

イオン液体を電解液に用いた ナトリウム二次電池および カリウム二次電池

Sodium and potassium secondary batteries utilizing ionic liquids as electrolytes

山本 貴之
Takayuki Yamamoto

京都大学エネルギー理工学研究所(助教)
Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Assistant Professor)

野平 俊之
Toshiyuki Nohira

京都大学エネルギー理工学研究所(教授)
Institute of Advanced Energy, Kyoto University (Professor)

KEYWORD ▶

イオン液体

ナトリウム二次電池

カリウム二次電池

はじめに

01

リチウムイオン電池は、高エネルギー密度・長寿命・低自己放電率などの特長を持つ非常に優れた二次電池であり、1991年に実用化されて以来、携帯電話やパソコンなどの小型電子機器用電源として広く普及している。今後は、定置用や電気自動車用途などの中・大型蓄電池としての利用が期待されている。一方で、リチウムイオン電池に用いられているリチウム・コバルト・ニッケルなどの資源には限りがあるため、大型蓄電池としての大量普及には懸念がある。また、電解液には有機溶媒にリチウム塩を溶解させたものが一般的に用いられており、有機溶媒の揮発性・可燃性を考えると、通常60℃以下の使用に限られる。大型蓄電池では、小型電池よりも比表面積が小さく、電池内部で発生した熱が蓄積されやすいことから、安全性には一層の注意が必要である。

このような背景から、筆者らは特に大型蓄電池への応用を目指し、イオン液体を電解液に用いたナトリウム二次電池およびカリウム二次電池の開発を行ってきた。ナトリウムやカリウムの資源は、地殻中および海水中に豊富に存在しており、実質的に枯渇することは無い。イオン液体はカチオンとアニオンのみから構成される塩であり、常温熔融塩とも呼ばれるように熔融塩の一種に分類されるものである。明確に定義することは難しいが、100℃以下に融点を持つ熔融塩をイオン液体と呼ぶことが多い¹⁾。その多くは、蒸気圧が非常に低く、燃えにくい特徴を持っているため、極めて安全性に優れる。

熔融塩を用いた電池としては、古くから熔融塩電池 (Molten salt battery) もしくは Thermal battery) の研究開発が行われ、主としてアルカリハライド熔融塩が電解液に用いられていた²⁾。しかし、その作動温度は400℃程度であり、汎用性の高い電池とす

るためには、電解液の低融点化が必要であった。1990年代以降から、リチウム二次電池などのさらなる低温作動を目指し、様々なアニオン種の塩が報告された。当初は $AlCl_4^-$ や $Al_2Cl_7^-$ をアニオン種に持つクロロアルミネート塩が検討されたものの、一般にハロゲン化アルミニウム塩は水分に対して不安定であるという課題があった。一方で、図1に示すようなアミドアニオンからなる塩は、水分に対しても比較的安定であり、電池用電解液として妥当なイオン伝導性や電気化学的安定性を与えることが分かっている。実際に、アミド系イオン液体はリチウム二次電池用電解液としての基礎・応用研究が進められてきた^{3,4)}。

筆者らは2000年代から混合アルカリ金属アミド塩に注目し、リチウム二次電池やナトリウム二次電池の開発を行っている^{5,6)}。例えば、アルカリ金属TFSA塩 (TFSA = bis(trifluoromethylsulfonyl)amide) を電解液に用いた場合、Na/NaCrO₂電池が150℃において良好に動作することを示した⁷⁾。さらなる低温作動化を目指し、アルカリ金属FSA塩 (FSA = bis(fluorosulfonyl)amide) を開発し、80~90℃における電池作動も実証した⁸⁾。本稿では、室温以下から100℃付近での幅広い温度域で動作可能となるような蓄電池の開発を目指し、有機カチオン種 (図1) の導入により室温で完全に液体となるイオン液体を電解液に用いたナトリウム二次電池およびカリウム二次電池の研究例について述べる。

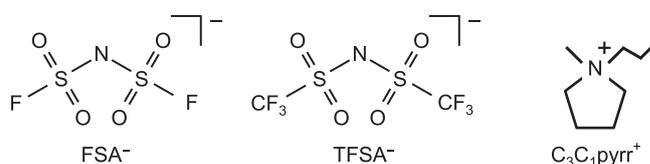


図1 イオン液体を構成する代表的なイオン種

ナトリウム二次電池の開発

02

室温で利用可能なイオン液体を用いたナトリウム二次電池は、2010年頃から盛んに報告が行われるようになった⁹⁾。筆者らは、ナトリウム二次電池用イオン液体電解液として、Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (C₃C₁pyrr = *N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)を開発し、ハードカーボン(Hard Carbon; HC)負極やNaCrO₂正極などの電極材料が安定に充放電することやHC/NaCrO₂フルセルが実用的な性能を示すことを明らかにした¹⁰⁾。図2に示すように、外寸 113 × 150 × 38 mm、重量 1.08 kgの27 Ah級角型セルを構築し、25 °Cおよび60 °CにおいてHC/NaCrO₂電池の安定作動に成功した。得られたエネルギー密度(125 Wh L⁻¹および75 Wh kg⁻¹)は、2000年代初期のリチウムイオン電池の性能に匹敵するものである。

上記の研究では、ナトリウム塩のモル分率が $x(\text{Na[FSA]}) = 0.20$ のイオン液体(Na⁺濃度が約1 mol L⁻¹に相当)を用いていたが、これは実用リチウムイオン電池の電解液中のLi⁺濃度が約1 mol L⁻¹であることに相当させたものである。一方、有機溶媒系や水溶液系の電解液では、金属塩濃度を高めた「濃厚電解液」の研究が2010年以降盛んに行われている。そこで、電池性能のさらなる向上を目指し、電解液中のナトリウム塩の高濃度化を試みた¹¹⁾。本測定系では、ナトリウム塩のモル分率が $x(\text{Na[FSA]})$

= 0.20, 0.40のNa[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体を電解液に用い、HC/NaCrO₂フルセルの放電時における出力特性(一般に、放電レート特性と呼ぶ)を作動温度60 °Cで調べた結果を図3に示す。ナトリウム金属を参照電極に使用した三極セルを用いることで、正極と負極の挙動を分離して評価可能としている。図中の“V_{Cell}”, “E_{PE}”, “E_{NE}”は、それぞれ正負極間電圧、正極電位、負極電位を意味し、ナトリウム塩のモル分率 $x(\text{Na[FSA]}) = 0.20, 0.40$ は、60 °CにおいてNa⁺濃度1.0および2.2 mol L⁻¹に対応する。また、図中の「数字+ C」の表記はCレートと呼ばれ、充電(放電)のスピードを示すもので、1Cは1時間で完全に充電(放電)する電流値に相当する(“αC”レートならば、完全充電(放電)に1/α時間かかることになり、α値が大きくなるほど高速充放電をしていることになる)。本実験においては、1C = 100 mA (g-NaCrO₂)⁻¹と設定した。充電時におけるCレートを0.5Cに固定し、放電速度を段階的に速めた。低いCレートにおいては電解液中のナトリウム塩濃度による放電挙動の違いはほとんど見られなかったが、放電レートが2Cを超えたあたりから顕著に容量差が現れ、高速放電時ではナトリウム塩濃度の高い電解液で優れた性能が得られた。ここで正極および負極の放電曲線を比較すると、負極挙動にはナトリウム塩濃度による違いがほとんど見られなかった一方で、正極挙動には大きな違いが確認された。ナトリウム塩濃度の低い電解液では、2Cレート以上の高速放電時において、放電途中で正極電位が突然低下した。電解液中のナ

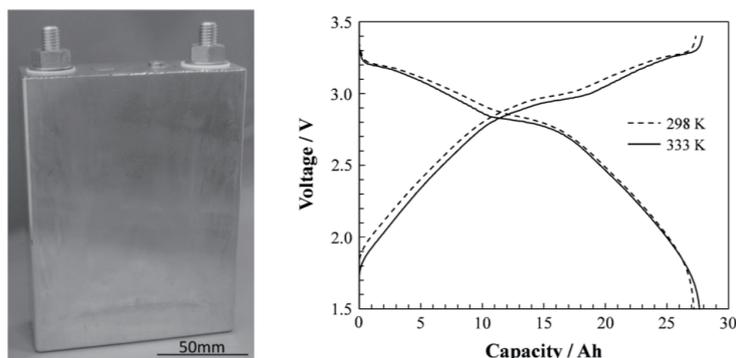
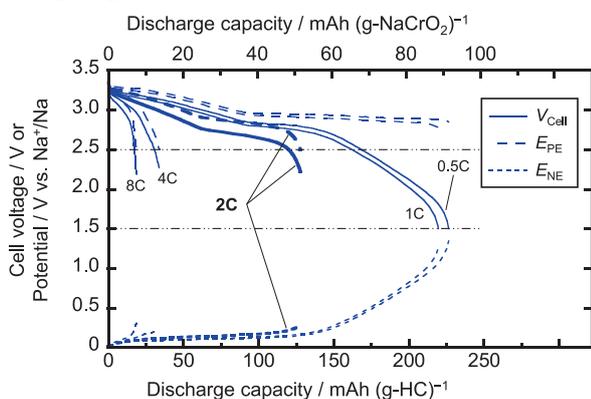


図2 27 Ah級ナトリウム二次電池の外観(左)および充放電曲線(右)¹⁰⁾

$x(\text{Na[FSA]}) = 0.20$



$x(\text{Na[FSA]}) = 0.40$

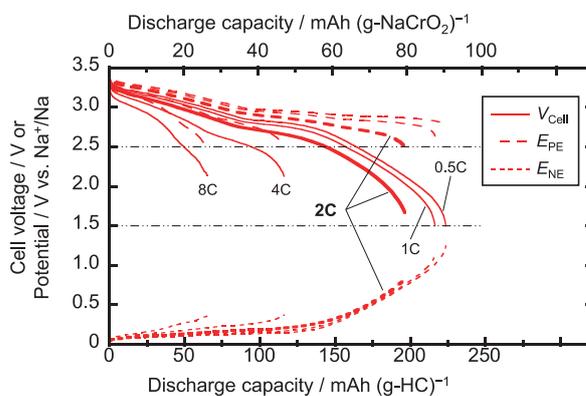


図3 異なるナトリウム塩濃度の電解液を用いたHC/NaCrO₂電池の放電曲線¹¹⁾

リウム塩濃度が増加すると、イオン伝導率の低下および粘性率の増大が起こるため、そのような状況にもかかわらず電池性能が向上することは非常に興味深く、一見矛盾する現象とも言える。

一般に、電解液特性を決定するのは、イオン伝導率や粘性率、電気化学的および熱的安定性などである。これに加えて、電池反応に寄与するのは電解液中の特定のイオン種のみ(ナトリウム二次電池ならば Na^+ イオン)であるため、 Na^+ イオン輸率も重要な指標となる。そこで、 $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ イオン液体においても、ナトリウム塩濃度を変えながら、定電圧分極測定と電気化学インピーダンス法を組み合わせた手法により、 Na^+ イオン

輸率を算出した¹²⁾。電解液全体のイオン伝導率(σ_{Total})に得られた Na^+ イオン輸率(t_{Na^+})を掛け合わせることで、電解液中の Na^+ イオン伝導率(σ_{Na^+})が求められる。ナトリウム塩濃度の増加とともに、 Na^+ イオン輸率は上昇したものの、 σ_{Total} 値低下の寄与が大きく、 Na^+ イオン伝導率はモル分率 $x(\text{Na}[\text{FSA}]) = 0.20$ で最大値を示し、それより高濃度でも低濃度でも σ_{Na^+} 値は低下する結果となった。したがって、ナトリウム塩の高濃度化による電池性能向上は、バルク電解液の性質、すなわち σ_{Total} 値や σ_{Na^+} 値では説明ができないため、実際の電池反応が起きている電極/電解液界面近傍ではバルク電解液とは異なる現象が存在すると考えられる。

そこで、筆者らは、顕微ラマン分光分析装置および専用の電池



図4 その場ラマン分光分析の実験システム外観

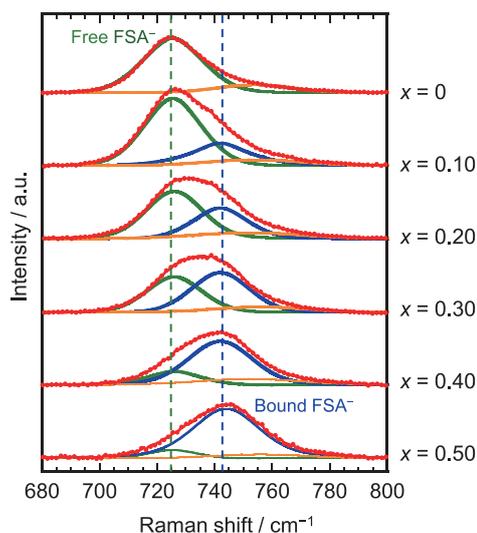


図5 $\text{Na}[\text{FSA}]-[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSA}]$ イオン液体 ($x(\text{Na}[\text{FSA}]) = 0-0.50$)のバルク中におけるラマンスペクトル¹³⁾

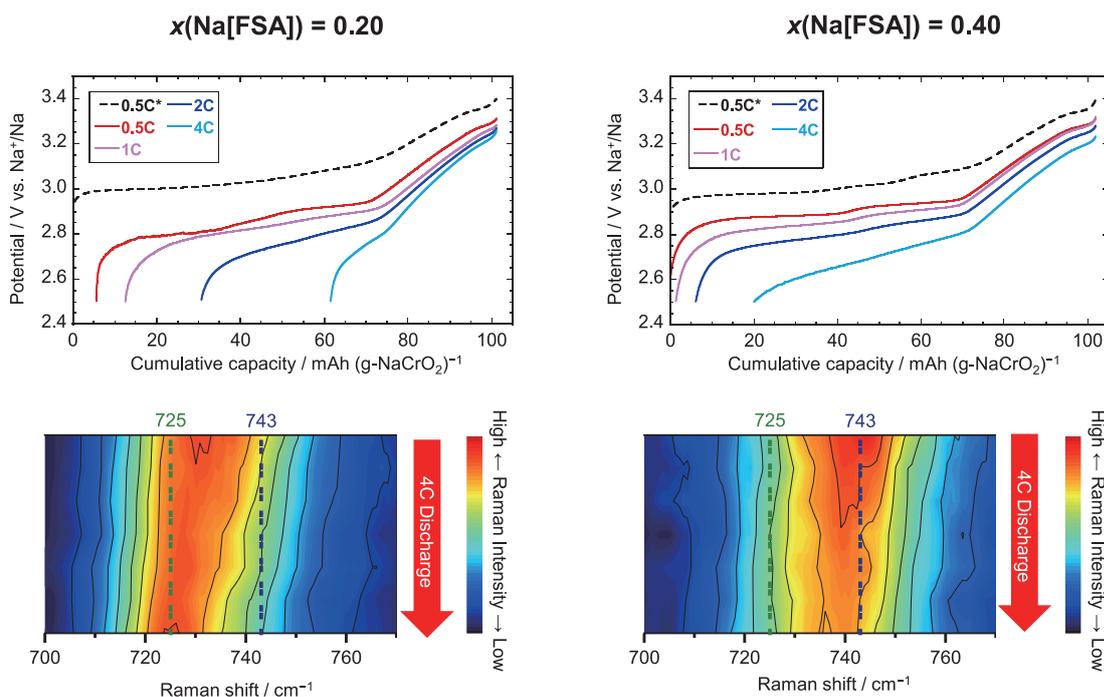


図6 異なるナトリウム塩濃度の電解液を用いた際の Na/NaCrO_2 セルの放電曲線(上)および各放電状態における NaCrO_2 電極近傍の電解液のラマンスペクトル(下)¹³⁾

セル(図4)を用いて、電極/電解液界面近傍における電解液の局所分析を試みた¹³⁾。Na[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体では、ラマンスペクトル中の波数領域720-750 cm⁻¹付近に現れるFSA⁻アニオンのS-N-S対称伸縮振動に由来するバンドによって、分析点におけるNa⁺濃度の変化を検知することが可能である。まず、バルク電解液についてラマン分光分析を行うと(図5)、純粋な[C₃C₁pyrr][FSA]では、725 cm⁻¹付近にラマンバンドが現れた。これはイオン間相互作用の弱い状態にある、いわゆるフリーなFSA⁻(free FSA⁻)に由来する。ナトリウム塩濃度の増加に伴って、FSA⁻とNa⁺の相互作用が発生し、徐々に高波数側にシフトした。これらのバンドは、725 cm⁻¹付近の“free FSA⁻”と743 cm⁻¹付近の“bound FSA⁻”の二つに分離することができる。その後、各バンドの積分強度を解析することにより、[Na(FSA)₂]⁻のような錯アニオンを形成していることが明らかとなった¹³⁾。

続いて、ナトリウム塩のモル分率 $x(\text{Na[FSA]}) = 0.20, 0.40$ の電解液で、ナトリウム金属を参照電極に用いたNa/NaCrO₂三極式ラマンセルを構築し、60 °Cにおいて電池試験を行いながら、NaCrO₂電極/電解液界面近傍の電解液についてラマンスペクトルを取得した。NaCrO₂は層状酸化物であり、充電および放電時には、CrO₆八面体で形成される層間に存在するNa⁺の脱離反応および挿入反応がそれぞれ起こる。すなわち、放電時には電極/電解液界面近傍においてNa⁺イオンが消費される。図6に示すように、実際に界面近傍の局所領域では、放電時において

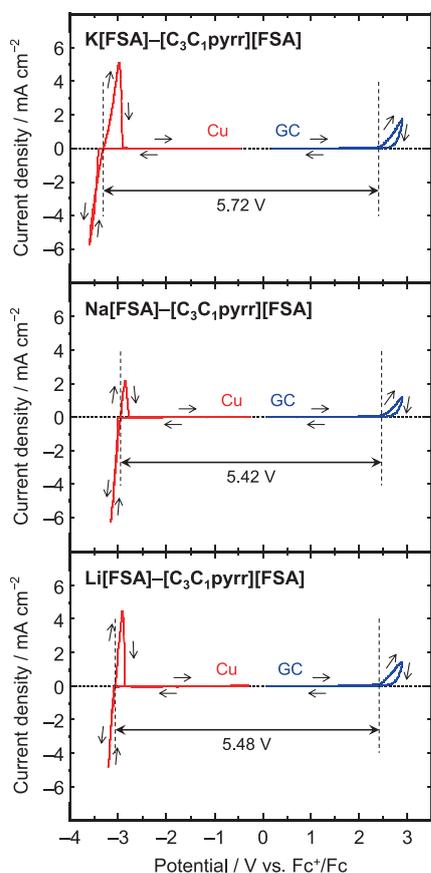


図7 M[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体 (M = Li, Na, K; モル分率 $x(\text{M[FSA]}) = 0.20$)の電気化学窓測定結果¹⁵⁾

FSA⁻に由来するラマンバンドが低波数側にシフトした。特に、ナトリウム塩濃度の低い電解液では大きなシフトが確認され、最終的にはfree FSA⁻に近い状態、すなわちNa⁺イオンがほとんど枯渇状態に至った。一方で、ナトリウム塩濃度を高めた電解液では、わずかなシフトは確認されたものの、放電終了時でもNa⁺イオンの枯渇には至らなかった。

以上を総合的に考えると、バルク電解液のイオン伝導率が低下したにもかかわらず、電池性能が向上する現象は、電極/電解液界面近傍においてNa⁺イオン枯渇が抑制されたことが主要因であり、言い換えると濃度分極の効果が支配的であると考えられる。

カリウム二次電池の開発

03

カリウム二次電池は、2004年に発表された先駆的な研究¹⁴⁾があるものの、盛んに報告されるようになったのは2015年頃からである。カリウム二次電池用イオン液体電解液に関しては、2017年に筆者らがFSA系イオン液体を初めて報告した¹⁵⁾。カリウム系電解液の興味深い点は、その電極電位と物性である。水溶液系における標準水素電極を基準したときのアルカリ金属電極電位は有名であり、 $E(\text{Li}^+/\text{Li}) \approx E(\text{K}^+/\text{K}) - 0.1 \text{ V} \approx E(\text{Na}^+/\text{Na}) - 0.3 \text{ V}$ の電位関係は、論文・書籍等に頻繁に登場する。しかし、実際に二次電池に用いられるのは有機溶媒やイオン液体であることも多く、これらの電解液についてどのような電位関係であるかを把握することが重要である。

そこで、M[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (M = Li, Na, K; モル分率 $x(\text{M[FSA]}) = 0.20$)イオン液体の25 °Cにおける電気化学窓をサイクリックボルタンメトリー(CV)により測定した。電位基準としてしばしば用いられるフェロセニウムカチオン/フェロセン(Fc⁺/Fc)酸化還元対で較正した結果を図7に示す。還元限界はアルカリ金属の析出であり、酸化限界はFSA⁻アニオンの不可逆的な分解と考えられる。酸化限界電位は、アルカリ金属イオンの種類によらずほぼ一定であった。CV測定から求められたアルカリ金属の電極電位はカリウムが最も低く、リチウムおよびナトリウムはそれより0.24 Vおよび0.35 V高い結果となった。すなわち、水溶液中における電極電位と比較すると、リチウムとカリウムの序列は逆転しており、リチウムとナトリウムの電位差は約0.1 Vに狭まっている。このように、電解液の種類によって電極電位が大きく変化する可能性がある点には注意が必要である。得られた電気化学窓は、カリウム系で最も広く、イオン液体を用いることで高起電力を持つカリウム二次電池を構築できる可能性がある。表1にいくつかの電解液中におけるアルカリ金属の電位関係をまとめた^{15, 16)}。イオン液体以外の溶媒については、実測値では無く熱力学計算によって算出されている。また、便宜上リチウム金属の電位を0 Vと表記したが、異なる電解液中の $E(\text{Li}^+/\text{Li})$ が等しいことを意味しているわけではない。このように、イオン液体

のみならず、一部の有機溶媒中においても、 $E(\text{Li}^+/\text{Li})$ と $E(\text{K}^+/\text{K})$ の序列は逆転していることが分かる。表2にM[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA] (M = Li, Na, K; モル分率x(M[FSA]) = 0.20)イオン液体の25 °Cにおける物性値を示す^{12, 15, 17)}。カリウム系イオン液体のイオン伝導率は、ナトリウム系よりも高く、リチウム系に匹敵することが分かる。

このような特徴を持つイオン液体を用いて、様々な電極材料の性能評価を進めている。まず、対極にカリウム金属を使用した二極式コインセルを用いて、グラファイト電極の負極材料としての性能評価を行った(図8)¹⁸⁾。グラファイト負極の理論容量は、満充電時のKC₈相形成を基準に279 mAh g⁻¹と算出される。40 °Cにおけるレート特性試験の結果、0.2Cレート(= 55.8 mA g⁻¹)では理論値の95%程度に相当する260 mAh g⁻¹以上の放電容量が得られ、1Cレートにおいても約230 mAh g⁻¹の可逆容量を維持していた。続いて、同じセルを用いてサイクル特性試験を行ったところ、200サイクル以上にわたって劣化することなく安

定した挙動を示した。他にも、スズ負極¹⁹⁾やマンガン系層状酸化物正極²⁰⁾が、イオン液体を用いることで有機溶媒系電解液の場合に比べて優れた性能を示すことを明らかにした。これは、本質的にイオン液体が有機溶媒よりも電気化学的に安定であることを意味しており、カリウム二次電池におけるイオン液体電解液の優位性を示すものである。

表1 代表的な電解液中におけるアルカリ金属の電極電位の関係(25 °C)^{15, 16)}

Electrolyte	Redox potential / V vs. Li ⁺ /Li		
	$E(\text{Li}^+/\text{Li})$	$E(\text{Na}^+/\text{Na})$	$E(\text{K}^+/\text{K})$
M[FSA]-[C ₃ C ₁ pyrr][FSA]	0	0.11	-0.24
PC	0	0.23	-0.09
AN	0	0.17	-0.15
Water	0	0.326	0.104
EtOH	0	0.36	0.16
DMF	0	0.33	0.10
NMP	0	0.53	0.35
DMSO	0	0.35	0.13

PC = propylene carbonate, AN = acetonitrile, EtOH = ethanol, DMF = *N,N*-dimethylformamide, NMP = *N*-methylpyrrolidone, DMSO = dimethyl sulfoxide

表2 M[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体の物性値(25 °C)^{12, 15, 17)}

M	σ / mS cm ⁻¹	η / mPa s	ρ / g cm ⁻³	E.W. / V
Li	5.0	71.0	1.4022	5.48
Na	3.6	95	1.4127	5.42
K	4.8	78.2	1.4198	5.72

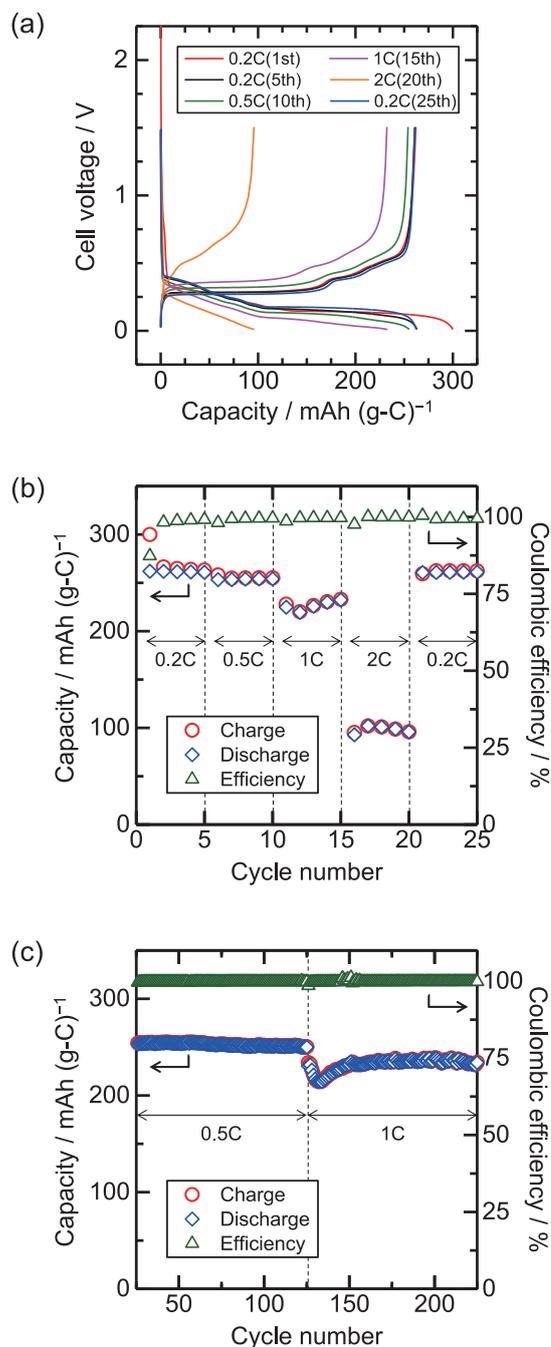


図8 K[FSA]-[C₃C₁pyrr][FSA]イオン液体におけるグラファイト負極の充放電試験結果。(a,b)レート特性試験、(c)およびサイクル特性試験¹⁸⁾

ナトリウム二次電池の研究開発は、最近20年間で大きく進展し、筆者らのグループを含めてイオン液体電解液の報告も数多く行われてきた。これまでの検討によってナトリウム二次電池の性能は実用レベルに到達しつつある。カリウム二次電池の研究は、本格的に始まってから未だ10年程度であるが、既に様々な材料が報告されている。ナトリウム二次電池と比較した際に、電解液のイオン伝導率や電気化学窓などに優位性はあるものの、実用化を見通せる電池容量や起電力を生み出す電極材料の開発は十分ではなく、今後も取り組みを続ける必要がある。現在は大型蓄電池として鉛蓄電池やリチウムイオン電池などが主に用いられているが、エネルギー自給率の低い日本としては、今後は再生可能エネルギーを様々な二次電池と組み合わせ利用していく必要があると考えられる。安全性と性能が求められる大型蓄電池に用いる電解液として、今後もイオン液体の可能性を追求していきたい。

参考文献

- M. Watanabe, M. L. Thomas, S. Zhang, K. Ueno, T. Yasuda, and K. Dokko. Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. *Chem. Rev.* 2017, 117, 7190-7239.
- D. R. Vissers, Z. Tomczuk, and R. K. Steunenberg. A Preliminary Investigation of High Temperature Lithium/Iron Sulfide Secondary Cells. *J. Electrochem. Soc.* 1974, 121, 665-667.
- H. Sakaebe and H. Matsumoto. *N*-Methyl-*N*-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (PP13-TFSI) - novel electrolyte base for Li battery. *Electrochem. Commun.* 2003, 5, 594-598.
- M. Yamagata, K. Tanaka, Y. Tsuruda, Y. Sone, S. Fukuda, S. Nakasuka, M. Kono, and M. Ishikawa. The First Lithium-ion Battery with Ionic Liquid Electrolyte Demonstrated in Extreme Environment of Space. *Electrochemistry* 2015, 83, 918-924.
- R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto, and T. Nohira. Thermal Properties of Mixed Alkali Bis(trifluoromethylsulfonyl) amides. *J. Chem. Eng. Data* 2008, 53, 355-358.
- K. Kubota, T. Nohira, and R. Hagiwara. Thermal Properties of Alkali Bis(fluorosulfonyl)amides and Their Binary Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55, 3142-3146.
- T. Nohira, T. Ishibashi, and R. Hagiwara. Properties of an intermediate temperature ionic liquid NaTFSA-CsTFSA and charge-discharge properties of NaCrO₂ positive electrode at 423 K for a sodium secondary battery. *J. Power Sources* 2012, 205, 506-509.
- A. Fukunaga, T. Nohira, Y. Kozawa, R. Hagiwara, S. Sakai, K. Nitta, and S. Inazawa. Intermediate-temperature ionic liquid NaFSA-KFSA and its application to sodium secondary batteries. *J. Power Sources* 2012, 209, 52-56.
- L. S. Plashnitsa, E. Kobayashi, Y. Noguchi, S. Okada, and J. Yamaki. Performance of NASICON Symmetric Cell with Ionic Liquid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 2010, 157, A536-A543.
- A. Fukunaga, T. Nohira, R. Hagiwara, K. Numata, E. Itani, S. Sakai, and K. Nitta. Performance validation of sodium-ion batteries using an ionic liquid electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* 2016, 46, 487-496.
- T. Yamamoto, K. Mitsuhashi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, A. Fukunaga, S. Sakai, K. Nitta, and T. Nohira. Probing the Mechanism of Improved Performance for Sodium-ion Batteries by Utilizing Three-electrode Cells: Effects of Sodium-ion Concentration in Ionic Liquid Electrolytes. *Electrochemistry* 2019, 87, 175-181.
- K. Matsumoto, Y. Okamoto, T. Nohira, and R. Hagiwara. Thermal and Transport Properties of Na[N(SO₂F)₂]-[*N*-Methyl-*N*-propylpyrrolidinium][N(SO₂F)₂] Ionic Liquids for Na Secondary Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2015, 119, 7648-7655.
- Y. Ishio, T. Yamamoto, K. Manabe, and T. Nohira. In-Situ Raman Spectroscopic Analysis of Factors Improving Discharge Rate Capability of Na-Ion Batteries with FSA-Based Ionic Liquids. *Electrochemistry* 2024, 92, 043017.
- A. Eftekhari. Potassium secondary cell based on Prussian blue cathode. *J. Power Sources* 2004, 126, 221-228.
- T. Yamamoto, K. Matsumoto, R. Hagiwara, and T. Nohira. Physicochemical and Electrochemical Properties of K[N(SO₂F)₂]-[*N*-Methyl-*N*-propylpyrrolidinium][N(SO₂F)₂] Ionic Liquids for Potassium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2017, 121, 18450-18458.
- Y. Marcus. Thermodynamic functions of transfer of single ions from water to nonaqueous and mixed solvents: Part 3 - Standard potentials of selected electrodes. *Pure Appl. Chem.* 1985, 57, 1129-1132.
- T. Yamamoto and T. Nohira. Amide-Based Ionic Liquid Electrolytes for Alkali-Metal-Ion Rechargeable Batteries. *Chem. Rec.* 2023, 23, e202300169.
- T. Yamamoto, A. Yadav, and T. Nohira. Charge-Discharge Behavior of Graphite Negative Electrodes in FSA-Based Ionic Liquid Electrolytes: Comparative Study of Li-, Na-, K-Ion Systems. *J. Electrochem. Soc.* 2022, 169, 050507.
- T. Yamamoto and T. Nohira. Tin negative electrodes using an FSA-based ionic liquid electrolyte: improved performance of potassium secondary batteries. *Chem. Commun.* 2020, 56, 2538-2541.
- K. Jiao, T. Yamamoto, H. Kiuchi, H. Zhao, and T. Nohira. Mn-based Transition Metal Oxide Positive Electrode for K-Ion Battery Using an FSA-based Ionic Liquid Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* 2024, 171, 100510.

受理日：2025年2月4日