

新規フッ素系常温溶融塩の大量合成法の確立と 電気化学システムへの応用

(研究課題番号 13555237)

平成13年度～平成15年度日本学術振興会科学研究費補助金
[基盤研究(B)(2) 展開]
研究成果報告書

平成16年3月

研究代表者 萩原理加

(京都大学大学院エネルギー科学研究科助教授)

新規フッ素系常温溶融塩の大量合成法の確立と
電気化学システムへの応用

(研究課題番号13555237)

平成13～15年度日本学術振興会科学研究費補助金
(基盤研究(B)(2)展開)

研究成果報告書

平成16年3月

研究代表者 萩原理加
(京都大学大学院エネルギー科学研究科助教授)

はじめに

本報告書は平成13～15年度の日本学術振興会科学研究費補助金—基盤研究(B)(2)展開「新規フッ素系常温溶融塩の大量合成法の確立と電気化学システムへの応用」(研究課題番号13555237)一の援助で行われた研究の成果を要約したものである。

常温溶融塩はイオンのみから構成されるイオン性物質のうち、室温またはそれより低い温度領域で液体状態を示す溶融塩である。構成イオンが1価のカチオンと1価のアニオン同士の組み合わせである1-1電解質が大部分であり、カチオンはアンモニウムをはじめとする有機オニウムイオンが多く、アニオンは無機イオンではフッ素を配位子とする BF_4^- や PF_6^- などの錯アニオン、有機イオンではパーフルオロアルキル基を有するトリフラートやアミドイオンなどが現在のところ多く用いられている。これらのイオンを組み合わせ得られる常温溶融塩は不揮発性、不燃性であり、近年合成化学の分野での繰り返し使用が可能な低環境負荷の反応溶媒や触媒、抽出溶媒などへの応用研究が盛んである。もう一方で期待されているのが、水溶液系の電解質よりも高い分解電圧を有する溶融塩としての電解質への応用である。常温溶融塩は、電解質としてイオン濃度はきわめて高いにもかかわらず、使用される温度が低いため一般に粘性率が高く、従って導電率が低くなってしまふのが導電率の高い高温溶融塩系と異なる点であり、欠点である。代表者らはイミダゾリウム系のカチオンに低分子量のフッ化水素酸イオン $(\text{HF})_n\text{F}^-$ イオンを組み合わせることにより従来のイオン性液体より一桁高い導電率($\geq 100 \text{ mScm}^{-1}$)を持つ低粘性の常温溶融塩を開発した。本報告書はこの溶融塩をはじめとする一連の常温溶融塩の合成と構造、物性に関する研究を行い、さらにキャパシタなどの電気化学デバイスの電解質としての応用に関する研究を行った結果をまとめたものである。現在これらの室温溶融塩を出発原料とした新しい室温溶融塩や、ピロリジニウムなどのカチオンを用いた、電気化学窓のより広いフッ素系常温溶融塩の開発も進行中である。

研究組織

研究代表者：萩原理加（京都大学大学院エネルギー科学研究科）

研究分担者：野平俊之（京都大学大学院エネルギー科学研究科）

研究分担者：後藤琢也（京都大学大学院エネルギー科学研究科）

研究分担者：百田邦堯（森田化学工業株式会社精密化学品事業部）

研究経費

平成13年度	9、000千円
平成14年度	3、000千円
平成15年度	1、700千円

研究発表

原著論文

- 1) Syntheses, structures and thermal properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium salts of fluorocomplex anions, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Ryuhei Yoshida, Yasuhiko Ito, Zoran Mazej, Primož Benkič, Boris Žemva, Osamu Tamada, Hideaki Yoshino, Sejiro Matsubara, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2004**, No. 1, 144-149. . . . p. 19
- 2) Halofluorination of alkenes with ionic liquid EMIMF(HF)_{2.3} Hideaki Yoshino, Sejiro Matsubara, Koichiro Oshima, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Yasuhiko Ito, *J. Fluor. Chem.*, **125**, 455-458 (2004). . . . p. 25
- 3) Physicochemical properties of 1,3-dialkylimidazolium fluorohydrogenates room temperature molten salts, Rika Hagiwara, Kazuhiko Matsumoto, Yoji Nakamori, Tetsuya Tsuda, Yasuhiko Ito, Hajime Matsumoto, Kunitaka Momota, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, No. 12, D195 – D199 (2003). . . . p. 29
- 4) Application of low-viscosity ionic liquid to the electrolyte of double-layer capacitors, Makoto Ue, Masayuki Takeda, Akiko Toriumi, Asao Kominato, Rika Hagiwara, Yashiko Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, No. 4, A499-A502 (2003). . . . p. 34
- 5) Structural analysis of 1-ethyl-3-methylimidazolium bifluoride melt, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Tetsuya Tsuda, Yasuhiko Ito, Shinji Kohara, Kentaro Suzuya, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, **199**, 29-33 (2003). . . . p. 38
- 6) The structures of alkylimidazolium fluorohydrogenate molten salts studied by high-energy X-ray diffraction, Rika Hagiwara, Kazuhiko Matsumoto, Tetsuya Tsuda, Yasuhiko Ito, Shinji Kohara, Kentaro Suzuya, Hajime Matsumoto, Yoshinori Miyazaki, *J. Noncryst. Solids*, **312-314**, 414-418 (2002). . . . p. 43
- 7) A highly conductive composite electrolyte consisting of polymer and room temperature molten fluorohydrogenates, Tetsuya Tsuda, Toshiyuki Nohira, Yoji Nakamori, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara and Yasuhiko Ito, *Solid St. Ionics*, **149**, No. 3-4, 295-298 (2002). . . . p. 48

- 8) Room temperature molten fluorometallates: 1-ethyl-3-methylimidazolium hexafluoronioate(V) and hexafluorotantalate(V), Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Yasuhiko Ito, *J. Fluor. Chem.*, **115**, No. 2, 133-135 (2002). ...p.52
- 9) Tris(1-ethyl-3-methylimidazolium) hexachlorolanthanate, Kazuhiko Matsumoto, Tetsuya Tsuda, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, Yasuhiko Ito and Osamu Tamada, *Acta Cryst.* **C58**(3), Part 3, m186-m187 (2002). ...p.56
- 10) HF系アルキルイミダゾリウム室温溶融塩、萩原理加、溶融塩および高温化学、第45巻、No. 1, 7-16 (2002). ...p.58
- 11) Structural characteristics of 1-ethyl-3-methylimidazolium bifluoride: HF- deficient form of a highly conductive room temperature molten salt, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Tsuda, Y. Ito, O. Tamada, *Solid St. Sci.*, **4**, No. 1, 23-26 (2002). ...p.69
- 12) A highly conductive room temperature molten fluoride; EMIF·2.3HF, Rika Hagiwara, Takayuki Hirashige, Tetsuya Tsuda and Yasuhiko Ito, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, D1-D6 (2002). ...p.73

著書

- 1) 溶融塩とクリーンケミストリー、萩原理加、溶融塩の応用—エネルギー・環境技術への応用—、伊藤靖彦編、第11章、アイピーシー、pp.335-354 (2003). ...p.81
- 2) アニオン交換法、萩原理加、イオン性液体、大野弘幸編 シーエムシー出版、第2章 1、pp.4-8(2003). ...p.101

総説、解説

- 1) イオン性液体 — 種類と物性、萩原理加、マテリアル インテグレーション、**16**, No.5, 9-14 (2003). ...p.109
- 2) 非アルミナート系イオン性液体[1]—フルオロアニオンを対イオンとするアルキルイミダゾリウム室温溶融塩—、萩原理加、*Electrochemistry*, **70**, No.2, 130-136 (2002). ...p.116

- 3) 室温溶融塩—電気が流れる新しい液体—、萩原理加、化学、57, No.1, 62-63 (2002).
・・・p.123

国際会議のプロシーディングス

- 1) High energy x-ray diffraction studies of alkylimidazolium fluorohydrogenate room temperature molten salts at SPring-8 high-energy x-ray diffraction beamline BL04B2, S. Kohara, R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Ito, A. Kajinami, K. Suzuya, Proc. of 13th International Symposium on Molten Salts, The Electrochemical Society, 2002-19, pp.1047-1056.p.129
- 2) Alkylimidazolium fluorohydrogenates room temperature molten salts, Rika Hagiwara, Kazuhiko Matsumoto, Yoji Nakamori, Tetsuya Tsuda, Yasuhiko Ito, Hajime Matsumoto, Kunitaka Momota, Proc. of 13th International Symposium on Molten Salts, The Electrochemical Society, 2002-19, pp.1007-1013.p.139
- 3) A highly conductive RTMS; Alkylimidazolium Fluorohydrogenates, Rika Hagiwara, Kazuhiko Matsumoto, Tetsuya, Tsuda, Shinji Kohara, Kentaro Suzuya, Yasuhiko Ito, Proc. of 6th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, Shanghai, Oct. 8-13, 2001, pp. 136-139.p.146

財団等から助成を受けた研究の成果報告書

- 1) 電気自動車電力貯蔵キャパシタ用イオンリキッドの開発、萩原理加、第5回トヨタ先端科学技術研究助成プログラム(2001年4月—2002年3月)成果報告書。p.153
- 2) 常温溶融塩のエネルギー貯蔵デバイスへの展開研究、関西エネルギー・リサイクル科学研究振興財団 第9回(平成12年度)研究助成(平成13年4月—14年3月)成果報告書。p.164

特許

- 1) 電気二重層キャパシタ、萩原理加、伊藤靖彦、宇恵 誠、鳥海明子、公開特許公報、2002、P2002-75797。p.173

記事

1) イオン性液体が実現する電気自動車用高性能キャパシタ、日経サイエンス、2002年10月号、pp.23. …p.181

2) Ionic liquid exhibits high conductivity, Chemical and Engineering News, February 4, 2002, pp.25. …p.182

学会発表

平成13年度

イミダゾリウム-HF系常温溶融塩(4)、津田哲哉、萩原理加、伊藤靖彦、松本一、宮崎吉憲、日本学術振興会フッ素化学155研究委員会第43回研究会、1月25、26日、京都、155-44-A-1.

アルキルイミダゾリウムフッ化物塩の物性と構造、松本一彦、津田哲哉、小原真司、鈴谷賢太郎、萩原理加、伊藤靖彦、電気化学会第68回大会、4月1-3日、神戸、p.195.

Highly conductive alkyimidazolium fluoride-HF room temperature molten salts(RTMS), R. Hagiwara, K. Matsumoto, T. Tsuda, S. Koura, K. Suzuya, H. Matsumoto, Y. Miyazaki, and Y. Ito, 13th European Symposium on Fluorine Chemistry Bordeaux, France July 15-20, 2001, p. B9.

新型室温溶融塩の物性と応用、萩原理加、第1回未来エネルギー研究協会サマースクール講演会、8月8、9日、京都、招待講演、報告書 pp.165-185.

高エネルギーX線回折によるHF系常温溶融塩の構造解析、小原真司、鈴谷賢太郎、松本一彦、津田哲哉、萩原理加、伊藤靖彦、2001年電気化学会秋季大会、p.77.

A Study on the structure and conductivity of room temperature alkyimidazolium hydrofluoride molten salts, Rika Hagiwara, Kazuhiko Matsumoto, Tetsuya Tsuda^a, Yasuhiko Ito, Shinji Kohara, Kentaro Suzuya, Hajime Matsumoto, Yoshinori Miyazaki, 11th International Conference on Liquid and Amorphous Metals, Sept. 9-14, Yokohama, Japan, pp.89.

A highly conductive RTMS; Alkyimidazolium Fluorohydrogenates, Rika Hagiwara, Kazuhiko

Matsumoto, Tetsuya Tsuda, Shinji Kohara, Kentaro Suzuya, Yasuhiko Ito, The 6th International Conference on Molten Salt Chemistry and Technology, Oct. 8-13, 2001, Shanghai, China, pp. 136-139.

HF系室温溶融塩の導電機構に関する考察、松本一彦、津田哲也、萩原理加、小原真司、鈴谷賢太郎、伊藤靖彦、第33回溶融塩化学討論会、11月8、9日、新潟、pp.63-64.

イミダゾリウムフルオライド-HF系室温溶融塩の電気化学特性、中森洋二、松本一彦、津田哲哉、百田邦堯、萩原理加、伊藤靖彦、第33回溶融塩化学討論会、11月8、9日、新潟、pp.65-66.

フッ化物系室温溶融塩の合成と構造解析、松本一彦、津田哲哉、萩原理加、伊藤靖彦、小原真司、鈴谷賢太郎、第25回フッ素化学討論会、11月19、20日、福岡市、pp.24-26.

フッ素系新型室温溶融塩、萩原理加、日本化学会化学電池材料研究会第10回講演会 招待講演、12月21日、東京。

平成14年度

The Structure of Room Temperature Alkylimidazolium Hydrofluoride Molten Salts Studied by High-Energy X-ray diffraction, Shinji Kohara, Rika Hagiwara, Kazuhiko Matsumoto, Yasuhiko Ito, Hajime Matsumoto, Yoshinori Miyazaki, Kentaro Suzuya, 3rd International Conference on Synchrotron Radiation in Materials Science, January 21-24, Shangri-La, Singapore, p. 67.

HF系アルキルイミダゾリウム室温溶融塩(5)、萩原理加、日本学術振興会フッ素化学第155委員会第48回研究会、1月24-25日、京都市、155-48-A-1.

HF系アルキルイミダゾリウム室温溶融塩、萩原理加、第147回溶融塩委員会、1月31日、京田辺市、溶融塩および高温化学、第45巻、No. 1, 7-16 (2002)。

Highly Conductive Alkylimidazolium Fluorohydrogenates Room Temperature Molten Salts, Inorganic Seminar at Jozef Stefan Institute, Slovenia, March 27, Invited Talk.

HF系アルキルイミダゾリウム室温溶融塩の構造と物性、松本一彦、萩原理加、伊藤靖彦、電気化学会第69回大会、4月1-3日、仙台市、p.313

HF系アルキルイミダゾリウム室温溶融塩の物性と電気化学特性、中森洋二、松本一彦、萩原理加、伊藤靖彦、電気化学会第69回大会、4月1-3日、仙台市、p.313

High-energy X-ray diffraction studies of room temperature molten salts at SPring-8 high-energy X-ray diffraction beamline BL04B2, S. Kohara, R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Ito, A. Kajinami and K. Suzuya, , Abstract No. 1416, 201st Meeting of The Electrochemical Society, May 12-17, Philadelphia, USA.

Alkylimidazolium fluorohydrogenates room temperature molten salts, R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Nakamori, T. Tsuda and Y. Ito, Abstract No. 1491, 201st Meeting of The Electrochemical Society, May 12-17, Philadelphia, USA.

Highly conductive room temperature molten salts: *N,N*-dialkylimidazolium fluorohydrogenates, Rika Hagiwara, Kazuhiko Matsumoto, Yoji Nakamori, Tetsuya Tsuda, Yasuhiko Ito, Abstract No. B-2-3, Asian Conference on Electrochemistry 2002, May 22-25, Jeju, Korea, pp.50-51.

Room temperature molten fluorometallates prepared by fluoroacid-base reactions, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara, Yasuhiko Ito, Abstract No. P-2-66, Asian Conference on Electrochemistry 2002, May 22-25, Jeju, Korea, pp.650-651.

Room temperature molten dialkylimidazolium fluorohydrogenates, Rika Hagiwara, Kazuhiko Matsumoto, Yoji Nakamori, Tetsuya Tsuda and Yasuhiko Ito, American Chemical Society, Abstract No. 47, Division of Fluorine Chemistry, 224th ACS National Meeting, August 18-22, Boston, USA, Invited talk.

フルオロ酸塩基反応を用いて合成されたイオン性液体、松本一彦、萩原理加、伊藤靖彦、第26回フッ素化学討論会、11月14、15日、福井市、pp.166-167.

金属フルオロアニオンを含む室温溶融塩、松本一彦、萩原理加、伊藤靖彦、第34回溶融塩化学討論会、11月21、22日、豊橋市、pp.67-68.

HF系アルキルイミダゾリウム室温溶融塩の物性と電気化学特性、中森洋二、松本一彦、萩原理加、伊藤靖彦、第34回溶融塩化学討論会、11月21、22日、豊橋市、pp.69-70.

平成15年度

EMImF \cdot nHF 室温溶融塩($n = 1 \sim 2.3$)の物性、萩原理加、中森洋二、松本一彦、伊藤靖彦、電気化学会創立70周年記念大会、4月1-3日、東京都、p.257.

金属フルオロアニオンを含む室温溶融塩の構造と物性、松本一彦、吉田龍平、萩原理加、伊藤靖彦、電気化学会創立70周年記念大会、4月1-3日、東京都、pp.258.

HF系アルキルイミダゾリウム室温溶融塩のイオン移動特性、片岡弘、齋藤唯理亜、松本一彦、萩原理加、伊藤靖彦、電気化学会創立70周年記念大会、4月1-3日、東京都、pp.268.

Recent progress in chemistry and electrochemistry of ionic liquid fluorohydrogenates, Rika Hagiwara, Kazuhiko Matsumoto, Yoji Nakamori, Ryouhei Yoshida, Shinji Kohara, Yasuhiko Ito, Third French-Japanese Seminar on Fluorine in Inorganic Chemistry and Electrochemistry, April 23-25, Paris, France, pp.58-61.

イオン性液体の現状と展望、萩原理加、化学工業日報社新技術セミナー「驚異の物質イオン性液体とは何か」、招待講演、7月31日、東京都。

イオン性液体の電解質としての性質、萩原理加、日本化学会化学電池材料研究会第12回講演会、招待講演、8月2-4日、諏訪市。

HF系アルキルピロリジニウム室温溶融塩の合成と物性、松本一彦、萩原理加、伊藤靖彦、電気化学会2003年秋季大会、9月11, 12日、札幌市。pp. 218.

Development of some new ionic liquids containing fluoroanions, Rika Hagiwara (Invited talk), The Japan-Korea Joint Seminar on Fluorine Chemistry, The 155th Committee on Fluorine Chemistry, Japan Society for the Promotion of Science, and The Fluorine Chemistry Division in the Korean Society of Industrial and Engineering Chemistry, Nov. 6 and 7, Tokyo.

HF系室温溶融塩を電解質に用いた新規な燃料電池、丹波悠子、松本一彦、野平俊之、萩原理加、伊藤靖彦、第35回溶融塩化学討論会、11月13, 14日、木更津市。pp. 93-94.

新しい電解質、イオン性液体とその応用、萩原理加、21世紀COE「環境調和型エネルギーの研究教育拠点形成」産学連携シンポジウム、11月19日、京都市。講演番号7.

非芳香族複素環式カチオンを用いたHF系室温溶融塩の合成と物性、松本一彦、萩原理加、伊藤靖彦、第27回フッ素化学討論会、11月20, 21日、長野市。pp. 18-19.

イオン性液体とフッ素化学、萩原理加、日本化学会東海支部愛知地区講演会(招待講演)、12月19日、豊田市。

ピロリジニウム、ピペリジニウムカチオンを用いた HF 系室温溶融塩、松本一彦、萩原理加、伊藤靖彦、電気化学会第 71 回大会、平成 16 年 3 月 24-26 日、横浜市。

HF 系室温溶融塩の燃料電池電解質への応用、丹波悠子、松本一彦、野平俊之、萩原理加、伊藤靖彦、電気化学会第 71 回大会、平成 16 年 3 月 24-26 日、横浜市。