

# レドックスフロー電池の活物質、電解質、溶媒の 全ての機能を兼ね備えたイオン液体の開発

## Development of Multifunctional Ionic Liquids as an Active Material, an Electrolyte, and a Solvent for Redox Flow Battery

鳥取大学大学院工学研究科 化学・応用生物学専攻 准教授 野上 敏材

Department of Chemistry and Biotechnology, Graduate School of Engineering, Tottori University, Toshiki Nokami

### 1. 緒言

再生可能エネルギーへの関心が高くなるにつれて、大容量蓄電池も注目を集めている。現行の蓄電池（二次電池）として最も注目されているのはリチウムイオン二次電池である。しかしながら、LiCoO<sub>2</sub> 正極とグラファイト負極で構成されるリチウムイオン二次電池は高価な電池であり、モバイルなどの電源としては適していても大容量蓄電に向いているとは言い難い。そこで、レアメタルのコバルトをより安価な鉄やニッケルに置き換える試みや、材料自体を有機化合物に置き換える試みも数多くのグループによって検討されている。我々は特に有機化合物に着目して研究を行って来たが、実用化に至るまでには解決すべき課題が多く残されている<sup>1)</sup>。

一方、レドックスフロー電池は仕組みが比較的シンプルで、大容量化も活物質リザーバーの容量を大きくするだけで対応出来るなど、大容量蓄電池に求められる要素を原理的に満たしている<sup>2)</sup>。現在実用化されているレドックスフロー電池はバナジウムを両極の活物質として用いており、電解質溶液は硫酸水溶液である。両極に同じ物質を用いているため、両極の電解液の混合による影響が少なく、硫酸水溶液であるために電解液に関しては安価で安全性も高い。その一方で、バナジウムを必要とする点、水溶液であるために、電位が制限される点に原理的な制約がある。

以上のような状況を踏まえ、我々はレドックスフロー電池の活物質としてイオン液体に着目

した。イオン液体は常温で液体の塩であるため、電解質と溶媒の両方の機能をあらかじめ備えている。従って、イオン液体のカチオン部位またはアニオン部位に対して活物質の機能、すなわちレドックス活性を付与すれば、レドックスフロー電池の活物質・電解液・溶媒の全ての機能を兼ね備えるイオン液体となる。このようなイオン液体の合成に対するアプローチとして、既存のレドックス活性物質に対して、カチオン部位もしくはアニオン部位を導入する方法が考えられる。しかしながら、このような化学修飾は活物質の分子量を確実に増加させてしまうのに加えて、その合成もより煩雑になってしまうのが問題である。

そこで我々はカチオン部位とアニオン部位とに分けて探索し、様々な組み合わせを試すことで、目的の物性を示すイオン液体を開発することにした。今回、我々はイオン液体のカチオン部位に着目し、優れた物性（低い粘度、高い熱的安定性、高い電気化学的安定性）を示すイオン液体を与えるカチオン（アンモニウムイオン）の探索を目的として、2-メトキシエトキシメチル基(MEM基)やメトキシメチル基(MOM基)をカチオン側鎖に有するイオン液体<sup>3)</sup>のフロー合成を実施したので、その詳細について述べたい。

### 2. 実験

#### バッチ型リアクターによる反応条件

シュレンク管 (10 mL) 中 0 °C 条件下、一定速度 (300 rpm) で攪拌している MEMCl/

MOMCl の塩化メチレン溶液 (2.0 mL, 0.5 M) に対して化学量論量のアミンを添加し、一定時間 (15, 60, 120 秒) 後に 1.1 当量のメチルトリフラート (MeOTf) を添加して、未反応のアミンを対応するメチル化体として捕捉した。塩化メチレンを留去して得られた粗生成物を内部標準物質 (テトラクロロエタン) を加えて NMR 測定を行い、トリフラート塩として得たイオン液体の収率を求めた。

### フロー合成装置による反応条件

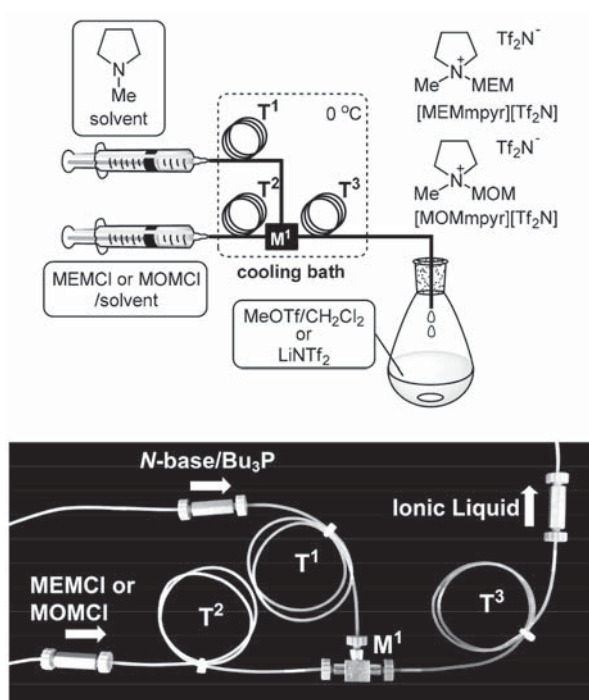


図 1. フロー合成装置

T 字型マイクロミキサー (内径 250  $\mu\text{m}$ ) に対して、テフロンチューブ (内径 1.0 mm) で溶液の冷却 (長さ 50 cm) と混合液の反応 (長さ 50 cm) のための流路を接続したフロー合成装置を作成した (図 1)。ここに、MEMCl/MOMCl の溶液とアミンの溶液をシリンジポンプにて送液し、0  $^{\circ}\text{C}$  条件下で所定の反応時間 (15, 60, 120 秒) となるように流速を設定した。得られた反応液は同じ反応スケールとなるようにフラスコに一定時間採取し、イオン液体の収率を求めた。反応を追跡する場合には、MeOTf の塩化メチレン溶液を、 $\text{TF}_2\text{N}^-$  (TFSA) アニオンを有するイオン液体を合成する場合には

$\text{LiNTf}_2$  をあらかじめフラスコに加えた。TFSA アニオンを有するイオン液体の合成には、イオン交換のため一定時間攪拌後、生じる  $\text{LiCl}$  を水洗浄によって取り除き、活性炭処理によって脱色後、含水量が 100 ppm 以下となるよう、凍結乾燥を行った。

### 3. 結果と考察

バッチ型反応器を用いてアミンと MEMCl/MOMCl との反応を追跡した結果が図 2 の a, b である。得られるイオン液体 1a-d と 2a-d の収率を比較する限り MEMCl と MOMCl との間で反応性に大きな差は無い。しかし、アミンによって反応性は異なり、*N*-メチルピロリジンの場合は 1 分以内に反応が完結しているが、その他のアミンについてはチューブ型リアクター内での滞留時間 (反応時間) 2 分でも完全に消費されなかった。一方でフロー合成した場合と比較すると (図 2, c, d)、全てのアミンでバッチ合成の場合に比べてコンバージョンが向上していた。特に MOMCl との反応ではいずれのアミンの場合でも 95% 以上で対応するト

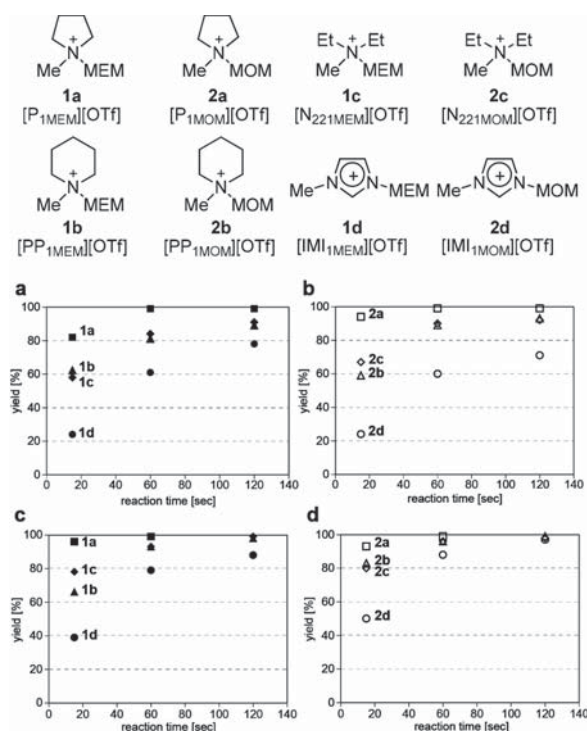


図 2. バッチ合成とフロー合成の比較 (a) MEM 基バッチ (b) MOM 基バッチ (c) MEM 基フロー (d) MOM 基フロー

リフレート塩 **2a-d** が得られた。これはマイクロミキサーによる混合の効果やチューブリアクター内での短い拡散距離の影響と推察されるが、検討の範囲内で流速やミキサーの内径・材質（テフロンまたは SUS）は収率にほとんど影響を与えなかった。

上記の検討から、2分以上の反応時間を確保すれば、いずれのアミンを用いた場合でも90%以上の収率で対応するイオン液体が合成できる。しかしながら、送液時の圧力損失やチューブリアクターの体積当たりの合成スケールを考えるとまだまだ効率は低い。そこで、最も反応性が低く、フロー合成条件下においても1分以内では反応が完結しなかった *N*-メチルイミダゾールを用いて、MEMCl とのフロー合成における反応条件の最適化を行った（表1）。その結果、マイクロミキサーの内径や材質による影響は少なく、基質濃度による影響が大きいことが分かった。すなわち、基質濃度を1.0 M から3.0 M とすることで、イミダゾリニウム塩イオン液体 [MEMmim] [TfO] の収率は79% から98% へと向上した。従って、基質濃度3.0 M を最適条件として、以下の検討を行った。

表 1. フロー合成の反応条件検討

conc. (M)	mixer M <sup>1</sup> diameter (μm)	tube reactor T <sup>2</sup> length (cm) /material	flow rate (mL/min)	yield <sup>[a]</sup> [MEMmim]/[C <sub>1</sub> mim]
1.0	250	50/Teflon	0.196	79%/18%
1.0	500	50/Teflon	0.196	76%/16%
1.0	250	50/SUS	0.196	78%/22%
1.0	250	100/Teflon	0.393	71%/29%
2.0	250	50/Teflon	0.196	93%/7%
3.0	250	50/Teflon	0.196	96%/4%
3.0	250	50/Teflon	0.196	98%/2%

<sup>a</sup>NMR yields.

さらに、TFSA を対アニオンに有するイオン液体の合成を20 mmol スケールで実施した（表2）。その結果、いずれのアミンを用いた場合においても86%以上の収率でMEM基あるいはMOM基をアンモニウムイオンの側鎖として有するイオン液体 **3, 4** を合成することが出来た。また、環境負荷の高い塩化メチレンの代わりにDMFを溶媒として用いた場合にも、収率を全く損なうことなく合成出来ることが分かった。DMFはイオン液体の水洗浄過程で、LiTf<sub>2</sub>Nを用いた塩化物イオンとの塩交換の際に生じるLiClと同時に取り除くことが出来るため、本合成法における代替溶媒として適している。また、TFSAに限らず、疎水性となるようなイオン液体を与えるような対アニオンであれば、原理的に適用可能であるため、本手法はイオン液体の一般的な合成方法としても有用であると考えている。

表 2. TFSA アニオンを有するイオン液体の合成

<i>N</i> -base	chloride	solvent	product (yield) <sup>[a]</sup>
1-methylpyrrolidine	MEMCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>3a</b> [MEMmpyr] [Tf <sub>2</sub> N] (86%)
1-methylpyrrolidine	MEMCl	DMF	<b>3a</b> [MEMmpyr] [Tf <sub>2</sub> N] (86%)
1-methylpiperidine	MEMCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>3b</b> [MEMmpip] [Tf <sub>2</sub> N] (88%)
1-methylpiperidine	MEMCl	DMF	<b>3b</b> [MEMmpip] [Tf <sub>2</sub> N] (89%)
Et <sub>2</sub> NMe	MEMCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>3c</b> [N <sub>221</sub> MEM] [Tf <sub>2</sub> N] (87%)
Et <sub>2</sub> NMe	MEMCl	DMF	<b>3c</b> [N <sub>221</sub> MEM] [Tf <sub>2</sub> N] (89%)
1-methylimidazole	MEMCl	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	<b>3d</b> [MEMmim] [Tf <sub>2</sub> N] (90%)
1-methylimidazole	MEMCl	DMF	<b>3d</b> [MEMmim] [Tf <sub>2</sub> N] (88%)
1-methylpyrrolidine	MOMCl	DMF	<b>4a</b> [MOMmpyr] [Tf <sub>2</sub> N] (90%)
1-methylpiperidine	MOMCl	DMF	<b>4b</b> [MOMmpip] [Tf <sub>2</sub> N] (96%)
Et <sub>2</sub> NMe	MOMCl	DMF	<b>4c</b> [N <sub>221</sub> MOM] [Tf <sub>2</sub> N] (93%)
1-methylimidazole	MOMCl	DMF	<b>4d</b> [MOMmim] [Tf <sub>2</sub> N] (94%)

<sup>a</sup>Isolated yields.

#### 4. まとめ

本研究ではカチオンの合成を中心に検討し、フロー合成を用いることでカチオンの側鎖に MEM 基あるいは MOM 基を有するイオン液体が容易に合成出来ることを明らかにした。今回得られたアンモニウムイオン系イオン液体の物性はアルキル基の構造によって、粘度や電位窓といった基本的な物性が異なることも見出し、さらに系統的な合成と物性評価を継続する予定である。また、現在レドックス活性を有するアニオンの探索を並行して行っており、今回合成したカチオンと組み合わせることで、本研究のゴールである、全ての機能を兼ね備えたイオン液体を開発したい。

#### 5. 謝辞

本研究を実施するにあたり、萌芽的研究であるにも関わらず、ご支援頂いた公益財団法人京都科学技術センターに深謝する。また、素晴らしい研究環境を与えて頂いた伊藤先生ならびに当専攻の坂口先生、薄井先生による貴重な助言に対して、心より御礼申し上げる。

#### 参考文献

[1] a) Nokami, T., Matsuo, T., Inatomi, Y., Hojo, N., Tsukagoshi, T., Yoshizawa, H., Shimizu, A., Kuramoto, H., Komae, K., Tsuyama, H., Yoshida, J. *J. Am. Chem.*

*Soc.* **2012**, *134*, 19694. b) Shimizu, Y.; Tsujii, Y.; Kuramoto, H.; Nokami, T.; Inatomi, Y.; Hojo, N.; Yoshida, J. *Energy Technology* **2014**, *2*, 155. c) Shimizu, A.; Kuramoto, H.; Tsuji, Y.; Nokami, T.; Inatomi, Y.; Hojo, N.; Suzuki, H.; Yoshida, J. *J. Power Source* **2014**, *accepted*.

[2] ごく最近報告された有機活物質を用いたレドックスフロー電池: Huskinson, B. Marshak, M. P. Suh, C. Er, S. Gerhardt, M. R. Galvin, C. J. Chen, X. Aspuru-Guzik, A. Gordon, R. G. Azizl, M. J. *Nature* **2014**, *505*, 195.

[3] a) Usui, H. Yamamoto, Y. Yoshiyama, K. Itoh, T. Sakaguchi H. *J. Power Sources* **2011**, *196*, 3911. b) Abe, Y., Yagi, Y., Hayase, S., Kawatsura, M., Itoh, T. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2012**, *51*, 9952.

#### 研究成果発表

- 1) 松本訓伸, 伊藤考昭, 深谷幸信, 野上敏材, 伊藤敏幸, 第4回イオン液体討論会, 2013.
- 2) Nokami, T., Matsumoto, K., Itoh, T.-a., Fukaya, Y., Itoh, T., *submitted* (2014).
- 3) 松本訓伸, 伊藤考昭, 深谷幸信, 野上敏材, 伊藤敏幸, 日本化学会第94春季年会, 2014.