

船舶・航空宇宙用途を指向した四級ホスホニウム塩電解質のデザイン

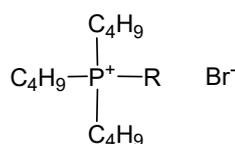
生物応用化学科 綱島 克彦

1. はじめに

リチウム二次電池や燃料電池等の蓄電および発電デバイスは、船舶および航空機や人工衛星等に搭載される電源や動力源としても開発が進んでいる。これらのデバイスの性能を大きく左右する要素技術の一つに電解質が上げられる。電解質には高い電気伝導性が要求される上に、特に海洋船舶や航空宇宙向けの用途に関しては、その過酷な使用環境から、広い使用温度領域や高い耐久性等も要求される。

一方で、我々の研究グループでは、電解質として典型的に用いられる四級アンモニウム塩のカウンターパートとして、リン原子を有する四級ホスホニウム塩型電解質(常温熔融塩、イオン液体を含む)を提案してきた。¹⁻³⁾ これまでに、ホスホニウム塩型電解質は、リン原子の特異な効果により、高い導電性と高い化学的・熱的安定性を示すことが分かっている。このことから考えると、高い安定性を示すホスホニウム塩は海洋船舶や航空宇宙向けのデバイスに用いる電解質の候補となりえる。また、四級ホスホニウム塩の場合には、合成上、カチオンのアルキル鎖に置換基を導入することが比較的容易であることから、柔軟なカチオン構造設計が可能であることにも優位性がある。

そこで本研究では、Fig. 1 に示されているような不飽和型の置換基を有するホスホニウム臭化物を電解質材料の前駆体として合成し、その物性の差異を調査することによって電解質としての可能性を探索した結果を報告する。



R	Abbreviation
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₃	P4444-Br
CH ₂ CH=CH ₂	P444(Al)-Br
CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	P444(1Al)-Br
CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH=CH ₂	P444(2Al)-Br
CH ₂ CH ₂ C≡N	P444(2CN)-Br

Fig. 1 Chemical structures of phosphonium bromides in this work.

2. 実験

四級ホスホニウム臭化物は、トリブチルホスフィン(日本化学工業株式会社製, 商品名:ヒシコーリン P-4)とハロゲン化アルキル誘導体との求核反応を、窒素下、トルエン溶媒中にて進行させ、再結晶して合成した(Fig. 2)。合成確認は、¹H-, ¹³C-, ³¹P-NMR を用いて行った。

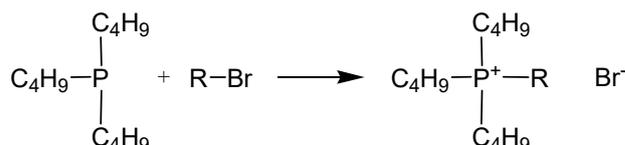


Fig. 2 Synthetic reactions for phosphonium bromides.

得られた四級ホスホニウム臭化物を減圧下で加熱脱水した後、融点(微量融点測定装置, 柳本 MP-500D)および熱分解温度(熱重量分析計, セイコーインスツルメンツ TG/DTA6300)を測定した。

必要に応じて、得られた臭化物をK-N(SO₂F)₂(K-FSA)塩と水溶液中でアニオン交換することにより、イオン液体(常温熔融塩)を合成した。

3. 結果および考察

得られたホスホニウム臭化物の式量と融点の数値を Table 1 に列挙する。無置換の P4444-Br については融点は100°C以上となったが、種々の不飽和型の置換基を導入したその他の臭化物の場合には、多かれ少なかれ、融点は低下することが分かった。これは、炭素-炭素二重結合やニトリル基のような回転性の抑制された部位が導入されることによりカチオンの形状の対称性が低下し、パッキングが低

Table 1 Melting property of phosphonium bromides.

Bromide	F.W. ^a	T _m ^b
P4444-Br	339.33	> 100
P444(Al)-Br	323.29	82 ⁴⁾
P444(1Al)-Br	337.32	87
P444(2Al)-Br	351.53	89
P444(2CN)-Br	336.29	69

^a Formula weight, ^b Melting point (degree C)

下して格子エネルギーが低下したことによるものと考えられる。

上記の知見のように、不飽和型の置換基の導入により融点が低下するという事は、これらのカチオンを支持電解質またはイオン液体電解質に用いた場合には、より広い温度範囲で液体を維持できることにつながるため、イオン電導性を担保する電解質としては有利に働く可能性がある。ただし、炭素-炭素二重結合とニトリル基とでは電子吸引力が大きく異なるが、その影響が融点に及ぼす影響については現時点では十分には解明されていない。

次に、ホスホニウム臭化物の熱分解挙動を熱重量分析により評価した結果を Fig. 3 に示す。いずれのホスホニウム臭化物も 300°C までは安定であり、高い熱安定性を有することが分かった。この特性は特に航空宇宙用途においては重要であり、ホスホニウム塩の電解質としての有用性を示唆する知見であるともいえる。ただし、Fig. 3 の熱重量減少曲線から読み取れるように、置換基導入により少々熱安定性が低下している。この原因については現時点では不明確ではあるが、我々の研究グループによる既報⁵⁾によれば、アニオンとの組み合わせによっては相乗効果的に熱安定性が上昇するケースもあるため、さらなるイオン構造の設計が必要になると考えられる。

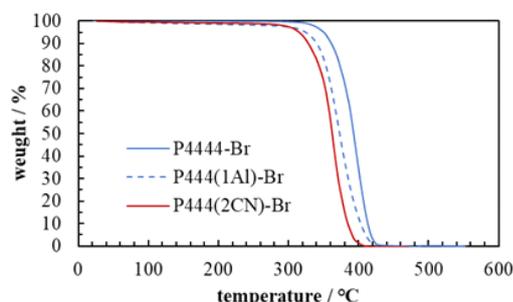


Fig. 3 Thermogravimetric traces of phosphonium bromides measured under N₂ atmosphere.

4. まとめと今後の展望

以上のように、不飽和型の置換基をカチオンのアルキル鎖に有するいくつかのホスホニウム臭化物の合成に成功した。不飽和型置換基の導入により、融点が低下する傾向が見いだされた。また、高い熱安定性も有することが分かったが、不飽和型置換基の導入により熱安定性は少々低下する傾向もみられた。これらの置換基導入の影響については現時点では不明な点が多いが、今後は量子化学計算等の手法も駆使しながら、更なるイオン構造の最適化とメカニズ

ムの解明を行う予定である。

5. 謝辞

本研究開発を遂行するにあたり、奈良工業高等専門学校准教授 山田裕久 博士、神戸大学大学院准教授 谷 篤史 博士、大阪大学大学院助教 菅原 武 博士に多大なるご協力をいただきました。ここに深く謝意を表します。

参考文献

- 1) K. Tsunashima, M. Sugiya, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2353 (2007).
- 2) K. Tsunashima, A. Kawabata, M. Matsumiya, S. Kodama, R. Enomoto, M. Sugiya, Y. Kunugi, *Electrochem. Commun.*, **13**, 178 (2011).
- 3) K. Tsunashima, Y. Sakai, M. Matsumiya, *Electrochem. Commun.*, **39**, 30 (2014).
- 4) J. Shimada, M. Shimada, T. Sugahara, K. Tsunashima, Y. Takaoka, A. Tani, *Chem. Eng. Sci.*, in press.
- 5) K. Tsunashima, E. Niwa, S. Kodama, M. Sugiya, Y. Ono, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 15870 (2009).

研究者紹介

綱島 克彦

つなしま かつひこ

生物応用化学科 教授
博士(工学)



専門分野 有機電気化学, エネルギー化学

研究課題 新たな電解質やエネルギー材料の設計と
応用

キーワード イオン液体, ハイドレート, 電池, 海洋エ
ネルギー