

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2023

課題番号：19H02811

研究課題名（和文）イオン液体を電解質として用いる高温作動型リチウム二次電池

研究課題名（英文）Lithium secondary batteries using ionic liquid electrolyte operable at high temperatures

研究代表者

萩原 理加（Hagiwara, Rika）

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：30237911

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、可燃性がなく、電力貯蔵用の大型二次電池の安全性向上ならびに高温運転での性能向上が期待されるイオン液体電解質を用いたリチウム二次電池に関する研究を行った。イオン液体電解質の特性の検討と組成の最適化、添加塩など改質によるデンドライト生成抑制、また中高温作動により高容量、高出力化を可能にする、希少元素を含まない硫化鉄、フッ化鉄、フッ化マンガンおよびそれらの複合フッ化物、トリルチル型フッ化鉄リチウムなどの正極活物質、炭素、金属リチウム、酸化ニオブなどの負極活物質の充放電特性について検討した。また高電位正極を用いた際のイオン液体電解質のアルミ集電体の腐食抑制効果を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

脱炭素社会実現のための太陽光、風力などの再生可能エネルギー利用のためには、これら低出力のエネルギーを貯蔵し、高出力化して利用するためのエネルギー貯蔵システムが不可欠である。このためには車載用や定置型電力貯蔵用の大型二次電池が大量に必要となる。現状のリチウム二次電池は小型電子機器などの用途で開発されたものを改良して大型化したものであるが、資源的制約、安全性など、脱炭素社会の実現には多くの課題がある。不揮発性、不燃性という特長をもち、中高温で使用できるイオン液体電解質の利用はリチウム二次電池の安全性の向上とともに資源的に豊富な電極材料の使用を可能にし、電池の性能を向上することが期待できる。

研究成果の概要（英文）：We conducted research on lithium secondary batteries using ionic liquid electrolytes which are non-flammable and are expected to improve the safety of large secondary batteries for power storage and improve performance at high temperature operation. We examined the characteristics of ionic liquid electrolytes and optimizing their composition, suppressing dendrite formation through modification such as addition of salt, enabling high capacity and output through medium to high temperature operation. We investigated charge-discharge characteristics of positive electrode active materials such as iron sulfide and iron fluoride, manganese fluoride and their composite fluorides, trirutile lithium iron fluoride that do not contain rare elements, and negative electrode active materials such as carbon, metallic lithium, and niobium oxide. We also clarified the corrosion-inhibiting effect of ionic liquid electrolyte on aluminum current collectors when using high-potential positive electrodes.

研究分野：電気化学

キーワード：イオン液体 リチウム二次電池 電解質

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

脱炭素社会実現のための太陽光、風力などの再生可能エネルギー利用のためには、これらの間歇的で低出力のエネルギーを貯蔵し、高出力化して利用するためのエネルギー変換・貯蔵システムが不可欠である。これらのシステムの実現には、車載用や定置型電力貯蔵用の大型二次電池が大量に必要となるが、現状のリチウムイオン電池は小型電子機器用として開発されたものを改良して大型化したものであり、資源的制約、安全性など、脱炭素社会の実現には多くの課題が残されている。

2. 研究の目的

不揮発性、不燃性という特長をもち、中高温で使用できるイオン液体電解質の利用することによって、リチウム二次電池の安全性の向上とともに資源的に豊富な電極材料の使用を可能にし、電池の性能を向上することによって、再生可能エネルギーの貯蔵、利用を効率化して脱炭素社会の実現に貢献できるデバイスやシステムの構築を可能にする技術や知見を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

イオン液体を合成、組成を調整し、融点、粘性率、導電率、イオン輸率など各種物性を測定した。塩添加を行い、SEI (solid-electrolyte interphase)、CEI(cathode-electrolyte interphase)の生成状態、集電体腐食抑制などへの効果を検討した。正極、負極材料を合成し、二極、三極セルを構成し、充放電試験、出力試験、サイクル特性試験、運転温度依存性などを調べた。充放電に伴う電極材料の構造変化を in-situX 線回折, ex-situX 線回折、X 線光電子分光 (XPS)、X 線吸収分光 (XAFS)、走査型電子顕微鏡観察 (SEM) などで解析し、充放電機構に関する知見を得た。

4. 研究成果

中温域で作動するイオン液体電解質の最適化はリチウムイオン濃度とイオン電導性などのパラメータを考慮して決定した。室温ではほとんど容量を示さない硫化鉄やフッ化鉄についても 90 °C で作動することで高い容量とサイクル特性が確認された。特にトリルチル型フッ化鉄リチウム ($\text{Li}_{0.5}\text{FeF}_3$) 正極では 90 °C において、4.0 V vs. Li⁺/Li にこれまで観測されなかったことのないプラトーが観測され、3.2 V の下限カットオフに対して、89.8 mAh g⁻¹ の可逆容量が得られた。充電容量からは 78% のリチウムイオンが初回充電で引き抜かれていると考えられる。また、下限カットオフを 2.5 V まで下げることで LiF と FeF₂ へのコンバージ

オン反応に対応する新たなプラトーが観測され、 174.5 mAh g^{-1} という大きな可逆容量が得られた。この成果はさらにカチオンディスオーダー型 $\text{Li}_{1.2}\text{MnFe}_{1.2}\text{F}_{6.8}$ 正極の利用に拡張され、充放電反応に伴う電極材料の構造変化の詳細な検討により、コンバージョン反応を含む多様な充放電メカニズムを提案するに至った。

負極材料については、研究期間中で酸化ニオブ(Nb_2O_5)の中温作動による新しい酸化還元挙動を見出した。 Nb_2O_5 はリチウムイオン電池において高速充放電ができる擬似容量性負極材料として知られるが、ナノ化しない限り高速充放電はできず、中温域での充放電挙動は知られていない。90 °C でハーフセル試験を行ったところ、充電によって材料がアモルファスカするとともに、電気化学反応が非常に高速化することから疑似容量が増えることが確認された。このように、結晶性材料としては室温で得られていない挙動が新たに確認された。金属リチウム負極については、有機電解液との比較により、温度にかかわらずイオン液体電解質中でのリチウム金属析出溶解効率が高く、分極も小さいことが確認された。これは負極上で形成される SEI 被膜の安定性によるものであると考えられる。イオン液体電解質中で LiFePO_4 を正極としてリチウム金属負極と組み合わせることで 200 サイクルに渡り安定な充放電が可能であることを確認した。

以上のような成果から、本研究ではイオン液体を用いたリチウム二次電池の高性能化に成功した。また高電位正極を用いた際のイオン液体電解質のアルミ集電体の腐食抑制効果など関連する分野についても明らかになってきており、当該電池のさらなる発展へとつながる成果が得られたといえる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Zhang Shaoning, Hwang Jinkwang, Matsumoto Kazuhiko, Hagiwara Rika	4. 巻 14
2. 論文標題 In Situ Orthorhombic to Amorphous Phase Transition of Nb ₂ O ₅ and Its Temperature Effect on Pseudocapacitive Behavior	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials and Interfaces	6. 最初と最後の頁 19426 ~ 19436
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acсами.2c01550	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Shaoning Zhang, Jinkwang Hwang, Yuta Sato, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara	4. 巻 6
2. 論文標題 Inducing a Conductive Surface Layer on Nb ₂ O ₅ via Argon-Ion Bombardment: Enhanced Electrochemical Performance for Li-Ion Batteries	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2333-2339
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acсам.2c03515	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Yayun Zheng, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara	4. 巻 405
2. 論文標題 Charge-discharge properties and reaction mechanism of cation-disordered rutile-type Li _{1.2} MnFe _{1.2} F _{6.8}	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 139627(9)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2021.139627	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yayun Zheng, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara	4. 巻 5
2. 論文標題 Electrochemical and Structural Behavior of Trirutile-Derived FeF ₃ During Sodiation and Desodiation	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 3137-3145
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.1c03756	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Jinkwang Hwang, Haruki Okada, Ryutaro Haraguchi, Shinya Tawa, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara	4. 巻 453
2. 論文標題 Ionic liquid electrolyte for room to intermediate temperature operating Li metal batteries: Dendrite suppression and improved performance	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Power Sources	6. 最初と最後の頁 227911(1-6)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jpowsour.2020.227911	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 yayun Zheng, Shinya Tawa, Jinkwang Hwang, Yuki Orihara, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara	4. 巻 33
2. 論文標題 Phase Evolution of Trirutile Li _{0.5} FeF ₃ for Lithium-ion Batteries	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 868-880
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.0c03544	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 Shaoning Zhang, Shengan Wu, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Reductive Decomposition Behavior of Less Coordinated Organic Cations on Graphite Electrodes in the Ionic Liquid
3. 学会等名 第64回電池討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shaoning Zhang, Shengan Wu, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Effect of Li Salt Concentrations on Interaction Between Organic Cations and FSA - Anions in Ionic Liquid Electrolytes
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 西垣勇飛, 吳 聖安, 黄 珍光, 松本 一彦, 萩原 理加
2. 発表標題 FSA系イオン液体中におけるリチウム析出溶解挙動にアニオン種が与える影響
3. 学会等名 第13回イオン液体討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 張 劭寧, 吳 聖安, 黄 珍光, 松本 一彦, 萩原 理加
2. 発表標題 Decomposition behavior of unprotected organic cations in ionic liquid electrolytes on graphite negative electrodes
3. 学会等名 第91回電気化学会年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Huazhen Liu, Hiroki Maeda, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Stabilized cycle performance of LiNiO ₂ positive electrode in highly Li-concentrated ionic liquid electrolytes
3. 学会等名 第91回電気化学会年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Shaoning Zhang, Jinkwang Hwang, Yuta Sato, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Ar-ion Bombardment on Nb ₂ O ₅ Introduces Electronically Conductive Surface Layer
3. 学会等名 第23回化学電池材料研究会ミーティング
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shaoning Zhang, Jinkwang Hwang, Yuta Sato, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Introduction of Conductive NbO _x Species on Nb ₂ O ₅ Surface via Ar-Ion Bombardmen
3. 学会等名 第63回電池討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 前田浩希、黄珍光、松本一彦、萩原理加
2. 発表標題 イオン液体電解質中におけるLiNiO ₂ の充放電特性評価
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shaoning Zhang, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Lithium Storage Mechanisms of Niobium Oxides at Intermediate Temperature Using Ionic Liquid Electrolyte
3. 学会等名 第90回電気化学会大会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yayun Zheng, Shinya Tawa, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 lectrochemical behavior of trirutile Li _{0.5} FeF ₃ for a positive electrode material of lithium-ion batteries
3. 学会等名 第22回化学電池材料研究会ミーティング
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yayun Zheng, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Electrochemical properties and behavior of trirutile-derived FeF ₃ as a cathode for sodium batteries
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shaoning Zhang, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Temperature Effect on Pseudocapacitive Response of Nb ₂ O ₅ Utilizing Ionic Liquid Electrolyte
3. 学会等名 第62回電池討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yayun Zheng, Nana Matsumoto, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 The effect of Li[FSA] concentration in an ionic liquid electrolyte on stable cycling of trirutile Li _{0.5} FeF ₃
3. 学会等名 第89回電気化学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shaoning Zhang, Jinkwang Hwang, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Effect of Temperature on Ultrafast Pseudocapacitive Behavior of Nb ₂ O ₅ and Lithium Storage Mechanism
3. 学会等名 第89回電気化学会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yayun Zheng, Shinya Tawa, Jinkwang Hwang, Yuki Orikasa, Kazuhiko Matsumoto, Rika Hagiwara
2. 発表標題 Electrochemical behavior of trirutile $\text{Li}_0.5\text{FeF}_3$ in ionic liquid electrolyte
3. 学会等名 第61回電池討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 黄 珍光、原口 隆太郎、岡田 春輝、田和 慎也、松本 一彦、萩原 理加
2. 発表標題 Ionic Liquid Electrolyte Suppresses Li Dendrite and Enables Li Metal Battery
3. 学会等名 第52回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 原口隆太郎, 黄珍光, 松本一彦, 萩原理加
2. 発表標題 鉄系材料を正極に用いた中低温作動リチウム金属電池の開発
3. 学会等名 第51回溶融塩化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 原口 隆太郎、黄 珍光、松本 一彦、萩原 理加
2. 発表標題 イオン液体を電解液に用いた中低温作動リチウム金属電池の FeS_2 正極の挙動
3. 学会等名 電気化学会第 8 7 回大会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	松本 一彦 (Matsumoto Kazuhiko) (30574016)	京都大学・エネルギー科学研究科・准教授 (14301)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------