

種々環状炭酸エステルの物性, 電解液特性および電気二重層キャパシタ特性

(東京工芸大工) ○彦坂 祐輔, 小林 暖, 高橋 良輔, 南部 典稔, 佐々木 幸夫

【要旨】

6員環の環状炭酸エステルであるトリメチレンカーボネート(TMC)は, プロピレンカーボネート(PC)の構造異性体である. PCとTMCの構造異性(メタメリズム)による効果およびEC骨格の置換基効果という観点から, 種々環状炭酸エステルの電解液特性および電気二重層キャパシタ(EDLC)への応用を検討した. FEC-EC系, FEC-TMC系は, どちらも融点が比較的高い組み合わせであるが, -5°C においても電解液の状態を保ち, 電解質も析出しなかった. 導電率が低いにもかかわらず, PC-TMC系の静電容量は, PC系よりも高く, FEC系に匹敵した.

【緒言】

電気二重層キャパシタ(EDLC)とは, 電解質イオンの物理吸着により分極性電極と電解液との界面領域に電荷を蓄積するエネルギー貯蔵デバイスである. 多孔質構造の発達した炭素材料である活性炭が正極および負極として一般に用いられる. EDLCの長所は, 大電流での充放電が可能であり, 高出力において充放電の繰り返し回数の寿命が長いことである. EDLCの電解質にはテトラフルオロホウ酸テトラエチルアンモニウム(TEABF_4), テトラフルオロホウ酸トリエチルメチルアンモニウム(TEMABF_4)等の第4級アンモニウム化合物, 溶媒には環状炭酸エステルであるプロピレンカーボネート(PC: $\text{R} = \text{CH}_3$)が通常使用される. われわれは, エチレンカーボネート(EC: $\text{R} = \text{H}$)にフッ素原子を1個導入したフルオロエチレンカーボネート(FEC: $\text{R} = \text{F}$)をEDLC用溶媒として用いると静電容量が向上することを以前に報告した¹⁾.

6員環の環状炭酸エステルであるトリメチレンカーボネート(TMC)は, PCの構造異性体である. 本研究では, PCとTMCの構造異性(メタメリズム)による効果およびEC骨格の置換基効果という観点から, 種々環状炭酸エステルの電解液特性およびEDLCへの応用を検討した. 5員環の環状炭酸エステルとしてPC, EC, FEC, ブチレンカーボネート(BC: $\text{R} = \text{CH}_2\text{CH}_3$), 6員環の環状炭酸エステルとしてTMCを用いた. TMCおよびECの融点はそれぞれ 48°C , 36.7°C であり, これらを用いる場合, PCあるいはFECとの等モル2成分混合物とした. 電解質には TEABF_4 を用い, BC系以外の電解液系では 25°C におけるモル濃度を 1 mol dm^{-3} とした. 溶解度の観点から, BC系では TEABF_4 のモル濃度を 0.5 mol dm^{-3} とした.

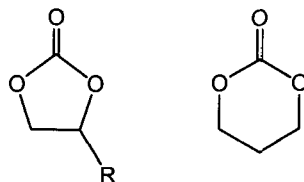


Fig. 1 Structures of cyclic carbonates

【実験】

溶媒の比誘電率，電解液の粘性率および密度を 10~70 °C の温度範囲で測定した．-5 ~70 °C の温度範囲で電解液の導電率を測定した．

比表面積が約 1700 m² g⁻¹ の活性炭シート電極を正負極に用いて 2025 型コインセルをグローブボックス内で作製した．定電流一定電圧充電，定電流放電を行うことにより EDLC 特性を評価した．

【結果と考察】

比誘電率は，誘電分極（配向分極，原子分極，電子分極等）の起こりやすさを表し，電解質の電離度や溶解度に影響する．比誘電率の温度変化を図 2 に示す．環状炭酸エステルの比誘電率は，FEC > FEC-EC > FEC-TMC > FEC-PC > PC-TMC > PC-EC > PC > BC の順に低下した．この結果より，EC および TMC 単一溶媒系の比誘電率は，最も高い FEC と 2 番目に低い PC の間に位置するといえる．

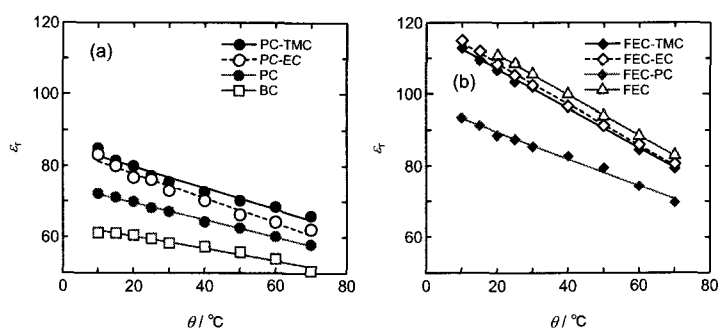


Fig. 2 Relative permittivities (ϵ_r) of binary or single solvents as a function of temperature (θ) from 10 to 70 °C. (a) Nonfluorinated-solvent systems and (b) FEC-based systems.

電解液（電解質溶液）の導電率は，エネルギー貯蔵デバイスの内部抵抗や充放電時の電流負荷特性に大きく影響する．導電率は，イオン移動度，イオン電荷数，電解質濃度，電解質の電離度等によって支配される．導電率の温度変化を図 3 に示す．PC および FEC を単一溶媒とする電解液では，10 °C 以下で電解質が析出した．一方，FEC-EC 系，FEC-TMC 系は，どちらも融点が比較的高い組み合わせであるにもかかわらず，-5 °C においても電解液の状態を保ち，電解質が析出しなかった．これには過冷却，共融混合物の形成，溶媒和の影響等が考えられる．FEC-EC 系，PC-EC 系の導電率は，PC 系よりも高かった．FEC-PC 系および PC 系よりも FEC-TMC 系および PC-TMC 系の粘性率が高く，導電率は低かった．メチル基を有する 5 員環よりもメチル基のない 6 員環による内部摩擦のほうが大きいと考えられる．

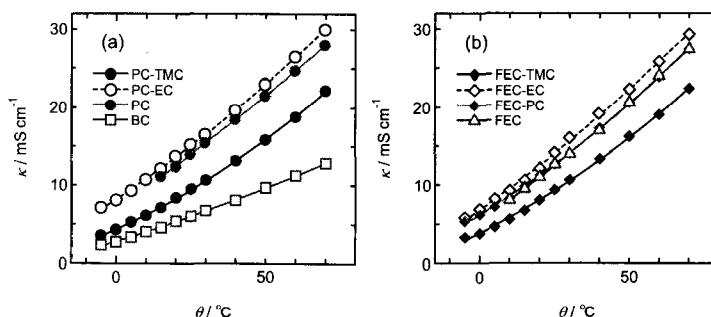


Fig. 3 Ionic conductivities (κ) of electrolytic solutions as a function of temperature (θ) from -5 to 70 °C. Electrolyte: TEABF_4 (0.5 mol dm^{-3} in BC and 1 mol dm^{-3} in the other solvents). (a) Nonfluorinated-solvent electrolyte systems and (b) FEC-based electrolyte systems.

充電終止電圧を 2.0 V としたときのコインセルの充放電曲線を図 4 に示す. 静電容量は, FEC (27.0 F g^{-1}) \approx PC-TMC 系 (26.9 F g^{-1}) $>$ PC-EC 系 (26.0 F g^{-1}) $>$ PC (25.5 F g^{-1}) $>$ BC (24.6 F g^{-1}) の順に低下した. 導電率が低いにもかかわらず, PC-TMC 系の静電容量は, PC 系よりも高く, FEC 系に匹敵した. 単純なコンデンサーの静電容量は誘電体の比誘電率に比例し, 厚さに反比例する. 電気二重層内における実効誘電率の値は溶媒内部のものよりも小さく, 誘電飽和のため 1 桁程度であると考えられる. 一方, FEC 系と同様に, 電解質イオンへの TMC による溶媒和は PC よりも弱く, 活性炭細孔の電気二重層内における電解質イオンの最近接距離が小さいと予想される. このため, PC-TMC 系の静電容量が増加したと考えている.

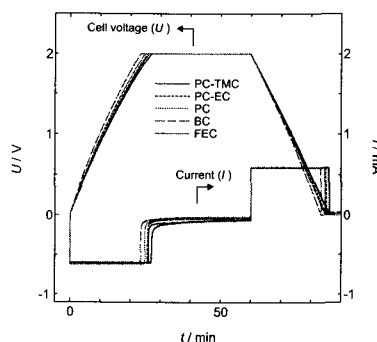


Fig. 4 Charge and discharge characteristics of coin cells at 25 °C. Electrolyte: TEABF_4 (0.5 mol dm^{-3} in BC and 1 mol dm^{-3} in the other solvents). Current density: 72 mA g^{-1}

【まとめ】

環状炭酸エステルの比誘電率は, $\text{FEC} > \text{FEC-EC} > \text{FEC-TMC} > \text{FEC-PC} > \text{PC-TMC} > \text{PC-EC} > \text{PC} > \text{BC}$ の順に低下した. FEC-EC 系, FEC-TMC 系は, どちらも融点が比較的高い組み合わせであるが, -5 °C においても電解液の状態を保ち, 電解質が析出しなかった. 静電容量は, FEC (27.0 F g^{-1}) \approx PC-TMC 系 (26.9 F g^{-1}) $>$ PC-EC 系 (26.0 F g^{-1}) $>$ PC (25.5 F g^{-1}) $>$ BC (24.6 F g^{-1}) の順に低下した. 導電率が低いにもかかわらず, PC-TMC 系の静電容量は, PC 系よりも高く, FEC 系に匹敵した.

参考文献

- 1) N. Nanbu, K. Suzuki, N. Yagi, M. Sugahara, M. Takehara, M. Ue, and Y. Sasaki, *Electrochemistry*, **75**(8), 607 (2007).