

中低温イオン液体の二次電池電解質への応用

Application of Intermediate Temperature Ionic Liquids for Electrolytes of Secondary Batteries

松本 一彦

京都大学大学院エネルギー科学研究科
〒606-8501
京都府京都市左京区吉田本町

Kazuhiko MATSUMOTO
Graduate School of Energy Science,
Kyoto University
Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto
606-8501, Japan



野平 俊之

京都大学エネルギー理工学研究所
〒611-0011
京都府宇治市五ヶ庄

Toshiyuki NOHIRA
Institute of Advanced Energy,
Kyoto University
Gokasho, Uji, 611-0011, Japan



萩原 理加

京都大学大学院エネルギー科学研究科
〒606-8501
京都府京都市左京区吉田本町

Rika HAGIWARA
Graduate School of Energy Science,
Kyoto University
Yoshidahonmachi, Sakyo-ku, Kyoto
606-8501, Japan



論文要旨：イオン液体はイオンのみからなる電解質であり、不揮発性、不燃性、熱的安定性、電気化学的安定性など、電力貯蔵用の大型二次電池の安全性を確保する上で最適な電解液である。また、中温領域まで電池の運転温度領域を広げられ、水溶液系や有機電解液にない電池の性能を引き出せるなど、魅力的な特長を持っている。本稿では我々がこれまで開発してきた、中低温作動リチウムイオン電池、ナトリウムイオン電池用のイオン液体電解質とその性質、ならびにそれらを用いた二次電池について紹介する。

Abstract: Ionic liquids are electrolytes consisting of only ions without solvents. They have advantages such as non-volatility, non-flammability, thermal and electrochemical stabilities giving an high safety to large-scaled batteries for energy storage purposes. In addition, extended operation temperatures above room temperatures provide excellent battery performances which are not achievable by the conventional electrolytes. In this article, the ionic liquid electrolytes for lithium ion batteries and sodium ion batteries, their properties are introduced as well as their applications for secondary batteries.

Key words: ionic liquid, electrolyte, conductivity, lithium ion battery, sodium ion battery

1 はじめに

これまでに実用化されてきた二次電池には水溶液系の鉛蓄電池やニッケルカドミウム電池、ニッケル水素電池、有機電解液系のリチウムイオン電池などがある。ポータブル機器用小型二次電池などでは高エネルギー密度であ

るリチウムイオン電池が主流であったが、従来型のリチウムイオン電池を単純に大型化していくだけでは将来の需要すべてに対応できないとの見方が大勢である。これには、国際的に普及が進むハイブリッドカーや電気自動車に加え、再生可能エネルギーから得られる電力の平準化など電力貯蔵網における二次電池の需要が飛躍的に増大するとの予想が背景にある。このような大型用途では、高性能であるだけでなく、安価で安全であり、かつコバ

連絡者：萩原 理加
E-mail : hagiwara@energy.kyoto-u.ac.jp

ルトなど、今後価格の高騰が予想される希少金属を大量に使用することを避けることが望まれる。

イオン液体を用いた二次電池の開発は以前から知られるが、リチウム二次電池への応用が盛んに検討されるようになってきたのは2000年以降である^{1, 2)}。電解質としての応用に限らず、イオン液体を実用的な場面で使用するに当たり、既存の水系や有機溶媒系との差別化が最も重要な点であるが、電池用電解質では有機溶媒系電解液との差別化が難しく、ブレイクスルーが必要とされてきた。難燃性を有するイオン液体は安全性という観点で有利であるものの、電池としての性能が有機溶媒を大きく凌ぐようなケースはほとんどなく、コスト的な優位性も低いため、実用化に際して既存の電解液に対する差別化が足りていないのが現状である。筆者らはこれまでに、様々なイオン液体を用いた安全性の高い二次電池の開発に取り組んできた。ターゲットとしては車載用や電力貯蔵用などであり、ポータブル機器などとは異なって、冷却などの温度調節が必要でなく、むしろより優れた特性を引き出すために高い温度で作動できることを特長としている。このように室温より高く、200℃くらいまでの温度域は、これまで一部の特殊用途の一次電池を除いて、電池の作動温度としては注目されていなかった温度域である。筆者らはこの温度域を中温域として室温とは区別し、イオン液体の特性を十分に生かせる電池作動温度域であると考えている。中温作動の主な利点は高いイオン伝導率や電極反応速度により電池の抵抗が低減されるため、早い充放電が可能であること、室温では使用できなかった材料を使用できることなどである。

リチウム二次電池に関しては、リチウムの天然資源自体にも偏在性があり、今後需要の増加とともにリチウム資源の安定供給が問題視されている。そのため、様々な

ポストリチウムイオン電池が検討されているが、最も有望なものの一つがナトリウム二次電池である。ナトリウム二次電池はリチウムイオン電池で培われた様々な技術がそのまま応用できることが多く、かなりのスピードで研究開発が進んでいる。

ここでは、筆者らがこれまでに取り組んできた中温作動型二次電池用イオン液体の性質と電池の開発状況をリチウム系とナトリウム系に分けてそれぞれ紹介する。

2 イオン液体を用いた中温作動リチウム二次電池

Fig. 1 に二次電池用イオン液体電解質に用いられている代表的なイオンの構造を示す。イミダゾリウム、ピロリジニウム骨格がよく用いられるカチオン構造であるが、その他にも様々なカチオンについて報告例がある。アニオンについては BF_4^- や PF_6^- などの単純なフルオロ錯アニオンに関する報告もあるが、現在ではスルフォニルアミド系アニオンが広く用いられている。その理由としては、イオン液体が疎水性の塩になりやすく精製が容易である、電気化学的安定性に優れる、低融点の塩を形成しやすい、などの点が挙げられる。従来の研究開発では他の分野の場合と同様にビス(トリフルオロメチルスルフォニル)アミド(TFSA)アニオンを対アニオンとするイオン液体をリチウムイオン電池用電解液として用いる報告が多く見られたが、近年はビス(フルオロスルフォニル)アミド(FSA)アニオンを対アニオンとして用いることで、負極側で安定性が大きく改善することが知られており³⁻⁵⁾、FSA系イオン液体の利用が主流となってきている。また、FSA系イオン液体はイオン伝導率も高いため、電池の内部抵抗を下げるという意味でも優位性がある。

電解液として使用できる温度範囲を明確にするために

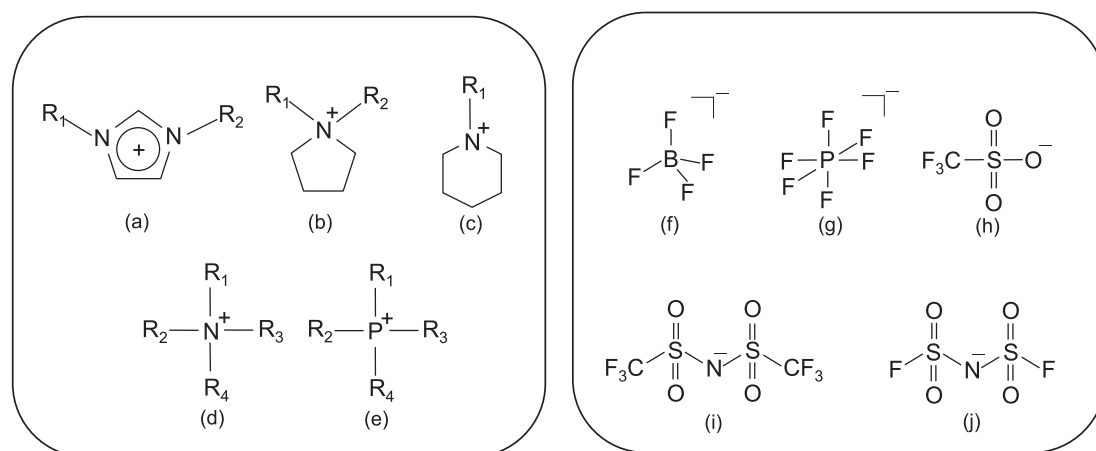


Fig. 1 二次電池用イオン液体電解質によく用いられるイオン種の構造: (a) 1,3-dialkylimidazolium, (b) *N,N*-dialkylpyrrolidinium, (c) *N*-alkylpyridinium, (d) tetraalkylammonium, (e) tetraalkylphosphonium, (f) tetrafluoroborate, (g) hexafluorophosphate, (h) triflate, (i) bis (trifluoromethylsulfonyl) amide, (j) bis (fluorosulfonyl) amide.

は、状態図の作成が必須である。一般的に二元系の場合、二つの塩の比率を変化させて混合し、各組成での熱挙動を示差走査熱量分析によって調べることで状態図を作成する。例として、Fig. 2 に筆者らが報告した Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (C₂C₁im = 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム) の二元系状態図を示す⁶⁾。この状態図によると Li[FSA] のモル分率が 0.0-0.4 の範囲で、室温を含む広い範囲で液体状態が維持されることがわかる。この系では Li[FSA]:[C₂C₁im][FSA] = 1:1 において Li[C₂C₁im][FSA]₂ という組成の化合物が形成されるため、この両側で液相線温度が下がり室温以下となる。Li[C₂C₁im][FSA]₂ 中では、Li⁺ の周りにアニオンの O 原子が六配位 (二つのアニオンが単座配位、二つのアニオンが二座配位) しており、C₂C₁im⁺ は結晶学的に対称心で関係づけられる二つの位置にディスオーダーしている。Li[FSA] 分率が 0.3-0.4 付近では結晶化が起こらず、ガラス転移のみが観測される。この挙動はクリスタリニティギャップと呼ばれるが、これらの組成の塩を -20℃ で 4 週間保持する実験を試みたものの結晶化は観測されず、熱力学的な挙動か速度論的な挙動であるかは明確ではない。

Fig. 3 に Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA] 二元系イオン液体の粘性率とイオン伝導率の温度依存性を示す。イオン液体の粘性率とイオン伝導率は単純なアレニウス式には従わず、ガラス転移点に近づくにつれて、急激に粘性率が増加し、イオン伝導率が減少するため、以下に示す Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 式に従うことが知られている (式 (1), (2))^{7, 8)}。

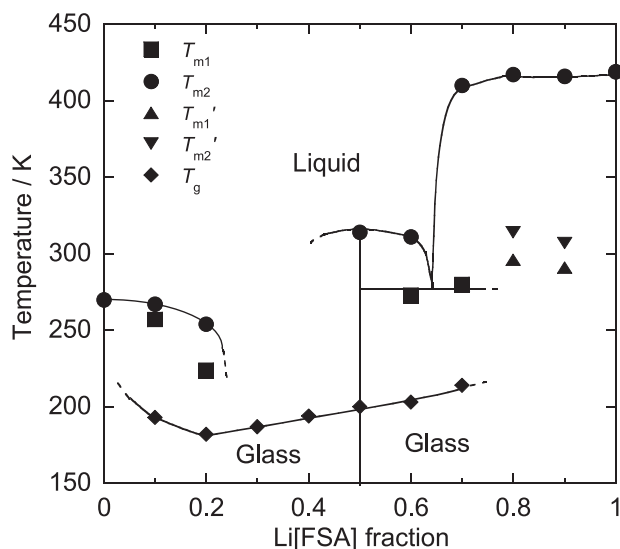


Fig. 2 Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA] 二元系状態図⁶⁾。T_{m1}: 融解開始点, T_{m2}: 融解終了点, T_{m1}': 準安定相の融解開始点, T_{m2}': 準安定相の融解終了点, T_g: ガラス転移点。

$$\eta(T) = A_{\eta} T^{1/2} \exp\left(\frac{B_{\eta}}{T - T_{0\eta}}\right) \quad (1)$$

$$\sigma(T) = A_{\sigma} T^{-1/2} \exp\left(\frac{-B_{\sigma}}{T - T_{0\sigma}}\right) \quad (2)$$

このような温度依存性に従って変化するイオン伝導率は、当然温度を上げることで上昇する。例えば Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA] 系イオン液体 (Li[FSA] モル分率が 30%) では 25℃ において 7.2 mS cm⁻¹ であるのに対し、

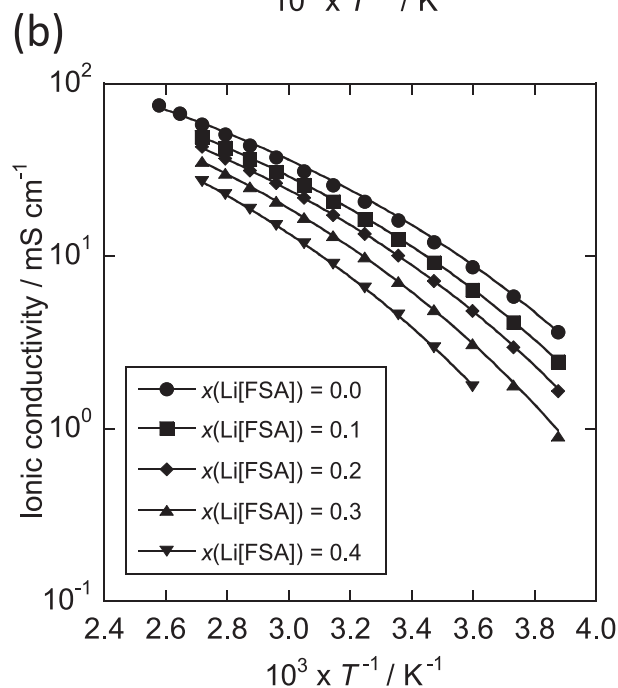
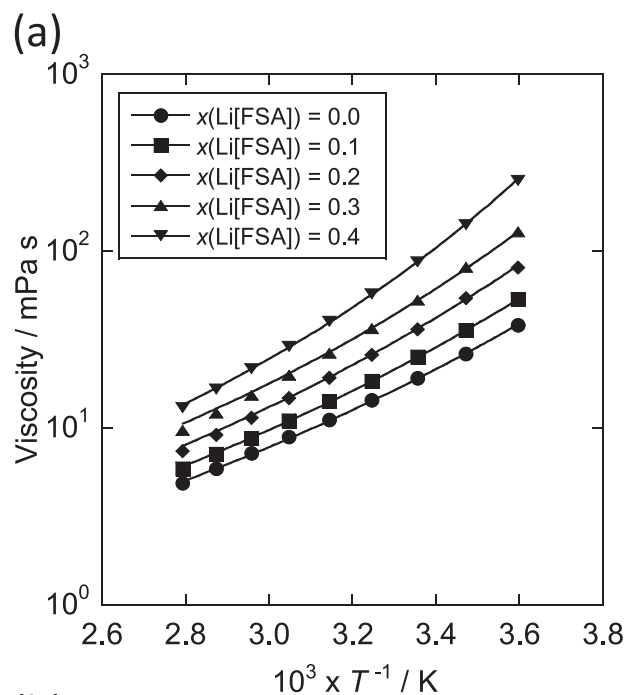


Fig. 3 Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA] 系イオン液体の (a) 粘性率と (b) イオン伝導率の温度依存性⁶⁾。x(Li[FSA]) は Li[FSA] のモル分率を表す。

90℃において 32.7 mS cm^{-1} となり電池の内部抵抗低減に大きく寄与することになる。

また、イオン液体の粘性率とモルイオン伝導率はワルデン則によって関連付けられることが知られており⁸⁻¹⁰⁾、イオン液体設計の指針となる。ワルデン則は式(3)で表される粘性率(η)とモルイオン伝導率(λ)の相関関係であり、縦軸にモルイオン伝導率をとり、横軸に粘性率の逆数をとって両対数プロットする。ワルデン則は理論的にはストークス・アインシュタイン式から説明されるが、粘性率が低くなるとイオンが拡散しやすくなり、モルイオン伝導率が高くなるという、直感的にも理解しやすいものといえる。

$$\lambda \cdot \eta = \text{constant} \quad (3)$$

ワルデン則からのずれを評価したフラクショナルワルデン則($\lambda \cdot \eta^\alpha = \text{constant}$, α はデカップリング定数と呼ばれるイオン液体によって決まる定数)も含めて、様々な観点から議論がなされているので、詳細は文献を参考にさせていただきたい¹¹⁻¹³⁾。他にリチウム二次電池に用いられているイオン液体電解質の例としてはLi[FSA]-[C₃C₁pyrr]⁺[FSA]⁻二元系(C₃C₁pyrr⁺=N-メチル-N-プロピルピロリジニウム)やグライム系溶媒和イオン液体などがあり、その物性や電池特性などが評価されている^{2-4, 14-16)}。

Li[FSA]-[C₂C₁im]⁺[FSA]⁻系イオン液体(Li[FSA]モル分率が30%)中におけるリチウム金属析出溶解効率を298 K調べた結果をFig. 4に示す。この試験では、最初にリチウム金属をやや過剰に析出させ、そのうちどれだけを溶解できるかという割合をサイクル試験で調べており、得られる析出溶解効率は可逆性(析出電気量に対する溶解電気量の割合)の指標となる。温度を変化させて同様の試験を行ったところ、析出溶解効率は25℃では92%であり、温度を上げると60℃では82%, 90℃では76%と低下する傾向が見られた。これはナトリウム系のイオン液体においてナトリウム金属の析出溶解効率を求めた場合と逆の傾向であり¹⁷⁾、昇温によるデッドリチウム(析出溶解の過程で膨張・収縮などによって生ずるひび割れ、電極からの脱落などにより周囲の金属粒や集電体との電氣的な導通がとれなくなり、析出溶解できず活物質として機能しなくなった金属リチウム)の生成の抑制効果とイオン液体-金属リチウムの反応性の増大のバランスの結果、リチウム系ではこのような傾向となったと考えられる。

筆者らは無機系イオン液体の二次電池用電解質としての応用も検討している。Li[TFSA]-K[TFSA]-Cs[TFSA]三元系の態図から¹⁸⁾、塩の混合により液相線温度が大

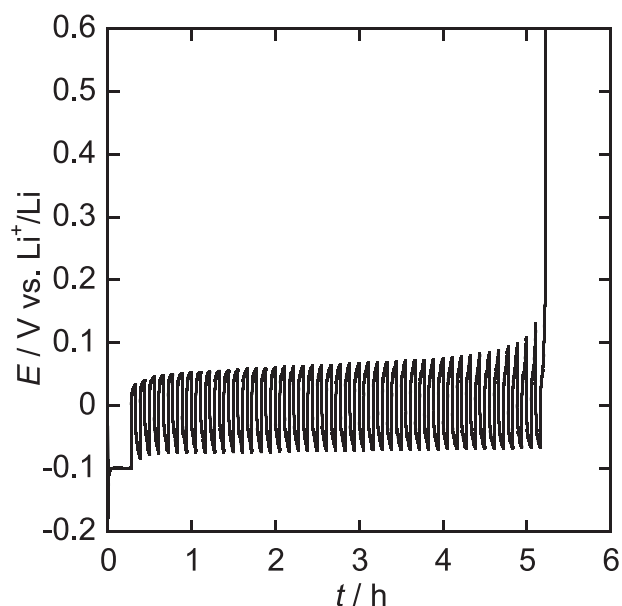


Fig. 4 25℃におけるLi[FSA]-[C₂C₁im][FSA]系イオン液体(Li[FSA]モル分率が30%)中におけるリチウム金属の析出溶解試験⁶⁾。基板に銅板を用い、電流密度0.1 (or -0.1) mA cm⁻²でリチウム金属を0.8 C cm⁻²分電析した後、0.2 C cm⁻²分の析出と溶解を繰り返して、電極電位が0.5 V vs. Li⁺/Liを超えるまでのサイクル数から析出溶解効率を算出する。

きく低下することがわかるが、リチウム二次電池への応用を考えた場合、ある程度のLi⁺濃度が必要であるため、筆者らは三元系Li[TFSA]-K[TFSA]-Cs[TFSA] (20 : 10 : 70 in mol)を主として用い、150℃で電池特性評価を行っている¹⁹⁾。この無機イオン液体系において得られたリチウム金属の析出溶解をサイクリックボルタムメトリーで調べた結果をFig. 5に示す。0 V vs. Li⁺/Liにおいて、一対の酸化還元波が観測され、このイオン液体中でリチウム金属の析出溶解が可能であることが確認された。Fig. 6にLiFePO₄正極の充放電特性を150℃、C/10レートでハーフセルを用いて調べた結果を示す。この条件においては3.4 V付近にプラトーが観測され、サイクル試験の間徐々に放電容量は減少するものの、50サイクル時に145 mAh g⁻¹の容量を示し、クーロン効率は99%以上の高い値を維持することが分かった。

3 イオン液体を用いた中温作動ナトリウム二次電池

リチウム二次電池に関しては、リチウムの天然資源自体にも偏在性があり、今後需要の増加とともにリチウム資源の安定供給が問題視されている²⁰⁾。そこで、リチウム二次電池に変わる大型二次電池の有力候補として、ナトリウム二次電池が注目されている²¹⁻²³⁾。ナトリウム資源は偏在性がなく、安定な供給が期待され、大型用途として大量に普及しても、市場価格の変動がほとんど

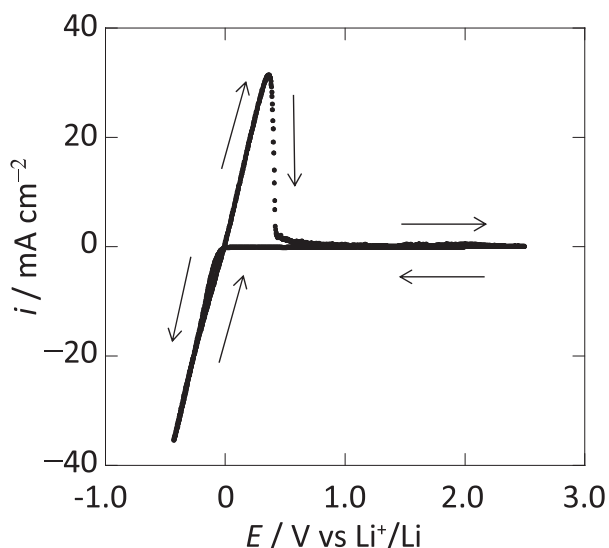


Fig. 5 Li 金属の析出溶解挙動を調べるために行った $[\text{Li}_{0.2}\text{K}_{0.1}\text{Cs}_{0.7}][\text{TFSA}]$ 系イオン液体中、 150°C において測定したニッケル板のサイクリックボルタモグラム¹⁹⁾。走査速度： 10 mV s^{-1} 。

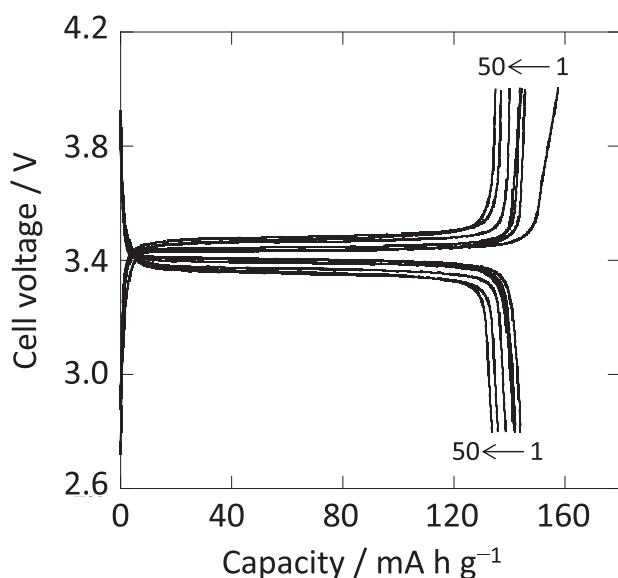


Fig. 6 $[\text{Li}_{0.2}\text{K}_{0.1}\text{Cs}_{0.7}][\text{TFSA}]$ 系イオン液体を用いた、 150°C における $\text{Li}/\text{LiFePO}_4$ セルの充放電挙動⁹⁾。カットオフ電圧： $2.8\text{--}4.0 \text{ V}$ ，充放電レート： $\text{C}/10$ 。

ない点が大きな特徴である。電力貯蔵用二次電池には、すでに商用化されている、 300°C 以上で作動する NAS (ナトリウム-硫黄) 電池などが知られており、希少元素を含まず、高いサイクル特性や耐久性を持つため魅力的な二次電池といえる。その一方で、作動温度が高いことや β -アルミナを固体電解質として使用していることから、機械的、熱的ショックに対する安全上の課題がある。特に液体金属ナトリウムを負極活物質として使用するため、一度発火事故が起こると消火が困難である。現状のリチウム二次電池の技術に基づいた開発方針で進められ

ているナトリウム二次電池の研究では、有機溶媒系電解液の利用が主流であるが、揮発性・可燃性があるため、より熱的安定性や安全性に優れた電解液の開発が望まれる。また、有機電解液を使用した場合、電極上に生成する SEI (Solid electrolyte interphase) 皮膜の熱的安定性が 60°C 付近であるとされ、電池の発熱や高温での使用に問題が生じることも知られている。このような背景から、筆者らは、安全な高性能二次電池を構築するために、イオン液体を電解質として中温で作動させるというコンセプトに加えて、資源的な優位性を兼ね備えた中温作動ナトリウム二次電池の開発に取り組んできた。

ナトリウム二次電池用イオン液体電解質についてはこれまでにいくつかの報告がある。有機イオン液体をベースとした開発が主流ではあるが、上述のリチウム二次電池の場合と同様に無機系カチオンだけからなる FSA 塩は混合比率によっては低い融点を示し (例えば $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-K}[\text{FSA}]$ 系無機イオン液体の共融温度は 61°C)、中温域でナトリウム二次電池用電解液として用いることができる²⁴⁾。粘性率の高さによるイオン伝導率の低さは、ナトリウムイオン分率が高いことでナトリウムイオン伝導率が上がり、電極反応が促進されることによって補われ、優れた充放電特性が期待できる。 $\text{Na}[\text{TFSA}]\text{-Cs}[\text{TFSA}]$ 系の融点はやや高い²⁵⁾ が、TFSA アニオンの高温での安定性を生かして、より高い温度で作動させられるため、結果としてイオン伝導率も高い値となる。グライムが配位したナトリウムイオンを対カチオンとする FSA 塩 ($[\text{Na}(\text{glyme})][\text{FSA}]$) や TFSA 塩 ($[\text{Na}(\text{glyme})][\text{TFSA}]$) は対応するリチウム塩より融点が高いものの、グライムの種類によっては室温付近で液体となり (例えば $[\text{Na}(\text{G5})][\text{FSA}]$ の融点は 41.3°C ， $[\text{Na}(\text{G5})][\text{TFSA}]$ の融点は 31.7°C)、ナトリウム二次電池用電解液として用いられることが報告されている^{26, 27)}。

無機-有機ハイブリッドイオン液体としては、TFSA, FSA, BF_4 アニオンのナトリウム塩と有機カチオンの塩を混合した系が報告されているが^{17, 28-35)}、TFSA や BF_4 塩では液相線温度が下がらず、Na 塩分率の低い範囲でのみ室温で液体となる場合が多い (例えば $\text{Na}[\text{TFSA}]\text{-}[\text{C}_2\text{C}_{1}\text{im}][\text{FSA}]$ 系では $\text{Na}[\text{TFSA}]:[\text{C}_2\text{C}_{1}\text{im}][\text{FSA}]=20:80$ 付近が室温で液体となる $\text{Na}[\text{TFSA}]$ 分率の限界²⁹⁾。Fig. 7 に $\text{Na}[\text{FSA}]\text{-}[\text{C}_2\text{C}_{1}\text{im}][\text{FSA}]$ 系の状態図を示す。FSA 塩は $\text{Na}[\text{FSA}]$ と有機イオン液体の混合による液相線温度の低下が顕著であり、様々な有機カチオンの場合において、広い混合比率で室温を含む温度域で液相が得られる。

ナトリウム塩との混合比にもよるが、同じ組成で比較した場合、一般的にイミダゾリウム系イオン液体が低粘

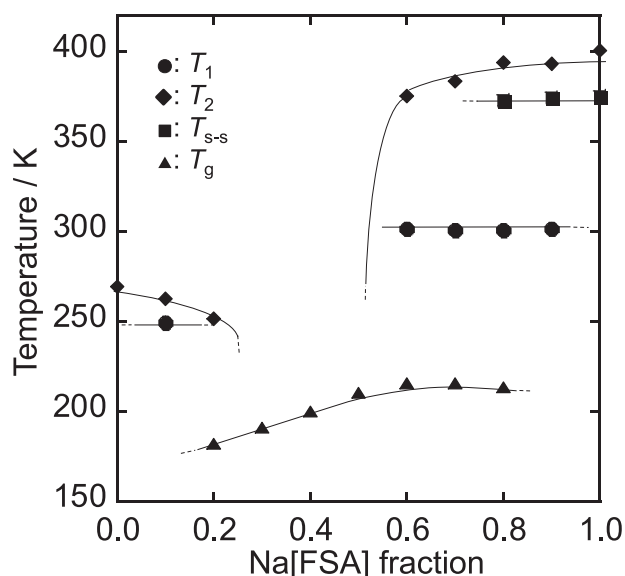


Fig. 7 Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] 二元系状態図¹⁷⁾。 T_1 : 融解開始点, T_2 : 融解終了点, T_{ss} : 固相-固相転移点, T_g : ガラス転移点。

性を与えやすく、イオン伝導率は高いが、電気化学安定性ではピロリジニウム系イオン液体に劣る場合が多い。例えば粘性率が低いイミダゾリウム系イオン液体ではイオン伝導率が比較的高く、Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] = 30:70 (モル比) の組成で 25℃において 5.4 mS cm^{-1} 、90℃で 31 mS cm^{-1} という値を持つ。有機溶媒系電解液である NaClO₄-PC 系は 25℃で、最大でも 5.2 mS cm^{-1} ³⁶⁾ であり、90℃における中温作動がイオン伝導率という観点から有利である。

電池用電解質として、イオン伝導性が高いことは必須条件であるが、電池を高電圧化するためには広い電気化学窓を持つこと (高い酸化還元耐性) も重要である。

Fig. 8 に三電極式ビーカーセルを用いて、Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (30:70 (モル比)) のでカソードリミット (還元耐性) とアノードリミット (酸化耐性) を室温で調べた結果を示す。アノードリミットはグラッシーカーボン上で 5.2 V vs. Na⁺/Na 付近であるが、正極集電体として利用されるアルミニウム上では 6.0 V vs. Na⁺/Na まで有意な酸化電流は観測されなかった。これはアルミニウム表面に不動態被膜が形成し、金属アルミニウムの表面が保護されているからであると考えられる。カソードスキャンではわずかに析出過電圧はあるものの、0 V vs. Na⁺/Na 付近において金属ナトリウムの析出が観測され、電位走査方向を反転した後は溶解に対応する電流ピークが見られた。また、この際金属ナトリウム析出溶解のクーロン効率率は 50% 以下である。さらに、金属ナトリウムの析出溶解効率の温度依存性をコインセル (作用極: 銅版, 対極: 金属ナトリウム) を用いて評

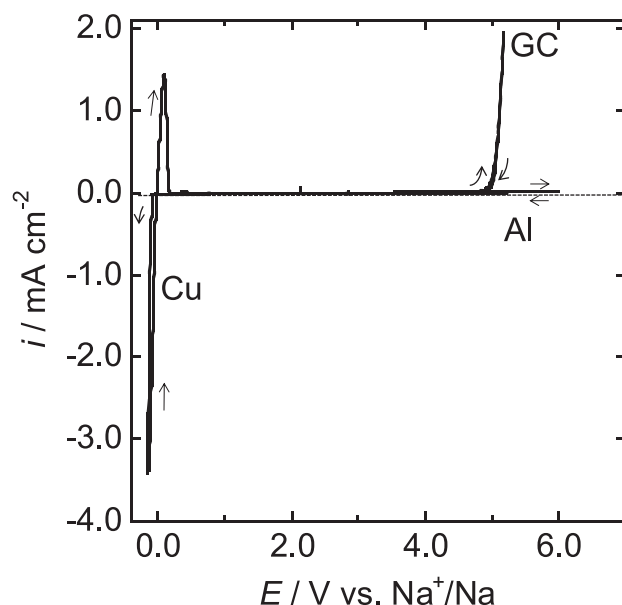


Fig. 8 Na [FSA]-[C₂C₁im][FSA] (30 : 70 (モル比)) イオン液体中における Cu (カソード方向), Al (アノード方向), ガラス状炭素 (GC) (アノード方向) 電極のサイクリックボルタモグラム。温度: 25℃。走査速度: 5 mV s^{-1} ¹⁷⁾。

価した。筆者らの経験から、一般的にコインセルの方が、ビーカーセルの場合より高い析出溶解効率を得られることがわかっている。Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (30:70 (モル比)) を電解液として、電流密度 1.0 mA cm^{-2} で 1.0 C cm^{-2} の金属ナトリウムを析出させた後、セル電圧が 0.5 V になるまで 0.2 C cm^{-2} の金属ナトリウムの溶解と析出を繰り返し、アノード電気量をカソード電気量で除することによって析出溶解効率を得た。この測定の結果得られた析出溶解効率は 90℃において 96% であり、25℃において得られた 69% を大きく上回った。高温でより顕著になる不純物やイオン液体と金属ナトリウムの反応よりも、デンドライト成長の抑制によってデッドナトリウムの量が減少したことがより大きな原因であると考えられる。

アミド系イオン液体の還元安定性についてはこれまでに様々な議論があることが知られている。筆者らはナトリウム系におけるイオン液体の還元安定性を調べるため、金属ナトリウムとの反応性を FSA 系イオン液体と TFSA 系イオン液体で比較した³⁷⁾。例えば Na [FSA]-[C₂C₁im][FSA] と Na[TFSA]-[C₂C₁im][TFSA] 中における金属ナトリウムの析出溶解挙動を比較すると Fig. 9 のようになり、FSA 系の方がより高い可逆性を示す。また化学的な安定性を評価するため、ナトリウム塩として Na[FSA] と Na[TFSA]、有機イオン液体として [C₂C₁im][FSA] と [C₂C₁im][TFSA] を用い、所定の割合で混合して、得られたイオン液体に 4 週間金属ナト

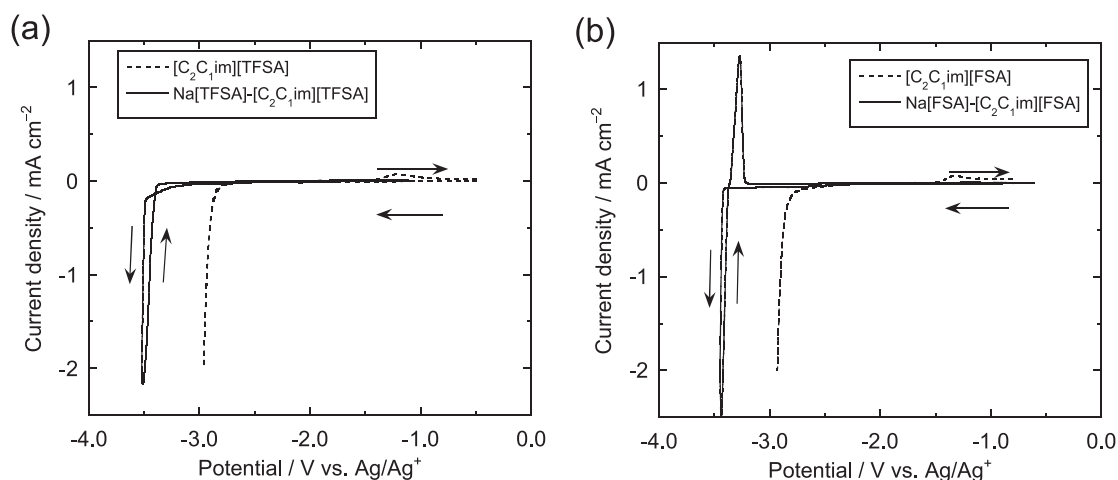


Fig. 9 サイクリックボルタモグラムの用いた (a) Na [TFSA]-[C₂C₁im][TFSA] (10:90 (モル比)) と (b) Na [FSA]-[C₂C₁im][FSA] (10:90 (モル比)) 中における金属ナトリウムの析出溶解挙動。(温度: 25℃, 走査速度: 5 mV s⁻¹)³⁷⁾。

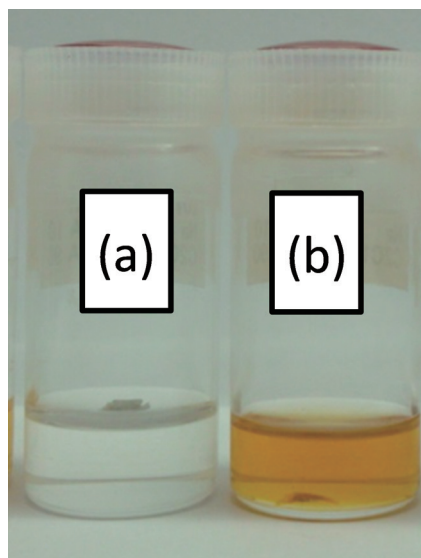


Fig. 10 (a) Na [FSA]-[C₂C₁im][FSA] (10:90 (モル比)) と (b) Na [TFSA]-[C₂C₁im][TFSA] (10:90 (モル比)) (いずれも無色) に 4 週間金属ナトリウムを浸漬させた後の外観³⁷⁾。

リウムを浸漬させ、目視による色の変化と紫外可視分光スペクトルの変化を調べた。Fig. 10 に (III) Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (10:90 (モル比)) と (IV) Na[TFSA]-[C₂C₁im][TFSA] (10:90 (モル比)) の場合の外観の変化を比較する。この実験の結果、少量でも FSA アニオンが存在すると金属ナトリウムに対するイオン液体の安定性は大きく向上することが分かった。また、Na⁺が存在する場合の方が、存在しない場合より高い安定性を示した。電気化学インピーダンス解析の結果から、FSA 系イオン液体ではイオン液体と金属ナトリウムの反応が遅い (あるいはある段階で止まる) のに対して、TFSA 系イオン液体では反応が進行し続けることが示されている。リチウム系において FSA⁻を含むイオン液体は還元

に対して比較的安定であり、グラファイトへの Li⁺挿入も可能であることが報告されているが^{3, 4)}、FSA アニオンが還元分解された際に生成する表面被膜の安定性がこのような挙動に影響していることが示唆されている⁵⁾。ナトリウム系でも同様の機構が考えられ、電極表面の被膜の安定性が FSA 系イオン液体の還元安定性がの一因であろう。

これまでに筆者らの研究室で検討されているイオン液体を用いたナトリウム二次電池用正極材料は、層状酸化物 NaCrO₂^{32, 38-40)}、ピロリン酸鉄系材料 Na₂FeP₂O₇⁴¹⁻⁴³⁾ と Na_{1.56}Fe_{1.22}P₂O₇⁴⁴⁾、バナジウムリン酸系材料 NaVO₄⁴⁵⁾ などである。資源的な制約からの脱却に焦点を当てているナトリウム二次電池では、正極材料においても希少金属を用いない戦略が重要なポイントの一つであり、鉄を用いる正極材料は魅力的な候補である。一方で、室温では十分な性能を発揮できない鉄系材料も多く、イオン液体を用いた中温域における電池作動でこの点を改善できれば大きなメリットとなる。以下ではイオン液体を用いた中温作動ナトリウム二次電池用正極材料の例として Na₂FeP₂O₇ を紹介する。

Na₂FeP₂O₇ は Na⁺拡散パスが三次元に存在し、高い Na⁺の移動度が期待される正極材料で、理論容量は 97 mAh g⁻¹ (Fe(II)/Fe(III) の反応であると仮定した場合) である^{46, 47)}。ここでは金属ナトリウムを対極として、Na₂FeP₂O₇ を導電助剤であるアセチレンブラックと結着剤である PTFE と混練することで得られたシートを正極として評価を行った。Na [FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (20:80 (モル比)) イオン液体を電解液として得られた 25℃ と 90℃ における Na₂FeP₂O₇ 正極の充放電曲線を Fig. 11 に示す⁴³⁾。比較的遅い充放電レートである 10 mA g⁻¹ において、25℃ で可逆容量は 90 mA g⁻¹ で

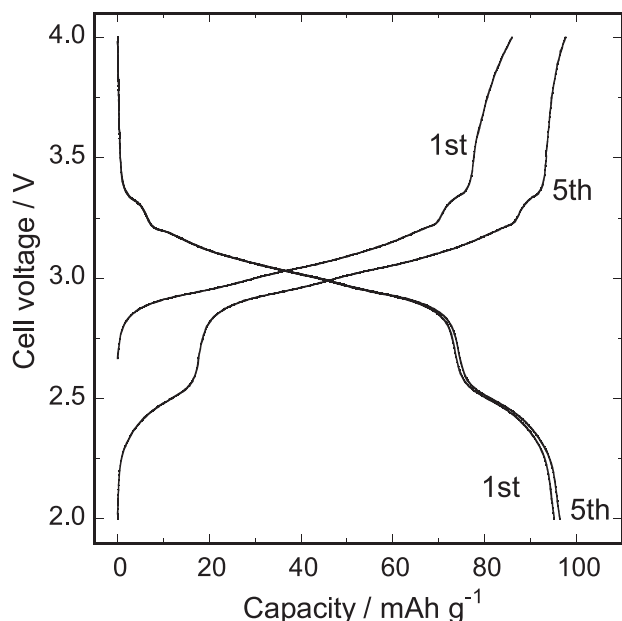


Fig. 11 Na [FSA]-[C₂C₁im][FSA] (30 : 70 (モル比)) イオン液体電解質を用いた, 90℃における Na/Na₂FeP₂O₇ セルの充放電挙動. カットオフ電圧: 2.0–4.0 V, 充放電レート: 10 mA g⁻¹ ⁴³⁾.

あるが 90℃において 94 mA g⁻¹ となり, ほぼ理論容量通りの放電容量が得られた。in-situ X 線回折測定の結果から, 90℃における充放電中に新たな結晶相の生成を示唆するピークの出現や消失はなく, ピークシフトと強度変化のみが観測され, 室温系で報告されている通り固溶体形成に基づくナトリウムイオンの吸蔵放出が起こっていることが確認された。ピロリジニウム系である Na [FSA]-[C₂C₁pyrr][FSA] 系とイミダゾリウム系である Na [FSA]-[C₂C₁im][FSA] を比較すると, イミダゾリウム系イオン液体を用いた場合の方が高いレート特性が得られることがわかっている。この理由については電解液中でのナトリウムイオン伝導率の違い, または界面での電気化学反応に有機カチオンの構造が影響している可能性があるが, 詳細はまだわかっていない。Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] を電解液として, 90℃においてレート特性の Na[FSA] 分率依存性を調べた結果を Fig. 12 に示す。最も Na[FSA] 分率が高い 50 mol% において最も優れたレート特性が得られており, 4000, 8000, 20000, 40000 mA g⁻¹ でそれぞれ放電容量 94, 89, 77, 56 mAh g⁻¹ という, きわめて良好な容量維持率が得られた。電解液中でナトリウムイオンの移動を支配しているのはナトリウムイオン伝導率である。一般的にアルカリ金属塩を有機イオン液体に加えると粘性率の増加とともにイオン伝導率が低下するため, Na[FSA] 分率が低い方がイオン伝導率が高い。一方で, ナトリウムイオンの輸率は Na[FSA] 分率が高くなると増加する傾向が

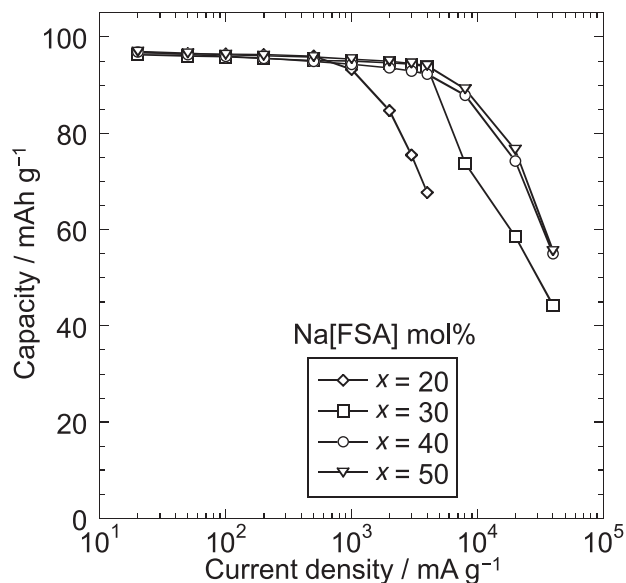


Fig. 12 Na [FSA]-[C₂C₁im][FSA] イオン液体電解質を用いて, Na[FSA] 分率 x を変化させた際に Na/Na₂FeP₂O₇ セルが示す放電レート特性。カットオフ電圧: 2.0–4.0 V, 充電レート: 10 mA g⁻¹ ⁴³⁾。

ある。結果として, イオン伝導率と輸率の積で表されるナトリウムイオン伝導率は, あるナトリウムイオン分率で最大値を示す。筆者らが見積もった Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] 系のナトリウムイオン伝導率はナトリウムイオン分率が 0.3 から 0.4 付近に最大値を持つが, 実際には最もナトリウムイオン分率が高い 0.5 で最も優れたレート特性が得られたことから, 電解液中のナトリウムイオン伝導率がこの系全体のレート特性を決定しているわけではないことが示唆された。90℃において, 電流密度 1000 mA g⁻¹ で Na₂FeP₂O₇ 正極のサイクル特性を調べたところ, 1500 サイクル直後の容量保持率は 93%, 平均クーロン効率は 99.9% であり, この材料が 90℃でも高い耐久性を持つことが示された。

ここでは詳しく述べなかったが, スズ系合金や ^{48, 49)}, ハードカーボン ⁵⁰⁾, 酸化チタン ^{51, 52)}, Sn₄P₃ ⁵³⁾ などがイオン液体系でナトリウム二次電池用負極として中温作動することが確認されている。

4 おわりに

本稿ではイオン液体を用いた中温作動二次電池についてリチウム系とナトリウム系に分けて述べた。いずれの場合もイオン液体の熱的安定性を生かしながら, 優れた性能を発揮できる可能性を示すことが出来ていると考えるが, さらなる基礎データの蓄積や資源的に有利な電極材料の利用を進める研究が必要である。本稿がヒントとなりこの分野の研究がさらに進展し, 実用化に向けて一歩でも進む一助となることを期待する。

謝辞

本研究の一部は、JST-ALCA プログラムの支援、および文部科学省の委託（元素戦略拠点形成型プロジェクト）を受けて行われた。関係各位に感謝する。

文 献

- 1) H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, 2nd ed. John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey (2011).
- 2) M. Watanabe, M. L. Thomas, S. G. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, K. Dokko, *Chem. Rev.*, **117**, 7190-7239 (2017).
- 3) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources*, **160**, 1308-1313 (2006).
- 4) M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources*, **162**, 658-662 (2006).
- 5) I. A. Shkrob, T. W. Marin, Y. Zhu, D. P. Abraham, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 19661-19671 (2014).
- 6) K. Matsumoto, E. Nishiwaki, T. Hosokawa, S. Tawa, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 9209-9219 (2017).
- 7) A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4603-4610 (2001).
- 8) W. Xu, E. I. Cooper, C. A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 6170-6178 (2003).
- 9) R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Nakamori, T. Tsuda, Y. Ito, H. Matsumoto, K. Momota, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, D195-D199 (2003).
- 10) P. Walden, H. Ulich, G. Busch, *Z. Phys. Chem.*, **123**, 429-434 (1926).
- 11) C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H. J. Gores, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 1784-1788 (2010).
- 12) K. R. Harris, *J. Phys. Chem. B*, **114**, 9572-9577 (2010).
- 13) D. R. MacFarlane, M. Forsyth, E. I. Izgorodina, A. P. Abbott, G. Annat, K. Fraser, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 4962-4967 (2009).
- 14) W. A. Henderson, S. Passerini, *Chem. Mater.*, **16**, 2881-2885 (2004).
- 15) Q. Zhou, P. D. Boyle, L. Malpezzi, A. Mele, J. H. Shin, S. Passerini, W. A. Henderson, *Chem. Mater.*, **23**, 4331-4337 (2011).
- 16) H. Yoon, A. S. Best, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, P. C. Howlett, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17**, 4656-4663 (2015).
- 17) K. Matsumoto, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **265**, 36-39 (2014).
- 18) K. Kubota, T. Nohira, T. Goto, R. Hagiwara, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 2144-2147 (2008).
- 19) A. Watarai, K. Kubota, M. Yamagata, T. Goto, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Ui, N. Kumagai, *J. Power Sources*, **183**, 724-729 (2008).
- 20) J. M. Tarascon, *Nature Chemistry*, **2**, 510-510 (2010).
- 21) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, *Chem. Rev.*, **114**, 11636-11682 (2014).
- 22) A. Ponrouch, R. Dedryvere, D. Monti, A. E. Demet, J. M. A. Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson, M. R. Palacin, *Energy Environ. Sci.*, **6**, 2361-2369 (2013).
- 23) M. D. Slater, D. Kim, E. Lee, C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 947-958 (2013).
- 24) K. Kubota, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Chem. Eng. Data*, **55**, 3142-3146 (2010).
- 25) R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto, T. Nohira, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 355-358 (2008).
- 26) S. Terada, T. Mandai, R. Nozawa, K. Yoshida, K. Ueno, S. Tsuzuki, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 11737-11746 (2014).
- 27) T. Mandai, R. Nozawa, S. Tsuzuki, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, **117**, 15072-15085 (2013).
- 28) L. S. Plashnitsa, E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada, J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A536-A543 (2010).
- 29) D. Monti, E. Jonsson, M. R. Palacin, P. Johansson, *J. Power Sources*, **245**, 630-636 (2014).
- 30) F. Wu, N. Zhu, Y. Bai, L. B. Liu, H. Zhou, C. Wu, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 21381-21386 (2016).
- 31) S. A. M. Noor, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, **114**, 766-771 (2013).
- 32) C. S. Ding, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Okamoto, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **269**, 124-128 (2014).
- 33) M. Forsyth, H. Yoon, F. F. Chen, H. J. Zhu, D. R. MacFarlane, M. Armand, P. C. Howlett, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 4276-4286 (2016).
- 34) K. Matsumoto, R. Taniki, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1409-A1414 (2015).
- 35) H. Yoon, H. J. Zhu, A. Hervault, M. Armand, D. R. MacFarlane, M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 12350-12355 (2014).
- 36) K. Kuratani, N. Uemura, H. Senoh, H. T. Takeshita, T. Kiyobayashi, *J. Power Sources*, **223**, 175-182 (2013).
- 37) T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 9628-9636 (2016).
- 38) A. Fukunaga, T. Nohira, Y. Kozawa, R. Hagiwara, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **209**, 52-56 (2012).
- 39) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **237**, 52-57 (2013).
- 40) C. S. Ding, T. Nohira, K. Kuroda, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **238**, 296-300 (2013).
- 41) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, C. S. Ding, T. Yamamoto, R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, **133**, 583-588 (2014).
- 42) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, *J. Power Sources*, **246**, 783-787 (2014).
- 43) C. Y. Chen, T. Kiko, T. Hosokawa, K. Matsumoto, T.

- Nohira, R. Hagiwara, *J. Power Sources*, **332**, 51-59 (2016).
- 44) C. Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A176-A180 (2015).
- 45) C.Y. Chen, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A2093-A2098 (2015).
- 46) P. Barpanda, T. Ye, S. Nishimura, S. C. Chung, Y. Yamada, M. Okubo, H. S. Zhou, A. Yamada, *Electrochem. Commun.*, **24**, 116-119 (2012).
- 47) T. Honma, T. Togashi, N. Ito, T. Komatsu, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **120**, 344-346 (2012).
- 48) T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **217**, 479-484 (2012).
- 49) T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **237**, 98-103 (2013).
- 50) A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta, S. Inazawa, *J. Power Sources*, **246**, 387-391 (2014).
- 51) C. S. Ding, T. Nohira, R. Hagiwara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18**, 30770-30776 (2016).
- 52) C. S. Ding, T. Nohira, R. Hagiwara, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 20767-20771 (2015).
- 53) H. Usui, Y. Domi, K. Fujiwara, M. Shimizu, T. Yamamoto, T. Nohira, R. Hagiwara, H. Sakaguchi, *Acs. Energy Lett.*, **2**, 1139-1143 (2017).