

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 1 日現在

機関番号：51501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2015

課題番号：25630311

研究課題名(和文)多価イオン性に着眼した電気二重層キャパシタ用イオン液体の合成とその機能

研究課題名(英文)Preparation of multi cationic ionic liquids and its performance for electric double layer electrolyte.

研究代表者

佐藤 貴哉 (Sato, Takaya)

鶴岡工業高等専門学校・その他部局等・教授

研究者番号：30399258

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体はアニオンとカチオンのみから構成される常温で液体の有機塩である。不燃性、高イオン伝導性を有することから電気化学デバイスの電解質として用いられている。今までに一分子内に複数のイオンを有する多価イオン液体の報告は多くない。本研究では、分子内に4,3,2個の四級アンモニウム基を有する多価塩、6種類の合成を行った。合成したアンモニウム塩はいずれも常温で液体とはならなかった。一方、多価塩の電気二重層キャパシタ電解質特性を評価した結果、複数のアンモニウム基を有する塩は、価数から予測されるように一価の塩と比較して、同一濃度では高い容量を発現することが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Generally, an ionic liquid (IL) is defined as a salt having a melting point lower than 100 °C. They have a very low volatility, are flame retardant, and possess relatively high ionic conductivities. Since very few reports of ionic liquid having a plurality of positive charges in a molecule, we tried to prepare some kinds of salt having a multi ammonium group. We have clarified the physicochemical properties of all of the salt synthesized but, any salts did not form ionic liquid at room temperature. On the other hand, the multi cationic salts showed higher capacitance as an electrolyte for electric double layer capacitor than that of mono charge salt at the same molar concentration.

研究分野：機能高分子化学

キーワード：イオン液体 アンモニウム塩 電気二重層キャパシタ 電解質

1. 研究開始当初の背景

エネルギー利用の更なる効率化を目的に蓄電デバイスの開発が加速している。申請者らはイオン液体を電解質とする EDLC は低温・高温の厳しい環境下でも高い充放電性能を持つことを明らかにし、世界に先駆けてイオン液体を電解質とした EDLC を事業化した (申請者がかつて所属していた企業において)。本研究では、EDLC の更なる性能向上を達成し得る新規イオン液体として、多価イオン型イオン液体を目的物質として定め、その合成に挑戦する。

2. 研究の目的

電気二重層キャパシタ (Electric Double Layer Capacitor: EDLC) は高出力と百万サイクル以上の充放電耐久性を特徴とするエネルギー貯蔵デバイスである。申請者らは、EDLC の電解質としてイオン液体を用いることでその性能向上を達成した。本研究では、一分子内に複数のイオン基を有する多価イオン型イオン液体の合成を目標として、(1)合成経路の確立、(2)イオン液体物理化学特性解明、(3)EDLC 電解質としての特性評価を行う。

3. 研究の方法

EDLC は電解質中のイオンが電極表面に吸着して形成される電気二重層に電荷を蓄えることで電気エネルギーを貯蔵する電気化学デバイスの一つであり、イオンの吸着と脱離により充放電を行い、劣化の原因になる化学反応を伴わないので、他のデバイスに比べて、高出力、高サイクル耐久性を有する。その特性を生かして、EDLC は再生可能エネルギーによる発電で得られた電力の平準化装置や高出力特性が要求される移動体用の電源として用いられることが多い。しかしながら、イオンが吸着する電極の面積並びにイオン濃度が充電容量を決定する大きな要因となるため、一般的に化学電池と比べて低容量であるという短所がある。それゆえに "高容量化" が喫緊の研究課題である。電解質中に存在するカチオンとアニオンは長く結晶固体のものアンモニウム塩が採用されてきた。これらのイオンは、2.5V 以上の高電圧 EDLC 用電解質に用いられる有機溶媒 (プロピレンカーボネート PC 等) に対して高い溶解性を持っていなかった。また、低温下では、解離したイオンの再結合により、しばしば沈殿が生じて、充放電が出来なくなる障害があった。我々は、固体のアンモニウム塩の代わりに液体のアンモニウム塩、すなわちイオン液体を電解質の溶質として用いることで、低温でも高温でも高い出力特性を有する新しい EDLC を開発し、実用化した。

本研究では、電解質のキャリアイオンに複数の電荷を与えたアンモニウム塩を用いる

ことで、EDLC の性能向上を目指すものである。また、今までに分子内に二つ以上の正電荷を有するカチオンを構成カチオンとするイオン液体は見出されていない。そこで我々が合成した複数のカチオン基を有するアンモニウム塩がイオン液体になりうるかどうかについて検証を行うことが、本研究の一つの興味である。

3-1 実験

本研究で用いたアンモニウム塩の構造を示す。詳細な合成方法は別に報告する。

Table 1. Structures of the ammonium salts using this study.

Salts	Cation	Anion
DEME-BF ₄		
DEME-TFSI		
TMA-2TFSI		2
TAA-3TFSI		3

二価アンモニウム塩 TMA-2TFSI はテトラメチルエチレンジアミンを原料とし、ヨードメタンによりアミンを四級化、リチウムビストリフルオロメタンスルホニルイミドとアニオン交換することで合成した。¹H NMR により同定した。

¹H-NMR (acetonitrile-d₃, 400MHz): 3.10 (s,18H), 3.65 (s,4H).

三価アンモニウム塩 TAA-3TFSI はトリス [2-(ジメチルアミノ)エチル]アミンを原料として同様の操作により合成した。

¹H-NMR(acetonitrile-d₃,400MHz):2.90(t,6H),3.05(s,27H), 3.26(t,6H)

電解液の調整ならびにコインセル EDLC の作製

従来のモノアンモニウム塩 DEME-BF₄、DEME-TFSI は 1M の PC 系電解液に調整した。アニオン濃度を揃えるべく、二価アンモニウム塩 TMA-2TFSI は 0.5M、三価アンモニウム塩 TAA-3TFSI は 0.33M に調整した。なお、カールフィッシャー法により水分量が 50ppm 以下であることを確認した。活性炭電極(活性炭 87%、導電材 6%、バインダー 7%)を用いて、コインセル(2032)を作成し、充放電試験を実施した。

4. 研究成果

カチオン分子内に4カチオンを有するTAA-4TFSI (Table 1には非表示)も合成経路を確立し、構造同定を行った。合成した多価アンモニウム塩はいずれも室温では固体で有った。全てのTFSI塩はPCに溶解することが明らかになったので、EDLCとしての性能を評価した。

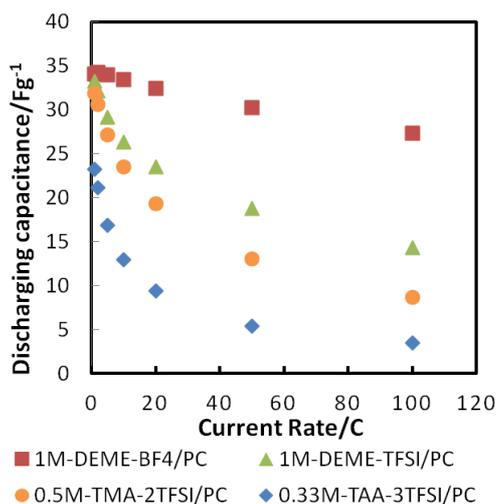


Fig.2 The discharge capacity at various discharge currents

Fig.2 は放電の高速化に伴う容量の推移を示す。縦軸は静電容量で、放電エネルギー量および電圧を式(1)に代入し、活性炭重量で除して算出した。

$$C = \frac{2W}{V^2} \quad (1)$$

電流率 1C での放電に着目すると、二価アンモニウム塩 TMA-2TFSI は半分の濃度で従来の電解質と同等の静電容量を示した。しかし、三価アンモニウム塩 TAA-3TFSI は一価アンモニウム塩 DEME-TFSI と比べて 69%の容量しか得られていないことが確認された。

Helmholtz の電気二重層モデルに基づけば、容量は式(2)で決定される。

$$C_B = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (2)$$

d は活性炭表面とイオン吸着層の距離であり、イオンが溶媒和され肥大化すればその値は大きくなると考えられる。すなわち溶媒和されたイオンの半径に相当する。電荷が三倍になり溶媒和能が強くなった TAA イオンは、溶媒和分子層を肥厚させたために容量が低下したものと考えられる。

また高速放電時にいずれの電解液も容量が低下していることが確認できる。これはイオンの移動の高速化に伴い流体から受ける抵抗が増大し、拡散が困難になることが要因であると予想できた。DEME-TFSI、TMA-

2TFSI および TAA-3TFSI 三者の拡散係数の比較を行った。PGSE-NMR(Pulsed-field gradient spin-echo NMR)により実測した電解液中のイオンの拡散係数を Table.2 に記載する。同表より、カチオンの拡散係数が DEME、TMA、TAA の順に低下していることが確認できる。

Table.2 Diffusion coefficient, $D / 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Sample	cation	anion	solvent
DEME-TFSI/PC	1.74	1.86	2.83
TMA-2TFSI/PC	0.99	1.61	2.53
TAA-3TFSI/PC	0.64	1.62	2.45

合成した多価アンモニウム塩の充放電性能を 100 サイクルに亘って評価した。その結果、多価アンモニウム電解質 TMA-2TFSI および TAA-3TFSI とともに、100 サイクル充放電しても 100%の維持率を示した。これは PC 溶液中で安定した電気化学的特性を有することを意味する。

合成した多価アンモニウム塩は、いずれもイオン液体とはならなかった。多価アンモニウム塩は EDLC 用電解質塩として機能することが明らかになった。特に 2 価アンモニウム塩は、1 価の半分の濃度で同じ静電容量を示した。3 価のアンモニウムイオンは 1/3 濃度では 1 価の 68%の静電容量を示すに過ぎない。これは溶媒和によるイオン半径の増加が原因であると推定された。多価イオンは、イオン半径の増大により、イオン拡散が低下する為に、高出力放電下ではその容量が小さくなる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

Takaya Sato, Shoko Marukane, Takashi Morinaga, Toshio Kamijo, Hiroyuki Arafune, Yoshinobu Tsujii, High voltage electric double layer capacitor using a novel solid-state polymer electrolyte, Journal of Power Sources, 査読有, 295, 2015, 108-116 DOI:10.1016/j.jpowsour.2015.06.116
Hiroyuki Arafune, Toshio Kamijo, Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Yoshinobu Tsujii, A Robust Lubrication System Using an Ionic Liquid Polymer Brush, Adv.Mater. Interfaces, 査読有, Volume2, 2015, Issue 15
 DOI: 10.1002/admi.201570075
Toshio Kamijo, Hiroyuki Arafune,

Takashi Morinaga, Saika Honma, Takaya Sato, Masaya Hino, Masashi Mizukami, Kazue Kurihara, Lubrication Properties of Ammonium-Based Ionic Liquids Confined between Silica Surfaces Using Resonance Shear Measurements, Langmuir (ACS Publications), 査読有, 31(49), 2015, 13265-13270
DOI: 10.1021/acs.langmuir.5b03354
Takashi Morinaga, Saika Honma, Takeo Ishizuka, Toshio Kamiyo, Takaya Sato, Yoshinobu Tsujii, Synthesis of Monodisperse Silica Particles Grafted with Concentrated Ionic Liquid-Type Polymer Brushes by Surface-Initiated Atom Transfer Radical Polymerization for Use as a Solid State Polymer Electrolyte, 査読有, Polymers, Volume 8, 2016, Issue 4, 146
doi:10.3390/polym8040146.

〔学会発表〕(計5件)

佐藤貴哉, 微粒子集積型ポリマー電解質の電気化学デバイスへの応用, 第53回電気化学セミナー 次世代電池のためのキーマテリアル: 新規電解質開発の最前線, 平成25年6月27日, 大阪府立大学 I-site なんば 2階 カンファレンスルーム (大阪府, 大阪市)
佐藤貴哉, イオン液体: その特徴と実用化, 文部科学省 GRENE 事業先進環境材料分野 グリーントライボイノベーションネットワーク 夏の学校 2013, 平成25年8月27日, 京都大学 化学研究所 共同研究棟 大セミナー室 (京都府, 宇治市)
佐藤貴哉, 上條利夫, 森永隆志, 荒船博之, イオン液体を用いた低摩擦材料の開発, トライボロジー会議 2014 秋, 平成26年11月5日, アイーナいわて県民情報交流センター (岩手県, 盛岡市)
佐藤貴哉, 丸金祥子, 本間彩香, 森永隆志, 辻井敬巨, イオン液体型ポリマーブラシ付与微粒子を用いた固体電解質の特徴と機能, 第64回高分子討論会, 平成27年9月16日, 東北大学 S 会場講義棟 A 棟 1F A101 (宮城県, 仙台市)
佐藤貴哉, イオン液体 / ポリマー複合材料を用いたソフトトライボシステムの開発, GRENE 事業 グリーントライボ・イノベーション・ネットワーク& 東北発 素材技術先導プロジェクト 超低摩擦技術領域 連携シンポジウム, 平成27年11月4日, ホテルメトロポリタン仙台 (宮城県, 仙台市)

〔産業財産権〕

出願状況 (計1件)

名称: 摺動機構および摺動部材
発明者: 佐藤貴哉、上條利夫、森永隆志、辻

井敬巨、栗原和枝
権利者: 独立行政法人国立高等専門学校機構
種類: 特許
番号: 特開 2014-169787 号
出願年月日: 平成26年2月6日
国内外の別: 国内

取得状況 (計1件)

名称: ポリマー複合微粒子を用いた高分子固体電解質を用いた電気化学デバイス
発明者: 辻井敬巨、大野工司、福田猛、佐藤貴哉、森永隆志
権利者: 国立大学法人京都大学、独立行政法人国立高等専門学校機構
種類: 特許
番号: 特許 第5705123号
取得年月日: 平成27年3月6日
国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等
<http://ts.tsuruoka-nct.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

佐藤 貴哉 (SATOH, Takaya)
鶴岡工業高等専門学校・創造工学科・化学・生物コース・教授
研究者番号: 30399258