

常温型溶融塩（室温イオン液体）を電解液に用いる二次電池の開発

Development of Secondary Battery with Ambient-Temperature Molten Salt Electrolyte



小浦 延幸^{*1}
Nobuyuki Koura



宇井 幸一^{*2}
Koichi Ui

Abstract

In this paper, the history and the fundamental properties for the ambient-temperature molten salts (room-temperature ionic liquids, mainly EMIC- AlCl_3 and BPC- AlCl_3) are described, and the applied examples of the molten salt to the electrolytes of the lithium secondary batteries are introduced. The molten salts must be widely investigated basically and industrially. The extensive development of this field is expected.

1. はじめに

民生用リチウム二次電池に使用されている電解液は2種類に大別される。1つは炭酸エチレン (EC) やジエチルカーボネート (DEC) 等の有機溶媒に LiPF_6 のようなリチウム塩を溶解した液体の電解液で、もう1つはポリマーマトリックスに上記電解液を含有させたゲル電解質である。これらは引火性、可燃性の有機溶媒を使用しているので、発火・爆発等の安全面での問題が指摘されている。ゆえに、リ

チウム二次電池のさらなる高容量化や大型化には、電池の安全性確保がこれまで以上に重要な検討課題であり、不燃性もしくは難燃性電解液の実用化が期待されている。電解質の固体化という流れもあるが、必ずしも大型化に向くとは限らず、しかも、電池構造の設計などに大幅変更が必要であるとともに、製造工程数や時間も増える。従って、将来の有望な候補として、液体の不燃化が挙げられる。

近年、常温型溶融塩（もしくは室温イオン液体）

^{*1} 東京理科大学理工学部工業化学科
(〒278-8510 千葉県野田市山崎 2641)
Department of Pure and Applied Chemistry,
Faculty of Science and Technology, Tokyo
University of Science

^{*2} 岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻
(〒020-0063 岩手県盛岡市上田 4-3-5)
Frontier Materials and Function Engineering,
Graduate School of Engineering, Iwate University

著者略歴

小浦 延幸

1969年東京理科大学大学院理工学研究科博士課程修了、工学博士。76年東京理科大学理工学部助教授、88年同教授、99年東京理科大学理事長、現在東京理科大学理工学部教授。91年表面技術協会論文賞、98年表面技術協会協会賞、2004年電気化学会溶融塩委員会第19回溶融塩賞などを受賞。主著：「新しい電気化学」培風館（84）、「現代の物理化学I」朝倉書店（87）、「現代の電気化学」新星社（90）など。

宇井 幸一

1997年東京理科大学大学院理工学研究科博士後期課程修了、工学博士。97年シャープ株式会社入社、2002年東京理科大学理工学部助手、06年同講師、現在岩手大学大学院工学研究科フロンティア材料機能工学専攻助教授。97年第20回フレッシュマン産業論文コンクール奨励賞受賞、01年第3回関西表面技術フォーラム優秀講演賞受賞などを受賞。主著：「エレクトロニクス用カーボン技術大全集」技術情報協会（04）など。

と呼ばれる、主としてイオンからなり、常温で溶融する溶融塩が広く注目されている。その代表的なものとして、 AlCl_3 と有機塩化物の混合塩が広く研究されてきた。有機化合物としては、1-butylpyridinium chloride (BPC) や 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride (EMIC) など (Fig.1, 2) が、主な研究対象となってきた。このような混合物を常温型溶融塩と呼ぶ理由は、Fig.3 に示す AlCl_3 -EMIC 溶融塩の状態図からも明らかなように、その融点が常温以下の領域を有するからである¹⁾。常温型溶融塩は、以下に示す特徴が挙げられ、有機溶媒系電解液の課題である“不揮発化”や“不燃化”を解決するための、安全性に優れた電解液として期待されている。

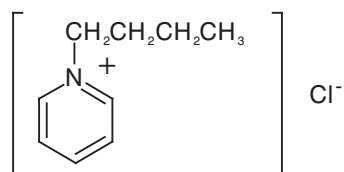


Fig.1 1-butylpyridinium chloride

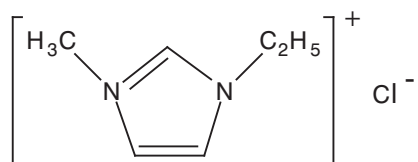


Fig.2 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride

- 1) 液体領域が広い。例えば、 AlCl_3 -EMIC 系では、 $-80^\circ\text{C} \sim 310^\circ\text{C}$ で安定な液体として存在する。
- 2) 主としてイオンからなるので、導電率が高い。
- 3) 不（難）揮発性で、安定性に優れる。
- 4) 不（難）燃性で、一般的に着火しない。
- 5) 耐熱性が高い（熱分解温度は 200°C 以上）。
- 6) 一般的に化学的に安定で、部材に使用される金属や高分子には、安定なものが多い。
- 7) 電気化学的安定性が高く、電位窓は 4V 以上。

2. 常温型溶融塩の主な歴史

常温型溶融塩の歴史は意外と古い。1914 年、Walden によりエチルアミンの硝酸塩の融点が室温以下の約 13°C ということが報告されている²⁾。次

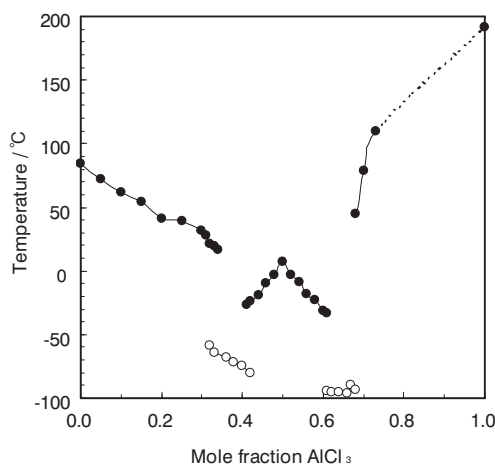


Fig.3 Phase diagram for AlCl_3 -EMIC system¹⁾
 ● ; melting and freezing points,
 ○ ; experimental glass transition points

いで、1951 年、Hurley らにより、 AlCl_3 と N-ethylpyridinium bromide からなる系では、組成比 2 : 1 で共融点 -40°C の液体が得られることが報告されている³⁾。これ以降、目立った研究例は無いが、1970 年代後半になり、Osteryoung らが AlCl_3 と Pyridinium chloride を混合することによって得られるクロロアルミネート (AlCl_4^-) 系を盛んに報告するようになった。1979 年、Robinson らは BPC 系などを報告したが、 BP^+ は還元に対する電気化学的安定性が低いという欠点を有していた⁴⁾。1982 年、Wilkes らは、より電気化学的安定性に優れたカチオン種として、アルキルイミダゾリウムカチオンが有力な候補であることを見出した⁵⁾。その中でも、EMIC を AlCl_3 と混合することにより、BPC と同じく、低融点の常温型溶融塩を形成することが分かった。EMI⁺ の還元分解電位は、BP⁺ よりも 1V 程度卑な電位を示しており、電気化学的安定性は増大している。また、イミダゾリウム系は、還元安定性を高めるために見い出されたが、その上、粘度の低下と導電率が増加するといった効果ももたらした。更に、この系の特徴であるルイス酸・塩基平衡^{*3}を利用して、金属塩化物を容易に溶解させ得るため、

*3 ルイス酸・塩基平衡

ルイスの定義によれば、酸とは電子対を受け取るもの（電子対受容体）であり、塩基は電子対を与えるもの（電子対供与体）である。 AlCl_3 -EMIC 溶融塩の場合は、塩素アクセプターである AlCl_3 がルイス酸、塩素ドナーである EMIC がルイス塩基となる。

現在、電析用電解液や電池用電解液として盛んに研究されている。

このように、クロロアルミネート系は非常に魅力的であるが、吸湿性を有するため、大気雰囲気下での取り扱いが難しい。一方、最近では、クロロアルミネートアニオン以外のアニオン種からなる常温型溶融塩が、クロロアルミネート系と同程度の物性を示すとの報告がなされている。これらは合成も簡単で、大気雰囲気下でも安定であるため、様々な応用に適していると考えられる。例えば、電気化学の応用分野としては、二次電池のみならず、電気二重層キャパシタ、色素増感型太陽電池、さらには燃料電池などへの応用研究が活発に行われるようになってきた。1992年 Wilkes らは、アニオン交換法により、EMI⁺ からなる種々の常温型溶融塩が得られることを報告した⁶⁾。次いで、1996年 Bonhôte らは、様々な置換基を有するEMI⁺ と、耐酸性に優れた含フッ素アニオン (CF₃SO₃⁻, (CF₃SO₃)₂N⁻, C₄F₉SO₃⁻, etc) からなる常温型溶融塩を合成した⁷⁾。これらのクロロアルミネート以外のアニオンからなる常温型溶融塩では、基本的にアニオンとカチオンの比が1:1で存在し、クロロアルミネート系で見られたようなルイス酸・塩基平衡を示さない。しかし、アニオン交換法で合成された常温型溶融塩は、副生成物のハロゲン化物を分離除去するのは難しいので、高純度・高収率を達成することは困難である。そこで、Ohno らは、出発物質である第三級アミンと有機酸との中和反応により、一段階で合成する方法を提案している^{8, 9)}。また、上記以外としては、Hagiwara らが、1-ethyl-3-methylimidazolium fluorohydrogenate (EMIF · 2.3HF) 常温型溶融塩を報告した¹⁰⁾。EMIF · 2.3HF は、これまで報告されている常温型溶融塩の中で、最も低い粘度 4.9 cP と、最も高い導電率 100mS · cm⁻¹ を有する¹¹⁾。

3. 常温型溶融塩を用いたアルミニウム二次電池

1980年代から、高温作動型電池の作動温度の低下を目的として、電解液に常温型溶融塩を適用した研究が行われるようになった。著者らは Al | AlCl₃-BPC | FeS₂ 電池¹²⁻¹⁵⁾、Al | AlCl₃-BPC | Polyaniline (PAn) 電池¹⁶⁻¹⁸⁾ などを開発した。現

在、安価でかつ安全性が高いだけでなく、理論容量 (約 3,000mAh·g⁻¹) が大きく、卑な電位 (-1.66V vs. NHE) を有する Al を負極に用いる二次電池が、脚光を浴びつつあるが、我々は 20 数年前に、既に常温型溶融塩を用いたこれらの電池の研究に着手していた¹⁹⁾。まず、正極活物質として、自然界に豊富に存在する黄鉄鉱 (FeS₂) を用いた Al | FeS₂ 電池について紹介する。電解液である AlCl₃-BPC 浴の組成比がモル比で① 1:1 と② 2:1 の場合の放電曲線を Fig.4 に示す²⁰⁾。1:1 では、放電開始電圧 2.5V、放電容量 0.12Ah、2:1 では、放電開始電圧 2.0V、放電容量 0.16Ah を示した。放電曲線は共に二段波を示しているが、これは正極反応によるものである。ルイス酸性浴 (50mol% < AlCl₃ 濃度) なので反応イオン種を Al₂Cl₇⁻ とすると、高電圧部の放電反応は (1) 式、低電圧部は (2) 式、また、負極反応は (3) 式のように表される^{21, 22)}。

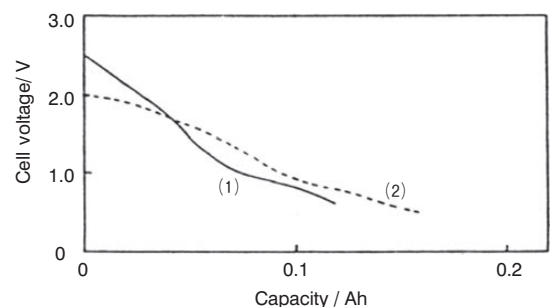
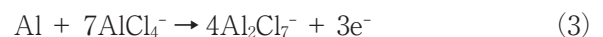
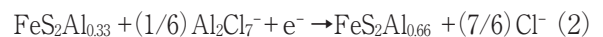


Fig.4 Discharge curves for AlCl₃-BPC melt at 25°C and 5mA · cm⁻²²⁰⁾.
(1) 50mol% AlCl₃-50mol% BPC, (2) 66.7mol% AlCl₃-33.3mol% BPC

この電池系は安価でかつ安全性が高く、低環境負荷という特長を有するが、腐食のため、正極集電体として Mo 以外の金属を使用することが困難で、この点を解決しなければならない。

次いで、正極活物質として、ポリマーユニット当たりのドープレベルが最も高い p 型導電性高分子である PAn に、導電剤としてグラファイト粉末を混合した粉末電極を正極に、負極には Al 板や Al 粉、電解液に 66.7mol% AlCl₃-33.3mol% BPC 浴を用

いることにより、Al | PAn 電池の開発を行った。Fig.5 に示すように、開回路電圧 1.7V、放電容量 $65\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、エネルギー密度 $80\text{mWh} \cdot \text{g}^{-1}$ となり、充放電効率は 85 ~ 90% を示した。また、電解液の物性を向上させるため、ベンゼンを 50vol% 添加したところ、放電容量は $80\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ となり、充放電効率も改善した¹⁶⁾。また、PAn 正極の充放電反応を検討したところ、 Al_2Cl_7^- がドーパントで、ポリマー中へのドーピング・脱ドーピング反応であることが明らかになった。更に、p 型導電性高分子の正極活物質としての可能性を検討すべく、ポリパラフェニレンを試したところ、開回路電圧 1.7V、放電容量 $50\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 、充放電効率約 100% を示した²³⁾。この電池系も Al | FeS_2 電池系と同様な特長を有するが、ポリマー正極の体積エネルギー密度が低いことが最大の課題といえる。

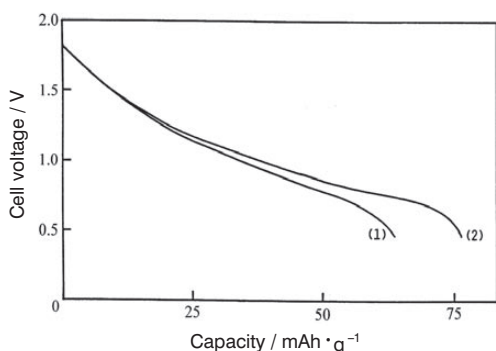


Fig.5 Discharge curves for the PAn powder electrode in the electrolyte with or without benzene¹⁶⁾. (1) None, (2) Benzene added. C.D. : $2.0\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

著者以外にも AlCl_3 -EMIC 溶融塩を用いた濃淡電池²⁴⁾、Cd | Br_2 臭素電池²⁵⁾、Al | Cl_2 電池²⁶⁾ などの二次電池が提案されている。また、非クロロアルミネート系の例としては、 BMIPF_6 -PVdF (HFP) ゲル（重量比 = 2 : 1）を電解質に、グラファイトと BMIPF_6 -PVdF (HFP) ゲルからなる電極を正負極に用いる電池が報告されている²⁷⁾。この電池は開回路電圧 3.77V を示す。

4. 常温型溶融塩を用いたリチウム二次電池

4.1 クロロアルミネート系

4.1.1 クロロアルミネート系浴の特徴

初めに、クロロアルミネート系常温型溶融塩の

代表例として、最も低い融点を有する AlCl_3 -EMIC 溶融塩の各種物性について紹介する。Fig.3 に示すように、 AlCl_3 と EMIC の混合モル比 1 : 2 ~ 2 : 1 の領域において、融点は 30°C 以下となる。更に、 AlCl_3 濃度 63mol% 付近で急激に低下して、67mol% 付近では -80°C 以下のガラス転移点を示す。一方、 AlCl_3 -BPC 溶融塩の融点は、Fig.3 の状態図と同様な傾向を示すものの、 AlCl_3 -EMIC 溶融塩よりも高い値を示す¹⁴⁾。また、熱分解温度は、 270°C 以上を示し、 AlCl_3 濃度 60mol% 付近では、 $-30^\circ\text{C} \sim 311^\circ\text{C}$ と幅広い温度領域で安定である²⁸⁾。

次に、 AlCl_3 -EMIC 溶融塩の主な物性として、密度、粘度、導電率を Fig.6 に示す²⁹⁾。密度は AlCl_3 濃度が増加するとともに高くなるが、粘度と導電率は低下する。この傾向は AlCl_3 -BPC 溶融塩でも同様である。常温型溶融塩は一般的に walden 則^{*4} が適用され、粘度が低下すると導電率は高くなるが、 AlCl_3 系溶融塩の場合、 AlCl_3 濃度が増加するにつれて、粘度と導電率はともに低下する。このことは、組成によって浴中イオン種の活量変化が起きているためと考えられる。

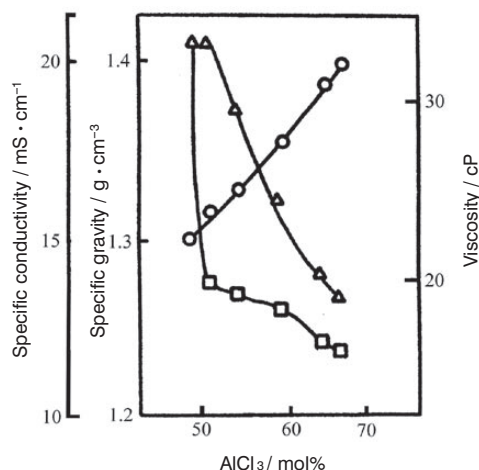
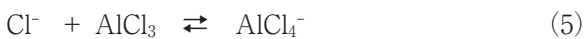
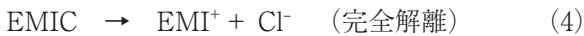


Fig.6 Some characteristics for AlCl_3 -EMIC system²⁹⁾. ○ : Specific gravity, 25°C , □ : Viscosity, 20°C , △ : Specific conductivity, 25°C .

*4 walden 則

溶液の粘性率 η と溶液中のイオンのモル導電率 λ との間に、 $\lambda \eta = \text{一定}$ の関係が成立することがある。これは Paul Walden によって見出されたもので、常温型溶融塩の場合、比較的適合する。したがって、粘度が低下するほど、導電率は上昇する。

AlCl₃-EMIC 溶融塩中での浴中イオン種を考察する解析手法の一つとして、浴中における Al イオン種に関する平衡反応を考慮し、AlCl₃ 濃度変化に対する Al 電極の自然電位変化を測定する方法がある^{29, 30)}。すなわち、(4) ~ (8) 式の平衡反応と、(9)、(10) 式の電極反応とをフィッティングすることにより平衡定数 $K_1 \sim K_3$ を求めて、各イオン種の活量を求める方法である。



これらを用いて、AlCl₃-EMIC 溶融塩中の各イオン種の活量を計算すると、Fig.7 に示すようになる³¹⁾。AlCl₃ 濃度 50mol% を境に、ルイス酸浴では Al₂Cl₇⁻ の活量は急激に増加し、Cl⁻ の活量は急激に減少する。また、AlCl₄⁻ の活量は、AlCl₃ 濃度が高くなるにつれて低下する。一方、AlCl₃-BPC 溶融塩の浴中イオン種の活量変化も、Fig.7 と同様な傾向を示す³²⁾。

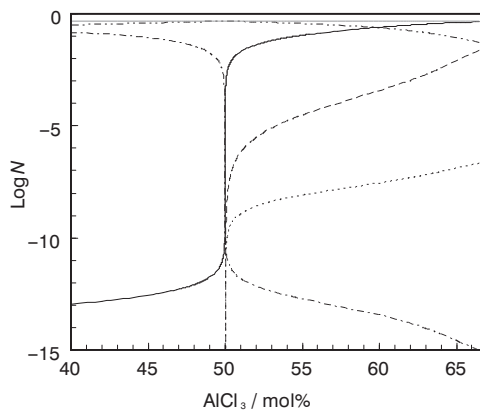


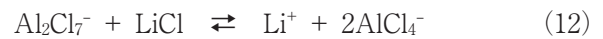
Fig.7 Mole fraction, N , of species in the AlCl₃-EMIC system as a function of AlCl₃ content at 30°C³¹⁾.
 ----: Cl⁻, —: Al₂Cl₇⁻, - - - -: AlCl₄⁻,
: AlCl₃, - · - ·: Al₂Cl₆, — · — ·: EMI⁺

混合溶融塩の特徴の一つは、浴組成により浴中の支配的イオン種が異なることである。このことは諸物性だけでなく、電気化学的特性にも影響を及ぼす。AlCl₃-EMIC 溶融塩の電位窓を Fig.8 に示す³³⁾。ル

イス酸性浴の酸化限界に相当する電極反応は、(11) 式による Cl₂ 発生反応である。



一方、還元限界は、(10) 式における Al 析出反応(当然、逆反応の析出 Al の酸化反応も) が起こる。ルイス酸性浴に LiCl を添加すると、(12) 式による反応により、Al の析出イオン種である Al₂Cl₇⁻ イオンが消失するため、Al の析出反応は起こらず、EMI⁺ の還元が起こる (Fig.8(b)^{34, 35)})。



ただし、少量残存する Al₂Cl₇⁻ イオンの関与する還元反応が起こるため、-1.0V vs. Al(III)/Al 付近に小さなピークが現れる。しかし、これに SOCl₂ あるいは金属 Li を加えた 4 元系では、このピークがなくなり、Li 析出・溶解反応が起こるようになり、電位窓は約 4V に達する (Fig.8(c))。

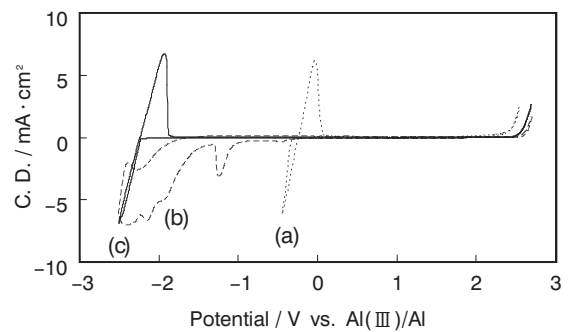


Fig.8 Cyclic Voltammograms for a W electrode at 20°C in a 60mol%AlCl₃-40mol%EMIC melt (a), the LiCl (2.25mol/l) added melt (b), and 0.1MSOCl₂ added melt (c). Scan rate: 5mV · s⁻¹³³⁾.

したがって、浴中に Li⁺ を存在させることができる上に電位窓は約 4V もあり、しかも不燃性液体であるため、常温型溶融塩がリチウム二次電池用電解液として注目され始め、また、研究例も最も多く報告されている。なお、BP⁺ の還元は EMI⁺ より約 1 V 貴であるため、BPC 系の電位窓は約 3V となる。

4.1.2 クロロアルミネート系 AlCl₃-EMIC-LiCl + SOCl₂ 浴の可能性

前述のように、AlCl₃-EMIC-LiCl 三元系浴に SOCl₂ を添加すると、Li のほぼ可逆的な析出溶解挙動が可能になる。例えば、AlCl₃-EMIC-LiCl (1.1 : 1.0 : 0.1) + 68mM SOCl₂ 中における W 電極のク

ロノポテンシヨグラムは、電流密度 $3.3\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、Li の電析時間 60 秒とした時、カソード分極時に $-2.29\text{V vs. Al(III)/Al}$ 、アノード分極時に $-2.14\text{V vs. Al(III)/Al}$ 、クーロン効率 91% を示す³⁶⁾。他の添加物と比べて、 SOCl_2 では、Li の可逆性が著しく良好なので、報告例は多い。また、Table 1³⁷⁾ に示すように、物性値も有機溶媒系電解液と比べて遜色のないものといえる。そこで著者らは、この四元系浴をリチウム二次電池用電解液として取り上げた。60mol% AlCl_3 -40mol% $\text{EMIC-LiCl}_{\text{sat}}$ + SOCl_2 中における Al 電極と Li 電極の C. V. は共に、Li の析出溶解反応が可能になることを示した³⁸⁾。このことは負極として、Li 金属の使用が可能であることを示唆しており、電池のエネルギー密度向上に対して大きなメリットをもたらすと考えられる。

Table 1 Some physical properties of 60mol% AlCl_3 -40mol% $\text{EMIC-LiCl}_{\text{sat}}$ + SOCl_2 melt.

Grass transition point (T_g) / °C	-86.2
Density / $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ (25°C)	1.38
Viscosity / $\text{mPa} \cdot \text{s}$ (25°C)	23.4
Conductivity / $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ (25°C)	11.5
Electrochemical window / V (V vs. Al (III) / Al)	4.2 (-2.0 ~ 2.2)
Concentration of Li^+ / $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$	1.6

一方、常温型熔融塩中における炭素材料への Li^+ の挿入・脱離反応に関する報告例は少ない。そこで著者らは、炭素電極の濡れ性を考慮し、泳動電着法で作製したバインダーフリー炭素電極³⁹⁾ の適用を試みた。60mol% AlCl_3 -40mol% $\text{EMIC-LiCl}_{\text{sat}}$ + 0.1M SOCl_2 浴中におけるバインダーフリー天然黒鉛電極の C. V. を Fig.9 に示す³³⁾。第 1 電位掃引においてのみ 2.8V (vs. Li^+/Li) 付近に、 SOCl_2 の還元と考えられる電流が観察され⁴⁰⁾、第 2 電位掃引ではその還元電流は消失した。また、0 ~ 0.2V 付近の電位範囲において、Li 塩を含む有機溶媒系電解液中と同様な対になった 3 つの酸化還元波⁴¹⁾ が観察されたことから、本浴中において、天然黒鉛への Li^+ の電気化学的挿入・脱離反応が起きていると考えられた。そこで、充電前と後の天然黒鉛のステージ構造^{*5}を確認するため、XRD 測定を行った。充電前に見られるグラファイトの明確な 26.6° の

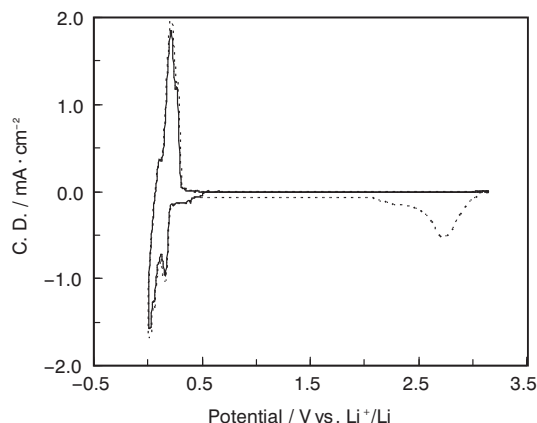


Fig. 9 Cyclic voltammograms for the binder-free Natural Graphite electrode (25°C)³³⁾. Scan rate : $0.2\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$
----- : 1st, — : 2nd.

(002) 及び 54.8° の (001) 面に基づく回折ピークは、充電後、 24.1° 、 49.3° と低角度側へとシフトしており、これは黒鉛層間への Li^+ 挿入によるものと考えられている^{42, 43)}。また、 24.1° 、 49.3° のピークより求められる黒鉛の平均層間隔はそれぞれ、 3.685\AA 、 1.848\AA であった。この値はステージ 1^{*5} の、 LiC_6 に対応するもので、常温型熔融塩中において、天然黒鉛への Li^+ の挿入・脱離が可能であることを確認した。次に、泳動電着法で作製したバインダーフリー炭素電極の 30 サイクルまでにおける充放電効率の結果を Fig.10 示す³⁷⁾。初回の充放電効率は約 40 ~ 50% と低い値を示したが、その後、人造黒鉛、天然黒鉛については 10 サイクル目以降、ソフトカーボン、ハードカーボンについては 3 サイクル目以降に充放電効率が約 90% に達した。初回の充放電効率が低いのは、 SOCl_2 に関する還元と SEI (Solid Electrolyte Interface) の形成によるものと考えている。

次に、正極の検討として AlCl_3 - EMIC-LiCl-SOCl_2 (60mol% AlCl_3 -40mol% EMIC) 浴中における LiCoO_2 電極の C. V. を測定をした⁴⁴⁾。3.5 ~ 4.2V において、 Li^+ の電気化学的脱離・挿入反応に相当する酸化

*5 ステージ構造と「ステージ I」

黒鉛層間化合物はステージ構造と呼ばれる構造をとる。ステージ構造はステージ数で規定され、これは 2 つのゲスト層の間に存在する炭素層の数で定義される。例えば、n 枚あればステージ n になる。黒鉛の Li インターカレーション化合物の場合、常温、常圧下でステージ 1 の LiC_6 (金色) を形成する。

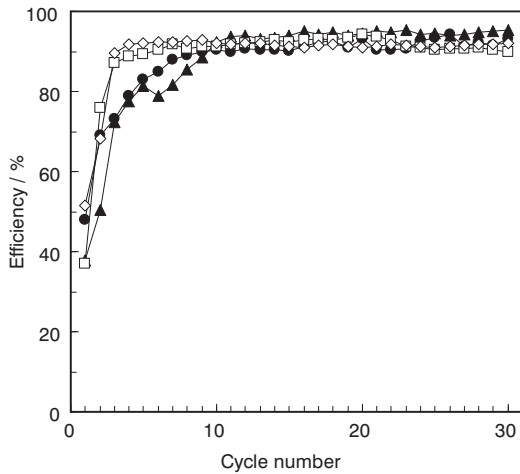


Fig. 10 Charge-discharge efficiencies of the binder-free carbon electrodes up to 30th cycle (25°C)³⁷⁾. C. D. : 0.35mA · cm⁻² (0.5C) at 1st cycle, 0.07mA · cm⁻² (0.1C) at 2nd ~ 30th cycle : (●) artificial graphite (KS-25) : (▲) natural graphite (LF-18A) : (□) soft carbon (FM-14) : (◇) : Carbotron P.

還元波が現れ、本電解液中で LiCoO₂ 電極が作動することが示唆された。また、クーロンメーターを用いて、酸化反応と還元反応の電気量を測定し、電流効率を測定したところ、4.2V まで掃引したものの電流効率は約 99% を示したが、4.4V まで掃引すると約 90%、4.6V では約 82% まで低下した。

これらの結果より、Li⁺ の電気化学的な挿入・脱離反応のみが起こる電位範囲を 3.5 ~ 4.2V と決定し、この電位範囲で AlCl₃-EMIC-LiCl-SOCl₂ 浴における LiCoO₂ 電極の充放電作動試験を行った。Fig.11 に充放電曲線、Fig.12 にそのサイクル特性を示す⁴⁴⁾。減圧含浸した LiCoO₂ 電極の放電電位は

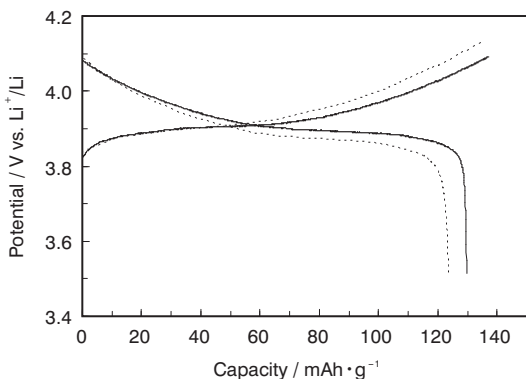


Fig.11 Charge and discharge curves of LiCoO₂ electrode in the 60 mol% AlCl₃-40mol% EMIC-LiCl_{sat.} + SOCl₂ melt electrolyte at 25°C⁴²⁾. The electrode was put into the electrolyte under 5 × 10⁻³ mmHg (—) or 760mmHg (-----) atmosphere.

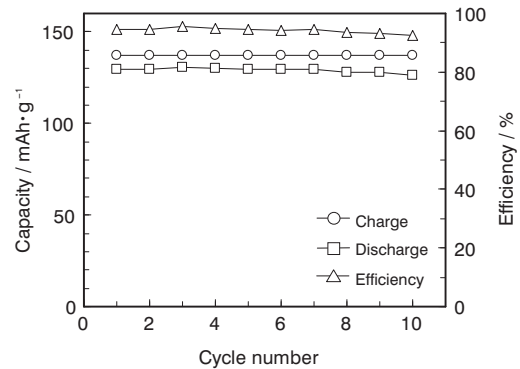


Fig.12 Cycle performance of LiCoO₂ electrode put into the 60mol% AlCl₃-40mol% EMIC-LiCl_{sat.} + SOCl₂ melt electrolyte at 5 × 10⁻³ mmHg and 25°C⁴⁴⁾.

約 3.8 ~ 4.1V であり、1 サイクル目の放電容量は 130mAh · g⁻¹、充放電効率は 95% であった (Fig.11)。また、10 サイクル目では放電容量 126mAh · g⁻¹、充放電効率は 93% を維持していた (Fig.12)。

このようにバインダーフリーの炭素電極と LiCoO₂ 電極を用いることにより、AlCl₃-EMIC-LiCl-SOCl₂ 浴が不燃性電解液として使用できることが分かった。

4.2 非クロロアルミネート系浴の可能性

4.1 で述べたように、クロロアルミネート系は興味深い性質を有しているが、水分に対して敏感である。そこでアニオンである Cl⁻ や AlCl₄⁻ を、BF₄⁻、PF₆⁻、(CF₃SO₂)₂N⁻ (TFSI) などに置き換えた EMIBF₄、EMIPF₆、EMITFSI などが、腐食性が低く、取り扱いの容易な常温型溶融塩として提案されている⁷⁾。1-ethyl-3-methylimidazolium 塩の物性を Table 2 に示す。その中でも、融点が室温付近である EMIBF₄ の報告例が多いが、クロロアルミネート系と比較すると、まだ報告例は少ない。

Table 2 Physical properties of 1-ethyl-3methylimidazolium salts.

molten salt	anion (X)	Formula weight (g · mol ⁻¹)	m.p.(°C)	Ref.
EMI-C	Cl ⁻	146.6	82-87	5
EMI-BF ₄	BF ₄ ⁻	197.9	15	6,45
EMI-PF ₆	PF ₆ ⁻	256.1	58	46
EMI-TFSI	TFSI ⁻	391.3	-15	7

また、脂肪族 4 級アンモニウムカチオンが常温付近で溶融塩を形成することが知られていた⁴⁷⁾ が、

Table 3 Examples of rechargeable lithium cells with non-chloroaluminate molten salts electrolyte.

Negative electrode	Positive electrode	Electrolyte	Voltage V	Capacity mAh/gcathode	Ref.
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	LiCoO ₂	EMIBF ₄ + 1M LiBF ₄	1.3 – 2.6	132	49
Li	LiMn ₂ O ₄	DMFPBF ₄ + 0.8M LiAsF ₆	—	—	50
Li	LiCoO ₂	TMPA-TFSI + LiTFSI	2.5 – 3.7	—	51
Li	LiCoO ₂	PP13-TFSI + LiTFSI	3.2 – 4.2	140	52
Li	LiCoO ₂	DMPI-TFSI + LiTFSI	3.0 – 4.2	130	53

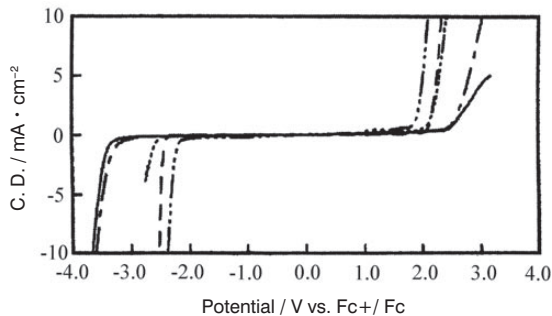


Fig. 13 Linear sweep voltammogram of a glassy carbon in various ionic liquids (25°C)⁴⁸⁾.
 —: PP13-TFSI, ---: TMPA-TFSI,
 ·····: TEAT-SAC, - · - ·: EMI-TFSI,
 - - - -: EMIT-SAC

数年前、EMI⁺よりも還元安定性の高い脂肪族非対称4級アンモニウム塩系溶融塩が報告されて以来、注目され始めている。代表的な脂肪族4級アンモニウム塩系と、EMI系からなる常温型溶融塩の電位窓をFig.13⁴⁸⁾に示す。また、Table 3に、非クロロアルミネート系を電解液に用いたりチウム二次電池の試験例を示す。

5. 電池用電解液としての今後の可能性

以上、常温型溶融塩を電解液に用いる二次電池について、研究開発の流れを述べた。これらの電極反応の詳細などは、まだ不明な点が多く、これらを解明しつつ、新規常温型溶融塩の探索も必要である。リチウム二次電池の場合、これまで報告されてきた常温型溶融塩のように、有機物カチオンからなる常温溶融塩にリチウム塩を添加するのではなく、リチウム塩そのものが常温で溶融し、かつ低粘度、高導電率、広い電位窓を有する系を発見することができれば、解決される可能性がある。このような系に関するものとしては、既にいくつか報告例^{54, 55)}があり、今後の展開が待たれる。いずれにしろ、無数の組み合わせが考えられるので、ブレークスルーする可能性が大いにあると考えている。

なお、スペース省略のため、参考文献の著者は、1名のみ記した。

(参考文献)

- 1) A. A. Fannin, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **88**, 2614 (1984).
- 2) P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* 1800 (1914).
- 3) F. H. Hurley, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **98**, 203 (1951).
- 4) J. Robinson, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 323 (1979).
- 5) J. S. Wilkes, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263 (1982).
- 6) J. S. Wilkes, *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 965 (1992).
- 7) P. Bonhôte, *et al.*, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 8) M. Hirao, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **147**, 4168 (2000).
- 9) M. Yoshizawa, *et al.*, *Elect. Solid-State Lett.*, **4**, E25 (2001).
- 10) R. Hagiwara, *et al.*, *J. Fluorine Chem.*, **99**, 1 (1999).
- 11) R. Hagiwara, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **150**, D195 (2003).
- 12) 高橋節子 他, *表面*, **20**, 492 (1982).
- 13) 小浦延幸 他, *電気化学*, **52**, 830 (1984).
- 14) 高橋節子 他, *電気化学*, **54**, 263 (1986).
- 15) N. Takami, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **136**, 730 (1989).
- 16) 小浦延幸 他, *旭硝子工業技術奨励会研究報告*, **55**, 65 (1989).
- 17) N. Koura, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **140**, 602 (1993).
- 18) 武石和之 他, *電気化学*, **63**, 947 (1995).
- 19) S. Takahashi, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **128**, 710 (1981).
- 20) 高橋節子 他, *電気化学*, **54**, 257 (1986).
- 21) 井上利弘 他, *電気化学*, **49**, 761 (1981).
- 22) 高見則雄 他, *電気化学*, **54**, 498 (1986).
- 23) 宇井幸一 他, *Electrochemistry*, **74**, 536 (2006).
- 24) C. J. Dymek, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **131**, 2887 (1984).
- 25) C. J. Dymek, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **134**, 1658 (1987).
- 26) P. R. Gifford, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **135**, 650 (1988).
- 27) J. Fuller, *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **459**, 29 (1998).
- 28) J. R. Stuff, *Thermochim Acta*, **152**, 421 (1989).
- 29) 高橋節子, *電気化学*, **59**, 14 (1991).
- 30) C. L. Hussey, *et al.*, *J. Elect. Soc.*, **133**, 1389 (1986).
- 31) 宇井幸一, 博士論文 (1997).
- 32) 小浦延幸 他, *軽金属*, **39**, 333 (1989).

- 33) 宇井幸一 他, 第44回電池討論会講演要旨集, p. 544 (2003) .
- 34) R. T. Carlin, et al., J. Electroanal. Chem., **252**, 81 (1988) .
- 35) T. L. Riechel, et al., J. Elect. Soc., **139**, 977 (1992) .
- 36) J. Fuller, et al., J. Elect. Soc., **142**, 3632 (1995) .
- 37) K. Ui, et al., J. Power Sources, **146** (1-2), 698 (2005) .
- 38) N. Koura, et al., Denki Kagaku (Presently Electrochemistry), **67**, 706 (1999) .
- 39) 小浦延幸 他, 表面技術, **52**, 143 (2001) .
- 40) J. Fuller, et al., Elect. Soc. Proceeding, **7**, 372 (1996) .
- 41) D. Aurbach, et al., *Electrochim. Acta*, **45**, 67 (1999) .
- 42) T. Ohzuku, et al., *J. Elect. Soc.*, **140**, 2490 (1993) .
- 43) Z. Jiang, et al., *J. Elect. Soc.*, **142**, 333 (1995) .
- 44) K. Ui, et al., *Electrochemistry*, **73**, 120 (2005) .
- 45) J. Fuller, et al., *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3881 (1997) .
- 46) A. B. McEwen, et al., *J. Elect. Soc.*, **144**, L84 (1997) .
- 47) J. R. Statf, et al., *J. Elect. Soc.*, **137**, 1482 (1990) .
- 48) H. Sakaebe, et al., *Elect. Commun.*, **5**, 594 (2003) .
- 49) H. Nakagawa, et al., *J. Elect. Soc.*, **150**, 695 (2003) .
- 50) J. Caja, et al., *Molten Salts XII*, PV-99-41, p. 150, The Electrochemical Society Proceedings Series, NJ (2000) .
- 51) 松本 一 他, 溶融塩, **47**, 7 (2001) .
- 52) H. Sakaebe, et al., *J. Power Sources*, **146** (1-2), 693 (2005) .
- 53) S. Seki, et al., *J. Phys. Chem. B*, **110**, 10228 (2006) .
- 54) T. Fujinami, et al., *J. Power Sources*, **119**, 438 (2003) .
- 55) 徳田浩之 他, 第46回電池討論会講演要旨集, p. 438, (2005) .