

リチウム，ナトリウム二次電池電解質としての 中低温イオン液体

萩 原 理 加^{*1}・松 本 一 彦^{*2}

1. はじめに

有機電解液を用いる現在のリチウムイオン電池は，ポータブル機器用の高エネルギー密度電池の主流であるが，最近起こった航空旅客機内でのスマートフォンの発火事故など，安全性に課題を残している．また，電力貯蔵用としては，このリチウムイオン電池を単に大型化して大量生産していくだけでは将来の需要をすべて満たすことはできない．これは，大型化された場合，さらに火災に対する高度な安全対策を講じなければならないことや，国際的に普及が進むハイブリッドカー（HEV）や電気自動車（EV）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の飛躍的な増大などにより，原料であるリチウムやコバルトの資源不足が必然的に生じるからである．現在リチウムは金属ベースで年間3万5千トンほどの生産量であり，主として南米などの塩湖のかん水から採取するため，濃縮のための塩田が必要であり，急な増産は期待できない．電池のためのリチウムは金属としてHEVで1台7kg，EVで1台30kg程度が必要であり，実際はかなりの割合を占めているガラス製造などへの用途や，電力貯蔵用の定

置型二次電池への需要を無視してすべてを自動車用に廻したとしても，年間HEVで500万台分，EVで120万台分しか生産できない．現在ヨーロッパ，中国，インドなどで，2030～2050年までにガソリン車，ディーゼル車の生産，販売を中止する政府方針が打ち出され，日本でも2050年までに自動車のCO₂排出をゼロにする目標を掲げている大手自動車企業もある．一方地球上には現在9億台を超える自動車があり，あえて今後の増加を無視してこれらすべてのガソリン・ディーゼル車をEVに置き換えるために必要なリチウムは，金属ベースで2700万トンである．年間3万5000トンの生産量では，800年もかかってしまい，ここ2，30年で達成できるような話ではない．しかも地球上で現在確認されているリチウム資源は1500万トンしかなく，電力貯蔵用の大型電池をリチウムイオン電池だけでまかなうことは資源的に到底不可能であり，新たな電池が必要になる．このための大型電池では，高性能であるだけでなく，安全性が高く，かつリチウムやコバルトなど，今後価格の高騰が予想される希少金属の使用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ているが，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たのは2000年以降である^{1,2)}．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

^{*1} Rika Hagiwara 京都大学大学院エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻 教授 工学博士

^{*2} Kazuhiko Matsumoto 同上 准教授 博士（エネルギー科学）
Intermediate Temperature Ionic Liquids as Electrolytes for Lithium and Sodium Secondary Batteries

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、さまざま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室温よりも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あまり注目されていなかった領域である。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が挙げられる。

リチウム二次電池に関しては、上述のようにリチウムの天然資源自体にも枯渇性・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³⁾。そのため、さまざま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。その中でも β -アルミナを固体電解質とし、液体ナトリウムを負極、熔融硫化ナトリウムを正極とするNAS電池は300℃で作動する電力貯蔵用二次電池として定置用大型電池がすでに実用化されている。ただ、液体ナトリウムを使用することなどから、やはり安全性の確保が課題になる。これに対してナトリウムイオン電池は作動原理が現行のリチウムイオン電池に近く、リチウムイオン電池の技術を応用できることが多く、他の電池に比べると、実用化に最も近い位置におり、かなりのスピードで研究開発が進んでいる^{4~6)}。

図1に二次電池用に用いられている代表的なイオン液体電解質のイオンを示す。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、その他にもさまざま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水洗による精製が容易である、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、イミド、TFSIとも

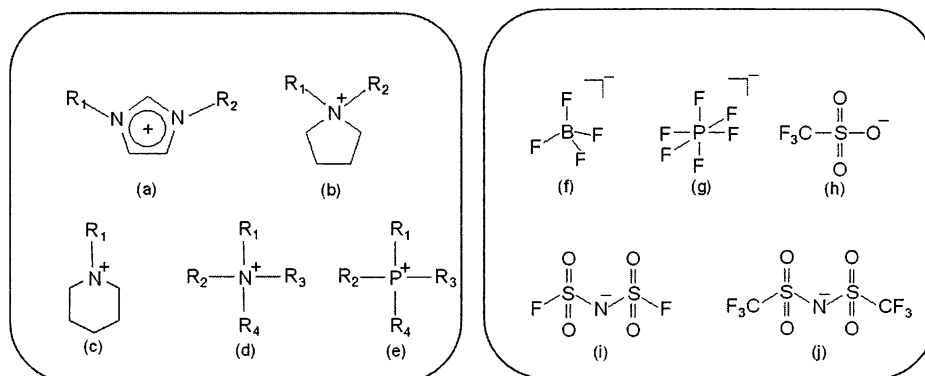


図1 二次電池用イオン液体電解質に用いられるイオン：(a) 1,3-dialkylimidazolium, (b) *N,N*-dialkylpyrrolidinium, (c) *N*-alkylpyridinium, (d) tetraalkylammonium, (e) tetraalkylphosphonium, (f) tetrafluoroborate, (g) hexafluorophosphate, (h) triflate, (i) bis(fluorosulfonyl)amide, (j) bis(trifluoromethylsulfonyl)amide.

略称される)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, イミド, FSIとも略称される)アニオンを対アニオンとして用いることで、負極の安定性が大きく改善されることが知られており^{7~9)}, TFSA系イオン液体よりも粘性率が低くイオン伝導率も高いため、FSA系イオン液体の電池電解質としての利用が主流となってきた。

電池電解質用のイオン液体としてはイオン電池のシャトルイオンとなるリチウムイオン、ナトリウムイオンのFSA塩と四級アルキルアンモニウムなどのオニウムカチオンのFSA塩を組み合わせたアニオン共通の混合塩である二元系イオン液体が用いられることが多い。使用できる温度範囲を広くとれる組成を決定するために、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、状態図を作成する。

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. リチウム二次電池用イオン液体

図2に一例として筆者らが報告した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¹⁰⁾。この状態図から、Li[FSA]のモル分率が0から0.4の間で、室温を含む広い温度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という組成の複塩が形成され、この両側の組成で液相線温度が下がり、融点が室温以下となる。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クリスタリニティギャップがあり、これらの組成の塩を-20℃で4週間保持しても結晶化が起こらない。

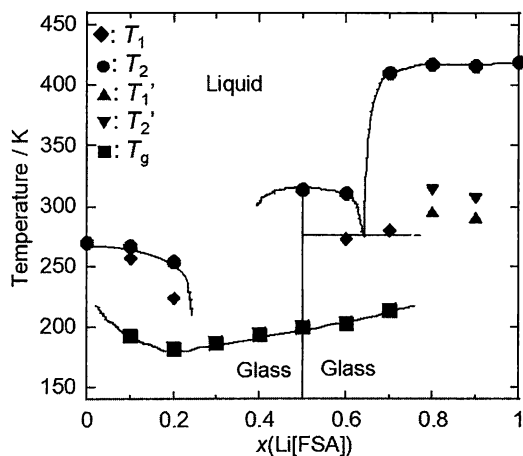


図2 Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA] 二元系状態図¹⁰⁾. T_1 : 融解開始温度, T_2 : 融解終了温度, T_1' : 準安定相の融解開始温度, T_2' : 準安定相の融解終了温度, T_g : ガラス転移温度

イオン伝導率は、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、90℃において32.7 mS cm⁻¹であり、電池の運転温度を上げることによって内部抵抗が大幅に低減できることがわかる。

Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA]系イオン液体(Li[FSA]モル分率が30%)中における金属リチウム析出溶解効率を298 Kで調べた結果を図3に示す。この試験では、銅の基板電極に電流密度0.1(or -0.1) mA cm⁻²で金属リチウムを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している。析出した金属リチウム総量に対する溶解総量の割合である析出溶解効率は可逆性の指標となる。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。これは後述のナトリウム系イオン液体において、金属ナトリウムの析出溶解効率を求めた場合と逆の傾向である¹¹⁾。金属リチウムの融点は金属ナトリウムの融点より高く(前者は181℃、後者は98℃),

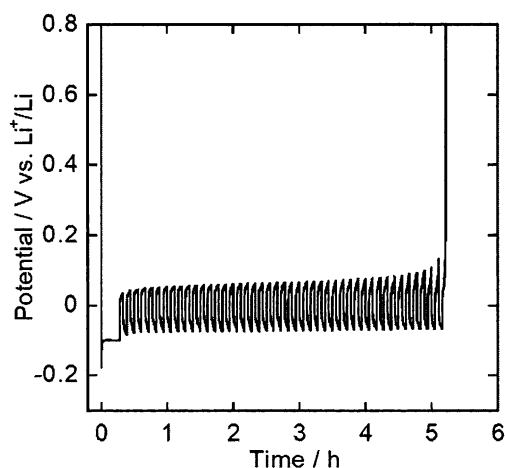


図3 Li[FSA]-[C₂C₁im][FSA] 系イオン液体(Li[FSA] モル分率が30%)中における金属リチウムの析出溶解試験(25℃)¹⁰⁾. 基板:銅板. 電流密度 0.1 または -0.1 mA cm⁻² で金属リチウムを 0.8 C cm⁻² 分電析した後, 0.2 C cm⁻² 分の析出と溶解を繰り返して, 電極電位が 0.5 V vs. Li⁺/Li を超えるまでのサイクル数から析出溶解効率を算出する

この温度範囲ではリチウム金属表面のリチウム原子の拡散が十分には促進されず, 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気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)の生成はほとんど抑制されない. 一方で昇温により金属リチウムとイオン液体との反応性が増大するため, 結果として金属リチウムの析出においてはこのような傾向が観測されたと考えられる.

3. ナトリウム二次電池用イオン液体

現在のリチウムイオン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イオン電池の研究では, 有機溶媒系電解液の使用が主流であるが, 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る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℃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基づき, 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. 前出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 Na[FSA]-K[FSA] 系無機イオン液体の共融温度は 61℃), 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¹²⁾. 粘性率が高いこと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. Na[TFSA]-Cs[TFSA] 系の融点はやや高い¹³⁾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, 結果として電池の運転温度では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 ([Na(glyme)][FSA]) や TFSA 塩 ([Na(glyme)][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 [Na(G5)][FSA] の融点は 41.3℃, [Na(G5)][TFSA] の融点は 31.7℃), ナトリウム二次電池用電解液としての応用が報告されている^{14, 15)}.

無機-有機ハイブリッドイオン液体としては, TFSA, FSA, BF₄ 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^{11, 16~23)}, TFSA や BF₄ 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 Na[TFSA]-[C₂C₁im][FSA] 系ではモル比 20:80 付近で室温で液体となる¹⁷⁾). 図4に Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] 系の状態図を示す. FSA 塩は Na[FSA] と有機イオン液体の混合

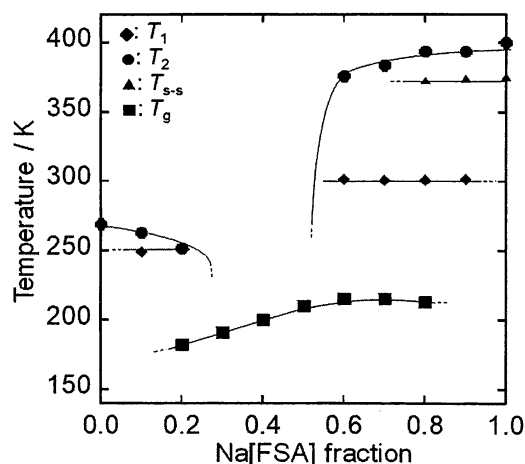


図4 Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] 二元系状態図¹¹⁾。T₁: 融解開始温度, T₂: 融解終了温度, T_{s-s}: 固相-固相転移温度, T_g: ガラス転移温度

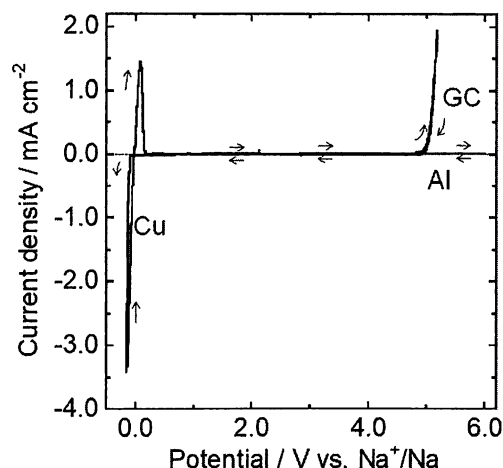


図5 Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] イオン液体 (30 : 70 in mol) のサイクリックボルタモグラム。作用極: Cu(カソード方向), Al(アノード方向), ガラス状炭素(GC)(アノード方向)。走査速度: 5 mV s⁻¹, 温度: 25°C¹¹⁾

による液相線温度の低下が顕著であり、さまざま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、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ものの、一般的にイミダゾリウム系イオン液体が低い粘性率を示し、イオン伝導率が高い傾向にある。例えば、Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA]系は30:70(モル比)の組成比で、25°Cにおいて5.4 mS cm⁻¹、90°C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°Cで、最大でも5.2 mS cm⁻¹²⁴⁾であり、90°Cにおける中温作動がイオン伝導率という観点からは有利である。

電池用電解液として、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。図5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、アルミニウム金属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、スキャン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:銅板, 対極:金属ナトリウム)を用いて評価した。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た。この測定の結果得られた析出溶解効率は90°Cにおいて96%であり、25°C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その原因であると考えられる。

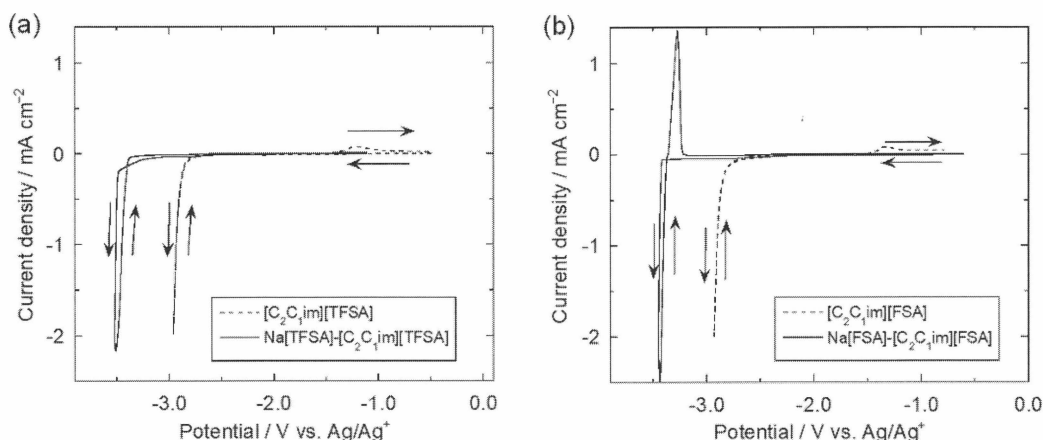


図6 サイクリックボルタモグラムの用いた (a) Na[TFSA]-[C₂C₁im][TFSA] (10 : 90 in mol) と (b) Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (10 : 90 in mol) 中における金属ナトリウムの析出溶解挙動. 走査速度 : 5 mV s⁻¹. 温度 : 25°C²⁵⁾

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さまざまな報告がある. 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²⁵⁾. 図6に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. TFSA系では観測されない金属ナトリウムの析出溶解がFSA系では観測される. また化学的安定性を評価するため, FSA系イオン液体とTFSA系イオン液体に4週間金属ナトリウムを浸漬し, 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. さらにナトリウム塩の有無による影響についても比較を行った. 図7に外観の変化を示す. 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反応が進まなくなる)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

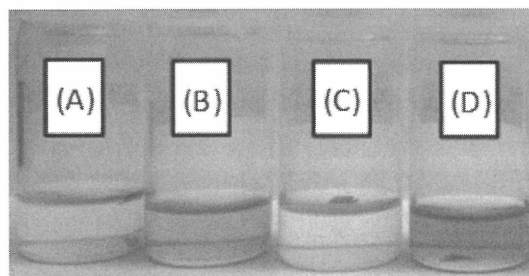


図7 (A) [C₂C₁im][FSA], (B) [C₂C₁im][TFSA], (C) Na[FSA]-[C₂C₁im][FSA] (10 : 90 in mol), (D) Na[TFSA]-[C₂C₁im][TFSA] (10 : 90 in mol) (最初はいずれも無色透明)に4週間金属ナトリウムを浸漬させた後の外観²⁵⁾

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^{7,8)}. この反応には, FSAアニオンが還元分解された際に生成するラジカルアニオンの安定性に起因する表面被膜が影響していることが報告されている⁹⁾. 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の一因であろう.

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用イオン液体についてリチウム系とナトリウム系に分けて述べた. 安全性の高い電力貯蔵用二次電池の電解質として, イオン液体は優れた性能を発揮できる可能性がある.

さらなる基礎データの蓄積とともに、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。

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。

参考文献

- 1) H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 2nd edn., 2011.
- 2) M. Watanabe, M. L. Thomas, S. G. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda and K. Dokko, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 7190-7239.
- 3) J. M. Tarascon, *Nature Chemistry*, 2010, **2**, 510-510.
- 4) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi and S. Komaba, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 11636-11682.
- 5) A. Ponrouch, R. Dedryvere, D. Monti, A. E. Demet, J. M. A. Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson and M. R. Palacin, *Energy Environ. Sci.*, 2013, **6**, 2361-2369.
- 6) M. D. Slater, D. Kim, E. Lee and C. S. Johnson, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 947-958.
- 7) H. Matsumoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, M. Kikuta, E. Ishiko and M. Kono, *J. Power Sources*, 2006, **160**, 1308-1313.
- 8) M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko and M. Kono, *J. Power Sources*, 2006, **162**, 658-662.
- 9) I. A. Shkrob, T. W. Marin, Y. Zhu and D. P. Abraham, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 19661-19671.
- 10) K. Matsumoto, E. Nishiwaki, T. Hosokawa, S. Tawa, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Phys. Chem. C*, 2017, **121**, 9209-9219.

- 11) K. Matsumoto, T. Hosokawa, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2014, **265**, 36-39.
- 12) K. Kubota, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 3142-3146.
- 13) R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto and T. Nohira, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 355-358.
- 14) S. Terada, T. Mandai, R. Nozawa, K. Yoshida, K. Ueno, S. Tsuzuki, K. Dokko and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 11737-11746.
- 15) T. Mandai, R. Nozawa, S. Tsuzuki, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko and M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 15072-15085.
- 16) L. S. Plashnitsa, E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada and J. Yamaki, *J. Electrochem. Soc.*, 2010, **157**, A536-A543.
- 17) D. Monti, E. Jonsson, M. R. Palacin and P. Johansson, *J. Power Sources*, 2014, **245**, 630-636.
- 18) F. Wu, N. Zhu, Y. Bai, L. B. Liu, H. Zhou and C. Wu, *Acs Applied Materials & Interfaces*, 2016, **8**, 21381-21386.
- 19) S. A. M. Noor, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, 2013, **114**, 766-771.
- 20) C. S. Ding, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Okamoto, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta and S. Inazawa, *J. Power Sources*, 2014, **269**, 124-128.
- 21) M. Forsyth, H. Yoon, F. F. Chen, H. J. Zhu, D. R. MacFarlane, M. Armand and P. C. Howlett, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 4276-4286.
- 22) K. Matsumoto, R. Taniki, T. Nohira and R. Hagiwara, *J. Electrochem. Soc.*, 2015, **162**, A1409-A1414.
- 23) H. Yoon, H. J. Zhu, A. Hervault, M. Armand, D. R. MacFarlane and M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 12350-12355.
- 24) K. Kuratani, N. Uemura, H. Senoh, H. T. Takeshita and T. Kiyobayashi, *J. Power Sources*, 2013, **223**, 175-182.
- 25) T. Hosokawa, K. Matsumoto, T. Nohira, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai and K. Nitta, *J. Phys. Chem. C*, 2016, **120**, 9628-9636.

