

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 10 月 1 日現在

機関番号：82641

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24750192

研究課題名(和文)イオン液体の物性を活かした次世代蓄電池の構築

研究課題名(英文)Construction of next-generation energy storage devices utilized by various physicochemical properties of room-temperature ionic liquids

研究代表者

関 志朗 (Seki, Shiro)

一般財団法人電力中央研究所・材料科学研究所・主任研究員

研究者番号：70371325

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：研究予定に従い、3カ年度の研究を遂行した。以下の知見が得られた。イオン液体(IL)の物理化学的性質の一般化：トリアルキルアンモニウム系ILの静的特性・輸送特性に関する学術論文の投稿・公開(J. Phys. Chem. B誌)、混合ILの物理化学特性。ILのLi二次電池用電解質としての高性能化実証：ECS Electrochemistry Lettersとして報告し、Li-S電池への展開・ハイブリッドキャパシタへの展開も行えた。次世代エネルギー変換・貯蔵デバイスへの進化：各種金属カチオン系、各種アニオン系の諸物性の系統的把握に成功した。

研究成果の概要(英文)：In this research, research and development of 'high performance', 'high safety', 'low-cost' next-generation energy storage devices by using the room-temperature ionic liquids for low carbon society as follows. (1) Generalization of the physicochemical properties of room-temperature ionic liquids, (2) Investigation of room-temperature ionic liquids for high-performance electrolyte materials, (3) Evolution in next-generation energy transduction & storage devices.

研究分野：電気化学

キーワード：電池 イオン液体 リチウム キャパシタ

1. 研究開始当初の背景

2011年3月の東日本大震災以降、省エネルギー社会実現への緊急性に対する問題意識は広く社会に浸透し、その実現に不可欠な次世代のエネルギー貯蔵デバイスの開発が望まれる。更に、国際的にはCO₂排出抑制に対する機運は高まる一方であり、抜本的な化学技術の進歩が必須である。ILは、2000年付近に報告され始めた新しい液体であり、難燃性・難揮発性を有するイオン伝導体として、水・有機溶媒に次ぐ「第三の溶媒」・「グリーンソルベント」等と呼ばれている。このILの特性を活かすべく、Li二次電池への適用及び高性能化、革新的な電池系となりうる多価イオン電池の開発、更にこれらを円滑に遂行するための基礎特性から応用までの連係がスムーズに取れた研究が強く望まれていた。

2. 研究の目的

本研究では省エネルギー・低炭素社会を実現するためのキーマテリアルとして、水・有機溶媒に次ぐ第三の溶媒として期待されるイオン液体(IL)を用いた、安全性・高性能・低コストなどを兼ね備えた蓄電池系の実現を目的とする研究を行う。ILの物性・機能化双方を見据えた視点により、物理化学的性質の容易な推定手法開発、蓄電池の実用化レベルに資する技術進捗、多価イオン電池をはじめとした次世代電池系への挑戦を行い、電気化学・物理化学分野にまたがる新たな研究分野を構築する。

3. 研究の方法

本研究はILの基礎物性を十分に理解し、応用分野との協調を意識した上に成り立つLi電池の長寿命化の達成、及び新規多価イオン電池への適用を可能とする研究戦略として、分子種によらないILの物理化学的性質の一般化、ILのLi二次電池用電解質としての高性能化実証、枠に拘らない次世代エネルギー変換・貯蔵デバイスへの進化、の3つの項目を掲げた研究計画とした。それぞれの項目毎に年度目標を定め、これを達成するように研究を進めた。

4. 研究成果

本研究の実施により、以下の成果が得られた。

(1) ILの物理化学的性質の一般化

アルキル鎖長を変化させたイオン液体での各種物性の検証や混合系イオン液体への展開(学術論文投稿準備中)を行い、イオン液体物性の把握・一般化を推進した。

(2) ILのLi二次電池用電解質としての高性能化実証

イオン液体中に溶解させるリチウム塩濃度の変化に伴い、電池のサイクル寿命が変化することを報告した。更に、本概念・EQCM法での局所濃度検証などにより、高濃度電解質

のサイクル特性延伸効果が理論付けできた。また、アニオンを各種変化させた際のリチウム電解液の各種物性測定(粘度・密度・イオン伝導度・自己拡散係数)を行い、アニオンに対する性質の変化を理論的に説明できることを見出した。

(3) 次世代エネルギー変換・貯蔵デバイスへの進化

次世代型蓄電池の陽イオン種として期待されている、Na, Mg, Caを有する金属塩を溶解させた電解液(PC系)について、各種物性の把握に着手した。イオン径が大きなものほど、粘性が小さくなる(Li > Na, Mg > Ca)傾向が見られ、価数の変化や濃度の変化にかかわらず、同様の傾向が見られることがわかった。

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16件)

S. Seki,* N. Serizawa, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, Y. Umebayashi, K. Takei, H. Miyashiro, Physicochemical and electrochemical properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphate and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate, Journal of The Electrochemical Society, 159, A967-A971 (2012).

S. Seki,* S. Tsuzuki,* K. Hayamizu, Y. Umebayashi, N. Serizawa, K. Takei, H. Miyashiro, Comprehensive property of refractive index for room-temperature ionic liquids, Journal of Chemical Engineering Data, 57, 2211-2216 (2012).

S. Seki,* Y. Ohno, Y. Mita, N. Serizawa, K. Takei, H. Miyashiro, Imidazolium-based room-temperature ionic liquid for lithium secondary batteries - relationships between lithium salt concentration and battery performance characteristics, ECS Electrochemistry Letters, 1, A77-A79 (2012).

T. Yamaguchi,* K. Mikawa, S. Koda, N. Serizawa, S. Seki, K. Fujii, Y. Umebayashi, Effects of lithium salts on shear relaxation spectra of pyrrolidinium-based ionic liquids, The Journal of Physical Chemistry B, 116, 7322-7327 (2012).

T. Sakanoue,* K. Sawabe, Y. Yomogida, T. Takenobu, S. Seki, S. Ono*, Optically pumped amplified spontaneous emission in an ionic liquid-based polymer light-emitting electrochemical cell, Applied Physics

Letters, 100, 263301 (2012) .
K. Hayamizu,* S. Tsuzuki, S. Seki, Y. Umebayashi, Multinuclear NMR studies on translational and rotational motion for two ionic liquids composed of BF₄ anion, The Journal of Physical Chemistry B, 116, 11284-11291 (2012) .
S. Seki,* N. Serizawa, K. Takei, K. Dokko, M. Watanabe, Charge / discharge performances of glyme - lithium salt equimolar complex electrolyte for lithium secondary batteries, Journal of Power Sources, 243, 323-327 (2013) .
N. Serizawa,* S. Seki, K. Takei, H. Miyashiro, K. Yoshida, K. Ueno, N. Tachikawa, K. Dokko, Y. Katayama, M. Watanabe, T. Miura, EQCM measurement of deposition and dissolution of lithium in glyme-Li salt molten complex, Journal of The Electrochemical Society, 160, A1529-A1533 (2013) .
K. Dokko, N. Tachikawa, K. Yamauchi, M. Tsuchiya, A. Yamazaki, E. Takashima, J. Park, K. Ueno, S. Seki, N. Serizawa, M. Watanabe*, Solvate ionic liquid electrolyte for Li-S batteries, Journal of The Electrochemical Society, 160, A1304-A1310 (2013) .
K. Fujii,* M. Shibayama, T. Yamaguchi, K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Seki, H. Uchiyama, A. Q. R. Baron, Y. Umebayashi, Collective dynamics of room-temperature ionic liquids and their Li ion solutions studied by high-resolution inelastic X-ray scattering, Journal of Chemical Physics, 138, 151101 (2013) .
S. Tsuzuki,* W. Shinoda, S. Seki, Y. Umebayashi, K. Yoshida, K. Dokko, M. Watanabe, Intermolecular interactions in Li⁺-glyme and Li⁺-glyme-TFSA⁻ complexes: Relationship with physicochemical properties of [Li(glyme)][TFSA] ionic liquids, CHEMPHYSICHEM, 14, 1993-2001 (2013) .
K. Fujii, H. Hamano, H. Doi, X. Song, S. Tsuzuki,* K. Hayamizu, S. Seki, Y. Kameda, K. Dokko, M. Watanabe, Y. Umebayashi*, Unusual Li⁺ ion solvation structure in bis(fluorosulfonyl)amide based ionic liquid, The Journal of Physical Chemistry C, 117, 19314-19324 (2013) .
S. Seki,* S. Tsuzuki, K. Hayamizu, N. Serizawa, S. Ono, K. Takei, H. Doi, Y. Umebayashi, Static and transport properties of alkyltrimethylammonium cation-based room-temperature ionic liquids, The Journal of Physical

Chemistry B, 118, 4590-4599 (2014) .
K. Hayamizu,* S. Tsuzuki, S. Seki, Transport and electrochemical properties of three quaternary ammonium ionic liquids and lithium salts doping effects studied by NMR spectroscopy, Journal of Chemical Engineering Data, 59, 1944-1954 (2014) .
K. Fujii,* S. Seki, K. Ohara, Y. Kameda, H. Doi, S. Saito, Y. Umebayashi, High-energy X-ray diffraction and MD simulation study on the ion-ion interactions in 1-Ethyl-3-methylimidazolium bis(fluorosulfonyl)amide, Journal of Solution Chemistry, 43, 1655-1668 (2014) .
S. Tsuzuki,* W. Shinoda, M. Matsugami, Y. Umebayashi, K. Ueno, T. Mandai, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, Structures of [Li(glyme)]⁺ complexes and their interactions with anions in equimolar mixtures of glymes and Li[TFSA]: analysis by molecular dynamics simulations, Physical Chemistry Chemical Physics, 17, 126-129 (2015) .

〔学会発表（招待講演）〕（計 5 件）

関 志朗、高性能な蓄電池実現に向けた研究・開発、電気化学会関東支部 第 30 回夏の学校（八王子セミナーハウス）平成 24 年 7 月 30 日（2012）.

Shiro Seki、Electrochemical Properties of Ionic Liquids and Related Materials and Its Application for Lithium Batteries、7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources (ACEPS-7)（Senri Life Science Center, Osaka）平成 25 年 11 月 26 日（2013）.

関 志朗、リチウムイオン電池の現状と今後（イオン液体を使用した次世代型リチウムイオン電池）高槻市・高槻商工会議所産学公広域連携事業 / 平成 26 年度グリーンイノベーション研究会（高槻商工会議所）平成 26 年 11 月 7 日（2014）.

関 志朗、正極と電解質界面のインピーダンス特性、2014 年電気化学会関東支部セミナー（東陽テクニカ 本社：東京）平成 26 年 11 月 28 日（2014）.

関 志朗、イオン液体を用いた電気化学デバイスの研究・開発、2014 年電子情報通信学会 有機エレクトロニクス研究会（機械振興会館：東京）平成 26 年 12 月 19 日（2014）.

〔図書〕（計 4 件）

関 志朗、芹澤 信幸、小野 新平、イオン液体を用いた電気化学デバイスの研究・開発、化学工業, 64, 101 (2013).

関 志朗、渡邊 正義、安全性の向上に資する固体電解質を用いたリチウム二次電池、膜, 38, 108 (2013).

小野 新平、坂上 知、関 志朗、イオン液体を利用した有機半導体デバイスの開発、表面科学, 34, 204 (2013).

S. Seki, M. Watanabe, Polymer and Ionic Liquid Electrolytes for Advanced Lithium Batteries, New Frontiers in Electrochemical Sciences and Technology (Springer), Chapter 6 (2013).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

関 志朗 (SEKI, Shiro)

一般財団法人 電力中央研究所・材料科学
研究所・主任研究員

研究者番号 : 70371325