

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2012-48874
(P2012-48874A)

(43) 公開日 平成24年3月8日(2012.3.8)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1M 10/0568 (2010.01)	HO 1M 10/00 113	5H029
HO 1M 10/054 (2010.01)	HO 1M 10/00 104	5H050
HO 1M 4/46 (2006.01)	HO 1M 4/46	
CO 7D 233/58 (2006.01)	CO 7D 233/58	
CO 7D 233/60 (2006.01)	CO 7D 233/60 103	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2010-187807 (P2010-187807)
(22) 出願日 平成22年8月25日 (2010.8.25)

特許法第30条第1項適用申請有り ▲1▼社団法人日本化学会、日本化学会第90春季年会(2010)講演予稿集DVD-ROM(1G7-50)、平成22年3月12日発行 ▲2▼日本化学会第90春季年会(2010)、社団法人日本化学会、平成22年3月26日発表

(71) 出願人 304020177
国立大学法人山口大学
山口県山口市吉田1677-1
(72) 発明者 柿部 剛史
山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立
大学法人山口大学工学部内
(72) 発明者 吉本 信子
山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立
大学法人山口大学工学部内
(72) 発明者 森田 昌行
山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立
大学法人山口大学工学部内
(72) 発明者 江頭 港
山口県宇部市常盤台2丁目16-1 国立
大学法人山口大学工学部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 マグネシウム二次電池用電解液及びそれを用いたマグネシウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】

リチウムイオン電池に代わる高電気容量の次世代電池としてのマグネシウム二次電池用電解液及び負極としてマグネシウム又はマグネシウム合金を用い、上記電解液を用いたマグネシウム二次電池を提供する。

【解決手段】

1位、3位にアルキル、アルケニル、アルコキシアルキル及び(アルコキシ-ポリアルキレンオキシ)アルキルの中から選ばれる基を有し、2位にアルキル基を有するイミタゾリウム誘導体カチオンとグリニアー試薬とを含むマグネシウム二次電池用電解液、及び負極がマグネシウム又はマグネシウムを含む合金であり、且つ電解液として上記電解液を用いたマグネシウム二次電池である。

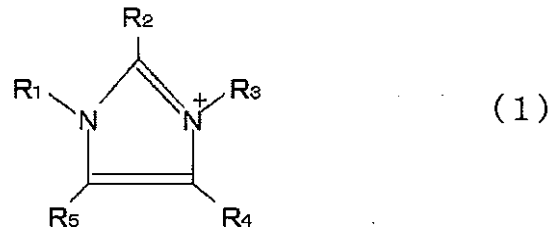
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で示されるイミダゾリウム誘導体カチオンとグリニャー試薬とが含まれるマグネシウム二次電池用電解液。

【化 1】



10

(R₁及びR₃は、それぞれ同一又は異なり、置換基を有するか又は有しないアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、(アルコキシ-ポリアルキレンオキシ)アルキル基、R₂はアルキル基、R₄、R₅は水素原子、アルキル基、アルケニル基である。)

【請求項 2】

請求項 1 記載の一般式(1)で示されるイミダゾリウム誘導体カチオンとグリニャー試薬とが 2 対 1 ~ 1 対 2 (モル比)の割合で含まれる請求項 1 記載のマグネシウム二次電池用電解液。

20

【請求項 3】

請求項 1 記載のイミダゾリウム誘導体カチオンにおいて、R₁及びR₃がそれぞれ、アルコキシアルキル基及びアルケニル基の中から選ばれる基であり、且つR₂がアルキル基であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載のマグネシウム二次電池用電解液。

【請求項 4】

請求項 1 記載のイミダゾリウム誘導体カチオンにおいてR₁、R₃がアリル基及びメトキシエチル基の中から選ばれる基であり、且つR₂がメチル基であることを特徴とする請求項 3 記載のマグネシウム二次電池用電解液。

【請求項 5】

負極がマグネシウム、又はマグネシウムを含む合金であり、且つ電解液として請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電解液を用いたマグネシウム二次電池。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、マグネシウム二次電池用電解液に係わり、詳しくは、イオン電達物質としてグリニャー試薬を用いたマグネシウム二次電池用電解液である。また該電解液を用いたマグネシウム二次電池に関する。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯機器類などを筆頭に、電池を電力源とした各種機器の小型化・軽量化の要求が高まっており、電池特性の向上が強く求められている。現在の電池の主力はリチウムイオン二次電池である。しかしながら、近年の研究の結果、一価イオンであるリチウムイオン電池のエネルギー容量の向上の限界値がわかってきた。そのためリチウム二次電池を超える特性を有する電池の開発が求められ、二価のカチオンを生じるマグネシウムイオンを用いたマグネシウム二次電池は、リチウムイオン電池の 1.6 倍程度の理論容量を有しているためにポスト、リチウムイオン電池としての期待が高い。

40

【0003】

従来、マグネシウム二次電池に使用可能なイオン源としては、Mg(BF₄)₂やMg(PF₆)₂などの無機塩化合物やMg(TFSI)₂〔TFSI: bis(trifl

50

uoromethylsulfonyl)imide アニオンの略]などの有機塩化合物が広く知られていた。しかしながら、これらの電解質塩は固体であるために、プロピレンカーボネートやエチレンカーボネートなどの有機溶剤に溶解した液状電解液として使用しなければならなかった。これらの有機溶剤の使用は、電解液の揮発性を高め、可燃性であることから、電池の熱的・電気化学的安定性を不十分なものにする要因となり得ることから、近年室温で液体状の電解質塩（以下、イオン液体という。）の使用が試みられている。イオン液体は、塩のみからなるために高いイオン伝導性を有し、不揮発性、難燃性、高い熱安定性を有するので、二次電池用電解液として高い効率と安全性を得るものと考えられている。

【0004】

そこで、本発明者らは、すでにイオン液体であるDEMEカチオン〔n,n-dimethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammoniumカチオン〕がリチウムイオン二次電池用の優れた電解質材料であることを確認した（非特許文献1）。

【0005】

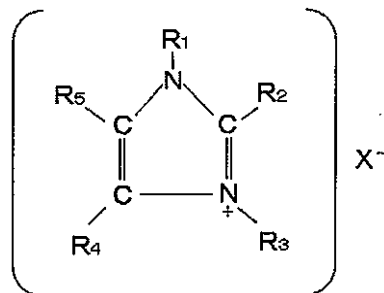
また、該電解質材料がグリニアー試薬についても可逆的なマグネシウムの溶解/析出挙動に有効であることも確認した。しかし、DEMEカチオンは、イオン伝導性が低く、より効率の高いイオン伝導性材料として、イミダゾリウム系イオン液体について検討を行った。

【0006】

イミダゾリウム系電解液としてはすでに下記一般式で表わされるイオン液体が提案されている（特許文献1）。

【0007】

【化1】



（R₁～R₅は水素原子又は置換されてもよい炭素数C₁～C₆の範囲のアルキル、アルケニル、アルキニル、シクロアルキル若しくはアリル基、XはCl、Br、I）20～80mol%と、各種金属ハロゲン化物MX_n（M：K、Ca、Li、Al、Mg、Zn、Fe、X：Cl、Br、I：n=1、2、3）とを混合した混合熔融塩からなることを特徴とする二次電池用電解液が開示されている。

【0008】

しかしながら、特許文献1においては、イオン伝導物質としては金属のハライドを用いており、イオン伝導性が十分とは言えない。なお、特許文献1にはグリニアー試薬を用いるという示唆はない。

【0009】

また、リチウムイオン電池用の電解液としてイミダゾールの1及び/又は3の位置にアリル基を導入したものも提案されている（特許文献2）。

【0010】

しかしながら、特許文献2には、マグネシウム二次電池用の電解液としての作用につい

10

20

30

40

50

ては全く示されていないし、ましてグリニャー試薬の併用については何ら教示されていない。

【 0 0 1 1 】

本発明者らは更に高効率のマグネシウム二次電池の開発を目指し、本発明を完成するに至った。

【 先行技術文献 】

【 特許文献 】

【 0 0 1 2 】

【 特許文献 1 】 特開平 3 - 3 4 2 7 0 号公報

【 特許文献 2 】 特開 2 0 0 5 - 2 3 9 5 8 0 号公報

10

【 非特許文献 】

【 0 0 1 3 】

【 非特許文献 1 】 J.Power Sources (2010) ; 195 (7) , 2096

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 1 4 】

本発明は高いイオン伝導度を保ちつつ、熱的及び電気化学的安定性の高いマグネシウムイオン伝導体、特にマグネシウムの溶解 / 析出反応が可能な電解液及びこれを用いたマグネシウム二次電池を提供することを目的とする。

【 課題を解決するための手段 】

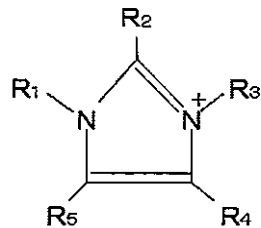
20

【 0 0 1 5 】

本願の請求項 1 に記載の発明は、下記一般式 (1) で示されるイミダゾリウム誘導体カチオンとグリニャー試薬とが含まれるマグネシウム二次電池用電解液である。

【 0 0 1 6 】

【 化 2 】



(1)

30

(R₁ 及び R₃ は、それぞれ同一又は異なり、置換基を有するか又は有しないアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、(アルコキシ - ポリアルキレンオキシ)アルキル基 [- R (O R ')_n - O R '' ; R , R ' はアルキレン基、R '' はアルキル基、n は整数]、R₂ はアルキル基、R₄、R₅ は水素原子、アルキル基、アルケニル基である。)

40

また、請求項 2 に記載の発明は、請求項 1 記載の一般式 (1) で示されるイミダゾリウム誘導体カチオンとグリニャー試薬とが 2 対 1 ~ 1 対 2 (モル比) の割合で含まれる請求項 1 記載のマグネシウム二次電池用電解液である。

【 0 0 1 7 】

更に請求項 3 に記載の発明は、請求項 1 記載のイミダゾリウム誘導体カチオンにおいて、R₁ 及び R₃ がそれぞれアルコキシアルキル基、及びアルケニル基の中から選ばれる基であり、且つ R₂ がアルキル基であることを特徴とするマグネシウム二次電池用電解液である。

【 0 0 1 8 】

50

更に請求項 4 に記載の発明は、請求項 1 記載のイミダゾリウム誘導体カチオンにおいて、 R_1 、 R_3 がアシル基及びメトキシエチル基の中から選ばれる基であり、且つ R_2 がメチル基であることを特徴とする請求項 3 記載のマグネシウム二次電池用電解液である。

【0019】

更にまた、請求項 5 記載の発明は、負極がマグネシウム又はマグネシウムを含む合金であり、且つ電解液として請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載の電解液を用いたマグネシウム二次電池である。

【発明の効果】

【0020】

本発明は、特に 1 位、3 位の位置にアルキル基、アルケニル基、又はアルコキシ基等を有する基を持ち、且つ 2 位の位置にアルキル基を有するイミダゾリウム誘導体カチオンとグリニアー試薬とが含まれる電解液であり、マグネシウム二次電池用に好適に使用される。特に高いイオン伝導度を示し、しかも熱的及び電気化学的安定性が高く、マグネシウム二次電池に用いた場合、リチウムイオン二次電池を凌駕する電気容量を示し、次世代の電池として各種電気化学デバイスに使用される可能性を有する。

10

【図面の簡単な説明】

【0021】

【図 1】は、1, 2 - ジメチル、3 - エチルイミダゾリウムとグリニアー試薬 ($MeMgBr$) を 1 対 1 (モル比) 用いた場合のサイクリックボルタモグラム。

【図 2】は、1, 2 - ジメチルイミダゾリウムにおける 3 位置換基の影響を示すグラフ。

20

【図 3】は、1 - アシル、2 - メチルイミダゾリウムの 3 位置換基の影響を示すグラフ。

【発明を実施するための形態】

【0022】

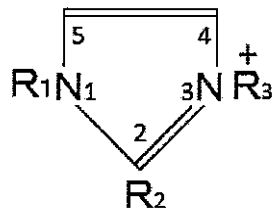
本発明はイミダゾリウム誘導体カチオンとグリニアー試薬とを併せ用いることを必須とする。

【0023】

この場合、イミダゾリウム誘導体カチオンは、少なくとも下記構造式において、1、2 及び 3 の位置に置換基を有することを必須とする。

【0024】

【化 3】



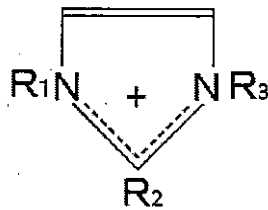
30

40

すなわち、1、2 又は 3 の位置は共役系であり、いずれか一方の窒素原子が 4 級化され + イオンとなるが本明細書では、これをいずれか一方を N^+ と記す場合又は下記のように表わす場合もある。なお、5 員環内の 1 ~ 5 の数字は、各元素の位置を表すものである。

【0025】

【化 4】



また 2 の位置にアルキル基が存在することも必須である。すなわち、本願の各発明においてグリニャー試薬を共存させる場合、2 の位置に保護基が存在していない場合は、マグネシウムに対する酸化還元性が次第に失われ、マグネシウム二次電池としてのリサイクルの効率が悪くなる。

10

【0026】

また、1 位及び / 又は 3 位の置換基が特に不飽和基又は、エーテル結合を有することにより、一段と電流密度・イオン伝導度が向上し、且つ電気化学的安定性も増す。

【0027】

また、イミダゾリウム誘導体カチオンに対する対イオンは、特に限定されないが、一般にハロゲンイオン、 BF_4^- 、 PF_6^- 、ビス(トリフルオロメタン)スルホニルイミド(TFSI)、トリフルオロメタンスルホン酸等が一般に用いられる。なかでも TFSI が特に優れている。

20

【0028】

また、グリニャー試薬は次の一般式(2)で示される化合物である。

【0029】

【化 5】



30

(但し、R は炭化水素基、X はハロゲン原子を表す。)

本発明にあっては、グリニャー試薬 / イミダゾリウム誘導体カチオンは、2 対 1 ~ 1 対 2 (モル比) の範囲で用いられる。これらの範囲を逸脱した場合、次第に電気容量が小さくなり、最大電流値も小さくなる。一般に 1 対 1 近傍が最もよい。

【0030】

本発明のマグネシウム二次電池用電解液にあっては、上記イミダゾリウム誘導体塩とグリニャー試薬のみとすることもできるが、更にプロピレンカーボネート又はエチレンカーボネートの如き溶媒や活性化剤を加えてもよい。

【0031】

以下に本発明を更に詳細に説明する。

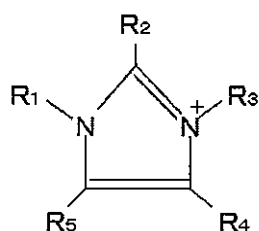
40

【0032】

本発明における下記一般式(1)に示されるイミダゾール誘導体カチオン

【0033】

【化6】



(1)

10

における R_1 及び R_3 は同一又は異なり、置換基を有するか又は有しないアルキル基、アルケニル基、アルコキシアルキル基、(アルコキシ-ポリアルキレンオキシ)アルキル基〔 $-R-(OR')$ 〕 n - OR'' 〕(R 、 R' はアルキレン基、 R'' はアルキル基、 n は整数であって一般に 1~4 を表す。)であり、代表的な基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基等のアルキル基、ビニル基、アリル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基等のアルケニル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロピルオキシエチル基、等のアルコキシアルキル基、メトキシポリエチレンオキサイド基、メトキシポリピロレンオキサイド基等の(アルコキシ-ポリアルキレンオキシ)アルキル基であり、これらは 1 位と 3 位とが同一の基であってもよいし、また、一方がメチル基であり、他方がブチル基のように同一の分類に属する基ではあるが、異なる炭素数のものや

20

【0034】

これらのうちで、特に表 1 に示すように一方がアリル基である場合は、特に電流密度の最高値(ピーク電流値)が高くなり、且つ電気容量も大きくなる。なかでも両方ともアリル基又は一方がアルコキシ基或いは両方がアルコキシ基の場合、最も良好な結果が得られるうえ、広い電気化学窓となる。

【0035】

特に一方がアリル基で、他方がメトキシエチル基、エトキシエチル基等のエトキシアルキル基、又は(メトキシ-ジエチレンオキシ)エチル基等の(アルコキシ-ポリアルキレンオキシ)アルキル基の場合には、ピーク電流値が大きくなるので好ましい。

【0036】

また、これらの置換基の長さ(炭素の数)は図 2、図 3 に示すように少ない方が一般的に高い効果を得る傾向にあり、アルキル基の場合はメチル基が最も好ましい結果となる。

【0037】

R_2 はアルキル基であり、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ターシャリーブチル基等が一般的であるが、特にメチル基が有効である。

【0038】

R_4 、 R_5 は水素原子、アルキル基又はアルケニル基であり、これらの置換基が大きくなる程一般に電気伝導度が悪くなる傾向にあるので、水素原子がよく、次いでメチル基が好ましい。

【0039】

下記一般式(2)で示されるグリニャー試薬において、

【0040】

30

40

【化7】

RMgX (2)

Rは炭化水素基であり、アルキル基、シクロアルキル基、アルキレン基、フェニル基等が有効であるが、炭素数の大きいものは電気伝導度が劣る傾向にあるので、メチル基、或いはエチル基が好ましい。

【0041】

10

本発明の電解液は、負極としてマグネシウム又はマグネシウム合金を用いるとき、マグネシウムの酸化、還元を繰り返し行ってもほとんど電流量や最高電流値及びその時の電圧位置がほとんど変化しないため、マグネシウム二次電池として極めて有効である。

【0042】

マグネシウム二次電池とする場合、電池の性能は一般に正極の材料にも影響される。本発明のマグネシウム二次電池においても、正極の影響を無視することはできないが、一般に提案されている正極、例えば鉄、ニッケル、白金、硫化鉄、酸化バナジン等公知の材料を用いることができる。

【0043】

20

本発明の電解液は、正極上に dendrite を生じ難いという特徴を有する。

【実施例】

【0044】

(合成例)

(1) 1-methyl-3-ethylimidazolium TFSI 合成 (表1中、C₁ C₂ Im TFSI と略す)

n-methylimidazole (82.1g/mol, 5.0g) に 1.2 倍モル量の Bromoethane (109.0g/mol, 8.0g) を加えて THF 中で、2 日間還流 (80) した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2 回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して 1-methyl-3-ethylimidazolium bromide (191.1g/mol) を得た (収率 > 90%)。

1-methyl-3-ethylimidazolium bromide (191.1g/mol, 3g) に等モル量の リチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド (LiTFSI, 287.11g/mol, 4.5g) を水中で混合し、1 晩室温で反応させた。2 回の水での精製の後、80 で 1 日以上、真空乾燥を行うことにより 1-methyl-3-ethylimidazolium TFSI (391.4g/mol) を得た (収率=85%)。

¹H-NMR (CD₃OD,

d/ppm

relative to TMS): 7.61 (1H, s), 7.53 (1H, s), 4.26 (2H, q, J = 7.0 Hz), 3.93 (3H, s), 1.53 (3H, t, J = 8.7 Hz).

【0045】

40

(2) 1,2-dimethyl-3-ethylimidazolium

TFSI 合成 (C₁ C₁ C₂ Im TFSI と略す)

1,2-dimethylimidazole (96.1g/mol, 5.0g) に 1.2 倍モル量の Bromoethane (109.0g/mol, 6.8g) を加えて THF 中で、2 日間還流 (80) した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2 回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して 1,2-dimethyl-3-ethylimidazolium bromide (205.1g/mol) を得た (収率=90%)。

1,2-dimethyl-3-ethylimidazolium

bromide (205.1g/mol, 3g) に等モル量の リチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド (LiTFSI, 287.11g/mol, 4.2g) を水中で混合し、1 晩室温で反応させた。2 回の水での精製の後、80 で 1 日以上、真空乾燥を行うことにより 1,2-dimethyl-3-ethylimidazolium

50

TFSI (405.4g/mol)を得た(収率=87%)。

¹H-NMR(CD₃OD,

d/ppm

relative to TMS): 7.50 (1H, s), 7.45 (1H, s), 4.21 (2H, q, J = 7.9 Hz), 3.83 (3H, s), 2.64 (3H, s), 1.48 (3H, t, J = 7.0 Hz).

1,2-dimethyl-3-ethylimidazolium TFSIを用いて、グリニャー試薬(CH₃MgBr)を等モル加えた電解液について、サイクリックボルタングラムの測定を行った。

その結果を図1に示す。

【0046】

(3) 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium

TFSI合成(C₁ C₁ C₃ Im TFSIと略す)

1,2-dimethylimidazole(96.1g/mol, 5.0g)に1.2倍モル量のBromopropane(123.0g/mol, 7.7g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1,2-dimethyl-3-propylimidazolium bromide(219.1g/mol)を得た(収率=90%)。

1,2-dimethyl-3-propylimidazolium bromide(219.1g/mol, 3g)に等モル量のリチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI, 287.11g/mol, 3.9g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1,2-dimethyl-3-propylimidazolium TFSI(419.4g/mol)を得た(収率=90%)。

【0047】

(4) 1,2-dimethyl-3-butylimidazolium

TFSI合成(C₁ C₁ C₄ Im TFSIと略す)

1,2-dimethylimidazole(96.1g/mol, 5.0g)に1.2倍モル量のBromobutane(137.0g/mol, 8.6g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1,2-dimethyl-3-butylimidazolium bromide(233.1g/mol)を得た(収率=91%)。

1,2-dimethyl-3-butylimidazolium

bromide(233.1g/mol, 3g)に等モル量のリチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI, 287.11g/mol, 3.7g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1,2-dimethyl-3-butylimidazolium TFSI (433.4g/mol)を得た(収率=95%)。

¹H-NMR(CD₃OD,

d/ppm

relative to TMS): 7.50 (1H, s), 7.45 (1H, s), 4.15 (2H, s), 3.82 (3H, s), 2.63 (3H, s), 1.82 (2H, s), 1.41 (2H, d, J = 8.5 Hz), 1.01 (3H, t, J = 6.1 Hz).

【0048】

(5) 1,2-dimethyl-3-pentylimidazolium

TFSI合成(C₁ C₁ C₅ Im TFSIと略す)

1,2-dimethylimidazole(96.1g/mol, 5.0g)に1.2倍モル量のBromopentane(151.0g/mol, 9.4g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1,2-dimethyl-3-pentylimidazolium bromide(247.1g/mol)を得た(収率=88%)。

1,2-dimethyl-3-pentylimidazolium

bromide(247.1g/mol, 3g)に等モル量のリチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI, 287.11g/mol, 3.5g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1,2-dimethyl-3-pentylimidazolium TFSI

10

20

30

40

50

I (447.4g/mol)を得た(収率=92%)。

¹H-NMR(CD₃OD,

d/ppm

relative to TMS): 7.45 (1H,

s), 7.40 (1H, s), 4.12 (2H, s), 3.79 (3H, s), 2.60 (3H, s), 1.81 (2H, s), 1.36 (4H, s), 0.93 (3H, s).

【 0 0 4 9 】

(6) 1,2-dimethyl-3-allylimidazolium

TFSI合成 (C₁ C₁ A Im TFSI と略す)

1,2-dimethylimidazole(96.1g/mol,5.0g)に1.2倍モル量のallyl bromide(121.0g/mol,7.6g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1,2-dimethyl-3-allylimidazolium bromide(217.1g/mol)を得た(収率=83%)。

10

1,2-dimethyl-3-allylimidazolium bromide(217.1g/mol,3g)に等モル量のリチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI,287.11g/mol,4.0g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1,2-dimethyl-3-allylimidazolium TFSI (417.4g/mol)を得た(収率=92%)。

¹H-NMR(CD₃OD,

d/ppm

relative to TMS): 7.49 (1H,

d, J = 8.5 Hz), 7.48 (1H, s), 6.05 (1H, dq, J = 22.3, 5.4 Hz), 5.42 (1H, d, J = 11.6 Hz), 5.28 (1H, d, J = 17.7 Hz), 3.86 (3H, s), 2.64 (3H, s).

20

【 0 0 5 0 】

(7) 1,2-dimethyl-3-methoxyethylimidazolium

TFSI合成 (C₁ C₁ C₂₀₁ A Im TFSI と略す)

1,2-dimethylimidazole(96.1g/mol,5.0g)に1.2倍モル量のmethoxyethylbromide(139.0g/mol,8.7g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1,2-dimethyl-3-methoxyethylimidazolium bromide(235.1g/mol)を得た(収率=75%)。

30

1,2-dimethyl-3-methoxyethylimidazolium

bromide(235.1g/mol,3g)に等モル量のリチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI,287.11g/mol,3.7g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1,2-dimethyl-3-methoxyethylimidazolium TFSI (435.4g/mol)を得た(収率=92%)。

¹H-NMR(CD₃OD,

d/ppm

relative to TMS): 7.44 (1H,

s), 7.40 (1H, s), 4.30 (2H, t, J = 4.6 Hz), 3.80 (3H, s), 3.69 (2H, t, J = 4.3 Hz), 3.32 (3H, s), 2.60 (3H, t, J = 0.3 Hz).

40

【 0 0 5 1 】

(8) 1,2-dimethyl-3-ethoxyethylimidazolium

TFSI合成 (C₁ C₁ C₂₀₂ A Im TFSI と略す)

1,2-dimethylimidazole(96.1g/mol,5.0g)に1.2倍モル量のethoxyethylbromide(153.0g/mol,9.6g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1,2-dimethyl-3-ethoxyethylimidazolium bromide(249.2g/mol)を得た(収率=78%)。

1,2-dimethyl-3-ethoxyethylimidazolium bromide(249.2g/mol,3g)に等モル量のリチ

50

ウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI, 287.11g/mol, 3.5g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1,2-dimethyl-3-ethoxyethylimidazolium TFSI (449.4g/mol)を得た(収率=92%)。

¹H-NMR(CD₃OD,

d/ppm

relative to TMS): 7.50 (1H,

s), 7.46 (1H, s), 4.35 (2H, s), 3.84 (3H, s), 3.77 (2H, s), 3.52 (2H, s), 2.65 (3H, s), 1.17 (3H, s).

【 0 0 5 2 】

(9) 1-allyl-2-methyl-3-ethylimidazolium

TFSI合成 (A C₁ C₂ Im TFSI と略す)

脱水テトラヒドロフラン(THF)中で、2-メチルイミダゾール(82.10g/mol, 5g)に等モル量のNaOH(40g/mol, 2.5g)を加えて攪拌し、氷浴中で1.2倍モル量の塩化アリル(76.52g/mol, 5.6g)を滴下した。2日間、室温で反応させた後に、脱溶媒後、エーテルを用いて1-allyl-2-methylimidazole(122.17g/mol)を抽出した(収率>85%)。

得られた1-allyl-2-methylimidazole(122.2g/mol, 3g)に1.2倍モル量のBromoethane(109.0g/mol, 3.2g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1-allyl-2-methyl-3-ethylimidazolium bromide(231.2g/mol)を得た(収率=85%)。

1-allyl-2-methyl-3-ethylimidazolium

bromide(231.2g/mol, 3g)に等モル量のリチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI, 287.11g/mol, 3.7g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1-allyl-2-methyl-3-ethylimidazolium TFSI(431.4g/mol)を得た(収率=92%)。

¹H-NMR(CD₃OD,

d/ppm

relative to TMS): 7.52 (1H, s), 7.44 (1H, s), 6.00 (1H, dq, J = 22.1, 5.3 Hz),

5.37 (1H, d, J = 11.0 Hz), 5.22 (1H, d, J = 16.5 Hz), 4.18 (2H, dd, J = 15.0, 8.9 Hz), 2.60 (3H, s), 1.45 (3H, t, J = 7.0 Hz).

【 0 0 5 3 】

(1 0) 1-allyl-2-methyl-3-propylimidazolium

TFSI合成 (A C₁ C₃ Im TFSI と略す)

脱水テトラヒドロフラン(THF)中で、2-メチルイミダゾール(82.10g/mol, 5g)に等モル量のNaOH(40g/mol, 2.5g)を加えて攪拌し、氷浴中で1.2倍モル量の塩化アリル(76.52g/mol, 5.6g)を滴下した。2日間、室温で反応させた後に、脱溶媒後、エーテルを用いて1-allyl-2-methylimidazole (122.17g/mol)を抽出した(収率>85%)。

得られた1-allyl-2-methylimidazole(122.2g/mol, 3g)に1.2倍モル量のBromopropane(123.0g/mol, 3.6g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1-allyl-2-methyl-3-propylimidazolium bromide(245.2g/mol)を得た(収率=85%)。

1-allyl-2-methyl-3-propylimidazolium bromide(245.2g/mol, 3g)に等モル量のリチウム

ビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI, 287.11g/mol, 3.5g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1-allyl-2-methyl-3-propylimidazolium TFSI(445.4g/mol)を得た(収率=92%)。

【 0 0 5 4 】

(1 1) 1-allyl-2-methyl-3-butylimidazolium

TFSI合成 (A C₁ C₁ C₄ Im TFSI と略す)

10

20

30

40

50

脱水テトラヒドロフラン(THF)中で、2-メチルイミダゾール(82.10g/mol, 5g)に等モル量のNaOH(40g/mol, 2.5g)を加えて攪拌し、氷浴中で1.2倍モル量の塩化アリル(76.52g/mol, 5.6g)を滴下した。2日間、室温で反応させた後に、脱溶媒後、エーテルを用いて1-allyl-2-methylimidazole(122.17g/mol)を抽出した(収率>85%)。

得られた1-allyl-2-methylimidazole(122.2g/mol, 3g)に1.2倍モル量のBromobutane(137.0g/mol, 4.0g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1-allyl-2-methyl-3-butylimidazolium bromide(259.2g/mol)を得た(収率=85%)。

1-allyl-2-methyl-3-butylimidazolium bromide(259.2g/mol, 3g)に等モル量のリチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI, 287.11g/mol, 3.3g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1-allyl-2-methyl-3-butylimidazolium TFSI(459.4g/mol)を得た(収率=92%)。

【0055】

(12) 1-allyl-2-methyl-3-pentylimidazolium
TFSI合成(A₁C₅ImTFSIと略す)

脱水テトラヒドロフラン(THF)中で、2-メチルイミダゾール(82.10g/mol, 5g)に等モル量のNaOH(40g/mol, 2.5g)を加えて攪拌し、氷浴中で1.2倍モル量の塩化アリル(76.52g/mol, 5.6g)を滴下した。2日間、室温で反応させた後に、脱溶媒後、エーテルを用いて1-allyl-2-methylimidazole(122.17g/mol)を抽出した(収率>85%)。

得られた1-allyl-2-methylimidazole(122.2g/mol, 3g)に1.2倍モル量のBromopentane(151.0g/mol, 4.4g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1-allyl-2-methyl-3-pentylimidazolium bromide(273.2g/mol)を得た(収率=88%)。

1-allyl-2-methyl-3-pentylimidazolium bromide(273.2g/mol, 3g)に等モル量のリチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI, 287.11g/mol, 3.2g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1-allyl-2-methyl-3-pentylimidazolium TFSI(473.4g/mol)を得た(収率=88%)。

【0056】

(13) 1,3-diallyl-2-methylimidazolium
TFSI合成(A₁A₁ImTFSIと略す)

脱水テトラヒドロフラン(THF)中で、2-メチルイミダゾール(82.10g/mol, 5g)に等モル量のNaOH(40g/mol, 2.5g)を加えて攪拌し、氷浴中で1.2倍モル量の塩化アリル(76.52g/mol, 5.6g)を滴下した。2日間、室温で反応させた後に、脱溶媒後、エーテルを用いて1-allyl-2-methylimidazole(122.17g/mol)を抽出した(収率>85%)。

得られた1-allyl-2-methylimidazole(122.2g/mol, 3g)に1.2倍モル量のallyl bromide(121.0g/mol, 3.6g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1,3-diallyl-2-methylimidazolium bromide(243.2g/mol)を得た(収率=88%)。

1,3-diallyl-2-methylimidazolium bromide(243.2g/mol, 3g)に等モル量のリチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI, 287.11g/mol, 3.5g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1,3-diallyl-2-methylimidazolium TFSI(443.4g/mol)を得た(収率=88%)。

¹H-NMR(CD₃OD,

d/ppm

10

20

30

40

50

relative to TMS): 7.52 (2H, s), 6.07-6.01 (2H, m), 5.42 (2H, d, J = 11.0 Hz), 5.25 (2H, d, J = 12.8 Hz), 2.62 (3H, s).

【 0 0 5 7 】

(1 4) 1-allyl-2-methyl-3-methoxyethylimidazolium

TFSI合成 (A C₁ C₂₀₁ Im TFSI と略す)

脱水テトラヒドロフラン(THF)中で、2-メチルイミダゾール(82.10g/mol, 5g)に等モル量のNaOH(40g/mol, 2.5g)を加えて攪拌し、氷浴中で1.2倍モル量の塩化アリル(76.52g/mol, 5.6g)を滴下した。2日間、室温で反応させた後に、脱溶媒後、エーテルを用いて1-allyl-2-methylimidazole(122.17g/mol)を抽出した(収率>85%)。

得られた1-allyl-2-methylimidazole(122.2g/mol, 3g)に1.2倍モル量のmethoxyethyl bromide(139.0g/mol, 4.1g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1-allyl-2-methyl-3-methoxyethylimidazolium bromide(261.2g/mol)を得た(収率=88%)。

1-allyl-2-methyl-3-methoxyethylimidazolium

bromide(261.2g/mol, 3g)に等モル量のリチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI, 287.11g/mol, 3.3g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1-allyl-2-methyl-3-methoxyethylimidazolium TFSI(461.4g/mol)を得た(収率=92%)。

¹H-NMR(CD₃OD,

d/ppm

relative to TMS): 7.56 (1H, s), 7.50 (1H, s), 6.06 (1H, dq, J = 22.0, 5.3 Hz), 5.42 (1H, d, J = 11.0 Hz), 5.22 (1H, d, J = 14.0 Hz), 4.38 (2H, t, J = 4.9 Hz), 3.75 (2H, t, J = 4.3 Hz), 3.36 (4H, s), 2.66 (3H, s).

【 0 0 5 8 】

(1 5) 1-allyl-2-methyl-3-ethoxyethylimidazolium

TFSI合成 (A C₁ C₂₀₂ Im TFSI と略す)

脱水テトラヒドロフラン(THF)中で、2-メチルイミダゾール(82.10g/mol, 5g)に等モル量のNaOH(40g/mol, 2.5g)を加えて攪拌し、氷浴中で1.2倍モル量の塩化アリル(76.52g/mol, 5.6g)を滴下した。2日間、室温で反応させた後に、脱溶媒後、エーテルを用いて1-allyl-2-methylimidazole(122.17g/mol)を抽出した(収率>85%)。

得られた1-allyl-2-methylimidazole(122.2g/mol, 3g)に1.2倍モル量のethoxyethyl bromide (153.0g/mol, 4.5g)を加えてTHF中で、2日間還流(80℃)した。還流後、脱溶媒した後に過剰量のジエチルエーテル中に滴下することで未反応物質を除いた。2回のジエチルエーテルによる精製後、乾燥して1-allyl-2-methyl-3-ethoxyethylimidazolium bromide(275.2g/mol)を得た(収率=88%)。

1-allyl-2-methyl-3-ethoxyethylimidazolium

bromide(275.2g/mol, 3g)に等モル量のリチウムビストリフルオロメタンスルホン酸イミド(LiTFSI, 287.11g/mol, 3.1g)を水中で混合し、1晩室温で反応させた。2回の水での精製の後、80℃で1日以上、真空乾燥を行うことにより1-allyl-2-methyl-3-ethoxyethylimidazolium TFSI (475.4g/mol)を得た(収率=92%)。

¹H-NMR(CD₃OD,

d/ppm

relative to TMS): 7.58 (1H, s), 7.52 (1H, s), 6.06 (1H, s), 5.42 (1H, s), 5.21 (1H, d, J = 17.1 Hz), 4.39 (2H, s), 3.79 (2H, s), 3.52 (2H, s), 2.67 (4H, s), 1.16 (3H, s).

【 0 0 5 9 】

(物性の測定)

合成例 1 ~ 15 について、グリニア試薬 (C H₃ M g B r) を等モル加えた電解液についてイオン伝導度 ($\sigma_i / m S \cdot c m^{-1}$)、ガラス転移点 (T g)、電気化学窓 (E

10

20

30

40

50

w / V v_s Mg) 及びピーク電流値 ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$) を測定した。

【0060】

(1) イオン伝導度の測定

インピーダンスアナライザー (FRA; Solartron 1260、Solartron 1287) を用いて交流インピーダンス法にて測定した。測定範囲は -20 度 ~ 60 度の温度範囲でアルゴン雰囲気下で行った。

【0061】

(2) ガラス転移点の測定

熱物性は示差走査熱量測定 (Shimadzu; DSC-50) を用いて行い、-120 度まで急冷した後に昇温速度 10 /min. での昇温課程で測定した。

【0062】

(3) 電気化学窓 (E_w / V v_s Mg)

電気化学窓は HZ-5000 (北斗電工) を用いて行った。測定セルは白金線を用いた 2 電極セルを使った。測定は全てアルゴン雰囲気下で行った。

【0063】

(4) サイクリックボルタングラムの測定

電気化学窓は HZ-5000 (北斗電工) を用いて行った。測定セルは作用極として、ニッケルディスク電極、対極として白金シート、参照極としてマグネシウム線を用いた 3 電極セルを使った。測定は全てアルゴン雰囲気下で行った。これを 5 回繰り返し、5 回目の値を結果として示す。

【0064】

(結果)

測定結果をまとめて表 1 に示す。

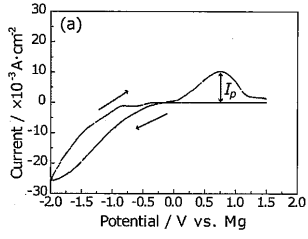
【0065】

【表 1】

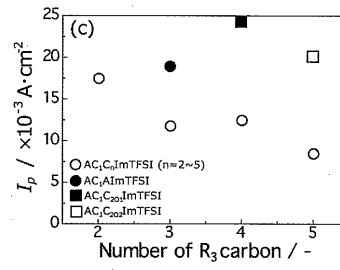
No.	Ionic Liquid	R ₁	R ₂	R ₃	$\sigma_l / \text{mS cm}^{-1}$ (25 °C)	T _g / °C	E _W /V vs. Mg	MeMgBrとの混合電解液における ピーク電流値 / mAcm ⁻²
1	C ₁ C ₂ ImTFSI	Methyl	H	Ethyl	9.6	-91.0	-	-
2	C ₁ C ₁ C ₂ ImTFSI	Methyl	Methyl	Ethyl	4.7	-88.2	-1.1 ⇄ 3.6	11.2
3	C ₁ C ₁ C ₃ ImTFSI	Methyl	Methyl	n-Propyl	3.6	-87.0	-	9.2
4	C ₁ C ₁ C ₄ ImTFSI	Methyl	Methyl	n-Butyl	2.6	-84.1	-1.0 ⇄ 3.7	6.2
5	C ₁ C ₁ C ₅ ImTFSI	Methyl	Methyl	n-Pentyl	2.0	-82.7	-1.1 ⇄ 3.6	5.1
6	C ₁ C ₁ AlmTFSI	Methyl	Methyl	Allyl	5.2	-91.3	-0.9 ⇄ 3.7	17.2
7	C ₁ C ₁ C ₂₀₁ ImTFSI	Methyl	Methyl	Methoxyethyl	3.5	-86.4	-1.3 ⇄ 3.6	14.8
8	C ₁ C ₁ C ₂₀₂ ImTFSI	Methyl	Methyl	Ethoxyethyl	3.2	-86.1	-1.2 ⇄ 3.7	12.8
9	AC ₁ C ₂ ImTFSI	Allyl	Methyl	Et	4.8	-90.6	-1.0 ⇄ 3.7	17.5
10	AC ₁ C ₃ ImTFSI	Allyl	Methyl	n-Propyl	4.0	-88.9	-	12
11	AC ₁ C ₄ ImTFSI	Allyl	Methyl	n-Butyl	2.0	-85.2	-1.0 ⇄ 3.7	12.5
12	AC ₁ C ₅ ImTFSI	Allyl	Methyl	n-Pentyl	1.9	-82.1	-1.0 ⇄ 3.7	8.2
13	AC ₁ AlmTFSI	Allyl	Methyl	Allyl	4.4	-89.6	-1.0 ⇄ 3.7	18.5
14	AC ₁ C ₂₀₁ ImTFSI	Allyl	Methyl	Methoxyethyl	3.5	-88.3	-1.0 ⇄ 3.7	24.3
15	AC ₁ C ₂₀₂ ImTFSI	Allyl	Methyl	Ethoxyethyl	3.2	-89.3	-1.1 ⇄ 3.6	20.1

但し、No.1 は比較例である。

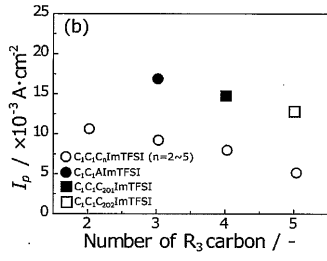
【 図 1 】



【 図 3 】



【 図 2 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5H029 AJ06 AJ07 AK02 AK11 AL11 AM09 HJ02
5H050 AA12 AA13 BA15 CA02 CA17 CB11 HA02