

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月13日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760656

研究課題名（和文） 固体／イオン液体界面相におけるイオン輸送メカニズムの解明

研究課題名（英文） Elucidation of ion transport mechanism at the solid/room temperature ionic liquid interface

研究代表者

宇根本 篤（UNEMOTO ATSUSHI）

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10551525

研究成果の概要（和文）：全固体型リチウムイオン二次電池用電解質としての応用を念頭に、イオン液体と酸化物ナノ粒子からなる疑似固体電解質を作製した。両者間の相互作用により、高濃度のイオン液体を酸化物表面へ担持でき、固体のような取扱いが可能であり、イオン液体の輸送特性を大きく損なわないことが分かった。しかしながら、低粘度のイオン液体溶媒を酸化物と複合化するとリチウムイオン輸送は遅くなった。一方、高粘度のイオン液体では酸化物表面がリチウムイオン輸送に関与し高速輸送されることが分かった。これを利用した全固体リチウムイオン二次電池は良好に動作した。

研究成果の概要（英文）：Quasi-solid-state composite electrolytes consisting of room temperature ionic liquids and oxide nanoparticles were synthesized for use as electrolytes of all-solid-state lithium rechargeable batteries. Attributed to the strong interaction between them, high concentration of room temperature ionic liquids could be confined at the oxide surfaces without remarkable loss of ion-transport properties regardless of the solid-like appearance. When the lower viscous room temperature ionic liquids are confined, the lithium ion transport is slow. On the other hand, the oxide surface contributes to the enhancement of the lithium-ion transport compared to the bulk when the higher viscous ones are confined. The all-solid-state lithium rechargeable battery using the quasi-solid-state electrolyte showed the noticeable charge – discharge performances.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・構造・機能材料

キーワード：イオン液体、表面、疑似固体、イオンダイナミクス、全固体、リチウムイオン二次電池

1. 研究開始当初の背景

イオン伝導性固体材料は二次電池等種々の電気化学デバイスへの電解質として応用される。現在のリチウムイオン二次電池へは有機電解液が利用されているが、発火や液漏れ等安全性に懸念がある。これを固体電解質へ置き換えることができれば安全性を大幅に改善できる。このような背景のもと、これ

までに幅広いリチウムイオン伝導性固体材料が開発されてきた。しかしながら、実用に資するイオン伝導率を有し、電池動作電位で安定な材料はごく一部に限られている。したがって、これを打開する新しいコンセプトでのイオン輸送を実現する固体電解質が求められている。

イオン液体は高いイオン導電率と広い電

位窓を有し、難燃性・難揮発性材料である。最近、イオン液体は固体表面と強く相互作用し、疑似的に固体化されることが報告された。イオン液体と固体表面に生じる相互作用を利用し、コンポジットの状態やイオン輸送速度を制御できれば新しいタイプの固体電解質の候補となり得ると考え、本申請課題を着想した。

2. 研究の目的

本研究課題では、リチウムイオン二次電池用固体電解質としての応用を念頭に、高濃度のイオン液体を固体表面へ担持した疑似固体電解質を開発し、固体表面が疑似固体化されたイオン液体のイオン輸送特性にどのような影響を及ぼすのかを明らかにすることを目的とした。また、ここで開発した疑似固体電解質の有用性を示すため、典型的な電極材料を利用したバルク全固体型リチウムイオン二次電池を構築し、その充放電特性評価を行った。

3. 研究の方法

イオン液体溶媒(EMI-TFSA, DEME-TFSA 及び PP13-TFSA)へ濃度が 1 M となるようリチウム塩 Li-TFSA を溶解した。これと種々の酸化物を液相法により混合することによりイオン液体を酸化物表面へ高分散させた。組成は $x \text{ vol}\%$ (1MLi-TFSA - cation-TFSA) - oxide のように表現する。この疑似固体粉末を一軸加圧により圧粉し、交流法によりイオン伝導率を評価した。他方、パルス磁場勾配スピネコー-NMR 法により自己拡散係数測定を行った。また、疑似固体電解質に重量比 5 % の PTFE を混合することで、疑似固体電解質自立膜を得た。これと典型的な正極活物質である LiCoO_2 、金属リチウム負極を利用して全固体型リチウムイオン二次電池を構築し、充放電特性評価を行った。リチウム対称セルを構築し、直流法と交流法を併用して安定性やイオン輸送特性を評価した。

4. 研究成果

Fig. 1 に疑似固体電解質粉末及び疑似固体電解質自立膜の写真を示した。ここでは、液相に 1MLi-TFSA - DEME-TFSA を、酸化物に比表面積 $390 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、粒径 7 nm のヒュームドシリカナノ粒子をそれぞれ選択した。この組み合わせの場合、イオン液体体積分率 75 % と、その大部分が液相でありながら白色の粉末状であり、固体のように取り扱えた。他方、これを 90 % とした場合、ゲル状であった。このことから、疑似固体とゲルの境界が、75 - 90 % の間に存在することを示している。種々のイオン液体と酸化物の組み合わせでの混合状態図を Fig. 2 に示した。ここでは横軸を

酸化物の密度と比表面積の積で表現し、酸化物の密度の違いを規格化した。比表面積と混合したイオン液体の体積分率から酸化物表面での平均的な厚みをラフに推算した。この結果、酸化物表面でイオン液体が均一分散していると仮定すると、酸化物種やイオン液体溶媒種に依らず、酸化物表面でのイオン液体層の厚みは 5 - 10 nm に相当することが分かった。また、疑似固体電解質粉末に重量比 5 % 程度の PTFE を混合することにより、厚みが 200 μm 程度の疑似固体電解質自立膜が得られた。

Fig. 3 に、疑似固体電解質のイオン伝導率を温度の逆数に対してプロットした。ここでは、イオン液体バルクの値も併せてプロットしてある。ここにあるように、酸化物ナノ粒子を混合することにより、絶対値は若干小さくなり温度依存性が強くなることが分かった。両者の結果は、酸化物導入によるイオン輸送経路の減少だけでは説明できない影響をフュームドシリカ表面から受けていることを示唆している。Fig. 4 に、イオンの自己拡散係数を示した。イオン液体溶媒に比較的低粘度の EMI-TFSA を選択した場合、拡散種に依らず自己拡散係数が減少した。しかしながら、高粘度の PP13-TFSA を選択した場合、カチオンやアニオン由来の拡散種は自己拡散係数がほとんど変化しなかったのに対し、リチウムイオンの拡散係数は大きくなることが分かった。イオン液体の粘度に対する、疑似固体とイオン液体バルクでのリチウムイオンの拡散係数比を調べた。その結果、高粘度であるほど、この比が大きくなることが分かった。これらの結果から、固体表面でのイオン化平衡がバルクのものとは異なること、高粘度のイオン液体を利用した疑似固体電解質の場合、ヒュームドシリカ表面がリチウムイオンの輸送に関与し、イオン輸送が高速化されている可能性を示唆している。

Fig. 5 に疑似固体電解質自立膜、 LiCoO_2 正極及び Li 負極を利用した全固体リチウムイオン二次電池の充放電測定結果を示した。ここに示したように、初回放電容量はおよそ 130 mAh g^{-1} と、高い正極利用率を示した。充放電サイクル初期では、クーロン効率が 70 % 程度と低い値であったが、数サイクル後にはほぼ 100 % となり、可逆的に充放電サイクルが進行することが分かった。250 サイクル後の放電容量はおよそ 115 mAh g^{-1} であり、高い容量維持率を示していた。このことから、疑似固体電解質は全固体型リチウムイオン二次電池の電解質として良好に動作することが確認された。引き続き、硫黄/リチウムのレドックス対を適用した高容量全固体型電池の評価を進めている。

リチウム対称セルを構築し、直流法と交流法を併用して部分抵抗を見積もった。この結果、イオン液体の粘度が高いことに起因するイオン輸送の抵抗成分の寄与が顕著であった。また、電流密度が大きくなると、電極/電解質界面での還元分解の寄与が見え始めていた。これらの結果から、イオン液体/固体からなる疑似固体電解質を全固体型リチウムイオン二次電池用電解質として応用するためには、電解質抵抗の低減とともに還元



Fig. 1 Typical photographs of the quasi-solid-state composite powder, 75 vol%(1MLi-TFSA – EMI-TFSA) – fumed silica, and the self-standing sheet, 95 wt%({75 vol%(1MLi-TFSA – EMI-TFSA) – fumed silica} – PTFE).

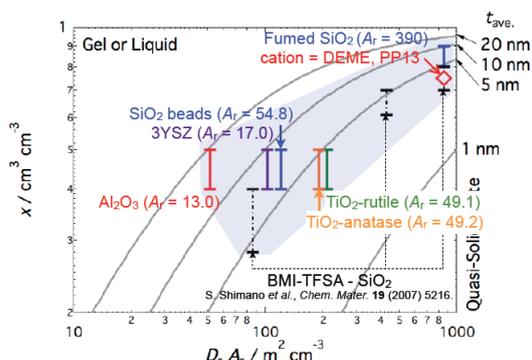


Fig. 2 State diagram of x vol%(1MLi-TFSA – cation-TFSA) – oxide (cation = EMI, DEME and PP13, oxide = fumed silica, silica beads, alumina and titania) at room temperature.

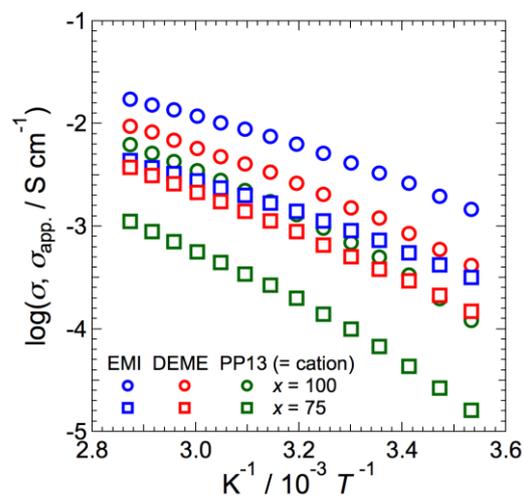


Fig. 3 The ionic conductivities of x vol%(1MLi-TFSA – cation-TFSA) – fumed silica (cation = EMI, DEME and PP13).

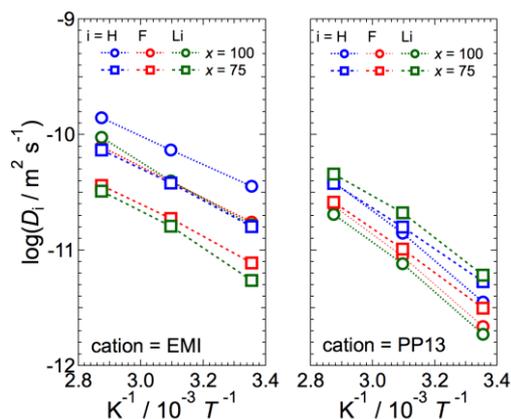


Fig. 4 The self-diffusion coefficient of the constituent species in x vol%(1MLi-TFSA – cation-TFSA) – fumed silica (cation = EMI, DEME and PP13).

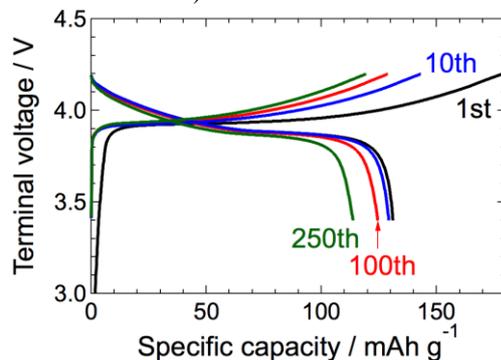


Fig. 5 Typical charge – discharge profiles of all-solid-state lithium rechargeable cell using 75 vol%(1MLi-TFSA – EMI-TFSA) – fumed silica as electrolyte at 308 K and 0.1 C.

耐性を改善する必要があることが分かった。
5. 主な発表論文等
(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 8 件)

1. Atsushi Unemoto, Takahiro Matsuo, Hideyuki Ogawa, Yoshiyuki Gambe, Itaru Honma, Development of all-solid-state lithium battery using quasi-solidified tetraglyme – lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide – fumed silica nano-composites as electrolytes, Journal of Power Sources (In Press), 査読有。

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.01.010

2. Atsushi Unemoto, Hideyuki Ogawa, Seitaro Ito, Itaru Honma, Electrical conductivity, self-diffusivity and electrolyte performance of a quasi-solid-state pseudo-ternary system, bis(trifluoromethanesulfonyl)amide-base d room temperature ionic liquid - lithium

bis(trifluoromethanesulfonyl)amide - fumed silica nanoparticles. Journal of The Electrochemical Society 160 (2013) A138-A147, 査読有.

DOI: 10.1149/2.024302jes

3. Hideyuki Ogawa, Atsushi Unemoto, Itaru Honma, Quasi-solid-state lithium-sulfur battery using room temperature ionic liquid - Li-salt - fumed silica nanoparticle composites as electrolytes, Electrochemistry 80 (2012), 査読有.

DOI: 10.5796/electrochemistry.80.765

4. Hideyuki Ogawa, Atsushi Unemoto, Itaru Honma, "A novel concept for all-solid-state lithium-sulfur battery using RTIL - Li-salt quasi-solidified electrolytes", Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics (2012) 44-54, 査読無.

5. Atsushi Unemoto, Hideyuki Ogawa, Yoshiyuki Gambe, Seitaro Ito, Itaru Honma, Development of all-solid-state lithium-ion secondary battery using a quasi-solid-state pseudo-ternary system, RTIL - Li-salt - fumed silica nano-particles, as electrolytes, Proceedings of the 13th Asian Conference on Solid State Ionics (2012) 55-62, 査読無.

6. Atsushi Unemoto, Yoshiki Iwai, Satoshi Mitani, Seung-Wook Baek, Seitaro Ito, Takaaki Tomai, Junichi Kawamura, Itaru Honma, Mass transport properties in quasi-solidified lithium-ion conducting ionic liquids at oxide particle surfaces, Solid State Ionics 225 (2012) 416-419, 査読有.

DOI: 10.1016/j.ssi.2012.02.020

7. Seitaro Ito, Atsushi Unemoto, Hideyuki Ogawa, Takaaki Tomai, Itaru Honma, Application of quasi-solid-state silica nanoparticle - ionic liquid composite electrolytes to all-solid-state lithium secondary battery, Journal of Power Sources 208 (2012) 271-275, 査読有.

DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.049

8. Atsushi Unemoto, Yoshiki Iwai, Satoshi Mitani, Seung-Wook Baek, Seitaro Ito, Takaaki Tomai, Junichi Kawamura, Itaru Honma, Electrical conductivity and dynamics of quasi-solidified lithium-ion conducting ionic liquid at oxide particle surfaces, Solid State Ionics 201 (2011) 11-20, 査読有.

DOI: 10.1016/j.ssi.2011.08.008

[学会発表] (計 27 件)

1. 宇根本篤, 小川秀之, 雁部祥行, 本間格,

硫黄/炭素ナノ構造制御と高エネルギー密度貯蔵型正極材料への応用(1)多孔カーボンへの担持, 電気化学会創立 80 周年記念大会, 2013 年 3 月 29 日, 仙台.

2. 雁部祥行, 小松大輝, 宇根本篤, 本間格, 硫黄/炭素ナノ構造制御と高エネルギー密度貯蔵型正極材料への応用(2)高分子界面の利用, 電気化学会創立 80 周年記念大会, 2013 年 3 月 29 日, 仙台.

3. 宇根本篤, 松尾隆玄, 小川秀之, 雁部祥行, 本間格, イオン液体及び類似錯体の疑似固体化とその全固体型リチウム電池への応用(1)電解質特性評価, 電気化学会創立 80 周年記念大会, 2013 年 3 月 29 日, 仙台.

4. 松尾隆玄, 小川秀之, 雁部祥行, 宇根本篤, 本間格, イオン液体及び類似錯体の疑似固体化とその全固体型リチウム電池への応用(2)LiCoO₂及びLiFePO₄を利用したデバイス開発, 電気化学会創立 80 周年記念大会, 2013 年 3 月 29 日, 仙台.

5. 小松大輝, 宇根本篤, 本間格, 高容量硫黄/高分子複合正極の合成とそのリチウム二次電池への応用, 電気化学会創立 80 周年記念大会, 2013 年 3 月 29 日, 仙台.

6. Atsushi Unemoto, Daiki Komatsu, Takahiro Matsuo, Hideyuki Ogawa, Yoshiyuki Gambe, Itaru Honma, Development of all-solid-state lithium rechargeable battery using quasi-solid-state electrolytes containing room temperature ionic liquid, 2012 EMN Fall Meeting - Energy Materials Nanotechnology, Nov. 29, 2012, Las Vegas, NV, USA.

7. 宇根本篤, 松尾隆玄, 小川秀之, 雁部祥行, 本間格, イオン液体を含有した全固体型リチウムイオン二次電池の開発(IV)-固体電解質のイオン輸送特性と安定性評価-, 第 53 回電池討論会, 2012 年 11 月 14 日, 福岡.

8. 宇根本篤, 松尾隆玄, 小川秀之, 雁部祥行, 本間格, イオン液体を含有した全固体型リチウムイオン二次電池の開発(V)-LCO 及び LFP 正極の利用-, 第 53 回電池討論会, 2012 年 11 月 14 日, 福岡.

9. 小川秀之, 小松大輝, 雁部祥行, 宇根本篤, 本間格, イオン液体を含有した全固体型リチウムイオン二次電池の開発(VI)-硫黄系正極活物質の利用-, 第 53 回電池討論会, 2012 年 11 月 14 日, 福岡.

10. Atsushi Unemoto, Takahiro Matsuo, Yoshiyuki Gambe, Itaru Honma, Development of all-solid-state lithium-ion secondary battery using quasi-solidified glyme - Li-salt complexes as electrolytes, 222nd Meeting of The Electrochemical Society, Oct. 7, 2012, Honolulu, HI, USA.

11. 宇根本篤, 松尾隆玄, 小川秀之, 雁部祥行, 本間格, イオン液体含有疑似固体電解質

の全固体リチウムイオン二次電池への応用
(1)電解質特性評価, 化学工学会第 44 回秋季大会, 2012 年 9 月 19 日, 仙台.

12. 雁部祥行, 小川秀之, 宇根本篤, 本間格, イオン液体含有疑似固体電解質の全固体リチウムイオン二次電池への応用(2)硫黄系正極の利用による高容量デバイスの創成, 化学工学会第 44 回秋季大会, 2012 年 9 月 19 日, 仙台.

13. Atsushi Unemoto, Hideyuki Ogawa, Yoshiyuki Gambe, Seitaro Ito, Itaru Honma, Development of all-solid-state lithium-ion secondary battery using a quasi-solid-state pseudo-ternary system, RTIL - Li-salt - fumed silica nano-particles, as electrolytes, 13th Asian Conference on Solid State Ionics, Jul. 17, 2012, Sendai, Japan.

14. Hideyuki Ogawa, Atsushi Unemoto, Itaru Honma, A novel concept for all-solid-state lithium-sulfur battery using RTIL - Li-salt quasi-solidified electrolytes, 13th Asian Conference on Solid State Ionics, Jul. 17, 2012, Sendai, Japan.

15. Atsushi Unemoto, Hideyuki Ogawa, Seitaro Ito, Itaru Honma, Development of all-solid-state lithium battery using quasi-solidified RTIL as solid electrolytes, 16th International Meeting on Lithium Batteries, Jun. 17, 2012, Jeju, Korea.

16. Yuki Hanyu, Seitaro Ito, Atsushi Unemoto, Itaru Honma, Organic crystalline cathode solid state lithium battery, 16th International Meeting on Lithium batteries, Jun. 17, 2012, Jeju, Korea.

17. Hideyuki Ogawa, Atsushi Unemoto, Itaru Honma, All-solid-state lithium-sulfur battery using solid-state RTIL - Li-salt - silica nano-composite electrolytes, 16th International Meeting on Lithium Batteries, Jun. 17, 2012, Jeju, Korea.

18. 宇根本篤, 小川秀之, 伊藤清太郎, 本間格, イオン液体含有全固体型リチウムイオン二次電池の開発(1)固体電解質のイオン輸送特性評価, 電気化学会第 79 回大会, 2012 年 3 月 29 日, 浜松.

19. 宇根本篤, 小川秀之, 伊藤清太郎, 本間格, イオン液体含有全固体型リチウムイオン二次電池の開発(2)LiCoO₂ 正極を利用したデバイス構築とその特性評価, 電気化学会第 79 回大会, 2012 年 3 月 29 日, 浜松.

20. 小川秀之, 宇根本篤, 本間格, イオン液体含有全固体型リチウムイオン二次電池の開発(3)高容量硫黄正極を利用したデバイス構築とその特性評価, 電気化学会第 79 回大会, 2012 年 3 月 29 日, 浜松.

21. Atsushi Unemoto, Yoshiki Iwai, Satoshi Mitani, Seung-Wook Baek, Seitaro Ito, Takaaki Tomai, Junichi Kawamura, Itaru Honma, Mass transport properties in solidified lithium-ion conducting ionic liquid at oxide particle surfaces, 18th International Conference on Solid State Ionics, Jul. 3, 2011, Warsaw, Poland.

22. Atsushi Unemoto, Yoshiki Iwai, Satoshi Mitani, Seung-Wook Baek, Seitaro Ito, Takaaki Tomai, Junichi Kawamura, Itaru Honma, Dynamics and electrical conductivity of quasi-solidified lithium-ion conducting ionic liquid at oxide particle surfaces, 62nd Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry, Sep. 11, 2011, Niigata, Japan.

23. Seitaro Ito, Atsushi Unemoto, Hideyuki Ogawa, Satoshi Mitani, Seung-Wook Baek, Takaaki Tomai, Itaru Honma, Nano-hybrid electrolytes with solidified ionic liquids and their application to all-solid-state lithium battery, 62nd Annual Meeting of The International Society of Electrochemistry, Sep. 11, 2011, Niigata, Japan.

24. Atsushi Unemoto, Hideyuki Ogawa, Yuki Hanyu, Yoshiyuki Gambe, Seitaro Ito, Itaru Honma, Development of RTIL - silica nanoparticle hybrid solid electrolytes and their application to all-solid-state lithium ion secondary battery, 12th International Symposium on Biomimetic Materials Processing, Jan. 24, 2012, Nagoya Japan.

25. 宇根本篤, 小川秀之, 伊藤清太郎, 羽生雄毅, 岩井良樹, 河村純一, 本間格, イオン液体を含有した全固体型リチウムイオン二次電池の開発(I)-固体電解質のイオン輸送特性評価-, 第 52 回電池討論会, 2011 年 10 月 17 日, 東京.

26. 羽生雄毅, 伊藤清太郎, 宇根本篤, 小川秀之, 本間格, イオン液体を含有した全固体型リチウムイオン二次電池の開発(II)-有機系正極活物質の利用-, 第 52 回電池討論会, 2011 年 10 月 17 日, 東京.

27. 小川秀之, 伊藤清太郎, 羽生雄毅, 宇根本篤, 本間格, イオン液体を含有した全固体型リチウムイオン二次電池の開発(III)-硫黄系正極活物質の利用-, 第 52 回電池討論会, 2011 年 10 月 17 日, 東京.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

国内外の別：

○取得状況（計0件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宇根本 篤 (UNEMOTO ATSUSHI)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：10551525

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：