

高効率充放電を実現する新規の リチウム空気二次電池用電解液

岩手大学 理工学部
化学・生命理工学科 化学コース
教授 竹口 竜弥

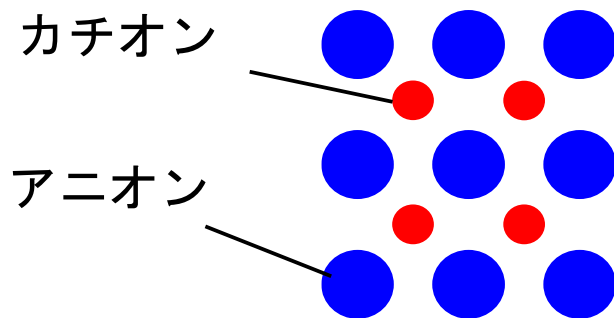
2023年3月14日

リチウム-空気二次電池課題解決アプローチ

①室温イオン液体

室温イオン液体：常温で液体となる塩

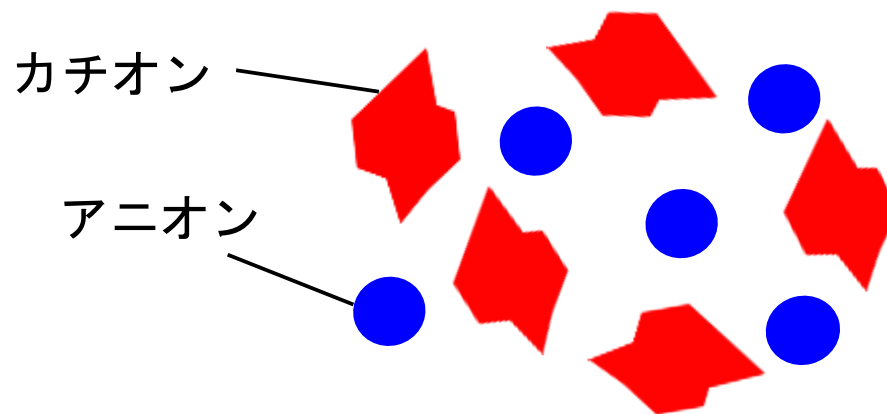
- ・イオンサイズが大きい
- ・静電相互作用が弱い



一般的な無機塩

特徴

- ・蒸気圧が低い
- ・不燃性を有する
- ・イオン構造の制御が可能



室温イオン液体

問題点

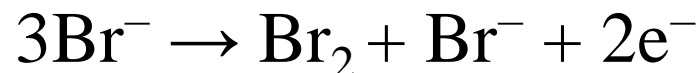
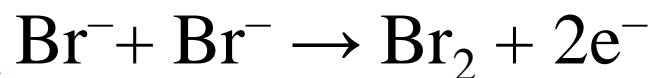
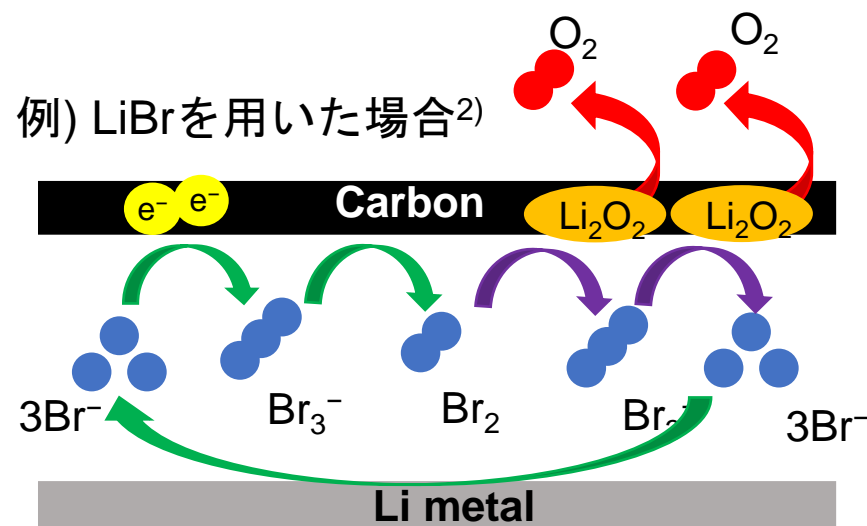
- ・酸素溶解度が低い
 - ・高粘度である
- ⇒過電圧の低減に課題

リチウム-空気二次電池課題解決アプローチ

②レドックスメディエーター

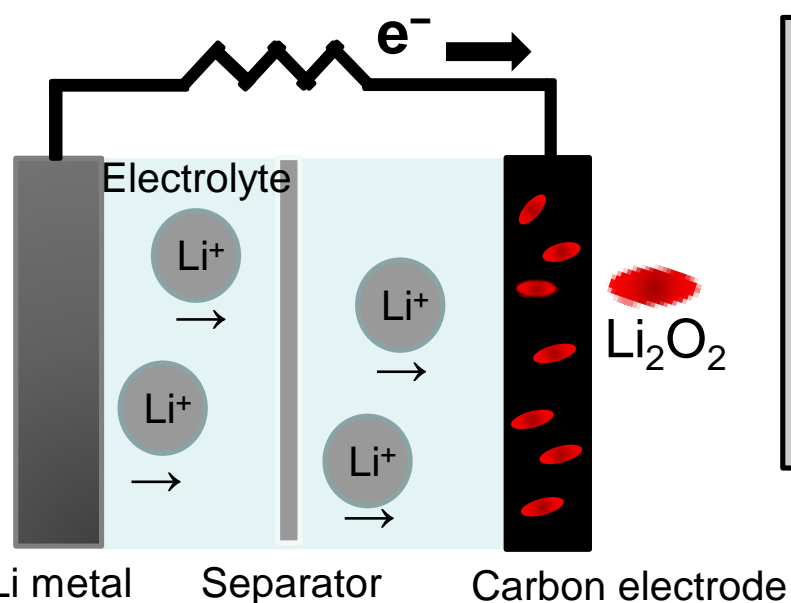
レドックスメディエーター(RM) :
充電時に放電生成物と反応することで、
過電圧を低下させる物質

充電反応が実際に起こる電位(4 V付近)より
低電位で還元反応を行い、充電反応を促進



⇒ RMは室温イオン液体への溶解性が低いため、有機溶媒電解液の添加に限られる

リチウム空気二次電池について

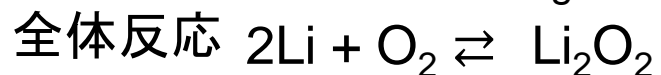


特徴

- 広く普及しているリチウムイオン二次電池の約7倍の容量を持つ次世代蓄電池
- 活物質に酸素を用いるため、環境負荷が小さい
- 金属単体が内部構造の多くを占めるため、非常に軽量



Discharge

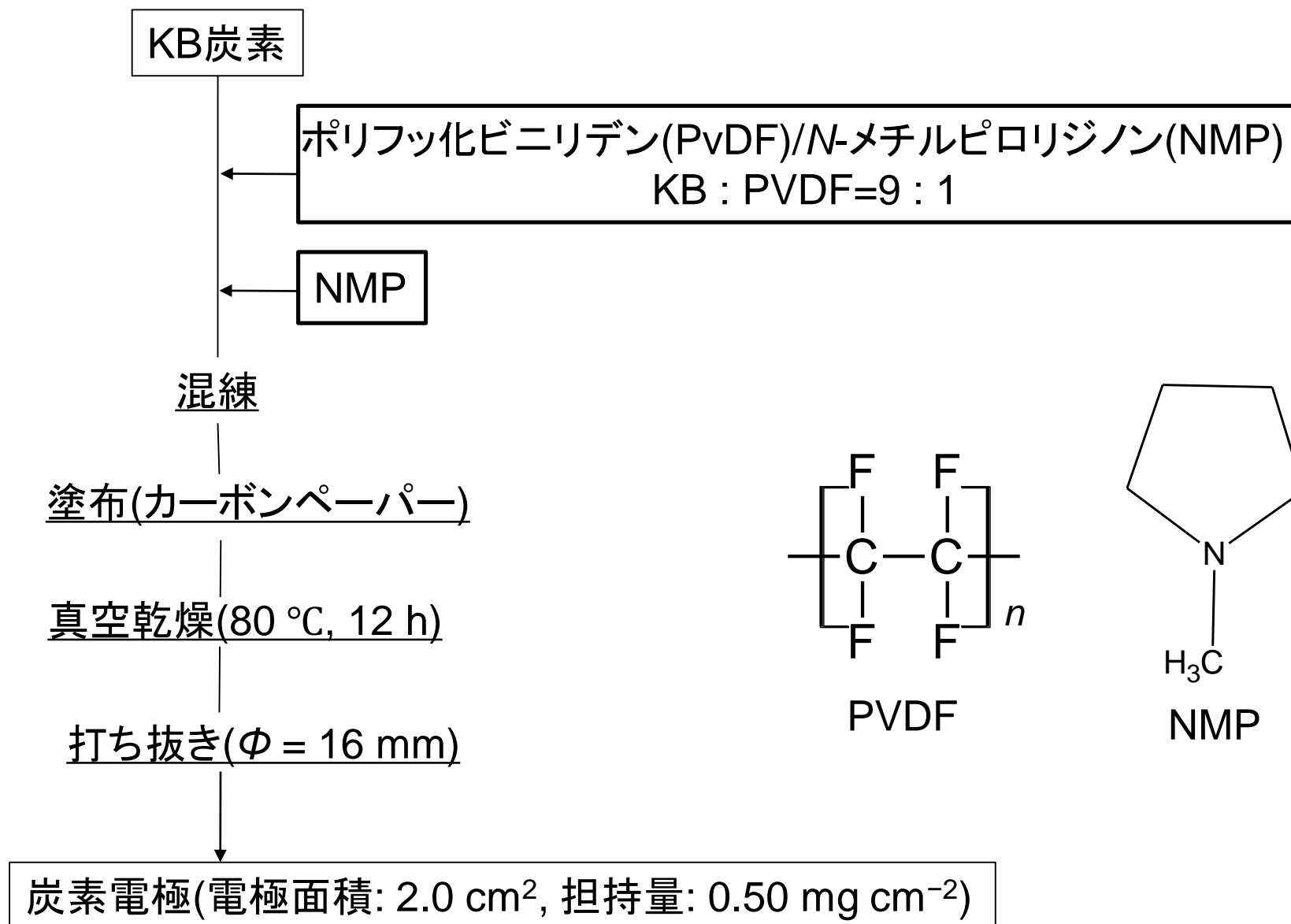


Charge

- 大量の電力を要する、大型デバイスへの適用
車載用電源 etc...
- 小型デバイスの更なる軽量化、長寿命化
ドローン、スマートフォン etc...

リチウムイオン二次電池に代わる次世代蓄電池として期待される

実験方法 炭素電極の作製



実験方法 測定条件

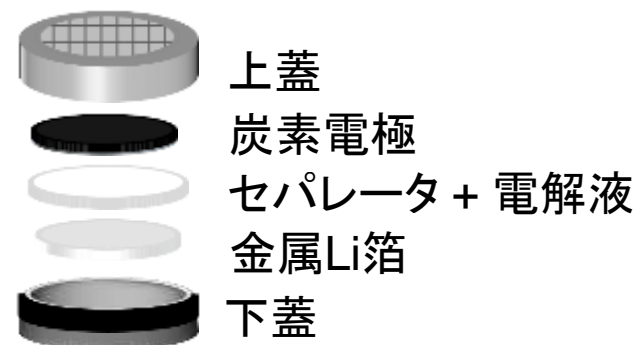
電気化学測定用セル: CR2032コインセル

正極 : 炭素電極(担持量: 0.50 mg cm^{-2} , 電極面積: 2 cm^2)

負極 : 金属Li箔($\phi = 16 \text{ mm}$)

セパレータ : Whatman GF/A

電解液 : 調製した電解液 (滴下量: $25 \text{ } \mu\text{l cm}^{-2}$)



CR2032コインセル構造

電気化学測定

定電流放充電試験
(北斗電工 SM8)

電流密度 : $50 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$

放充電時間 : 10 h

電圧範囲 : 2.0–4.3 V

雰囲気 : 乾燥空気

温度 : $25 \text{ } ^\circ\text{C}$

試料のキャラクタリゼーション

粘度測定

(Antonpear, SVM3001)

温度 : $30\text{--}60 \text{ } ^\circ\text{C}$

NMR測定

温度 : $30\text{--}60 \text{ } ^\circ\text{C}$

新技術の特徴・従来技術との比較

リチウム-空気二次電池課題解決アプローチ

③イオン液体へのRM導入

課題とアプローチ

- ① 電解液の揮発、分解、可燃性 ⇒ 室温イオン液体
- ② 充電時過電圧の高さ ⇒ レドックスメディエーター

イオン液体に対してRMはわずかしか溶解せず



- ・ RMを溶解させやすいイオン液体種を探索
- ・ RMを錯体化(解離しやすい状態)させる

RM + Ligand / IL

当研究室の特許技術

室温イオン液体 +

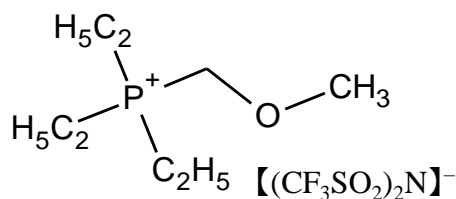
改質RM



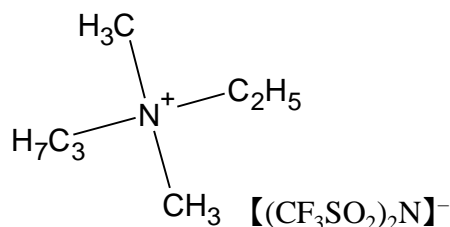
RMの溶解に成功

新技術の特徴・従来技術との比較

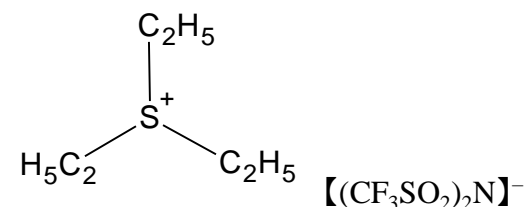
使用試薬 イオン液体



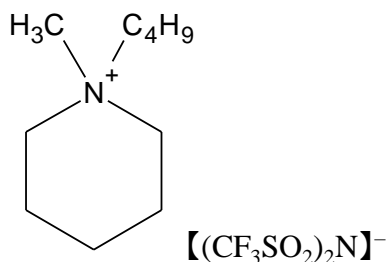
トリエチル-メキシメチルホスホニウム TFSA



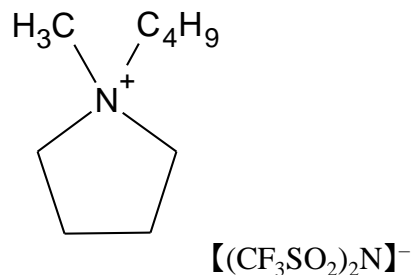
エチル-ジメチル-プロピルアンモニウム TFSA



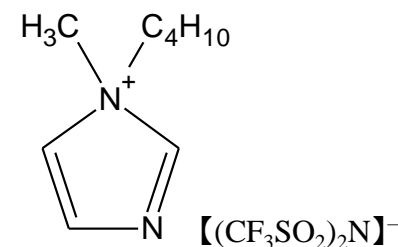
トリエチルスルホニウム TFSA



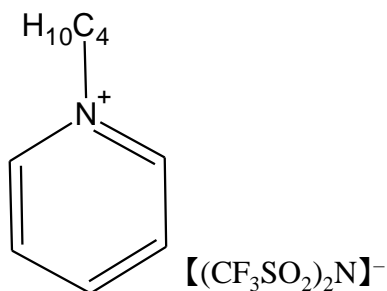
N-メチル-N-ブチルピペリジニウム TFSA



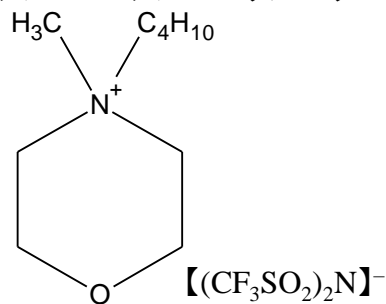
N-メチル-N-ブチルピロリジニウム TFSA



1-メチル-3-ブチルイミダゾリウム TFSA



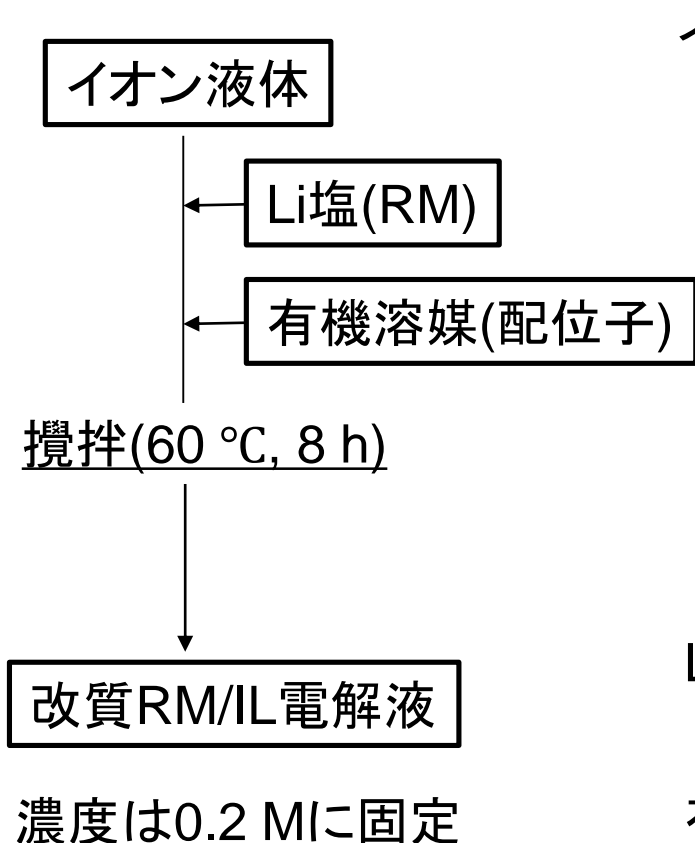
N-ブチルピリジニウム TFSA



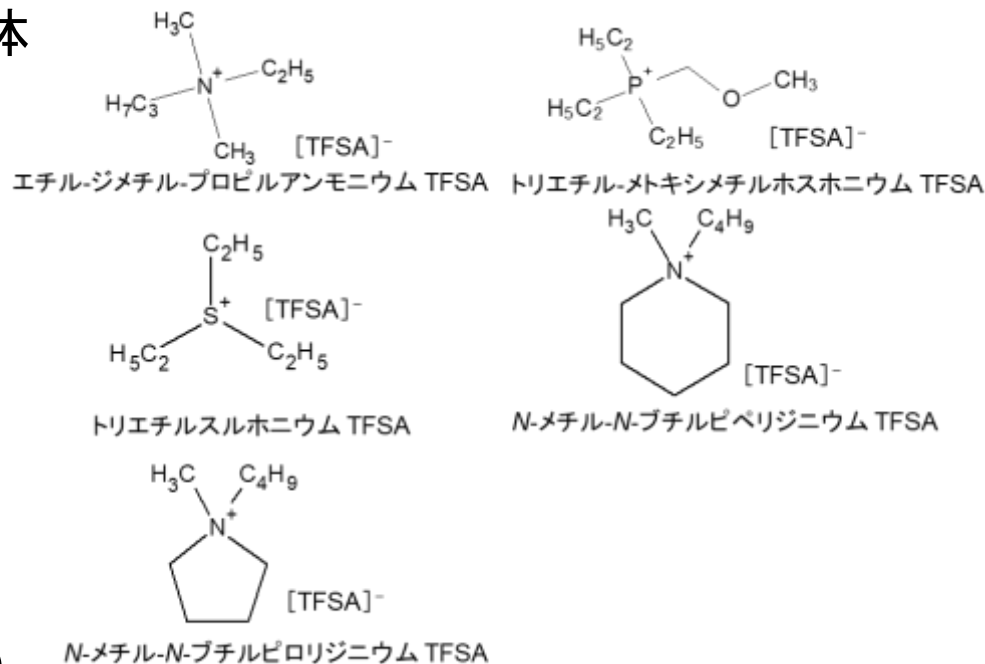
N-メチル-N-ブチルモルホリニウム TFSA

※以下、カチオン構造より、ホスホニウムⅡ, スルホニウムⅡ等と表記

実験方法 電解液の調製



イオン液体



Li塩(RM)

LiNO₃, LiBr, LiI

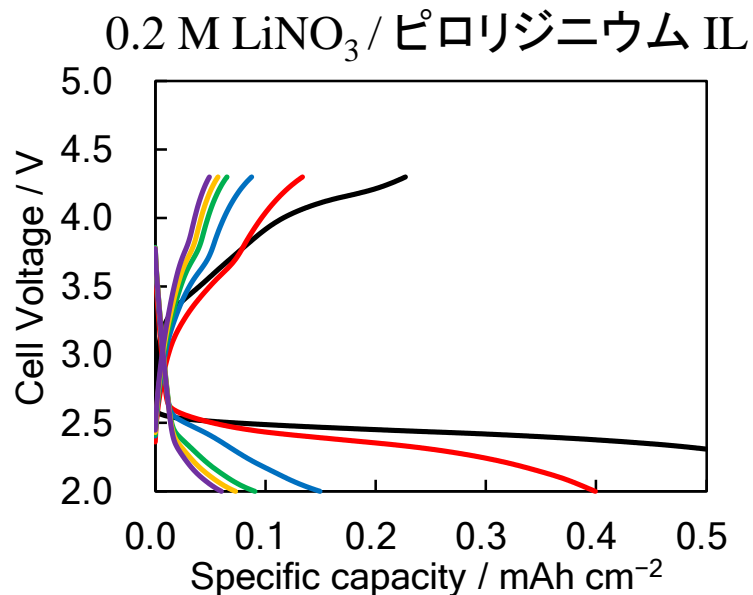
有機溶媒(配位子)

有機溶媒(配位子)	配位数 (RM:配位子)	含有率 (%)	Li塩の溶解性
テトラグライム(G4)	1:1	4.4	完全溶解
トリグライム(G3)	1:1	3.5	完全溶解
ジグライム(G2)	1:2	5.3	完全溶解
ジメチルスルホキシド(DMSO)	1:6	9.3	完全溶解
メチルイミダゾール(MeIm)	1:6	9.8	完全溶解
アセトニトリル(ACN)	1:6	4.9	溶解せず
スクシノニトリル(SN)	1:3	4.8	溶解せず

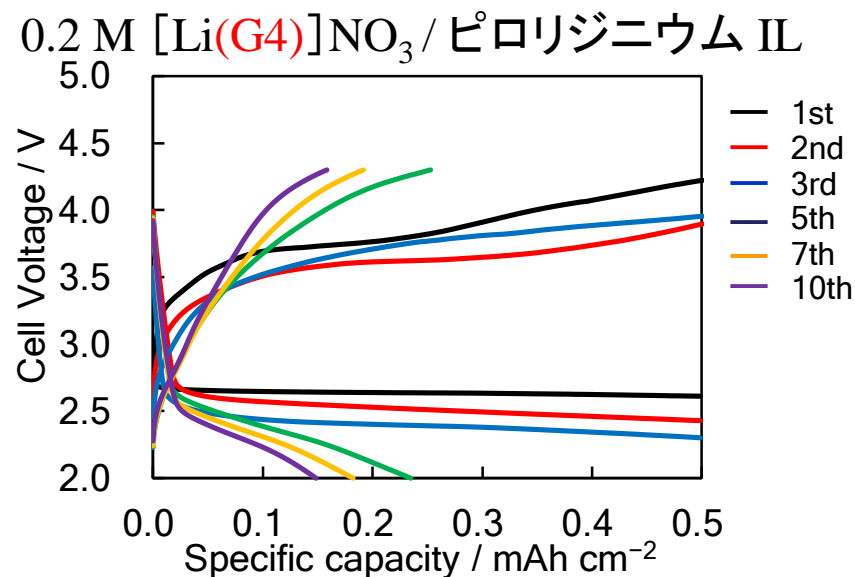
新技術の特徴・従来技術との比較

Li塩の錯体化による放充電特性の変化

非錯体化状態



錯体化状態

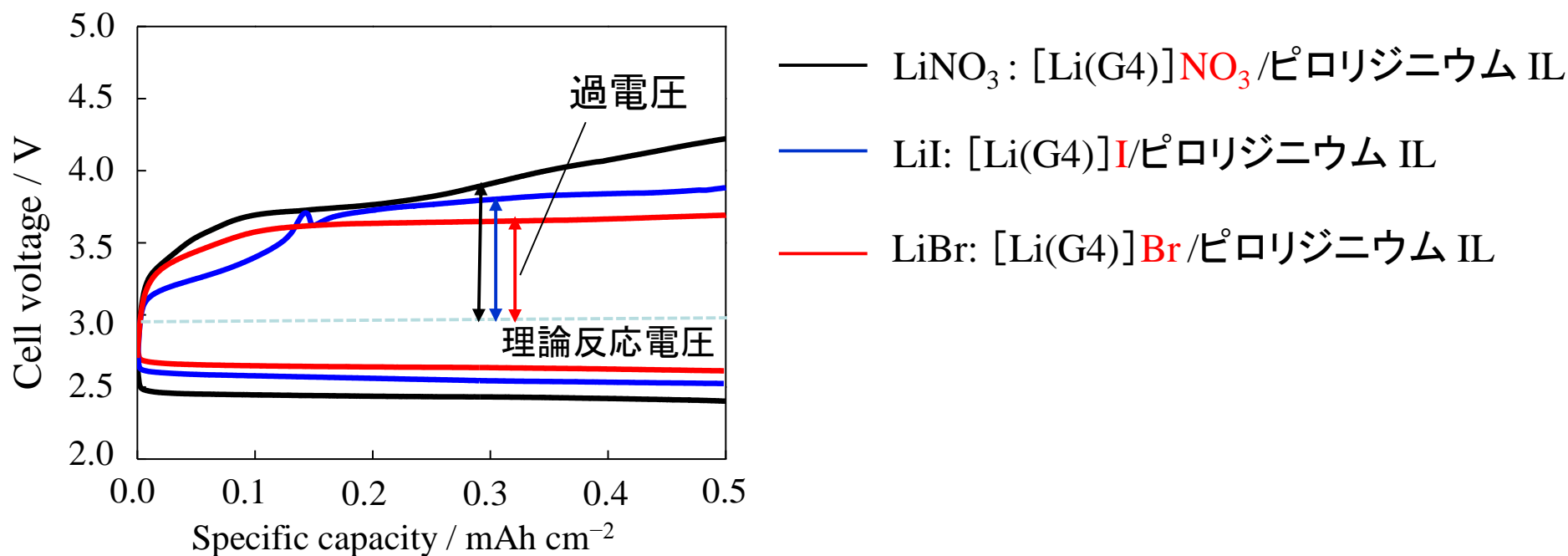


非錯体化状態のLiNO₃はイオン液体に対し完全に溶解しなかった。
一方、錯体化状態のLiNO₃は完全溶解し、RM能による充電時過電圧の低下が観測された。
⇒ Li塩の錯体化によりイオン液体系電解液にRM能を付与することが可能

測定条件: 放電電流: 50 $\mu\text{A cm}^{-2}$, 制限放充電容量: 0.5 mAh cm^{-2} , 放充電時間: 20 h, 電圧範囲: 2.0-4.3 V,
雰囲気: 乾燥空気, 電極面積: 2 cm^2

新技術の特徴・従来技術との比較

Li塩の種類による放充電特性の変化



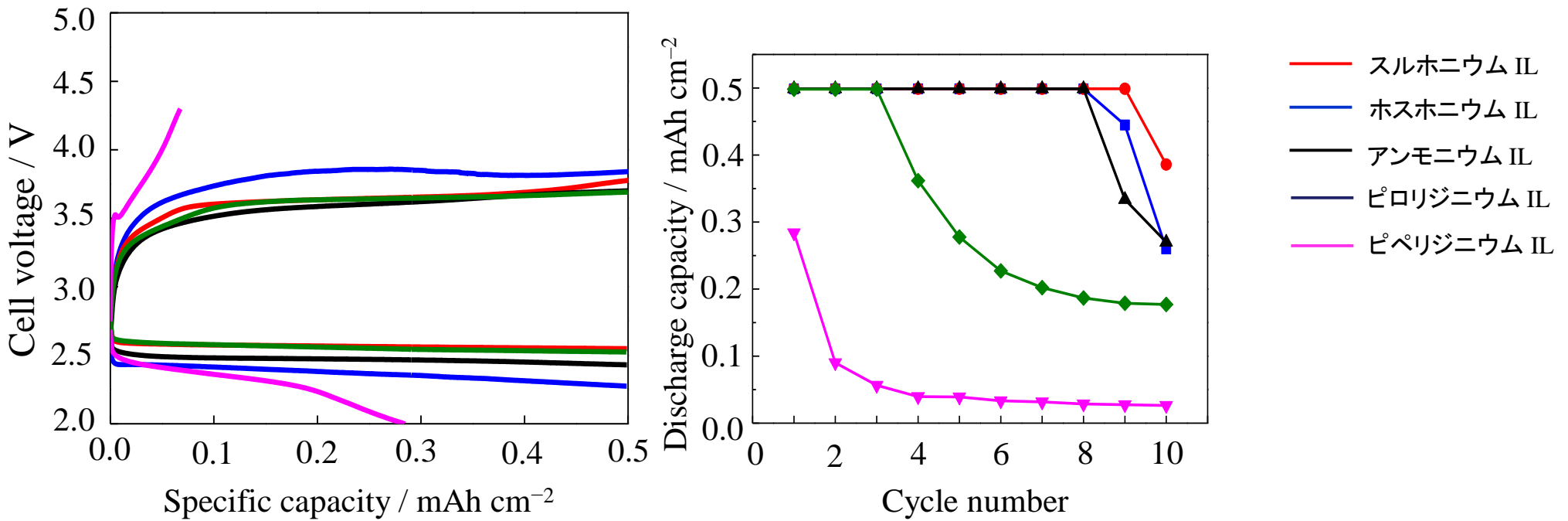
配位子はG4、イオン液体はピロリジニウム IL に固定 電解液構成: [Li(G4)]X/ピロリジニウム IL

1stサイクルにおける充電時過電圧はLiBr使用時が最も小さく、放電電位も高い値を示した。

⇒ 三種のLi塩の中でLiBrが最もRM能に優れ、良好な放充電特性を示す

新技術の特徴・従来技術との比較

イオン液体(IL)の種類による放充電特性の変化

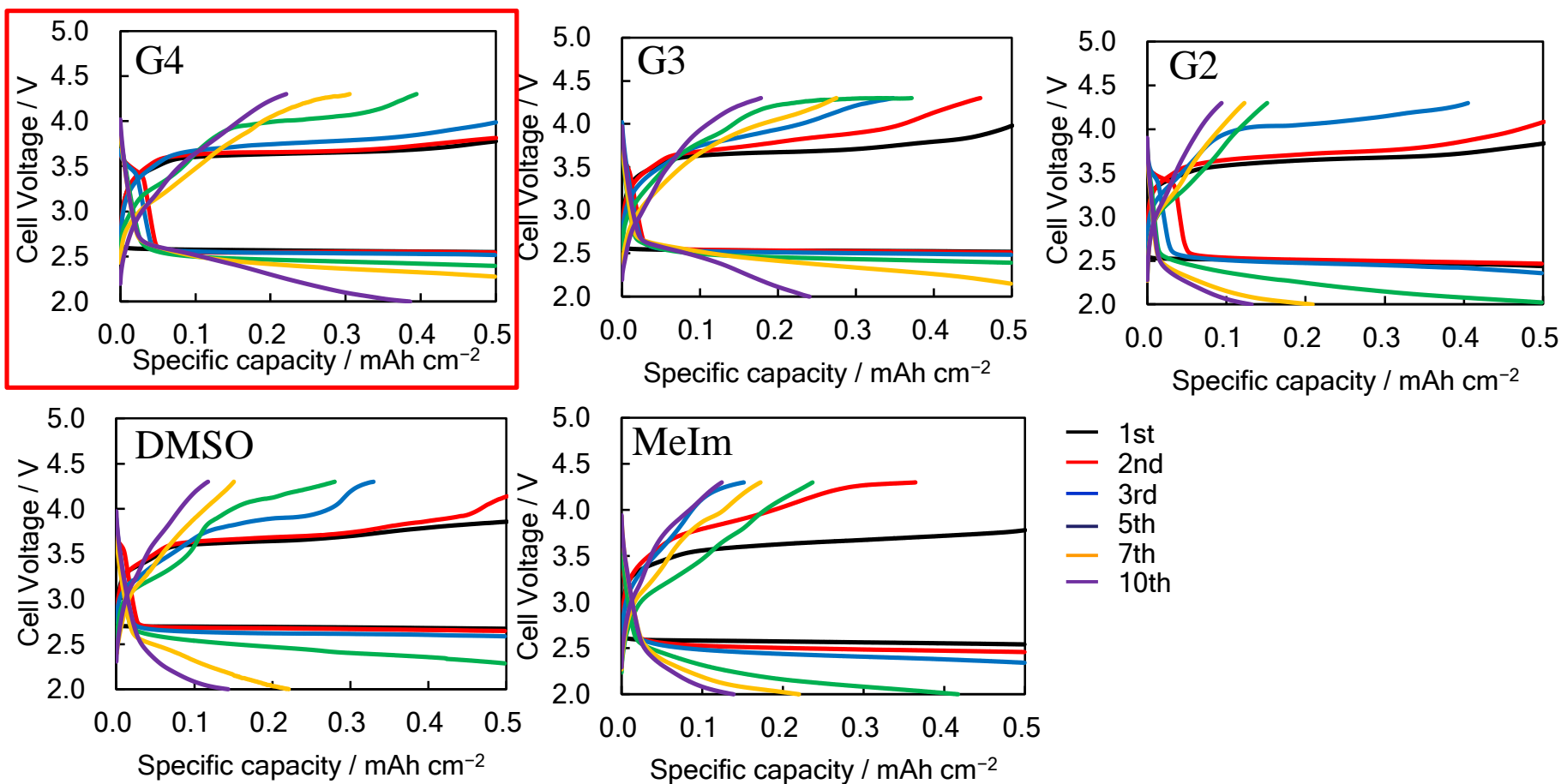


Li塩はLiBr、配位子はG4に固定 電解液構成[Li(G4)]Br/X

- ・スルホニウム、ピロリジニウムILは充電時過電圧抑制効果に優れ放電電位も高い値を示した。
- ・鎖状構造のILは環状構造のILと比較し、サイクル特性に優れていた。

新技術の特徴・従来技術との比較

Li塩の種類による放充電特性の変化



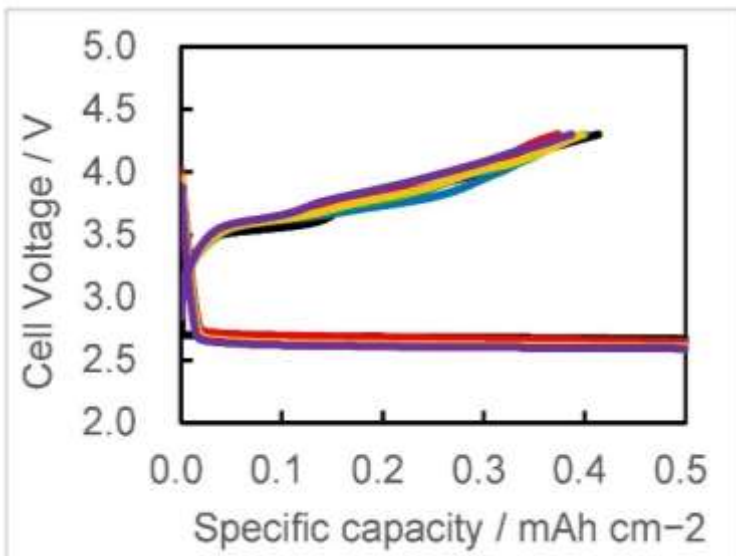
Li塩はLiBr、イオン液体はスルホニウムILに固定。 電解液構成: [Li(X)_n]Br/スルホニウム IL

グライム系の溶媒はサイクル特性に優れ、中でもテトラグライム(G4)は最も良好なサイクル特性を示した

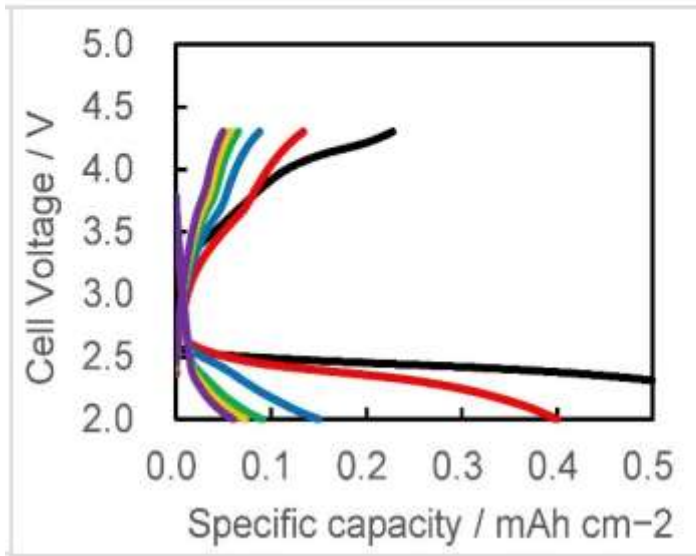
新技術の特徴・従来技術との比較

RM導入後、定電流放充電試験

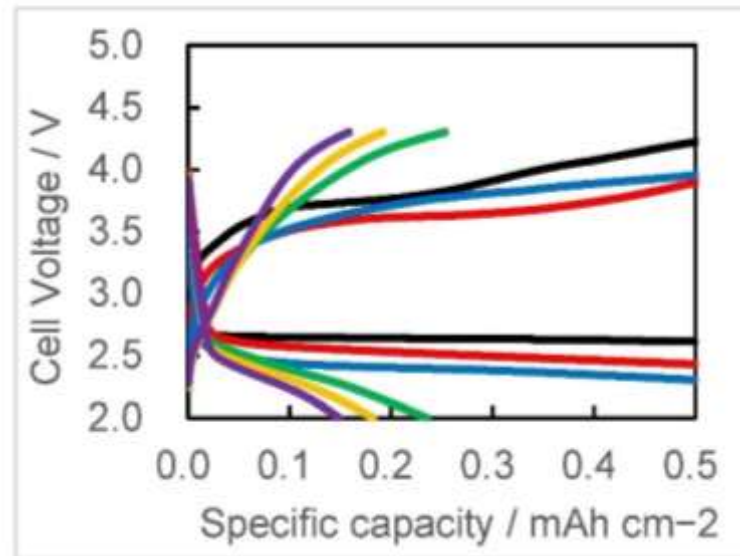
0.5 mol dm⁻³ LiNO₃/G4
(有機溶媒+RM電解質)



LiNO₃/IL
(イオン液体+RM電解質)



0.2 mol dm⁻³ [Li(G4)]NO₃/IL
(イオン液体+改質RM電解質)



— 1st
— 2nd

— 3rd
— 4th

— 5th
— 6th

想定される用途

- 環境・新エネルギー
- 移動体
- スマートグリッド
- 科学 分野では「触媒反応」

- 次世代大容量蓄電デバイス

①自動車・輸送機器用（大容量×移動型）

②分散エネルギーシステム・定置用（大～超大容量×定置型）

③モバイル機器用（小容量×移動型）

実用化に向けた課題

- 現在、実用領域での充放電についての評価が可能のところまで開発済み。しかし、耐久性の点が未解決である。
- 今後、耐久性について実験データを取得し、実用化にむけた調製条件の設定を行っていく。
- 充放電効率が向上できるように技術を確立する触媒技術の開発の必要もあり。

企業への期待

- 電池効率の向上については、触媒技術により克服できると考えている。
- イオン液体の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、新規電池を開発中の企業、電池分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称：レドックスメディエーター能を付与したリチウムー空気二次電池用イオン液体電解質とリチウムー空気二次電池
- 出願番号：特願2021-100190
(基礎出願：特願2020-106321)
- 出願人：国立大学法人岩手大学
- 発明者：竹口竜弥、万代俊彦、三浦あす美、小野優二

お問い合わせ先

岩手大学 研究支援・産学連携センター
知的財産ユニット

TEL : 019-621-6494

FAX : 019-604-5036

e-mail: iptt@iwate-u.ac.jp