

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 26 日現在

機関番号：12701

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K13815

研究課題名(和文) イオン液体を用いたエマルジョン電解液の創製と革新型蓄電池への展開

研究課題名(英文) Mixed Electrolytes Composed of Ionic Liquids and Various Solvents for Next Generation Batteries

研究代表者

獨古 薫 (DOKKO, KAORU)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70438117

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：テトラグライムとLi塩からなる溶媒和イオン液体と様々な溶媒を混合することでエマルジョン電解液の調製を試みた。安定なエマルジョン状態を保つ電解液を調製することはできなかったが、カチオン構造に長鎖アルキル基を有する疎水性のイオン液体と溶媒和イオン液体を混合して電解液を調製した結果、長鎖アルキルが非イオン性ドメインを形成し、非イオン性ドメインとイオン性ドメインがナノレベルで相分離したエマルジョンに近い状態になることが示唆された。この疎水性の電解液は大気下でも水分をほとんど吸収せず、リチウム空気電池に適用すると、相対湿度28%程度の水分存在下でも放電・充電が可能であった。

研究成果の概要(英文)：Solvate ionic liquids consisting of tetraglyme (G4) and Li salts were mixed with various solvents. In the solvate ionic liquids, G4 and Li cation form 1:1 complex cation [Li(G4)]. Hydrophobic ionic liquids, which have long alkyl chains in cation structure, were used as solvents to dissolve the solvate ionic liquids. The solvate structure of [Li(G4)] was kept in the mixed electrolyte owing to the weak interaction between solvate ionic liquid and hydrophobic ionic liquids. The water absorption of the electrolyte was suppressed by the addition of the hydrophobic ionic liquids. The mixed electrolytes composed of solvate ionic liquids and hydrophobic ionic liquids were applied to Li-air batteries. Li-air battery with mixed electrolyte can be operated under the humidified condition of 28% RH (relative humidity).

研究分野：電気化学

キーワード：電池 イオン液体 溶媒和イオン液体 電解質溶液

1. 研究開始当初の背景

イオン液体(常温熔融塩)とは、室温付近で熔融状態の塩であり、難揮発性、難燃性、広い液体温度域などの特長を有している。イオン液体は、室温で溶媒なしで電離してイオン伝導性を示すことから、電気二重層キャパシタ、リチウム系二次電池、ナトリウム系二次電池、色素増感太陽電池、燃料電池などの電気化学デバイスの電解液として適用する研究がこれまで世界的に活発に行われてきた。電池の熱安定性や長期安定性は極めて重要な技術的課題であり、熱安定性に優れたイオン液体は有望な電解液の一つである。また、イオン液体は、熱安定性以外にもユニークな物性を有しており、その特長を生かすことにより、革新的な性能を有する次世代電池を構築できる可能性がある。リチウム-硫黄(Li-S)電池やリチウム-空気(Li-O₂)電池は従来のリチウムイオン二次電池を凌駕する高エネルギー密度を理論的には達成可能であることから、現在、世界的に活発な研究が行われている。しかしながら、有機溶媒にLi塩を溶解させた従来の電解液を用いたLi-S電池やLi-O₂電池では、電池内部で副反応が起こり、充電・放電の効率が低く、寿命も短いといった問題があった。我々の研究グループでは、イオン液体を用いることによりLi-S電池の高効率な充電および放電反応が可能であることを見出した。また、Li-O₂電池の電解液としてもイオン液体が有望である。しかし、イオン液体は、従来の有機電解液と比較して粘度が高く、イオン伝導率が桁ほど低いという弱点を有している。これは電池の内部抵抗の増大を引き起こすため、イオン液体を用いた電池は出入力特性が低いという課題がある。

2. 研究の目的

本研究では、イオン液体の特長を生かしつつ、低粘度で高イオン伝導性の電解液を開発し、次世代電池の電解液として応用することを目的とした。この目的を達成するため、イオン液体と熱安定性に優れた低誘電率な溶媒を混合して乳化させた“エマルジョン電解液”を創製することを発案した。本研究では、低誘電率溶媒とイオン液体からなる安定なエマルジョン電解液を調製する技術を確立し、エマルジョン電解液を用いて高エネルギー密度を有する革新的な次世代電池の実現を目指して研究を進めた。

3. 研究の方法

溶媒和イオン液体(図1)と様々な低誘電率溶媒を混合し、乳化させた電解液を調製することを試みた。溶媒和イオン液体は、Li塩(LiX, X⁻: アニオン)とエーテル系溶媒であるグライム(CH₃-O-(CH₂-CH₂-O)_n-CH₃, 以下では、鎖長nによりグライム分子はGnと略す)から構成され、[Li(Gn)]Xと表記する。溶媒和イオン液体中では、ルイス酸性のLi⁺イオン

がルイス塩基性のグライムに溶媒和された錯カチオン[Li(Gn)]⁺として振る舞い、アニオンX⁻と解離してイオン伝導性を示す。これまでの我々の検討から、溶媒和イオン液体はリチウム系二次電池の電解液として適用可能であることが明らかになっている。本研究では、[Li(G4)][TFSA] (TFSA: (CF₃SO₂)₂N⁻), [Li(G4)][NFSA] (NFSA: (C₄F₉SO₂)₂N⁻)の2種類の溶媒和イオン液体を調製し、溶媒和イオンと様々な溶媒を混合することで電解液を調製して、これらの電解液の基礎物性及び電池適用について検討を行った。

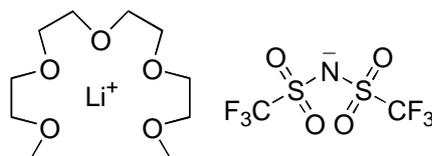


図1 溶媒和イオン液体[Li(G4)][TFSA]

4. 研究成果

溶媒和イオン液体[Li(G4)][TFSA]と様々な溶媒を混合することでエマルジョン電解液の調製を試みた。[Li(G4)][TFSA]は様々な溶媒と相溶するが、ヘキサンやシクロヘキサンなどの誘電率の極めて低い溶媒とは相溶しないことが分かった。また、[Li(G4)][TFSA]とトルエンを混合した場合、[Li(G4)][TFSA]の濃度が1.2 mol/L以上の濃度の時には均一な溶液になるが、1.2 mol/Lよりも低濃度の場合には相分離が起きることが分かった。

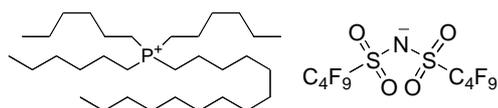


図2 疎水性イオン液体[P₆₆₆₁₄][NFSA]

次に、Tributyldodecylphosphonium カチオン([P₄₄₄₁₂]⁺)や Trihexyltetradecylphosphonium カチオン([P₆₆₆₁₄]⁺)などの長鎖アルキル基を有するカチオンと、[TFSA]や[NFSA]などの疎水性のアニオンからなる疎水性イオン液体(図2)を溶媒として使い、これらを溶媒和イオン液体と混合して電解液を調製した。[P₄₄₄₁₂]⁺や[P₆₆₆₁₄]⁺は、疎水性の長鎖アルキルを有しているため、長鎖アルキルが溶液中で非イオン性ドメインを形成し、ナノレベルではイオン性ドメインと非イオン性ドメインの相分離に近い状態になっていることが計算化学による研究から示唆されている(M. Blesic, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* Vol. 12, pp. 9685-9692 (2010).)。これらの疎水性イオン液体と[Li(G4)][TFSA]を混合すると、目視による観察では均一溶液となった。

図3に[Li(G4)][TFSA]と[P₆₆₆₁₄][TFSA]を混合して調製した電解液のイオン伝導率と粘度を示す。疎水性イオン液体[P₆₆₆₁₄][TFSA]の粘度が高いため、調製した電解液の粘度も高

く、イオン伝導率は室温で $10^{-4} \sim 10^{-3}$ S/cm 程度となった。

表 1 に、溶媒和イオン液体[Li(G4)][TFSA]、[Li(G4)][NFSA]、および[Li(G4)][NFSA]と疎水性イオン液体[P₆₆₆₁₄][NFSA]をモル比 1 : 4 で混合した電解液中における Li⁺イオンおよび G4 分子の自己拡散係数を磁場勾配 NMR により測定した結果を示す。いずれの電解液中においても Li⁺イオンと G4 の拡散係数はほぼ等しいことが分かる。これは、Li⁺イオンと G4 が電解液中において、錯カチオン[Li(G4)]⁺を形成し、この寿命が比較的に長いこと、Li⁺と G4 が一緒に拡散していることを示唆している。また、[Li(G4)][NFSA]と[P₆₆₆₁₄][NFSA]の混合液体中でも Li⁺と G4 の拡散係数はほぼ等しいことから、混合電解液中でも錯カチオン[Li(G4)]⁺の構造は保たれており、液体中では[Li(G4)]⁺はアニオンに囲まれた状態でイオン性ドメインを形成し、非イオン性ドメインとナノレベルでエマルジョンに近い状態になっていると考えられる。

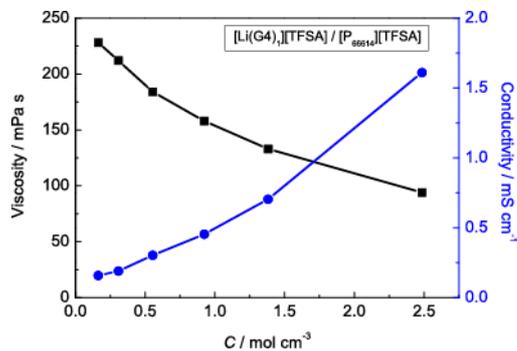


図 3 [Li(G4)][TFSA]と[P₆₆₆₁₄][TFSA]を混合して調製した電解液の粘度及びイオン伝導率 (30)

表 1 電解液中における Li⁺イオンおよび G4 分子の自己拡散係数 (30)

	Diffusion coefficient / 10^{-7} cm ² /s	
	D_{G4}	D_{Li}
[Li(G4)][TFSA]	1.24	1.22
[Li(G4)][NFSA]	0.368	0.368
[Li(G4)][NFSA]: [P ₆₆₆₁₄][NFSA]=1:4	0.270	0.266

調製した電解液の吸湿性について検討を行った結果、溶媒和イオン液体と疎水性イオン液体を混合することにより、電解液への大気中の水分の混入を抑制することが可能であることが分かった。溶媒和イオン液体は、グライム分子、Li⁺イオンともに親水性であるため、吸湿性が高く、大気中で用いると大気中の水分を吸収してしまう。これは、電解液中における電気化学反応に大きな影響を及ぼすと考えられる。[Li(G4)][NFSA]と疎水性の

イオン液体[P₆₆₆₁₄][NFSA]を 1 : 4 のモル比で混合した電解液では、温度 30 °C、相対湿度 90%の大気下であっても水分の吸収量は 1 wt%以下に抑制できることが分かった。

溶媒和イオン液体[Li(G4)][TFSA]および溶媒和イオン液体[Li(G4)][NFSA]と疎水性イオン液体[P₆₆₆₁₄][NFSA]を混合して調製した液体をリチウム空気電池の電解液として適用し、相対湿度 28%の酸素下で放電・充電の試験を行った。リチウム空気電池の充放電試験は、正極側に穴の開いたコイン電池を用い、純酸素を封入した気密性の高いガラス容器で行った。本容器内に各種飽和塩水溶液を入れることで、一定の湿度に調湿した。なお、電流密度を 10 μ A cm⁻²とし、充放電容量を 0.5 mAh となるように規制した。

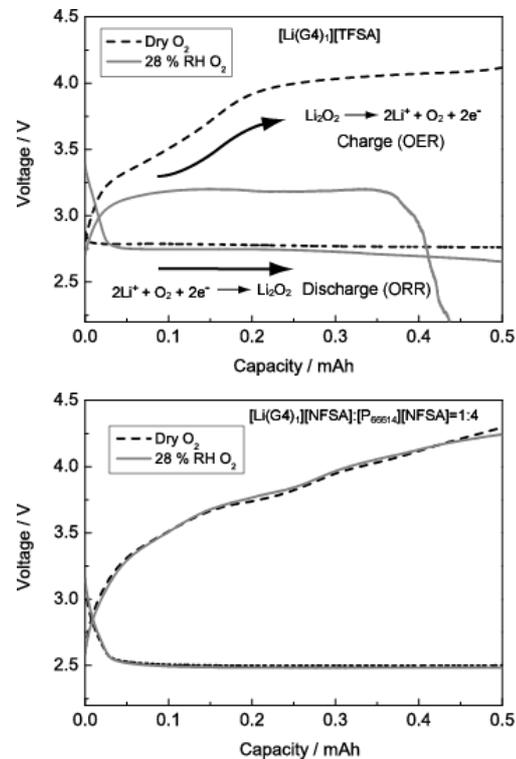


図 4 リチウム空気電池の放電及び充電の試験を行った結果。電池に用いた電解液: [Li(G4)][TFSA](上図)、[Li(G4)][NFSA]と[P₆₆₆₁₄][NFSA]をモル比 1 : 4 で混合した電解液(下図)。

乾燥酸素および相対湿度 28%の酸素下でのリチウム空気電池の充放電試験を行った結果を図 4 に示す。[Li(G4)][TFSA]を電解液に用いると、乾燥雰囲気下では可逆的な充放電反応が起こるが、加湿雰囲気下では、電解液中に混入した水が副反応を引き起こす。[Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた場合に相対湿度 28%の雰囲気下で放電後に充電する過程で電圧が急降下するのは、電解液が水分を吸収し、その水分が負極の Li 金属と反応して LiOH になってしまい、失活したためである(図 4 上図)。よって、[Li(G4)][TFSA]を電解液に用いて場合、相対湿度 28%では電池の放電・充電を繰り返して行うことは不可能であ

った。一方, [Li(G4)][NFSA] と [P66614][NFSA]を混合して疎水化した電解液を用いると, 相対湿度 28%においても, 乾燥雰囲気下とはほぼ同様の充放電挙動を示した。これは, 電解液の水分吸収が抑制されたためである。電解液中の水分量を抑えることにより, 副反応を抑制することができ, 相対湿度 28%でもリチウム空気電池の放電・充電を数回程度繰り返して行うことが可能であった (図 4 下図)。

以上のように, 溶媒和イオン液体と疎水性のイオン液体を混合することで, 疎水性の電解液を調製することが可能であり, この電解液を用いることでリチウム空気電池を大気下で作動させることが可能になった。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

Morgan L. Thomas, Yoshiki Oda, Ryoichi Tatara, Hoi-min Kwon, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe, "Suppression of Water Absorption by Molecular Design of Ionic Liquid Electrolyte for Li-Air Battery", *Advanced Energy Materials*, Vol. 7, 1601753 (2017). 査読有, DOI: 10.1002/aenm.201601753

Zhe Li, Yutaro Kamei, Masakazu Haruta, Toshio Takenaka, Akira Tomita, Takayuki Doi, Shiguo Zhang, Kaoru Dokko, Minoru Inaba, and Masayoshi Watanabe, "Si/Li₂S Battery with Solvate Ionic Liquid Electrolyte", *Electrochemistry*, Vol. 84, pp. 887-890 (2016). 査読有, DOI: 10.5796/electrochemistry.84.887

Shoshi Terada, Hiroko Susa, Seiji Tsuzuki, Toshihiko Mandai, Kazuhide Ueno, Yasuhiro Umabayashi, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Dissociation and Diffusion of Glyme-Sodium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Complexes in Hydrofluoroether-Based Electrolytes for Sodium Batteries", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, pp. 23339-23350 (2016). 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06804

Kazuhide Ueno, Junichi Murai, Kohei Ikeda, Seiji Tsuzuki, Mizuho Tsuchiya, Ryoichi Tatara, Toshihiko Mandai, Yasuhiro Umabayashi, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Li⁺ Solvation and Ionic Transport in Lithium Solvate Ionic Liquids Diluted by Molecular Solvents", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, pp. 15792-15802 (2016). 査読有, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b11642

Toshitada Nakazawa, Ai Ikoma, Ryosuke Kido, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Effects of Compatibility of Polymer Binders with Solvate Ionic Liquid Electrolytes on

Discharge and Charge Reactions of Lithium-Sulfur Batteries", *Journal of Power Sources*, Vol. 307, pp. 746-752 (2016). 査読有,

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.01.045

Shoshi Terada, Toshihiko Mandai, Soma Suzuki, Seiji Tsuzuki, Katsuya Watanabe, Yutaro Kamei, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Thermal and Electrochemical Stability of Tetraglyme-Magnesium

Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Complex: Electric Field Effect of Divalent Cation on Solvate Stability", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 120, pp. 1353-1365 (2016). 査読有,

DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09779

Kohei Ikeda, Shoshi Terada, Toshihiko Mandai, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Lithium-tin Alloy/Sulfur Battery with a Solvate Ionic Liquid Electrolyte", *Electrochemistry*, Vol. 83, pp. 914-917 (2015). 査読有,

DOI: 10.5796/electrochemistry.83.914

[学会発表] (計 20 件)

清田大勝, 安藤歩未, 小畑健造, 川添敬之, 李喆, 松前義治, 獨古薫, 渡邊正義, "溶媒和イオン液体を用いた Li₂S-炭素複合正極特性に及ぼすバインダー効果", 電気化学会第 84 回大会, 2017 年 3 月 25 日 ~ 2017 年 3 月 27 日, 首都大学東京 (東京都八王子市)

Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Solvate Ionic Liquid Electrolytes for Next-Generation Batteries", *International Battery Association (IBA) 2017*, 2017 年 3 月 5 日 ~ 2017 年 3 月 10 日, 奈良春日野国際フォーラム (奈良県奈良市)

Shoshi Terada, Hiroko Susa, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Physicochemical and Electrochemical Properties of Na-Glyme Solvate Ionic Liquids/Hydrofluoroether Mixtures", *International Battery Association (IBA) 2017*, 2017 年 3 月 5 日 ~ 2017 年 3 月 10 日, 奈良春日野国際フォーラム (奈良県奈良市)

須佐紘子, 寺田尚志, 獨古薫, 渡邊正義, "グライム-Na[FSA]錯体の構造解析とナトリウム二次電池への適用", 第 57 回電池討論会, 2016 年 11 月 29 日 ~ 2016 年 12 月 1 日, 幕張メッセ (千葉県千葉市) 仲西梓, 小林祐貴, 權會旻, 多々良涼一, Morgan L. Thomas, 獨古薫, 渡邊正義, "ヨウ素レドックスメディエーターを用いたリチウム空気電池の反応挙動解析", 第 57 回電池討論会, 2016 年 11 月 29 日 ~ 2016 年 12 月 1 日, 幕張メッセ (千葉県千葉市)

トマス モーガン・レスリー, 加藤めぐ

み, 渡辺桂矢, 伊藤彰香, 渡辺健太, 牧野貴至, 金久保光央, 獨古薫, 渡邊正義, "溶媒和イオン液体/CO₂ 混合物におけるリチウムの溶解析出と電池適用", 第 57 回 電池討論会, 2016 年 11 月 29 日 ~ 2016 年 12 月 1 日, 幕張メッセ(千葉県千葉市) 鈴木聡真, 寺田尚志, 獨古薫, 渡邊正義, "溶融グライム-マグネシウム塩錯体の物理化学特性および電気化学特性", 第 48 回 溶融塩討論会, 2016 年 11 月 24 日 ~ 2016 年 11 月 25 日, 新潟大学駅南キャンパス(新潟県新潟市)

渡辺健太, 伊藤彰香, 加藤めぐみ, 多々良涼一, トマス モーガン・レスリー, 獨古薫, 渡邊正義, "イオン液体類似特性を示すリチウム塩高濃度電解液への CO₂ 溶解性と電池適用", 第 48 回 溶融塩討論会, 2016 年 11 月 24 日 ~ 2016 年 11 月 25 日, 新潟大学駅南キャンパス(新潟県新潟市)

Azusa Nakanishi, Yuki Kobayashi, Ryoichi Tatara, Hoi-min Kwon, Morgan L. Thomas, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Contribution of I⁻/I₃⁻ and I₃⁻/I₂ redox couples to charge and discharge reactions of Li-oxygen battery with solvate ionic liquid electrolytes", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2016), October 2-7, 2016, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA Kaoru Dokko, Toshitada Nakazawa, Ai Ikoma, Ryosuke Kido, Yuzo Kitazawa, Kazuhide Ueno, Masayoshi Watanabe, "Compatibility of Polymer Binders with Solvate Ionic Liquid Electrolytes in Lithium-Sulfur Batteries", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2016), October 2-7, 2016, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA

Shoshi Terada, Hiroko Susa, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Physicochemical and Electrochemical Properties of Glyme-Na Salt Molten Complex/Hydrofluoroether Mixtures", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2016), October 2-7, 2016, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA Morgan L. Thomas, Katsuya Watanabe, Megumi Kato, Takashi Makino, Mitsuhiro Kanakubo, Kaoru Dokko, and Masayoshi Watanabe, "Properties and lithium battery applications of solvate ionic liquid/CO₂ binary mixtures", Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRiME2016), October 2-7, 2016, Hawaii Convention Center, Honolulu, Hawaii, USA Shoshi Terada, Hiroko Susa, Soma Suzuki, Yutaro Kamei, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Electrochemical Properties of

Glyme-Based Complex Electrolytes for Na and Mg Batteries", 18th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB 2016), June 19-24, 2016 Hyatt Regency Chicago, USA

權會旻, 多々良涼一, 小田佳樹, 小林祐貴, 仲西 梓, Morgan L. Thomas, 獨古薫, 渡邊正義, Li-O₂ 電池の放電生成物に電解質のアニオンが及ぼす影響, 電気化学会第 83 回大会, 大阪, 2016 年 3 月 31 日 仲西梓, 權會旻, 小林祐貴, 小田佳輝, 多々良涼一, Morgan L. Thomas, 獨古薫, 渡邊正義, 溶媒和イオン液体を電解質とするリチウム空気電池の充電過電圧の低減, 電気化学会第 83 回大会, 大阪, 2016 年 3 月 31 日

權會旻, 小田佳輝, 小林祐貴, 多々良涼一, 上野和英, M. L. THOMAS, 獨古薫, 渡邊正義, 溶媒和イオン液体を電解質とするリチウム空気電池の安定性向上, 第 56 回電池討論会, 名古屋, 2015 年 11 月 11 日

小田佳輝, 小林祐貴, 多々良涼一, 權會旻, Morgan L. Thomas, 上野和英, 獨古薫, 渡邊正義, リチウム空気電池における電解質および隔膜設計による水分ブロックの可能性, 第 56 回電池討論会, 名古屋, 2015 年 11 月 12 日

Yoshiki Oda, Yuki Kobayashi, Ryoichi Tatara, Hoi-min Kwon, Morgan L. Thomas, Kazuhide Ueno, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Suppression of Water Sorption in Solvate Ionic Liquid Electrolyte for Li-Air Battery", 8th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-8), 昆明, 中国 2015 年 8 月 24 日

Yuki Kobayashi, Yoshiki Oda, Ryoichi Tatara, Hoi-min Kwon, Kazuhide Ueno, Morgan L. Thomas, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, "Solvate Ionic Liquid with I⁻/I₃⁻ Anion as Mediator for Li-Air Batteries", 8th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-8), 昆明, 中国, 2015 年 8 月 24 日

Hoi-Min Kwon, Ryoichi Tatara, Kazuhide Ueno, Morgan L. Thomas, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe, Lithium-Air Battery Using Solvate Ionic Liquid as Electrolyte (ポスター), 6th Congress On Ionic Liquid (COIL-6), Jeju, Korea, 2015 年 6 月 18 日

〔図書〕(計 2 件)

獨古薫, 渡邊正義, 他, "イオン液体研究最前線と社会実装(監修: 渡邊正義)", pp. 142-150, シーエムシー出版(2016).

獨古薫, 渡邊正義, 他, "ナトリウムイオン二次電池の開発と最新技術(編集: 岡田重人, 駒場慎一, 山田淳夫)", pp. 134-145, 技術教育出版社(2015).

6 . 研究組織

(1)研究代表者

獨古 薫 (DOKKO, Kaoru)

横浜国立大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70438117

(2)研究分担者

跡部 真人 (ATOBE, Mahito)

横浜国立大学・大学院環境情報研究院・教授

授

研究者番号：90291351