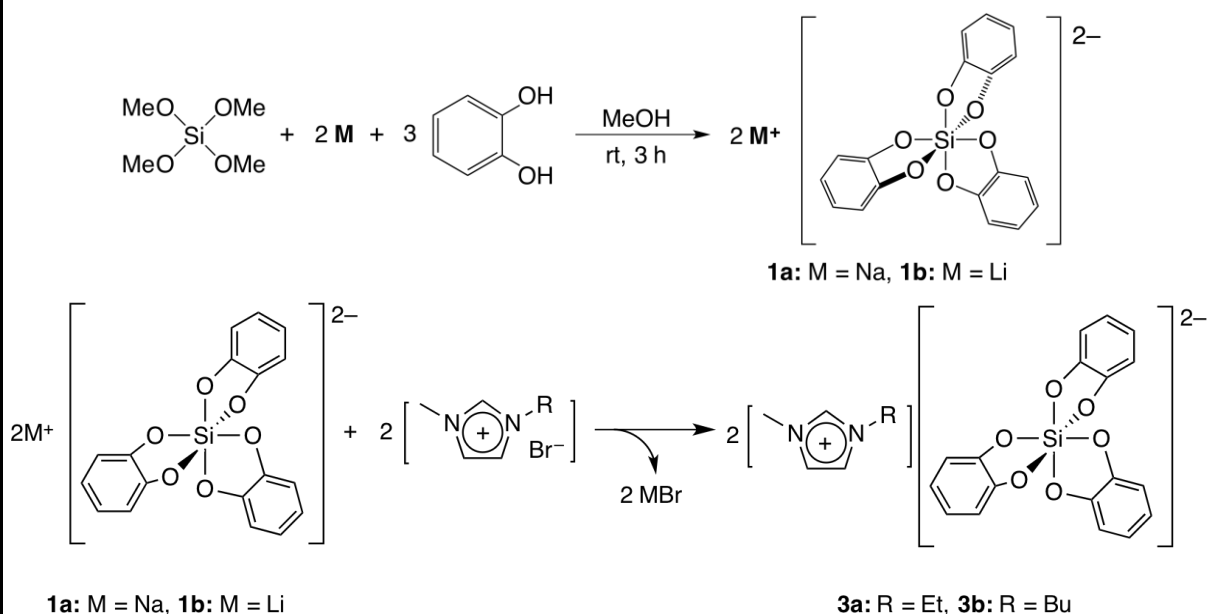


研究成果報告書

研 究 題 目		六配位ケイ素陰イオンを用いた新規イオン液体の 創製と電解質への応用研究	実 施 年 度
			25 年度
代 表 研 究 者	所 属	鳥取大学・大学院工学研究科・ 化学・生物応用工学専攻・応用化学講座	
	氏 名	南 条 真 佐 人 印	
1. 研究の目的・背景 リチウムイオン電池の電解質はこれまでプロピレンカーボネート(PC)やエチレンカーボネート(EC)などの有機系溶媒が使用されてきた。しかし、これら有機系溶媒は可燃性であるため、安全面を考慮すると必ずしも十分とは言えず、安全性が高くかつ導電性に優れた新しい電解質の開発が強く望まれてきている。本研究では従来の PC・EC 系電解質より広い温度範囲で安全に使用できる電解質としてイオン液体に着目し、新しいタイプの有機金属系イオン液体の調製とそのリチウム電池用電解質への応用を目指した。 イオン液体は①広い電位窓を有すること、②不揮発性であること、③熱安定性が高いこと、④難燃性であることなどから電解質への応用に興味を集めてきた。しかし、多くのイオン液体は高粘性であるため、イオン伝導性という観点からの期待に対し十分とは言えない結果となっている背景がある。これまで、イオン伝導性を向上させるための工夫として、イオンサイズの比較的小さいものを選択し、より粘性の低いイオン液体の開発に主眼が置かれていた。しかしイオンサイズが小さいと、イオンの表面電荷密度が高まり、電気伝導種であるイオンに電解質の対イオンが配位することにより全体として大きな伝導イオン種となるため、総合的なイオン伝導の向上には不利になることが予想される。つまり、電解質への応用を視野に入れて新しいイオン液体の開発を考える場合、イオン伝導に与するイオン（例えば M⁺）がイオン液体の対イオン（例えば E⁻）に強く束縛される条件は好ましくない。むしろイオン液体の粘性が多少大きくなろうとも、対イオンとの束縛を抑制した分子設計がイオン伝導性の向上には必要であると考えることができる。そのためには、イオンを球として近似した場合のみかけの表面電荷密度を下げる必要がある。つまり、できるだけ嵩高い置換基を有するイオンの創出が鍵となる。そこで本研究では、立体的に嵩高い置換基を有するイオンを開発するために、ケイ素を機軸とした新しいタイプの陰イオンを有する新規イオン液体の合成を目的とした。本研究で着目する六配位のケイ素陰イオン種は超原子価化合物であり、これまで知られているイオン液体の中でも極めて稀な化学種である。従って、その基本的な性質はほとんど知られておらず、2価の陰イオンを有するイオン液体の熱的挙動、電気化学的特性などを明らかにすることは基礎的なイオン液体の物性を解明する上で非常に重要な意義をもつと考えられる。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

リチウムイオン伝導性の向上には対イオンとの束縛を抑制した分子設計が必要である。そこで、できるだけイオンサイズを大きくしたケイ素陰イオンを合成するため、ケイ素上の置換基はベンゼン-1,2-ジアルコキシドおよびナフタレン-2,3-ジアルコキシドとした。ナトリウムメトキシド、テトラメトキシシラン、カテコールまたは2,3-ナフタレンジオールをメタノール中で3時間加熱還流させると、六配位シリカート錯体であるジナトリウム ベンゼンジアルコキシドシリカート(**1a**)およびジナトリウム ナフタレンジアルコキシドシリカート(**2a**)がそれぞれ無色結晶として得られた。また同様の操作で、リチウムメトキシドを用いるとジリチ



ウム塩である六配位シリカート錯体(**1b** および **2b**)が無色結晶として得られた。ベンゼンを置換基に有するシリカート **1a** および **1b** は空气中に放置すると徐々に分解してしまうが、ナフタレンを置換基に有するシリカート **2a** および **2b** は嵩高い置換基による速度論的安定化のため空気中でも全く変化しなかった。得られた六配位シリカート類と臭化ブチルメチルイミダゾリウムおよび臭化エチルメチルイミダゾリウムとを反応させて対イオンの交換を行ったところ、得られたイミダゾリウム塩(**3a** および **3b**)は固体ではなく液体であった。イオン液体 **3b** の熱重量分析の結果、5%質量減少点が270度と高く、熱安定性に優れたイオン液体であることがわかった。イオン液体 **3a** および **3b** の粘度は39 mPa・s および76 mPa・s であった。また、イオン液体 **3a** に **1b** を溶かした電解質およびイオン液体 **3b** に **1b** を溶かした電解質を作成し（いずれも0.2 mol/kgの濃度）、交流インピーダンス法により導電率を測定したところ、それぞれ38 mS/cm (120 °C) および14 mS/cm (150 °C)であることを明らかにした。これらの値は現在市販されているイオン液体である[Emim][BF₄] (σ = 14 mS/cm) や[Bmim][TFSA] (σ = 4.8 mS/cm)と比較しても同等かそれ以上の性能を有するものであり、計画書の予想を上回る極めて将来性のある電解質の開発に成功したものである。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

これまでに使用した経費のほとんどは消耗品費としての支出であり、実験のための試薬費や不活性ガス類費として 1,285,480 円（申請時の計画：900,000 円）を使用させていただいた。また、借料損料として共通機器使用料として核磁気共鳴装置，熱重量分析装置，単結晶 X 線回折装置等の使用料として 64,700 円（申請時の計画：100,000 円）を使用させていただいた。旅費として 48,260 円（申請時の計画：50,000 円）を使用させていただいたが，これは第 60 回有機金属討論会（東京都豊島区）に出席して研究成果発表を行うためである。また，この研究発表の際の印刷費として 2,280 円を使用した（申請時の計画：50,000 円）。なお，設備備品費として真空ラインおよびターボ分子ポンプの購入を予定していたが（申請時の計画：800,000 円），合成実験の試薬類費の出費が予想外に大きかったことと申請時の金額より決定額が大幅に削減されたことにより購入を断念した。資料費および謝礼金に関しては申請時に計画しておらず，使用実績も無かった。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

リチウム電池やキャパシタのようなエネルギー貯蔵デバイスは，環境問題やエネルギー問題を抱える現代において今後ますます重要性を増すものと思われる。本研究で開発に成功した六配位シリカートを陰イオンに用いるイオン液体は，難燃性であり，250 度という高温においても分解しないことから，従来のリチウム電池等で用いられている有機溶媒系よりもきわめて安全性が高いことが示唆される。しかも本研究で合成したイオン液体は，市販のイオン液体に勝るとも劣らない高いイオン伝導性を有することが明らかとなり，高効率なエネルギー貯蔵デバイスへの実用化に向けて大いに期待したい。実用化に向けての研究は，実際にリチウム電池を組み，電気容量や充放電サイクル特性などの基本的な電気化学的データを蓄積して，電解質であるイオン液体の分子設計にフィードバックさせることが必要であると考えられる。今回行った研究ではケイ素上の置換基がベンゼン環またはナフタレン環を有するもののみであるが，ベンゼン環上にもナフタレン環上にも化学修飾が可能であり，耐熱性に優れたものや高導電性に優れたものなどニーズに合わせたイオン液体系電解質の開発が比較的容易に行えらると思われ，発展性に富む研究に昇華できるものと思われる。また，実用化に向けて最も課題となる製造コストの問題は，本実験で用いた試薬が容易に入手可能で安価なものばかりであることを考慮すると十分克服できるものであると推測できる。本研究はまだまだ発展途上であるが，本助成によりこのような将来性のある研究に道筋をつけることができたことは疑う余地もない。この場を借りて感謝申し上げる。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

1. “Preparation of Ionic Liquid using Hexacoordinated Silicate and Its Application to the Electrolyte for Lithium Ion Battery”, Masato Nanjo, Hiroki Nakano, Naohiro Yosaka, Takao Esaka, 第 60 回有機金属討論会（東京），2013 年 9 月 12-14 日，P3C-31.
2. 「六配位ケイ素陰イオンを用いたイオン液体電解質の開発」，南条真佐人，新技術説明会（東京），2013 年 11 月 7 日.
3. 「トリス(ナフタレン-2,3-シアルコキシト)シリカートの合成と性質」，中島優太・南条真佐人，日本化学会第 94 春季年会（名古屋），2014 年 3 月 27-30 日，2C2-15.
4. 「トリス(ベンゼン-1,2-ジアルコキシド)シリカートをを用いた新しいイオン液体の合成と電気化学的性質」，南条真佐人・中野裕基・與坂直紘・堀内健吾・江坂享男，日本化学会第 94 春季年会（名古屋），2014 年 3 月 27-30 日，4C4-35.
5. “Preparation of Ionic Liquid using Benzene-1,2-dialkoxide Silicates and Its Application to the Electrolyte for Lithium Ion Battery”, Masato Nanjo, Hiroki Nakano, Naohiro Yosaka, Takao Esaka, preparation for publication.
6. “Synthesis and Characterization of Naphthalene-2,3-dialkoxide Silicate Complexes”, Masato Nanjo and Yuta Nakashima, preparation for publication.