

## 自己評価報告書

平成 23 年 4 月 20 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2008～2012

課題番号：20246140

研究課題名(和文) イオン液体を用いた次世代エネルギー変換・貯蔵デバイスの開発

研究課題名(英文) Development of energy conversion and storage devices of the next generation using ionic liquids

研究代表者

萩原理加 (HAGIWAR RIKA)

京都大学・エネルギー科学研究科・教授

研究者番号：30237911

研究分野：物理化学、無機化学、フッ素化学

科研費の分科・細目：

キーワード：イオン液体、燃料電池、キャパシタ、リチウム二次電池、ナトリウム二次電池

## 1. 研究計画の概要

研究代表者らが独自に開発してきたイオン液体を用いて、従来より格段に優れた次世代エネルギー変換・貯蔵デバイスの実現することを目的とし、以下の4つのデバイスに関する研究を進めている。

(1)①フルオロハイドロジェネート系イオン液体の無加湿燃料電池への応用

(1)②フルオロハイドロジェネート系イオン液体のスーパーキャパシタへの応用

(2)①アミド系イオン液体の金属リチウム二次電池への応用

(2)②アミド系イオン液体のナトリウム二次電池への応用

## 2. 研究の進捗状況

(1)①フルオロハイドロジェネート系イオン液体の無加湿燃料電池への応用

従来の EMIm(FH)<sub>n</sub>F 系と比較して酸素還元反応が進行しやすい EMPyr(FH)<sub>n</sub>F 系に注目し、回転リングディスク電極を用いてカソード反応を詳細に検討した。Pt 上での酸素還元に関する活性化支配電流を求め、温度依存性より活性化エネルギーを求めた。また、交換電流密度および反応電子数を見積もることが出来た。以上より、従来のプロトン系電解質と比較して遜色のない性能であることが分かった。

(1)②フルオロハイドロジェネート系イオン液体のスーパーキャパシタへの応用

EMIm(FH)<sub>n</sub>F 系および MOMMPyr(FH)<sub>n</sub>F 系について、サイクル数に対する容量保持率の変化を充電電圧を種々変化させて調べ、EMIm(FH)<sub>n</sub>F 系については 2.1 V、10 サイクルで 99% を達成した。

(2)①アミド系イオン液体の金属リチウム二

次電池への応用

Li/(Li,K,Cs)TFSA/LiFePO<sub>4</sub> 電池の 170°C での作動を検討し、レート特性が優れていることを確認した。Li/(Li,K,Cs)FSA/LiFePO<sub>4</sub> 電池の 40-50°C での良好な充放電挙動を確認した。

(2)②アミド系イオン液体のナトリウム二次電池への応用

二元系(Na,Cs)TFSA を用いて、150°C において Na/ Na,Cs)TFSA /NaCrO<sub>2</sub> 電池が可逆性良く作動することを確認した。

## 3. 現在までの達成度

ほぼ当初の計画どおり研究が進行している。特にアミド系イオン液体を用いた二次電池は今後実用化に向けての研究段階に入ってきた。

## 4. 今後の研究の推進方策

(1)①フルオロハイドロジェネート系イオン液体の無加湿燃料電池への応用

EMPyr(FH)<sub>n</sub>F ならびに DMPyr(FH)<sub>n</sub>F 系について HEMA とのコンポジット電解質膜を作成し、ガス拡散電極との接合による MEA の作成条件を最適化する。

(1)②フルオロハイドロジェネート系イオン液体のスーパーキャパシタへの応用

活性炭電極の表面改質や非炭素電極の導入を検討する。

(2)①アミド系イオン液体の金属リチウム二次電池への応用

より低融点の FSA 系電解質を用いた金属リチウム電池の検討を行う。

(2)②アミド系イオン液体のナトリウム二次電池への応用

より低融点の FSA 系電解質を用いた金属ナトリウム電池の検討を行う。

5. 代表的な研究成果  
(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 23 件)

1. Electrochemical Properties of the Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Difluorophosphate as an Electrolyte for Electric Double-Layer Capacitors, Kazuhiko Matsumoto and Rika Hagiwara, Journal of the Electrochemical Society, **157**(5), A578-A581 (2010). 査読有
2. Effects of the cationic structures of fluorohydrogenate ionic liquid electrolytes on the electric double layer capacitance, Atsushi Senda, Kazuhiko Matsumoto, Toshiyuki Nohira and Rika Hagiwara, Journal of Power Sources, **195**(13), 4414-4417 (2010). 査読有
3. Electrochemical properties of alkali bis(trifluoromethylsulfonyl)amides and their eutectic mixtures, Keigo Kubota, Kenichiro Tamaki, Toshiyuki Nohira, Takuya Goto and Rika Hagiwara, Electrochimica Acta, **55**(3), 1113-1119 (2009). 査読有
4. Novel inorganic ionic liquids possessing low melting temperatures and wide electrochemical windows: Binary mixtures of alkali bis(fluorosulfonyl)amides, Keigo Kubota, Toshiyuki Nohira, Takuya Goto and Rika Hagiwara, Electrochemistry Communications, **10**(12), 1886-1888 (2008). 査読有
5. A rechargeable lithium metal battery operating at intermediate temperatures using molten alkali bis(trifluoromethylsulfonyl) amide mixture as an electrolyte, Atsushi Watarai, Keigo Kubota, Masaki Yamagata, Takuya Goto, Toshiyuki Nohira, Rika Hagiwara, Koichi Ui and Naoaki Kumagai, Journal of Power Sources, **183**(2), 724-729 (2008). 査読有

[学会発表] (計 69 件)

1. アルカリ金属アミド系溶融塩を用いたナトリウム二次電池、福永篤史、野平俊之、萩原理加、酒井将一郎、新田耕司、稲澤信二、電気化学会第 78 回大会、2011 年 3 月 29 日、横浜。
2. フルオロハイドロジェネートイオン液体－高分子複合化膜を用いた無加湿広温域作動燃料電池の開発、徐佳、野平俊之、萩原理加、森永隆志、佐藤貴哉、辻井敬亘、第 51 回電池討論会 講演要旨集 pp. 369、2010 年 11 月 9 日、名古屋。
3. TFSA 3 元系溶融塩を用いたリチウム金属二次電池の電気化学挙動、藤森徹也、後藤琢也、野平俊之、萩原理加、宇井幸一、熊谷直昭、電気化学会第 76 回大会、講演要旨集 pp.372、2010 年 3 月 30 日、京都。

4. フルオロハイドロジェネート系イオン液体を用いた EDLC のサイクル特性、千田篤、松本一彦、野平俊之、萩原理加、第 50 回電池討論会、講演要旨集 pp.286、2009 年 12 月 2 日、京都。

5. Fluorohydrogenate Ionic Liquids-Their Unique Features and New Applications-, Rika Hagiwara, Toshiyuki Nohira, Kazuhiko Matsumoto, Shinji Kohara, 2008 Joint Symposium on Molten Salts, Oct. 22, 2008, Kobe.

[図書] (計 2 件)

1. イオン液体、萩原理加、松本一彦、フッ素化学入門 2010、独立行政法人日本学術振興会・フッ素化学第 155 委員会編、三共出版、5.1、pp.273-280 (2010).
2. アニオン交換法、萩原理加、イオン液体の開発と展望、大野弘幸監修、シーエムシー出版、第 2 章 イオン性液体の合成、第 1 節、pp.4-8 (2008).

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

1. 名称：溶融塩電池  
発明者：新田耕司、稲澤信二、真嶋正利、山口 篤、酒井将一郎、福永篤志、萩原理加、野平俊之、松本一彦  
権利者：京都大学、住友電気化学工業株式会社  
種類：特許  
番号：特願 2010-267261  
出願年月日：2010 年 11 月 30 日  
国内外の別：国内
2. 名称：電池およびエネルギーシステム  
発明者：福永篤志、稲澤信二、真嶋正利、新田耕司、酒井将一郎、萩原理加、野平俊之、石橋達也  
権利者：京都大学、住友電気化学工業株式会社  
種類：特許  
番号：特願 2009-222854  
出願年月日：2009 年 9 月 28 日  
国内外の別：国内
3. 名称：第 4 級アンモニウム塩  
発明者：萩原理加、野平俊之、松本一彦、千田 篤、徳丸祥久、志摩 博昭、引田 章二、狩野 巖太郎、阿部由伸、鍋島亮浩、中川泰治、児玉和博、上谷昌稔、植野 真布夕、岡 昭範  
権利者：大塚化学株式会社  
種類：特許  
番号：特願 2008-283501、特開 2010-111597  
出願年月日：2008 年 11 月 4 日  
国内外の別：国内