

アニオンの複合化による常温熔融塩の電気化学的安定性の改善

江頭, 港
九州大学機能物質科学研究所

岡田, 重人
九州大学機能物質科学研究所

山木, 準一
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/7924>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 14 (2), pp.127-131, 2000-12-25. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン :
権利関係 :

アニオンの複合化による常温溶融塩の電気化学的安定性の改善

江頭 港・岡田 重人・山木 準一

The Improvement of the Electrochemical Stability of Room-temperature Molten Salt by Dual Anion System

Minato EGASHIRA, Shigeto OKADA and Jun-ichi YAMAKI

For a wider application in batteries and electrochemical capacitors, an improvement of the electrochemical stability of imidazolium cation - based room - temperature molten salt is required. We found that a certain type of combination of anions can change the anodic stability and other properties of molten salt systems. The 1:1 mixture of 1-ethyl-3-methyl imidazolium (EMI) tetrafluoroborate and EMI bis(trifluoromethylsulphonyl)imide (TFSI) showed a similar anodic stability to that of EMITFSI, the most anodically stable single anion molten salt. This effect may originate from the difference of association of both cation and neighborhood anions. A molten salt which has BF_4^- and TFSI⁻ anions has a high stability toward an anodic oxidation and provides the highest energy density double-layer capacitor in this study by enlarging the cell voltage.

1. 緒言

エチル-3-メチル-イミダゾリウムカチオン(EMI⁺)に代表されるイミダゾリウム系のカチオンを有する塩のうち、あるものは常温で溶融性を示し、電気化学用途や反応媒体としてますます期待が高まっている。⁽¹⁻⁴⁾ 以前より知られていた EMICl-AlCl₃系の溶融塩は AlCl₃の強いルイス酸性のため空気中の水分と容易に反応する点や腐食性を有するなどの問題点を有し、応用範囲が限られていたが、1992年に Wilkes らによって、EMI⁺と適度に大きなアニオン (BF_4^- や CO_2CH_3^- など)を組み合わせることで、水分を含む雰囲気下でも安定な常温溶融塩を得ることができ⁽⁵⁾、適用可能な領域も飛躍的に増大した。

単一アニオン型の常温溶融塩系では、これまで種々の物性の制御はアニオンあるいはカチオンの種類を変えることにより試みられてきた。例えば Bonhôte らはイミド系のアニオンを用いることにより溶融塩が疎水性になることを見出し、種々の側鎖を有するイミダゾリウムカチオンと溶融塩を形成させることにより物性の制御を試みている。⁽⁶⁾ しかしイミド塩など有機系の複雑な構造を

有するアニオンは高価であり、かつイオン半径が大きくなるとそれに伴って粘度が増大し、イオン伝導率が減少するという難点がある。さらに溶融性などを考慮すると、イオン種を変化させる手法は組み合わせとしても、得られる物性のバリエーションにしても限界が生じることは容易に予想できる。イオン種そのものを変化させる以外の溶融塩の物性制御法について検討することにより、常温溶融塩のさらなる応用範囲拡大に寄与できることが期待される。

最近 Hagiwara らによって、EMIFに HFを所定量添加することにより常温で溶融性を示すことが見いだされた。⁽⁷⁾ 組成としては EMIF(HF)_{2,3}と称されるこの溶融塩はこれまで報告されている単一アニオン常温溶融塩や EMICl-AlCl₃系の溶融塩に比べ1桁ほど高いイオン伝導率を示すうえ、HFを含むのに関わらずガラスを冒さず、水素発生電位でも水素の発生が見られないという。この事実は、カチオンやアニオンそのものの性質に加えて溶融塩中のそれらの存在状態も、溶融塩の物性に大きな影響を与えることを示唆している。

本研究では、異なる物性を示す2種のアニオンが共存した常温溶融塩を調製し、アニオンの状態の変化が溶融塩の諸物性、特に高エネルギー電気化学デバイスへの適

受理日 2000年11月15日

用に向けて最も重要な特性である電気化学的安定性に及ぼす影響につき検討を試みた。また、調製した常温熔融塩を電解質に用いて電気二重層キャパシタのテストセルを構成し、その特性を確認した。

2. 実験

常温熔融塩は、すべて1-エチル-3-メチル-イミダゾリウムクロリド(EMICl; Aldrich)をカチオン源として次式に示されるイオン交換反応により調製した。⁽⁹⁾

アセトニトリル中



アニオン源には LiBF_4 (森田化学), LiCF_3SO_3 (同), および $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (LiTFSI; セントラル硝子) を用いた。アニオンを複合させた塩を調製する場合には、この段階で仕込み比がモル比で1:1、あるいは所定の値になるように溶解させた。 LiCl 塩を濾別後、溶媒を除去して減圧乾燥し、薄く黄色に着色した液体熔融塩を得た。

直径 100 μm の白金微小電極 (電極の詳細は参考文献(9)に記載) を作用極に、銀線を疑似参照極、白金板を対極とした密閉式3極セルを Ar 充填グローブボックス中で作成して電位掃引により評価を行った。電位掃引は掃引速度 0.5 mVmin^{-1} で、電流値が酸化側、還元側それぞれ 5 μA に達する電位まで行った。導電率は室温において、両端に白金板を接着した T 字型のセルに熔融塩を 0.5 ml 封入し、LCR メーター (Hewlett Packard, 4284A) を用いて周波数 100 kHz, バイアス 500 mV の交流法で測定した。熱重量計 (TG)- 示唆走査熱量計 (DSC) (リガク、ThermoPlus) による熱安定性の測定は、Al パンをを用いて Ar 気流下で 500 $^{\circ}\text{C}$ まで行った。数種の熔融塩を CDCl_3 約 1 ml に 1 μl の割合で溶解させ、 $^1\text{H-NMR}$ (日本電子データム、JNM-LA400) 測定を行った。Fig.1 に示すような直径 20 mm の SUS 製コインセルの両極の内側に、PTFE バインダーを 5 wt% 混練して直径 10 mm、厚み約 0.05 mm に成型したケッチェンブラックを貼り付け、熔融塩を電解液として封入して電気二重層キャパシタの模擬セルを作成し、電流値 0.393 mA, 端子電圧を 2.0 V から徐々に増加させて定電流充放電試験を試みた。

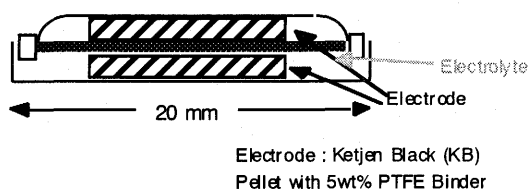
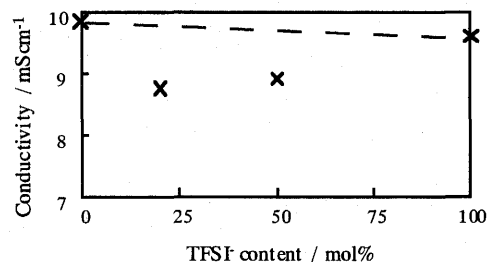


Figure 1. Double-layer capacitor model cell used in this study.

(a) EMIBF₄+EMITFSI



(b) EMICF₃SO₃+EMITFSI

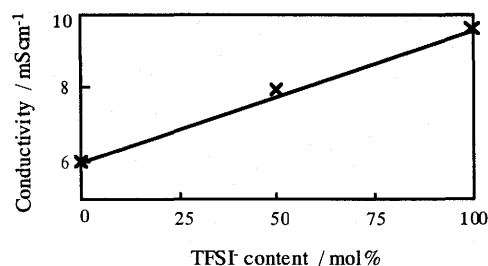


Figure 2. Ionic conductivities of room-temperature molten salt.

3. 結果と考察

3-1. アニオン複合による特性変化

アニオンを複合させて調製した塩は、いずれも室温では液体で安定に存在した。Fig.2 に常温熔融塩 EMIBF_4 , $\text{EMICF}_3\text{SO}_3$ のそれぞれをベースに、TFSI を種々の割合で複合させた場合のイオン伝導率の変化を示す。 $\text{EMICF}_3\text{SO}_3$ に TFSI を複合させた場合 TFSI の含有量に対し伝導率が直線関係を示す。これに対し EMIBF_4 に複合させた場合には、TFSI アニオンの含有量に対し伝導率は加成性が成り立たず、比較的低い導電率をとっている。ただしこの場合でも伝導率は 8 mS cm^{-1} 以上であり、実用には十分な程度の値を保っている。

EMIBF_4 および $\text{EMICF}_3\text{SO}_3$ に TFSI アニオンを 1:1 で複合させた塩について、TG 測定による高温での安定性をそれぞれの単独塩と比較したものを Fig.3 に示す。全ての塩において 300 $^{\circ}\text{C}$ から 500 $^{\circ}\text{C}$ の間で重量減少がみられるが、常温熔融塩の蒸気圧が極めて低いこと、および同時に測定している DSC ではこの温度域に吸熱ではなく発熱ピークが観測されることから、これは熔融塩の熱分解に伴うものであることが示唆される。一般的に 2 成分の混合系の熱分解挙動は、両者の相互作用がなければ各成分の重量減少がそのまま現れ 2 段階の減少曲線が見られることが予想される。 EMITFSI と $\text{EMICF}_3\text{SO}_3$ の共存系は典型的なその挙動を示している。これに対し、 EMITFSI と EMIBF_4 の共存系は両者の中間程度の 1 段階の分解挙動を示す点が特異であるといえる。

イミダゾリウム塩は一般的に、有機溶媒系の電解液に比べ電気化学的安定性に劣っていることが指摘されてい

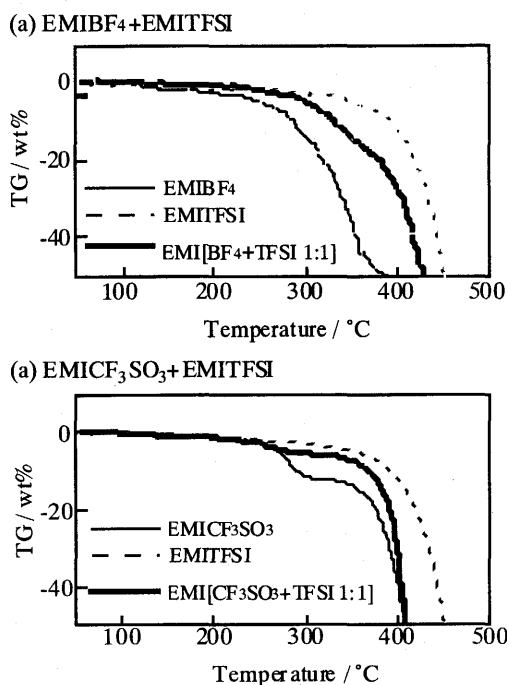


Figure 3. TG profiles of room-temperature molten salts.

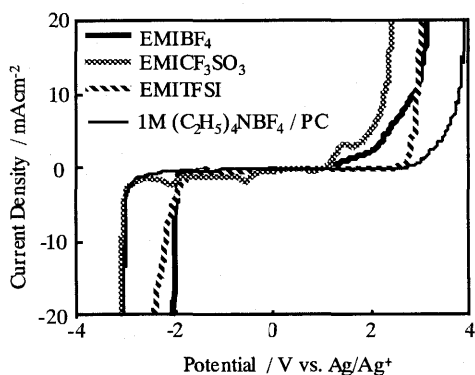


Figure 4. Polarization curves of various electrolytes. Electrode: Pt, 100 μm in diameter

る。⁽¹⁰⁾ Fig.4にEMIBF₄, EMICF₃SO₃およびEMITFSIの分極曲線を、電気二重層キャパシタに用いられる代表的な有機溶媒電解液である1M (C₂H₅)₄NBF₄/プロピレンカーボネート(PC)と比較して示す。すべての熔融塩は1M (C₂H₅)₄NBF₄/PCより低い電位で酸化分解が起こっており、EMICF₃SO₃以外の熔融塩では1Vほど高い電位で還元分解が起こっている。例えば1M (C₂H₅)₄NBF₄/PCとEMIBF₄を比較した場合、BF₄がそれ自身が酸化分解を起こす電位は1M (C₂H₅)₄NBF₄/PCにも必ず反映されるはずである。EMIBF₄が1M (C₂H₅)₄NBF₄/PCに比べて反応速度論的な濃度依存性を考慮に入れても圧倒的に酸化安定性が低いことは、カチオンとアニオンが比較的近距离で相互作用を及ぼしあう熔融塩の構造が電気化学的安定性に影響を及ぼしていることを示唆している。

EMIBF₄およびEMICF₃SO₃にTFSIアニオンを1:1で複合させた塩について、電気化学的酸化安定性に着目して検討を行った。それぞれの単独塩と複合塩の酸化側の分極曲線をFig.5aおよび5bに示す。EMICF₃SO₃にTFSIを複合させた系では両者の分解挙動の特徴が表れた曲線になっているが、EMIBF₄に複合させた系ではEMITFSIの分解曲線より低いところにわずかに電流がみられるものの、明確な分解電流はEMITFSIより高電位側で立ち上がっている。この酸化分解挙動は、それぞれの単独塩のものとは明らかに異なっており、イオン伝導率および熱分解挙動と対応しているように見える。

EMIBF₄とEMICF₃SO₃でTFSIアニオンを複合させたときのイオン構造に関する知見を得るために¹H-NMR測定を試みた。 $\delta = 8 \sim 10$ ppmの領域の化学シフトの値を単独塩と複合塩で比較したものをTable 1に示す。この位置のピークはEMI⁺の2-位のプロトンの状態を反映しており、このプロトンは水素結合により熔融塩の熔融性に大きく影響していることが知られている。⁽⁶⁾ この位置に単独塩ではEMIBF₄のみ2本のピークが、それ以外はほぼ1本のみピークが見られ、複合塩では両者とも2本のピークが見られた。EMICF₃SO₃とEMITFSIの複合系がそれぞれの単独塩のピークを完全に反映しているのに対し、EMIBF₄とEMITFSIの複合系では $\delta = 8.6$ ppmにEMIBF₄の片側とほぼ重なるピークがあるものの、基本的に両者と異なった位置にピークが現れている。この様相は電気化学的安

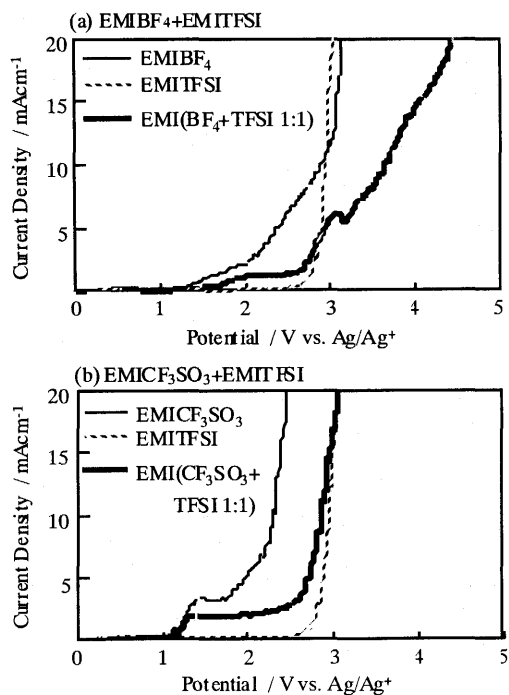


Figure 5. Linear sweep voltammograms of room-temperature molten salts. Electrode: Pt, 100 μm in diameter

Table 1. $^1\text{H-NMR}$ chemical shifts of room-temperature molten salt. (2H in imidazolium cation)

	Chemical Shift δ / ppm	
EMIBF ₄	(8.87)	9.60
EMITFSI	8.86	
EMI(BF ₄ +TFSI 1:1)	8.63	9.00
EMICF ₃ SO ₃	9.24	
EMITFSI	8.86	
EMI(CF ₃ SO ₃ +TFSI 1:1)	8.84	9.23

定性やその他物性測定の結果と一致しており、EMIBF₄とEMITFSIの複合系においてはカチオンとアニオンの相互作用の様相がそれぞれの単独塩と異なっていることが明示されている。今回検討した中ではEMIBF₄とEMITFSIを共存させたときのみこのような相互作用の変化が生じ、EMICF₃SO₃とEMITFSIでは単に両者の物性を足し合わせたような物性を示すのは、EMICF₃SO₃とEMITFSIが比較的類似のカチオン-アニオン間の相互作用を有しているのに対し、EMIBF₄は異なる様式の相互作用を有していることを示唆している。カチオン-アニオン間のネットワークの変化する際のダイナミクスも大変興味深い話題であり、今後さらなる検討を行いたい。

3-2. アニオン複合常温熔融塩の電気二重層キャパシタ電解質特性

Fig. 6 に、3-1.項で取り上げた単独塩および複合塩を電解質として構成した電気二重層キャパシタテストセルの、単極での静電容量をセル電圧の関数として示した。プロットの終点である電圧が、今回作成したテストセルの耐電圧である。耐電圧限界直前に静電容量が増大する傾向が見られるが、それと同時に充放電効率も低下しており、電解質の分解が大きく影響しているものと思われる。その影響を除いても、全体としてセル電圧の上昇に従い静電容量は増大の傾向にある。常温熔融塩の構成する電気二重層については未だ明確ではなくこれらの挙動の詳細な検討はここでは難しく、今後の検討課題となろう。

単独アニオン常温熔融塩を電解質に用いたキャパシタセルの耐電圧 V は、EMIBF₄、EMICF₃SO₃ および EMITFSI につきそれぞれ 2.4, 2.9 および 3.3 V であり、これと電極の単位重量当たりの静電容量 C を用いて次式

$$E = (1/2) * CV^2$$

により求めたテストセルのエネルギー密度はそれぞれ 0.41, 0.52 および 0.66 kJg⁻¹ となる。これらのセルの耐電圧は、実用化されている有機溶媒電解液の電気二重層キャパシタの使用電圧 3 V (限界電圧は 4 V 程度と思われる)⁽¹¹⁾ に比較して低く、これが影響してエネルギー密度自体も低い値にとどまっている。これに対しアニオンを

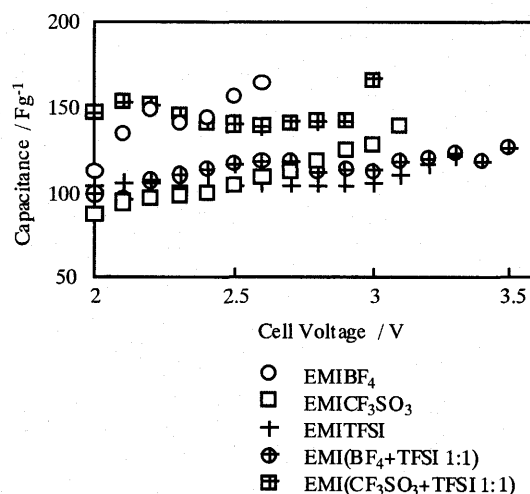


Figure 6. Capacitances of double-layer capacitor model cell using various room-temperature molten salt electrolytes.

Constant charge-discharge current: 0.393 mA

複合させた常温熔融塩を電解質に用いたセルの耐電圧は、EMI(BF₄+TFSI 1:1) および EMI(CF₃SO₃+TFSI 1:1) についてそれぞれ 3.3 および 2.9 V であった。ここでも EMICF₃SO₃ と EMITFSI の複合系についてはセル電圧の低い EMICF₃SO₃ の影響が強く現れているが、EMIBF₄ と EMITFSI の複合系では耐電圧の高い EMITFSI とほぼ同等の耐電圧性を示している。この場合のエネルギー密度はそれぞれ 0.68 および 0.60 kJg⁻¹ であり、EMIBF₄ と EMITFSI を複合させた系で最も高い値を示した。

4. 結 言

本研究で得られた主な結論を以下に列記する。

- 2種の異なるアニオンを共存させたイミダゾリウム系常温熔融塩を調製し、BF₄⁻とTFSI⁻を共存させた系においてそれぞれの単独塩と明らかに異なるカチオン-アニオン間の相互作用、および種々の物性が異なる熔融塩を得ることができた。特にBF₄⁻とTFSI⁻をモル比で1:1複合された塩は、EMITFSIより優れた電気化学的酸化安定性を示した。
- 調製した単一および複合アニオン塩を電解質に用いて電気二重層キャパシタのテストセルを構成し充放電試験を行った結果、上記のEMI(BF₄+TFSI 1:1)塩において最も高いエネルギー密度を達成することが可能であった。

本研究の一部は機能物質科学研究所リーダーシップ経費による研究助成によるものです。¹H-NMRの測定に関し

ては、機能物質科学研究所加藤修雄助教授および木下智子氏にご協力を仰ぎました。ここに謝意を表します。

文 献

- (1) I. Galasiu, R. Galasiu, and J. Thonstad, in: D. Aurbach (eds.), *Nonaqueous Electrochemistry*, Marcel Dekker, New York, 1999, p. 563.
- (2) C. L. Hussey, in: G. Mamantov, A. I. Popov (eds.), *Chemistry of Nonaqueous Solutions: Current Progress*, VCH, New York, 1994, p. 227..
- (3) R. T. Carlin, H. C. Long, J. Fuller, and P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L73 (1994).
- (4) T. Welton, *Chem. Rev.*, **99**, 2071 (1999).
- (5) J. S. Wilkes, and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965.
- (6) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- (7) R. Hagiwara, T. Hirashige, T. Tsuda, and Y. Ito, *J. Fluorine Chem.*, **99**, 1 (1999).
- (8) C. Nanjundiah, S. F. McDevitt, and V. R. Koch, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3392 (1997).
- (9) M. Egashira, H. Takahashi, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Power Sources*, in press.
- (10) 鳥海明子、大浦 靖、竹原雅裕、宇恵 誠、電気化学会第66回大会講演要旨集、p. 335 (1999).
- (11) A. Burke, *J. Power Sources*, **91**, 37 (2000).