#### 研究成果報告書 科学研究費助成事業

今和 6 年 6 月 2 8 日現在

機関番号: 11201

研究種目: 基盤研究(C)(一般)

研究期間: 2021~2023

課題番号: 21K05253

研究課題名(和文)室温イオン液体を用いたリチウム・空気二次電池の空気極における放充電反応の機能解明

研究課題名(英文)Elucidation of the function of discharge / charge reaction at the air electrode of lithium-air secondary battery using room-temperature ionic liquids

#### 研究代表者

宇井 幸一(Ui, Koichi)

岩手大学・理工学部・准教授

研究者番号:60360161

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文): リチウム - 空気二次電池 (LAB) の問題である短い寿命 (サイクル特性)を解決するため、電解質に難揮発性の室温イオン液体 (ILs)を選択して、そのイオン種の構造と空気極の界面との関係を明らかにすることを目的とした。現行の有機溶媒系電解質では電解質/空気極界面の界面抵抗が高いため、放充電を繰り返すと放電容量が急激に低下したのに対し、ILs系電解質ではカチオン種により界面抵抗が低いものがあり、特に、環式脂肪族カチオンを含むILs系では、サイクル特性が良好であった。以上より、電解質に環式脂肪族系ILsを用いることで、LABはより安定な放充電反応を示し、サイクル特性向上の 可能性が示唆された。

研究成果の学術的意義や社会的意義リチウム - 空気二次電池 (LAB)のエネルギー密度はリチウムイオン電池を大きく上回るので、次世代二次電池として期待されているが、未だに実用化されていないのは寿命(サイクル特性)が短いためである。これまでLABでは、空気極に用いる炭素基材の材質や構造に関する研究が多かったが、本研究課題ではこれを解決するため、電解質に着目して、室温イオン液体(ILs)を検討した。その結果、環式脂肪族カチオンを含むILs電解質の場合、電解質/空気極の界面抵抗が低く、LABのサイクル特性が改善した。これらの相関性は電気化学の研究と場合が表現を発音される。 して学術的意義があり、この成果がLABの実用化の一助となれば社会的意義があると考えられる。

研究成果の概要(英文): In order to solve the problem of short life (cycle performance) of lithium-air secondary battery (LAB), room-temperature ionic liquids (ILs) with low volatility were selected as the electrolyte, and the relation between the structure of the ionic species and the interface of the air-electrode was clarified. Whereas the conventional organic solvent electrolyte had a high interfacial resistance at the electrolyte/air-electrode interface, resulting in a rapid decrease in discharge capacity when charging and discharging were repeated, the ILs electrolytes had low interfacial resistance depending on the cation species, and the ILs electrolyte containing

cyclic aliphatic cations had particularly good cycle performance.

Based on these results, it was suggested that the use of cyclic aliphatic ILs as an electrolyte would improve the cycle performance of LAB by showing more stable charge-discharge reaction.

研究分野: 電気化学

キーワード: リチウム - 空気二次電池 ンピーダンス 電解質 イオン液体 空気極 ケッチェンブラック 界面挙動 電気化学イ

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等に ついては、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

#### 1.研究開始当初の背景

エネルギー利用に伴う環境負荷を低減し、持続可能な社会を実現する上で、蓄電システムの構築は必要不可欠である。近年、再生可能エネルギーの有効利用や電気自動車 (EV)の本格普及へ向けて、リチウムイオン電池 (LIB)の研究開発が進められている一方で、さらなる高エネルギー密度を有するポスト LIB の可能性が探索されている。その中でも、金属 (Li, Mg, AI, Zn など)-空気電池が有望とされており、現在、精力的に研究開発されている。特に、注目されているのがリチウム - 空気二次電池 (LAB) であり、負極と正極の組合せの中で、リチウム (Li)と酸素  $(O_2)$  は最も高いエネルギー密度  $(3400 \text{ Wh } (\text{kg-Li}_2O_2)^{-1})$  を達成できる。そのため、LIB  $(360 \text{ Wh } \text{kg}^{-1})$  に代わり、LAB は高エネルギー密度の次世代二次電池として期待されている。

1996 年、Abraham らは選移金属を触媒とした LAB では、充電が可能であることを示し、二次電池としての可能性を明らかにした。その後、Bruce らはプロピレンカーボネート (PC) に Li PF6 を溶解した電解質と、カーボン基材と二酸化マンガン (MnO2) 触媒から成る空気極を用いた LAB では、充放電が可能であることを示した  $^{11}$ 。 さらに、Mizuno らは PC に lithium bis(trifluoromethy Isul fony I) amide (Li-TFSA) を溶解した電解質と、ケッチエンブラック (KB) 基材と MnO2 触媒とから成る空気極を用いて、100 サイクル目に 1 サイクル目の約 60%の容量を維持できることを報告した  $^{21}$ 。これらの国内外の報告から、高エネルギー密度二次電池として LAB の実現が期待されるようになった。

しかし、LAB では放電によって空気極(正極)上に、主生成物の酸化リチウム( $\text{Li}_2\text{O}_2$ )のみならず、副生成物( $\text{Li}_2\text{CO}_3$  など)も生成してしまう。放充電によるサイクルを繰り返すと、この固体生成物(析出物)が蓄積(目詰まり)し、正極と空気の接触が遮断され、放充電が困難となり、十分な寿命(サイクル特性もしくは放充電特性)が得られなくなる。また、負極に金属 Li を使用するため、電解質には上述のような非水系溶媒が選択される。LAB の研究では、従来の LIB の電解質に使用されているカーボネート系の非水系溶媒が多数報告されている。しかし、カーボネート系溶媒を使用した LAB では、ある程度のサイクル特性を示すが、溶媒が中間体である過酸化物イオン  $\text{O}_2$  と反応して、徐々に分解されていく。また、熱安定性が不十分など、従来の LIB 用電解質の問題がそのまま残る。また、電池内に空気を取り込んで作動する LAB では、非水系溶媒が水分に弱いなど、LIB 用電解質とは別な問題を生じる。そのため、カーボネート系溶媒は LAB 用電解質として限界があり、適切な溶媒として、エーテル系溶媒やイオン液体が注目されるようになった。

"イオン液体(ILs)"は液体で存在する塩であり、通常融点が100 以下のものを指す。特に、室温、常圧で液体として存在するものが"室温イオン液体"と呼ばれ、LIB 用電解質への適用も試されている。電解質にILs を使用することの利点の一つはデンドライト(樹枝状)析出の抑制効果である。負極に金属を用いた電池では、充電すると金属がデンドライト状に析出し、いずれは成長したデンドライトが正極と接触して短絡する。このような問題があるため、高エネルギー密度の電池を設計できるにもかかわらず、二次電池の負極に金属は使用されていない。デンドライト析出を抑制するための研究が多数行われているが、その中で、Howlett らの研究が注目されている。彼らは電解質に( $(CF_3SO_2)_2N^-$ イオン(TFSA $^-$ イオン)をベースとする N-methyl-N-propyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide( $Py_{13}$ -TFSA)を用いると、Li のデンドライト析出を抑制でき、良好なサイクル特性が得られることを報告した $^{3}$ 。また、ILs は酸化に対して強く、難揮発性・難燃性であり、沸点が高いという性質を有し、溶媒を含まず液体状態であるため、LAB の電解質に適していると考えられる。

研究代表者は長年、室温 ILs の研究に携わり、現在でも二次電池用電解質として応用するための基礎・応用研究を行ってきた。これまで、TFSA イオンをベースとする室温 ILs 電解質中における LIB 向けの天然黒鉛負極およびシリコン負極の放充電反応に関する一連の研究を行ってきた。その結果、初回充電時にアニオン種(TFSA イオン)が天然黒鉛負極の表面で還元分解し、アニオン由来の析出物が生成することを報告した  $^{4,5}$ 0。この知見を発展させて、研究代表者は2016 年、TFSA イオンをベースとした室温 ILs 電解質と、KB 基材から成る空気極を用いた LAB を試作して、空気電池として作動することを報告した  $^{6}$ 0。有機溶媒系のエーテル系溶媒電解質と比較して、放充電時の過電圧は大きいが、初期放電容量は同程度の  $^{6}$ 00 mAh( $^{6}$ 0-carbon)  $^{1}$ 0 を示した  $^{6}$ 0。さらに、その後の評価で、放電容量を  $^{2}$ 200 mAh( $^{2}$ 2-carbon)  $^{1}$ 1 に制御すると、エーテル系溶媒電解質ではほぼ  $^{6}$ 0 サイクル目で電池作動が止まったのに対して、室温 ILs 系では  $^{1}$ 00 サイクル目まで到達することを見いだした  $^{7}$ 0。

## 2.研究の目的

本研究の目的は、LABの空気極の表面の析出物の状態・成分とその生成機構を解明することで、室温 ILs の構造と空気極の寿命との関係を明らかにし、さらには高性能化を達成することである。未解明な部分の多い室温 ILs 電解質 / 空気極の界面制御を設計できれば、学術的分野のみならず、LABの長寿命化による実用化の見通しも得られるため、今後、飛躍的な需要が見込まれる平準化用もしくは EV 用バッテリーへの応用など、産業界にも大きく貢献できると考えた。

### 3. 研究の方法

電解質は LAB の放充電特性に影響を及ぼす重要な因子の一つである。現在、LAB の研究に広く用いられている有機溶媒はテトラエチレングリコールジメチルエーテル(テトラグライム, G4)である。溶媒に G4 を用いて、Li 塩の種類と O2 ガスが Li の析出・溶解に及ぼす影響が検討された <sup>8)</sup>。しかし、電池特性が不十分なものが多いため、電解質のさらなる基礎研究が行われている。近年、アミド系電解質が良好なサイクル特性を示すことが報告された <sup>9)</sup>。

一方、難揮発性の ILs はカチオン種とアニオン種の組み合わせによって、種々の物性を示すことが魅力の一つである。図 1 に ILs 系電解質のアミド系アニオンと脂肪族カチオンの構造式

TFSA-(FW: 263.1) FSA-(FW: 191.1)

$$H_3C$$
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $H_3C$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 
 $CH_3$ 

Py<sub>13</sub>+(FW: 128.2) DEME+(FW: 146.3)

図1 アニオンと脂肪族カチオンの構造式.

を示す。カチオン種の構造変化、特に官能基の導入は物理的及び電気化学的性質に種々の変化をもたらす。例えば、アルキル環の側鎖にエーテルを導入することで、イオン伝導性が改善されることが報告されてきた <sup>10)</sup>。また、TFSA<sup>-</sup>アニオンおよび bis(fluorosul fonyl)amide (FSA) アニオンの電荷分布は非局在化する。ゆえに、低粘性率の ILs の形成を容易にするため、カウンターアニオンとしてよく用いられている <sup>11)</sup>。

Li 塩に lithium bis(trifuluoromethanesulfonyl)amide(Li-TFSA)、アニオンに TFSA-アニオンを用いた ILs のカチオン種の構造が LAB の放充電特性に及ぼす影響が報告されている。N-buthyl-N-propylpyrrolidinium( $Py_{14}$ )-TFSA と比べて、N-methyl-N-propylpyrrolidinium( $Py_{13}$ )-TFSA を電解質に用いた LABs の放充電効率およびサイクル特性は良好であった 12)。これは  $Py_{13}$ +カチオンの側鎖のアルキル鎖長が短いので、イオン伝導率が高いためである。環式の N-methyl-N-propylpiperidinium( $PP_{13}$ )-TFSA と比べて、エーテルが導入された非環式の N, N-diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl)ammonium(DEME)-TFSA を電解質に用いた LAB の初回放充電特性は良好であった 13)。これは  $PP_{13}$ +カチオンのアルキル環のサイズが大きく、式量が比較的大きいためである。また、DEME-TFSA を電解質に用いた LAB では放充電容量 100 mAh  $cm^{-2}$ の制限下で 8 サイクルの放充電サイクルが可能であった 14)。

そこで本研究では、TFSA・アニオンを含む ILs 系電解質として、環式脂肪族カチオンには N-methyl-N-propylpyrrolidinium (Py<sub>13</sub>)-TFSA、非環式脂肪族カチオンには N, N-Diethyl-N-methyl-N-(2-methoxyethyl) ammonium (DEME)-TFSA を選択した。なお、前記 ILs にリチウム塩として、Li-TFSA を 1 mol dm<sup>-3</sup>溶解させた。また、FSA・アニオンを含む ILs 系電解質として、カチオンには脂肪族カチオンもしくは芳香族カチオンから成る ILs に、リチウム塩として、lithium bis(fulorosulfonyl)amide(Li-FSA)を 1 mol dm<sup>-3</sup>溶解させた。比較として有機溶媒系電解質に 1 mol dm<sup>-3</sup> Li-TFSA / tetraethylene glycol dimethyl ether (G4系)を用いた。

電解質の密度、粘性率の測定には SVM10 3001 (Anton Paar 製)を用いた。電気伝導率の測定には CON 11 & CON 110 (OAKION 製)を用いた。物性を Ar 雰囲気下、298 K で測定した。

炭素基材である KB もしくは多層カーボンナノチューブ(MWCNTs)とバインダーであるポリフッ化ビニリデン(PVdF)を混合比率 90 : 10 で混練したものを、カーボンペーパーに塗布後、80で一晩減圧乾燥し、空気極とした。負極に金属リチウム箔、セパレーターに Whatman glass filter GF / A を用いて、CR2032 コインタイプセルを作製した。

電気化学的測定には、定電流放充電試験、電気化学インピーダンス(EIS)測定を用いた。定電流放充電試験後の空気極の表面観察には、極低加速電圧走査電子顕微鏡(ULV-SEM)を用いた。

### 4.研究成果

研究目的を達成するため、以下の3つの項目を実施した。

(1) 環式および非環式 ILs 系電解質の物性と LABs のサイクル特性および界面抵抗との関係

表 1 に 298K における各電解質の物性を示す。ILs 系の粘性率は有機溶媒系より高く、これは 先行結果と同等の傾向であった。特に、Py<sub>13</sub> 系の粘性率と比べて、DEME 系は高かった。これは DEME\*カチオンのカチオン中心からエーテル酸素までの距離が離れているため、カチオンの構造 柔軟性が失われたためである。これにより、カチオンの自由体積が少なくなり、粘性率は増加す る <sup>15)</sup>。一方で、Py<sub>13</sub> 系の電気伝導率は有機溶媒系とほぼ同じ値であったが、DEME 系は低かった。

電解質	密度 g cm <sup>-3</sup>	粘性率 mPa s	電気伝導率 mS cm <sup>-1</sup>
Li-TFSA/G4(比較)	0.94	10.4	1.18
Li-TFSA/Py <sub>13</sub> -TFSA	1.31	64.4	1.38
Li-TFSA/DEME-TFSA	1.34	239.4	0.68

表 1. 298K における各電解質の物性値

図 2 に 298 K での様々な電解質を用いた LABs の初回放充電曲線を示す。図中の点線 は LABs の理論電圧である 2.96 V を示す 16)。 理論電圧を境として、充電電圧との差を充電 過電圧、放電電圧との差を放電過電圧とし、 その合計を LABs の過電圧と定義した 16-18)。 DEME 系の充電容量が 200 mAh (g-carbon) 1 に到達しなかったので、容量 100 mAh (gcarbon) <sup>-1</sup>で過電圧を比較した。DEME 系の充 電容量は約 127 mAh (g-carbon) 1を示した が、それ以外はほぼ 200 mAh (g-carbon)<sup>-</sup> を示した。G4 系、Py13 系、および DEME 系の 初回放充電効率は、それぞれ99.9%、99.4%、 および64.5%であった。充電容量100 mAh (gcarbon) <sup>-1</sup> での Py<sub>13</sub> 系、G4 系、および DEME 系の放電過電圧は、それぞれ 0.29 V、0.52 V、および 0.88 V で、Py<sub>13</sub> 系、G4 系、および DEME 系の順に大きくなった。

有機溶媒系の過電圧と比べて、DEME 系の過電圧は大きく、 $Py_{13}$  系は小さかった。DEME 系の電気伝導率が低いため、セルの内部抵抗が高くなり、過電圧が大きくなったと考えられた。これは、後述のインピーダンススペクトルのナイキストプロットにおいて、中低周波領域からの DEME 系の半円が  $Py_{13}$  系より大きいという結果と一致する。これは、空気極への残存放電生成物と副生成物による  $0_2$  拡 散経路の閉塞により、電極反応に必要な  $0_2$  の供給が阻害されるためである。

図 3 に ILs 系電解質に 1 mol dm  $^3$  Py<sub>13</sub> 系、1 mol dm  $^3$  DEME 系を、比較として有機溶媒系電解質に 1 mol dm  $^3$  G4 系を用い、 $100 \text{ サイクルまでの LABs の放電容量のサイクル特性を示す。G4 系では 53 サイクル目から放電容量が急激に低下したのに対し、ILs 系はいずれも G4 系と比べて良好なサイクル特性を示した。特に、DEME 系が <math>74 \text{ サイクル目に放電容量が急激に低下したのに対し、Py<sub>13</sub> 系は <math>100 \text{ サイクルまで約 } 200 \text{mAh } (g\text{-carbon})^{-1}$  を維持していた。

LABs の放充電特性は放電生成物の生成  $^{18)}$  および堆積状態  $^{19)}$  の影響を受ける。TFSA  $^{-}$  アニオンを含む ILs 系の場合、TFSA  $^{-}$  アニオン の還元分解が発生し、 $^{-}$  SO $_2$ CF $_3$  種の生成が支配的であることが報告されている  $^{20)}$ 。ゆえに、Li 負極表面のみならず、空気極にも放電時、すなわち、還元分解時に $^{-}$  SO $_2$ CF $_3$  種を含む副生成物が生成する可能性がある。

空気極上への生成物の堆積による放充電特性への影響を検証するため、EIS を用いて、LABsの298 Kにおける1サイクル目の充電後のインピーダンススペクトルのナイキストプロットを解析した。図4に各電解質を用いた場合のリーダンススペクトルのナイキストプロのリーダンススペクトルのナイキストプロのリーダンススペクトルのナイキストプロのリーダンススペクトルのサイキストプロのリーが、低周波数領域で45°前後の直接数領域で45°前後の直接数領域で45°前後の直接数領域で45°前後の直接をでは、Li 負極表面および空気極表面での高周波数では、Li 負極表面および空気極表面で高周波数では、Li 負極表面および空気極表面で高周波数では、Li 負極表面および空気極表面での高周波数領域は空気極の界面抵抗を示すと考えらいる。Py<sub>13</sub>系では中周波数領域の半円が最も小さ

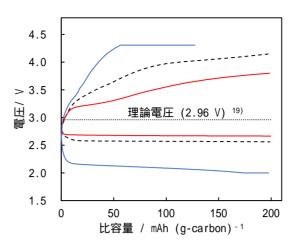


図2 298 K における種々の電解質による LABs の初回放充電曲線; 電流密度: 50 µ A cm<sup>-2</sup>; 電圧範囲: 2.0-4.3 V; 制限容量: 200 mAh (g-carbon)<sup>-1</sup>; 活物質量(KB): 0.5 mg cm<sup>-2</sup>. (赤: Py<sub>13</sub>系,青: DEME 系,黒: G4 系)

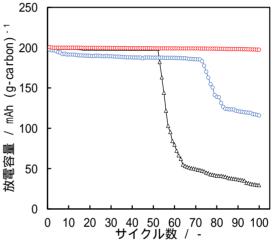


図3 298 K における種々の電解質による LABs の放電容量に対するサイクル性能の依存性;電流密度:  $50 \mu A \text{ cm}^{-2}$ ; 電圧範囲: 2.0-4.3 V; 制限容量:  $200 \text{ mAh (g-carbon)}^{-1}$ ; 活物質量(KB):  $0.5 \text{ mg cm}^{-2}$ .

(赤: Py₁3 系, 青: DEME 系, 黒: G4 系)

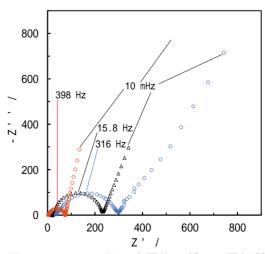


図 4 298 K での初回充電後の種々の電解質によるLABs のインピーダンススペクトルのナイキストプロット; 周波数範囲: 100 kHz-10 mHz; 振幅: ± 10 mV.

(赤: Py<sub>13</sub>系, 青: DEME 系, 黒: G4 系)

いことから、1 サイクル目の充電後の界面抵抗が最も低いことが分かる。一方、DEME 系の低周波数領域の拡散抵抗は高かった。これは DEME 系の粘性率が高いことと相関性があり、 $Li^+$ および  $O_2$  の拡散が遅くなったと考えられる。以上のように、ILs 系では LABs の界面抵抗および放充電特性に高い一致が観測された。

 $Py_{13}$ 系の酸素溶解度(1.31 mg L  $^{-1}$ )は G4 系(8.40 mg L  $^{-1}$ )より低い  $^{12}$ 。 さらに、ピロリジニウムカチオンを含む IL は反応中間体  $0_2$  には比較的安定であるため  $^{21}$ 、 $Py_{13}$  系の初回充電後の界面抵抗が最も低かったことと関連付けると、 $Py_{13}$  系では、TFSA アニオンの分解が比較的抑制され、放充電反応が安定であったと考えられる。以上より、ILs 系では、カチオン種の種類によってサイクル特性に差異を生じ、 $Py_{13}$  系のサイクル特性が最も良好であることが明らかとなった。(2) FSA アニオンを有する ILs 系電解質の電気化学的特性

TFSA アニオンから成る ILs と比べ、低粘性率を示す FSA アニオンから成る ILs に展開して、比較として、G4 に Li-FSA を溶解した有機溶媒系電解質(G4 系)を用いて、電解質の種類(ILs、有機溶媒)が LABs の電気化学的特性と空気極の界面挙動に及ぼす影響を検討した。カチオン種が芳香族(芳香族系)と脂肪族(脂肪族系)の ILs 系電解質を用いた LABs の制限容量 200mAh (g-carbon) つ初回放充電曲線を得たところ、芳香族系の初回放充電効率は 89.4%で、脂肪族系は87.5%であった。いずれの FSA アニオンから成る ILs 系電解質においても、Li-FSA を塩に用いた場合、放充電反応を示すことが確認できた。Li-FSA/G4(比較)と ILs 系電解質の芳香族系、脂肪族系を用いた LABs のサイクル特性の関係を評価した結果、G4 系では 43 サイクル目から放電容量が減少したのに対し、ILs 系では 5-10 サイクル後に放電容量が低下したが、その後 60 サイクル以上の安定した放電容量を示した。

ULV-SEM-EDS 像による初回充電後の空気極表面の元素分析より、ILs 系に比べ、G4 系ではより多く生成物が堆積していると考えられる。これより、電解質の物性にかかわらず、G4 系では放電生成物が堆積もしくは残留することで空気極表面が閉塞され、放電容量が急激に低下したと考えられる。以上より、FSA-アニオンを含む ILs 系電解質を用いることで、初期サイクルで放電容量は減少したが、サイクル特性が向上することが明らかとなった。

(3) 多層カーボンナノチューブを含む空気極を用いた LABs の電気化学的特性

有機溶媒系電解質の代替として ILs 系電解質が適切であることが明らかとなったため、空気極に化学的安定性に優れる多層カーボンナノチュープ(MWCNTs)  $^{22}$ 、電解質に脂肪族カチオンと TFSA アニオンから成る ILs 系電解質を、比較として G4 系を用いた LABs を作製し、放充電反応を解析した。定電流放充電試験より得られたサイクル特性(容量制限: 200 mAh (g-carbon)  $^{-1}$ )を評価した結果、G4 系では 40 サイクル程度で放電容量が減少したのに対し、ILs 系では 60 サイクル以上安定した放電容量を示した。

以上より、G4 系の方が残留物の蓄積のため空気極表面がより多く閉塞されたと考えられる。ここで、この結果を考察するため、初回放充電曲線の形状と比較した。ILs 系と比べ、G4 系の放電時過電圧が僅かに小さかった。これは G4 系の方が低粘性率、高電気伝導率のためと考えられる。しかし、充電時過電圧は ILs 系の方が僅かに小さかった。これらより、電解質の物性にかかわらず、G4 系では、放電生成物が堆積もしくは残留することで、空気極表面が閉塞されることで放電容量が急激に低下すると考えられる。以上より、電解質に ILs 系を用いることで、より安定な放充電反応を示し、サイクル特性向上の可能性が示唆された。

- < 引用文献 >
- 1) T. Ogasawara, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 1390 (2006).
- 2) F. MIZUNO, et al., *Electrochemistry*, **78**, 403 (2010).
- 3) P. C. Howlett, et al., Electrochem. Solid-State Lett., 7, A97 (2004).
- 4) K. Ui, et al, ECS Trans., 62 (1), 273 (2014).
- 5) J. Towada, et al., J. Power Sources, 275, 50 (2015).
- 6) K. Ui, et al, 平成 28 年度化学系学協会東北大会, 2016 年 9 月発表.
- 7) K. Ui, et al, AEIS2017, 2017年12月発表.
- 8) M. Saito, et al., J. Electrochem. Soc, 164, 2872 (2017).
- 9) K. Nishioka, et al., Angew. Chem. Int. Ed., 134, e202112769 (2022).
- 10) Z. J. Chen, et al., RSC. Adv., 2, 10564 (2012).
- 11) G. Wang, et al., RSC Adv., 6, 71489 (2016).
- 12) Y. Li, et al, *J. Power. Souces*, **329**, 207 (2016).
- 13) H. Nakamoto, et al., *J. Power. Souces*, **243**, 19 (2013).
- 14) U. Ulissi, et al., Chem. Eur. J., 24, 3178 (2018).
- 15) A. R. Neale, et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 11251 (2016).
- 16) P. Xu, et al., J. Electroanal. Chem., 842, 98 (2019).
- 17) Z. Wu, et al., Chem. Socl. Rev., 51, 8045 (2022).
- 18) Y. Liu, et al., Mater. Chem. Front., 1, 2495 (2017).
- 19) X. Xin, et al., ACS Appl. Mater. Interfaces., 9, 25976 (2017).
- 20) S. Xiong, et al., J. Power Sources, 252, 150 (2014).
- 21) F. Mizuno, et al., J. Power Sources, 228, 47 (2013).
- 22) C. Luo, et al., *Electrochim. Acta.*, **282**, 56 (2018).

#### 5 . 主な発表論文等

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

【粧誌冊又】 計1件(つら直読刊冊又 1件/つら国際共者 0件/つらオーノファクセス 1件)	
1.著者名 UI Koichi、NAKAMURA Sota、SATO Yushi、TAKEGUCHI Tatsuya、ITAGAKI Masayuki	4.巻 92
2 . 論文標題 Electrochemical Characteristics of Lithium-Air Secondary Battery Using Amide-Based Ionic Liquids	5 . 発行年 2024年
3.雑誌名 Electrochemistry	6.最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI(デジタルオブジェクト識別子) 10.5796/electrochemistry.24-69015	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

### 〔学会発表〕 計15件(うち招待講演 1件/うち国際学会 4件)

# 1.発表者名

宇井幸一,上村俊成,竹口竜弥

## 2 . 発表標題

空気極の炭素材料がリチウム - 空気二次電池のサイクル特性に及ぼす影響.

#### 3 . 学会等名

化学工学会第52回秋季大会

#### 4 . 発表年

2021年

#### 1.発表者名

Koichi Ui, Toshinari Kamimura, and Tatsuya Takeguchi

#### 2 . 発表標題

Effect of Nano-Carbon Morphology on the Air-Electrode for Lithium-Air Batteries

## 3.学会等名

令和3年度化学系学協会東北大会

#### 4.発表年

2021年

### 1.発表者名

Koichi Ui, Toshinari Kamimura, and Tatsuya Takeguchi

## 2 . 発表標題

Discharge-charge characteristics of lithium-air secondary batteries using multi-walled carbon nanotubes as air-electrodes

#### 3 . 学会等名

30th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry(国際学会)

# 4 . 発表年

2021年

1.発表者名
宇井幸一,上村俊成,竹口竜弥
2.発表標題
リチウム - 空気二次電池用カーボンナノチューブ空気極のサイクル特性の改善
3 . 学会等名
第62回電池討論会
4.発表年
4. 光表中 2021年
1. 発表者名
宇井幸一,上村俊成,竹口竜弥
2. 発表標題
多層カーボンナノチューブを空気極に用いたリチウム-空気二次電池のサイクル特性の改善
3. 学会等名
電気化学会第89回大会
4.発表年
2022年
1. 発表者名
宇井幸一
2. 発表標題
室温イオン液体を用いるリチウム - 空気二次電池の研究開発
3.学会等名
横断型コース エネルギー・環境コース 2022年度 ポスターコンペティション プログラム(招待講演)
4.発表年
2022年
1. 発表者名
Koichi Ui, Kentaro Shishido, Toshinari Kamimura, and Tasuya Takeguchi
2 マジ 主 + 亜 日 五
2. 発表標題 Discharge-Charge Characteristics of Lithium-Air Secondary Batteries using Ionic Liquid Electrolytes with Different Cationic
Species
2
3.学会等名 令和4年度化学系学協会東北大会(盛岡大会)
◂·▮▸,▮◞◮,▮,▮,;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;;
4. 発表年
2022年

1.発表者名 宇井 幸一,宍戸 健太郎,上村 俊成,竹口 竜弥
2 . 発表標題 アミド系室温イオン液体電解質がリチウム-空気二次電池の電気化学的特性に及ぼす影響
3 . 学会等名 第63回電池討論会
4 . 発表年 2022年
1.発表者名 宇井幸一,中村颯汰,宍戸健太郎,上村俊成,竹口竜弥
2 . 発表標題 アミド系室温イオン液体電解質を用いたリチウムー空気二次電池の電気化学的特性
3.学会等名 電気化学会第90回大会
4 . 発表年     2023年
1 . 発表者名 Koichi Ui, Sota Nakamura, Kentaro Shishido, Toshinari Kamimura, and Tatsuya Takeguchi
2.発表標題 Analysis of Interfacial Behavior of Lithium-Air Secondary Batteries with Amide-based Ionic Liquid
3.学会等名 International Symposium for the 80th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan (2023 Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies) (国際学会)
4 . 発表年 2023年
1 . 発表者名 Koichi Ui, Sota Nakamura, Kentaro Shishido, Toshinari Kamimura, and Tatsuya Takeguchi
2.発表標題 Electrochemical Characteristics of Lithium-Air Secondary Battery Using Amide-Based Ionic Liquids
3.学会等名 2023 Joint Symposium on Molten Salts (MS12)(国際学会)

4 . 発表年 2023年

1.発表者名 宇井幸一,宍戸健太郎,上村俊成,竹口竜弥
2.発表標題 アミド系室温イオン液体のイオン種がリチウム空気 二次電池の電気化学的特性に及ぼす影響
3 . 学会等名 第64回電池討論会
4 . 発表年 2023年
1.発表者名 宇井幸一,中村颯汰,宍戸健太郎,上村俊成,竹口竜弥
2.発表標題
アミド系イオン液体を用いたリチウム・空気二次電池の電池特性評価と界面挙動の解析
3.学会等名
3 · 子云寺石 第64回電池討論会
4.発表年
2023年
1 . 発表者名 Koichi Ui, Sota Nakamura, Toshinari Kamimura, Tatsuya Takeguchi, and Masayuki Itagaki
2.発表標題
Discharge-Charge Reaction and Interfacial Behavior of Lithium-Air Secondary Batteries Using Amide-Based Ionic Liquid Electrolytes
2
3 . 学会等名 11th Kyoto International Forum For Environment and Energy(国際学会)
4 . 発表年 2024年
1.発表者名
宇井幸一,中村颯汰,上村俊成,竹口竜弥,板垣昌幸
2 . 発表標題 アミド系イオン液体電解質を用いるリチウム - 空気二次電池における放充電反応の解析
3 . 学会等名 電気化学会第91回大会
4 . 発表年
2024年

٢	図書)	計0件

## 〔産業財産権〕

	กา	册	

号手入子リホントリ https://iwate-u.repo.nii.ac.jp/records/2000265			

6 . 研究組織

	・ 1/1 プロボエ声似		
	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
	竹口 竜弥	岩手大学・理工学部・教授	
研究分担者	(TAKEGUCHI Tatsuya)		
	(30227011)	(11201)	

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
---------	---------