

博士論文

「イオン液体を用いた高安全性蓄電デバイスの開発と
新規電気化学反応モデルの提唱」

“Development of high safety energy devices with ionic liquids
and proposals for new electrochemical reaction models”

国立大学法人 横浜国立大学大学院
工学府

織田 明博
(Akihiro Orita)

2012年9月

博士論文

「イオン液体を用いた高安全性蓄電デバイスの開発と
新規電気化学反応モデルの提唱」

“Development of high safety energy devices with ionic liquids and proposals for new
electrochemical reaction models”

横浜国立大学大学院 工学府
博士後期課程 機能発現工学専攻
先端物質化学コース(PED)
渡邊・獨古研究室
織田 明博

第1章 序論

1.1 背景	1
1.1.1 蓄電デバイス	1
1.1.2 リチウムイオン二次電池	3
1.1.3 電気二重層キャパシタ	6
1.1.4 イオン液体	8
1.1.5 マイクロ電極法による電気化学特性の測定	9
1.2 本論文の目的と構成	11
1.3 引用文献	12

第2章 新規イオン液体の創製と蓄電デバイスへの応用

2.1 緒言	15
2.2 実験方法	17
2.2.1 電解質塩(イオン液体)の合成	17
2.2.2 イオン液体の物性評価	19
2.2.3 イオン液体と有機系電解液の混合電解液の評価	20
2.2.4 リチウム電池の評価	21
2.2.5 電気二重層キャパシタセルの評価	23
2.3 結果と考察	24
2.3.1 新規イオン液体の物理化学的特性	24
2.3.2 リチウム電池用電解質溶媒としての評価	27
2.3.3 電気二重層キャパシタ用電解質塩としての評価	40
2.3.4 チオキソニウムカチオンからなる新規電解質塩	58
2.4 結論	60
2.5 引用文献	61

第3章 アリル基の特異的効果を利用した電気二重層キャパシタへの高性能化

3.1 緒言	64
3.2 実験方法	65
3.2.1 イオン液体の合成	65
3.2.2 電解液の調製	66
3.2.3 電気二重層キャパシタセルの評価	66
3.3 結果と考察	67
3.3.1 アリル系イオン液体の評価	67
3.3.2 電気二重層キャパシタ用電解液の評価	69
3.3.3 電気二重層キャパシタセルの初期特性	71
3.3.4 耐電圧特性及び寿命特性の評価	77
3.4 結論	89
3.5 引用文献	90

第4章 グライム-Li塩錯体のリチウムイオン電池特性	
4.1 緒言	92
4.2 実験方法	95
4.2.1 電解液の調製	95
4.2.2 電解液の評価	96
4.2.3 コイン型電池の評価	96
4.3 結果と考察	98
4.3.1 エーテル化合物-Li塩からなる錯体の物性	98
4.3.2 LiCoO ₂ /Li電池の評価	103
4.3.3 黒鉛/Li電池の評価	105
4.3.4 律速段階となる素過程の考察	123
4.3.5 正負極活物質の最適化	125
4.4 結論	129
4.5 引用文献	130
第5章 マイクロ電極法を用いたイオン液体中でのLiFePO ₄ 正極の電気化学特性評価	
5.1 緒言	133
5.2 実験方法	137
5.2.1 LiCoO ₂ 及びLiFePO ₄ の表面処理	137
5.2.2 電極活物質、電解液の分析	137
5.2.3 コイン型リチウム電池の評価	137
5.2.4 マイクロ電極を用いた電気化学特性の評価	137
5.3 結果と考察	138
5.3.1 LiCoO ₂ の電気化学特性特性	138
5.3.2 LiFePO ₄ の電気化学特性特性	144
5.3.3 LiFePO ₄ のレート特性に与える影響因子	151
5.4 結論	154
5.5 引用文献	155
第6章 総括	157
報文	158
謝辞	159

学位論文要旨

硫黄を中心元素とするスルフォニウムカチオン、アリル基を有するアンモニウムカチオン、及びイミダゾリウムカチオンで構成される種々のイオン液体を合成し、リチウムイオン電池 (LiB) 電解質溶媒、電気二重層キャパシタ (EDLC) 用電解質塩としての特性を調べた。スルフォニウムカチオンを用いた場合、EDLC用途に既に実用化されている電解質塩と比較して、243–298 Kの幅広い温度において優れた EDLC特性を示し、細孔内での拡散性及びアニオンとの相互作用の大きさを考慮した適度に小さいカチオンサイズに起因すると結論付けた。また、アリル基の特異的効果を利用することで、大きいカチオンであっても優れたEDLC特性を示すことを見出し、新規な電気二重層貯蔵モデルを提唱した。また、イオン液体に類似の性質を示すオリゴエーテル (グライム) とLi塩で構成される錯体の、LiB用電解液としての特性を調べた。汎用的に使用される正負極活物質である LiCoO_2 及び黒鉛に替えて、 LiFePO_4 及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いることで、1 CmA以下の放電レートではカーボネート系有機電解液に優れる特性を示すことを見出した。上記のように高粘度電解液であるグライム-Li塩錯体であっても優れた特性を示した原因を調べるため、マイクロ電極法を用いて調べた。その結果、 LiFePO_4 正極の放電レート特性は、電氣的接触点の数が支配的因子となり、電解液のイオン伝導率の影響を受けにくいことが示唆された。そのため、難揮発性イオン液体を電解液に実用できる可能性を見出した。

第1章 序論

1.1 背景

1.1.1 蓄電デバイス

近年、CO₂排出量の削減、脱化石燃料、脱原子力発電の観点から、自然エネルギーの利用が叫ばれている。しかしながら、自然エネルギーによる発電では一定の出力を得る事は困難であり、これを補うためのエネルギー貯蔵技術も同時に考える必要がある[1]。特に、電気自動車の開発は急務であり、2010年には日産自動車からリーフ (図1-1) が発売された。

エネルギー貯蔵の為の蓄電デバイスには様々な種類が存在する[2]。表1-1に実用的な各種蓄電デバイスの特性を示す。現時点で最もエネルギー密度が高いのがリチウムイオン電池であり、1980年代後半に基本概念が確立され[3,4]、その後、小型の高性能モバイル機器の発展に大きく寄与した。また、現在では、電気自動車用電源として期待され、大型のリチウムイオン電池が開発されている (図1-2) [5]。ニッケル水素電池はリチウムイオン電池が発売される前年の1990年に上市され、画期的な二次電池として多くの期待が寄せられた。しかしながら、エネルギー密度で上回るリチウムイオン電池の登場により、当初の期待ほど普及はしなかった。

電気二重層キャパシタは電池と同様、電気化学的に蓄電できるデバイスである。旧来の電気二重層キャパシタ (コンデンサ) はエネルギー密度が小さかったものの、近年、電解液中のイオンを電極表面に物理吸着させるタイプのキャパシタにおいて、電極材料を比表面積の大きな活性炭を用いる事でエネルギー密度が高まり、大変注目を集めている。電気二重層キャパシタは、エネルギー密度はリチウムイオン電池には劣るものの、化学反応を必要としないでエネルギーを貯蔵できるため、繰り返し充放電しても劣化が少なく、長寿命であり、また、高速充放電可能 (高入出力) といった特長がある。



図1-1 日産自動車製電気自動車リーフ



図1-2 リチウムエナジー ジャパン製電気自動車用リチウムイオン電池の外観図[4]

表1-1 各種蓄電デバイスの特性比較

LiB：リチウムイオン電池、EDLC：電気二重層キャパシタ、Ni-MH：ニッケル水素電池、Redox flow：レドクスフロー電池、NAS：ナトリウム硫黄電池、Organic radical：有機ラジカル電池

	LiB	EDLC	Ni-MH	Redox flow	NAS	Organic radical
Theoretical Energy density A /Wh · kg ⁻¹	360	40	275	103	780	40
Effective energy density B /Wh · kg ⁻¹	130	8	26	6	31	10
Availability (Proportion of A to B)	36%	20%	10%	6%	4%	25%
Voltage / V	3.7	3.0	1.2	1.1	2.1	3.2
Operative temperature	R.T.	R.T.	R.T.	R.T.	≈573K	R.T.
Cycle ability	2000 (DOD80%)	>100000	2000 (DOD80%)	>10000	4000 (DOD80%)	>10000
Operative loss	NA	NA	Memory effect	Circulation pump	Thermal loss	NA
Power density	○	◎	○	○	△	◎
Cost	△	△	○	△	△	△

DOD：充電深度

出典：二次電池技術開発ロードマップ 2010(NEDO)を基に筆者が加筆

1.1.2 リチウムイオン電池

電気自動車用のリチウムイオン電池の外観図及びリチウムイオンの原理を図1-3に示す[6,7]。前述したように実用的な電池の中で最もエネルギー密度が高く、電気自動車用電池として期待されている。リチウムイオン電池を充電すると、正極であるLiCoO₂の結晶格子内のリチウムイオンが引き抜かれ ($\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x \text{Li}^+ + x e^-$)、電解液中を移動して黒鉛負極の層間に挿入 ($x \text{Li}^+ + x e^- + \text{C}_6 \rightarrow \text{LiC}_6$) される。電池を放電すると、逆に負極からリチウムイオンが脱離し、正極に挿入され、外部に電気エネルギーが取り出される。つまり、充放電反応は正極、負極の層状物質の層間をリチウムイオンが出入りする反応であり、この反応メカニズムから、リチウムイオン二次電池と呼ばれるようになった。特徴としては、公称電圧が約3.7 Vと高い、自己放電特性がよい、メモリ効果がないなど優れた特性を持っている。

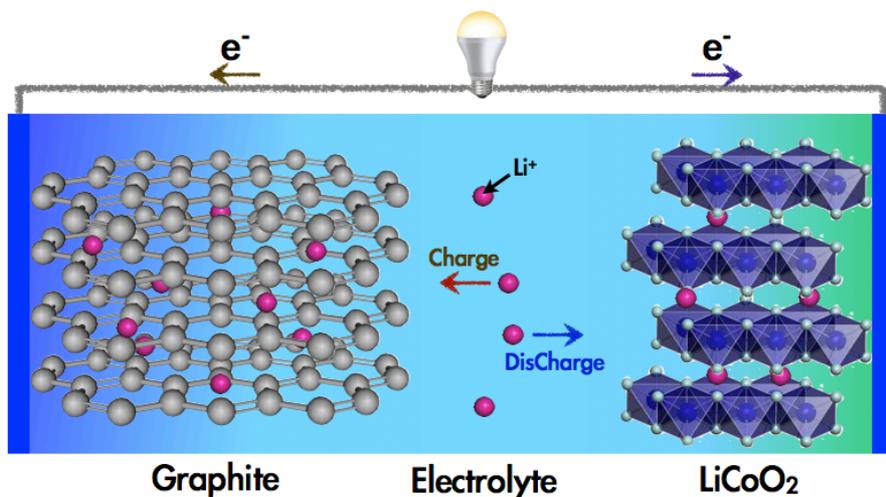


図1-3 リチウムイオン電池の原理図 (正極：LiCoO₂、負極：黒鉛)

リチウムイオン二次電池は販売されて既に20年以上経過しており、電子機器など様々なデバイスに使用されている[8]。この電池は非常に優れた電池であるが、いくつかの欠点を有している。その一つは、電気自動車などの大型機器を用途に想定すると、エネルギー密度が十分では無いことであり、今後、大型用途に展開していくには更なる高エネルギー密度化が望まれる。図1-4に経済産業省が発表した自動車用蓄電池の開発の方向性を示す。また、リチウムを用いた二次電池の特性を表1-2に示す。高いエネルギー密度が期待できるポストリチウムイオン電池として、リチウム-空気電池などがあるが、現時点では二次電池としての寿命特性が全く不十分であり、約2020年以降の実用化が期待されている。そのため、現時点ではリチウムイオン電池の改良による高エネルギー密度化が現実的であり、高容量、高作動電圧の正極材料[9,10]、高容量負極材料[11-13]の適用が検討されている。

リチウムイオン電池の欠点として、他には、リチウムイオン電池の安全性が挙げられる。リチウムイオン電池は発火事故が相次いでおり、そのメカニズムについて様々な研究が行われているものの[14,15]、高温では負極と電解液と負極の反応、電解液と正極の反応が同時に進行するため、その分解機構は複雑であり、発火の原因は未だ推測の域を出ない。リチウムイオン電池の安全性を高めた電池として、電解液にゲル電解質やポリマー電解質を用いたリチウムイオンポリマー電池[16]、電解液にセラミックス電解質を用いた全固体リチウムイオン電池[17]などがあるが、現時点では入出力特性が満足のものではない。

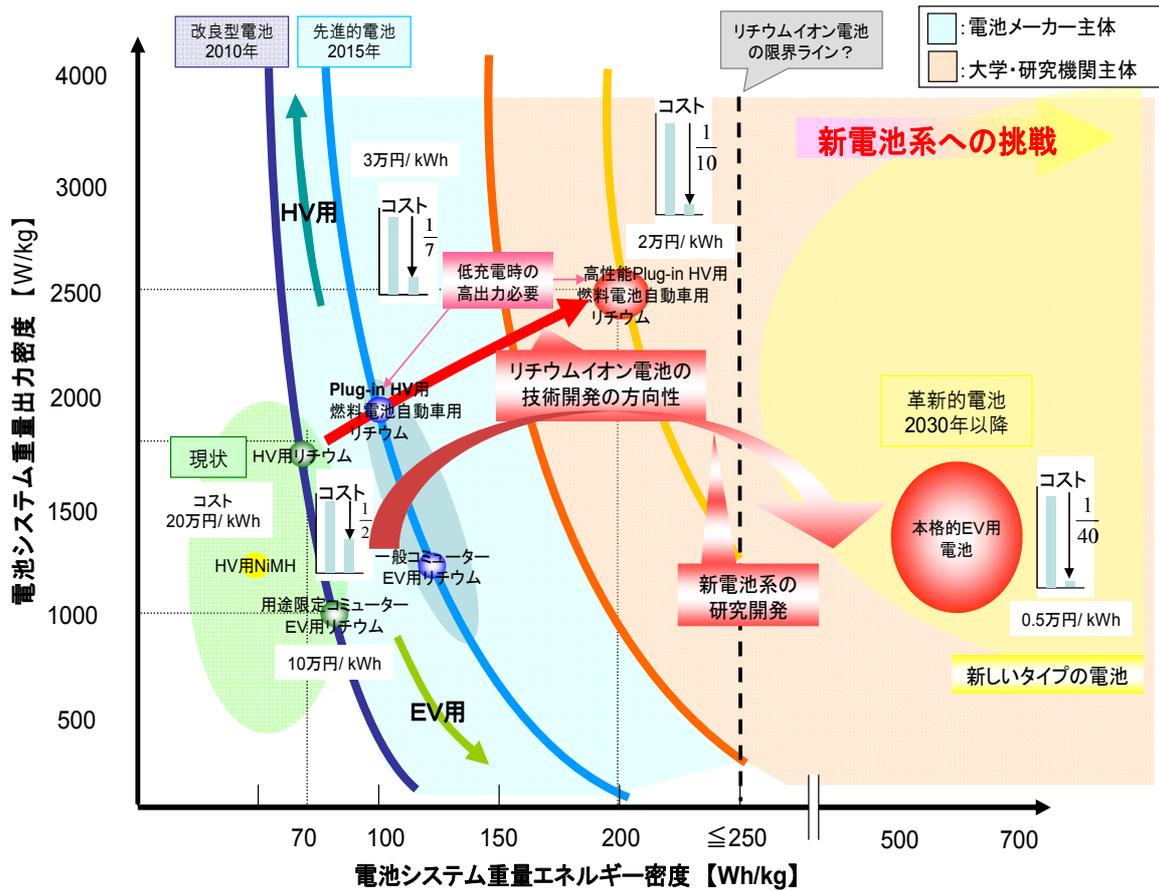


図1-4 自動車用蓄電池の開発の方向性
 (出典：経済産業省「次世代自動車用電池の将来に向けた提言」)

表1-2 リチウムを利用した二次電池の特性

Lithium-ion：リチウムイオン電池、Li-Air：リチウム-空気電池、

Lithium polymer：リチウムイオンポリマー電池、All-solid-state：全固体リチウムイオン電池

	Lithium-ion	Li-Air	Lithium polymer	All-solid-state
Theoretical Energy density A /Wh · kg ⁻¹	360	3500	360	360
Effective energy density B /Wh · kg ⁻¹	130	800	120	100
Availability (Proportion of A to B)	36%	23%	33%	28%
Voltage / V	3.7	2.9	3.6	3.6
Cycle ability	2000 (DOD80%)	<100	>500	2000
Power density	○	×	△	×
Cost	△	○	△	△
Safety	△	×	○	◎

1.1.3 電気二重層キャパシタ

電気二重層キャパシタ (EDLC) の基本概念は1950年代に開発された[18]。EDLCの基本的な構成セルは、セパレータを介した2枚の分極性電極と電解液からなる。電圧を印加し、電極を分極させると電解液中のアニオンが正極へ、カチオンが負極へ電荷補償のため電極表面へ引き寄せられ、電極と電解液界面にそれぞれ電荷層が形成される。これを電気二重層 (electric double layer) と呼び、図1-5に示すように、正極・負極上での電気二重層形成により電気二重層キャパシタは電荷を蓄える[19,20]。

電極材料には、約2000 m²/gの比表面積を有する活性炭が用いられている。賦活処理によりマイクロ細孔 (2 nm以下) やメソ細孔 (2-50 nm) を増加させ、比表面積を大きくした活性炭粒子や活性炭繊維が開発され、電極重量当たり40-100 F/g程度の容量密度が達成されている。電解液は、大きく分けて、水系電解液と非水系電解液とがあり、水系では硫酸水溶液、非水系は溶媒にプロピレンカーボネート (PC)、支持電解質に四級アンモニウム塩を用いた電解液が多い。非水系電解液の電位窓は水系電解液に比べて広く高エネルギー密度が得られるため、現在のところ非水系電解液が主流である。

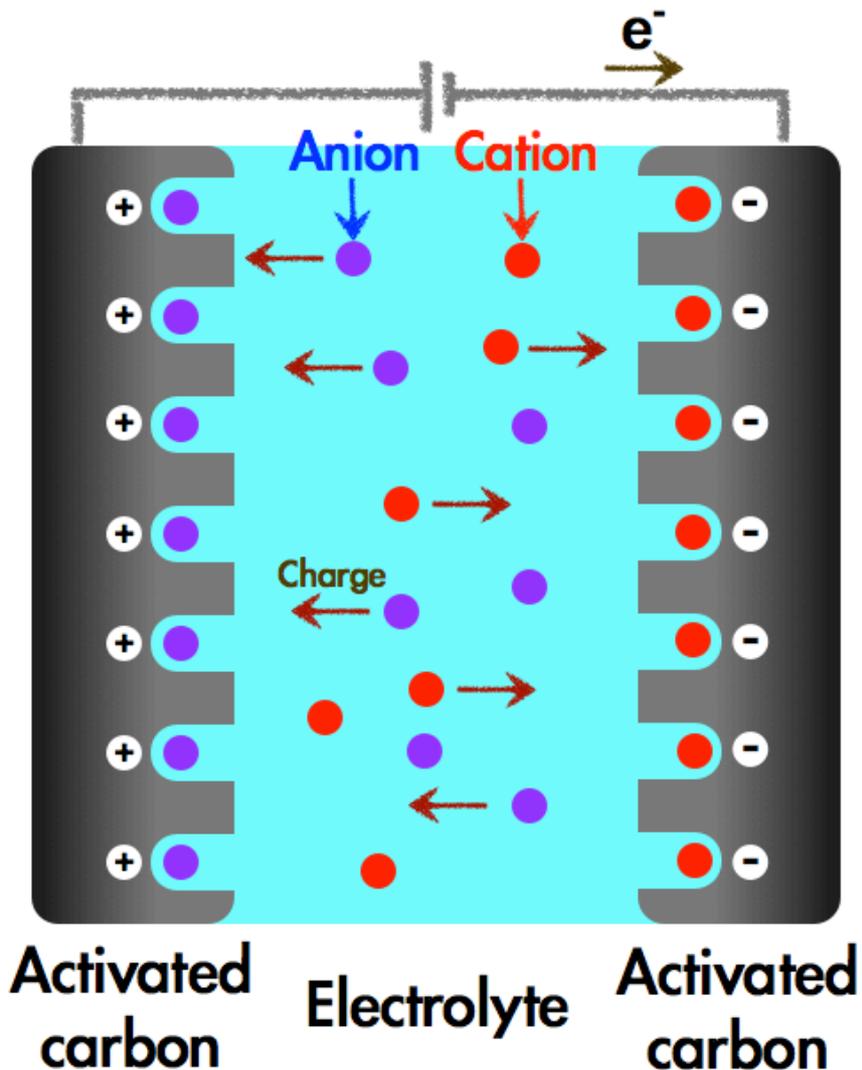


図1-5 活性炭を用いた電気二重層キャパシタの原理図

EDLCはコンピュータのメモリバックアップ用途として実用化されただけでなく、自動車用途にも実用化されており（図1-6）、電子制御ブレーキシステム用に初めて使用されている。これは主電源である鉛蓄電池の電源系が損傷した場合でもブレーキ確実に作動させるためのバックアップ電源としての使用されている[21]。また、近年では、プリウス（図1-7）などのハイブリッド自動車用に、アイドリングストップシステムのエンジン再始動時のエネルギー供給、バックアップ電源、大電力用途としてブレーキ制動時のエネルギー 回生、動力アシスト用として使用されている[22]。



図1-6 日本ケミコン製電気二重層キャパシタDLCAP



図1-7 トヨタ自動車製ハイブリッド電気自動車プリウス

1.1.3 イオン液体

イオン液体はカチオンとアニオンのみからなる塩であって、常温でも液体状のイオン性物質の総称であり、難揮発性・難燃性、高イオン伝導性、高い熱安定性、多彩な溶解性という優れた特徴を持っている[23-26]。1-Ethyl-3-methylimidazolium-tetrafluoroborate (EMIm-BF₄) が単独でも常温で液体状を示し、また、水分に対しても安定であることが報告されて以来、イオン液体は、従来の有機系電解液に替わる各種電気化学デバイス用電解質としての材料として近年注目されている[27,28]。イオン液体の特性、特に融点はカチオンのルイス酸性とアニオンのルイス塩基性のバランスで決まる (図1-8) [29]。ルイス酸性の弱いカチオン、例えば、イミダゾリウムカチオン、とルイス塩基性の弱いアニオン、例えば、ビス(トリフルオロメタンスルフォニル)アミド (TFSA)、とを組み合わせることで、カチオン-アニオン間のクーロン相互作用が弱まり、イオンの配列が抑制されるために低温でも結晶化しにくくなる、つまり融点が低下して室温 (約298 K) 以下の温度でも液体となる。

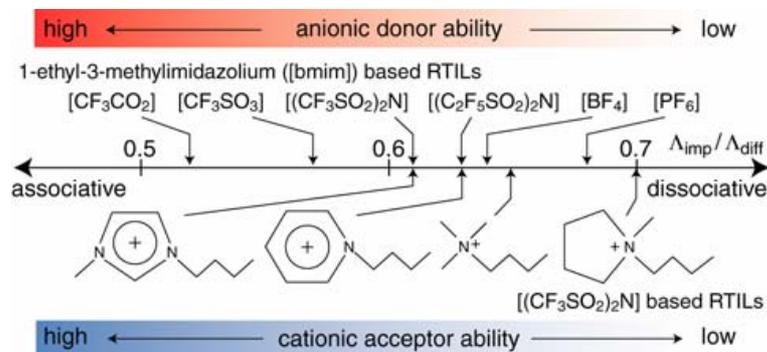


図1-8 イオン液体を構成するカチオンのルイス酸性とアニオンのルイス塩基性の関係図[29]

イオン液体はリチウムイオン電池、EDLC、燃料電池、及び色素増感太陽電池など、種々のエネルギーデバイスの電解質として検討されている[30-37]。リチウムイオン電池用途としては、イオン液体は有機溶媒であるカーボネート系電解質溶媒の代替として検討されている。カーボネート系電解液は揮発性の有機溶媒を主成分としているため、前述したように、リチウムイオン電池の発火事故が相次いでいる。そのため、有機系電解液の代替に、難揮発性・難燃性のイオン液体を用いると、電池の発火の危険性を低下させることができる。しかしながら、イオン液体をそのまま電解質溶媒として用いると、通常負極材料に用いられる黒鉛負極の層間にカチオンがインタカレーション (挿入) されて黒鉛の層状構造を破壊する、又はイオン液体そのものが黒鉛負極上でカチオンが還元分解してしまうという問題が発生することが知られている[38-40]。通常の有機溶媒を用いても、黒鉛負極上で電解液の分解は起きるものの、分解初期段階でSEIと呼ばれる保護皮膜を形成し、還元分解は一時的にしか起きない。一方、イオン液体では、ビス(フルオロスルフォニル)アミド (FSA) をアニオンに用いたイオン液体を除き[38]、SEI形成能を示さない[39,40]。そのため、SEI形成能を有する有機溶媒を添加したイオン液体の適用が検討されているが[41,42]、満足のいく電池特性を得るには至っていない。また、FSAをアニオンに用いたイオン液体は黒鉛負極を用いても安定して充放電が可能であるものの、このイオン液体は熱安定性が低いことが報告されており[43]、このイオン液体を用いたリチウムイオン電池の安全性が向上するのかどうかについて現在詳細に調べられている。また、近年では、イオン液体に類似の性質を示す、グライム-Li塩錯体が新しい種類のイオン液体として注目を集めている[44,45]。このように様々な構造のイオン液

体がリチウムイオン電池用電解質溶媒として実用化の検討段階にある。

一方、EDLC用電解質塩としては、イオン液体は既に実用化されており、プロピレンカーボネート (PC) に溶解した状態で使用されている[23]。従来、EDLCの電解質塩には*N,N,N,N*-Tetraethylammonium (TEA)-BF₄、*N,N,N*-Triethyl-*N*-methylammonium (TEMA)-BF₄が用いられてきたが、低温 (約243 K) での特性に課題があり、これはTEMA-BF₄の融点が567 Kであるために固体の塩として析出するためと考えられている[46]。この代替としてイオン液体を用いた検討がなされ、低温においても塩の析出が起きにくく、優れたEDLC特性が報告されている[47-50]。イオン液体の中でもEMIm-BF₄は最も研究されており、イオン液体のみで電解質としても機能し、静電容量が向上する事、また、EDLCセルの自己放電が少ないという報告がされている[51,52]。特に低温特性が重視される自動車用途において、回生エネルギーとしてEDLC用にEMIm-BF₄が用いられるようになった[21]。一方、低温特性に優れる電解質塩は必ずしもイオン液体である必要はないという見解もあり、スピロ型アンモニウムカチオンが上市されている[53-55]。このように、現在、EDLC用電解質塩の開発は現在黎明期であると言える。

1.1.5 マイクロ電極法による電気化学特性の測定

近年、電極活物質単粒子をマイクロ電極を用いて電気化学測定する手法が注目を集めている[56-58]。マイクロ電極法を用いた電気化学反応の測定概略図を図1-9に示す。この手法は、通常のリチウムイオン電池用電極には含まれるバインダーや導電助材を含まない状態で、電極活物質粒子に直接マイクロ電極を当てて、電気化学特性を調べることができる。この手法の利点としては、単純化したモデルで考察できる、電流値が微小であるため電極のiRドロップを無視できる、活物質粒子が充放電するのに必要なLi⁺イオンに対して粒子周辺の電解液中のLi⁺イオンが豊富に存在し、放射状拡散となるため、電解液中のLi⁺イオンの流束が大きくなる、などの点が挙げられる。

LiCoO₂、LiMn₂O₄、及びメソカーボンマイクロビーズ (MCMB) 単粒子の電気化学特性が報告されており、いずれも300 CmA (12秒で放電できる電流値) というかなり高い放電レートでも75%以上の容量を維持できることが明らかにされている (図1-10)。このように、マイクロ電極を用いた電極活物質の電気化学反応を測定する方法は、活物質の充放電特性を最大限に引き出す事が出来るため、これまでブラックボックスと化していた化学電池の研究には大変有用な方法である。

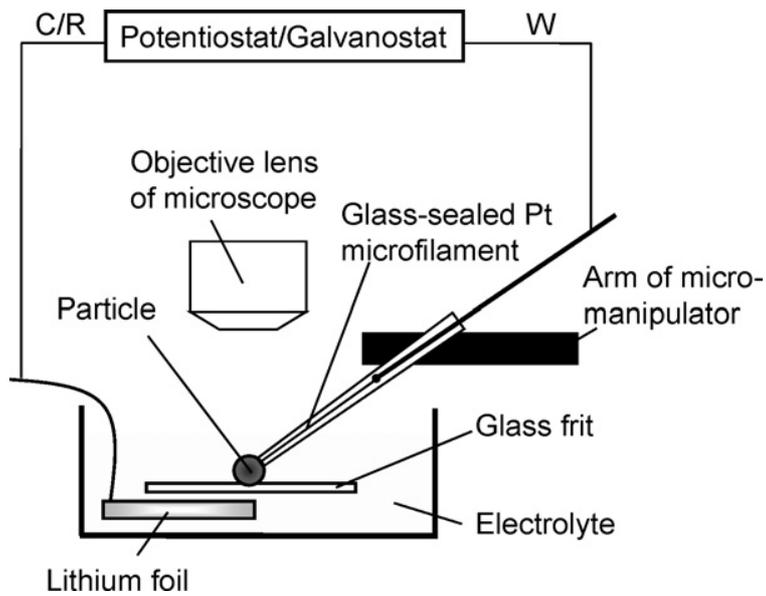


図1-9 マイクロ電極法を用いた電気化学反応の測定概略図[56]

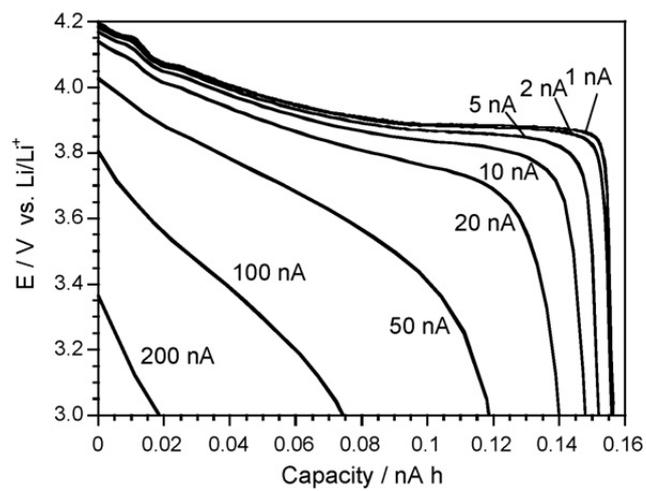


図1-10 マイクロ電極法を用いて測定したLiCoO₂粒子の放電レート特性[56]

1.2 本論文の目的と構成

本論文は以下の前6章で構成されており、各章は以下の通りである。

第1章は序論であり、本研究の背景の背景と目的について述べた。

第2章では、新規構造のイオン液体として非対称構造のスルフォニウム、チオフェニウム、及びチオキソニウムカチオンからなるイオン液体を合成し、その物理化学特性、電気二重層キャパシタ (EDLC) 用電解質、及びリチウムイオン電池 (LiB) 用電解質溶媒としての特性を調べた。まず、カチオン構造とイオン液体としての特性の関係を調べ、粘度及びイオン伝導率のカチオン構造依存性を調べた。LiB電解質溶媒用としては、汎用イオン液体との特性を比較し、また、電解質溶媒としての課題を解決するため、その原因を調べた。また、EDLC用電解質としては、最適なカチオン構造に関する指針を得ることを目的とした。

第3章では、第2章で得られた指針をブレイクスルーできる指針を得ることを目的として、EDLC特性を向上できる新しい吸脱着モデルの探索を行い、カチオンの特定の官能基とEDLC特性の関係を詳細に調べた。

第4章では、LiB用電解質溶媒として、従来のイオン液体に替わるグライム-Li塩錯体を検討し、その物理化学特性と電池特性の関係を調べた。特に、LiBの正負極として一般的な材料であるLiCoO₂正極、黒鉛負極を用いたときの課題を解決するため、その原因を調べ、特性の改善を検討した。また、グライム-Li塩錯体に最適な正負極材料の探索を行った。

第5章では、第4章で明らかとなったグライム-Li塩錯体と特定の材料の組み合わせが優れた電池特性を示した理由を解明するため、マイクロ電極法を用いて解析を行った。その検討の中で得られた結果を基に、電気自動車用電池の正極材料として有望なLiFePO₄正極の新しい電気化学反応モデルを提唱する。

第6章は総括であり、本研究で得られた結果をまとめる。

1.3 引用文献

- [1] 日本エネルギー学会誌、Vol.91、No.1、2012年.
- [2] 図解 革新型蓄電池のすべて、工業調査会出版、2010年.
- [3] J. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* 15 (1980) 783.
- [4] A. Yoshino, K. Sanechika, T. Nakajima, U.S. Patent, US 4 668 595(1985).
- [5] GSユアサ テクニカルレポート、Vol.7、No.2、2010年.
- [6] リチウムイオン二次電池-材料と応用、日刊工業新聞社、2000年.
- [7] リチウム二次電池、オーム社、2008年.
- [8] 二次電池材料この10年と今後、シーエムシー出版、2003年.
- [9] A. Ito, D. Li, Y. Ohsawa, Y. Sato, *J. Power Sources* 183 (2008) 344.
- [10] D. Mori, H. Sakaebe, M. Shikano, H. Kojitani, K. Tatsumi, Y. Inaguma, *J. Power Sources* 196 (2011) 6934.
- [11] B. Fuchsbichler, C. Stangl, H. Kren, F. Uhlig, S. Koller, *J. Power Sources* 196 (2011) 2889.
- [12] L. C. Jesse, P. Valérie, F. N. Linda, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 8598.
- [13] L. Nian, H. Liangbing, T. Matthew, J. Ariel, C. Yi, *ACS Nano* 5 (2011) 6487.
- [14] J. Yamaki, H. Takatsuji, T. Kawamura, M. Egashira, *Solid State Ionics* 148 (2002) 241.
- [15] Y. Baba, S. Okada, J. Yamaki, *Solid State Ionics* 148 (2002) 1275.
- [16] A. M. Stephan, K. S. Nahm, *Polymer* 47 (2006) 5952.
- [17] T. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* 177 (2996) 2715.
- [18] H. E. Becker, U.S. Patent 2 800 616 (1957).
- [19] 大容量キャパシタ技術と材料、シーエムシー出版、1998年.
- [20] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stépniak, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 5567.
- [21] パナソニックテクニカルジャーナル、Vol.55、No.2、2009年.
- [22] 大容量電気二重層キャパシタの最前線、エヌ・ティー・エス、2002年.
- [23] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 965 (1992) 2.
- [24] M. M. Islam, M. T. Alam, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3386.
- [25] Y.-J. Kim, Y. Matsuzawa, S. Ozaki, K. C. Park, C. Kim, M. Endo, H. Yoshida, G. Masuda, T. Sato, M. S. Dresselhaus, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A710.
- [26] A. Paul, P.K. Mandal, A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.* 402 (2005) 375.
- [27] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *Chem. Commun.* (1992) 965.
- [28] R. Hagiwara, J. S. Lee, *Electrochemistry* 75 (2007) 23.
- [29] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanebe, *Phys. Chem. Chemical Physics* 12 (2010) 1649.
- [30] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 594.
- [31] S. Seki, T. Kobayashi, Y. Kobayashi, K. Takei, H. Miyashiro, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, T. Mitsugi, Y. Uebayashi, *J. Molecular Liquids* 152 (2919) 9.
- [32] G.-T. Kim, S. S. Jeong, M.-Z. Xue, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, F. Alessandrini, G. B. Appetecchi, *J. Power Sources* 199 (2012) 239.
- [33] C. Arbizzani, M. Bisio, D. Cericola, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, *J. Power Sources* 185 (2008) 1575.
- [34] N. Handa, T. Sugimoto, M. Yamagata, M. Kikuta, M. Kono, M. Ishikawa, *J. Power Sources* 185 (2008) 1585.

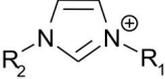
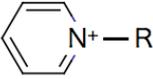
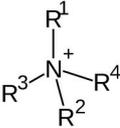
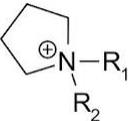
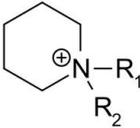
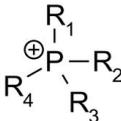
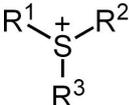
- [35] M. Ue, M. Takeda, A. Toriumi, A. Kominato, R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A499.
- [36] M. M. Islam, M. T. Alam, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3386
- [37] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhote, H. Pettersson, A. Azam, M. Gratzel, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3099.
- [38] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources* 162 (2006) 658.
- [39] M. Holzapfel, C. Jost, P. Novák, *Chem. Commun.* (2004) 2098.
- [40] M. Ue, M. Takeda, *J. Korean Electrochem. Soc.* 5 (2002) 192.
- [41] T. Sato, T. Maruo, S. Marukane, K. Takagi, *J. Power Sources* 138 (2004) 253.
- [42] Y. Katayama, M. Yukumoto, T. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.* 6 (2003) A96.
- [43] Y. Wang, K. Zaghbi, A. Guerfi, F. F. C. Bazito, R. M. Torresi, J. R. Dahn, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 6346.
- [44] K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 13121.
- [45] K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 18384.
- [46] Y. Matsuda, M. Morita, M. Ishikawa, M. Ihara, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) L106.
- [47] J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8858.
- [48] A. Lwwandowski, A. Olejniczak, *J. Power Sources* 172 (2007) 487.
- [49] E. Frackowiak, *J. Brazil. Chem. Soc.* 17 (2006) 1074.
- [50] S. Shiraishi, T. Miyauchi, R. Sasaki, N. Nishina, A. Oya, R. Hagiwara, *Electrochemistry* 75 (2007) 619.
- [51] C. Arbizzani, M. Bisio, D. Cericola, M. Lazzari, F. Soavi, M. Mastragostino, *J. Power Sources* 185 (2008) 1575.
- [52] N. Handa, T. Sugimoto, M. Yamagata, M. Kikuta, M. Kono, M. Ishikawa, *J. Power Sources* 185 (2008) 1585.
- [53] M. Ue, K. Ida, S. Mori, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2989.
- [54] K. Chiba, T. Ueda, H. Yamamoto, *Electrochemistry* 75 (2007) 664.
- [55] K. Chiba, T. Ueda, H. Yamamoto, *Electrochemistry* 75 (2007) 668.
- [56] K. Dokko, N. Nakata, K. Kanamura, *J. Power Sources* 189 (2009) 783.
- [57] K. Dokko, N. Nakata, Y. Suzuki, K. Kanamura, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 8646.
- [58] D. Lu, W. Li, X. Zuo, Z. Yuan, Q. Huang, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 12067.

第2章 新規イオン液体の創製と蓄電デバイスへの応用

2.1 緒言

イオン液体のカチオンは表2-1に示すように、大きく分けてイミダゾリウム、ピリジニウムなどの芳香族系カチオン、アンモニウム、ピロリジニウム、ピペリジニウム、フォスフォニウム、スルフォニウム系などの脂肪族系カチオンがある[1-4]。

表2-1 汎用イオン液体を構成するカチオンの構造

Aromatic cation						
	imidazolium	pyridinium				
Aliphatic cation						
	ammonium	pyrrolidinium	piperidinium	phosphonium	sulfonium	

イミダゾリウム、ピリジニウム、アンモニウム、ピロリジニウムカチオンからなるイオン液体の研究は多いものの、フォスフォニウム、スルフォニウムカチオンからなるイオン液体に関する研究例は少ない。特にスルフォニウム系イオン液体は、triethylsulfoniumカチオンが知られているのみであった[4,5]。一般的に、イオン液体を構成するカチオンのアルキル鎖長や構造の対称性は、そのイオン液体の特性に大きく影響を及ぼす[6]。スルフォニウム系カチオンは一对の不對電子を含むことから、アルキル側鎖が短い場合であっても構造の対称性を低下させることができるため、容易に融点を下げることができ、また、イオンの移動度を高くすることができると予測される。

そこで、本章では、図2-1に示すアルキル鎖長の異なるスルフォニウム系イオン液体、また、脂環式であるチオフェニウム系、及びエーテル結合を有するチオキソニウム系イオン液体を合成し、その融点、粘度、イオン伝導率、イオンの解離度などの物理化学的特性とカチオン構造の関係について調べた。アニオンには図2-2に示す構造の一般的なアニオン、tetrafluoroborate (BF₄) と、bis(trifluoromethanesulfonyl)amide (TFSA) の2種類を用いた。また、合成したイオン液体について、室温 (約298 K) で液体として得られたものについては、リチウムイオン電池用の電解質溶媒としての評価を行い、汎用イオン液体との特性比較を行った。また、電気二重層キャパシタ用電解質塩 (EDLC) としての評価も行い、EDLC用電解質塩として最適なカチオン構造について調べた。

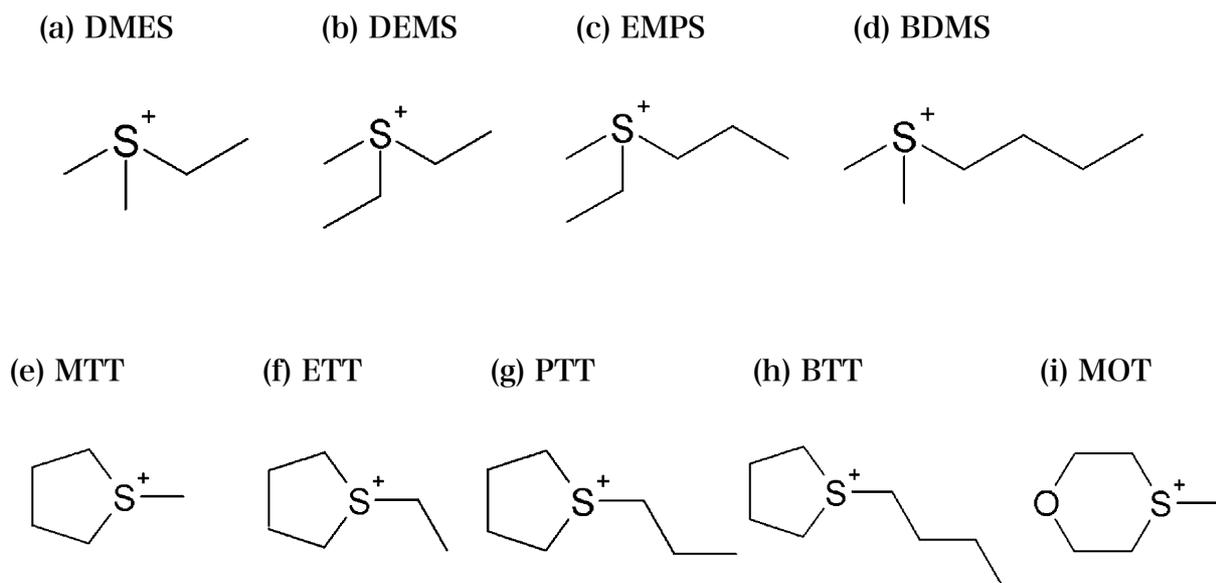


図2-1 本研究で検討した新規イオン液体のカチオン構造

(a) DMES (dimethylethylsulfonium)、(b) DEMS (diethylethylsulfonium)、
 (c) EMPS (ethylmethylpropylsulfonium)、(d) BDMS (butyldimethylsulfonium)、
 (e) MTT (1-methyltetrahydrothiophenium)、(f) ETT (1-ethyltetrahydrothiophenium)、
 (g) PTT (1-propyltetrahydrothiophenium)、(h) BTT (1-butyltetrahydrothiophenium)、
 (i) MOT (1-methyl-[1, 4]-thioxonium)

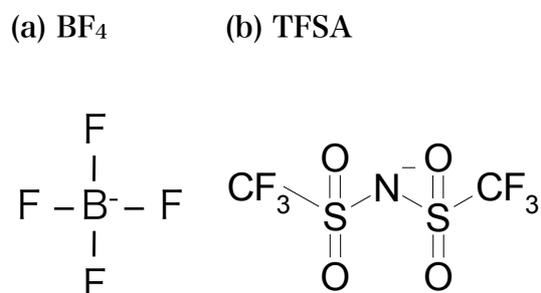


図2-2 本研究で用いたアニオン構造

(a) BF_4^- (tetrafluoroborate)、(b) TFSA (bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)

2.2 実験方法

2.2.1 電解質塩 (イオン液体) の合成

電解質塩の合成

本研究で用いたカチオン及びアニオンの構造を図2-1に示す。合成は文献を参考にして[7-12]、合成した。例えば、DMES (dimethylethylsulfonium)-TFSAを合成する場合、エチルメチルスルフィドとヨードメタンをアセトニトリル中で反応させ、DMES-I塩を合成した。これを酢酸エチル又はジエチルエーテルを用いて3回洗浄を行い、次いでLiTFSAと水中で反応させてアニオン交換を行った。これを酢酸エチルにて抽出を行い、純水を用いて4回洗浄した後、40°Cで濃縮して酢酸エチルを除去した。次いで160°Cで真空乾燥を3時間行い、目的の電解質塩を得、アルゴン雰囲気グローブボックス中で保存した。DEMS (diethylethylsulfonium)-TFSA、EMPS (ethylmethylpropylsulfonium)-TFSA、MTT (1-methyltetrahydrothiophenium)-TFSA、ETT (1-ethyltetrahydrothiophenium)-TFSA、BTT (1-butyltetrahydrothiophenium)-TFSAを合成する場合、ジエチルスルフィド、エチルプロピルスルフィド、及びテトラヒドロチオフェンを出発物質に用い、所定のアルキルヨードを用いた。構造の同定は¹H-NMR (Bruker Biospin, AV400M) により行い、塩の純度はイオンクロマトグラフィー (DIONEX製、DX-100、DX-120) を用いて行った。MOT (1-methyl-[1,4]-thioxonium)-BF₄の合成は、1,4-チオキサランとヨードメタンをアセトニトリル中で343 Kにて5 h反応させてMOT-Iを合成後、過剰のアセトニトリルで繰り返し洗浄した。その後、MOT-IとAgBF₄をメタノール中で298 Kにて1 h反応させてMOT-BF₄を得た。得られたMOT-BF₄をメタノールにより再結晶を繰り返し行った後、メタノールを除去して高純度のMOT-BF₄を得た。BDMS-TFSA、BDMS-PF₆、BDMS-BF₄、ETT-BF₄、DEMS-BF₄は東洋合成に委託して高純度の塩を合成した。

合成物の同定

合成した生成物の¹H NMR測定結果同定結果を下に示す。

- MTT-TFSA: ¹H NMR (DMSO-d₆, δ/ppm relative to TMS): 3.49–3.24 (m, 4H), 2.75 (s, 3H), 2.32–2.08 (m, 4H)
- ETT-TFSA: 3.50–3.32 (m, 4H), 3.30–3.16 (q, 2H), 2.25–2.09 (m, 4H), 1.35–1.31 (t, 3H)
- PTT-TFSA: 3.46–3.30 (m, 4H), 3.18–3.14 (t, 2H), 2.27–2.09 (m, 4H), 1.78–1.69 (m, 2H), 1.03–0.99 (t, 3H)
- BTT-TFSA: 3.52–3.47 (m, 4H), 3.20–3.16 (t, 2H), 2.26–2.11 (m, 4H), 1.72–1.46 (m, 2H), 1.45–1.37 (m, 2H), 0.98–0.91 (t, 3H)
- DMES-TFSA: 3.30–3.24 (q, 2H), 2.84 (s, 6H), 1.35–1.31 (t, 3H)
- DEMS-TFSA: 3.37–3.21 (m, 4H), 2.84 (s, 3H), 1.35–1.32 (t, 3H)
- EMPS-TFSA: 3.37–3.28 (m, 4H), 2.85 (s, 3H), 1.80–1.70 (m, 2H), 1.36–1.33 (t, 3H), 1.03–1.00 (t, 3H)
- MOT-BF₄: 4.17–4.11 (m, 2H), 3.96–3.90 (m, 2H), 3.55–3.48 (m, 2H), 3.20–3.14 (m, 2H), 3.00 (s, 3H)

また、リファレンスの塩として用いたカチオンの構造を図2-3に示す。EMIm-TFSA、EMIm-BF₄、TMPA-TFSA、PP13-TFSA、PZ1113-TFSAはキシダ化学から購入したものをそのまま用いた。DEME-TFSA、DEME-BF₄は関東化学から購入したものをそのまま用いた。

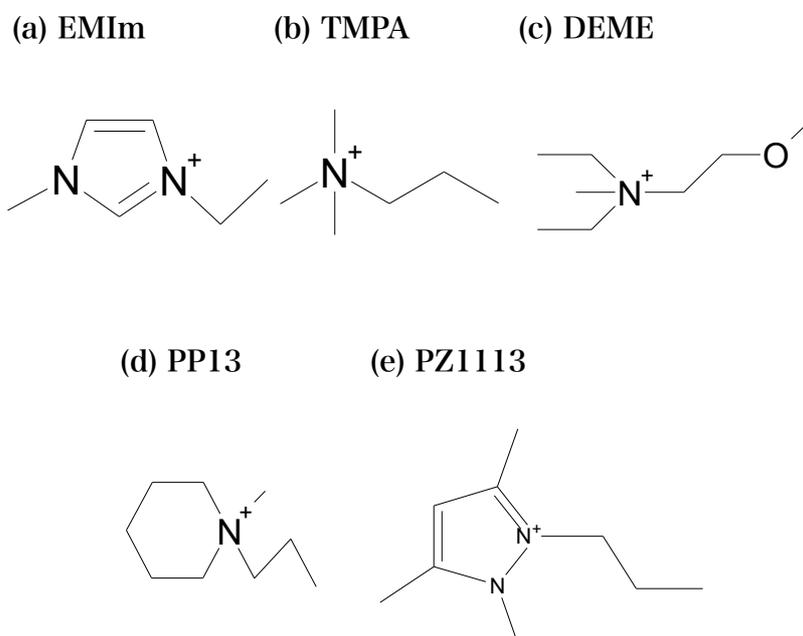


図2-3 本研究で検討した汎用イオン液体のカチオン構造 (a) EMIm (1-ethyl-3-methylimidazolium)、(b) TMPA (trimethylpropylammonium)、(c) DEME (*N,N*-dimethyl-*N*-ethyl-*N*-(methoxyethyl) ammonium)、(d) PP13 (*N*-methyl-*N*-propylpiperidinium)、(e) PZ1113 (1-propyl-2, 3, 5-trimethylpyrazolium)

2.2.2 イオン液体の物性評価

融点の測定

融点は示差熱分析装置 (エスエスアイ・ナノテクノロジー社製、DSC-6200) を用いて248–373 Kの温度範囲を2 K/minの昇温速度で測定した。

粘度の測定

粘度はE型粘度計 (東京計器製、ELD) を用いて298Kにて0.5–5 min⁻¹の回転速度で測定した。

イオン伝導率の測定

イオン伝導率は電気伝導率計 (東亜DKK社製、CM-201) を用いて298 Kにて測定した。

自己拡散係数の測定、イオン液体の解離度の算出

磁場勾配NMR法 (Pulsed-Field-Gradient Spin-Echo NMR : PGSE-NMR) による自己拡散係数の測定は、JEOL社製 GSH-200 (4.7 T wide bore) 分光器を用い、TecMag社製 GalaxyとMacNMRによって制御、JEOL社製磁場勾配プローブと電流アンプを用いる事により傾斜磁場を発信、制御した[13]。測定にはT2 (スピン-スピン緩和時間) 測定用のspin-echo法 (Hahnのパルス系列) に2つの等価な傾斜磁場パルスを挿入することによって構成された、最も基本的なパルス系列を用いた。エコーシグナル (E) はStejskal-Tannerの式 (sin波)

$$\ln(E)=\ln(S/S_{\delta=0})=-\gamma^2 g^2 D \delta^2 (4\Delta-\delta)/\pi^2 \quad (2.1)$$

により自己拡散係数と関係付けられる。ここで、gは傾斜磁場パルス強度、 δ は傾斜磁場パルスの照射時間、 Δ は傾斜磁場パルスの照射間隔、 γ は核磁気回転比、Dは自己拡散係数であり、 Δ の間の空間的に移動する距離をNMRシグナルの減衰として観測することになる。本測定においてはgと Δ を一定として δ を変化させながらシグナルの減衰を観測した。積算間隔は1回のパルス系列で十分に緩和する時間 ($> 5T_1$) をとった。なお、勾配磁場強度は純水 (298 K; 2.45×10^{-5} cm²/s) を用いて校正を行い、高い勾配磁場強度の場合はpentaglymeを用いた。pentaglymeの勾配磁場強度は純水で校正した範囲内での298 Kにおける拡散係数を元に高い磁場強度での校正を行った。電解質溶液のPGSE-NMR測定はPGSE-NMR専用NMR管 (Shigemi社製) 中に底から3 mmの高さになるよう電解質溶液を入れ、¹H、¹⁶S、¹⁹F核を測定した。測定は各サンプル及び測定核間で Δ は一定 (50 ms) とし、サンプル温度が一定となるよう、NMR本体へのサンプル導入から少なくとも30分間静置した後に行った。測定されたカチオンのアニオンの自己拡散係数 D_+ 、 D_- を用いて、下記Nernst-Einstein式から電解質のモル導電率 Λ が算出できる。

$$\Lambda = \frac{Ne^2}{kT} (D_+ + D_-)(1 - \xi) \quad (2.2)$$

ここで、Nは完全解離を仮定した際における単位体積当たりのキャリアイオン密度、eはイオンの電荷を示す。 ξ は補正項でイオンの会合の割合であり、一般には $1 - \xi = \alpha$ としてイオンの解離度である。 α を1、つまり完全解離したときのモル導電率 Λ_{NMR} とする。また、インピーダンス法から算出した導電率 Λ_{imp} とすると、この比 $\Lambda_{\text{imp}}/\Lambda_{\text{NMR}}$ がイオンの解離度として計算することができる。

カチオン径の算出

分子計算支援システム Winmostar V3.67を用いて、構造の最適化を行ったときの最大イオン半径の大きさを計算した。本報では、最大イオン半径を単にイオン半径 (又はカチオン径) と表記する。

HOMO-LUMO準位エネルギーの計算

カチオンのHOMO (Highest Occupied Molecular Orbital、最高被占軌道)、LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital、最低空軌道)準位エネルギーをB3LYP/6-31G(d)法にて計算した。

2.2.3 電解液の調製

リチウム電池用電解液の調製

本検討で用いた有機系電解質溶媒及び添加剤の構造を図2-4に示す。

LiPF₆を1.0 Mの濃度でイオン液体に溶解して、ミックスロータで3 h攪拌し、リチウム電池用電解液とした。また、種々の有機溶媒とイオン液体を混合して使用した。本論文では、電解液は電解質塩を溶解した溶媒として表記し、ここでの溶媒は電解質溶媒として表記することとする。

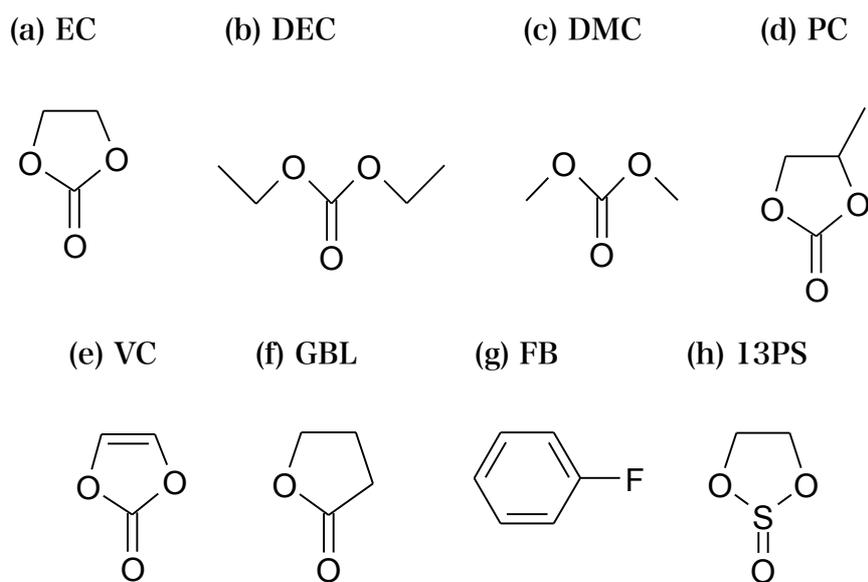


図2-4 本研究で用いた電解質溶媒及び添加剤の構造 (a) EC (ethylene carbonate)、(b) DEC (diethyl carbonate)、(c) DMC (dimethyl carbonate)、(d) PC (propylene carbonate)、(e) VC (vinylene carbonate)、(f) GBL (γ -butyrolacton)、(g) FB (fluoroethylene carbonate) (h) 13PS (1, 3-propane sultone)

電気二重層キャパシタ用電解液の調製

種々の濃度で電解質塩をPC、DMCに溶解して調製した。

活性炭のBET比表面積の測定

用いた活性炭のBET比表面積、細孔径は123 KにおけるN₂吸着測定を行う事で算出した。吸着等温線は、AUTOSORB-1 (Quantachrome 社製) を用いて測定し、BET法を用いて解析した。測定前の処理として、573Kにて5時間真空排気を行った。

2.2.4 リチウム電池の評価

リチウム電池用試験電極の作製

活物質としてLiCoO₂ (日本化学工業製、セルシードC-10N)、人造黒鉛 (日立化成工業製、MAG)、導電助材としてアセチレンブラック (電気化学工業製、HS-100)、バインダとしてPVdF (クレハ製、#1120) を用いた。活物質：導電助材：バインダ=85:5:10 (質量比) とした。活物質及び導電助材をメノウ乳鉢に秤量し、その後バインダ溶液を所定量加えて5分間混練し、スラリーの粘度調整のため必要に応じてNMPを加えた。調製したスラリーを、20 μmのアルミニウムエッチング箔又は40 μmの電解銅箔にアプリケーションで塗布し、353 Kで2時間乾燥して電極を得た。このようにして得た電極を、ロールプレスによってプレスした。次いで、φ9 mmの電極打ち抜き機で打ち抜いて試験電極を得た。電極密度はLiCoO₂正極の場合は3.0 g/cm³、黒鉛負極の場合は1.6 g/cm³とした。

コイン型電池の作製、評価

2016型コイン型電池 (宝泉製) を作製した。セパレータにセルガード社製Celgard#2300又はCelgard#3501を用いた。表2-2に用いたセパレータの物性を示す。#2300が標準のセパレータ、#3501が高粘度溶媒用のセパレータである。リファレンスの電解液には1 M LiPF₆ EC/DEC/DMCを用いた。コイン型電池の下蓋に、200 μmの銅のスペーサを置いた後、試験電極を塗布面が上になるように置いた。次に1 mLのスポイトを用いて電解液を1滴垂らした。その後、試験電極の上にセパレータを載せた後、ガスケットを置いた。更に電解液を1滴垂らした後、1 mmの金属Li、上蓋を置いて、かしめ器 (東洋システム社製) を用いて封口した。以上のようにしてLiCoO₂/Li、黒鉛/Li電池を作製した。

表2-2 セルガード社セパレータ#2300と#3501の物性

Number of Celgard	#2300	#3501
Thickness / μm	25	25
Porosity (%)	37	55
Pore size / μm×μm	0.041×0.096	0.209×0.054
Material	PP/PE/PP	Coated PP

PE: polyethylene、PP : polypropylene

作製したコイン型セルについて、充放電試験装置（東洋システム製、TOSCAT-3100）を用いて 298 Kで評価した。以下では、LiCoO₂からLi⁺イオンが脱離する反応、黒鉛へLi⁺イオンを挿入する反応を充電反応と定義することとし、放電反応はその逆反応と定義する。充電は0.05–0.1 CmAに相当する電流値でCC（定電流）/ CV（定電圧）方式で行い、LiCoO₂/Li電池の場合、4.2 Vの定電圧で充電時の1/10に相当する電流値に低下するまで充電した。黒鉛/Li電池の場合、0.02 Vの定電圧で充電時の1/10に相当する電流値に低下するまで充電した。放電は0.05–5 CmAに相当する電流値にてCC方式で行い、LiCoO₂/Li電池の場合は3.0 V、黒鉛/Li電池の場合は1.5 Vの電圧になるまで放電した。ここで、電池の全容量(単位/ mAh)を1時間で放電させるだけの電流値 (単位/ mA)を1 CmAレートと定義し、その電流量の何倍かをCmAレート (単位/ h⁻¹) で表し、(式2.3) で計算される。例えば、容量150 mAh/gの電池において300 mA/gの電流で放電させた場合は1 CmAの電流値の2倍なので2 CmAレートとなる。

$$\text{放電レート /h}^{-1} = (\text{放電電流値 /mA}) \div (\text{電池の容量 /mAh}) \quad (2.3)$$

初回クーロン効率(初回充放電効率)は(式2.4)に従い算出した。

$$\text{初回クーロン効率 (\%)} = (\text{初回放電容量 /mAh}) \div (\text{初回充電容量 /mAh}) \times 100 \quad (2.4)$$

ナイキストプロットの測定

コイン型セルの複素インピーダンススペクトルをFRA・ポテンショスタット・ガルバナスタット（ソーラートロン社製、SI1260・SI1287）を用いて、振幅電圧10 mV、0.1–5×10⁶ Hzの周波数で測定した。ここで得たスペクトルをソーラートロン社製ソフトウェアZviewを用いて、図2-5の等価回路を設定してカーブフィットを行い、バルクのイオン移動抵抗R_{sol}、電荷（イオン）移動抵抗R_{CT}、被膜（SEI）抵抗R_{SEI}を算出した。また、セル抵抗R_{cell}はR_{cell}=R_{sol}+R_{SEI}+R_{CT}として算出した。電荷移動抵抗R_{CT}の温度依存性を測定し、電極と電解質間の界面での電荷移動に伴う活性化エネルギーを測定した。

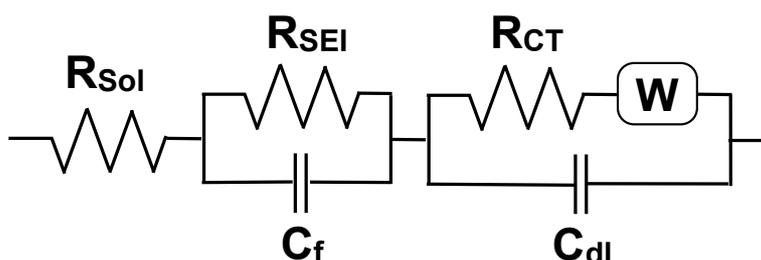


図2-5 等価回路図

R_{sol}：電解液バルクのイオン移動抵抗、R_{CT}：電荷（イオン）移動抵抗、R_{SEI}：被膜（SEI）抵抗、C_{dl}、C_f：等位相素子、W：ワールブルグ・インピーダンス

2.2.5 電気二重層キャパシタセルの評価

電気二重層キャパシタセル用試験電極の作製

活性炭には水蒸気賦活炭 (商用グレード) 及びアルカリ賦活炭 (商用グレード) を用いた。活性炭とアセチレンブラック (電気化学工業製、HS-100) をメノウ乳鉢に秤量し、ついで2 wt%カルボキシメチルセルロースアンモニウム塩 (ダイセルファインケム製、CMC「DN-10L」) 水溶液を所定量加え、5分間混練した。混合物に精製水を加えて粘度を下げた後、PTFE懸濁液 (ダイキン工業製、D-1) を所定量加え、再びよく混練した。最後に再び精製水を加えて混合して電極スラリーを得た。電極の組成比は活性炭:デンカブラック:CMC:PTFE=100:10:4:3 (重量比) とした。調製したスラリーを、20 μm のアルミニウムエッチング箔 (JCC製) にギャップ100 μm のアプリケーションで塗布し、333 Kで2時間乾燥した。この時の電極合剤層の厚さは65–70 μm であった。次いで、 ϕ 15 mmの電極打ち抜き機 (宝泉社製) で打ち抜いて試験電極を得た。

電気二重層キャパシタ (EDLC) セルの作製

正負極に前項で作製した試験電極を用い、セパレータにセルロース系セパレータ (日本高度紙工業製、TEF70) を用いた。コイン型電池の下蓋に、400 μm のアルミニウムスペーサを2枚置いた後、試験電極を塗布面が上になるように置いた。次に1 mLのスポイトを用いて電解液を1滴垂らした。その後、試験電極の上にセパレータを載せた後、ガスケットを置いた。更に電解液を1滴垂らした後、試験電極を塗布面がセパレータ側になるように置き、上蓋を置いて、かしめ器を用いた封口した。以上のようにしてEDLCセルを作製した。

電気二重層キャパシタセルの評価

電気二重層キャパシタ (EDLC) の初期評価条件を以下に示す。充放電試験は東洋システム製TOSCAT-3100を用いて行った。

- (1) 充電：電極活物質の重量当たりの電流値として320 mA/gの定電流で2.0 Vまで定電流充電した後、2.0 Vの定電圧にて3時間、定電圧充電した。
- (2) 放電：320 mA/gの定電流で0 Vまで放電した。
- (3) 測定温度：243–298 K
- (4) セル容量の算出：1.7–1.3 V間の電圧勾配から、両極の電極の合計重量当たりの容量を算出した。つまり、ここでいうセル容量は単極の静電容量を2で割り付けた値になる。
- (5) 直流抵抗：放電開始後、10–40秒間の電圧勾配から一次近似式を算出し、その切片値と初期電位差から直流抵抗DC-IR ($=\Delta V/I$) を算出した。

電気二重層キャパシタセルの寿命特性評価

EDLCセルの寿命特性評価としてフロート試験を行った。フロート試験の評価条件を以下に示す。

- (1) 充電：333 Kにおいて、電極活物質の重量当たりの電流値として320 mA/gの定電流で2.5 Vまで定電流充電した後、2.5 Vの定電圧にて50時間、定電圧充電した。
- (2) 放電：333 Kにおいて320 mA/gの定電流で0 Vまで放電した。
- (3) 初期特性と同様な条件で243–298 Kで充放電特性を評価した。
- (4) (1)–(3)と同様な操作を繰り返し行った。

2.3 結果と考察

はじめに新規カチオンからなる種々のイオン液体の物理化学的特性を調べた。ここでは、アニオンとしてTFSAを選定した。これは、TFSAアニオンを用いた電解質塩は疎水性であり、水洗を繰り返す事で不純物イオンの濃度を減らす事が出来る事、又、高温で真空排気をするのみで水分量を減らす事ができるため、比較的容易に高純度の電解質塩を再現性よく合成する事が出来るのである。次に、リチウムイオン電池用の電解質溶媒としての検討を行った。その後、TFSA、PF₆、又はBF₄アニオンと組み合わせたイオン液体を電気二重層キャパシタ (EDLC) 用の電解質塩としての検討を行った結果を報告する。

2.3.1 新規イオン液体の物理化学的特性

本章で検討した硫黄元素を中心元素とする種々のカチオンとTFSAからなるイオン液体の融点、298Kでの粘度、及びイオン伝導率を表2-3に示す。また、汎用的なイオン液体であるEMIm-TFSA、EMIm-BF₄、DEME-TFSA、DEME-BF₄、TMPA-、PZ1113、及びPP13-TFSAの値も表2-4に示す。スルフォニウム (sulfonium) カチオンからなるDEMS-TFSA、DEMS-TFSA、EMPS-TFSA、及びBDMS-TFSAの融点はそれぞれ279 K、253 K、243 K以下、及び271 Kであり、いずれも298 K以下であることから室温で液体のイオン液体であった。また、チオフェニウム (thiophenium) カチオンからなるMTT-TFSA、ETT-TFSA、PTT-TFSA、及びBTT-TFSAの融点はそれぞれ368 K、340 K、304 K、及び243 K以下であり、BTT-TFSAのみイオン液体であった。これは、カチオン径が大きくなるほど、カチオンとアニオン間のクーロン相互作用が小さくなり、秩序が乱れて整列しにくくなった、つまり結晶化しにくくなったためと考えられる。チオフェニウム系とスルフォニウム系で比較すると、同じようなカチオン径であるETT-TFSAとDEMS-TFSA (カチオン径はそれぞれ0.50、0.48 nm)、PTT-TFSAとEMPS-TFSA (カチオン径はそれぞれ0.59、0.57 nm) で比較すると、スルフォニウム系の融点の方が約60 K以上低い。これは、チオフェニウム系は環を形成しているため、コンフォメーションの多様性が低下したこと、及びアルキル基の運動が制限されてアニオンとのクーロン相互作用がしやすくなったことが原因として考えられる。また、EMPS-TFSAとBDMS-TFSAで比較すると、EMPS-TFSAのイオン半径の方が小さいにも関わらず融点が高い。これは、EMPS-TFSAにおいて、硫黄元素に結合するアルキル基鎖長が全て異なっているためにカチオンの対称性が小さく、イオンの配列が抑制されたためと考えられるが、このようなカチオンの対称性とその塩の融点の関係は現在も詳細には明らかになっていない[14,15]。

スルフォニウム及びチオフェニウムカチオンからなるイオン液体の298 Kにおける粘度は42-81 mPa・sであり、汎用的に使用されるイオン液体の一つであるEMIm-TFSAの粘度、25 mPa・sよりも高い値であった。EMIm-TFSAの場合、イミダゾリウム環が共鳴構造を取るため、窒素元素上の正電荷が非局在化され、アニオンとのクーロン相互作用が弱まり、イオンの移動度が向上する為と考えられる。その他の理由としては、スルフォニウム/チオフェニウム系イオン液体とEMIm-TFSAイオン液体とでは、イオンの解離度が異なる可能性が考えられる。EMIm-TFSAのイオンの解離度は既に報告されており、パルス磁場勾配NMRの測定結果から、0.75と見積もられている[16]。そこで、スルフォニウムイオン液体であるDEMS-TFSAについても同様の測定を行ったところ、イオンの解離度は0.54であった。このようにDEMS-TFSAの低いイオン解離度がイオンの動きを制限して高い粘度を引き起こした可能性が考えられるが、イオンの解離度とカチオン-アニオン間の相互作用が相関するのかは不明である。

表2-3 新規イオン液体におけるカチオン径、融点、298 Kにおける粘度、イオン伝導率

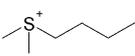
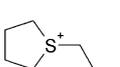
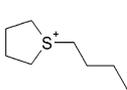
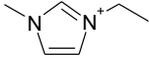
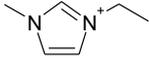
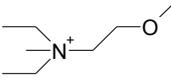
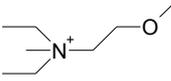
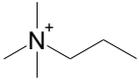
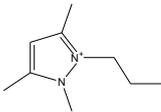
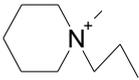
Electrolyte	Structure of cation	Cationic radius / nm	Melting point / K	Viscosity / mPa · s	Ionic conductivity / mS · cm ⁻¹
DMES-TFSA		0.44	279	81	3.7
DEMS-TFSA		0.46	253	51	5.3
EMPS-TFSA		0.51	< 243	42	4.7
BDMS-TFSA		0.50	271	63	5.2
MTT-TFSA		0.43	368	-	-
ETT-TFSA		0.51	340	-	-
PTT-TFSA		0.57	304	-	-
BTT-TFSA		0.65	< 243	74	2.3

表2-4 汎用イオン液体の298 Kにおける粘度、イオン伝導率

Electrolyte	Structure of cation	Cationic radius / nm	Melting point / K	Viscosity / mPa · s	Ionic conductivity / mS · cm ⁻¹
EMIm-TFSA		0.52	255	25	8.8
EMIm-BF ₄		0.52	288	32	13.6
DEME-TFSA		0.59	None	101	1.1
DEME-BF ₄		0.59	281	430	1.3
TMPA-TFSA		0.60	292	72	3.2
PZ1113-TFSA		0.60	292	83	1.0
PP13-TFSA		0.58	282	125	1.7

スルフォニウム系イオン液体のイオン伝導率は3.7-5.3 mS/cmであり、EMIm-TFSAのイオン伝導率と4.3 mS/cmと同等であり、中でもDEMS-TFSAは5.3 mS/cmと高い値を示した。イオン伝導率はNernst-Einstein式とStokes-Einstein式の二式から下式で表される[17]。

$$\sigma = \frac{z^2 e_0^2 N}{6V\pi r \eta} \quad (2.5)$$

Zはイオンの価数、 e_0 は電子の電荷、Nは体積Vの中に存在するイオンの数、rは有効イオン半径、 η は粘度を表す。イオン伝導率 σ はイオンの数Nに比例し、粘度 η と有効イオン半径rに反比例する事が分かる。DEMS-TFSAはイオン解離度がEMIm-TFSAに比べて低い、つまりイオンの数が少なく、また、粘度が高いにも関わらず、高いイオン伝導率を示した。このことから、DEMSの小カチオン径が高いイオン伝導率に大きく寄与したと考えられる。

DEME-TFSA、DEME-BF₄の場合、粘度が101、430 mPa・sと高く、イオン伝導率は1.1-1.3 mS/cmと低かった。これは、DEMEのカチオン径が大きいため、移動に必要な活性化エネルギーが高くなり、移動速度が低下した為、また、側鎖が長く、イオン間の絡み合いが起き易いためと考えられる。PZ1113-TFSA、PP13-TFSAは粘度が高く、イオン伝導率が低かった。TMPA-TFSAはDEME-、PP13-、PZ1113-TFSAと比較して高いイオン伝導率を示し、イオンの解離度が高いなどの理由が考えられる。

2.3.2 リチウム電池用電解質溶媒としての評価

イオン液体単独での電解質溶媒としての検討

新規に合成したスルフォニウム系イオン液体をリチウム電池用電解質として用い、評価を行った。汎用グレードのセパレータであるCelgard#2300を用いたところ、セパレータへ電解液を垂らして真空含浸しても不透明のままであり、浸透性が十分でないという問題が起こった。これはイオン液体の粘度が高いことが原因と考えられる。そこで、高粘度溶媒用のセパレータの利用による電解液の浸透性向上について、電解液に1 M LiPF₆ EMIm-TFSAを用いて検討した。高粘度セパレータであるCelgard#3501を用いることによって、電解液が浸透して透明になったため、電解液が浸透したことが示唆された。表2-5に従来のセパレータCelgard#2300、及びCelgard#3501を用いたLiCoO₂/Li電池の電解液の抵抗、初回の電池特性、放電レート特性を示す。電解液抵抗（バルク抵抗）は交流インピーダンス法により算出した。Celgard#2300と比較し、Celgard#3501を用いると電解液の抵抗（バルク抵抗）成分が大きく減少し、電解液の浸透性が向上したこと、及びセパレータの空隙率が高いことによる、イオンの伝導経路数が増加したためと考えられる。また初回放電容量及び初回クーロン効率もそれぞれ、15 mAh/g、7.5 %増加して、119 mAh/g、90.4 %であった。そこで、イオン液体を電解液に用いた検討では、セパレータに全てCelgard#3501を用いた。

従来リチウムイオン電池に使用されているカーボネート系電解液、1 M LiPF₆ EC/DEC/DMCの場合（表2-6）、初回放電容量及び初回クーロン効率は135.4 mAh/g、94.8 %であり、EMIm-TFSAを用いた電解液は劣る事が分かる。また、1.0 CmAにおける放電レート特性（1.0 CmAでの放電容量と0.05 CmAでの放電容量の比）については、カーボネート系電解液で93.7 %の容量維持率を示したのに対し、1 M LiPF₆ EMIm-TFSAでは、0.5 %と極めて低い値であった。このレート特性

の低さはイオン液体中でのLi⁺イオンの拡散が遅いことが原因と考えられる。

表2-5 セパレータにCelgard#2300、#3501を用い、電解液に1 M LiPF₆ EMIm-TFSAを用いたLiCoO₂/Li電池の特性 (以下では、1.0 CmAでの放電容量と0.05 CmAでの放電容量の比を放電レート特性とし、充電レートは0.05 CmAとした)

Separator	Bulk resistance / Ω · cm ²	1st cycle			Discharge rate capability @1.0 CmA
		Charge capacity / mAh · g ⁻¹	Discharge capacity / mAh · g ⁻¹	Coulomb efficiency (%)	
#2300	10.3	125.9	104.1	82.9	0.7
#3501	2.0	131.6	119.0	90.4	0.5

表2-6 セパレータにCelgard#2300を用い、電解液に1 M LiPF₆ EC/DEC/DMCを用いたLiCoO₂/Li電池の特性

Electrolyte	Bulk resistance / Ω · cm ²	1st cycle			Discharge rate capability @1.0 CmA
		Charge capacity / mAh · g ⁻¹	Discharge capacity / mAh · g ⁻¹	Coulomb efficiency (%)	
1M LiPF ₆ EC/DEC/DMC	0.72	142.9	135.4	94.8	93.7

種々のイオン液体を電解質溶媒に用いた時の電池特性を表2-7に示す。セパレータはCelgard#3501を用いており、いずれの電解液を用いても浸透性に問題ないことを目視で確認した。TMPA-TFSAを用いた場合、LiPF₆が完全に溶解しなかったため評価しなかった。電解液の抵抗について、図2-6に示すようにイオン液体の粘度が高いほど電解液の抵抗が高い傾向にあり、電解液中のイオンの拡散し易さが電解液の抵抗に大きく影響していると考えられる。

表2-7 1M LiPF₆ を含むイオン液体を電解液に用いた時の電池特性 (セパレータ：#3501)

Ionic liquid	Bulk resistance / Ω · cm ²	1st cycle		Discharge rate capability @1.0 CmA
		Discharge capacity / mAh · g ⁻¹	Coulomb efficiency (%)	
BDMS-TFSA	4.0	122.8	88.9	0.9
EMIm-TFSA	2.0	119.0	90.4	0.5
PP13-TFSA	5.5	111.9	84.8	1.6
DEME-TFSA	5.3	15.2	29.1	0.4
PZ1113-TFSA	2.5	113.0	80.0	0.4

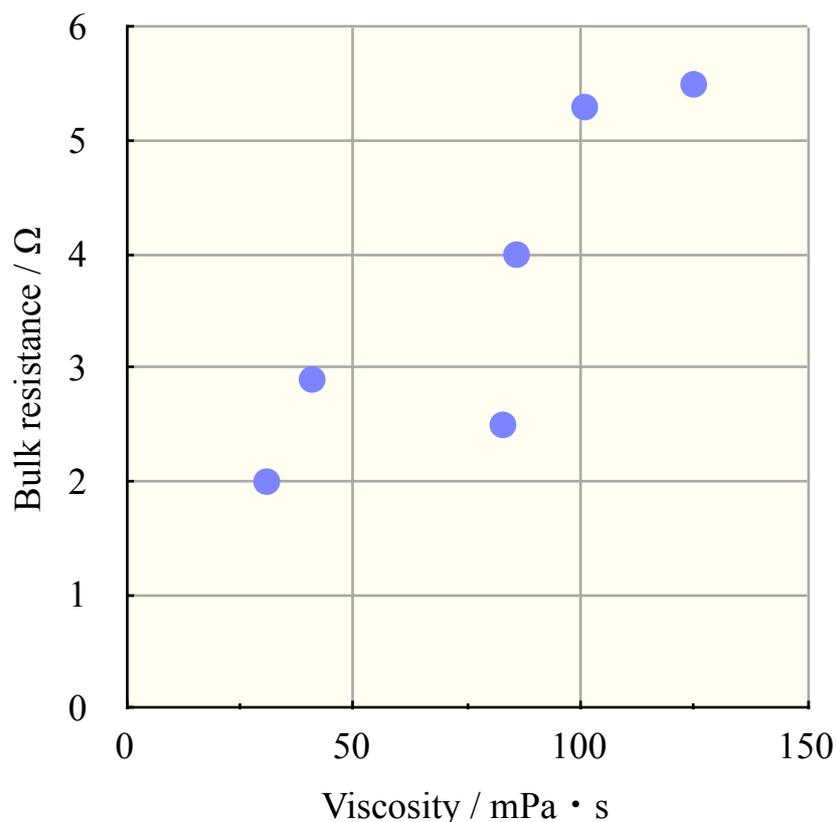


図2-6 各種イオン液体を溶媒に用いたセルの電解液抵抗値とイオン液体の粘度の関係

充放電特性に関して、スルフォニウム系イオン液体BDMS-TFSAを用いたときの初回クーロン効率は88.9 %であり、EMIm-TFSAを用いた時の値、90.4 %とほぼ同等の値を示した。同程度の粘度、イオン伝導率であるPP13-TFSAとDEME-TFSAを比較すると、電解液の抵抗はほぼ同じであるにも関わらず、初回クーロン効率はそれぞれ29 %と80 %と大きく異なった。このことから、電解液の粘度だけでは電池性能の差を説明できない。同様なことがbis(fluorosulfonyl)amide (FSA)を用いたイオン液体に関しても報告されており[18,19]、FSAをアニオンに用いたイオン液体はカーボネート系電解液と比較して高粘度であるにもかかわらず、優れた初回電池特性、レート特性を示すことが報告されている。しかしながら、FSA系イオン液体が優れた電池特性を示す理由は明らかにされていない。FSAとTFSAとでは、Li⁺イオン及びイオン液体を構成するカチオンとの間の相互作用の大きさが異なることが報告されており[20]、Li⁺イオンとアニオンとの相互作用の大きさや電極表面近傍での電解液中のLi⁺イオンの配位環境を考慮する必要がある。

また、いずれのイオン液体を用いても放電レート特性が3%未満とレート特性が極めて悪いことが分かった。汎用的なイオン液体を電解質溶媒に用いるとレート特性が悪い原因として、以下の原因が提唱されている[21]。リチウムイオン二次電池はリチウムイオンの正極-負極間の移動によって作動する電池であるが、イオン液体を電解質溶媒に用いると、電位勾配下においてリチウムイオンではなくイオン液体自身が移動してしまう。そのため、電池反応において必要なりチウムイオンが移動しにくくなるために分極が起きて、過電圧により抵抗が大きくなるといわれている。また、実際に、イオン液体成分のカチオンの方がリチウムイオンよりも早く動くことがパルス磁場勾配NMRによって観測されている[22]。また、その他には、イオン液体が負極側で還元分

解するためという報告もある[23]。実際に充放電試験を行った後に、セルを解体してみると、EMIm-TFSAを電解液に用いると、コインの端が茶褐色に変色しており、これはEMIm-TFSAが分解したためと考えられる。

以上より、イオン液体を単独で電解質溶媒に用いるとレート特性が大きく劣ることが確認された。そこで、通常の有機電解液との混合して使用した場合の電池特性を調べた。

イオン液体と有機系電解液の混合電解液の評価

イオン液体としてEMIm-TFSAを用い、カーボネート系有機電解液と混合した電解液についての粘度及びイオン伝導率を調べた。結果を表2-8に示す。有機電解液としてはEC/DEC/DMC (1/1/1体積比) を選りリチウム塩LiPF₆を1 M溶解した状態で調べた。50 vol%混合した系ではそれぞれの単独での値よりも高いイオン伝導率を示し、イオン液体をカーボネート系電解液と混合することによって、(1) 粘度の低下、(2) ECなどの溶媒がイオンへ溶媒和して、イオン解離度が向上し、キャリアの総数が増加した、などの効果によってイオン伝導率が向上したと考えられる。

表2-8 EMIm-TFSAとEC/DEC/DMC (1/1/1体積比) の混合溶媒 (1 M LiPF₆含む) の粘度とイオン伝導率

Volume ratio of EMIm-TFSA (vol%)	0	50	70	100
Viscosity / mPa · s ⁻¹	3	14	25	31
Ionic conductivity / mS · cm ⁻¹	11.1	15.3	11.7	8.9

イオン液体をカーボネート系溶媒と混合した時の電池特性を表2-9、2-10に示す。EMIm-TFSAの場合には、EC/DEC/DMCを50 vol%添加することによって、初回クーロン効率が94.8 %、レート特性が94.6 %と、従来の電解液並みの性能を示すことが分かる。カーボネート系溶媒を添加することによって性能が向上する要因として (1) 低粘度化によるリチウムイオンの移動度の向上、(2) ECの負極上での分解被膜形成によるイオン液体の分解抑制が考えられる[23]。しかしながら、50 vol%と多くの有機電解液を含む場合、発火の危険性を抑制できないと考えられ、イオン液体を添加することによる優位性を見出せない。

TMPA-TFSAやBDMS-TFSAを用いた際には、EC/DEC/DMCを50 vol%添加しても従来電解液並みの性能は得ることができなかった。このイオン液体の種類による差について、Li⁺イオンの拡散しやすさがイオン液体の種類に依存した可能性が考えられる。例えば、カーボネート系溶媒中で、TMPAやBDMSはEMImよりも拡散速度が早く、充電初期段階でTMPAやBDMSが金属Li表面に到達して分極し、Li⁺イオンの析出を阻害する可能性が考えられる。

そこで、性能向上に効く成分のみを見つけ出してその成分のみを添加すれば、従来電解液並みの成分を出しつつ、難燃性を発現できるのではないかと考え、様々な溶媒の添加効果について検討した。以下では電池特性で最も良好な特性を示したEMIm-TFSAを用いて検討した。

表2-9 イオン液体とカーボネート系溶媒の混合溶媒の298 Kにおける粘度、イオン伝導率、LiCoO₂/Li電池の充放電特性 (セパレータ：#2300、カーボネート系電解液:EC/DEC/DMC (1/1/1 体積比)、リチウム塩：1 M LiPF₆)

Electrolyte		Viscosity / mPa · s	Bulk resistance / Ω · cm ²	Discharge rate capability @1.0 CmA
Ionic liquid	Ratio of ionic liquid (vol%)			
-	0	3	0.72	93.7
EMIm-TFSA	70	25	1.8	88.0
EMIm-TFSA	60	17	1.2	89.6
EMIm-TFSA	50	14	1.2	94.6
TMPA-TFSA	70	156	3.7	67.5
TMPA-TFSA	60	11	3.2	67.9
TMPA-TFSA	50	19	2.6	80.3
BDMS-TFSA	70	51	1.9	4.8
BDMS-TFSA	60	35	1.5	12.3
BDMS-TFSA	50	15	1.0	74.2

表2-10 イオン液体とカーボネート系溶媒の混合溶媒を用いたLiCoO₂/Li電池の充放電特性 (セパレータ：#2300、カーボネート系電解液:EC/DEC/DMC (1/1/1 体積比)、リチウム塩：1 M LiPF₆)

Electrolyte		1st cycle		
Ionic liquid	Ratio of ionic liquid (vol%)	Charge capacity / mAh · g ⁻¹	Discharge capacity / mAh · g ⁻¹	Coulomb efficiency (%)
-	0	142.9	135.4	93.7
EMIm-TFSA	70	145.4	133.6	88.0
EMIm-TFSA	60	138.8	129.9	89.6
EMIm-TFSA	50	147.9	142.8	94.6
TMPA-TFSA	70	136.7	132.1	67.5
TMPA-TFSA	60	136.6	130.0	67.9
TMPA-TFSA	50	142.0	137.0	80.3
BDMS-TFSA	70	141.4	122.6	4.8
BDMS-TFSA	60	140.9	125.4	12.3
BDMS-TFSA	50	142.9	132.6	74.2

各種溶媒の添加効果

表2-11に添加剤として用いた溶媒の物性値及び添加の目的を載せた。DEC、DMC、FBは粘度が0.8 mPa・s以下と低く、イオン液体に添加すれば低粘度化できる。また、EC、VC、ES、GBLは誘電率が高く負極表面で被膜形成しやすいことが知られており[24]、どの溶媒が適しているか不明のため種々の溶媒について検討した。

表2-11 各種溶媒の物性値と添加の目的 (-: データなし)

A:低粘度化、B: 負極表面での分解被膜 (SEI) 形成

Additive	Melting point / K	Density / g・cm ⁻³	Viscosity / mPa・s	Dielectric constant	Firing point / K	purpose
DEC	255	0.98	0.75	2.82	323	A
DMC	299	1.07	0.59	-	315	A
FB	258	1.03	0.73	-	285	A
EC	338	1.32	89.6	89.6	450	B
VC	320	1.36	1.6	-	370	B
ES	-	1.43	2.7	-	387	B
GBL	254	1.13	1.75	39.1	399	B

まずはセパレータに#2300を用いてDEC、EC、VCをそれぞれ10又は20 wt%添加した1 M LiPF₆ EMIm-TFSAを電解液に用いた時の電池特性を表2-12に示す。DECを添加すると放電容量が97.7 mAh/gとあまり変わらないにも関わらず、クーロン効率が低下した。この充電容量増大はDECの分解のためと考えられる[18]。ECやVCを添加しても初回クーロン効率は、添加していない時とほぼ同じ値であったが、20 wt%添加した場合にはどちらの溶媒を用いてもレート特性の向上が確認できた。

表2-12 1 M LiPF₆ EMIm-TFSAにDEC、EC、VCを10又は20 wt%添加した時の電池特性 (セパレータ：#2300)

Additive	Amount of additive (wt%)	Bulk resistance / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	1st cycle		Discharge rate capability @1.0 CmA
			Discharge capacity / $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Coulomb efficiency (%)	
-	0	10.3	104.1	82.9	0.7
DEC	10	2.0	97.7	49.5	3.4
EC	10	7.2	104.8	82.5	3.8
VC	10	3.1	104.3	80.8	3.3
DEC	20	2.1	95.7	51.3	0.5
EC	20	11.2	80.3	76.5	20.3
VC	20	5.3	87.0	83.1	13.4

そこで、他の添加剤についても添加量を20 wt%に固定して検討した。結果を表2-13に示す。この結果ではセパレータに#3501を用いている。低粘度溶媒であるDEC、DMC、FBを添加した場合、表2-12での結果と同様に、放電容量に大きな改善が見られないにも関わらず、初回クーロン効率が低下した。これはこれら低粘度溶媒の分解が原因と考えられる。被膜形成のために添加したEC、VC、ES、GBLに関して、VC及びGBLを添加した時に、初回放電容量と初回クーロン効率の向上が確認できた。そこで、これら添加剤の効果を確かめるため、初回充電後のナイキストプロットをインピーダンスにより測定し、被膜抵抗を調べた。

表2-13 1 M LiPF₆ EMIm-TFSAに各種溶媒を添加した時の電池特性 (セパレータ：#3501)

Additive	Amount of additive (wt%)	Bulk resistance / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	1st cycle		Discharge rate capability @1.0 CmA
			Discharge capacity / $\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$	Coulomb efficiency (%)	
-	0	2.0	119.0	90.4	0.5
DEC	20	1.7	127.9	78.4	3.7
DMC	20	1.7	117.8	78.7	13.5
FB	20	1.7	110.2	78.8	0.4
EC	20	1.1	127.6	88.9	3.6
VC	20	1.2	133.6	90.6	6.6
ES	20	1.2	122.7	87.5	12.0
GBL	20	1.0	132.3	93.6	13.9

被膜抵抗の算出

LiCoO₂/Li電池を初回充電した後のナイキストプロットを測定した結果を図2-7、2-8に示す。1 M LiPF₆ EC/DEC/DMCを電解液に用いた図2-8において、円弧が二つ観察されるが、高周波数側の円弧は被膜抵抗 (R_{SEI})、低周波数側の円弧は電極/電解液界面での電荷移動抵抗 (R_{CT}) によるものと帰属されている[25]。ここでは、LiCoO₂/Li電池で測定を行っているため、被膜抵抗については金属Li表面及びLiCoO₂電極表面での被膜の両方の影響を受け、電荷移動抵抗については金属Li/電解液界面及びLiCoO₂電極/電解液界面での電荷移動抵抗の両方の影響を受ける。そのため、LiCoO₂正極側での抵抗と金属Li側での抵抗を分離するには、両極LiCoO₂電極、又は両極金属Liからなるセルを作製して抵抗を測定するべきではあるが、本研究では、電池特性との整合性の取れるLiCoO₂/Li電池で測定を行った。図2-7のEMIm-TFSAを含むものは円弧が一つしか確認できないが、これは被膜抵抗が大きすぎて電荷移動抵抗による円弧が確認できないためと考えている。

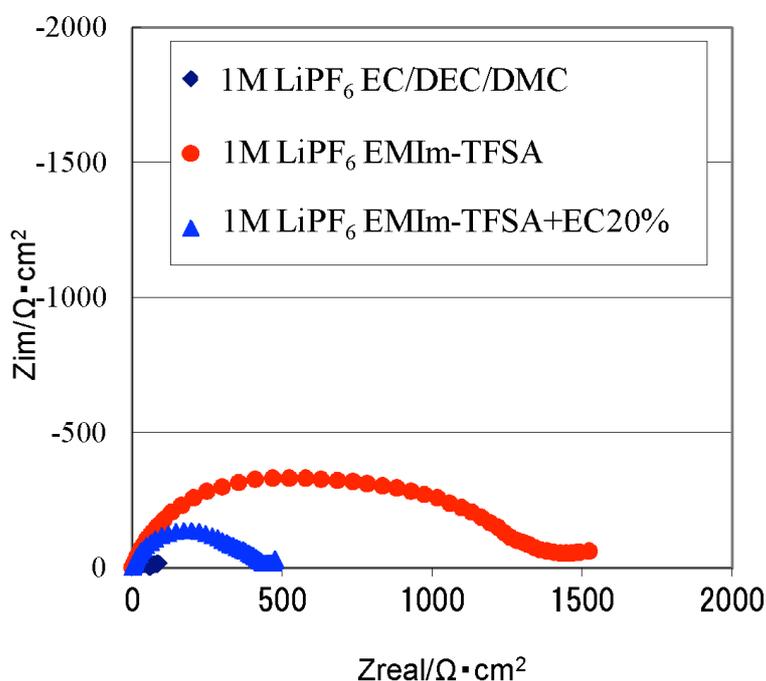


図2-7 充電後のセルのナイキストプロット

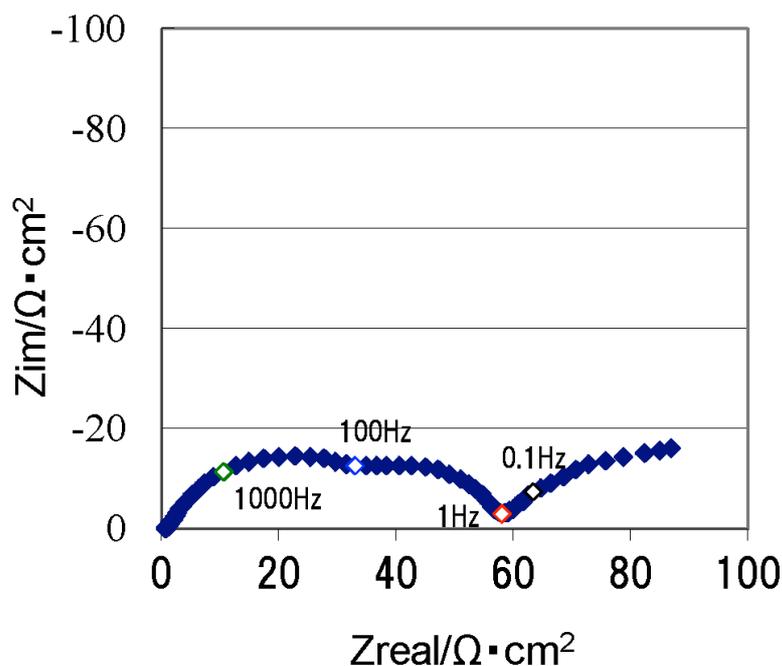


図2-8 充電後のセルのナイキストプロット (図2-7の高周波数側の拡大図)

ナイキストプロットにおける被膜抵抗成分による円弧のカーブフィッティングを行い、被膜抵抗を算出した結果を表2-14に示す。通常の電解液を用いた時の被膜抵抗は $50 \Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、イオン液体の割合が50 %になると急激に抵抗値が大きくなり、イオン液体の割合が100 %であるとイオン液体の種類によらず被膜抵抗が約20倍に増大することが分かった。

これまでの結果を踏まえると、以下のように説明できる。イオン液体を含む電解液では、電位がかかるとリチウムイオンよりも早く電極、たとえば負極表面へイオン液体のカチオン成分が移動しカチオンが分解されてしまう[23]。この分解物が負極表面に堆積し、この堆積物がリチウムイオンの挿入・脱離を阻害するために抵抗値が大きくなる。これが、イオン液体をリチウム電池の電解液に使用したときに電池の性能、特にレート特性が大幅に低下する要因の一つと考えられる。EMIm-TFSAが50 vol%である時、被膜抵抗が大きいにも関わらずレート特性がイオン液体を含まない場合と同等の高い値を示しているが、1.0 CmAよりも高い電流値にすると差が現れて、イオン液体を含まない場合よりも劣る、もしくは被膜抵抗が電池特性へ与える値に閾値が存在する可能性が考えられる。

表2-14 各種電解液を用いたセルを充電した後に、ナイキストプロットを測定した結果からカーブフィッティングを行って算出した被膜 (SEI) 抵抗(いずれも1 M LiPF₆を含む、EC/DEC/DMCの体積比はすべて1/1/1)

Electrolyte	Ratio of ionic liquid (vol%)	SEI resistance / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Discharge rate capability @1.0CmA
EC/DEC/DMC	0	50	93.7
EC/DEC/DMC + EMIm-TFSA	50	490	94.6
EC/DEC/DMC + EMIm-TFSA	70	580	88.0
EMIm-TFSA	100	990	0.5
BDMS-TFSA	100	1040	0.9

各種溶媒を添加した時の被膜抵抗を算出した結果を表2-15に示す。これまでの検討結果において、DEC、DMC、及びFBを添加するとこれら添加剤自身が分解することが示唆されたが、被膜抵抗は無添加のものと同程度であった。これは、DEC、DMC、及びFBが分解すると主にCO₂やC₂H₄ガスとなるため電極表面上には堆積せず、被膜抵抗に影響を与えなかったためと考えられる。被膜形成剤として添加したEC、VC、ES、及びGBLを添加することによって被膜抵抗は約1/2に低減できる程度で、大幅な改善は見られなかった。これら添加剤が電極表面で分解して被膜形成する過程は、これらの分子がLi⁺イオンに溶媒和し、その後、溶媒和したLi⁺イオンが負極表面で挿入されると同時に溶媒が分解して被膜が形成されると言われている[26]。しかしながら、今回のように80 vol%とイオン液体が多く存在していると、イオン液体の方が溶媒和したLi⁺イオンよりも早く電極上に到達するため、電極表面上ではイオン液体が多く存在することになり、その結果、イオン液体が分解されて溶媒を添加した効果が小さくなったと考えられる。また、EC添加時の方がGBL添加時よりも被膜抵抗が低く、表2-13の電池性能の結果と相反する。そのため、GBL添加時に最も優れた電池性能を示した原因は、GBLの添加による被膜抵抗の低減に起因するのではないことが示された。しかしながら、被膜の形成効果以外にどのような要因で電池特性が変化したのかは不明であり、今後の検討課題である。

以上、本検討により、イオン液体のリチウムイオン二次電池用電解液に応用する場合において、電位勾配下においてイオン液体自身の移動を抑制する、負極表面における低抵抗な被膜形成によるイオン液体の分解を抑制する、また、イオン液体の耐還元性を向上して分解を抑制することが重要であると考えられる。

表2-15 各種溶媒を添加した時の被膜 (SEI) 抵抗及び放電レート特性

Additive	Amount of additive (wt%)	SEI resistance / $\Omega \cdot \text{cm}^2$	Discharge rate capability @1.0 CmA
-	0	990	0.5
DEC	20	900	3.7
DMC	20	800	13.5
FB	20	1180	0.4
EC	20	330	3.6
VC	20	680	6.6
ES	20	570	12.0
GBL	20	490	13.9

2.3.3 電気二重層キャパシタ用電解質塩としての評価

プロピレンカーボネート溶媒中での粘度とイオン伝導率

次に、EDLC用電解質塩としての検討を行った。まず初めに、EDLC用電解質溶媒として一般的な溶媒であるプロピレンカーボネート (PC) 中での粘度及びイオン伝導率を調べた。リファレンスとして、従来の電解質塩であるTEMA-BF₄及び汎用イオン液体であるEMIm-BF₄をPCに溶解した状態での298 Kにおける粘度とイオン伝導率を測定した。その結果、TEMA-BF₄/PC及びEMIm-BF₄/PCの粘度はそれぞれ4.3 mPa・s、3.8 mPa・s、イオン伝導率はどちらも14.3 mS/cmであった。EMIm-BF₄/PCの粘度の方がTEMA-BF₄/PCの粘度よりも低い原因として、EMIm-BF₄の方がTEMA-BF₄よりもPC中でのイオンの解離度が大きいこと、カチオン-アニオン間のクーロン相互作用が小さいことが考えられる。

TEMA-BF₄のPCへの最大溶解度は約1.5 Mであり、融点は567 Kである[27]。一方、EMIm-BF₄は室温でも液体であるため、PC等の溶媒と任意の割合で混合するだけで電解液を調製する事ができ、高濃度化が可能である。高濃度化する事によって、イオンキャリアの増加によるキャパシタ容量の増加が利点として考えられる。

そこで、イオン液体の電解質塩としての濃度が電解液特性 (粘度、イオン伝導率) へ与える影響について検討した。濃度の異なるEMIm-BF₄/PCの粘度とイオン伝導率を図2-9に示す。ニートのEMIm-BF₄の濃度は6.5 Mであり、粘度が32 mPa・sと高いのに対して、PCで希釈する事によって粘度は5 mPa・s以下へ低下し、また、イオン伝導率が向上した。これは、EMIm-BF₄を低粘度かつ誘電率の高いPCへ溶解させる事で、イオンの移動度が向上したためと考えられる。1-2 Mの間におけるEMIm-BF₄の濃度上昇に伴うイオン伝導率の向上は、濃度上昇に伴うイオン濃度の向上に起因していると考えられる。以下では、低粘度と高イオン伝導率両立できる電解質塩の濃度を1.4 Mに固定して評価する事とした。

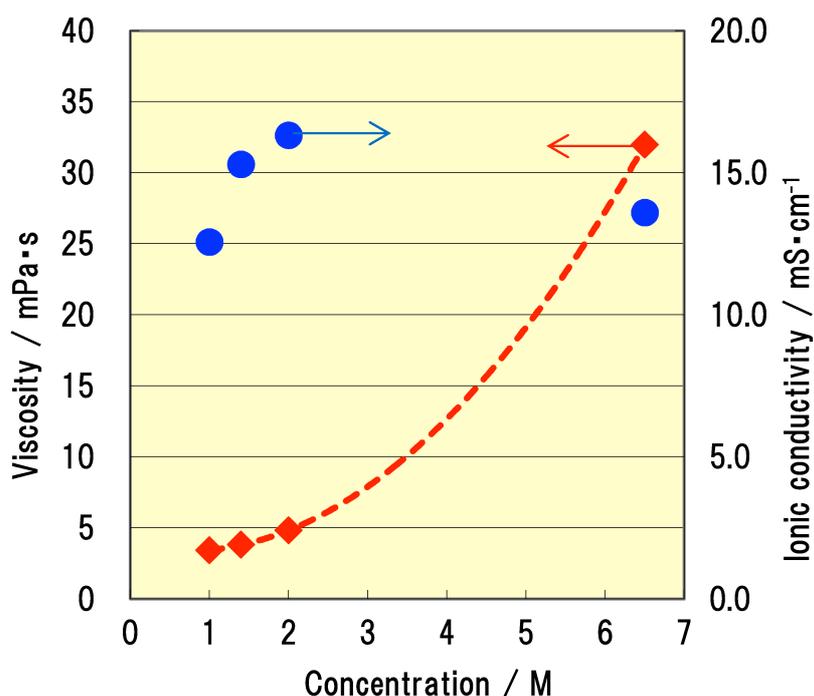


図2-9 PC溶液中のEMIm-BF₄塩濃度と粘度、イオン伝導率との関係

チオフェニウム又はスルフォニウムカチオンとTFSAアニオンからなる電解質塩を1.4 Mの濃度にてプロピレンカーボネートに溶解した電解液の298 Kにおける粘度とイオン伝導率を図2-10、2-11に示す。1.4 M EMIm-TFSA/PC溶液の298 Kにおける粘度、イオン伝導率は4.3 mPa・s、13.5 mS/cmであり、スルフォニウム、チオフェニウムカチオンを用いた電解液はいずれも、EMIm-TFSA/PCと比較し、高粘度、低イオン伝導率であった。また、スルフォニウム、チオフェニウムのどちらのカチオンを用いても、粘度に関しては下に凹、イオン伝導率に関しては上に凸の曲線を示した。これは、カチオン径が大きくなるとカチオン-アニオン間の相互作用が小さくなる反面、カチオン径が大きくなるとともにアルキル鎖の物理的絡み合いが起きやすくなり、イオンの移動が妨げられるため、バランスのとれた最適なカチオン径が存在するためであると推察される。

イオン伝導率 σ はキャリア（イオン）の数 N に比例し、粘度 η と有効イオン半径 r に反比例する(式2.5)。チオフェニウム系(図2-11)において、粘度の最小値をとるEMPS-TFSAの電解液が、イオン伝導率で最大値とならないのは、粘度以外にイオン半径やイオンの数(イオンの解離度)が影響しているためである。

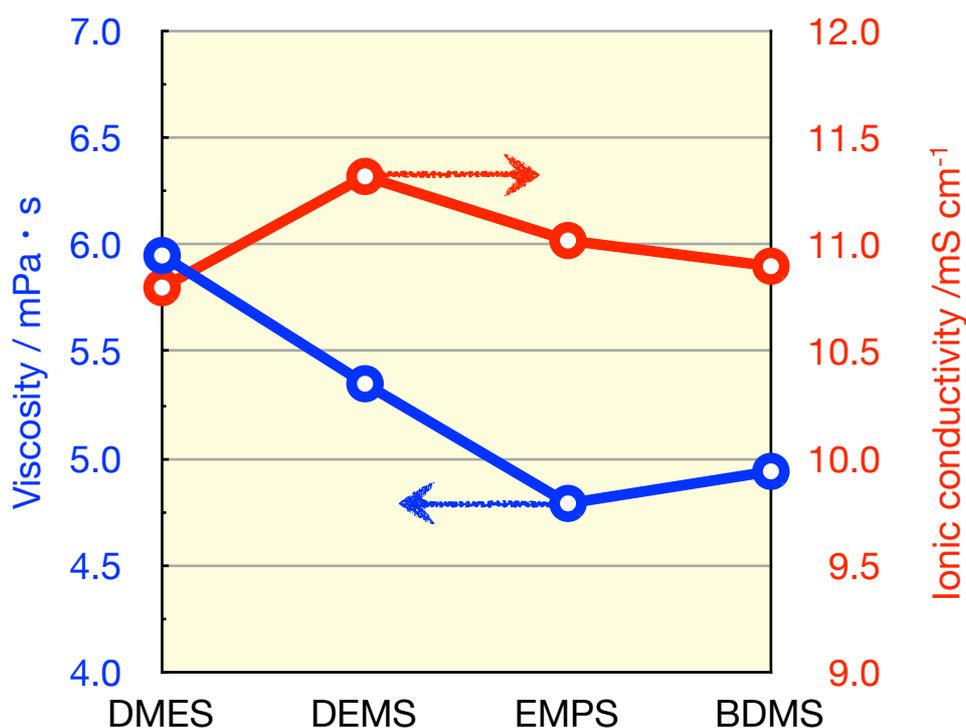


図2-10 スルフォニウム系電解質塩を用いた電解液の298 Kにおける粘度とイオン伝導率 (電解質塩濃度:1.4 M、電解質溶媒:PC、アニオン:TFSA)

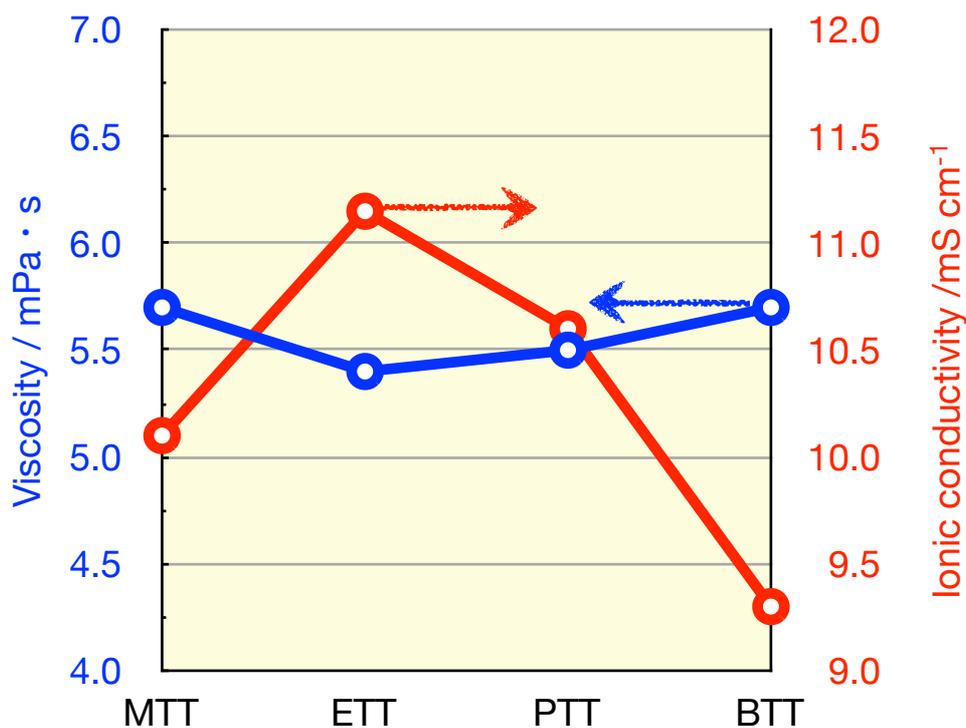


図2-11 チオフェニウム系電解質塩を用いた電解液の298 Kにおける粘度とイオン伝導率 (電解質塩濃度:1.4 M、電解質溶媒:PC、アニオン:TFSA)

溶媒の種類の影響

EDLCの特性を好ましく確保するためには、電解質塩のみに着目して設計するのでは不十分であり、用いる溶媒の影響も大きく受ける。例えば、環状のカーボネートであるPCに直鎖状のカーボネートであるジメチルカーボネート (DMC) を混合する事によってキャパシタ特性が向上する事が報告されている[28]。PCとDMCの混合比を変えた時の粘度とイオン伝導率を図2-12に示す。PC及びDMCの単独での粘度はそれぞれ2.53、0.59 mPa · sであり、PCの割合が減少して低粘度であるDMCの割合が多くなるほど電解液の粘度は低下した。イオン伝導率に関しては、PCの割合が50 wt%で最大値を示した。これは、溶液の粘度低下によってイオンの移動度が向上したためと考えられる。更にPCの割合が20 wt%に低下し、DMCの割合が多くなると、粘度は更に低下したものの、イオン伝導率は低下した。

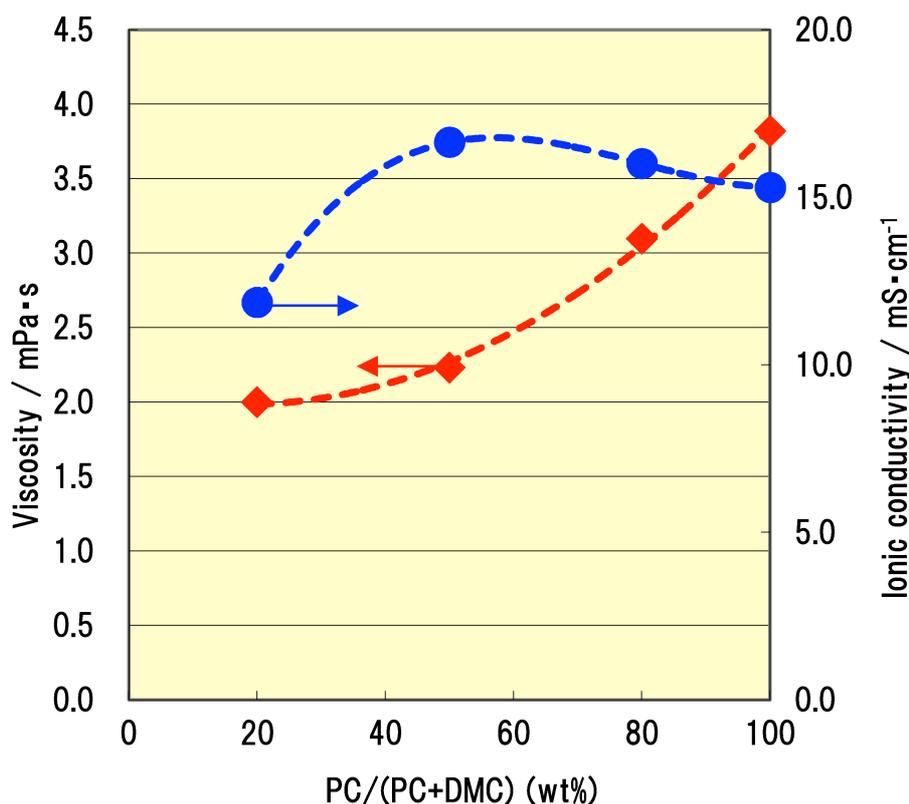


図2-12 1.4 M EMIm-BF₄/PC+DMC溶液におけるPC、DMCの割合と粘度、イオン伝導率の関係

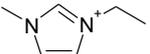
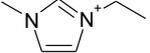
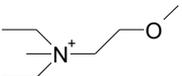
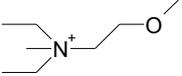
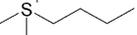
活性炭の影響

今回用いた活性炭の物性値を表2-16に示す。活性炭の物性値がEDLC特性へ大きく影響する事は広く知られている[29,30]。活性炭A及び活性炭Bはアルカリ賦活性炭、活性炭Cは水蒸気賦活性炭であり、活性炭Cは活性炭A、Bに比べて表面積が小さく、細孔径が大きい。また、活性炭A及びBは平均粒子径が異なる。活性炭A及びCを電極活物質として用いた時の、243 K、298 Kにおける静電容量及びDC-IRを表2-17に示す。水蒸気賦活性炭を用いたとき、298 Kでの静電容量は約22 F/gであった。いずれの電解質塩を用いても大きな特性の変化は見られず、DC-IRはいずれも低い値であった。

表2-16 今回用いた活性炭の物性値

Carbon	BET Surface area / m ² · g ⁻¹	Average pore diameter / nm	Average particle size、D50% / μm
A	2400	1.73	10.8
B	2300	1.82	3.9
C	1790	1.96	4.3

表2-17 活性炭C (水蒸気賦活炭) を電極活物質に、種々の電解質塩を1.4 Mの濃度で溶解したPC溶液を電解液に用いたEDLC特性

Salt	Structure of cation	Cationic radius / nm	Capacitance / F · g ⁻¹		DC-IR / Ω · cm ²	
			298K	243K	298K	243K
TEMA-BF ₄		0.48	22.5	21.6	0.0	0.0
EMIm-BF ₄		0.52	22.2	21.6	0.0	0.0
EMIm-TFSA		0.52	22.0	21.3	0.0	0.0
DEME-BF ₄		0.59	21.5	19.9	0.0	0.0
DEME-TFSA		0.59	21.6	19.8	0.0	0.0
BDMS-TFSA		0.50	22.4	21.8	0.0	3.5

一方、アルカリ賦活炭を用いると、298 Kでの容量は約32 F/gであった。アルカリ賦活炭のBET比表面積は水蒸気賦活炭よりも大きいことが容量増加の主な原因であると考えられるが、賦活方法の違いによる炭素の構造的乱れの多さの違いも影響していると言われている。また、後述するようにアルカリ賦活炭を用いた場合には、低温域における直流抵抗が大きく、また電解質塩の違いによる差を確認できた。直流抵抗が大きい原因は細孔径の違い (アルカリ賦活炭：1.73 nm、水蒸気賦活炭：1.96 nm) であり、アルカリ賦活炭を用いると、イオンの拡散し易さ、移動度に敏感であることを示している。このようにアルカリ賦活炭を用いると、電解質塩の違いがEDLC特性に与える影響が明確になること、また、自動車用途のEDLCには主にアルカリ賦活炭が検討されていることから[31]、以下ではアルカリ賦活炭を用いて検討を行った。

カチオン構造とEDLC特性の関係

スルフォニウム又はチオフェニウムカチオンとTFSAアニオンからなる電解質塩を用いた電解液のEDLC特性について、活性炭A (アルカリ賦活炭、粒子径：大) を用いて評価した結果を図2-13に示す。活性炭Aを用いたのは、粒子径の大きな活性炭を用いることで低温での容量低下が大きく、また、低温での直流抵抗が大きくなるため、用いる電解質塩の種類による特性の差がより顕著となるためである。298 Kにおける静電容量は電解質塩の種類によって違いは観察されなかった。一方、243 Kという低温においては、いずれの電解質塩を用いても静電容量が大幅に低下し、これはアニオン径の大きなTFSAを用いる事で活性炭の細孔内へのアニオンの拡散が阻害されていると考えられる。また、電解質塩の種類によって低温での静電容量の大きさが変化した。スルフォニウム系電解液において、DEMSカチオンを用いると243 Kにおける静電容量は最も高く、EMIm-TFSA/PCよりも優れた特性を示した。DEMS、EMImカチオンのイオン半径はそれぞれ0.46 nm、0.52 nmであり、小カチオン径のDEMSを用いることで、イオンの拡散速度が低下する低温において優れた特性を示したと考えられる。また、EMPS-TFSA/PC及びBDMS-TFSA/PCのイオン伝導率はDMES-TFSA/PCよりも高いにも関わらず、DMES-TFSA/PCの方が幅広い温度で高い静電容量を示した。この場合においても、DMESの小カチオン径が活性炭の細孔内での吸脱着を容易にしたと考えられる。上述したような、EDLCにおけるイオンサイズの重要性はスピロ型4級アンモニウム系電解質塩の研究においても報告されている[28]。しかしながら、これらのカチオン径は約0.5 nm前後であり、電気二重層容量に大きく寄与すると言われているマイクロ孔 (細孔径：2 nm以下) に対して十分小さい値であり、実際には溶媒和イオン半径 (ストークス半径) での違いを考えていく必要がある。

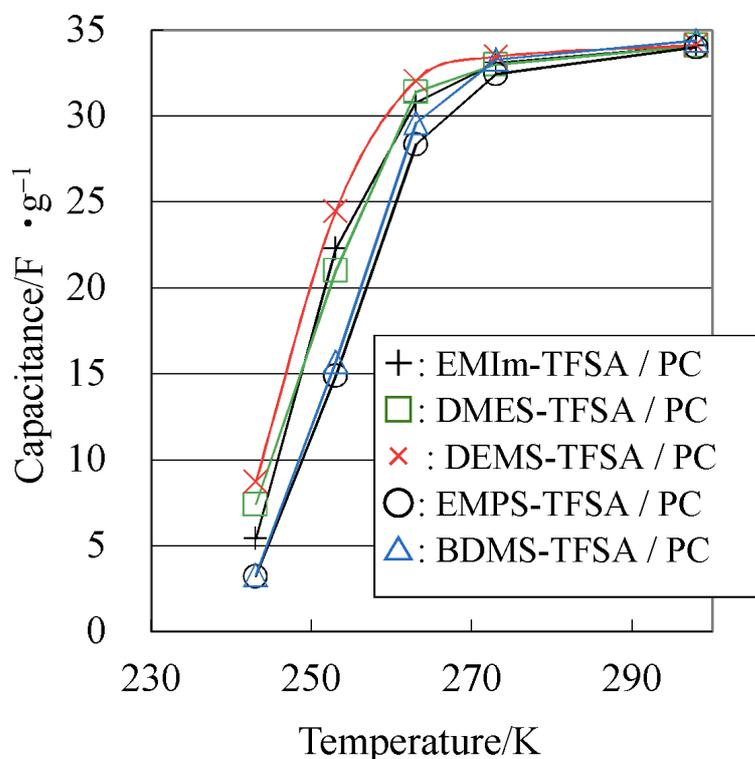


図2-13 スルフォニウム及びEMImカチオンを用いたときのEDLCセルの静電容量と温度の関係 (電解質濃度：1.4 M、溶媒：PC)

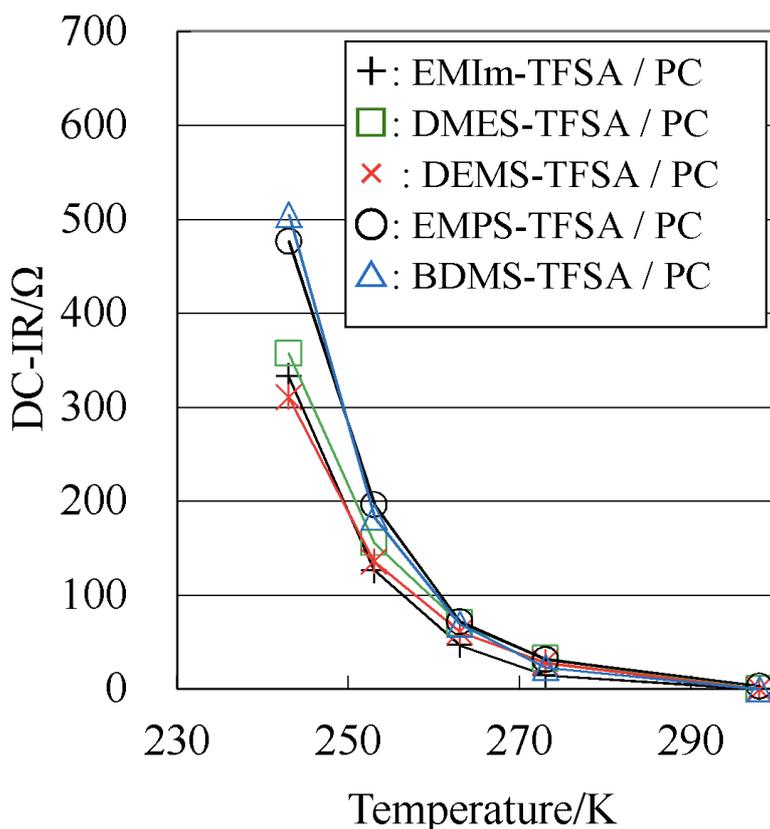


図2-14 スルフォニウム及びEMImカチオンを用いたときのEDLCセルのDC-IRと温度の関係 (電解質濃度：1.4 M、溶媒：PC)

図2-14にスルフォニウム及びEMImカチオンを用いたときのEDLCのDC-IRと温度の関係を示す。低温ではDC-IRが大きく、アニオン径の大きなTFSAの影響が大きいと考えられる。また、低温におけるDC-IRはカチオン種の影響を大きく受け、DEMS-TFSA/PCの抵抗はEMIm-TFSA/PCの抵抗よりも低かった。以上より、静電容量の温度依存性の結果と同等、DEMSカチオンを用いると優れたEDLC特性を示すことが分かった。

図2-15にチオフェニウムカチオンを用いたEDLCセルの静電容量の温度依存性を示す。チオフェニウム系電解液において最も高いイオン伝導率を示したETT-TFSA/PCを用いると、低温において最も高い静電容量を示した。しかしながら、ETT-TFSA/PCとDEMS-TFSA/PCを比較すると、粘度やイオン伝導率は同程度であるにもかかわらず、DEMS-TFSA/PCの方が優れたEDLC特性を示した。これはカチオン径の違い、もしくは化学構造の違いによって説明できると考えられる。脂環式であるETTは直鎖脂肪族であるDEMSと比較して、環状構造であるためにアルキル鎖の運動が制限されるため、コンフォメーションの多様性が低下すると考えられる。このようなコンフォメーションの多様性と活性炭細孔内での吸脱着の自由度、細孔内での拡散のし易さに相関があると考えられる。またMTT-TFSA/PCのイオン伝導率はPTT-TFSA/PC、BTT-TFSA/PCよりも低いものの、EDLCセルにおいては優れた低温特性を示した。MTTカチオンは小さく、細孔内での拡散が容易であるためと考えられる。

図2-16にチオフェニウムカチオンを用いたEDLCセルのDC-IRの温度依存性を示す。静電容量の温度依存性の結果と同様、ETT-TFSA/PC電解液が最も優れた特性を示した。

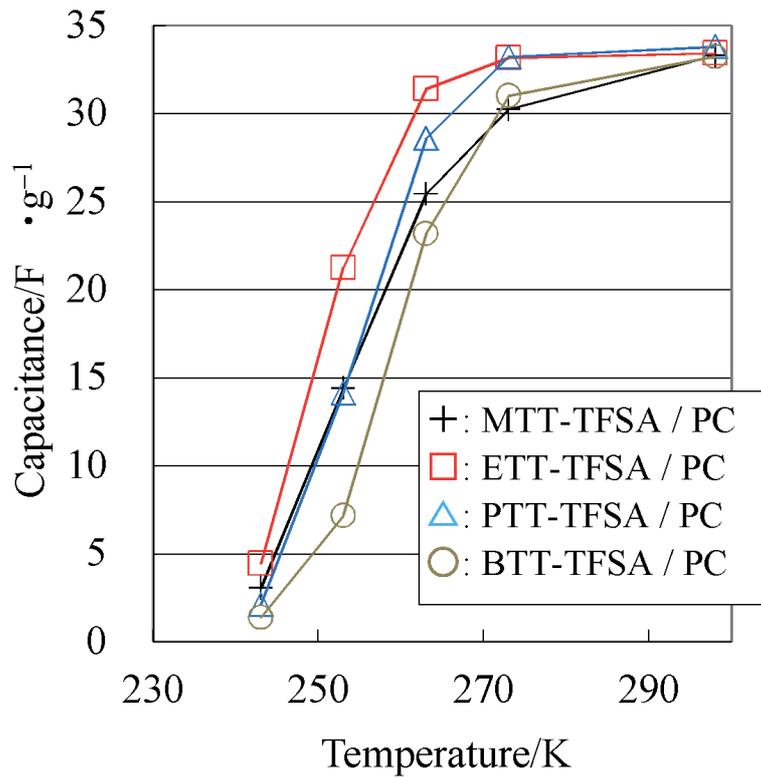


図2-15 チオフェニウムカチオンを用いたときのEDLCセルの静電容量と温度の関係 (電解質濃度: 1.4 M、溶媒: PC)

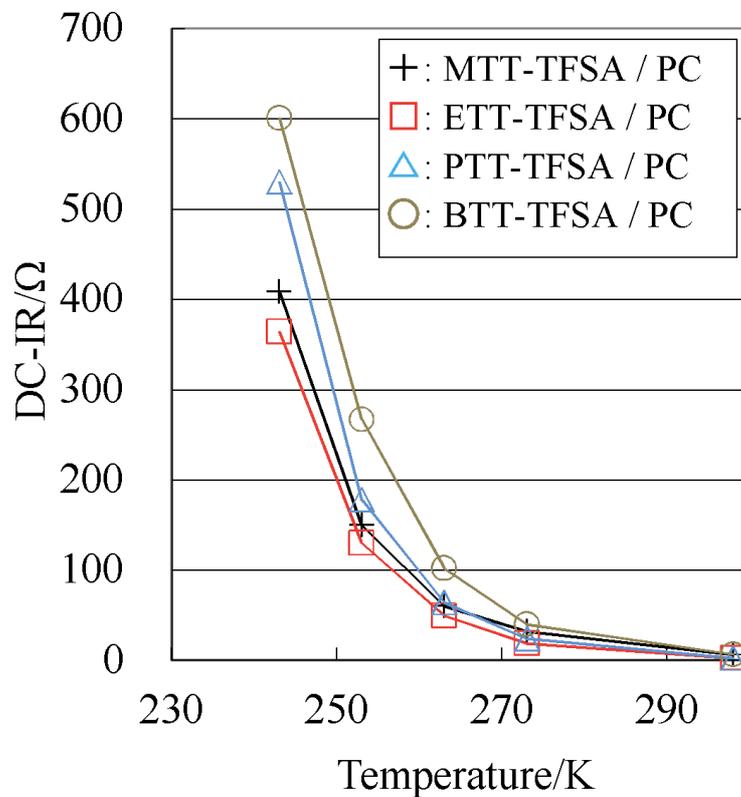


図2-16 チオフェニウムカチオンを用いたときのEDLCセルの静電容量と温度の関係 (電解質濃度: 1.4 M、溶媒: PC)

アニオン種がEDLC特性に与える影響

ここまではアニオンをTFSAに固定して評価してきた。次に、カチオンをBDMSに固定して、アニオンをTFSA、PF₆、BF₄に変えたときの電解液及びEDLCの特性を調べた。BDMS-TFSA、BDMS-PF₆、BDMS-BF₄/PC溶液の298 Kにおける粘度と電解質塩の濃度依存性を図2-17に示す。BDMS系電解質を溶解したPC溶液は、電解質塩の濃度が高くなる程、粘度は単調増加した。図2-18にBDMS-TFSA、BDMS-PF₆、BDMS-BF₄/PC溶液の298 Kにおけるイオン伝導率と電解質塩の濃度依存性を示す。1.4 M、2.0 Mの濃度においてはBF₄塩を用いると最もイオン伝導率が高く、既に報告されている内容と一致する[32]。BF₄、PF₆、及びTFSAのファンデルワールス体積はそれぞれ48、68、及び143 Å³であると報告されている[33]。また、ルイス塩基性はTFSA>BF₄>PF₆の順に強いことから[34]、BF₄とカチオンとのクーロン相互作用は中程度である。このことから、イオン半径、カチオンとの相互作用の大きさのバランスが最も優れたのがBF₄塩であり、これが高いイオン伝導率に繋がったと考えられる。しかしながら、ここで議論したイオン半径については溶媒和の影響を考慮していないため、溶媒和の影響を考慮したストークス半径で考える必要がある[30]。

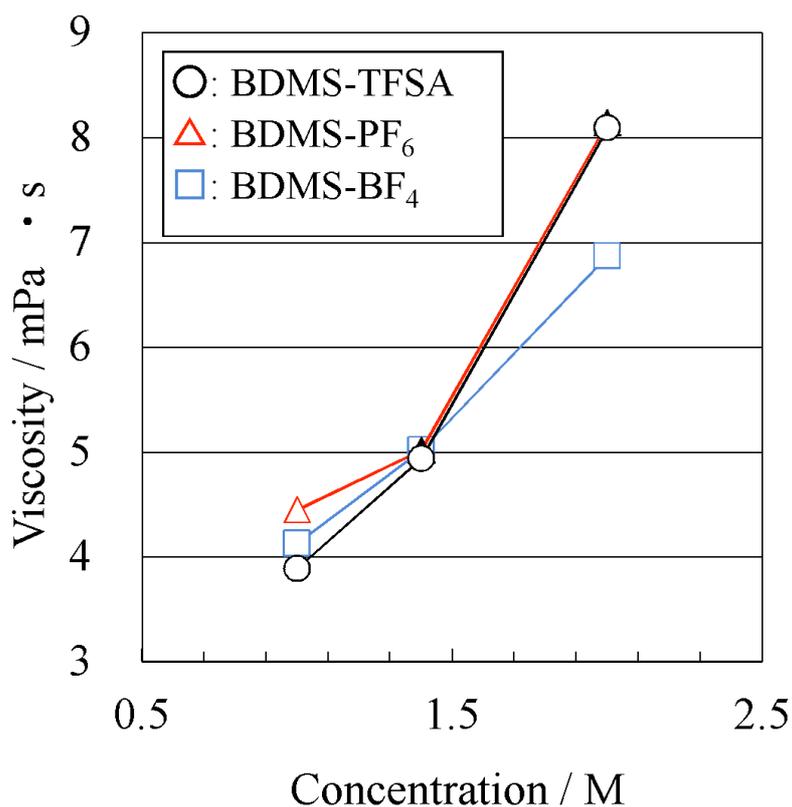


図2-17 濃度の異なるBDMS-TFSA、BDMS-PF₆、BDMS-BF₄/PC溶液の298 Kにおける粘度

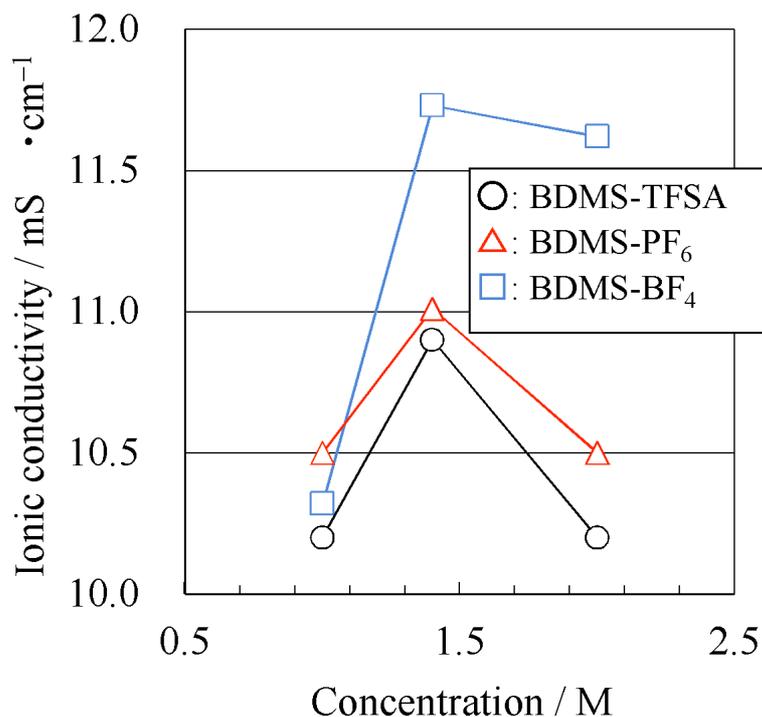


図2-18 濃度の異なるBDMS-TFSA、BDMS-PF₆、BDMS-BF₄/PC溶液の298 Kにおけるイオン伝導率

図2-19にBDMS電解質塩/PC溶液を用いたEDLCセルの静電容量と温度の関係を示す。BDMS-BF₄を用いたときに最も高い容量を示した。キャパシタに使われる活性炭の電気二重層容量については、電極界面に吸着したイオンの単分子層、すなわちヘルムホルツの電気二重層容量が支配していると考えられる。電気二重層を一種の平行平板コンデンサで近似すれば、以下の関係式 (式2) が成り立つ[35]。

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{d} S \quad (2.6)$$

Cは静電容量、 ϵ_0 は真空の誘電率、 ϵ_r は二重層の比誘電率、dは二重層の厚み、Sは活性炭の細孔表面積である。実際にはこのような単純化したモデルでは全て説明できず、より電気二重層キャパシタに適したモデルで考察すべきであるが[36]、議論が複雑になりすぎるため、今回はこの単純な関係式を用いる。電解液の誘電率が大きくなる (ϵ_r :大)、イオンが小さくなる (d:小)、また電極の表面積が大きくなる (S:大) ほど容量は大きくなることわかる。BF₄、PF₆、TFSAのアニオン種の違いについてそのEDLC特性を比較した研究において、その静電容量はBF₄>TFSA>PF₆の順である事が報告されている[37]。BDMS-BF₄を用いたとき見られた高い静電容量は、BF₄のイオン半径が適度な大きさであること、具体的には、本検討で用いた活性炭の細孔 (メソ細孔、2-50 nm) の大きさに対して適度に小さいイオン半径であり、細孔内の制限された空間の中で容易に吸着/脱着できたことが原因と考えられる[38]。このような容易な吸脱着性は溶媒和されたイオンの大きさ (ストークス半径) が大きく影響し、BF₄の適度に強いルイス塩基性が、ストークス半径を小さくしたと考えられる。

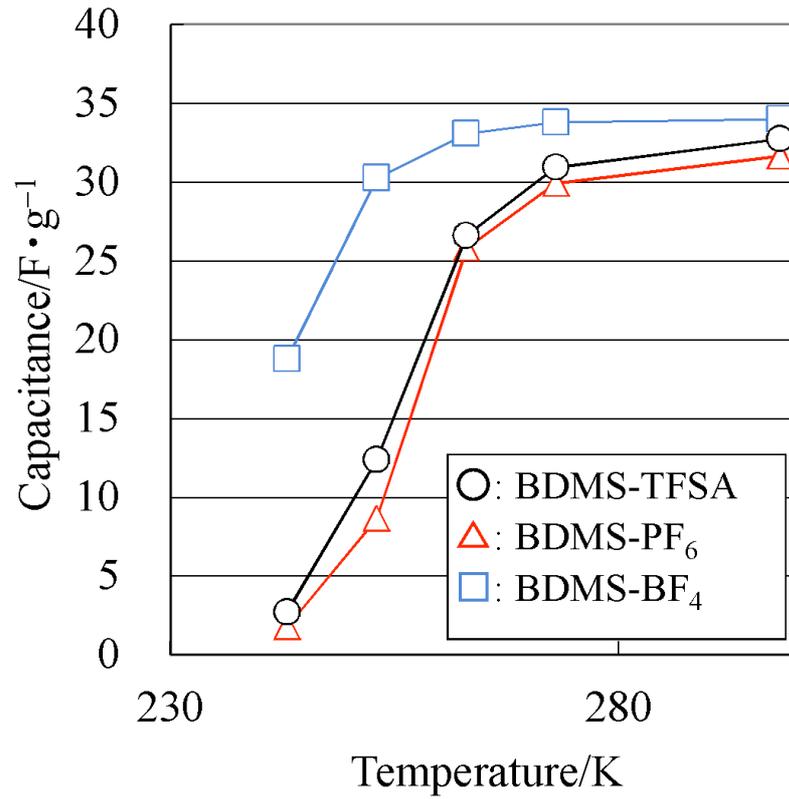


図2-19 BDMS-TFSA/PC、BDMS-PF₆/PC、BDMS-BF₄/PC溶液を用いたEDLCセルの静電容量と温度の関係

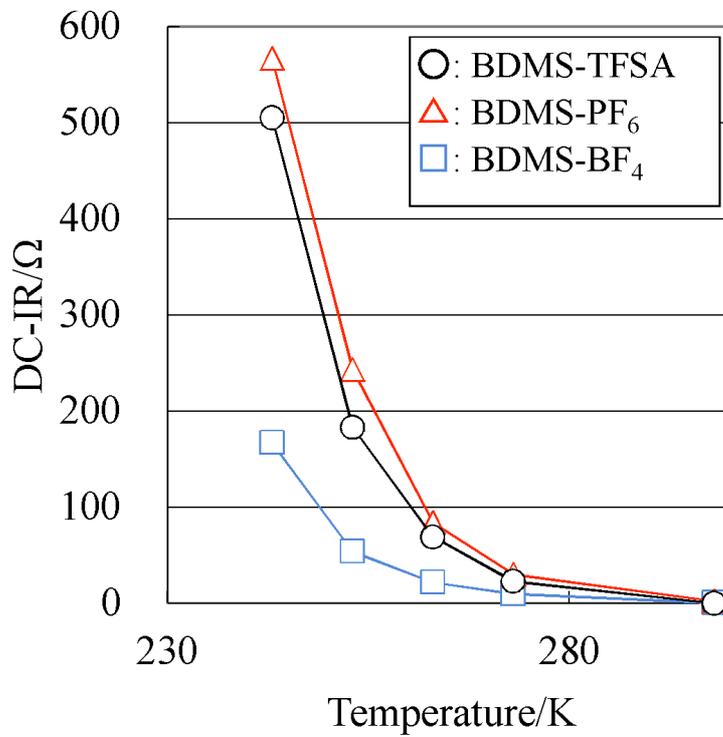


図2-20 BDMS-TFSA/PC、BDMS-PF₆/PC、BDMS-BF₄/PC溶液を用いたEDLCセルのDC-IRと温度の関係

図2-20にBDMS電解質塩/PC溶液を用いたEDLCセルのDC-IRと温度の関係を示す。BDMS-BF₄/PCを用いたEDLCセルは、BDMS-TFSA、BDMS-PF₆/PCに比べて、低抵抗であった。上述したように、BF₄塩の適度なイオン半径、ルイス塩基性、高いイオン伝導率が低抵抗に大きく寄与したと考えられる。そこで、次に、BF₄をアニオンに固定し、種々のカチオンと組み合わせた電解質塩の評価を行った。

表2-18にBF₄をアニオンとする電解質塩の融点と1.4 M PC溶液の298 Kにおける粘度及びイオン伝導率を示す。室温 (298 K) 付近においては、EMIm-BF₄を除いて、全て固体であった。TFSAアニオンの場合、DEMS-TFSA及びEMIm-TFSAの融点は253 K及び258 Kであり、DEMSカチオンの方が低かった。しかしながら、BF₄アニオンを用いると、EMImカチオンを用いたときの方が、DEMSカチオンを用いたときよりも融点が低かった。このことから、イオンの配列し易さ、イオン間の相互作用の大きさはイオンの種類、組み合わせの影響が大きく影響する事が分かる[39]。

表2-18 電解質塩の融点、1.4M PC溶液の298Kにおける粘度及びイオン伝導率

Salt of electrolyte	Melting point / K	Viscosity / mPa · s	Ionic conductivity / mS · cm ⁻¹
BDMS-BF ₄	342	5.0	11.7
ETT-BF ₄	337	5.3	14.1
DEMS-BF ₄	330	3.9	13.8
EMIm-BF ₄	288	3.8	15.3
TEMA-BF ₄	357	4.3	14.3
MOT-BF ₄	> 373	6.5	9.6

アニオンにBF₄を用いたときのEDLCセルの静電容量、DC-IRを図2-21、2-22に示す。DEMS-BF₄を用いると243 Kにおいても高い静電容量、低いDC-IRを示し、既に実用化されているTEMA-BF₄、EMIm-BF₄よりも優れた特性である事が分かる。これは、DEMSカチオンの小カチオン径、DEMS-BF₄/PCの高イオン伝導率に起因していると考えられる。小カチオン径であると活性炭の細孔内での拡散が容易になると考えられ、特に低温でのEDLC特性に大きく影響すると考えられる。また、イオン伝導率はバルク電解液内でのイオンの拡散性の指標であり、細孔内での拡散性と相関している保証はないが、イオンの解離度の目安にもなるため、イオン伝導率も高い事が好ましいと考えられる。

以上より、DEMS-BF₄を電解質塩に用いたEDLCセルは、低温においても優れた初期特性を示し、EDLCセルに実用化されているTEMA-BF₄、EMIm-BF₄より優れることが分かった。そこで、次にこれらの電解液を用いてEDLCセルの寿命特性を調べた。

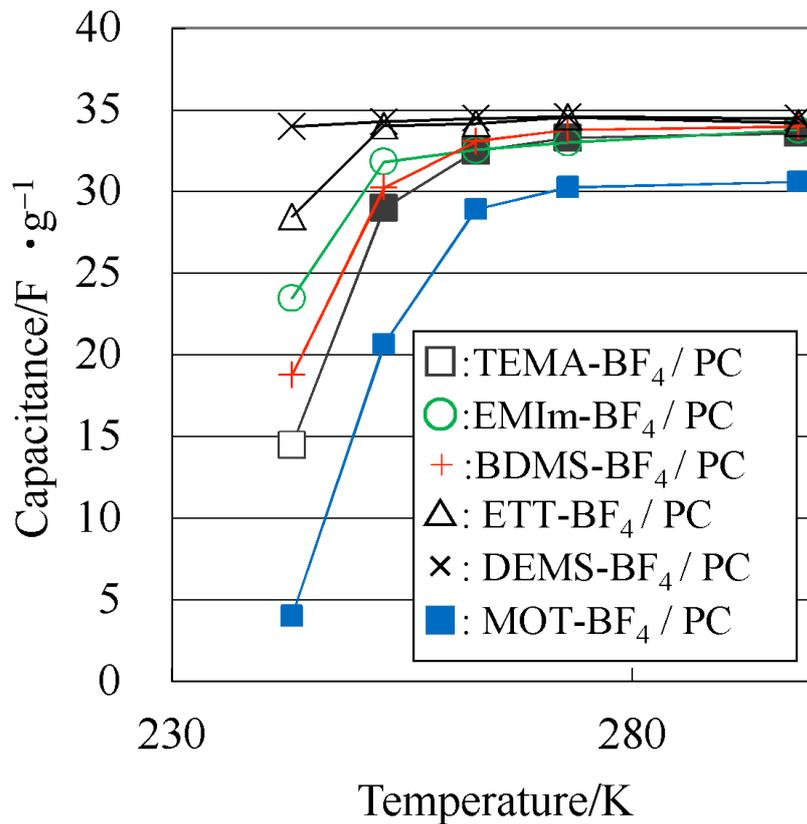


図2-21 種々の電解質塩 (アニオン: BF_4) を用いたEDLCセルの静電容量と温度の関係

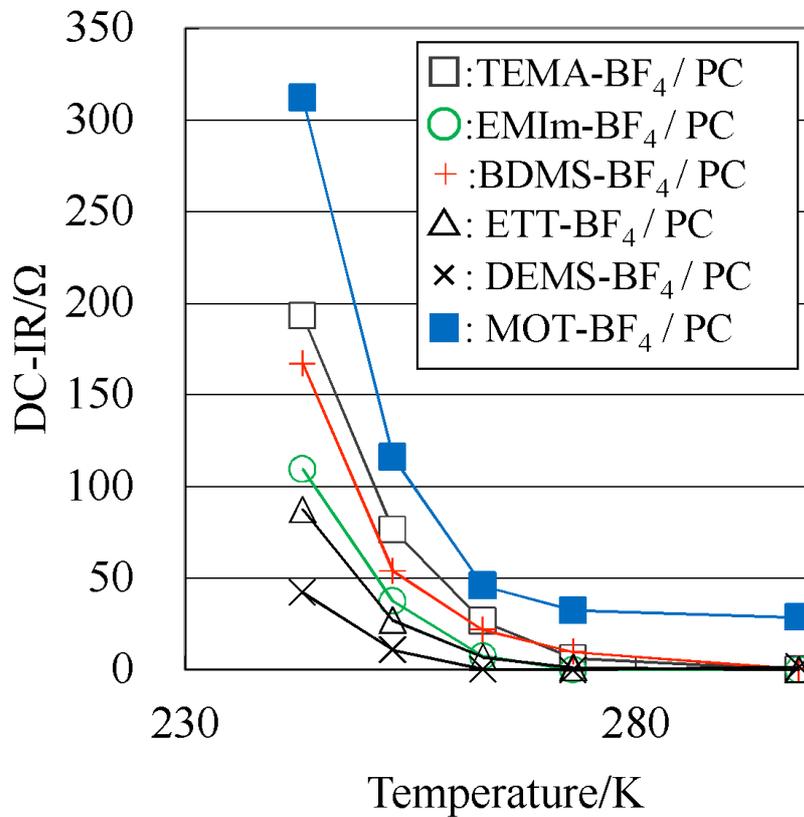


図2-22 種々の電解質塩 (アニオン: BF_4) を用いたEDLCセルのDC-IRと温度の関係

耐電圧特性及び寿命特性の評価

本検討で用いた新規電解質塩の耐電圧特性を調べるため、それを用いたEDLCセルの寿命特性を調べた。298 K、2.0 Vで繰り返し充放電を行っても、劣化は確認できなかった。一般的に、耐電圧特性を調べる方法として、高温雰囲気下において充電状態を保持して加速劣化させる試験（フロート試験）方法が一般的である。電解質塩としてEMIm、TEMA、ETT、BDMS、DEMSのカチオンとBF₄のアニオンの組み合わせを用い、333 K、2.5 Vの定電圧で一定時間充電し続けた後、243、298 Kで2.0 V充放電を行った。そのときの静電容量を図2-23、2-24に示す。活性炭には粒子径の小さい活性炭Aを用い、TFSAアニオンは活性炭電極の集電体として用いたAl集電体を腐食する為[40,41]、BF₄アニオンからなる電解質塩を用いた。

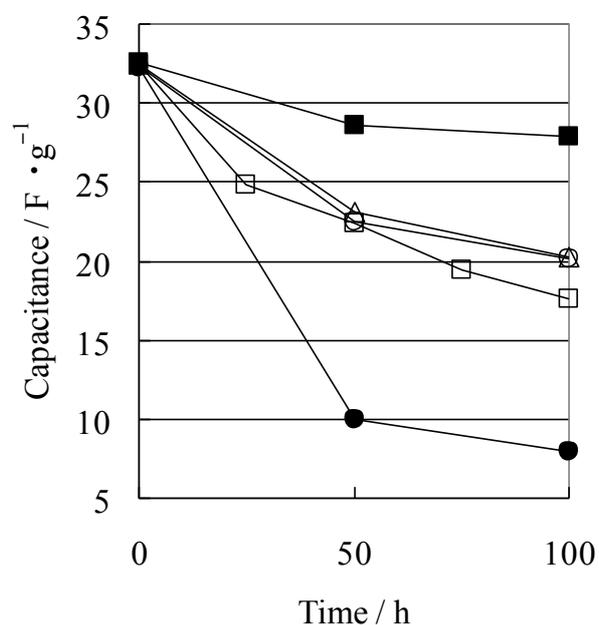


図2-23 2.5 V、333 Kにて一定時間充電し続けた後、298 K、2 Vで充放電時の静電容量 (電解質塩のアニオン：BF₄、電解液：1.4 M PC溶液、(■) EMIm-BF₄；(○) BDMS-BF₄；(●) ETT-BF₄；(△) DEMS-BF₄；(□) MOT-BF₄)

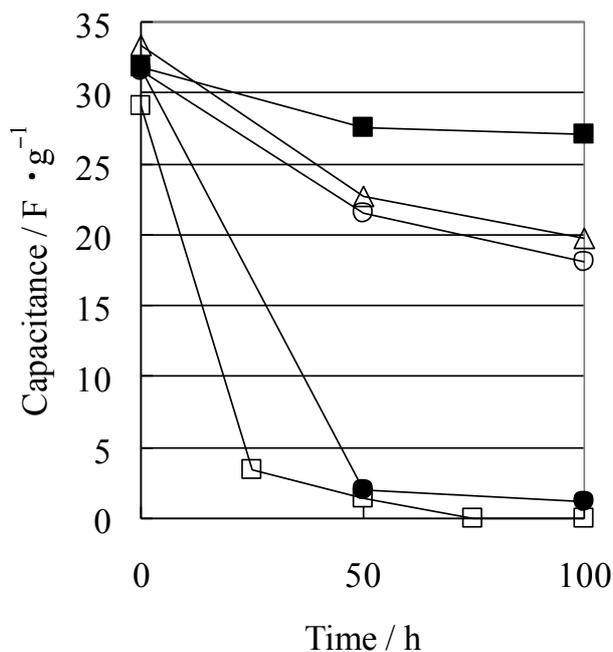


図2-24 2.5 V、333 K にて一定時間充電し続けた後、243 K、2 Vで充放電時の静電容量 (電解質塩のアニオン: BF₄、電解液: 1.4 M PC溶液、(■) EMIIm-BF₄; (○) BDMS-BF₄; (●) ETT-BF₄; (△) DEMS-BF₄; (□) MOT-BF₄)

BDMS、DEMS、及びETTカチオンを用いると、EMIImカチオンを用いたときと比較して、243 K、298 Kの静電容量が共に大きく低下した。これは、BDMS、DEMS、及びETTカチオンの耐電圧性が低く、電解液の分解が起きている事が示唆された。そこで、3 Vで充放電したときの初期特性を調べた。BDMS-BF₄、EMIIm-BF₄を用いたEDLCセルの、298 K、1サイクル目の静電容量はそれぞれ18 F/g、36 F/gであり、BDMSカチオンを用いて3 Vという高い電圧で充電すると、1サイクル目においても分解する事が示唆された。このようにスルフォニウム、チオフェニウムの電気化学的分解性は、その化学構造によって説明できると考えられる。いずれも中心元素である硫黄は一对の対電子を持っているため、アンモニウム塩やイミダゾリウム塩に比べて、酸化され易い可能性がある。また、EMIIm-BF₄が優れた寿命特性を示す理由として、EMIImカチオンのアルカリ低減効果があり、以下のような説明がなされている[42]。非水系電解液を用いたEDLCセルに電圧を印加すると、電解液中の微量の水分が酸素とともに還元されて、負極近傍でOH⁻イオンを発生する。このOH⁻イオンは封口部を腐食し、セルの劣化を招く。ところが、EMIImの2位の水素元素は水のように低い電圧で電気分解を受けないにもかかわらずプロトン性であり、図2-25に示すように、発生したOH⁻と反応して、アルカリの発生を抑制する働きを持っている。一方、スルフォニウム系カチオンにはこのような効果がないため、寿命特性がEMIIm-BF₄/PC電解液に劣った可能性がある。

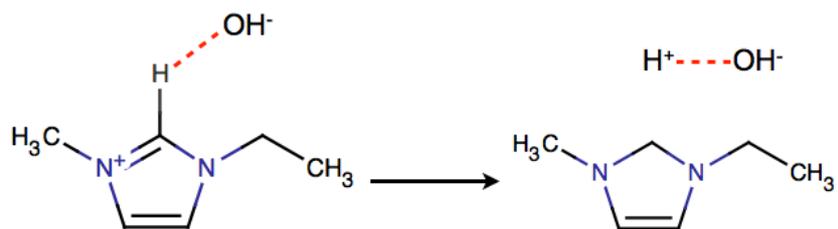


図2-25 EMIImカチオンのアルカリ低減効果

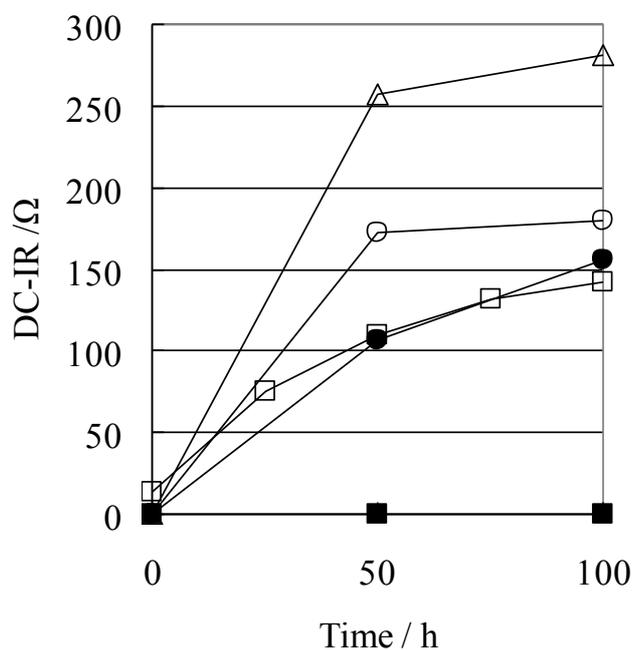


図2-26 2.5 V、333 Kにて一定時間充電し続けた後、298 K、2 Vで充放電時のDC-IR。
 (電解質塩のアニオン：BF₄、電解液：1.4 M PC溶液、(■) EMIIm-BF₄；(○) BDMS-BF₄；(●) ETT-BF₄；(△) DEMS-BF₄；(□) MOT-BF₄)

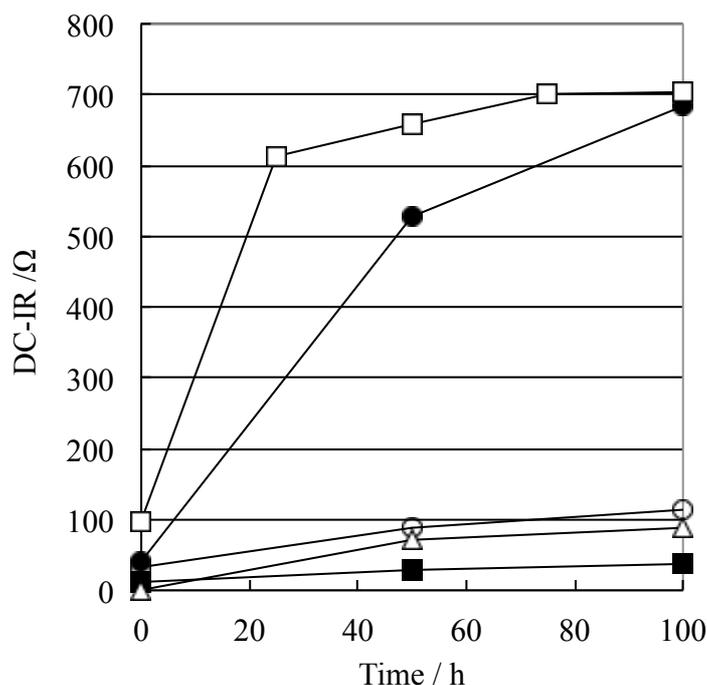


図2-27 2.5 V、333 Kにて一定時間充電し続けた後、243 K、2 Vで充放電時のDC-IR。
 (電解質塩のアニオン：BF₄、電解液：1.4 M PC溶液、(■) EMIm-BF₄；(○) BDMS-BF₄；(●) ETT-BF₄；(△) DEMS-BF₄；(□) MOT-BF₄)

フロート試験後、243、298 Kで2.0 V充放電を行ったときのDC-IRを図2-26、2-27示す。BDMS-BF₄、DEMS-BF₄を用いたときの100 hフロート試験後の298 KにおけるDC-IRは150 Ω以上の高い値を示したのにも関わらず、243 KにおけるDC-IRは約100 Ωと、低温の方が低い値であった。これは、活性炭のグラフェン層間にカチオンが挿入された事で、電極構造が変化した可能性などが考えられるが[43]、詳細は不明である。スルフォニウム系電解液がEMIm-BF₄/PC電解液に劣る原因の一つとして考えられる、スルフォニウム系電解質塩の電気化学的安定性について調べるため、HOMO-LUMO準位エネルギーの計算を行った。

HOMO-LUMO準位エネルギーの計算

HOMO-LUMO準位エネルギーの計算を行った結果を表2-19に示す。LUMOが耐還元性を、HOMOが耐酸化性を反映している。また、HOMOとLUMOのエネルギー差 (バンドギャップ) が大きいほど電位窓が広く、一般的に耐電圧特性が優れることを示す。不飽和結合を持たないTEMAカチオンは、HOMO準位が低く、また、LUMO準位が高いことから、耐酸化性、耐還元性の両方で優れる事が分かる。スルフォニウム系カチオンであるBDMS、及びチオフェニウム系カチオンであるETT、BTTカチオンのHOMO準位は、TEMAのHOMO準位レベルよりは高いが、EMImのHOMO準位より低い。このことから、理論計算結果からは、BDMS、ETT、BTTカチオンの耐酸化性はEMImよりも優れることが分かった。また、BDMS、ETT、BTTカチオンのLUMO準位レベルは、EMImのHOMO準位レベルと同等、もしくは高く、耐還元性においてもEMImと同等、もしくは優れることが分かった。また、サイクリックボルタンメトリーの結果においても、トリエチルスルフォニウム-TFSAの電気化学的安定性は、EMIm-TFSAと同等であるという結果が実験においても報告されている[44]。一方、3級スルフォニウムカチオンの耐酸化性はEMImよりも劣るというLinear sweep voltammogramの結果も報告されているため[45,46]、研究グループに

よってその結果が異なっている。EDLCのフロート試験において見られた、スルフォニウム、チオフェニウム系カチオンを用いたときの急激な容量低下は、電解質塩の分解の可能性もあるが、上述した、カチオンが活性炭のグラフェン層の層間に侵入して電極の劣化を引き起こした可能性が原因として考えられる。上記のような劣化機構を解明できれば、EDLCセルの更なる高電圧化も可能となる。キャパシタに蓄えられるエネルギーは $E=CV^2/2$ で表されるため、キャパシタの高エネルギー密度化には高電圧化が求められるためである。

表2-19 TEMA、EMIm、BDMS、ETT、BTTカチオンのHOMO及びLUMO準位エネルギー

Cation	Energy level / eV	
	HOMO	LUMO
TEMA	-13.97	-2.70
EMIm	-11.73	-4.85
BDMS	-12.47	-4.53
ETT	-13.29	-4.83
BTT	-12.36	-4.69

2.3.4 チオキソニウムカチオンからなる新規電解質塩

スルフォニウム系及びチオフェニウム系電解液の耐電圧特性を改善するため、図2-1に示すチオキソニウム系電解質塩MOT-BF₄を新たに合成した。アルキルエーテル構造を有するDEME系カチオンは耐電圧特性に優れることが報告されている為[32]、硫黄系カチオンにアルキルエーテル構造を付与することで、寿命特性が改善される事を狙いとした。MOT-BF₄の融点は373 K以上と高く、室温で固体であった。これは、環状にエーテル結合を導入したため、側鎖のアルキル基の運動が制限されてカチオンのコンフォメーションの多様性が低下し、イオンが配列し易くなったと考えられる。表2-18にETT、DEMS、及びMOT-BF₄/PC溶液の粘度及びイオン伝導率を示す。MOT-BF₄/PC溶液は粘度が高く、また、イオン伝導率が低い。このことから、MOT-BF₄の場合、イオンの解離度が低い事が示唆された。図2-27、2-28にETT-BF₄、DEMS-BF₄、及びMOT-BF₄を電解質塩に用いたときの静電容量、DC-IRの温度依存性を示す。静電容量は243-298 Kの幅広い温度において低い値であり、イオンの解離度が低い為に吸着できるイオンの総数が少ない事が示唆される。また、DC-IRも高いことから、カチオン-アニオン間の相互作用が大きく、イオンの拡散が阻害されていると考えられる。

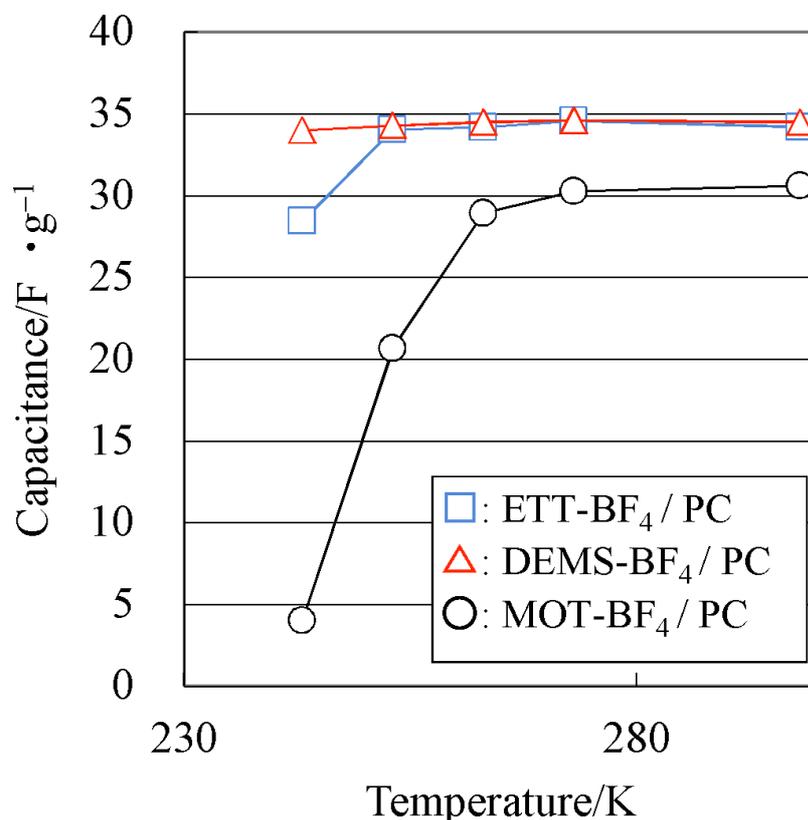


図2-27 種々の電解質塩 (アニオン：BF₄) を用いたEDLCセルの静電容量と温度の関係

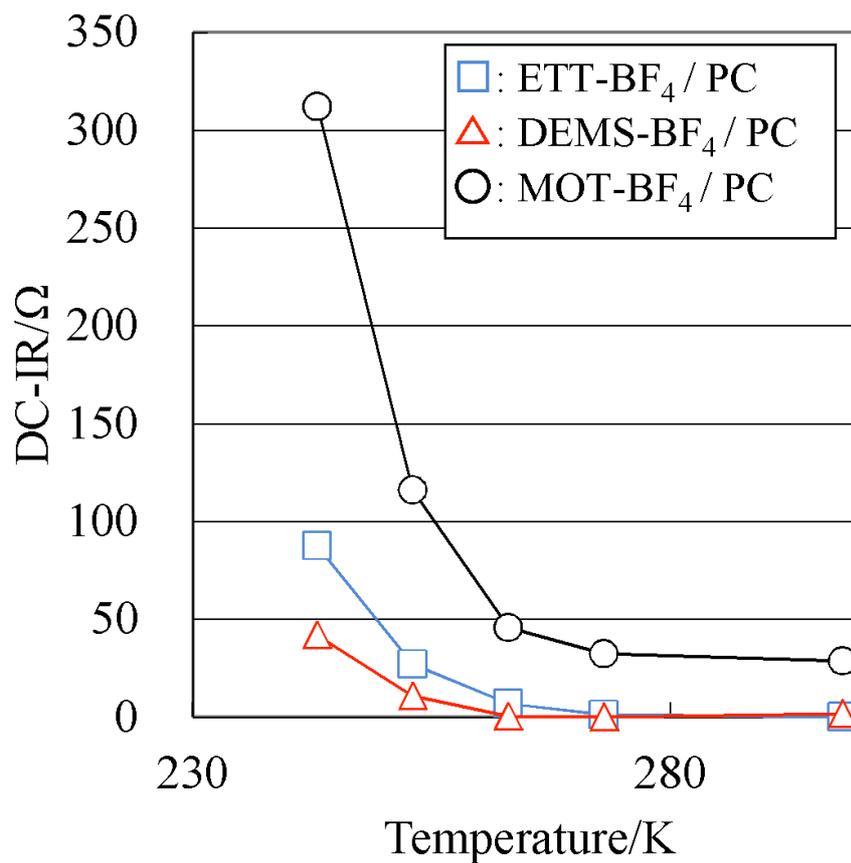


図2-28 種々の電解質塩 (アニオン：BF₄) を用いたEDLCセルの静電容量と温度の関係

図2-26、2-27にはフロート試験の結果を示す。MOT-BF₄を用いると、特に低温における静電容量の低下、DC-IRの増大が顕著であり、劣化の大きさはETT-BF₄と同程度であった。そのため、エーテル基の導入による耐電圧性の改善は見られなかった。これは、環式化合物に導入したため、コンフォメーションの多様性が低下したなどの悪影響が大きく出た可能性がある。そのため、脂肪族系のスルフォニウム系カチオンに導入したら、改善される可能性があり、今後の検討課題である。

2.4 結論

本章では以下の結論を得た。

(1) リチウム電池用イオン液体としての検討結果から、以下の結論を得た。

- ・イオン液体を電解質溶媒に単独で用いたとき、スルフォニウム系イオン液体BDMS-TFSAは一般的なイオン液体EMIm-TFSAと同等の性能である。

- ・電極表面の被膜 (SEI) 抵抗値の測定結果から、イオン液体を用いた場合、通常の電解液を用いた時よりも被膜抵抗が約20倍と高く、これがレート特性の悪いひとつの要因である。

- ・良好なSEI形成成分をイオン液体に添加したが、その効果は小さい。これは、イオン液体自身の方が、被膜形成剤として添加した溶媒と溶媒和したりチウムイオンよりも早く電極上へ到達してイオン液体自身が分解されてしまう。

(2) 電気二重層キャパシタ (EDLC) 用イオン液体としての検討結果から、以下の結論を得た。

- ・電極活物質にアルカリ賦活性炭を用いると、高静電容量が得られ、また、EDLC特性の電解質塩の構造依存性が顕著となる。

- ・スルフォニウム系電解質塩の構造について検討し、適切な大きさのカチオンを選ぶことで、低粘度及び高イオン伝導率の電解液を得ることができる。

- ・脂環式のチオフェニウム系カチオンよりも、鎖状脂肪族のスルフォニウム系を用いた電解質塩の方が低融点であり、またそれを用いた電解液も低温において優れたEDLC特性を示す。

- ・最適なイオン半径である脂肪族スルフォニウム塩DEMS-BF₄を電解質塩として用いた電解液は、既に実用化されているTEMA-BF₄及びEMIm-BF₄と比較して、243–298 Kの幅広いにおいて優れたEDLC特性を示す。

- ・DEMS-BF₄の課題は耐電圧、寿命特性が低いことである。

2.5 引用文献

- [1] L. A. Balanchard, D. Hancu, E. J. Beckman, J. F. Brennecke, *Nature* 399 (1999) 28.
- [2] H. L. Chum, R. A. Osteryoung, in *Ionic liquids*, D. Inman, D. Lovering, Editors, Plenum Press, New York (1981).
- [3] K. Tsunashima, M. Sugiya, *Electrochemistry* 75 (2007) 734.
- [4] J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 8858.
- [5] S. Fang, L. Yang, C. Wei, C. Peng, K. Tachibana, K. Kamijima, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 2696.
- [6] イオン液体の開発と展望、CMCテクニカルライブラリー、2008年。
- [7] H. Paulsson, A. Hagfeldt, L. Kloo, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13665.
- [8] F. A. Valenzuela, T. K. Green, D. B. Dahl, *J. Chromatogr. A* 802 (1998) 395.
- [9] R. M. Acheson, D. R. Harrison, *J. Chem. Soc. C* 13 (1970) 1764.
- [10] L. Yang, Z. X. Zhang, X. H. Gao, H. Q. Zhang, K. Mashita, *J. Power Sources* 162 (2006) 614.
- [11] S. Fang, L. Yang, C. Wei, C. Peng, K. Tachibana, K. Kamijima, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 2696.
- [12] L. Guo, X. Pan, C. Zhang, M. Wang, M. Cai, X. Fang, S. Dai, *J. Molecular Liquid* 158 (2011) 75.
- [13] H. Tokuda, K. Ishii, M. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 2833.
- [14] A. Elaiwi, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, N. Srinivasan, Y-M. Tan, T. Welton, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1986) 1753.
- [15] P. Kölle, R. Dronskowski, *Eur. J. Inorg. Chem.* (2004) 2313.
- [16] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 6103.
- [17] M. M. Islam, M. T. Alam, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3386.
- [18] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources* 162 (2006) 658.
- [19] H. Matsumoto, N. Terasawa, T. Umeki, S. Tsuzuki, H. Sakaebe, K. Asaka, K. Tatsumi, *Chem. Lett.* 10 (2008) 1020.
- [20] S. Tsuzuki, K. Hayamizu, S. Seki, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 16329.
- [21] M. Galiński, A. Lewandowski, I. Stępnia, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567.
- [22] H. Ohno, M. Yoshizawa, *Electrochemistry* 70 (2002) 136.
- [23] S.-Y. Li, H. H. Yong, Y. J. Lee, S. K. Kim, S. Ahn, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 13663.
- [24] H. Yoshida, M. Mizutani, *Electrochemistry* 62 (1994) 1023.
- [25] H. Zheng, K. Jiang, T. Abe, Z. Ogumi, *Carbon* 44 (2006) 203.
- [26] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1120.
- [27] 大容量キャパシタ技術と材料Ⅲ、シーエムシー出版、2007年。
- [28] K. Chiba, T. Ueda, H. Yamamoto, *Electrochemistry* 75 (2007) 664.
- [29] J. Chmiola, G. Yushin, Y. Gogotsi, C. Portet, P. Simon, P.-L. Taberna, *Science* 313 (2006) 1760.
- [30] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2730.

- [31] パナソニックテクニカルジャーナル、Vol.55、No.2、2009年。
- [32] T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 3603.
- [33] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1687.
- [34] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanebe, *Phys. Chem. Chemical Physics* 12 (2010) 1649
- [35] J. O. Bockris, A. K. N. Reddy, M. G. Aldeco, *Modern Electrochemistry 2A. Fundamentals of Electronics*, 2nd ed.; Plenum: New York, vol. 2A (2000).
- [36] V. Lockett, R. Sedev, J. Ralston, *J. Phys. Chem.C* 112 (2008) 7486.
- [37] K. Yuyama, G. Masuda, H. Yoshida, T. Sato, *J. Power Sources* 162 (2006) 1401.
- [38] L. Wang, T. Morishita, M. Toyoda, M. Inagaki, *Electrochimica Acta* 53 (2007) 882.
- [39] Z.-B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* 11 (2005) 752.
- [40] E. M. Shembel, R. D. Apostolova, A. S. Strizhko, A. I. Belosokhov, A. F. Naumenko, V. V. Rozhkov, *J. Power Sources* 54 (1995) 421.
- [41] X. Zhang, P. N. Ross, J. R. Kosteki, F. Kong, S. Sloop, J. B. Kerr, K. Striebel, E. J. Cairns, F. McLarnon, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A463.
- [42] K. Shiono, H. Nitta, WO Patent, WO95/15572 (1993)
- [43] S. Shiraishi, N. Nishina, A. Oya, R. Hagiwara, *Electrochemistry* 73 (2005) 593.
- [44] H. Matsumoto, T. Matsuda, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* (2000) 1430.
- [45] H.-B. Han, J. Nie, K. Liu, W.-K. Li, W.-F. Feng, M. Armand, H. Matsumoto, Z.-B. Zhou, *Electrochim. Acta* 55 (2011) 1221.
- [46] Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* 10 (2004) 6581.

第3章

アリル基の特異的効果を利用した電気二重層キャパシタへの高性能化

3.1 緒言

第2章では、小細孔径、高BET比表面積であるアルカリ賦活性炭を電極活物質としたとき、適度に小さいイオンからなる電解質塩を用いる事がEDLCの初期特性向上に繋がる事が分かった。これは、カチオン-アニオン間のクーロン相互作用が小さくするのに十分な適度に小さいイオンであれば、活性炭の細孔内でのイオンの拡散が容易になることが関係している。しかしながら、カチオン径が小さい場合、イオン構造の種類の数には限りがあり、新しい電解質塩の開発が難しいことを意味している。そこで、本章では、カチオン径に依存しないでEDLC特性を向上できる、新しい吸脱着モデルを見出すことを目的とした。

これまでの研究において、イオンサイズ以外にもカチオンにイミダゾリウム系カチオンを用いたとき、イミダゾリウム環同士、及びイミダゾリウム環と活性炭のグラフェン構造の間の π - π 電子相互作用によって、カチオンの活性炭細孔内への吸着が容易に進行し、EDLCの静電容量が向上する事が提唱されている[1]。そのため、カチオンの官能基とEDLC特性の関係について調べることとし、中でもアシル基を有するカチオンに着目した。アシル基を有するカチオンからなるイオン液体は、比較的安定な過冷却状態な液体であり[2-8]、低温でのEDLC特性を向上できる可能性があることから、大変興味深い。しかしながら、アシル基を有するイオン液体の検討はセルロースの溶媒[9-11]、有機合成溶媒[12]、色素増感電池の電解質溶媒[13]、リチウムイオン電池用電解液への添加剤[14,15]に限られており、EDLCへ適用した例は報告されていない。

本章では、アシル基、ビニル基、アルケニル基、鎖長の異なるアルキル基など、種々の官能基を有するイミダゾリウム、アンモニウム、ピロリジニウムカチオンからなる種々のイオン液体を合成し、その構造とEDLC特性の関係について調べ、活性炭を電極活物質とするEDLCにおける最適な電解質塩構造を見出す事を目的とした。

3.2 実験方法

3.2.1 イオン液体の合成

アリル基含有イオン液体の合成

本研究で用いたカチオンの構造を図3-1に示す。合成は文献の方法に従い合成した[2,3]。例えば、AMIm (1-allyl-3-methylimidazolium)-TFSAを合成する場合、1-アリルイミダゾールとヨードメタンをアセトニトリル中で反応させ、AMImカチオンとヨードアニオンからなる塩を合成した。これを酢酸エチル又はジエチルエーテルを用いて3回洗浄を行い、次いでLiTFSAと水中で反応させてアニオン交換を行った。これを酢酸エチルにて抽出を行い、純水を用いて4回洗浄した後、40°Cで濃縮して酢酸エチルを除去した。次いで160°Cで真空乾燥を3時間行い、目的の電解質塩を得、アルゴン雰囲気グローブボックス中で保存した。ATMA (*N*-allyl-*N,N,N*-trimethylammonium)-TFSA、MTAA (*N*-methyl-*N,N,N*-triallylammonium)-TFSA、AMPy (*N*-allyl-*N*-methylpyrrolidinium)-TFSA、MVIm (*N*-methyl-*N*-vinylimidazolium)-TFSA、BTMIm (*N*-(1-butenyl)-*N*-methylimidazolium)-TFSAを合成する場合、*N*-アリル-*N,N*-ジメチルアミン、*N,N,N*-トリアリルアミン、1-メチルピロリジン、ビニルイミダゾール、及びメチルイミダゾールを出発物質に用いた。構造の同定は¹H-NMR (AV400M、Bruker Biospin) により行い、塩の純度はイオンクロマトグラフィー (DIONEX製、DX-100、DX-120) を用いて行った。

合成物の同定

合成したイオン液体の¹H NMRの測定結果を示す。

- AMIm-TFSA: ¹H NMR (DMSO-d₆, δ/ppm relative to TMS): 9.09 (s, 3H), 7.71–7.69 (m, 2H), 6.09–5.99 (m, 1H), 5.38–5.27 (m, 2H), 4.84–4.83 (d, 2H), 3.86 (s, 3H)
- ATMA-TFSA: 6.10–6.00 (m, 1H), 5.64–5.57 (t, 2H), 3.95–3.93 (d, 2H), 3.02 (s, 9H)
- MTAA-TFSA: 6.12–6.02 (m, 1H), 5.67–5.63 (t, 2H), 3.92–3.87 (t, 2H), 2.90 (s, 1H),
- MVIm-TFSA : 9.39 (s, 1H), 8.12–8.11 (t, 1H), 7.79–7.78 (t, 1H), 7.31–7.25 (m, 1H), 5.94–5.38 (m, 1H), 3.89 (s, 3H)
- BTMIm-TFSA: 9.08 (s, 1H), 7.74–7.67 (m, 2H), 5.81–5.71 (m, 1H), 5.08–5.03 (m, 2H), 4.27–4.24 (t, 2H), 3.85 (s, 3H), 2.59–2.50 (m, 2H)
- AMPy-TFSA: 6.11–6.01 (m, 1H), 5.64–5.59 (m, 2H), 3.98–3.96 (d, 2H), 3.50–3.39 (m, 4H), 2.97 (s, 3H), 2.10 (s, 4H)

DAIm (1,3-diallylimidazolium)-TFSA、AEIm (1-allyl-3-ethylimidazolium)-TFSA、AMIm (1-allyl-3-methylimidazolium)-BF₄、及びDAIm (1,3-diallylimidazolium)-BF₄は関東化学から購入したものをそのまま用いた。また、参照物質としてEMIm (1-ethyl-3-methylimidazolium)-TFSA、BMIm (*N*-(1-butenyl)-*N*-methylimidazolium)-TFSA、Py13 (*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)-TFSA、EMIm-BF₄、及びTMPA (*N,N,N*-trimethyl-*N*-propylammonium)-TFSAはキシダ化学から購入したものをそのまま用いた。

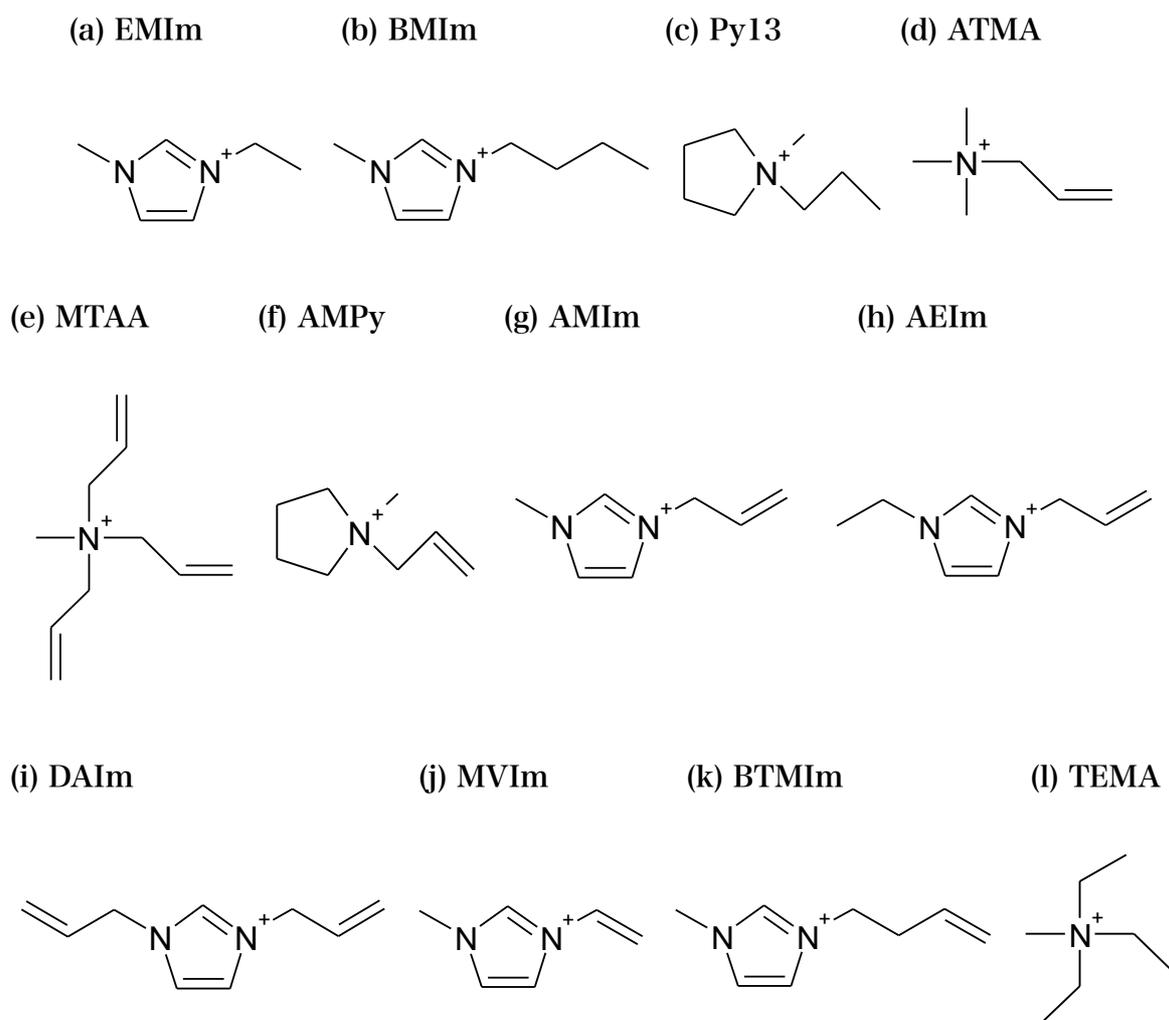


図3-1 本研究で用いたカチオンの構造

- (a) EMIm (1-ethyl-3-methylimidazolium)、(b) BMIm (1-butyl-3-methylimidazolium)、
 (c) Py13 (*N*-methyl-*N*-propylpyrrolidinium)、
 (d) ATMA (*N*-allyl-*N,N,N*-trimethylammonium)、
 (e) MTAA (*N*-methyl-*N,N,N*-triallylammonium)、
 (f) AMPy (*N*-allyl-*N*-methylpyrrolidinium)、(g) AMIm (1-allyl-3-methylimidazolium)、
 (h) AEIm (1-allyl-3-ethylimidazolium)、(i) DAIm (1,3-diallylimidazolium)、
 (j) MVIm (*N*-methyl-*N*-vinylimidazolium)、
 (k) BTMIm (*N*-(1-butenyl)-*N*-methylimidazolium)、
 (l) TEMA (*N,N,N*-triethyl-*N*-methylammonium)

3.2.2 電解液の調製

種々の濃度で電解質塩をPC、DMCに溶解して調製した。イオン液体及び電解液の評価は第2章と同様にした。

3.2.3 電気二重層キャパシタセルの評価

第2章と同様にして電気二重層キャパシタセルを作製し、その評価を行った。

3.3 結果と考察

3.3.1 アリル系イオン液体の評価

TFSAアニオンを用いたアリル系イオン液体

はじめに、アニオンとしてTFSAを選定し、カチオンの構造が電解質塩の物性値に与える影響を調べた。これは、TFSAアニオンを用いた電解質塩は疎水性であり、水洗を繰り返す事で不純物イオンの濃度を減らす事が出来、又、高温で真空排気をするのみで水分量を減らす事ができる。そのため、比較的容易に高純度の電解質塩を合成する事が出来る為である。イオンクロマトグラフィーの分析結果から、不純物イオンの総量は150 ppm以下、水分量は100 ppm以下であることが分かった。アニオンをTFSAに固定してカチオンの構造を最適化した後、アニオン種の影響を調べた。

表3-1 種々の官能基を有するカチオンとTFSAアニオンからなる電解質塩の粘度及びイオン伝導率
(-: 固体のため測定不可)

Salt	Viscosity / mPa · s	Ionic conductivity / mS · cm ⁻¹	Calculated cationic radius / nm
EMIm-TFSA	31	8.9	0.54
BMIm-TFSA	52	3.9	0.68
Py13-TFSA	63	3.6	0.58
ATMA-TFSA	-	-	0.49
MTAA-TFSA	-	-	0.57
AMPy-TFSA	52	3.7	0.55
AMIm-TFSA	32	6.7	0.58
AEIm-TFSA	26	7.4	0.62
DAIm-TFSA	28	4.9	0.65
MVIm-TFSA	67	5.0	0.53
BTMIm-TFSA	44	3.9	0.70

種々の官能基を有するカチオンとTFSAアニオンからなる電解質塩の298 Kにおける粘度を表3-1に示す。イミダゾリウム系電解質塩は、官能基がアルキル基、アリル基、ビニル基、ブテニル基のいずれであっても室温で液体のイオン液体であった。また、AMIm-、AEIm-、及びDAIm-TFSAの粘度はそれぞれ32、26、28 mPa・sであり、EMIm-TFSAの粘度、31 mPa・sと同等であった。また、イオン液体を構成するカチオンのサイズが大きくなると、その粘度は向上した。例えば、EMImとBMImのカチオンサイズは0.54 nm、0.68 nmであり、BMImのカチオンの方が大きい、EMIm-TFSAとBMIm-TFSAの粘度は31 mPa・s、52 mPa・sである。しかしながら、DAImのカチオンサイズは0.65 nmと大きいにも関わらず、DAIm-TFSAの粘度はEMIm-TFSAよりも低い。これはN元素にアリル基が結合していることによる可塑化の効果と考えられる[4,5]。また、DAIm-TFSAはEMIm-TFSAと比較して、平面構造を取り易いと考えられる[6]。平面構造を取り易いと、カチオンの絡み合いが抑制され、結果として低粘度となると考えられる。同様の効果は、Py13-TFSAとAMPy-TFSAとの比較でも確認でき、Py13-TFSAとAMPy-TFSAの粘度は63 mPa・s、52 mPa・sである。

ブテニル基を有するBTMIm-TFSAの粘度は44 mPa・sであり、ブテニル基をブチル基で置換したBMIm-TFSAの粘度、52 mPa・sよりも低い。一方、ビニル基を有するMVIm-TFSAの粘度は67 mPa・sであり、EMIm-TFSAやアリル系イオン液体に比べて高粘度である。そのため、ブテニル基もアリル基と同様可塑化効果があるものの、ビニル基にはそのような効果が小さいと考えられる。

また、AEIm-TFSAの粘度はAMIm-TFSAの粘度よりも低い。一般的に、カチオンサイズが大きくなるとイオンの絡み合いが起き易くなる為に粘度は高くなる傾向にある。しかしながら、カチオンサイズの増大はカチオン-アニオン間の相互作用の抑制に対しても効果があるため、一概にカチオンサイズが大きくなると粘度が高くなるとは言えないが、BMIm-TFSAの粘度がEMIm-TFSAの粘度よりも約1.7倍高い事を考えると、EMImカチオンのサイズで十分カチオン-アニオン間の相互作用を抑制できていると考えられる。そのため、アリル系イオン液体における粘度は、その他のイオン液体と異なり、カチオンが大きくなっても増粘せず、アリル基が可塑化の効果を持つとう特異的な傾向を示すと考えられる。また、アリル基の可塑化の効果は、アリル基が結合したN元素とはもう一方のN元素のアルキル基に依存する事が分かった。

アリル基を有するアンモニウム系の塩、ATMA-、MTAA-TFSAは室温で固体であった。一方、ATMAのアリル基をプロピル基で置換したtrimethylpropylammonium (TMPA)-TFSAはイオン液体として知られており[16]、TMPA-TFSA、ATMA-TFSAの融点はそれぞれ290 K、313 Kである。このような融点の違いは、N位の正電荷に対するプロピル基とアリル基の電子供与性の違いから生じたと考えられる。

イオン液体のイオン伝導率を表3-1に示す。アリル系イオン液体、AMIm-、AEIm-、及びDAIm-TFSAのイオン伝導率は6.7、7.4、及び4.9 mS/cmであり、比較対象のEMIm-TFSAのイオン伝導率、8.9 mS/cmよりも低い。ここで、イオン伝導率イオン伝導率はNernst-Einstein式とStokes-Einstein式の二式から下式で表される[17]。

$$\sigma = \frac{z^2 e_0^2 N}{6V\pi r \eta} \quad (3.1)$$

Zはイオンの価数、 e_0 は電子の電荷、Nは体積Vの中に存在するイオンの数、rは有効イオン半径、 η は粘度を表す。イオン伝導率 σ はイオンの数Nに比例し、粘度 η と有効イオン半径rに反比例する事が分かる。アリル系カチオンを用いる事で、低粘度化するものの、その効果よりも有効イオ

ン半径が大きくなった効果が大きく、結果としてイオン伝導率が低下したと考えられる。また、AMIm⁻、AEIm⁻、及びDAIm-TFSAのイオン伝導率は、BTMIm-TFSAのイオン伝導率、3.9 mS/cmよりも高く、カチオン径の大小によって説明できると考えられる。以上の結果から、アリル系イオン液体は、粘度はカチオン径の影響を受けにくいのに対し、イオン伝導率はカチオン径の影響を大きく受けることが分かった。ビニル基を有するMVIm-TFSAとEMIm-TFSAを比較すると、MVIm-TFSAのイオン伝導率はEMIm-TFSAの約0.56倍のイオン伝導率であった。これは、官能基の違いによって、イオンの解離度が変化したなどの理由が考えられるが、詳細は不明である。

BF₄アニオンを用いたアリル系イオン液体

BF₄アニオンからなる各種の電解質塩の粘度とイオン伝導率を表3-2に示す。TFSAアニオンを用いた場合と異なり、BF₄アニオンを用いた場合にはアリル基を導入すると粘度が増大した。これと同様な結果が報告されており[7]、アリル基による修飾効果の大きさはアニオンの種類に大きく依存することが分かった。AMIm⁻、DAIm-BF₄のイオン伝導率はそれぞれ8.6、6.2 mS/cmであり、EMIm-BF₄のイオン伝導率、13.6 mS/cmよりも低い。これは、高粘度、及び大きなカチオン径が原因であると考えられる。

表3-2 BF₄をアニオンとする電解質塩の298 Kにおける粘度及びイオン伝導率

Salt	Viscosity / mPa · s	Ionic conductivity / mS · cm ⁻¹
TEMA-BF ₄	-	-
EMIm-BF ₄	32	13.6
AMIm-BF ₄	44	8.6
DAIm-BF ₄	50	6.2

3.3.2 電気二重層キャパシタ用電解液の評価

アリル基を有するカチオンからなる電解質塩を1.4 Mの濃度にてプロピレンカーボネートに溶解した電解液の粘度とイオン伝導率を表3-3に示す。アリルイミダゾリウム-TFSA系 (AMIm、AEIm、DAIm)電解液の場合、アリルアンモニウム、ブテニルイミダゾリウム系電解液と比較して、低粘度、高イオン伝導率であった。MTAA-TFSA/PC、ATMA-TFSA/PCの高粘度、低イオン伝導率の原因は、カチオン径が大きい事、イオンの解離度が低い事などが考えられる。MVIm-TFSA/PCは高粘度であるにも関わらず、高いイオン伝導率を示し、これはMVImが小カチオン径であるためにイオン移動度が向上した為と考えられる。AMIm-BF₄/PC、DAIm-BF₄/PCのイオン伝導率は、従来EDLCに使用されてきたTEMA-BF₄/PCに匹敵する値であった。

表3-3 1.4M プロピレンカーボネート溶液の298 Kにおける粘度とイオン伝導率

Salt	Viscosity / mPa · s	Ionic conductivity / mS · cm ⁻¹
EMIm-TFSA	4.3	13.5
ATMA-TFSA	5.1	11.4
MTAA-TFSA	6.4	8.8
AMPy-TFSA	5.3	11.0
AMIm-TFSA	5.1	12.5
AEIm-TFSA	4.9	12.2
DAIm-TFSA	5.1	11.3
MVIm-TFSA	5.8	12.6
BTMIm-TFSA	5.4	10.3
TEMA-BF ₄	4.3	14.3
EMIm-BF ₄	3.8	15.3
AMIm-BF ₄	4.3	14.4
DAIm-BF ₄	4.7	13.4

1.4 M TEMA-BF₄/PC及び1.4 M DAIIm-BF₄/PC溶液のイオン伝導率の温度依存性を図3-2に示す。243–298 Kの温度範囲におけるイオン伝導率はほとんど同等である事が分かる。

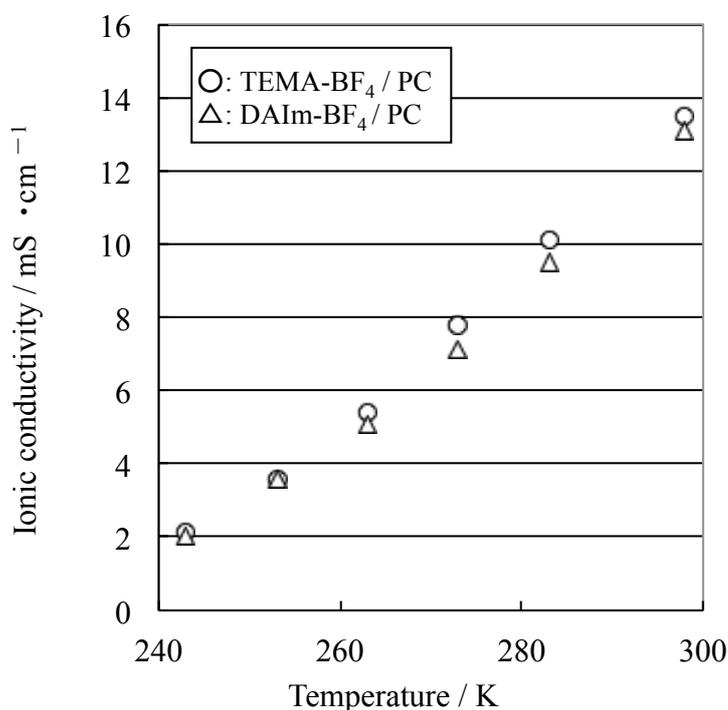


図3-2 1.4 M TEMA-BF₄/PC及び1.4 M DAIIm-BF₄/PC溶液のイオン伝導率と温度の関係

3.3.3 電気二重層キャパシタセルの初期特性

TFSAアニオンを用いたイオン液体の評価

本章で用いた活性炭のBET比表面積、平均細孔径、平均粒子径 (D50%) を表3-4に示す。本章では、平均粒子径の異なるアルカリ賦活性炭として2種類の活性炭を用いた。粒子径が大きい活性炭を活性炭A、小さい活性炭を活性炭Bと表記する。電解液の違いによるEDLC特性の違いを顕著にするため、EDLCの初期特性を評価する際には活性炭Aを用いた。また、寿命特性を調べるフート口試験時には、活性炭Bを用いた。これは、フート試験において平均粒子径の大きい活性炭Aを用いると、活性炭自身の劣化が起きて、抵抗値が高くなるため、電解液由来の劣化の影響を判断しにくくなる為である。

表3-4 本章で用いた活性炭のBET比表面積、平均細孔径、平均粒子径 (D50%)

Carbon	BET Surface area / m ² · g ⁻¹	Average pore diameter / nm	Average particle size, D50% / μm
A	2400	1.73	10.8
B	2300	1.82	3.9

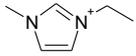
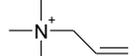
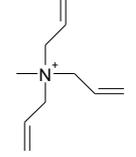
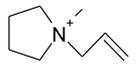
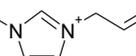
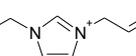
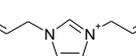
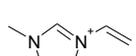
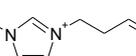
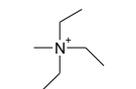
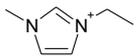
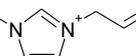
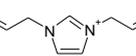
1.4 M PC電解液を用いたときのEDLCの初期特性の結果を表3-5に示す。アリルイミダゾリウム、アリルピロリジニウム、ビニルイミダゾリウムをカチオンとする電解液を用いた場合、298 Kにおける静電容量は36.8–37.6 F/gであり、その他の電解液 (33.5–35.4 F/g) に比べて高い値を示した。この理由について考察する。

まず、静電容量Cは、真空の誘電率 ϵ_0 、二重層の比誘電率 ϵ_r 、二重層の厚みd、活性炭の細孔表面積Sを用いて、簡易的に下式のように表せれる。

$$C = \frac{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r}{d} S \quad (3.2)$$

EDLCにおいて、電気二重層界面においてキャリアの濃度が高くなる、また、小イオン半径のイオンを用いると電気二重層界面の距離が短くなり、静電容量が向上することが知られている[18]。また、イオンの構造が変わると静電容量が変化する、例えば、イミダゾリウムのような環状カチオンは細孔内へ拡散し易くなり、容量が向上する事が報告されている[1]。アリル系カチオンはカチオン径が大きくなるため、電気二重層界面の距離が長くなり、静電容量は小さくなる可能性があるが、表3-5に示すようにアリル系カチオンを用いた電解液は高い静電容量を示した。これは、カチオン径の異なるアリル基含有イミダゾリウムの3種において、容量がほぼ同じであることを考慮すると、アリル基を有するカチオンはアリル基の存在効果によって特異的に電極の負電荷カチオンの距離が小さくなったと考えられる。

表3-5 各種電解質塩を用いた電解液の298 K、243 Kにおける静電容量及びDC-IR
(アニオン：TFSA、電解質塩濃度：1.4 M、溶媒：PC、活性炭B)

Salt	Structure of cation	Capacitance / F · g ⁻¹		DC-IR / Ω · cm ²	
		298K	243K	298K	243K
EMIm-TFSA		34.1	5.4	10	330
ATMA-TFSA		35.4	2.0	34	680
MTAA-TFSA		34.9	1.9	20	670
AMPy-TFSA		37.2	6.4	13	320
AMIm-TFSA		37.6	8.6	15	270
AEIm-TFSA		37.3	13.5	19	200
DAIm-TFSA		37.5	19.9	13	160
MVIm-TFSA		36.8	1.1	38	950
BTMIm-TFSA		33.5	3.0	13	420
TEMA-BF ₄		33.6	14.5	0	190
EMIm-BF ₄		34.1	25.2	0	110
AMIm-BF ₄		36.0	29.8	0	100
DAIm-BF ₄		36.5	29.6	0	100

例えば、図3-3に示すように、電極表面のグラフェン構造とカチオンの側鎖の二重結合の π 電子との強い相互作用により、電極中の負電荷とカチオンの距離が短くなる、という理由が考えられる。イミダゾリウム環も π 電子を持っているものの、アルキルイミダゾリウムカチオンであるEMImなどを用いても、アリルイミダゾリウムカチオンを用いたときほど高い静電容量が得られない。そのため、アリル基の方が電極表面と強い相互作用をしやすい可能性が考えられる。実際に、カーボンブラックと1-allyl-3-methylimidazolium-Clイオン液体のとの強い相互作用が報告されている[21]。

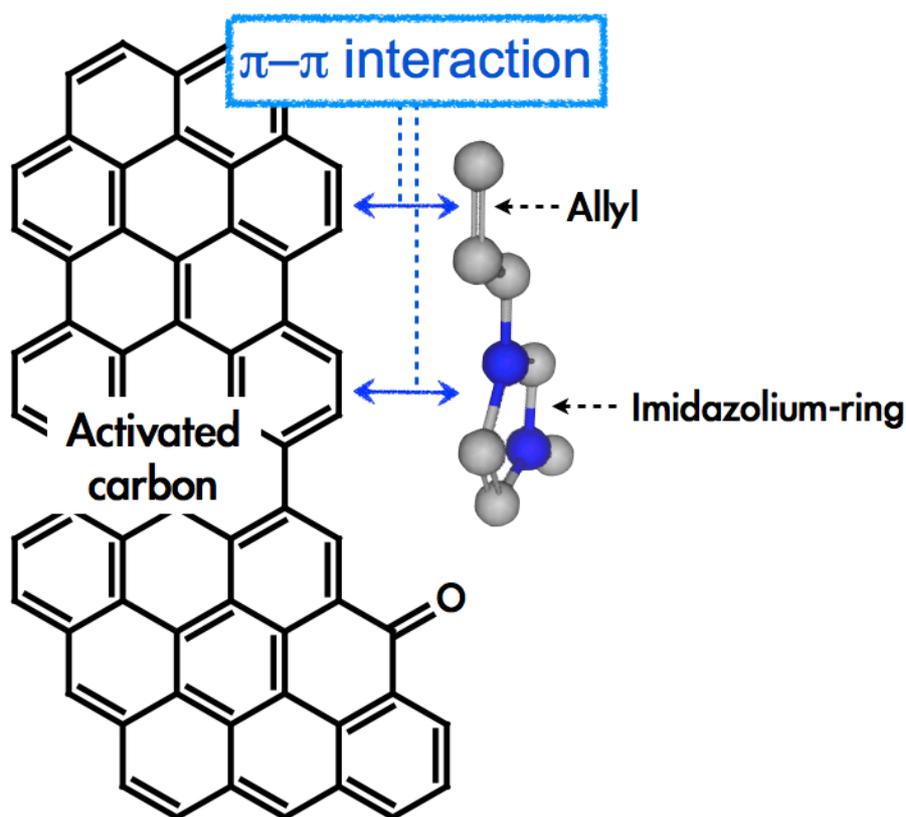


図3-3 活性炭表面とアリル基を有するカチオンとの相互作用モデル

その他の理由として、活性炭に吸着したアリル基を有するカチオンのコンフォメーションが電気二重層界面の距離を短くする、という理由が考えられる。例えば、図3-4に示すように、イミダゾリウム環と側鎖の官能基が平面構造を取り、電気二重層厚みが薄くなり静電容量が高くなる一方、EMImのようなカチオンの場合、図3-5に示すように平面構造を取りにくい、というモデルが考えられる。実際に電極界面で形成されるイオン液体構造について多くの研究されているものの[22]、残念ながら、アリル基の効果について議論された例はない。ブテニル基を含有する場合のみ、容量増加の効果が起きなかったのは、ブテニル基が長いために平面構造を安定に取ることができないためと推測される。

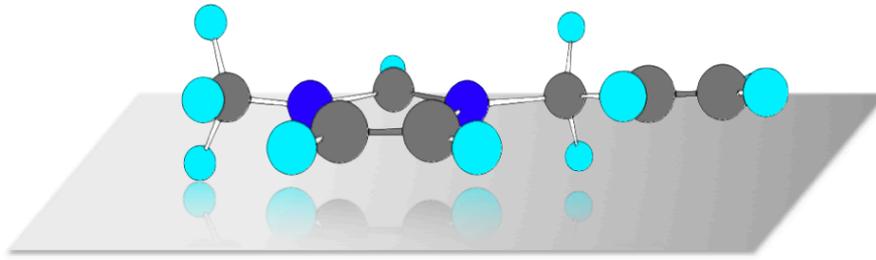


図3-4 カチオンが平面構造を取る場合のカチオンの電極表面の様子
(カチオン：EMIm、●：炭素原子、●：窒素原子、●：水素原子)

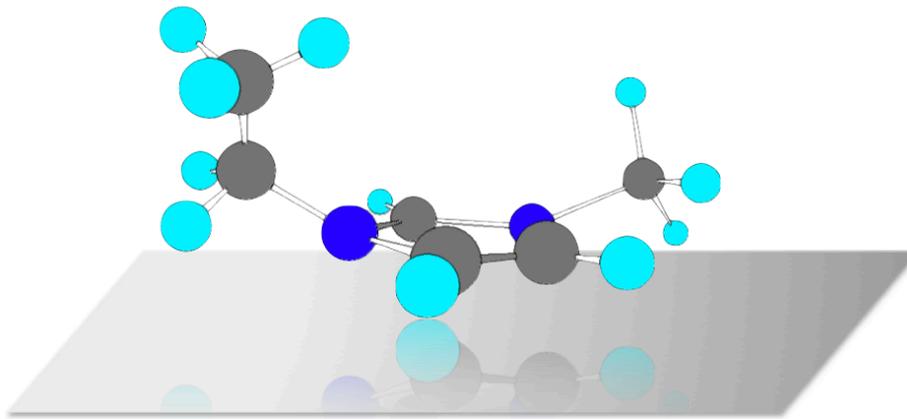


図3-5 カチオンが平面構造を取らない場合のカチオンの電極表面の様子
(カチオン：EMIm、●：炭素原子、●：窒素原子、●：水素原子)

表3-5には各種電解質液を用いたときの243 Kにおける容量を示す。アリル基含有のアンモニウムカチオン (ATMA⁻、MTAA-TFSA)、ビニル基含有イミダゾリウム (MVIIm-TFSA)、ブテニル基含有イミダゾリウム (BTMIIm-TFSA)を用いた場合、243 Kにおける静電容量は、2.0、1.9、1.1、3.0 F/gであり、リファレンスであるEMIm-TFSAを用いたときの5.4 F/gと比較して低い。一方、アリル基を含有するイミダゾリウム (DAIm、AMIIm⁻、AEIm-TFSA) 及びピロリジニウムカチオン (AMPy-TFSA) を用いた場合、243 Kでの容量が19.9、8.6、13.5、6.4 F/gと高い値を示した。この低温における容量増加の要因として、アリル基を含有するイミダゾリウムが平面構造を取るために電極とカチオン間の相互作用が強くなること、や活性炭とカチオン間の π - π 電子相互作用や官能基間の相互作用によって電極とカチオン間の相互作用が強くなることで低温での吸着が促進されたことが考えられる。

また、アリル基を持つイオン液体は過冷却状態が安定であり、低温におけるカチオン-アニオン間の相互作用が小さく、イオンの拡散が容易になった可能性も考えられる。このアリル基による過冷却状態の安定化は、カチオン同士の π - π 電子相互作用の存在によりカチオン-アニオン間のクーロン相互作用が弱められることで説明できるかも知れない。いずれの効果にしろ、アリル基を二つ有するDAImのカチオンを用いた時に最も特性が良かったことから、アリル基が多いほど上記の効果が大きく働くと考えられる。しかしながら、低温のEDLC特性に対する上記のようなアリル基の効果は、アリル基含有アンモニウム系や、ビニル基、ブテニル基を有するカチオンでは見られなかった。このような違いについても、アリル系イミダゾリウムカチオンが平面構造を取り易

いということで説明できるかもしれない。

表3-5には298 K、243 Kにおける直流抵抗を示す。AMPy-、AMIm-、AEIm-、DAIm-TFSAを用いたEDLCセルの243 KにおけるDC-IRは160–320 Ωであり、EMIm-、ATMA-、MTAA-、MVIIm-、BTMIm-TFSA を用いた時のDC-IRである330、680、670、950、420 Ωよりも低い。これは、前者のイオン液体が低温で高い容量を示したことと同様の理由であると考えられる。

以上の結果から、アシル基を含有するイミダゾリウムの場合、リファレンスであるEMImよりも優れた低温特性を示すことが分かった。ここでは、アニオンにTFSAを用いたため、次にBF₄アニオンを用いて比較を行った。

BF₄アニオンを用いたイオン液体の評価

BF₄塩から成る電解液を用いたときのEDLC特性の結果を表3-5に示す。いずれのカチオンを用いた場合も、アニオンにTFSAを用いた場合よりBF₄を用いた電解液の方が特に低温で優れた特性を示した。298 K及び243 Kにおける静電容量はAMIm-BF₄ = DAIm-BF₄ > EMIm-BF₄ > TEMA-BF₄の順に高く、DC-IRはAMIm-BF₄ = DAIm-BF₄ < EMIm-BF₄ < TEMA-BF₄の順に低かった。BF₄アニオンを用いた場合、アシル基を有するカチオンを用いることの効果は、TFSAアニオンを用いたときほど小さくなく、その効果の大きさがアニオン種に依存していることが分かった。

これまでは、充電電圧を2.0 Vに設定して評価した。しかしながら、実際の使用電圧は2.3–3.0 Vであると言われている[24]。そこで、耐電圧特性を調べるため、高温かつ高電圧で充電し続けて劣化させた後に容量を調べるフロート特性試験を行った。

3.3.4 耐電圧特性及び寿命特性の評価

フロート試験の評価

電解液の耐電圧特性及び寿命特性は、フロート試験と呼ばれる加速劣化試験で調べた。具体的には、2.5 V、333 Kで25、50、75、100 hフロート試験を行ったあとの2.0 V、243–298 Kにおける容量とDC-IRを測定した。ここでは平均粒子径の小さい活性炭Bを用いた。フロート試験を行った時間と2.0 V充電時の298 K及び243 Kにおける静電容量を図3-6、3-7に示す。フロート試験後の298 Kにおける容量は、電解質塩の種類への依存度が小さく、アシル系電解質塩とリファレンスであるTEMA、EMIm系電解質塩と同等であった。しかしながら、243 Kにおける容量については、AMIm-BF₄、DAIm-BF₄塩を用いると、TEMA-BF₄、EMIm-BF₄塩を用いた場合と比較して、容量が大きく低下した。このことから、2.5 V、333 KにおいてAMIm-BF₄、DAIm-BF₄が分解しやすいことが分かった。しかしながら、EMIm-BF₄、AMIm-BF₄、及びDAIm-BF₄の電位窓はそれぞれ4.1、5.4、及び5.8 Vであることが報告されている (表3-6) [7]。一方、1-メチル-3-プロピルピペリジニウム、AMPy、1、1-ジアリルピペリジニウム、1-メチル-1-プロピルピペリジニウム、1-アリル-1-メチルピペリジニウム、及び1、1、-ジアリルピペリジニウム-TFSAの電位窓はそれぞれ5.6、5.5、4.7、5.2、5.0、4.9 Vと報告されている (表3-6) [6]。そのため、アシル基を有するピロジニウム、ピペリジニウムカチオンとTFSAで構成される電解質塩は、アルキル基からなるピロジニウム、ピペリジニウムカチオンで構成される電解質塩よりも、電位窓が狭く、分解しやすいことが報告されている。このようにアニオンの種類によって、電解質塩の電位窓が変化し、アシル基がその電解質塩の電位窓にどのように影響するかは不明である。

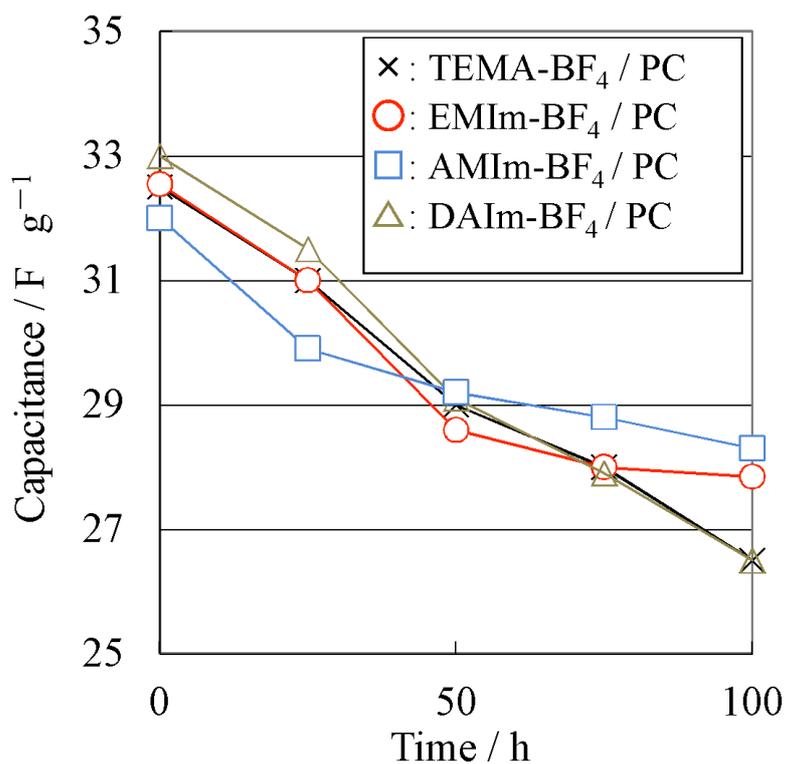


図3-6 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の298 Kにおける静電容量 (電解液はすべて1.4 M PC溶液)

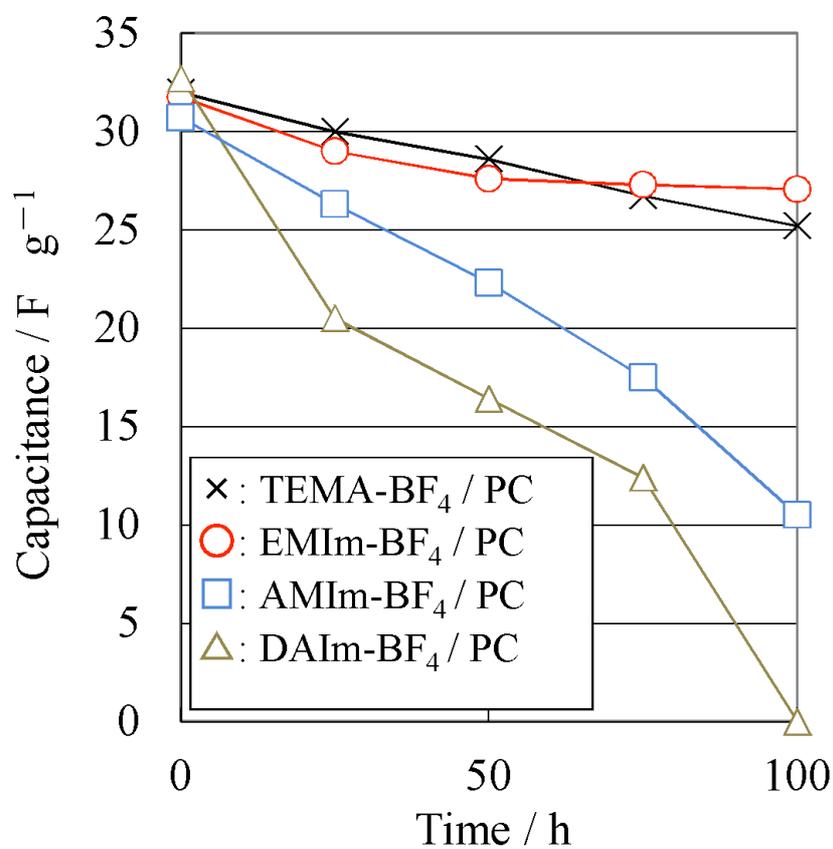
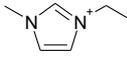
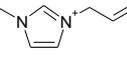
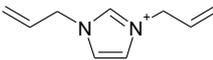
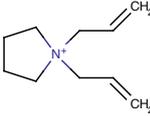
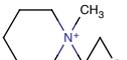
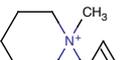
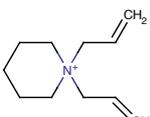


図3-7 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の243 Kにおける静電容量 (電解液はすべて1.4 M PC溶液)

表 3-6 種々の電解質塩の電位窓

Salt	Structure of cation	Electrochemical window / V	Reference
EMIm-BF ₄		4.1	[7]
AMIm-BF ₄		5.4	[7]
DAIm-BF ₄		5.8	[7]
1-methyl-3-propyl-pyrrolidinium-TFSA		5.6	[6]
AMPy-TFSA		5.5	[6]
1, 1-diallyl-pyrrolidinium-TFSA		4.7	[6]
1-methyl-1-propyl-piperidinium -TFSA		5.2	[6]
1-allyl-1-methyl-piperidinium-TFSA		5.0	[6]
1, 1-diallylmethyl-piperidinium-TFSA		4.9	[6]

100 hフロート試験後の容量維持率は、TEMA-BF₄ = EMIm-BF₄ > AMIm-BF₄ > DAIm-BF₄の順であり、アシル基の数が多い程、容量の低下が大きくなった。EMImカチオンはマイクロポア内に一旦吸着すると細孔内から脱離しにくくなることが報告されており、これは、イミダゾールと活性炭のグラフェン構造との間の相互作用によるものと報告されている[1]。本研究で得られた、アシル基を多く有する電解質塩ほど分解しやすいという結果は、このような相互作用によって説明できる。つまり、アシル基が多い程、グラフェン構造との間の相互作用が大きくなり、結果として不可逆的に吸着しやすくなる可能性が考えられる。一方、細孔径が大きい水蒸気賦活性炭を用いると、アルカリ賦活性炭を用いたこれまでの結果と異なり、EDLCセルの劣化が抑制された。この結果からも、細孔径が小さく、また、アシル基などの二重結合とグラフェン間の強い相互作用が存在すると、細孔内からカチオンが可逆的な吸着・脱着が阻害され、セルの劣化が進むと考えられる。

フロート試験時間と243 K、298 KにおけるDC-IRの関係を図3-8、3-9に示す。すべての電解液に置いて、298 KにおけるDC-IRの増加は極めて小さかった。一方、243 KにおけるDC-IRについては、AMIm-BF₄及びDAIm-BF₄を用いると、TEMA-BF₄、EMIm-BF₄と比較して、大きな増加が確認された。そのため、電解液の分解物が電気二重層の形成を阻害していることが示唆された。

以上の結果から、アシル基を有する電解質塩は高電圧、高温下において分解しやすいという結果が得られた。そこで、アシル基を有するカチオンの化学的安定性を調べるため、HOMO、LUMO準位レベルを計算した。

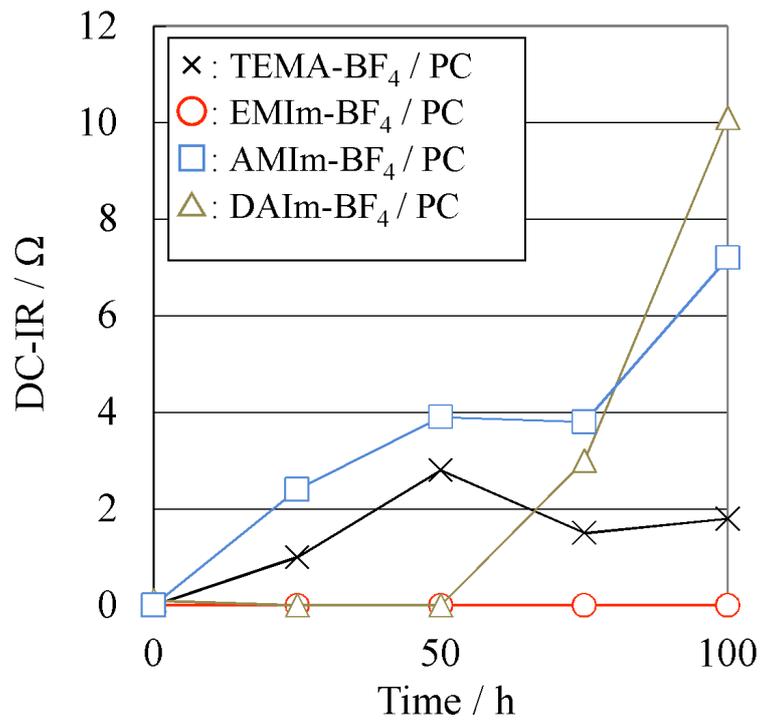


図3-8 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の298 KにおけるDC-IR (電解液は全て1.4 M PC溶液)

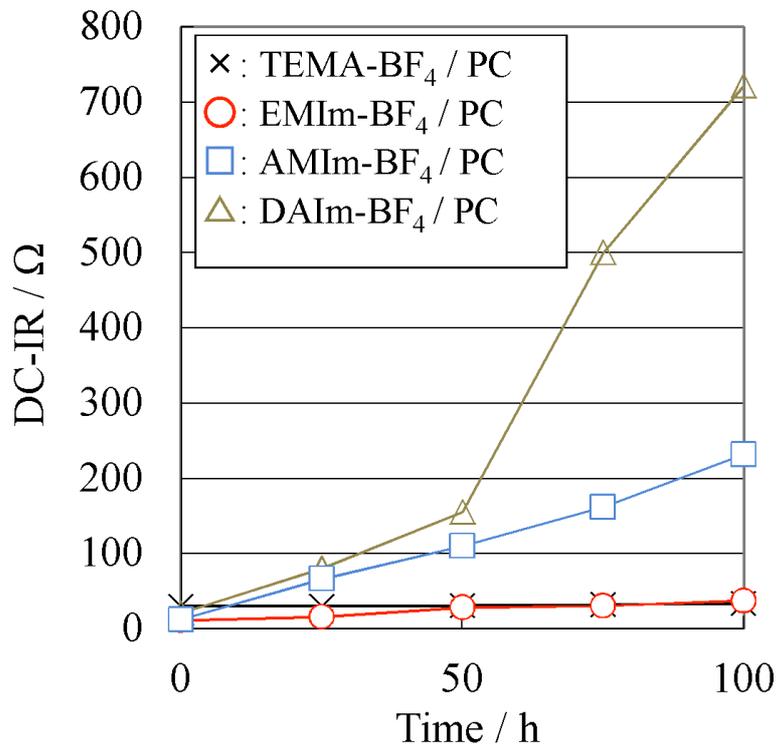


図3-9 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の243 KにおけるDC-IR (電解液はすべて1.4 M PC溶液)

HOMO-LUMO準位エネルギーの計算

カチオンの耐酸化、耐還元性を調べるため、HOMO-LUMO準位の計算を行った。結果を表3-7に示す。TEMAカチオンは二重結合を持たない事から、HOMO準位レベルが低く、また、LUMO準位が高いことから、耐酸化性、耐還元性の両方で優れる事が分かる。また、EMImと比較して、ビニル基やアリル基を有するMVIm、AMIm、AEIm、及びDAImのHOMO準位が高いことから、ビニル基やアリル基を有するカチオンは酸化されやすいことが分かった。MVIm、AMIm、AEIm、及びDAImのLUMO準位は、EMImと大きく異ならない事から、耐還元性は同等である事が示唆された。以上の結果から、これまでの検討で見られた電解質塩の分解は、カチオンの酸化的分解である事が示唆された。次節では、電解質溶媒を最適化する事で電解質塩の分解を抑制する検討を行った。

表3-7 各種カチオンのHOMO-LUMO準位エネルギー

Cation	Energy level / eV	
	HOMO	LUMO
TEMA	-13.97	-2.70
EMIm	-11.73	-4.85
MVIm	-11.38	-5.52
AMIm	-11.23	-4.84
AEIm	-11.17	-4.73
DAIm	-11.10	-4.68

電解質溶媒の影響

直鎖カーボネートであるジメチルカーボネート (DMC) を共溶媒として用いる事で、EDLC特性が改善する事が既に報告されている[25,26]。種々の電解質塩及び電解質溶媒を用いたときの298 Kにおける粘度及びイオン伝導率を表3-8に示す。

表3-8 種々の電解質塩及び電解質溶媒を用いたときの298 Kにおける粘度及びイオン伝導率 (PC+DMC混合比率は体積比でPC:DMC=1:1)

Salt	Solvent	Viscosity / mPa · s	Ionic conductivity / mS · cm ⁻¹
EMIm-BF ₄	PC	3.8	15.3
EMIm-BF ₄	PC+DMC	2.3	18.9
AMIm-BF ₄	PC	3.8	15.3
AMIm-BF ₄	PC+DMC	2.4	17.0
DAIm-BF ₄	PC	4.7	13.4
DAIm-BF ₄	PC+DMC	2.9	15.1
DAIm-BF ₄	DMC	1.9	10.1
DAIm-BF ₄	GBL	3.1	16.1

DMCを添加すると、EMIm、AMIm、DAIm-BF₄、いずれの電解質塩を用いても、電解液が低粘度化し、イオン伝導率が向上した。図3-10、3-11に100 hフロート試験後の、243 K、298 Kにおける容量及びDC-IRを示す。PC単独を溶媒として用いたときと比べて、DMC/PC混合溶媒とする事で、容量の低下及びDC-IRの増加が抑制、つまりセルの劣化が抑えられており、アリル系電解質塩を用いたセルはEMIm系電解質塩を用いたセルと同程度の劣化であった。PCに比べて低誘電率であるDMCを加える事で、カチオンの溶媒和状態が変化したことが、セルの劣化抑制の要因の一つとして考えられる。しかしながら、イオンの溶媒和の状態が電解液の分解性に影響を及ぼしたという報告は知られていない。そのため、DMCを添加する事で低粘度化し、細孔内でのカチオンの移動度が向上し、可逆的にカチオンが脱離しやすくなった、などの理由も考えられる。

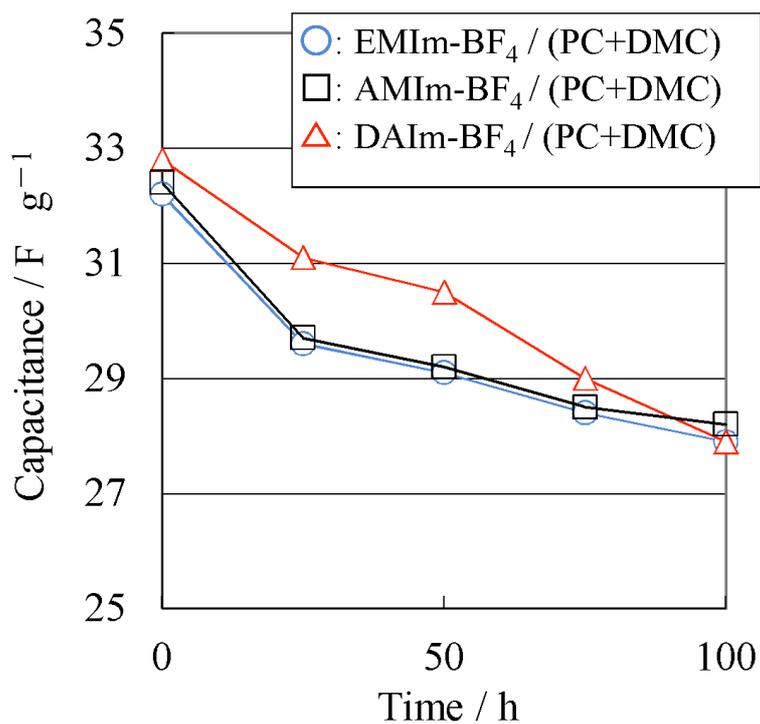


図3-10 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の298 Kにおける静電容量 (電解液はすべて1.4 M PC/DMC (1/1 体積比) 溶液)

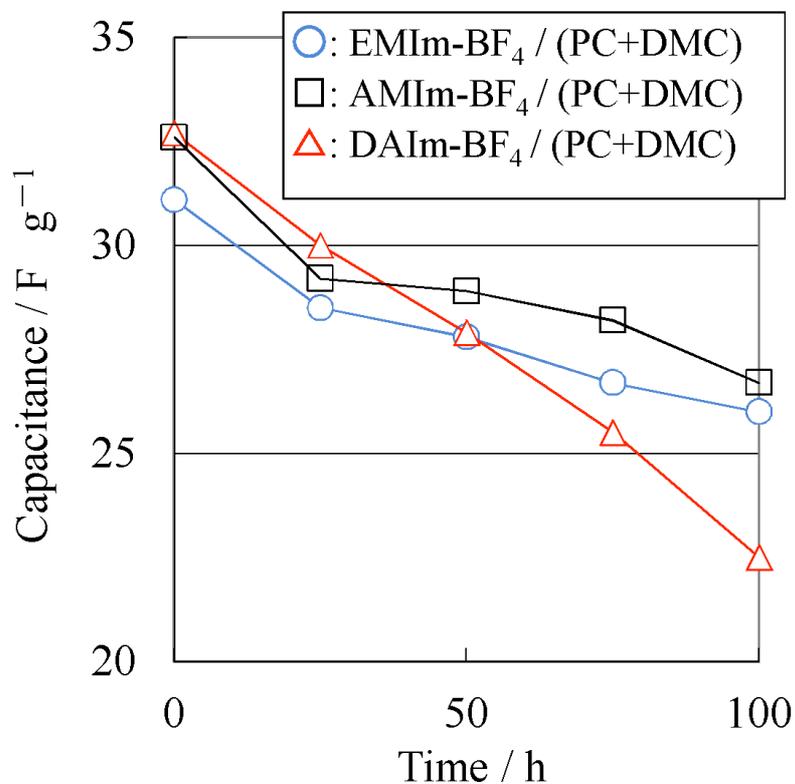


図3-11 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の243 Kにおける静電容量 (電解液はすべて1.4 M PC/DMC (1/1 体積比) 溶液)

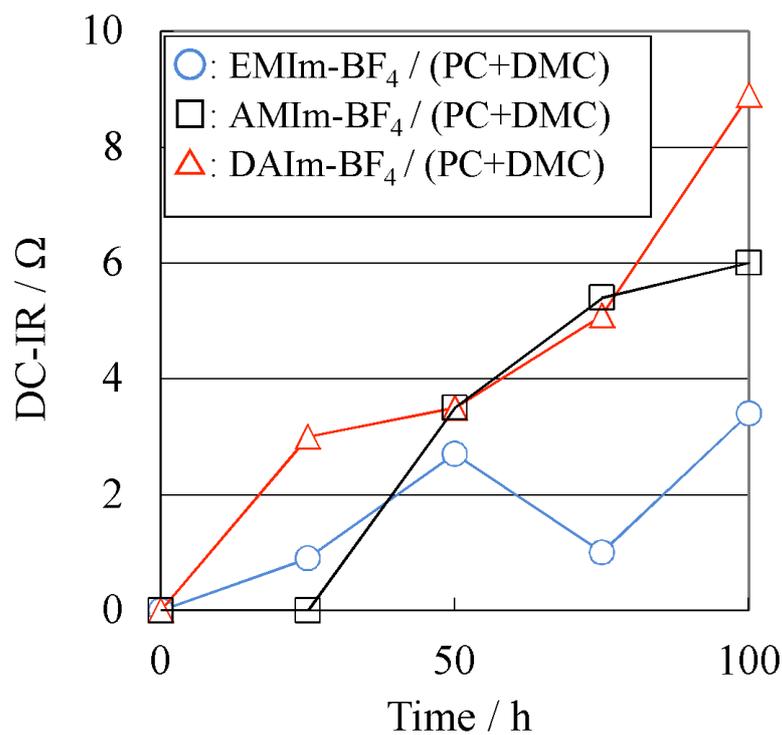


図3-12 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の298 KにおけるDC-IR (電解液はすべて1.4 M PC/DMC (1/1 体積比) 溶液)

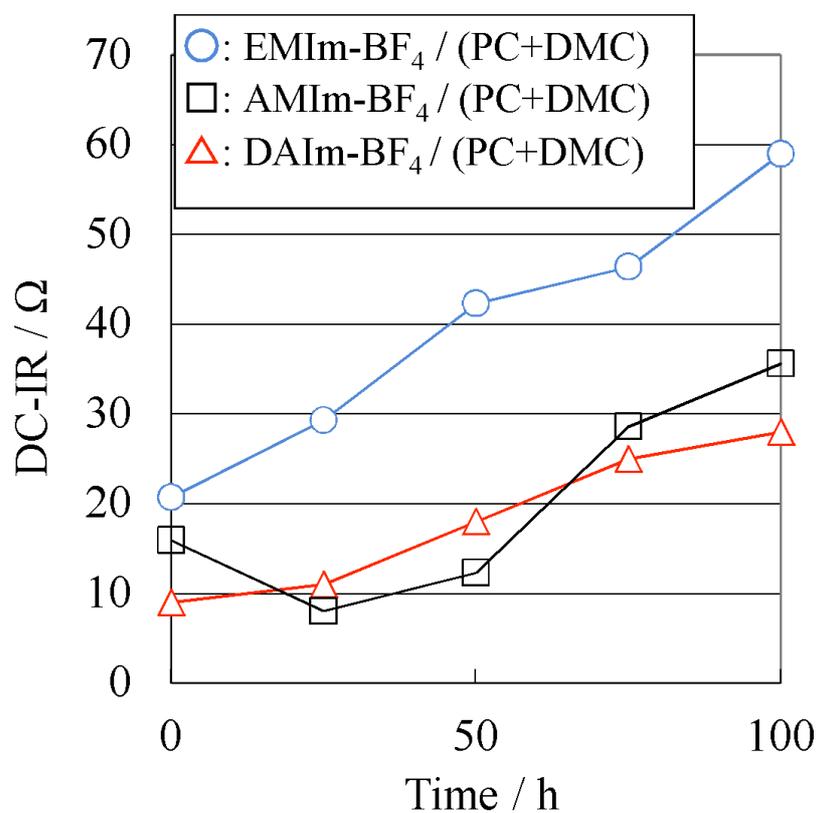


図3-13 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の243 KにおけるDC-IR (電解液はすべて1.4 M PC/DMC (1/1 体積比) 溶液)

次に、PC/DMC混合溶媒ではなく、DMC単独で溶媒に用いたときの特性を調べた。EMIm-BF₄を用い、DMCを単独で溶媒に用いた場合、イオン液体層とDMC層が分離し、2層となった。一方、DAIm-BF₄はDMCやγ-ブチロラクトン (GBL) 単独溶媒に対しても溶解して均一溶液となった。表3-8に種々の溶媒を用いた電解液の298Kにおける粘度及びイオン伝導率を示す。電解質塩にDAIm-BF₄を用い、溶媒にDMCを単独で用いると、粘度、イオン伝導率が低下した。DMCの比誘電率は3.1と、PCの比誘電率65よりもかなり小さいため、DMCを単独で溶媒に用いると、電解質塩の解離が低下し、その結果、イオン伝導率が低下したと考えられる。一方、GBLの比誘電率は39.1であり、DMCとは異なり、GBLを単独で溶媒に用いても電解質塩の解離度が低下せず、高いイオン伝導率を維持した。

図3-14、3-15、3-16、3-17に種々の溶媒を用いたときの、フロート試験時間と243 K、298 Kにおける静電容量及びDC-IRの関係を示す。DMCを溶媒に用いると、フロート試験を行う前の時点でさえ、248Kにおける静電容量が極めて低く、また、DC-IRが測定限界値 (約1400 Ω) を超えた。この低静電容量及び高抵抗の原因は、DMCの融点が276 Kと低い事にある。つまり、243Kにおいては電解液が凝固したため、イオン伝導率が極めて低下し、結果として容量が低下、抵抗が増大したと考えられる。DMCを溶媒に用いたときの298 Kにおける静電容量はPC溶媒を用いたときと同等であった。しかしながら、100時間フロート試験後のDC-IRの増大が大きく、DMCを単独で用いると、DAIm-BF₄を含む電解液の分解を抑制できない事が分かった。

GBLを単独溶媒として用いると、100時間フロート試験後において、静電容量が観察されなくなり、大幅な劣化が観察された。リチウムイオン電池の溶媒にGBLを用いると、黒鉛負極表面上で還元分解して形成される生成物は高抵抗であり、リチウムイオン電池の特性を大きく低下させる事が報告されている[27]。そのため、EDLCセルにおいても同様に、GBLの分解生成物が高抵抗成分となりやすい可能性が考えられる。また、GBLは電解液中に微量含まれる水分と反応して加水分解するため、還元分解物以外に加水分解生成物が悪影響を及ぼしたと考えられる。

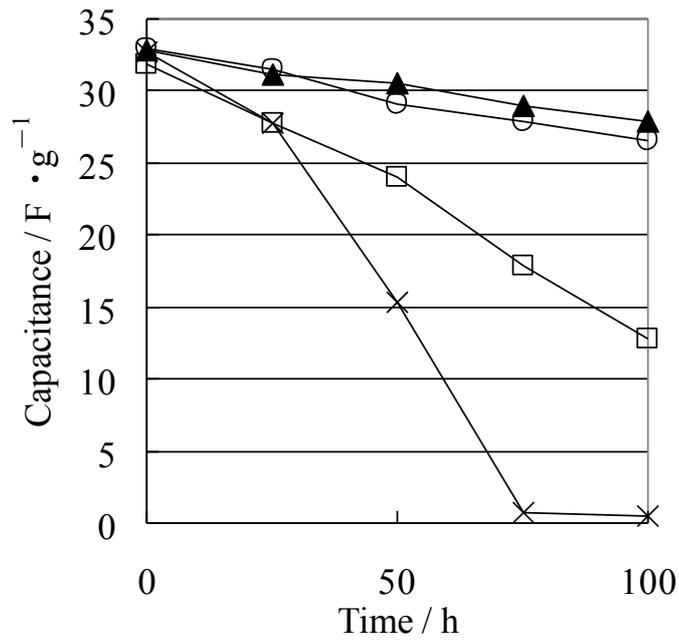


図3-14 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の298 Kにおける静電容量
 (a) 298 K、(b) 243 Kにおける容量
 (電解質塩：DAIm-BF₄、電解質濃度：1.4 M、溶媒：(○) PC; (□) PC+DMC; (▲) DMC; (×) GBL)

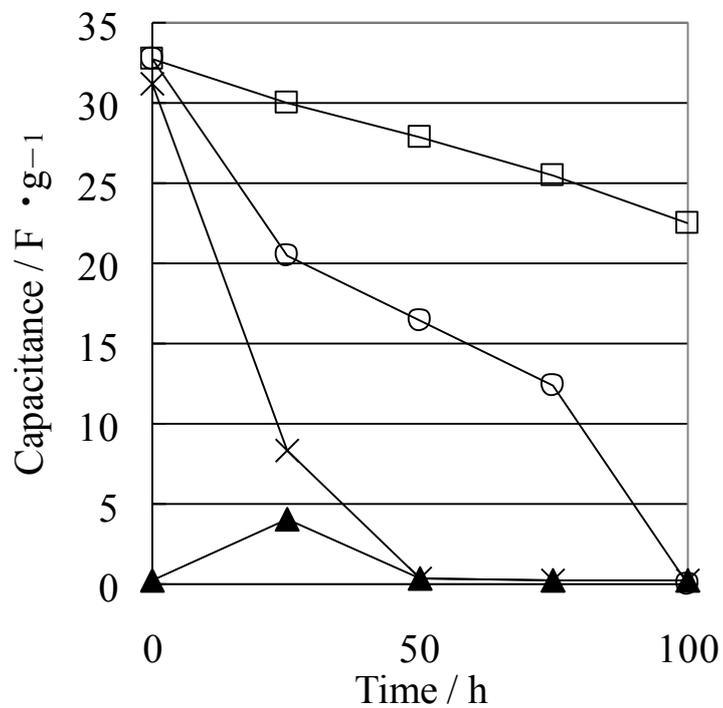


図3-15 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の243 Kにおける静電容量
 (電解質塩：DAIm-BF₄、電解質濃度：1.4 M、溶媒：(○) PC; (□) PC+DMC; (▲) DMC; (×) GBL)

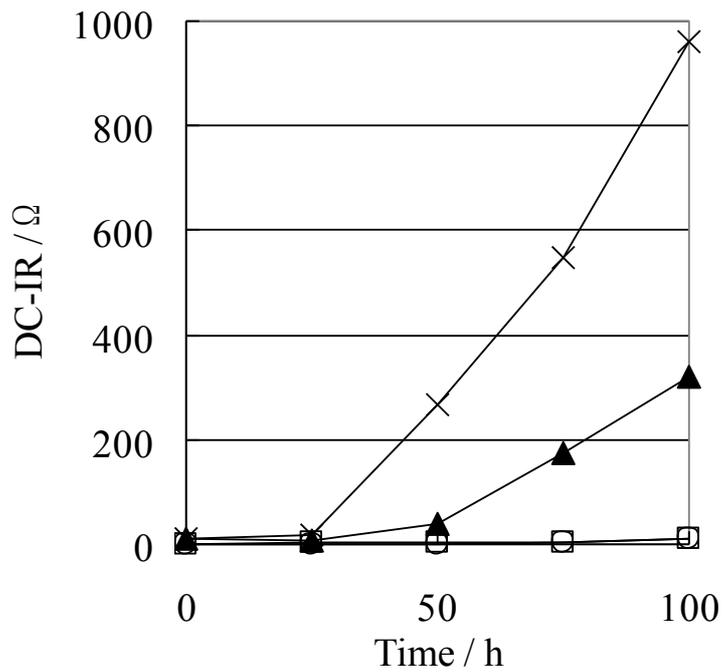


図3-16 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の298 KにおけるDC-IR
 (電解質塩：DAIm-BF₄、電解質濃度：1.4 M、溶媒：(○) PC; (□) PC+DMC; (▲) DMC; (x) GBL)

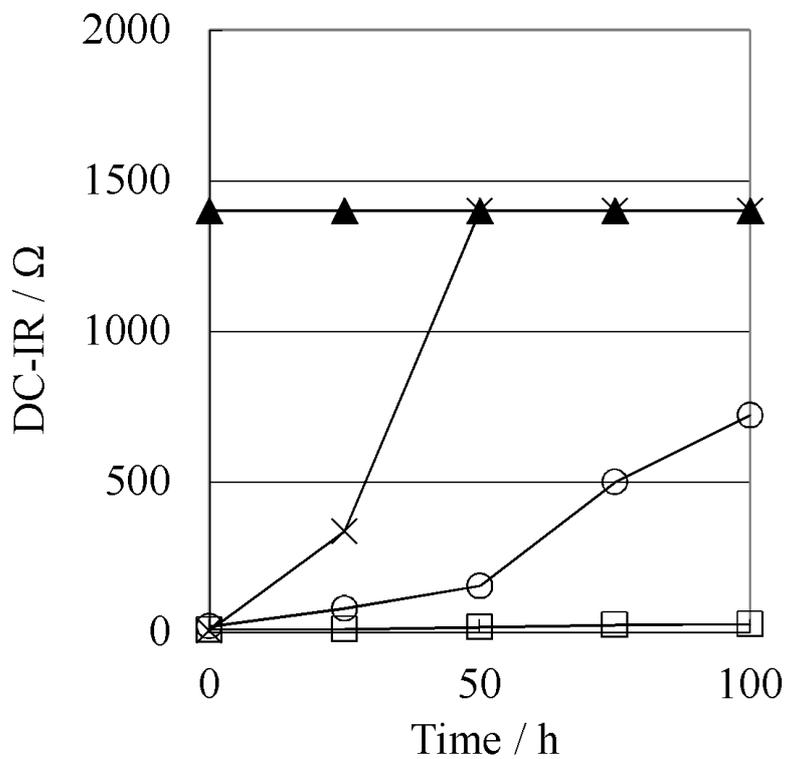


図3-17 2.5 V、333 Kで一定時間充電し続けた後の2.0 V充電時の243 KにおけるDC-IR
 (電解質塩：DAIm-BF₄、電解質濃度：1.4 M、溶媒：(○) PC; (□) PC+DMC; (▲) DMC; (x) GBL)

以上の結果から、電解質溶媒がEDLCセルの寿命特性に大きく影響する事が分かった。図3-18にグラハムの二重層モデルを示す。ヘルムホルツ層には内部ヘルムホルツ層（コンパクト層）と外部ヘルムホルツ層が存在すると言われている。この内部ヘルムホルツ層は特異吸着アニオンと溶媒分子から構成されると言われている。DMCのような低粘度溶媒を加える事で、この内部ヘルムホルツ層の状態が変化し、カチオンの分解されにくくなったと考えられる。しかしながら、実際には電気二重層の構造はかなり複雑であり、今後の更なる研究が望まれる。

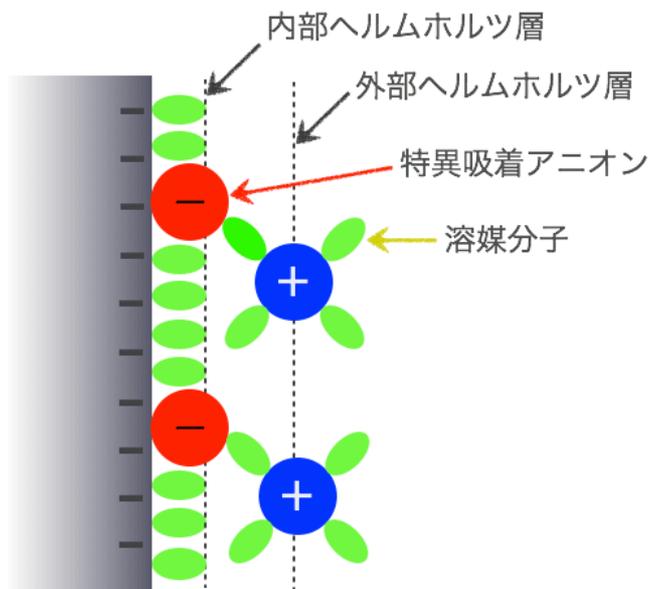


図3-18 グラハムの二重層モデル

3.4 結論

本章では以下の結論を得た。

- ・アリル基を有するイミダゾリウム塩を用いた電解液は、高粘度であり、且つ、電気二重層キャパシタ (EDLC) には一般的に不利な大きなイオン半径であるにも関わらず、実用化済みの電解質塩 (TEMA (triethylmethylammonium)-BF₄及びEMIm (1-ethyl-3-methylimidazolium)-BF₄) と比較して、243–298 Kの幅広い温度で高い静電容量、低い直流抵抗 (DC-IR) を示す。
- ・特定のアリル基含有電解質塩が、その大きいカチオン径に反して、高い静電容量を示す。そのため、アリル系カチオンが電極活物質である活性炭表面で平面構造を取ること、カチオンのアリル基、イミダゾリウム環同士及びイミダゾリウム環と活性炭のグラフェン間の π - π 電子相互作用によって、電気二重層厚みが薄くなるためであるという、新しい電気化学反応モデルを提唱する。
- ・アリル基を有するカチオンからなる電解質塩を用いた場合、溶媒にPC (プロピレンカーボネート) と組み合わせると、耐電圧、耐高温試験において劣化が大きい。
- ・アリル基を有するカチオンからなる電解質塩とPCとDMC (ジメチルカーボネート) 混合溶媒を組み合わせると、耐電圧、耐高温試験において劣化が抑制され、実用化済みの電解液と同等の寿命特性、耐電圧特性を示す。

3.5 引用文献

- [1] S. Shiraiishi, N. Nishina, A. Oya, R. Hagiwara, *Electrochemistry* 73 (2005) 593.
- [2] J. B. Jones, D. W. Hysert, *Can. J. Chem.* 49 (1971) 325.
- [3] B. K. M. Chan, N. Chang, M. R. Grimmitt, *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 2005.
- [4] T. Mizumo, E. Marwanta, N. Matsumi, H. Ohno, *Chem. Lett.* 33 (2004) 1360.
- [5] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, G. Laurenczy, P. J. Dyson, *Helvetica Chimica Acta* 88 (2005) 665.
- [6] T. Yim, Y. Lee, H.-J. Kim, J. Mun, S. Kim, S. M. Oh, Y. G. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 207 (2007) 1567.
- [7] G. Min, T. Yim, H. Y. Lee, D. H. Huh, E. Lee, J. Mun, S. M. Oh, Y. G. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* 27 (2006) 847.
- [8] T.-Y. Wu, S.-G. Su, H. P. Wang, Y.-C. Lin, S.-T. Gung, M.-W. Lin, I.-W. Sun, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 3209.
- [9] R. P. Swatloski, S. K. Spear, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* 124 (2002) 4974.
- [10] S. Zhu, Y. Wu, Q. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Ding, G. Wu, *Green Chem.* 8 (2006) 325.
- [11] J. Li, Y. Lu, D. Yang, Q. Sun, Y. Liu, H. Zhao, *Biomacromolecules* 12 (2011) 1860.
- [12] N. Hofmann, A. Bauer, A. T. Frey, M. Auer, V. Stanjek, P. S. Schulz, N. Taccardi, P. Wasserscheid, *Adv. Synth. & Catal.* 350 (2008) 2599.
- [13] Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Grtzel, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 10407.
- [14] J.-T. Lee, Y.-W. Lin, Y.-S. Jan, *J. Power Sources* 132 (2004) 244.
- [15] J. Reiter, M. Nadhern, *Electrochim. Acta* 71 (2012) 22.
- [16] H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, Y. Miyazaki, *Chem. Lett.* (2000) 922.
- [17] M. M. Islam, M. T. Alam, T. Okajima, T. Ohsaka, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 3386.
- [18] T. Kaneko, M. Watanabe, *The 43th Battery symposium in Japan, Abstr.* (2002) 412 (in Japanese).
- [19] C. Largeot, C. Portet, J. Chmiola, P.-L. Taberna, Y. Gogotsi, P. Simon, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 2730.
- [20] J. Chmiola, C. Largeot, P.-L. Taverna, P. Simon, Y. Gogotsi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 1.
- [21] H. Kreyenschulte, S. Richter, T. Götze, D. Fischer, D. Steinhauser, M. Klüppel, G. Heinrich, carbon, in press (2012).
- [22] S. R.-Rubero, S. Baldelli, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 15133.
- [23] H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, J. He, *Macromolecules* 38 (2005) 8272.
- [24] 大容量キャパシタ技術と材料Ⅲ、シーエムシー出版、2007年。
- [25] K. Chiba, T. Ueda, H. Yamamoto, *Electrochemistry* 75 (2007) 668.
- [26] M. Ue, M. Takehara, M. Takeda, *Denki Kagaku* 65 (1997) 969.
- [27] S. Kinoshita, M. Kotato, Y. Sakata, M. Ue, Y. Watanabe, H. Morimoto, S. Tobishima, *J. Power Sources* 183 (2008) 755.

第4章 グライム-Li塩錯体のリチウムイオン電池特性

4.1 緒言

グライム-Li塩錯体

クラウンエーテルやグライムのようなオリゴエーテルとLi塩の混合物は錯体を形成することが知られており、その熱力学特性、結晶構造が詳しく調べられている[1-6]。中でも、図4-1に示すTFSAアニオンを用いたLiTFSAと、グライムからなるグライム-Li塩錯体はイオン液体に類似の性質を示し、室温で液体のイオン伝導性を示す塩として、近年注目を集めており、配位状態、構造について詳細に調べられている[7,8]。

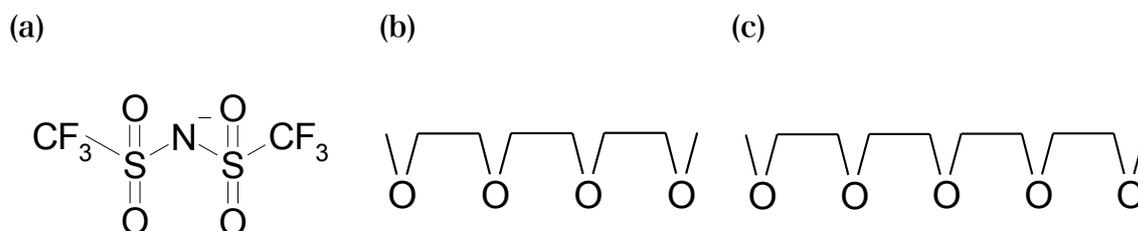


図4-1 (a) リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド (LiTFSA)、(b) トリグライム、(c) テトラグライムの分子構造

ルイス塩基であるグライムのエーテル結合に存在する不対電子がルイス酸であるLi⁺カチオンとクーロン相互作用し、[Li(グライム)]⁺の形で擬似的にカチオンを形成すると考えられている。グライム-Li塩錯体の構造を計算した結果を図4-2に示す[7]。グライムとしてトリグライムやテトラグライムのような適度な鎖長のグライムを用いることで、グライムはLi⁺を取り囲むように配位し、アニオンとの相互作用を弱める役割をしている。また、ルイス塩基性の弱いアニオンであるTFSAなどを用いることで、室温付近でも液体の塩となる。図4-2のようにグライムとLi⁺が擬似的にカチオンを形成していることは、HOMO準位エネルギーの計算結果、及びLi、TFSA、グライムの自己拡散係数の結果からも支持される[7,9]。G3のみ、[Li(G3)]⁺、[Li(G3)][TFSA]、G4のみ、[Li(G4)]⁺、及び[Li(G4)][TFSA]のHOMO準位エネルギーの計算結果を表4-1に示す[7]。HOMO準位が高いほど、電気化学的酸化分解しやすいことを示す。G3、G4のみに比べて、[Li(G3)]⁺、[Li(G4)]⁺のHOMO準位が低下していることから、グライム中のエーテル酸素上に存在する不対電子からLi⁺への電子供与が行われ、エーテル酸素上の不対電子が安定化されたことを示している。[Li(G3)]⁺と[Li(G3)][TFSA]、[Li(G4)]⁺と[Li(G4)][TFSA]を比較すると、TFSAアニオンが配位することでHOMO準位が高くなるが、これは、Li⁺がTFSAアニオン中のスルフォニル酸素と相互作用しているためである。

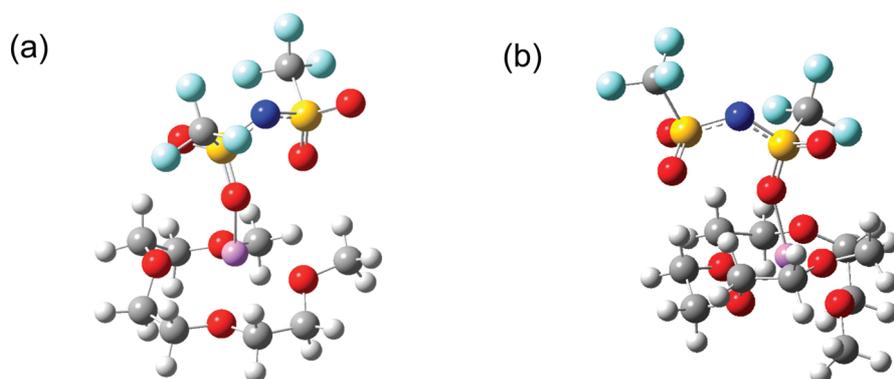


図4-2 (a) [Li(G3)][TFSA]及び (b) [Li(G4)][TFSA]の最適化された構造 (HF/6-311G** level) [7]
(purple : Li、red : O、silver : C、blue : N、yellow : S、light blue : F、white : H)

表4-1 G3、[Li(G3)]⁺、[Li(G3)][TFSA]、G4、[Li(G4)]⁺、[Li(G4)][TFSA]のHOMO準位エネルギーの計算結果[7]

HOMO energy level	Atomic unit	eV
G3 (all trans)	-0.42093	-11.45
[Li(G3)] ⁺	-0.57001	-15.51
[Li(G3)][TFSA]	-0.44483	-12.10
G4	-0.42116	-11.46
[Li(G4)] ⁺	-0.54742	-14.90
[Li(G4)][TFSA]	-0.43357	-11.80

また、[Li(G3)][TFSA]及び[Li(G4)][TFSA]のグライム、Li⁺、TFSAの拡散係数を表4-2に示す[9、10]。[Li(G3)][TFSA]及び[Li(G4)][TFSA]のどちらにおいても、グライムとLi⁺の拡散係数が一致していることから、グライムとLi⁺が配位していることが示唆された。このようにグライム-Li塩錯体はイオン液体の一種であり、また、LiCoO₂/Li電池においても低レートにおいて充放電を繰り返しても、200サイクルまで作動可能であることが報告されている[9]。

表4-2 [Li(G3)][TFSA]及び[Li(G4)][TFSA]のグライム、Li⁺、TFSAの拡散係数[9]

Electrolyte	Diffusion coefficient/ 10 ⁻⁷ cm ² · s ⁻¹		
	D _{glyme}	D _{Li⁺}	D _{TFSA}
[Li(G3)][TFSA]	0.84	0.89	0.57
[Li(G4)][TFSA]	1.26	1.26	1.22

正負極活物質

本章では、一般的な正極材料である LiCoO_2 の他に、オリビン型の結晶構造を示す LiFePO_4 を用いている。 LiFePO_4 は安価な鉄を用いており低コスト化が可能であること、理論容量が 170 mAh/g と高いこと、及びリンと酸素の共有結合が強いために高温で酸素元素が脱離しにくいいため安全性が高く、大変注目されている[11,12]。この材料の特徴については、第5章で詳細に検討するため、第5章で詳細に背景を説明する。また、一般的な負極材料である黒鉛の他に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いて検討した。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ はスピネル型構造(空間群: $\text{Fd}3\text{m}$)を有しその作動電位が 1.55 V (vs. Li/Li^+)と黒鉛系材料(約 0.1 V vs. Li/Li^+)と比べて貴な電位を示し、エネルギー密度の観点からは不利である[13,14]。しかしながら、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ は放電状態で絶縁体であるために熱暴走が起きにくく、また、金属リチウムの析出が起きにくいために安全性が高い電池が可能となる[15-18]。また、電解液が分解しない電位で作動させるため、活物質の微粒子化が可能となるため、高入出力が可能となる[19]。以上の利点から、電気自動車用などの大型リチウムイオン電池として実用化されている(図4-3)。



図4-3 チタン酸リチウムを負極活物質に用いた東芝製電池SCiB

本章では、種々の混合比率で調製したグライム-Li塩錯体をリチウムイオン電池用電解質として用い、 LiCoO_2 正極に対する放電レート特性について詳細に解析を行った。また、種々の添加剤を利用して黒鉛負極に対する可逆的充放電特性を向上する検討を行った。また、グライム-Li塩錯体に適した正負極材料の探索を行い、グライム-Li塩錯体の実用可能性を調べた。

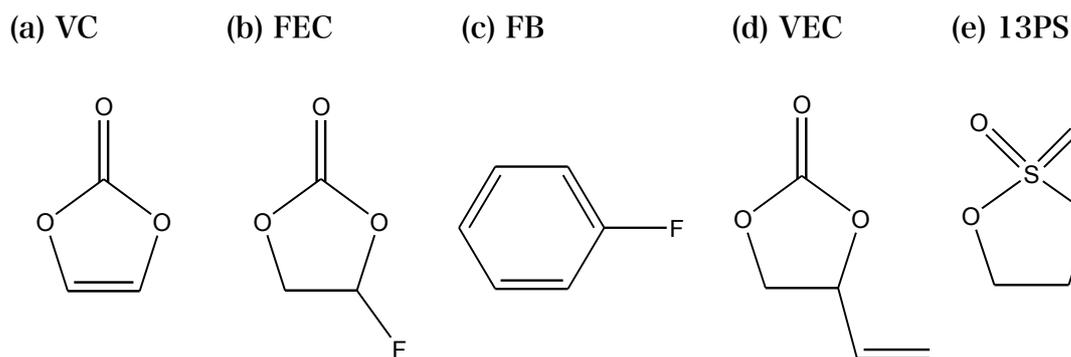


図4-5 各種添加剤の構造

(a) VC (vinylene carbonate)、(b) FEC (fluoroethylene carbonate)、(c) FB (fluorobenzene)、(d) VEC (vinylethylene carbonate)、(e) 13PS (1,3-propane sultone)

4.2.2 電解液の評価

サイクリックボルタンメトリー (CV) の測定

第2章と同様にして電極密度 1.0 g/cm^3 の黒鉛電極を作製し、 $\phi 9 \text{ mm}$ の電極打ち抜き機で打ち抜いて作用電極を得た。 $1 \text{ cm} \times 4 \text{ cm} \times$ 厚さ 1 mm の金属リチウムを2枚用意し、これらを参照極、対極として用い、3極式ガラスセルを作製した。走査速度 0.05 mV/sec 、 $0.05\text{--}1.5 \text{ V}$ の範囲においてサイクリックボルタンメトリーを測定した。

4.2.3 コイン型電池の評価

電池用試験電極の作製

活物質として LiCoO_2 (日本化学工業製、セルシードC-10N)、 LiFePO_4 (Tatung Fine Chemical製、SLFP-PD60)、黒鉛 (商用グレード)、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (商用グレード)、導電助材としてアセチレンブラック (電気化学工業製、HS-100)、バインダとしてPVdF (クレハ製、#1120) を用いた。活物質：導電助材：バインダ $=85:5:10$ (質量比) とした。活物質及び導電助材をメノウ乳鉢に秤量し、その後バインダ溶液を所定量加えて5分間混練し、スラリーの粘度調整のため必要に応じてNMPを加えた。調製したスラリーを、 $20 \mu\text{m}$ のアルミニウムエッチング箔にアプリケーションで塗布し、 378 K で2時間乾燥して電極を得た。このようにして得た電極を、ロールプレスによってプレスした。次いで、 $\phi 9 \text{ mm}$ の電極打ち抜き機で打ち抜いて試験電極を得た。 LiCoO_2 正極、 LiFePO_4 正極、黒鉛負極及び $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電極の電極密度はそれぞれ、 3.0 g/cm^3 、 2.0 g/cm^3 、 1.5 g/cm^3 及び 2.0 g/cm^3 とした。

コイン型電池の評価

第2章と同様に評価した。 LiCoO_2/Li 電池、 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 電池、黒鉛/ Li 電池、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}$ 電池、及び $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 電池の作動電圧範囲はそれぞれ、 $3\text{--}4.2 \text{ V}$ 、 $2.5\text{--}4.0 \text{ V}$ 、 $0.005\text{--}1.5 \text{ V}$ 、 $1.2\text{--}2.5 \text{ V}$ 、及び $0\text{--}2.8 \text{ V}$ とした。

ナイキストプロットの測定

作用極、対極に黒鉛負極、参照極に金属リチウムを用いた三極式セルの複素インピーダンススペクトルをFRA・ポテンシヨスタット・ガルバナスタット（ソーラートロン社製、SI1260・SI1287）を用いて、振幅電圧10 mV、 $0.1-5 \times 10^6$ Hzの周波数で測定した。ここで得たスペクトルをソーラートロン社製ソフトウェアZviewを用いて、図2-5の等価回路を設定してカーブフィットを行い、バルクのイオン移動抵抗 R_{sol} 、電荷（イオン）移動抵抗 R_{CT} 、被膜（SEI）抵抗 R_{SEI} を算出した。また、セル抵抗 R_{cell} は $R_{cell}=R_{sol}+R_{SEI}+R_{ct}$ として算出した。電荷移動抵抗 R_{CT} の温度依存性を測定し、電極と電解質間の界面での電荷移動に伴う活性化エネルギーを測定した。

4.3 結果と考察

4.3.1 エーテル化合物-Li塩からなる錯体の物性評価

アニオンの影響

はじめに、Li塩のアニオン種がエーテル化合物-Li塩からなる混合物の物性に与える影響を調べた。Li塩としてLiTFSA、LiPF₆、及びLiBF₄を用い、エーテル化合物にG4を用いたときの諸物性を表4-3に示す。LiPF₆を用いた場合、298 Kにおいて固体であり、示差熱分析の測定から融点は321 Kであった。一方、LiBF₄を用いた場合、298 Kにおいて液体であった。LiY (Y=TFSA、PF₆、BF₄)とG4の混合物において、「Li⁺イオンとG4」をカチオン部とみなし、Li塩のアニオンYをそのままアニオン部とみなすと、カチオン部とアニオン部の相互作用の大きさが融点に影響を及ぼすと考えられる[20]。一般的な傾向として、アニオンが大きく、また、負電荷の非局在性が大きい程、カチオン-アニオン間のクーロン相互作用が小さくなり、イオンの配列が抑制されて融点が低下するとともに、イオンの移動度も向上して粘度も低下する。アニオンの大きさはTFSA > PF₆ > BF₄のであり、また負電荷の非局在性も同様な順と考えられる[20]。表4-3における融点及び粘度の値は、カチオンとの相互作用の大きさはTFSA < BF₄ < PF₆の順であり、アニオンの大きさ及び負電荷の非局在性の順序とは異なることが分かった。次にエーテル化合物の構造がエーテル化合物-Li塩混合物の物性へ与える影響を調べた。

表4-3 種々のLi塩とG4からなる混合物の物性

(*1: 固体のため未測定、*2: 高粘度のため未測定)

Electrolyte	[Li(G4)][TFSA]	[Li(G4)][PF ₆]	[Li(G4)][BF ₄]
Glyme	G4	G4	G4
Li salt	LiTFSA	LiPF ₆	LiBF ₄
Molar ratio of G4 (mol%)	50	50	50
State at 298K	liquid	solid	liquid
Viscosity /mPa · s	137	-*1	840
Ionic conductivity /mS · cm ⁻¹	1.2	-*1	-*2

新規エーテル化合物を用いたエーテル-Li塩錯体の評価

エーテル化合物にG3、G4、EGPN、DGMA、EIB、EEEE、GDMSを用いたLiTFSAとの等モル錯体[Li(G3)][TFSA]、[Li(G4)][TFSA]、[Li(EGPN)][TFSA]、[Li(DGMA)][TFSA]、[Li(EIB)][TFSA]、[Li(EEEE)][TFSA]、[Li(GDMS)][TFSA]の物性値を表4-4、4-5に示す。また、比較として1M LiPF₆ EC/DEC/DMCの物性値を併記した。まず、これまで既に検討されてきた[Li(G3)][TFSA]、[Li(G4)][TFSA]について、それぞれ粘度は307 mPa・s、137 mPa・s、イオン伝導率は0.77 mS/cm、1.2 mS/cmであった。[Li(G3)][TFSA]の方が、[Li(G4)][TFSA]と比較して高粘度、低イオン伝導率であった。G3とLi⁺イオンからなる擬カチオン部の大きさは、G4とLi⁺イオンからなる擬カチオン部に比較して小さくなるため、G3とLi⁺イオンからなる擬カチオン移動度が向上し、[Li(G3)][TFSA]は低粘度になると考えられるが、逆の結果が得られた。これは、グライム分子がLi⁺イオンを覆うように配位すると考えた場合、G3の方がG4よりも分子が小さいためにLi⁺イオンを覆いきれず、その結果、Li⁺イオンとアニオンであるTFSAの相互作用が大きくなったために、高粘度となったのではないかと考えられる。このLi⁺イオンとTFSAとの間の相互作用の大きさがグライムの分子鎖長に依存しているという仮説は図4-2の最適化構造で支持される。[Li(G3)][TFSA]の場合、Li⁺イオンはグライム配位子と同一平面に無く、[Li(G4)][TFSA]と比較して、Li⁺イオンがTFSAに近い場所に位置し、カチオン-アニオン間のクーロン相互作用が大きいと考えられる。

表4-4 LiTFSAと種々のエーテル類からなる混合物の物性

Electrolyte	[Li(G3)][TFSA]	[Li(G4)][TFSA]	1M LiPF ₆ EC/DEC/DMC
Eter	G3	G4	-
Molar ratio of glyme (mol%)	50	50	-
Density / g・cm ⁻³	1.30	1.28	1.25
Molar density /mol・L ⁻¹	2.82	2.51	1.0
State at 298 K	liquid	liquid	liquid
Viscosity /mPa・s	304	137	3.2
Ionic conductivity /mS・cm ⁻¹	0.77	1.2	11.1

次に、新規エーテル化合物として、種々の官能基をもつエーテル類、EGPN、DGMA、EIB、EEEEA、及びGDMSとLiTFSAについて、G3やG4を用いた場合と比較する。これらの新規エーテル化合物は、Li⁺イオンと相互作用する役割をニトリル基のような官能基に持たせ、エーテル分子を小さくすることで、カチオンの移動度が向上することを狙いとした。いずれのエーテルを用いた等モル混合物も298 Kにて液体であった。エーテルのみの粘度はEGPNを除いて、同程度であるにもかかわらず、LiTFSAとの混合物は大きく粘度が変化した。ニトリル基を持つEGPNを用いた[Li(EGPN)][TFSA]の粘度は31000 mPa・sであり、[Li(G4)][TFSA]の約600倍の粘度であった。これは、EGPNがLi⁺イオンを囲うように配位していないため伸長した構造を取り易くなること、また、EGPNは両末端にニトリル基を有しており、1分子のEGPN配位子と2つのLi⁺イオンが相互作用すること、などの理由から見かけのカチオンの大きさが大きくなったためと考えられる。また、エステル基をもつDGMA、EIB、及びEEEEAを用いた場合、G4を用いた場合と比較して、約30–80倍の粘度であった。これは、G4を用いた場合はLi⁺イオンを覆うように配位するのに対し、エステル基が存在することで立体障害が大きいためLi⁺イオンを覆いづらくなり、Li⁺イオンと配位子からなるカチオン部とアニオン部（TFSA）間の相互作用が大きくなったためと考えられる。GDMSを用いた場合も同様に、[Li(G4)][TFSA]と比較して約60倍の粘度となっており、これも嵩高いGDMSのLi⁺イオンへの配位の仕方が原因と考えられる。また、G4以外の配位子を用いた場合、いずれも低イオン伝導率であり、高粘度が原因と推察される。以上の検討結果から、[Li(G4)][TFSA]が低粘度、高イオン伝導率であることことから、エーテルとしてG4、Li塩としてLiTFSAを用いて詳しく検討する事とした。

表4-5 LiTFSAとグライム類からなる混合物及びカーボネート系電解液の物性

Li salt		LiTFSA	LiTFSA	LiTFSA	LiTFSA	LiTFSA
Eter	Name	EGPN	DGMA	EIB	EEEEA	GDMS
	Viscosity /mPa・s	19.8	2.8	1.2	3.3	2.4
Molar ratio of G4 (mol%)		50	50	50	50	50
State at 298 K		liquid	liquid	liquid	liquid	liquid
Viscosity / mPa・s		31000	2900	4100	1500	2900
Ionic conductivity / mS・cm ⁻¹		0.017	0.098	0.046	0.089	0.078

エーテルとLi塩の混合比率が錯体の物性へ与える影響

G4とLiTFSAの混合比率がその混合物の物性値へ与える影響について調べた。G4のモル分率が30-70 mol%の範囲においては、いずれも298 Kにおいて液体であった。G4のモル分率、粘度、及びイオン伝導率の関係を図4-6に示す。粘度及びイオン伝導率はG4のモル分率に大きく影響を受け、LiTFSAが多くなるほど粘度が増加した。これは、1分子のグライムと相互作用するLi塩の分子数が多くなり、グライムの分子運動が制限されて粘度が増加したと考えられる。このようにエーテルとLi塩の比率を変えたときに、エーテルへのLi⁺イオンの配位状態が変化することは既に報告されている[21]。イオン伝導率は粘度及び有効イオン半径に反比例することから、G4のモル分率の低下に伴い、Li⁺イオンのグライムとの錯形成によるカチオン径の増大、グライム及びイオンの分子運動低下が原因と考えられるイオン伝導率の低下が確認された。

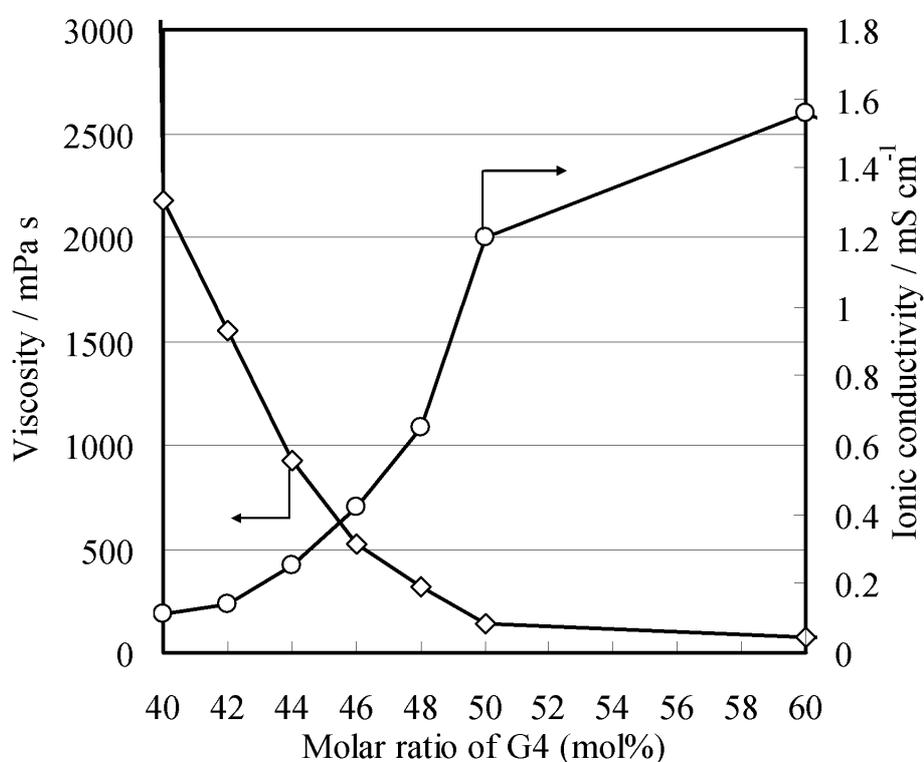


図4-6 [G4][LiTFSA]錯体におけるG4モル分率と粘度及びイオン伝導率の関係 (298 K)

図4-7にG4-LiTFSA錯体及び従来使用されているカーボネート系電解液の熱重量分析結果を示す。カーボネート系電解液は約303 Kから重量減少が起こるのに対して、G4は錯体を形成しなくても、それよりも高温である約353 Kから重量減少が起きた。これは、DMC、DEC、及びG4の沸点がそれぞれ363 K、399 K、及び538 Kと異なることに起因している。また、G4-LiTFSA錯体においてG4のモル分率が小さい程、高温で重量減少が開始することが分かった。これは、G4のモル分率が小さい程、G4の揮発速度が低下することを示している。磁場勾配NMRを用いたイオンの拡散係数を測定した検討結果において、G4とLi⁺イオンは1:1の等モル錯体を形成することが提唱されている[9]。しかしながら、Li⁺イオンとG4との間の相互作用が弱く、錯形成していないG4と錯形成しているG4は平衡状態にあるため、例え等モル錯体である[Li(G4)][TFSA]であっても、短い時間スケールでは錯形成していないG4は存在すると考えられる。そのため、G4のモル分率が小さい程G4一分子当たりのLi⁺イオンの数が増加するため、自由分子としての性質を示すG4の数が単調減少し、熱重量減少しにくくなったと考えられる。以上の結果から、G4-LiTFSA錯体は、現在リチウムイオン電池で広く使用されているカーボネート系電解液と比較して、高温での安定性に優れることを確認した。

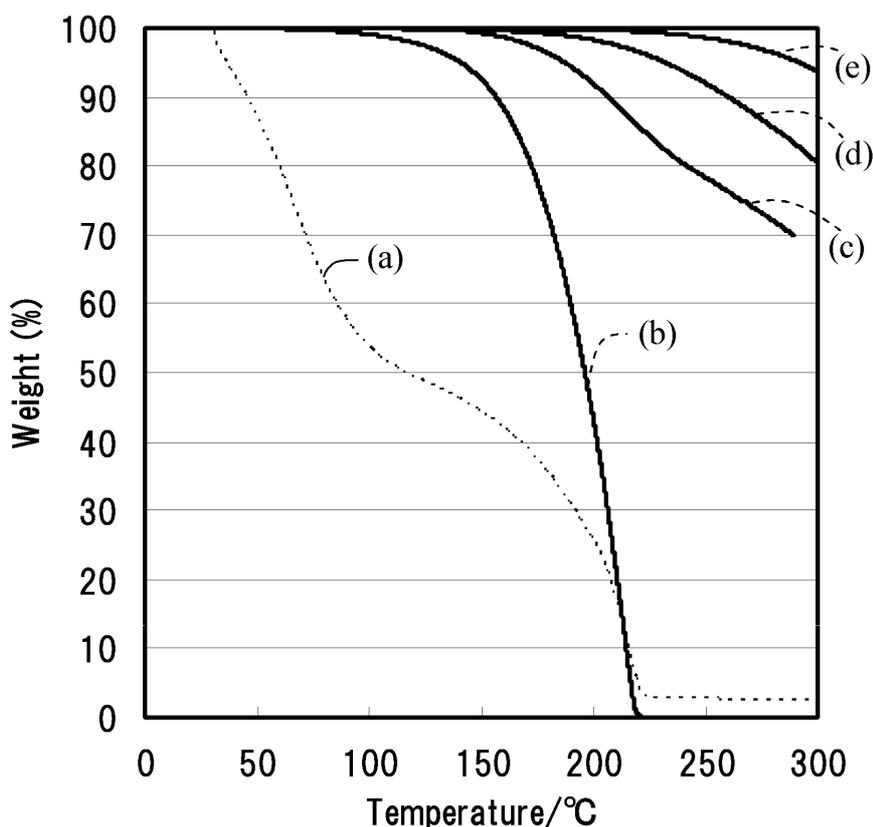


図4-7 カーボネート系電解液及び[G4][LiTFSA]錯体の熱重量分析結果

(a) 1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC、(b) G4、(c) G4-LiTFSA錯体 (G4 : 60 mol%)、(d) [Li(G4)][TFSA] (G4-LiTFSA等モル錯体 (G4 : 50 mol%))、(e) G4-LiTFSA錯体 (G4 : 40 mol%)

4.3.2 LiCoO₂/Li電池の評価

LiCoO₂/Li電池の初期特性の評価

[Li(G4)][TFSA]電解液中でのLiCoO₂の電気化学特性を調べるため、正極にLiCoO₂、負極に金属リチウムを用いたLiCoO₂/Li電池を用いてその充放電特性を調べた。G4のモル分率が40–60 mol%であるG4–LiTFSA錯体電解液を用い、充放電電流を0.05 CmAのレートにしたときの初回充放電特性(初回充放電容量、初回クーロン効率)を図4-8に示す。初回クーロン効率はG4の割合にほとんど依存していない、つまりLi⁺イオンの挿入・脱離に対する可逆性が変化しないことが分かった。一方、充放電容量はG4の割合に依存し、G4が多くなる程、初回充電容量及び初回放電容量が高くなる傾向が見られる。クーロン効率がほぼ一定であることから、今回試験を行った0.05 CmAという低レートにおける放電特性は電解液の粘度やイオン伝導率の影響をほとんど受けないのに対して、充電特性は高粘度及び低イオン伝導率になるほど低下することが分かった。

G4はエーテル酸素を有するため約4 V (vs. Li/Li⁺) で酸化分解するが、Li⁺イオンが配位することで、エーテル酸素上の不対電子が安定化され、4 V以上でも安定に存在できることが、リニアースweepボルタモグラムの測定結果で確認されている[9]。G4のモル分率が50 mol%を超えると、錯体を形成していないフリーなG4の存在割合が多くなり、このような場合、G4は電気化学的に酸化され易いと考えられる。しかしながら、等モル錯体である[Li(G4)][TFSA]と比較し、G4のモル分率が50 mol%を超えても不可逆容量の増加は確認されなかった。これは、[Li(G4)]⁺のカチオンにおけるG4の交換反応が早く、G4が過剰に存在していても完全にフリーなG4としては存在しておらず、常に動的平衡状態にあると考えられる。その結果、G4が過剰に存在していても酸化分解しにくくなると考えられる。

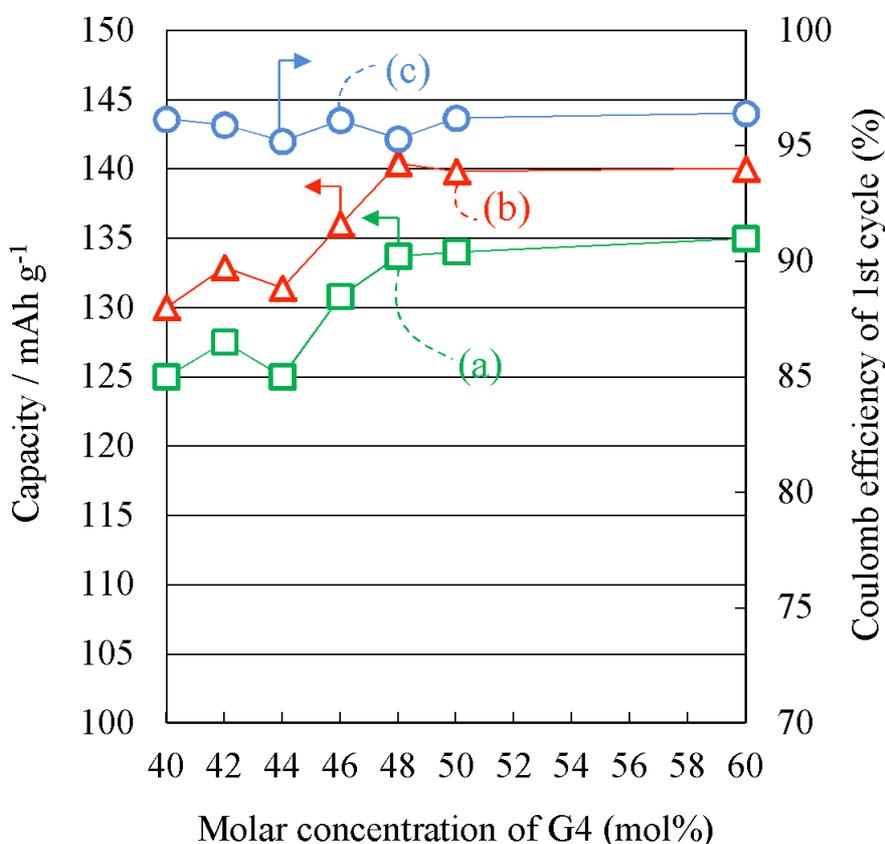


図4-8 G4のモル分率が異なるG4–LiTFSA錯体を電解液を用いたLiCoO₂/Li電池の初回電池特性 (a) 初回放電容量、(b) 初回充電容量、(c) 初回充放電効率

放電レート特性を測定した結果を図4-9に示す。G4の割合が60 mol%及び50 mol%であるG4-LiTFSA錯体において、0.1C mAという低い放電レートでは通常のカーボネート系電解液と同等の容量である130 mAh/gを示した。しかしながら、放電レートを上げるといずれの混合比率においても放電容量は低下した。例えば、[Li(G4)][LiTFSA]を用いたときの1 CmAの放電レートにおける放電容量は、カーボネート系電解液の放電容量の約75%であった。G4の割合が多くなる程、放電レートを上げた際の容量低下が大きい。これは、G4の割合が多くなる程、電解液の粘度が高くなり、イオン伝導率が低くなること、つまり電解液中でのイオン伝導過程が律速となっていると考えられ、これは[Li(G4)][TFSA]の限界電流密度の測定結果からも支持される[22]。

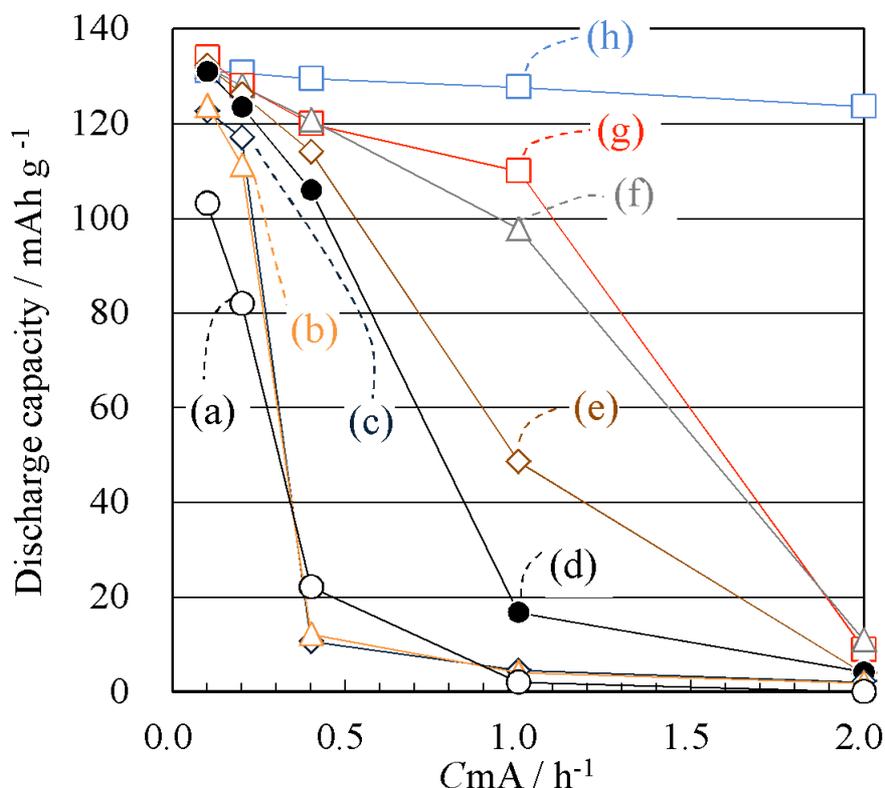


図4-9 G4のモル分率が異なるG4-LiTFSA錯体、1M LiPF₆ EC/DEC/DMC、及び1M LiPF₆ EMIm-TFSAを電解液に用いたLiCoO₂/Li電池の放電レート特性
 (a) G4のモル分率が40 mol%、(b) 42 mol%、(c) 44 mol%、(d) 46 mol%、(e) 48 mol%、(f) 50 mol%、(g) 60 mol%のG4-LiTFSA錯体、(h) 1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC (1/1/1 体積比) +VC 1 %

4.3.3 黒鉛/Li電池の評価

黒鉛/Li電池の初期特性の評価

[Li(G4)][TFSA]電解液中での黒鉛負極の電気化学特性を調べるため、黒鉛/Li電池を用いてその充放電特性を調べた。黒鉛/Li電池の初回電池特性を表4-6に、初回充放電曲線を図4-10に示す。[Li(G4)][TFSA]を用いると、初回充電容量が小さく、また、クーロン効率も低い。そのため、[Li(G4)][TFSA]電解液中において、黒鉛負極は可逆的にLi⁺イオンの挿入・脱離が進行しにくいことが分かった。[Li(G4)][TFSA]電解液中で、黒鉛負極の充電容量が小さい理由として、黒鉛負極表面上での[Li(G4)][TFSA]の分解が考えられ、カーボネート系電解液と比較して、初回充電曲線において0.1-0.8 Vにおける充電容量が多いことから示唆される。一方、[Li(G4)][TFSA]電解液中での金属Liの溶解・析出は可逆的に進行することが報告されており[23]、低電位で[Li(G4)][TFSA]が電気化学的に不安定であるとは考えにくい。一般的に、黒鉛負極表面は電気化学的に極めて活性であることが知られているため[24]、黒鉛負極上では電解液は分解しやすいと考えられる。このような現象は、FSA系イオン液体を除く多くのイオン液体について報告されている[23、25、26]。もしくは、[Li(G4)][TFSA]電解液は高粘度であるためにiRドロップが大きいためcut-off電圧に到達するのが早くなり、十分に充電できていない可能性が考えられる。

[Li(G4)][TFSA]が黒鉛負極に対して可逆的に作動しない理由を詳細に調べるため、まずは各素過程での抵抗、及び電極/電解液界面での電荷移動における活性化エネルギーを測定した。

表4-6 カーボネート系電解液及び[Li(G4)][TFSA]を用いた黒鉛/Li電池の初回充放電特性 (充放電レート：0.05 CmA)

Electrolyte	1 M LiPF ₆ EC/DEC/DMC	[Li(G4)][TFSA]
Charge capacity at 1st cycle /mAh · g ⁻¹	405.6	371.0
Discharge capacity at 1st cycle /mAh · g ⁻¹	361.0	197.4
Coulomb efficiency (%)	89.0	53.2

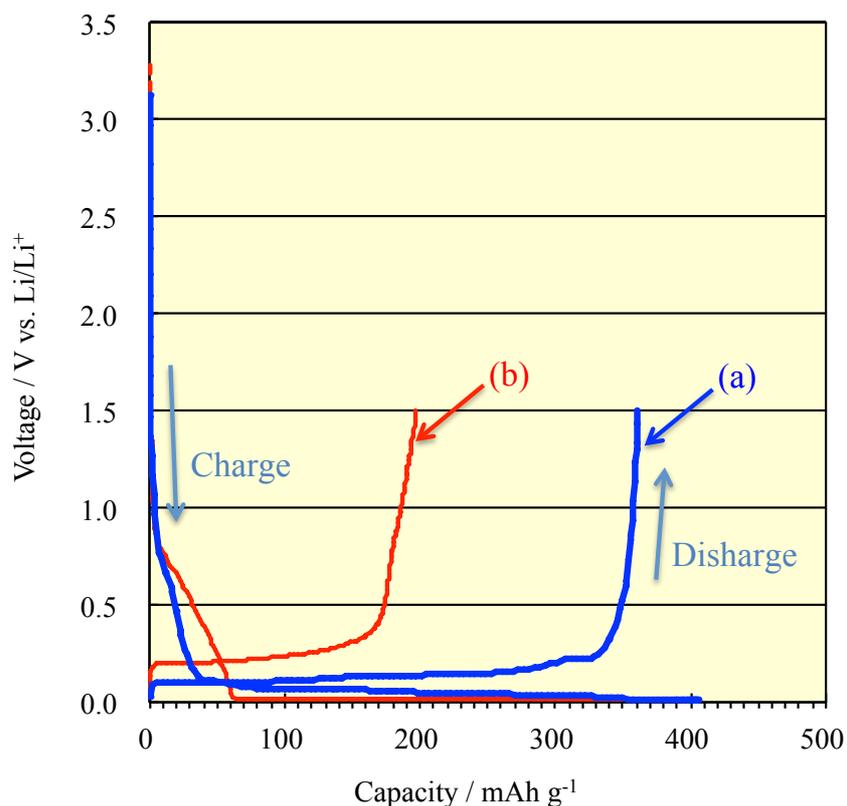


図4-10 (a) 1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC、(b) [Li(G4)][TFSA]を用いた黒鉛-Li電池の初回充放電曲線 (黒鉛にLi⁺が挿入される電位走査を充電、Li⁺が脱離する電位走査を放電と表記)

交流インピーダンス法による素過程の抵抗測定

[Li(G4)][TFSA]、カーボネート系電解液、及び1 M LiPF₆ EMIm-TFSAの3種類の電解液を用い、対極、作用極に黒鉛電極、参照極に金属Liを用いた3極式セルの充電時における交流インピーダンス法でナイキストプロットを測定し、各抵抗を算出した。カーボネート系、[Li(G4)][TFSA]、及びLiPF₆ EMIm-TFSAを電解液に用い、開回路電圧 (OCP) 及び0.02 Vまで初回充電したときのナイキストプロットを図4-11、4-12、4-13に示す。

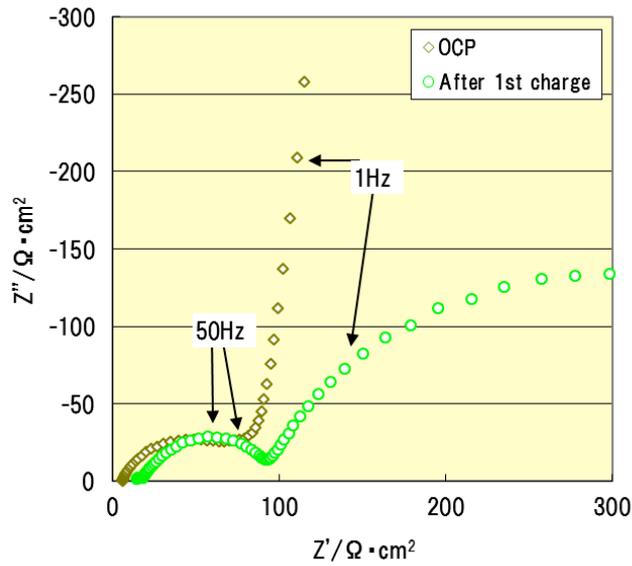


図4-11 1 M LiPF₆ EC/DEC/DMCを電解液に用いた3極式セルの開回路電圧 (OCP) 及び0.02 Vまで初回充電したときのナイキストプロット

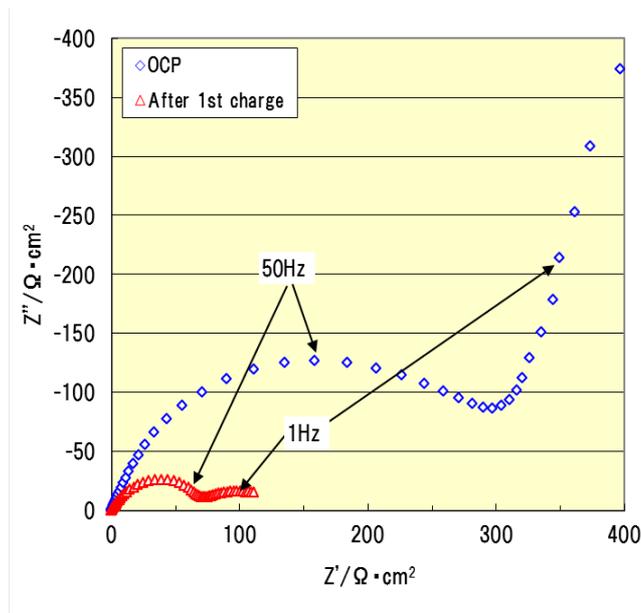


図4-12 [Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた3極式セルの開回路電圧 (OCP) 及び0.02 Vまで初回充電したときのナイキストプロット

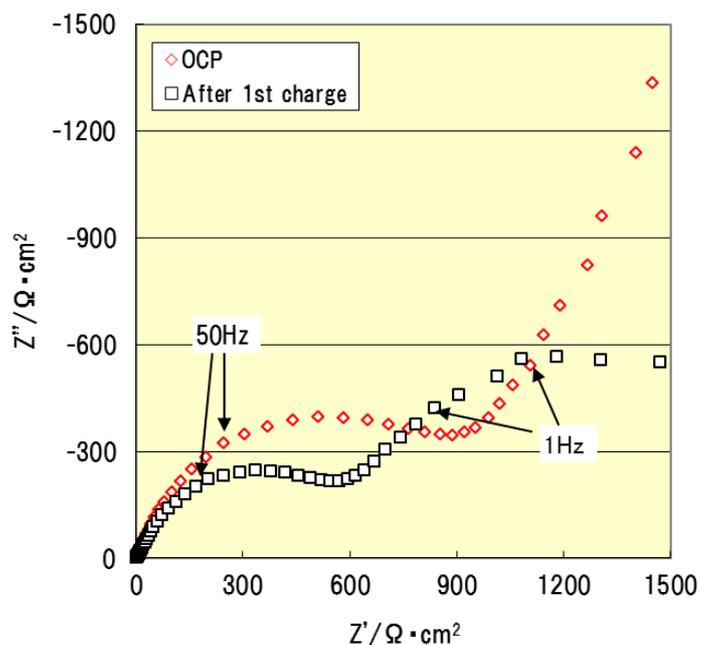


図4-13 1 M LiPF₆ EMIm-TFSAを電解液に用いた3極式セルの開回路電圧 (OCP) 及び0.02 Vまで初回充電したときのナイキストプロット

初回充電時においては、いずれの電解液においても半円の円弧が二つ確認され、高周波数側が表面の被膜 (SEI) 抵抗に帰属され、低周波数側が電極と電解液との界面における電荷 (イオン) 移動抵抗に帰属されている[27,28]。

素過程の簡易的なモデルを図4-14に示す。このモデルにおける電解液中でのイオン伝導抵抗 (バルク抵抗) R_b 、SEI被膜中のイオン移動抵抗 (被膜抵抗) R_{SEI} 、及び電極/電解液界面での電荷移動抵抗 R_{CT} を算出した結果を表4-7に示す。

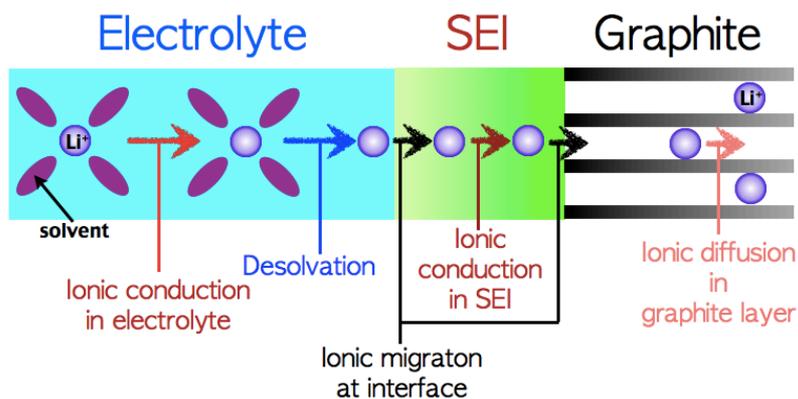


図4-14 各素過程の簡易モデル図

表4-7 種々の電解液を用いた黒鉛電極の0.02 V充電時におけるバルク抵抗 R_b 、被膜抵抗 R_{SEI} 、及び脱溶媒和過程での活性化エネルギー

Electrolyte	Condition	Resistance / $\Omega \cdot \text{cm}^2$				Activation energy / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
		R_b	R_{SEI}	R_{CT}	$R_b + R_{SEI} + R_{CT}$	
1M LiPF ₆ EC/DEC/DMC+VC	A	0.9	65	50	116	68.7
[Li(G4)][TFSA]	A	14.0	80	400	494	66.3
[Li(G4)][TFSA]	B	5.6	90	50	146	66.0
1M LiPF ₆ [EMIm][TFSA]	A	2.4	600	1200	1802	88.3
1M LiPF ₆ [EMIm][TFSA]	C	1.4	600	200	801	81.8

条件A：通常の場合

条件B：1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC+VC電解液を用いて1サイクル充放電後、電解液を[Li(G4)][TFSA]に入れ替えて、充電した場合

条件C：1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC+VC電解液を用いて1サイクル充放電後、電解液を1 M LiPF₆ [EMIm][TFSA]に入れ替えて、充電した場合

正常に充放電できるカーボネート系電解液の場合、 R_b 、 R_{SEI} 、 R_{CT} はそれぞれ、0.9、65、50 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であった。一方、 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ を用いた場合、 R_b 、 R_{SEI} 、 R_{CT} はそれぞれ、14、80、400 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、カーボネート系電解液と比較して、特に R_b 、 R_{CT} の抵抗が高いことが分かる。また、 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ を用いた場合、 R_b は充電前には6.5 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、充電過程において抵抗が約2.3倍高くなった。そのため、充電過程において電解液が分解し、電解液中の Li^+ イオンの移動を分解物が阻害した、又は Li 塩の分解の為に Li^+ イオン濃度が大きく低下した可能性が考えられる。イオン液体である LiPF_6 EMIm-TFSAを用いた場合 R_b 、 R_{SEI} 、 R_{CT} は、それぞれ、2.4、600、1200 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ であり、 R_b 、 R_{SEI} 、 R_{CT} の全抵抗が大きかった。

これらの抵抗成分のうち、 R_{SEI} の大きさが電池特性に与える影響を調べるため、あらかじめカーボネート系電解液で充放電することで、安定なSEIを形成した後、電解液を入れ替えた場合の抵抗変化及び電池特性について調べた。

黒鉛負極上における被膜形成の効果

初めから電解液として $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ 及び1 M LiPF_6 EMIm-TFSAを用いた場合と、初めに1 M LiPF_6 EC/DEC/DMC+VCを用いて1サイクル充放電を行った後、電解液をそれぞれ $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ 及び1 M LiPF_6 EMIm-TFSAに入れ替えた場合の、充電状態におけるナイキストプロットを図4-15、4-16に示す。

$[\text{G4}][\text{LiTFSA}]$ 又は1 M LiPF_6 EMIm-TFSAをそのまま電解液を用いた場合 (図4-15 (a)、4-16 (a))は、どちらにおいても二つの半円が観察されるのに対し、初めにカーボネート系電解液で充放電した後に電解液を入れ替えた場合 (図4-15 (b)、4-16 (b)) は、半円はひとつしか観察されなかった。観察された半円は、周波数から被膜抵抗による円弧と推察され、低周波数側に観察されるはずの電荷移動抵抗は、半円が歪んでいるためにきちんと観察されなかったと考えられる。それぞれの半円の大きさをフィッティングによって求めた結果が表4-7における条件B及びCである。

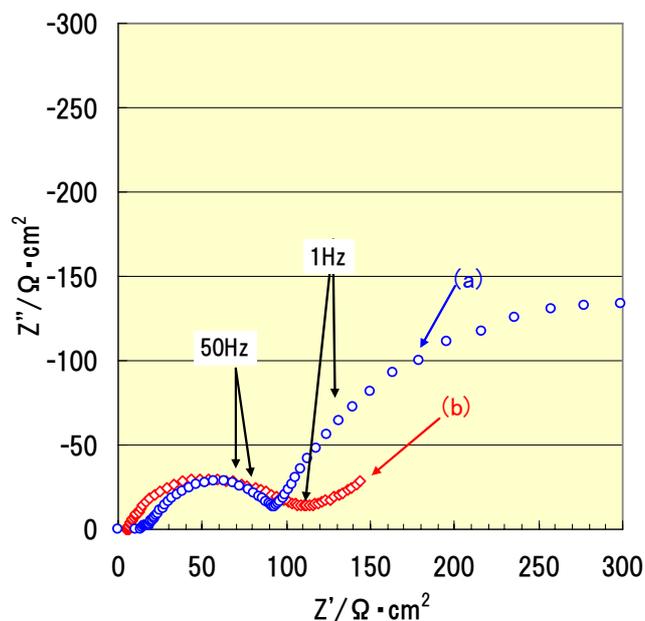


図4-15 種々の電解液を用いた3極式セルの0.02 V充電時のナイキストプロット

(a) $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ を電解液として用いた場合、(b) 初めに1 M LiPF_6 EC/DEC/DMC+VC電解液で1サイクル充放電してから、 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ に電解液を入れ替えた場合

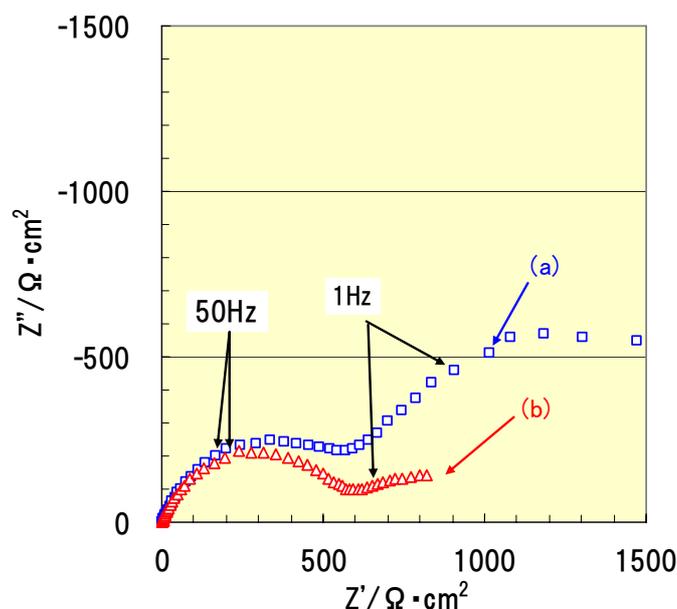


図4-16 種々の電解液を用いた3極式セルの0.02 V充電時のナイキストプロット

(a) 1 M LiPF₆ EMIm-TFSAを電解液として用いた場合、(b) 初めに1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC +VC電解液で1サイクル充放電してから、1 M LiPF₆ EMIm-TFSAに電解液を入れ替えた場合

カーボネート系電解液を用いて充放電した後、[Li(G4)][TFSA]に変えた場合、 R_{SEI} はほとんど変化しなかったが、 R_b 及び R_{CT} が減少した。 R_{SEI} がほとんど変化しなかったのは、そのまま[Li(G4)][TFSA]を用いた場合の R_{SEI} がカーボネート系電解液の場合とあまり相違ないためと考えられる。 R_b が $14.0 \Omega \cdot \text{cm}^2$ から $5.6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ へ低下したのは、カーボネート系電解液で充放電して形成された被膜 (SEI) の質が良好、例えば負極表面に均一に緻密な被膜ができているために、[Li(G4)][TFSA]に電解液を入れ替えてから充電しても、[Li(G4)][TFSA]の分解が抑制されたためと考えられる。実際に、[Li(G4)][TFSA]を初めから電解液として用いた開回路状態での R_b 、 $6.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ に近い値であった。また、良質な被膜が形成されることで、 R_{CT} も低減できることが分かった。これは、被膜の組成や形態などが変化することによって、 Li^+ イオンの出入りするサイトの数や出入りし易さが関係していると考えられる。

それに対して、カーボネート系電解液を用いて充放電した後、1 M LiPF₆ EMIm-TFSAに入れ替えた場合、 R_{SEI} がカーボネート系電解液の場合と比較して大きな値のままであった。これと同様の結果は既に報告されている[29]。そのため、良質な被膜ができていても、EMIm-TFSAが電気化学的に不安定であり、充電過程においてEMIm-TFSAが分解した可能性が考えられる。しかしながら、電解液を1 M LiPF₆ EMIm-TFSAに入れ替えた直後の状態のナイキストプロット (図4-17(a))を見ると、この時点で高周波数側の円弧の直径が大きく観察されている。電解液を入れ替えてから充電していないため、高周波数側の半円の増大は被膜抵抗 (R_{SEI}) 以外の別の因子、例えばEMIm、TFSAの存在により Li^+ イオンの溶媒和状態が変化した、などが影響したためと考えられる。 R_b 及び R_{CT} に関しては、[Li(G4)][TFSA]の場合と同様に減少した。 R_b の減少は、良質な被膜の形成によりイオン液体の分解が抑制されたためと考えられる。 R_{CT} の低下については、[Li(G4)][TFSA]の場合と同様、被膜の組成や形態などの変化が Li^+ イオンの出入りするサイトの数などに影響したと考えられる。

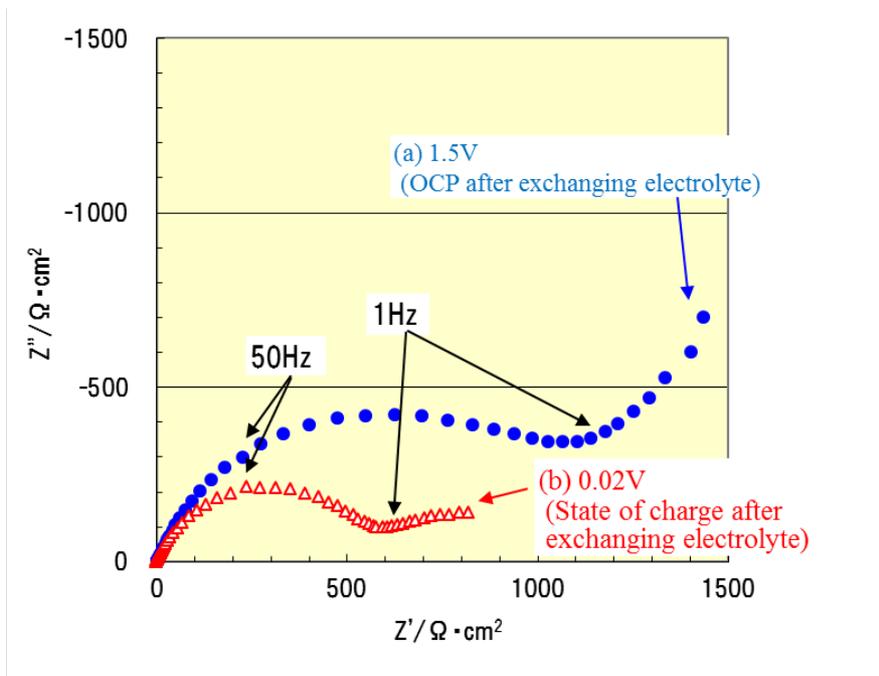


図4-17 種々の電解液を用いた3極式セルの開回路電圧及び0.02 V充電時のナイキストプロット
 (a) カーボネート系電解液で1サイクル充電後、電解液を1 M LiPF₆ EMIm-TFSAに入れ替えた状態、(b) (a) の後、0.02 Vまで充電した状態

以上の結果から、負極表面にあらかじめカーボネート系電解液で被膜形成させることで、バルク抵抗及び界面電荷移動抵抗を低減できることが分かった。そこで、カーボネート系電解液で被膜形成させた電極を用いて、種々の電解液を用いた電池を評価した。初回充放電曲線を図4-18、4-19、4-20に示す。また、それぞれの電池特性を表4-8に示す。

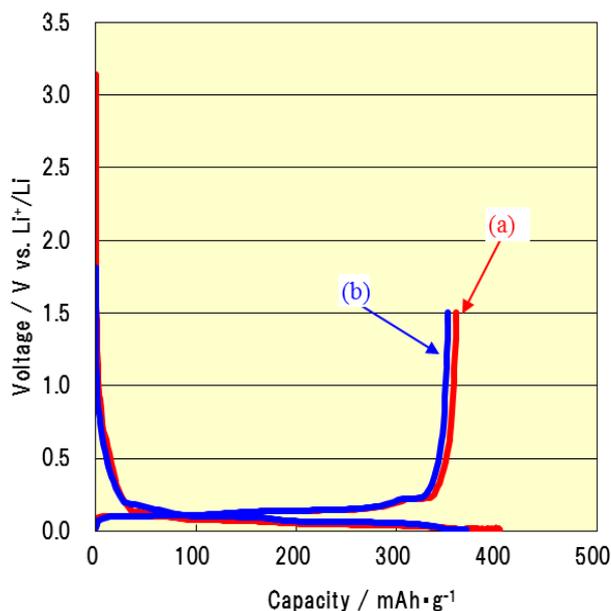


図4-18 (a) カーボネート系電解液を用いた時の1サイクル目の充放電曲線
 (b) カーボネート系電解液で1サイクル充放電後、新しいカーボネート系電解液へ入れ替えた後の充放電曲線

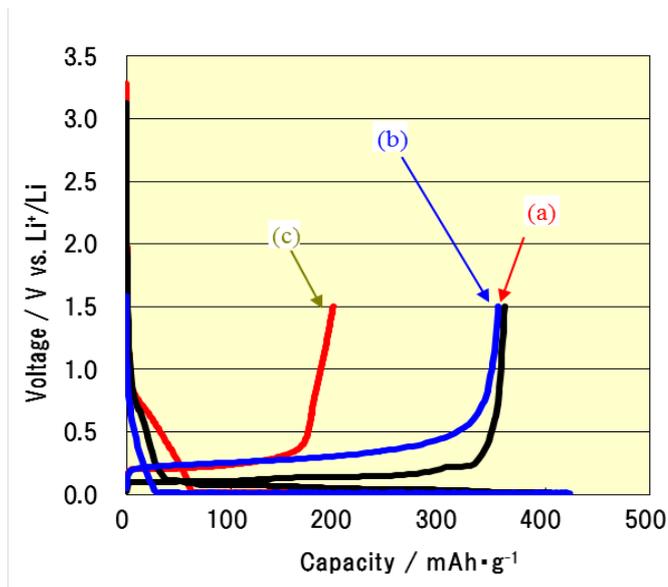


図4-19 (a) カーボネート系電解液を用いた時の1サイクル目の充放電曲線
 (b) カーボネート系電解液で1サイクル充放電後、[Li(G4)][TFSA]へ入れ替えた後の充放電曲線
 (c) 初めから[Li(G4)][TFSA]を用いた時の1サイクル目の充放電曲線

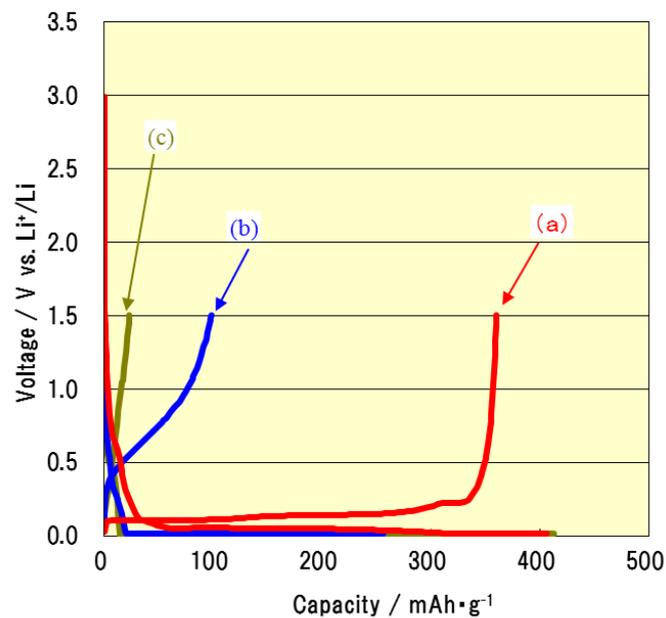


図4-20 (a) カーボネート系電解液を用いた時の1サイクル目の充放電曲線
 (b) カーボネート系電解液で1サイクル充放電後、1 M LiPF₆ EMIm-TFSAへ入れ替えた後の充放電曲線
 (c) 初めから1 M LiPF₆ EMIm-TFSAを用いた時の1サイクル目の充放電曲線

表4-8 1サイクル充放電後に電解液を入れ替えたときの充電容量及び放電容量
(カーボネート系電解液：1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC+VC、電流値：0.05 CmA)

Electrolyte at 1st cycle	Electrolyte at 2nd cycle	Capacity at 1st cycle / mAh · g ⁻¹		Capacity at 2nd cycle / mAh · g ⁻¹	
		Discharge	Irreversible	Discharge	Irreversible
Carbonate	Carbonate	360	33	360	18
Glyme	Glyme	197	179	190	25
Carbonate	Glyme	359	33	347	67
Ionic liquid	Ionic liquid	23	389	2	30
Carbonate	Ionic liquid	359	35	98	158

Carbonate: 1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC+VC; Glyme: [Li(G4)][TFSA]

Ionic liquid: 1 M LiPF₆ EMIm-TFSA

カーボネート系電解液で被膜形成後、再びカーボネート系電解液に入れ替えた場合、1サイクル目とほぼ同等の容量 (360 mAh/g) が得られることを確認した。但し、既に負極に被膜が形成されているにも関わらず、約18 mAh/gの不可逆容量が観察されたが、これは対極として使用した金属Liも新しく交換しているため、金属Li側の被膜形成に使用されたと考えられる。[G4][LiTFSA]に入れ替えた場合、放電容量は347 mAh/gと高い値を示し、被膜抵抗R_{SEI}を下げれば低レートにおいて十分な性能を示すことが分かった。しかしながら、不可逆容量が67 mAh/gと大きく、金属Li側の被膜形成に利用された不可逆容量を差し引いた約50 mAh/gが黒鉛負極側で消費されたことが示唆された。そのため、良好な被膜が形成しているにも関わらず、一部の[G4][LiTFSA]が分解している可能性が考えられる。また、表4-8は0.05 CmAという小さいレートで充放電した結果であるが、放電レートのみを1.0 CmAに上げたところ、放電容量は約10分の1の30 mAh/gにまで低下した。イオン液体を用いた1 M LiPF₆ EMIm-TFSAの場合、不可逆容量が158 mAh/gと大きく、また放電容量も小さかった。EMIm-TFSAを用いた場合に十分な電池特性を示さないのは、被膜抵抗以外の要因も大きく影響しているためであることが示唆された。

脱溶媒和過程における活性化エネルギーの算出

次に、充放電特性に影響を与える抵抗以外の因子として、脱溶媒和過程での活性化エネルギーを調べた。各電解液を用いた黒鉛/Li電池について、0.02 Vまで充電したときの界面での電荷移動抵抗の温度依存性を測定した。アレニウスプロットを図4-21に示す。

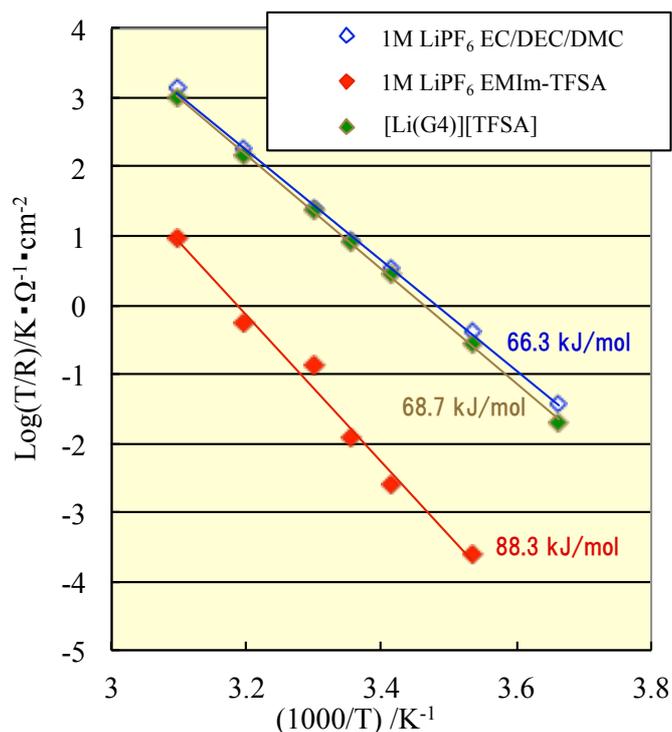


図4-21 種々の電解液を用いた黒鉛及びLiからなる電池のアレニウスプロット (電池電位：0.02 V vs. Li/Li⁺)

それぞれの電解液を用いたときの界面イオン移動反応における活性化エネルギーを算出した結果を表4-7に示す。LiPF₆ EC/DEC/DMC、[Li(G4)][TFSA]、LiPF₆ EMIm-TFSAを用いたときの活性化エネルギーはそれぞれ68.7、66.3、88.3 kJ/molであった。高配向性黒鉛 (HOPG) を活物質に用い、1 M LiClO₄ EC/DMC (1/1 体積比) を電解液に用いたときには、活性化エネルギーは58 kJ/molであることが報告されており[28,32]、本研究で得られた値、68.7 kJ/molの値と一致しない。今回、1 M LiPF₆ EC/DEC/DMCにおいて文献値よりも高い値を示したのは、本検討では導電助材やバインダーを含むコンポジット電極を用いたためと考えられる。

[Li(G4)][TFSA]を用いた場合の活性化エネルギーはカーボネート系電解液と同等であった。カーボネート系電解液の場合、Li⁺イオンには溶媒分子が数個配位しているが、最後の溶媒分子 (エチレンカーボネート) が外れるときのエネルギーが活性化エネルギーに最も影響を与えているとされている[30]。[Li(G4)][TFSA]における活性化エネルギーは、Li⁺イオンに配位しているG4分子が外れるときのエネルギーを反映しているとする、G4分子とエチレンカーボネートがそれぞれLi⁺イオンから外れる際のエネルギーはほとんど変わらないことが分かった。

LiPF₆ EMIm-TFSAの場合、活性化エネルギーは88.3 kJ/molであり、カーボネート系電解液と比べて大きい値であった。このような大きな活性化障壁を示した原因として、(1) TFSAが多く存在しているためLi⁺イオンは[Li(TFSA)₂]⁺の状態が存在しており[31]、Li⁺イオンに対して2つのTFSAアニオンが配位しているため、そのクーロン相互作用が原因で脱溶媒和しにくい、(2) 被膜の質が悪く脱溶媒和過程に悪影響を及ぼしている、(3) Li⁺イオンではなく、EMImカチオンの脱溶媒和過程が影響を及ぼしており、この活性化エネルギーが大きい、などが挙げられる。(2)に関して、先程の検討と同様、カーボネート系電解液で充放電することで被膜形成させた後、電解液を入れ替えて電荷移動抵抗の温度依存性を測定し、アレニウスプロットから脱溶媒和過程での活性化エネルギーを算出した結果を表4-7 (条件C) に示す。カーボネート系電解液で被膜形成した場合、81.8

kJ/molと低下したものの、カーボネート系電解液と比較すると高い値のままであった。

各素過程における抵抗と電池特性の関係を表4-9にまとめた。[Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた場合、カーボネート系電解液で負極に良好な被膜を形成させることで、界面電荷移動抵抗 (R_{CT}) が低下し、それに伴い低レート時における放電特性が改善したと考えられる。しかしながら、高レート時には放電特性が著しく悪く、これは電解液バルクでのイオン移動抵抗が高いことが原因と考えられ、高レート放電時には電解液バルク内でのイオン移動が律速になっていることが示唆された。EMIm-TFSAのイオン液体を用いた系では、良好な被膜が形成されている状態においても、被膜抵抗と同程度の周波数応答性を示す何らかの過程が現れ、また、界面電荷移動抵抗が低下するものの依然高いこと、また、脱溶媒和過程に帰属される活性化エネルギーが大きかった。これら複数の要因が低レートでも放電特性が悪いことに影響していると考えられる。

表4-9 各素過程での抵抗、活性化エネルギー、電池特性の比較

(カーボネート系電解液と比較して○：同等、△：劣る、×：大きく劣る)

Electrolyte	1 M LiPF ₆ EC/DEC/DMC +VC	[Li(G4)][TFSA]		1 M LiPF ₆ EMIm-TFSA	
		A	B	A	B
Condition	A	A	B	A	B
Bulk resistance	○	×	×	△	○
SEI resistance	○	○	○	×	×
Interfacial Li ion transfer resistance	○	×	○	×	△
Activation energy for interfacial Li ion transfer process	○	○	○	×	×
Discharge capacity at 0.05 CmA	○	△	○	×	×
Discharge capacity at 1.0 CmA	○	×	×	×	×

A：そのまま電解液を用いた場合

B：初めに1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC+VC電解液を用いて充放電後、電解液を入れ替えた場合

添加剤による被膜形成の効果

ここまでは、カーボネート系電解液で1サイクル充放電を行った後、電解液を入れ替えることで、被膜形成の効果を検討してきた。そこで、次に、電解液に種々の被膜形成剤を添加し、初回サイクルから良好な電池特性を示す試みを行った。

図4-5に本研究で用いた添加剤を示す[33-38]。G4のみ、 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ 、及び添加剤を添加した $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ を電解液に用い、黒鉛負極を作用極に用いたサイクリックボルタンメトリーを測定した。結果を図4-22に示す。配位子であるG4のみの場合 (図4-22 (a))、0.5 V付近にG4の還元分解と推測される不可逆な電流消費が観察された。 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ の場合(図4-23)、電解液の分解と考えられる電流消費は一部観察されるものの、G4のみの場合と比較して不可逆な電流消費量が減少した。ビニレンカーボネート (VC) 又はフルオロエチレンカーボネート (FEC) を0-5 wt%添加した場合 (図4-24、4-25)、電解液の分解と考えられる不可逆な電流消費は減少又は消失することが観察された。また、FECの場合には1.1 V付近にFECの分解と考えられるピークが観察されたのに対して、VCの場合は明確な分解ピークが見られず、VCの分解量が少ないことが示唆された。これらの結果から、VC又はFECを添加することで良好な被膜が形成され、電解液の分解が抑制されることが示唆され、特にFECを用いた場合は電解液である $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ の分解が始まる電位 (約0.5-1 V) よりも高い電位でFECが分解されて電解液の分解が抑制されることが示唆された。また、FBを添加した場合 (図4-26) は、VCやFECを添加した場合と異なり、0.5V付近の還元分解が観察され、電解液である $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ の分解が抑制されていない、又はFBそのものの分解量が多いことが示唆された。VEC及び13PSを5 wt%添加した場合のサイクリックボルタモグラムを図4-27に示す。13PS及びVECの分解と考えられる電流消費が観察され、分解電位はそれぞれ0.8 V、1.25 Vであった。また、VCやFECと同様、 $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ の分解が抑制されることが分かった。

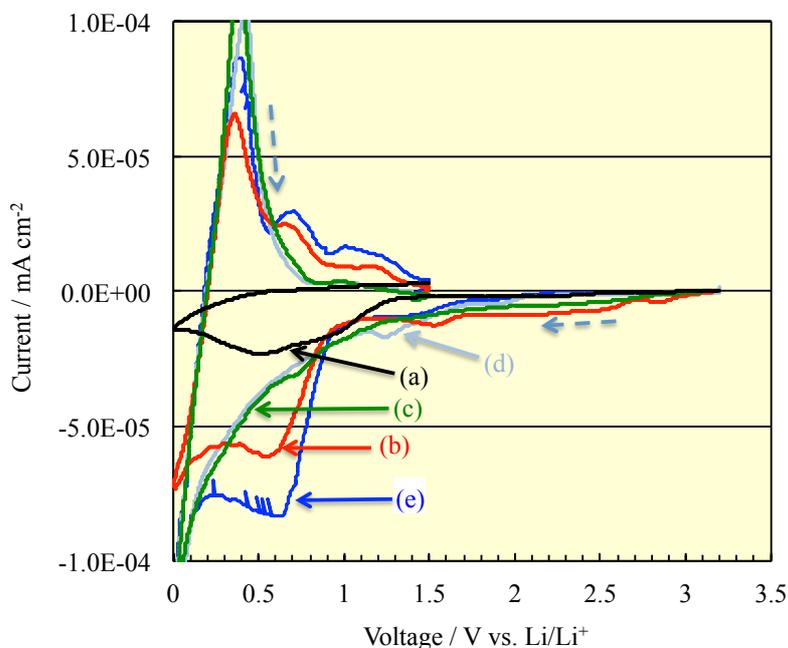


図4-22 サイクリックボルタモグラム (a) G4、(b) $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ 、(c) $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ + VC 5 %、(d) $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ +VEC 5 %、(e) $[\text{Li}(\text{G4})][\text{TFSA}]$ +FB 5 %

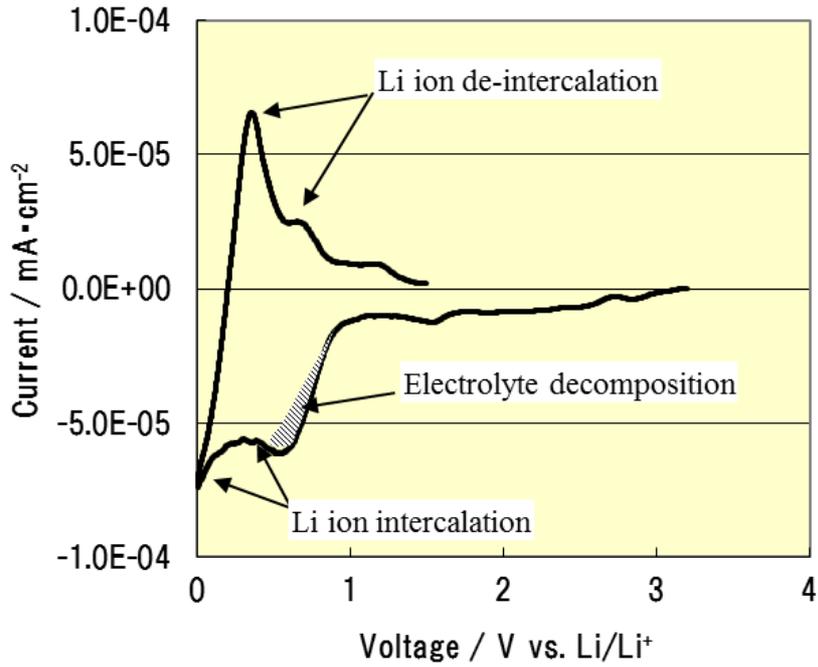


図4-23 [Li(G4)][TFSA] のサイクリックボルタモグラム (初回サイクル)

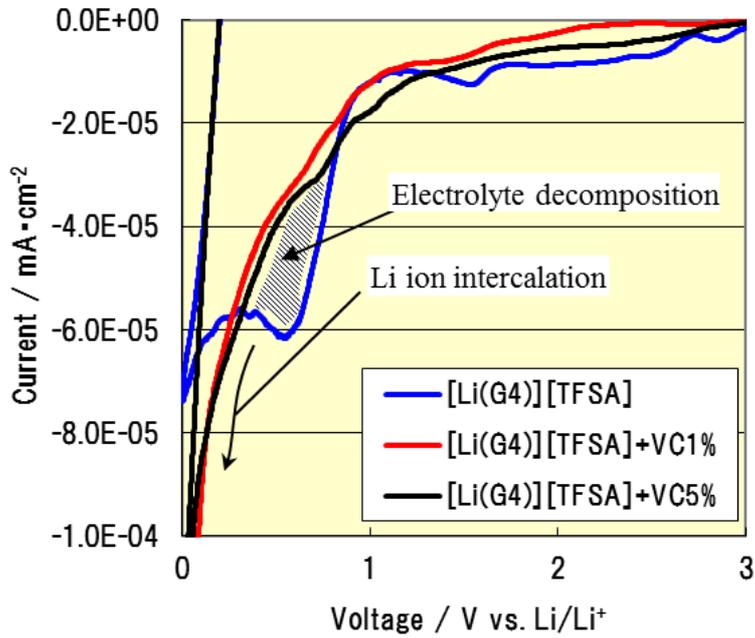


図4-24 VCを0-5 wt%添加した [Li(G4)][TFSA] のサイクリックボルタモグラム (初回サイクル)

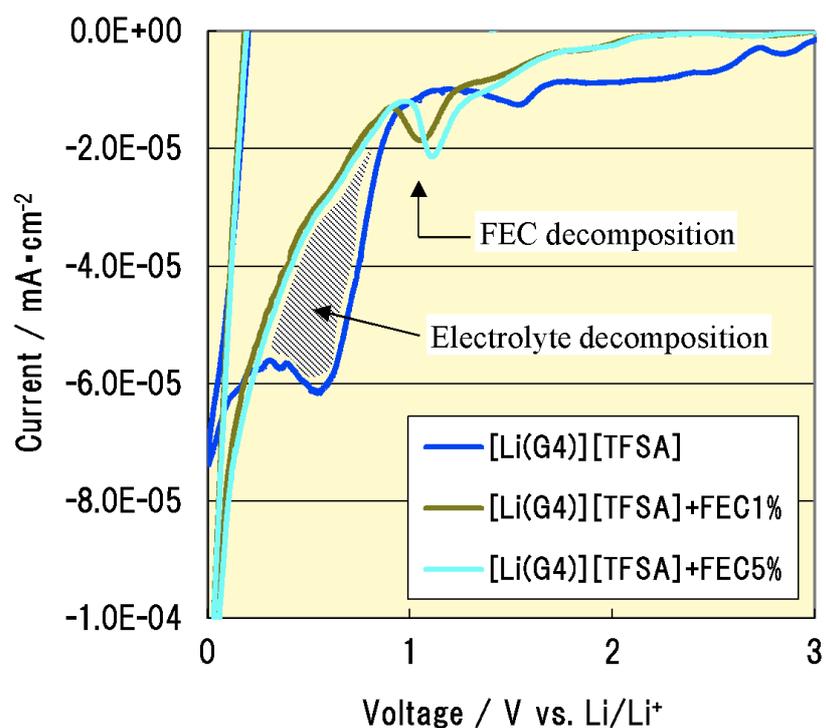


図4-25 FECを0-5 wt%添加した[Li(G4)][TFSA]のサイクリックボルタモグラム (初回サイクル)

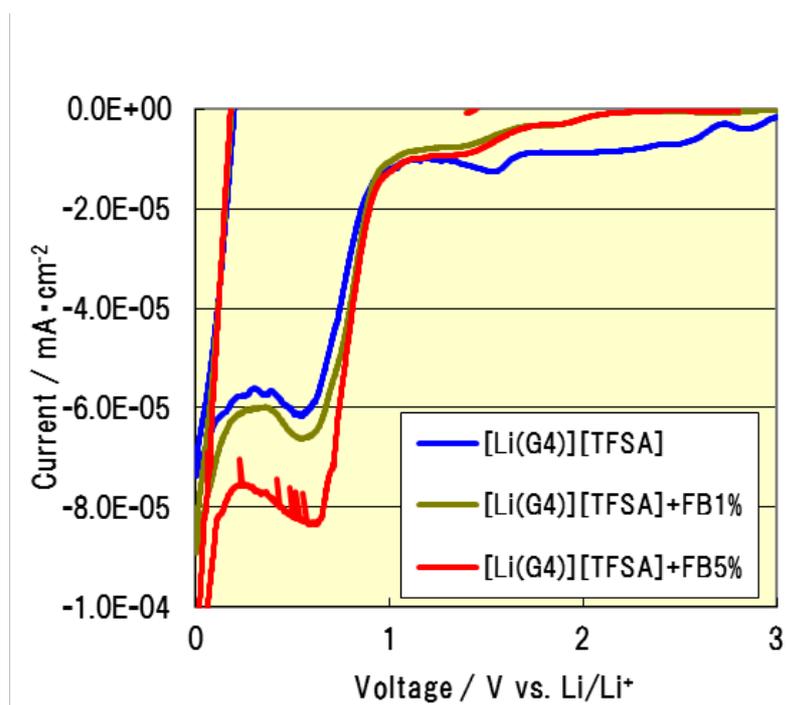


図4-26 FBを0-5 wt%添加した [Li(G4)][TFSA]のサイクリックボルタモグラム (初回サイクル)

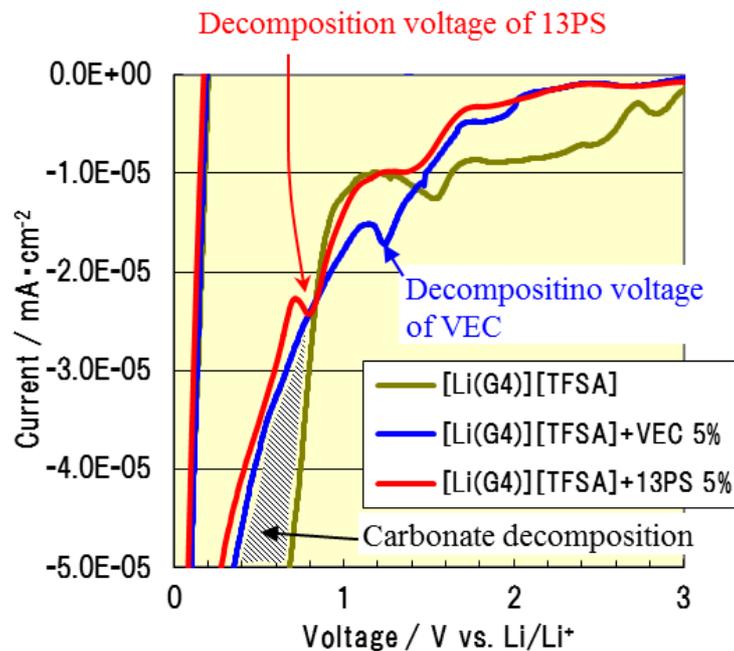


図4-27 VEC又は13PSを5 wt%添加した [Li(G4)][TFSA]のサイクリックボルタモグラム (初回サイクル)

初回の電池特性の結果を表4-10に示す。添加剤を加えていない[Li(G4)][TFSA]の場合、前述したように、初回放電容量が197 mAh/g、初回クーロン効率が53 %とどちらもカーボネート系電解液と比較して低い値であった。しかしながら、VC、FEC及びFBを1 wt%と少量加えた場合、初回放電容量及び初回クーロン効率が向上し、更に5 wt%に添加量を増やすと更に改善した。特にVCを5 wt%加えた場合、初回放電容量が359 mAh/gとカーボネート系電解液とほぼ同等にまで改善した。しかしながら、初回クーロン効率が85 %であり、カーボネート系電解液よりも9 %低い値であった。

それに対してVECや13PSを5 wt%添加した場合には、初回充電容量、初回放電容量、初回クーロン効率すべてにおいてカーボネート系電解液と同等の特性を示し、VECや13PSを用いることで良好な被膜が形成され、[Li(G4)][TFSA]の分解がほとんど抑制されることが分かった。そこで、VCを5wt%添加した[Li(G4)][TFSA]を用い、充電状態における抵抗を測定したところ、カーボネート系電解液で被膜形成した黒鉛電極を用いた場合と同等の抵抗値であることが確認された。添加剤の分解電位とは相関が見られず、添加した被膜形成剤の違いが電池特性の向上をもたらしたと考えられるが、実際に被膜の組成や形態がどのように変化したかは未検討であり、電極表面のSEM観察やXPSによる組成分析が必要である。

表4-10 カーボネート系電解液及び添加剤を含む[Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた黒鉛/Li電池の初回充放電特性

Electrolyte	Additive	Capacity / mAh · g ⁻¹		Coulomb efficiency (%)
		Discharge	Irreversible	
1 M LiPF ₆ EC/DEC/DMC	VC 1 wt%	360	33	91.0
[Li(G4)][TFSA]	0	197	179	53.1
[Li(G4)][TFSA]	VC 1 wt%	280	99	73.8
[Li(G4)][TFSA]	VC 3 wt%	332	81	80.3
[Li(G4)][TFSA]	VC 5 wt%	359	64	84.9
[Li(G4)][TFSA]	VEC 1 wt%	361	42	89.5
[Li(G4)][TFSA]	FEC 1 wt%	329	106	75.6
[Li(G4)][TFSA]	FEC 5 wt%	345	60	85.2
[Li(G4)][TFSA]	FB 1 wt%	329	243	57.5
[Li(G4)][TFSA]	FB 5 wt%	361	82	81.5
[Li(G4)][TFSA]	13PS 5 wt%	364	39	90.3

以上より、適切な添加剤を適量添加した[Li(G4)][TFSA]は良好な初回電池特性を示すことが分かった。そこで、初回電池特性が各添加剤を5 wt%添加した条件において、黒鉛/Li電池の放電レート特性を測定した。結果を図4-28に示す。初回特性で良好であったVECや13PSを添加した場合、無添加の[Li(G4)][TFSA]と比較して、放電レート特性に改善は確認できるものの、カーボネート系電解液と比べると高放電レートでの容量低下が大きいことが分かった。これは、バルクでのイオン移動抵抗が大きいことが原因であるため、被膜形成剤を添加しても効果が小さいと考えられる。

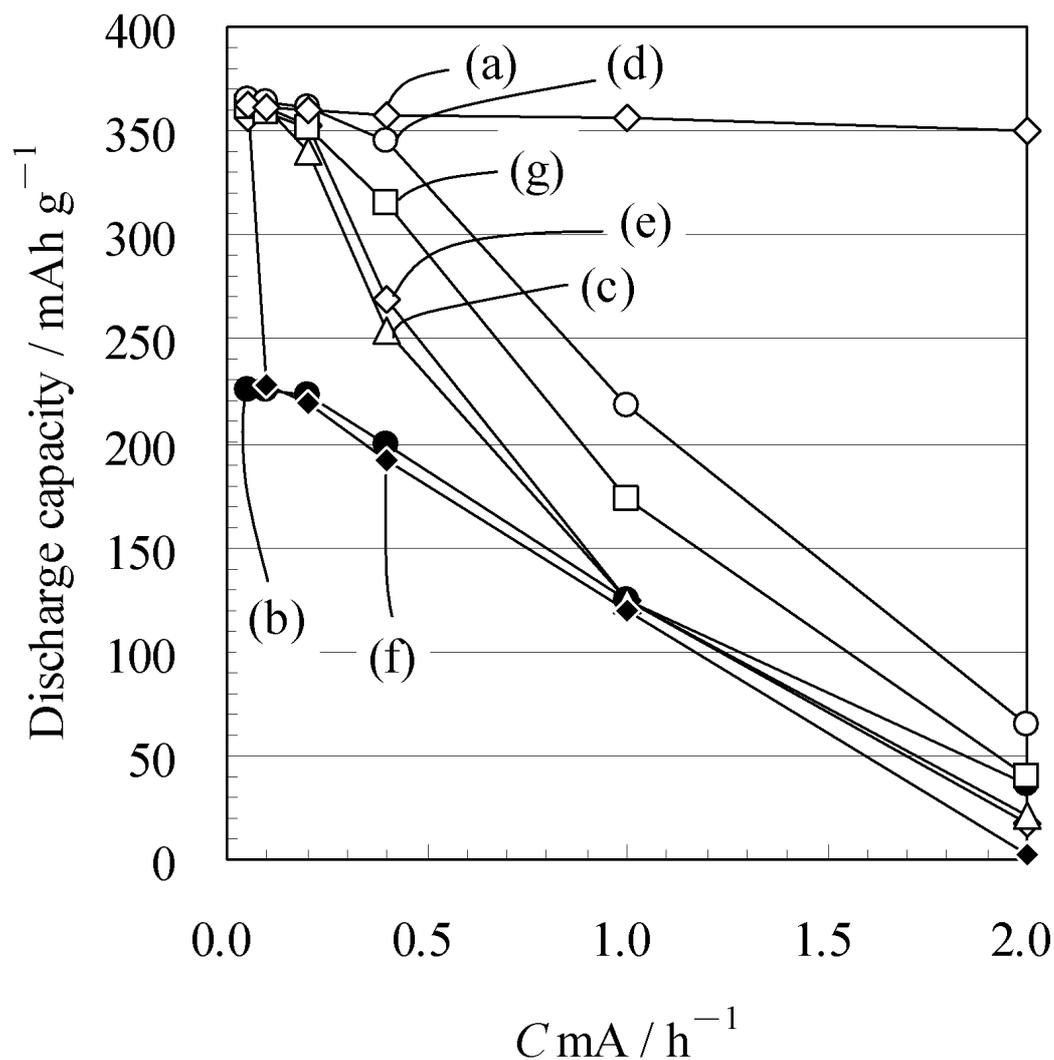


図4-28 種々の添加剤を5 wt%添加した [Li(G4)][TFSA] を電解液に用いた黒鉛/Li電池の放電レート特性

(a) 1M LiPF₆ EC/DEC/DMC+VC 1%、(b) [Li(G4)][TFSA]、(c) [Li(G4)][TFSA]+VC 5%、(d) [Li(G4)][TFSA]+VEC 5%、(e) [Li(G4)][TFSA]+FEC 5%、(f) [Li(G4)][TFSA]+FB 5%、(g) [Li(G4)][TFSA]+13PS 5%.

4.3.4 律速段階となる素過程の考察

以上の結果を踏まえ、各素過程と電池特性との関係について考察する。EMIm-TFASのような一般的なイオン液体を電解質溶媒に用いた場合の、素過程の概略図を図4-29に示す。抵抗の測定及び脱溶媒和過程での活性化エネルギーの測定結果から、被膜 (SEI) 抵抗、電極/電解液界面におけるイオン移動抵抗が大きく、また脱溶媒和過程における活性化エネルギーが大きいことが分かった。また、良好な被膜を形成した電極を用いた場合、被膜抵抗と同程度の周波数応答性を示す過程が出現し、これはイオン液体を構成するカチオン (今回の場合、EMIm) が負極表面に分極することが考えられ、これがLi⁺イオンの移動を阻害している過程と推察した[38,39]。また、良好なSEIが形成された黒鉛負極を用いると、界面でのイオン移動抵抗及び脱溶媒和過程での活性化エネルギーは低減するものの、依然大きな値であった。これら複数の要因が、一般のイオン液体を電解質溶媒に用いた場合に電池特性が低い要因と考えられる。

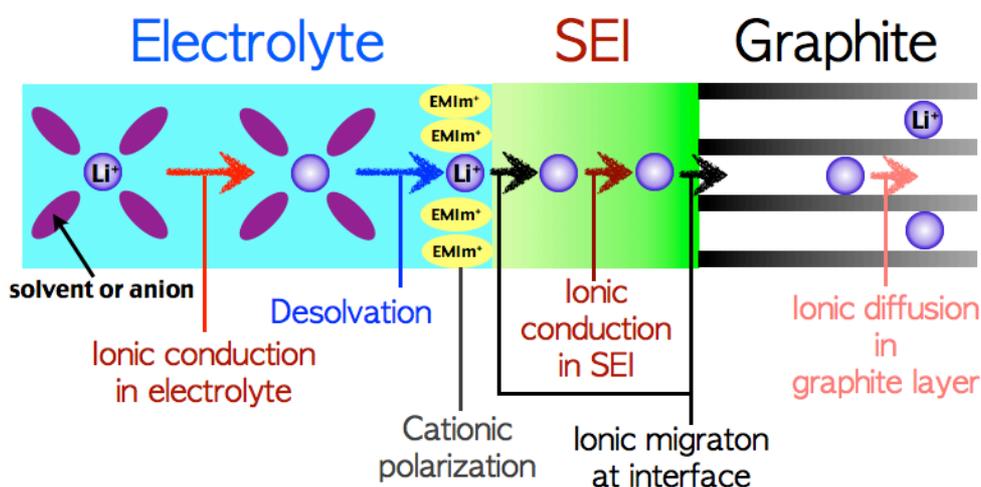


図4-29 EMIm系イオン液体を溶媒に用いた電解液における素過程の概略図

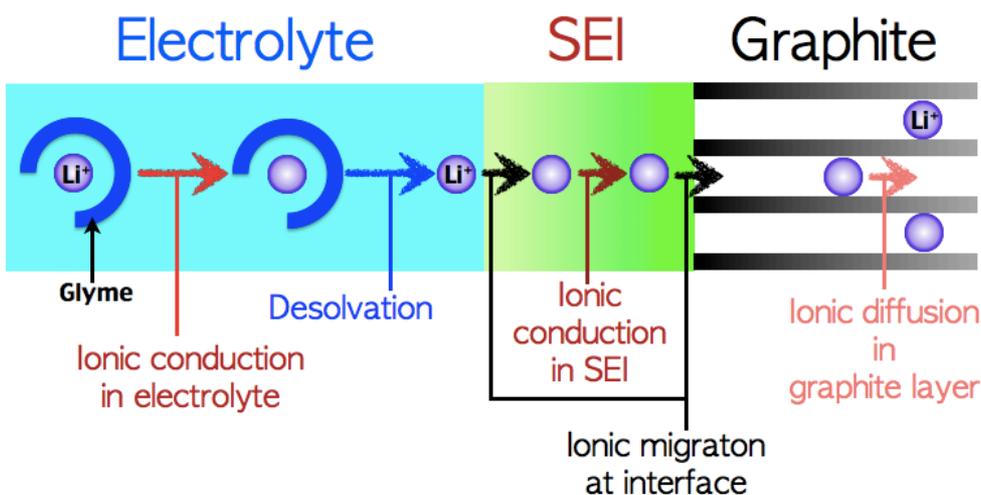


図4-30 [Li(G4)][TFSA]電解液における素過程の概略図

[Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた場合 (図4-30)、電解液中のイオン移動 (バルク) 抵抗及び界面でのイオン移動抵抗が大きいのに対し、被膜抵抗及び脱溶媒和過程での活性化エネルギーはカーボネート系電解液と同等であった。また、良好な被膜を形成した電極を用いた場合、界面でのイオン移動抵抗が低減できることが分かった。それに伴い、低放電レート時にはカーボネート系電解液と同等の放電容量を示し、不可逆容量もカーボネート系電解液の場合と同程度に改善できることが分かった。高レート時には十分な放電容量が得られず、これは電解液中でのイオン移動抵抗が大きく、 Li^+ イオンの電極内への供給が追いつかないことが原因と考えられる [22]。そのため、[Li(G4)][TFSA]をカーボネート系電解液と同等な特性を得るには、電解液中のイオン移動抵抗を低下し、高放電レートにおける特性を改善する必要がある事が分かった。

ここまでは、正極活物質に作動電圧範囲が約3.0–4.2 V (Li/Li^+ 電位基準) と高い LiCoO_2 、負極活物質に作動電圧範囲が0–2.0 Vと低い黒鉛を用いた。そこで、正極活物質に作動電圧範囲が2.5–4.0 Vと低い LiFePO_4 を、負極活物質に作動電圧範囲が1.2–2.5 Vと高い $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いる事で、電解液の分解を正負の両極で抑制することができれば、電池特性が向上する可能性があり、検討した。

4.3.5 正負極活物質の最適化

表4-11にカーボネート系及び [Li(G4)][TFSA]を電解液に用いたLi₄Ti₅O₁₂/Li電池の初回充放電特性を示す。[Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた場合、放電容量、初回クーロン効率はいずれも159 mAh/g、95.4 %とカーボネート系電解液と同等の高い値を示した。添加剤を用いていないにも関わらず、このような高い可逆性が得られたのは、Li₄Ti₅O₁₂へのLi⁺イオンの挿入・脱離が起こる電圧が高い (1.55 V vs. Li/Li⁺) こと、及び1.2 V以上における[Li(G4)][TFSA]の耐還元性に起因していると考えられる[40-42]。

表4-11 種々の電極活物質、電解液を用いたリチウム半電池の初回充放電特性

Electrode-active material	Electrolyte	Discharge capacity / mAh · g ⁻¹	Coulomb efficiency (%)
LiCoO ₂	1M LiPF ₆ EC/DEC/DMC+VC1%	139	96.1
LiCoO ₂	[Li(G4)][TFSA]	134	96.2
LiFePO ₄	1M LiPF ₆ EC/DEC/DMC+VC1%	148	95.9
LiFePO ₄	[Li(G4)][TFSA]	148	96.2
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	1M LiPF ₆ EC/DEC/DMC+VC1%	159	95.6
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	[Li(G4)][TFSA]	159	95.4

Li₄Ti₅O₁₂/Li電池の放電レート特性を図4-31に示す。[Li(G4)][TFSA]を用いた電池は、0.5 CmA以下においてカーボネート系電解液を用いたセルと同等の特性を示したものの、1 CmA以上では急激な容量低下が観察された。これは、[Li(G4)][TFSA]の高粘度、低イオン伝導率によって、電池内部のバルク抵抗 (電解液抵抗) が大きくなったためと考えられる。

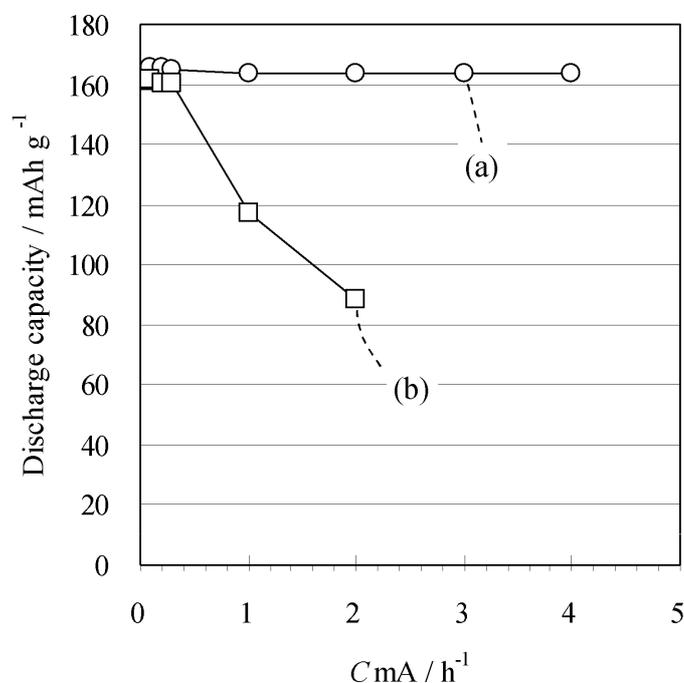


図4-31 (a) 1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC+VC 1 %及び (b) [Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた Li₄Ti₅O₁₂/Liセルの放電レート特性 (1 CmAの電流密度 : 0.63 mA/cm²)

LiFePO₄/Li電池の初回充放電特性を表4-11に、放電レート特性を図4-32に示す。Li₄Ti₅O₁₂/Li電池の結果と同様、[Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた場合、放電容量、初回クーロン効率それぞれ 148 mAh/g、96.2 %とカーボネート系電解液と同等の高い値を示した。また、[Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた電池の放電レート特性は、2 CmA以下ではカーボネート系電解液を用いた場合と同等の優れた容量維持率を示すことが分かった。Li₄Ti₅O₁₂/Li電池の場合は1 CmA以上では急激な容量低下が見られたの対し、LiFePO₄/Li電池では4 CmA以上で急激に容量が低下した。このように、用いる電極活物質の種類によって急激な容量が低下するレートが異なるため、容量低下の原因がバルク電解液の抵抗が大きい事のみではない可能性があるが、詳細は不明である。

対極に金属Liを用いた半電池において良好な電池特性を示したLiFePO₄及びLi₄Ti₅O₁₂をそれぞれ正負極活物質に使い、電池を作製した。その電池の放電レート特性を図4-33に示す。どちらの電解液においても放電レートを上げると放電容量の低下が確認された。これは、電池作製における条件が最適化されていない、例えば、電池内部の圧力が最適でない、などの理由が考えられる。しかしながら、再現性の良い実験結果が得られたため、検討に値する結果である。[Li(G4)][TFSA]を用いた電池は、カーボネート系電解液を用いた場合よりも1 CmA以下で高い放電容量を示した。これは、カーボネート系電解液を用いたときと比較して、[Li(G4)][TFSA]を電解液に用いると、LiFePO₄、Li₄Ti₅O₁₂電極の表面状態が変化したなどの理由が考えられるが、詳細は不明である。しかしながら、FSAアニオンを用いたイオン液体においてもLiFePO₄、Li₄Ti₅O₁₂を用いる

と良好な特性が得られる事が報告されており、本章での結果を支持するものである[43]。以上の結果から、正負極活物質の種類を最適化する事で、高安全性電池を可能とするグライム-Li塩を錯体に用いることが可能となる見通しを得た。

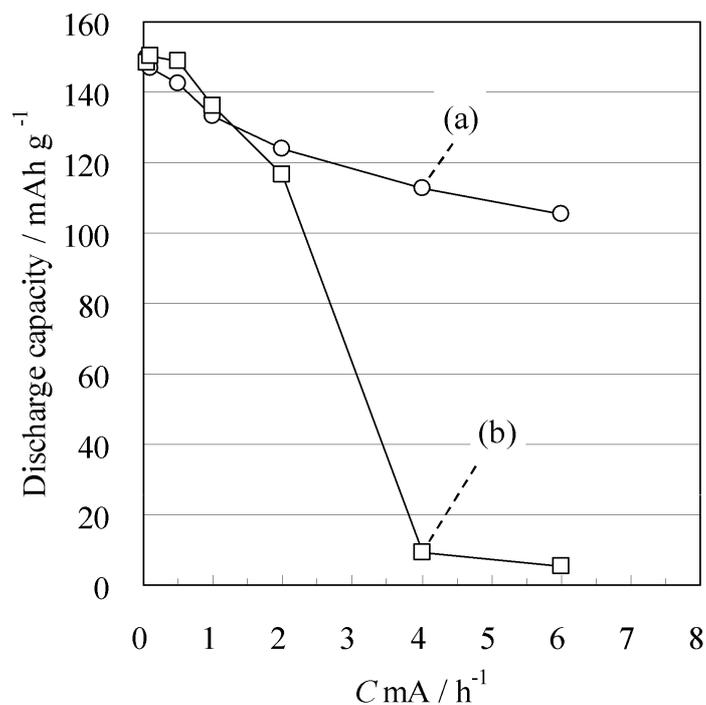


図4-32 (a) 1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC+VC 1 %及び (b) [Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた LiFePO₄/Liセルの放電レート特性 (1 CmAの電流密度：0.79 mA/cm²)

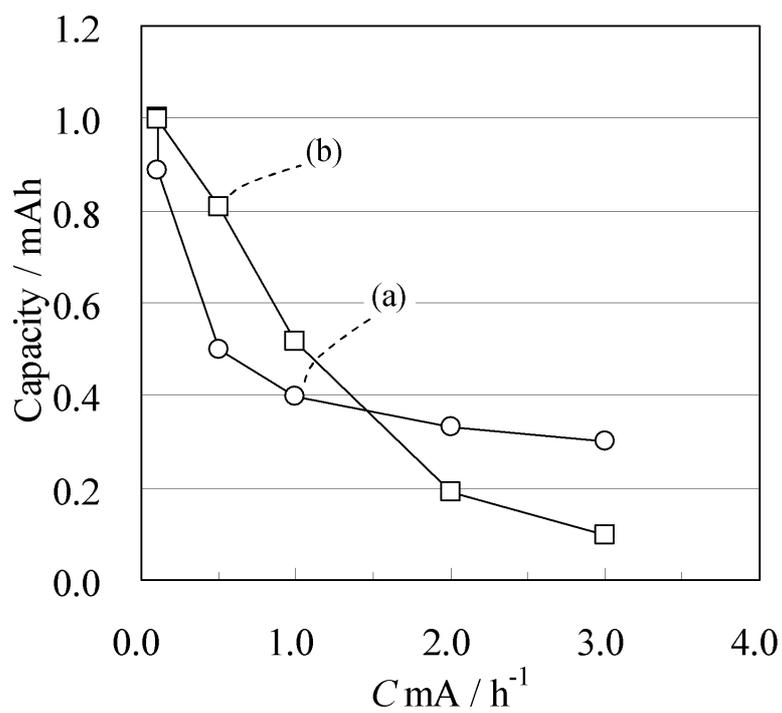


図4-33 (a) 1 M LiPF₆ EC/DEC/DMC+VC 1 %及び (b) [Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた LiFePO₄/Li₄Ti₅O₁₂セルの放電レート特性 (1 C mAの電流密度 : 0.80 mA/cm²)

4.4 結論

本章では以下の結論が得られた。

- ・新規エーテル化合物としてニトリル基、エステル基、及びグリシジル基を有する化合物とリチウムビス(トリフルオロメタン sulfonil)アミド (以下、LiTFSA) との錯体のイオン伝導率はカーボネート系電解液の約1500分の1以下と極めて低い。
- ・テトラグライム (以下、G4) とLiTFSAとの錯体 (以下、G4-LiTFSA錯体) を電解液に用いたLiCoO₂/Li電池の放電レート特性について、低レート (低電流値) ではカーボネート系電解液と同等であるが、高レートでは十分な容量は得られず、低イオン伝導率が原因と推察する。
- ・G4-LiTFSA錯体を電解液に用いた黒鉛/Li電池の放電レート特性について、低レートにおいても十分な容量が得られず、電解液バルク及び電解液と電極との界面におけるイオン移動抵抗が大きいことが原因と推察する。
- ・G4-LiTFSA錯体について、良好な被膜を形成した黒鉛負極を用いる、又はビニルエチレンカーボネートや1, 3-プロパンスルトンを添加することで、電解液と電極との界面におけるイオン移動抵抗が低下し、低レートでは十分な容量が得られる。しかしながら、高レート特性は改善されず、バルクのイオン移動抵抗が高いことが原因と推察する。
- ・正極活物質にLiFePO₄、負極活物質にLi₄Ti₅O₁₂を用いた電池は、1 CmA以下の放電レートで、G4-LiTFSA錯体を用いた方がカーボネート系電解液を用いた場合よりも優れた電池特性を示す。そのため、正負極活物質の種類を最適化する事で、高安全性電池を可能とするグライム-Li塩を錯体に用いることが可能となる。

4.5 引用文献

- [1] W. A. Henderson, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 13177.
- [2] W. A. Henderson, N. R. Brooks, W. W. Brennessel, V. G. Young, Jr., *Chem. Mater.* 15 (2003) 4679.
- [3] W. A. Henderson, N. R. Brooks, V. G. Young, Jr., *Chem. Mater.* 15 (2003) 4685.
- [4] W. A. Henderson, *Macromolecules* 40 (2007) 4963.
- [5] C. Zhang, S. J. Lilley, D. Ainsworth, E. Staunton, Y. G. Andreev, A. M. Z. Slawin, P. G. Bruce, *Chem. Mater.* 20 (2008) 4039.
- [6] C. Zhang, D. Ainsworth, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 8701.
- [7] K. Yoshida, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, S. Tsuzuki, S. Seki, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (2011) 13121.
- [8] K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 18384.
- [9] T. Tamura, K. Yoshida, T. Hachida, M. Tsuchiya, M. Nakamura, Y. Kazue, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *Chem. Lett.* 39 (2010) 753.
- [10] T. Tamura, T. Hachida, K. Yoshida, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Power Sources* 195 (2010) 6095.
- [11] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188.
- [12] W.-J. Zhang, *J. Power Sources* 196 (2011) 2962.
- [13] A. Laumann, H. Boysen, M. Bremholm, K. T. Fehr, M. Hoelzel, M. Holzapfel, *Chem. Mater.*, 23 (2011) 2753.
- [14] H. Ge, D. Li, C. Dai, D. Wang, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 6324.
- [15] A. Guerfi, S. Sévigny, M. Laracé, P. Hovington, K. Kioshita, K. Zaghib, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 88.
- [16] M. Venkateswarlu, C. H. Chen, J. S. Do, C. W. Lin, T. C. Chou, B. J. Hwang, *J. Power Sources* 146 (2005) 204.
- [17] I. Belharouak, Y.-K. Sun, W. Lu, K. Amine, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A1083.
- [18] T. Yuan, K. Wang, R. Cai, R. Ran, Z. P. Shao, *J. Alloys Comp.* 477 (2009) 665.
- [19] 東芝レビュー、Vol.63、No.2、2008年。
- [20] イオン液体II、シーエムシー出版、2006年。
- [21] J.-C. L. J. Grondin, D. Talaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5629.
- [22] N. Tachikawa, J.-W. Park, K. Yoshida, T. Tamura, K. Dokko, M. Watanabe, *Electrochemistry* 78 (2010) 349.
- [23] T. M. Pappenfus, W. A. Henderson, B. B. Owens, K. R. Mann, W. H. Smyrl, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A209.
- [24] K. Xu, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303.
- [25] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources* 162 (2006) 658.
- [26] R.T. Carlin, J. Fuller, W.K. Kuhn, J. Lysaght, P.C. Trulove, *J. Appl. Electrochem.* 26 (1996) 1147.
- [27] S. S. Zhang, K. Xu, T. R. Jow, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 1636.

- [28] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A1120.
- [29] H. Zheng, B. Li, Y. Fu, T. Abe, Z. Ogumi, *Electrochim. Acta* 52 (2006) 1556.
- [30] T. Abe, F. Sagane, M. Ohtsuka, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A2151.
- [31] J-C. Lassègues, J. Grondin., D. Talaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 5629.
- [32] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Langmuir* 25 (2009) 12766.
- [33] P. Biensan, J.M. Bodet, F. Perton, M. Broussely, C. Jehoulet, S. Barusseau, S. Herreyre, B. Simon, *Extended Abstracts of The 10th International Meeting on Lithium Batteries, Como, Italy, 2000.*
- [34] Y. S. Hu, W. H. Kong, H. Li, X. J. Huang, L. Q. Chen, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 126.
- [35] Z. Xiaoxi, X. Mengqing, L. Weishan, S. Dagen, L. Jiansheng, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A196.
- [36] R. McMillan, H. Slegel, Z.X. Shu, W. Wang, *J. Power Sources* 81–82 (1999) 20.
- [37] H. Kita, H. Yumiba, M. Higashiguchi, K. Matsumoto, *JP Patent, JP 3 748 843(1998).*
- [38] T. Umecky, Y. Saito, H. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B* 113 (2009) 8466.
- [39] E. Markevich, R. Sharabi, V. Borgel, H. Gottlieb, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, M. A. Schmidt, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 2687.
- [40] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431.
- [41] K.M. Colbow, J.R. Dahn, R.R. Haering, *J. Power Sources* 26 (1989) 397.
- [42] E. Ferg, R.J. Gummov, A. de Kock, M.M. Thacheray, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L147.
- [43] G.-T. Kim, S. S. Jeong, M.-Z. Xue, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, F. Alessandrini, G. B. Appetecchi, *J. Power Sources* 199 (2012) 239.

第5章

マイクロ電極法を用いたイオン液体中でのLiFePO₄正極の電気化学特性評価

5.1 緒言

電解液と電極活物質の相性

第4章での検討結果において、グライム-Li塩を錯体を用いる場合、正極活物質に LiFePO_4 、負極活物質に $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ を用いると、カーボネート系電解液を用いた場合よりも低放電レートで高い容量維持率を示すことが分かった。汎用的なイオン液体においても、 LiFePO_4 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ と相性がよいという結果が報告されている[1]。しかしながら、上記のような電解液と電極活物質間の相性がどのような因子によって決められているのかは明らかにされておらず、これを明らかにする為の研究は大変有意義である。

近年、電極活物質単粒子をマイクロ電極を用いて電気化学測定する手法が注目を集めている。[2-4]。マイクロ電極を用いた電極活物質の電気化学反応を測定する方法は、活物質の充放電特性を最大限に引き出す事が出来るため、これまでブラックボックスと化していた化学電池の研究には大変有用な方法であり、充放電機構のモデル化が容易となる。リチウムイオン電池、特に民生用のリチウムイオン電池の正極材料には、 LiCoO_2 が広く使われてきた。マイクロ電極を用いた LiCoO_2 の充放電特性が報告されており[5]、30 CmA以下の放電レートでは、 LiCoO_2 /電解液界面での電荷移動抵抗が律速段階となり、300 CmA以上の放電レートでは、 LiCoO_2 粒子内での Li^+ イオンの固体内拡散が律速段階となるとされている。また、マイクロ電極を用いて LiFePO_4 粒子の電気化学特性は測定されており[6]、700 CmAの放電レートでも約50%の容量維持率を示すことが報告されている。しかしながら、 LiFePO_4 の充放電機構や電解液の種類がレート特性へ与える影響については解析されていない。

リチウムイオン電池用正極活物質

リチウムイオン電池、特に民生用のリチウムイオン電池の正極材料には、 LiCoO_2 が広く使われてきた。しかしながら、 LiCoO_2 は希少金属であるコバルトを含んでいるためコストが高く、環境規制などの問題から、将来のさらなる量産化、大型化において LiCoO_2 に続く第二の正極材料の開発が求められている。図5-1にリチウムイオン電池の正極材料として検討されている種々の材料の容量と作動電位の関係を示す。この図に示されるように、正極材料には種々の材料が検討されている[7]。日産自動車及びNECでは LiMn_2O_4 などのスピネル系を用いた自動車用電池を実用化しているが、容量が低い事が課題であり、高容量である固溶体系正極を検討している[8,9]。また、パナソニックやトヨタ自動車では LiNiO_2 正極を自動車用リチウムイオン電池用途に検討しているものの、電池異常時などの発火の危険性などが課題である[10,11]。このように正極材料の特性改良の動向としては大きく分けて、(1) 高エネルギー密度(高容量、高作動電圧)化、(2) 長寿命化、(3) 低コスト化、(4) 高安全性化がある。

LIB用正極材料の技術マップ

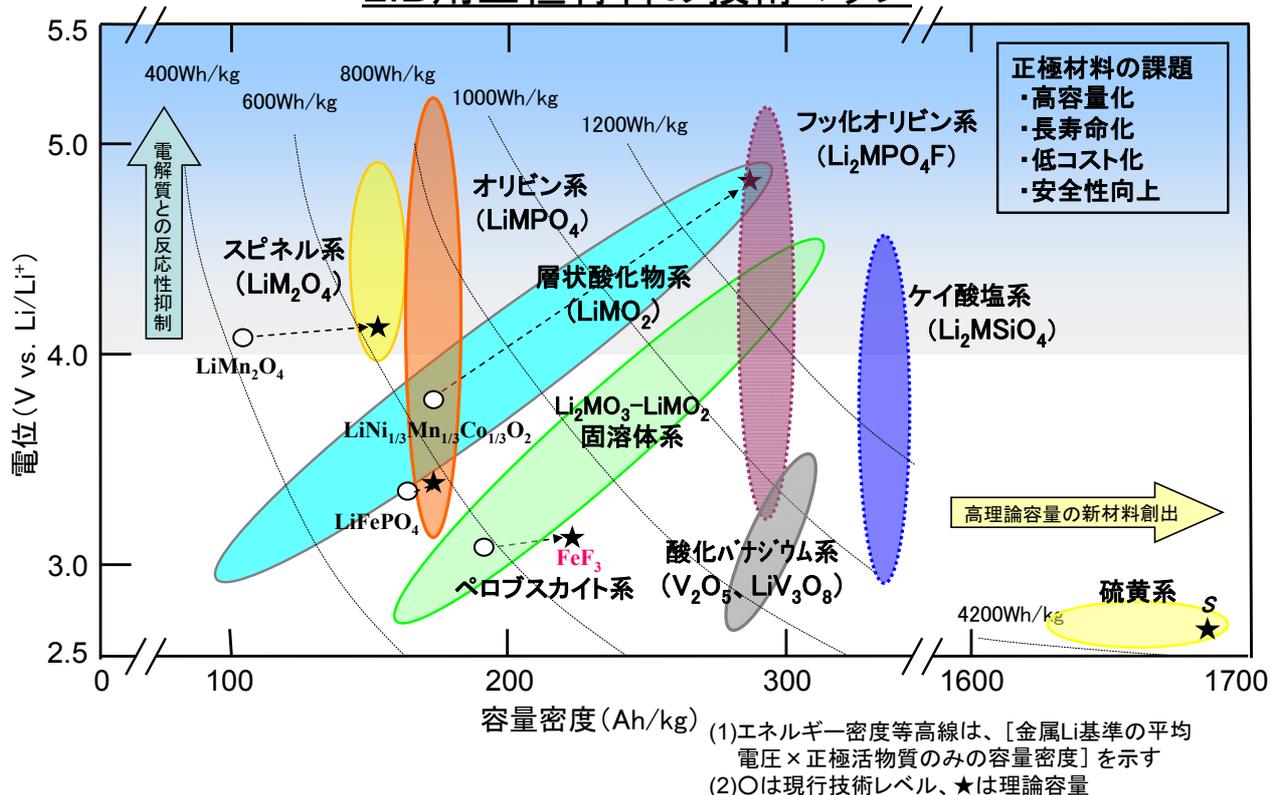


図5-1 リチウムイオン電池の正極材料として検討されている種々の材料の容量と作動電位の関係 (出典：NEDO技術開発機構「NEDO次世代自動車用蓄電池技術開発ロードマップ2008」)

このような中、オリビン型の結晶構造 (空間群：Pnma) を示す LiMPO_4 (M=Co、Ni、Mn、Fe、Cu) 正極が注目を集めており、上記の課題を解決できる可能性を秘めている[12-14]。中でも、1997年にPadhiらによって報告されたオリビン型の結晶構造を示す LiFePO_4 は、安価な鉄を用いており低コスト化が可能であること、理論容量が 170 mAh/g と高いこと、及びリンと酸素の共有結合が強いため高温で酸素元素が脱離しにくいことため安全性が高く、大変注目されている[15,16]。 LiFePO_4 の結晶構造を図5-2に示す[17]。 LiFePO_4 は、その一次粒子を微粒子化及び表面を炭素被覆することで高速充放電することが明らかにされ、電動工具などのパワーツール用電池に実用化されており (図5-3)、また、電気自動車用電池に検討されている。リチウムイオンの拡散経路の計算結果を図5-4に示す。リチウムイオンの拡散は、一次拡散であることが報告されており[18]、リチウムイオン伝導率は約 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ と低く、また、電子伝導率も 10^{-13} – $10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$ と低いことが報告されている[19]。このような低いリチウムイオン伝導率及び電子伝導率にも関わらず、高速充放電が可能であることから、 LiFePO_4 の充放電は LiFePO_4 と FePO_4 の二相共存反応で起こり、その相境界の数 nm という非常に狭い領域において構造が乱れており、この相境界を通してリチウムイオンが高速で拡散するというモデルが提案されているものの、定かではない[20,21]。このように多くの研究者によって LiFePO_4 に関する研究が行われているものの、一次粒子径、二次粒子構造、及び表面の炭素被覆量などについての最適な条件や、最適な粒子構造については明らかにされていない[16]。そこで、本章では、 LiCoO_2 及び LiFePO_4 の電気化学特性についてマイクロ電極を用いて測定し、 LiCoO_2 及び LiFePO_4 の粒子構造、電解液の種類、表面処理の有無と放電レート特性との関係について明らかにし、イオン液体の電解液としての適用可能性を調べることにした。

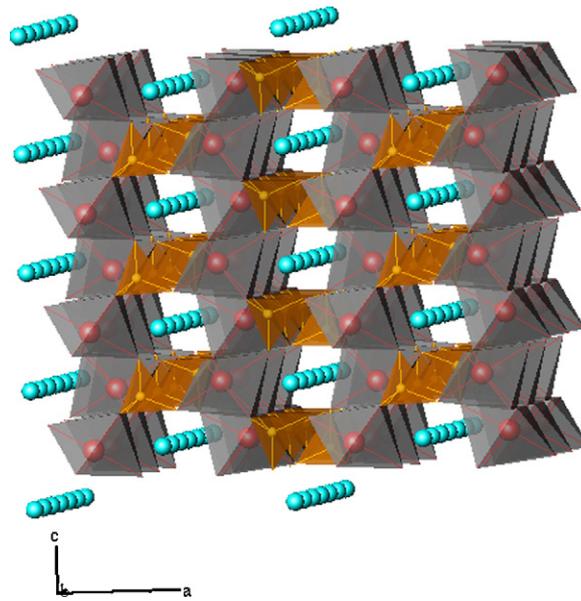


図5-2 LiFePO₄の構造 (gray : FeO₆八面体、brown : PO₄四面体、light blue : Li) [17]



図5-3 LiFePO₄を用いたA123システムズ製及びエリーパワー製リチウムイオン電池

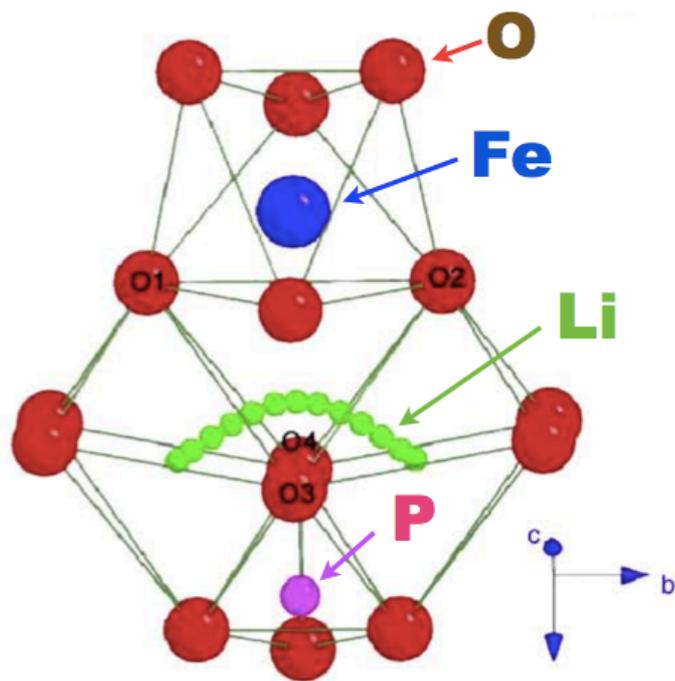


図5-4 LiFePO_4 における Li^+ イオンの伝導経路[18]

5.2 実験方法

5.2.1 LiCoO₂及びLiFePO₄の表面処理

LiCoO₂及びLiFePO₄の表面をポリエチレンオキシド (PEO、分子量2万、和光純薬工業製) で処理した。PEOを353 Kで水に溶解し、20 wt% PEO水溶液を調製した。LiCoO₂及びLiFePO₄を20 wt% PEO水溶液に加え、メノウ乳鉢で混合し、ホットプレート上で393 Kにて乾燥し、10 wt%のPEOを被覆したLiCoO₂及びLiFePO₄を調製した。

5.2.2 電極活物質、電解液の分析

走査型電子顕微鏡の測定

走査型電子顕微鏡 (フィリップス製、XL30) を用いて電極活物質を観察した。観察前には、Pt-Pd合金の蒸着処理を行った。

限界電流密度の測定

文献の手法に従い[22]、1M LiClO₄ EC/PC (1/1 体積比) の電解液を用い、両極に金属リチウムを用いたLi|LiClO₄ in EC/PC|Li対称セルを作製した。この際、セパレータにはCelgard#3501を2枚重ねて使用した。このセルについて、Liの溶解/析出における限界電流密度を測定した。

5.2.3 コイン型リチウム電池の評価

コイン型電池の作製、評価

第2章、第4章と同様に評価した。

5.2.4 マイクロ電極を用いた電気化学特性の評価

マイクロ電極の作製

マイクロ電極を用いてLiCoO₂及びLiFePO₄の充放電試験を行った。まず、直径10 μmの白金線 (ニラコ製) と直径0.2 mmの銅線を抵抗溶接機(日本アビオニクス製)にて溶接した。また、プーラー (ナリシゲ製、PN-30) を用いて作製したガラスキャピラリーの中に白金/銅線を通し、マイクロフォースゲージ(ナリシゲ製MF-830)を用いて融着した。次いで、研磨器 (ナリシゲ製、EG-400) を用いて電極先端を研磨した。ガラス管と銅線との間の隙間はエポキシ樹脂で封入し、マイクロ電極を得た。

電気化学特性の測定

ニッケルメッシュをセルに入れ、その上にリチウム金属箔をのせた。次に、ガラスフィルターの上に測定したい粉末を付着させ、セルに入れた後、電解液を加えた。ニッケルメッシュを対極及び参照極につなぎ、マイクロ電極を作用極につないだ。次いで、マイクロ電極をマニピュレーターにセットし、顕微鏡で観察しながらマイクロ電極の先端を測定したい粉末試料の粒子に押し当てた。この電気化学測定セルについて、電気化学測定用装置 (eDAQ製、ALS electrochemical analyzer model 608B) を用いて、充放電試験を行った。

活物質にLiCoO₂を用いた場合、3–4.2 Vの電圧範囲で、充電電流を2 nA、放電電流を0.5–100 nAに変化させて測定した。LiFePO₄の場合、2.5–4.0 Vの電圧範囲で、充電電流を0.5–2 nA、放電電流を0.5–100 nAに変化させて測定した。測定した粒子の見かけの粒子径は、LiCoO₂、LiFePO₄の真比重5.05、3.70 g/cm³、理論容量137、170 mAh/gを用い、測定した放電容量は理論容量が得られているものと仮定し、粒子は球状であると仮定して算出した。

5.3 結果と考察

正極材料にLiCoO₂及びLiFePO₄を用い、実用的な条件である導電助材、バインダを含むコンポジット電極での電気化学特性と、マイクロ電極を用いてLiCoO₂、LiFePO₄粒子のみでの電気化学特性を評価し、コンポジット電極とマイクロ電極とでの電気化学特性を比較した。電解液には1 M LiClO₄ EC/PC溶液、[Li(G3)][TFSA]、及び[Li(G4)][TFSA]を用い、電解液の物性がLiCoO₂、LiFePO₄の電気化学特性に与える影響について調べた。

5.3.1 LiCoO₂の電気化学特性の評価

活物質のSEM観察像

本研究で用いたLiCoO₂のSEM観察像を図5-5に示す。LiCoO₂の一次粒子径は約10 μmであり、凝集した粒子はほとんど観察されなかった。

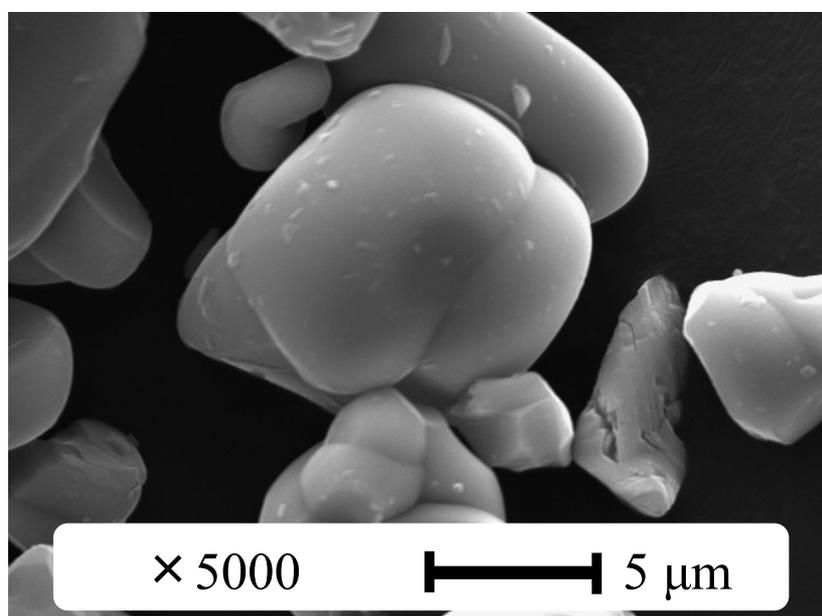


図5-5 本研究で用いたLiCoO₂のSEM観察像

LiCoO₂コンポジット電極の評価

アセチレンブラック、PVdFを含むLiCoO₂コンポジット電極の電気化学特性を調べるために、LiCoO₂/Li電池を作製して評価した。プレス後の電極厚みを24、40、52、68 μmと変えたときのLiCoO₂コンポジット電極の放電レート特性を図5-6に示す。電極の厚みが52 μm以上であると、放電レートが5 CmAのときの放電容量維持率が大きく低下し、また、電極厚みの影響を大きく受けた。電極厚みが52 μmのとき、2 CmA及び5 CmAでの放電電流密度はそれぞれ4.2 mA/cm²、10.5 mA/cm²である。この低下は、電解液中でのLi⁺イオンの拡散過程が律速になっていると考え、今回用いた電解液の限界電流密度を測定した。1 M LiClO₄ EC/PC電解液を用い、Li|LiClO₄ in EC/PC|Li対称セルを作製し、Liの溶解/析出における限界電流密度を測定した結果を図5-7に示す。限界電流密度は9.0 mA/cm²であった。このとき、PGSE-NMRの測定結果から算出した、1 M LiClO₄ EC/PC電解液中のLi⁺イオンの自己拡散係数として1.02×10⁻⁷ cm/sを用いた。電極の厚みが52 μm以上であるときに、放電容量の大幅な低下が見られた5 CmAのときの放電電流密度は10.5 mA/cm²であり、この値が限界電流密度の値、9.0 mA/cm²の値を超えていることから、コイン電

池で見られた容量の低下は、電解液中のLi⁺イオンの拡散、特にコンポジット電極内に存在する粒子間の空隙内での拡散が律速となっていると考えられる。そのため、図5-6に見られた容量の低下は、活物質であるLiCoO₂粒子の固体内拡散が律速とはなっておらず、電解液の組成、電極構造の最適化を行うことで、さらなるレート特性の改善が可能であることが示唆される。

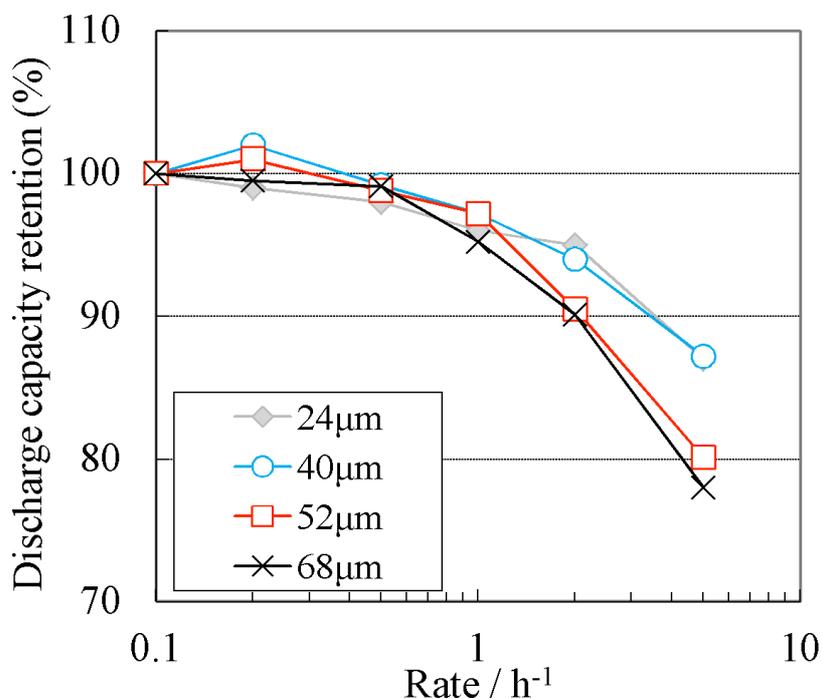


図5-6 電極厚みの異なるLiCoO₂コンポジット電極の放電レート特性 (LiCoO₂/アセチレンブラック/PVDF=85/5/10 質量比)

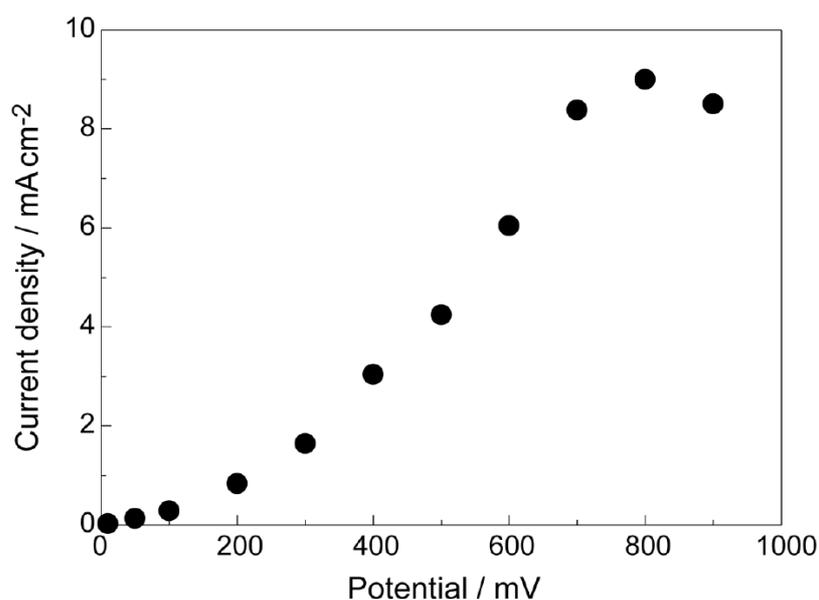


図5-7 Li|LiClO₄ in EC/PC|Li対称セルにおける定常電流密度の印加電圧依存性 (測定温度: 298K)

マイクロ電極を用いてLiCoO₂粒子を2 nAで充電し、0.5–50 nAで放電した時の放電曲線を図5-8に示す。放電電流が2 nAの場合を除き、電流値が大きいほど過電圧が大きくなった。2 nAの方が5 nAのときよりも過電圧が大きい原因は不明である。LiCoO₂はLi⁺イオンの挿入・脱離に伴いc軸方向に約3 %の構造変化がある[23]。そのため、結晶格子変化に対して応答する最適な放電速度が存在する、又は低レートである0.2 nAから順に電流値を上げて測定しているため、初期段階ではエージングの効果があり、エージング段階が終わるとメモリー効果のようにスムーズに放電できるようになる、などの可能性が考えられる。

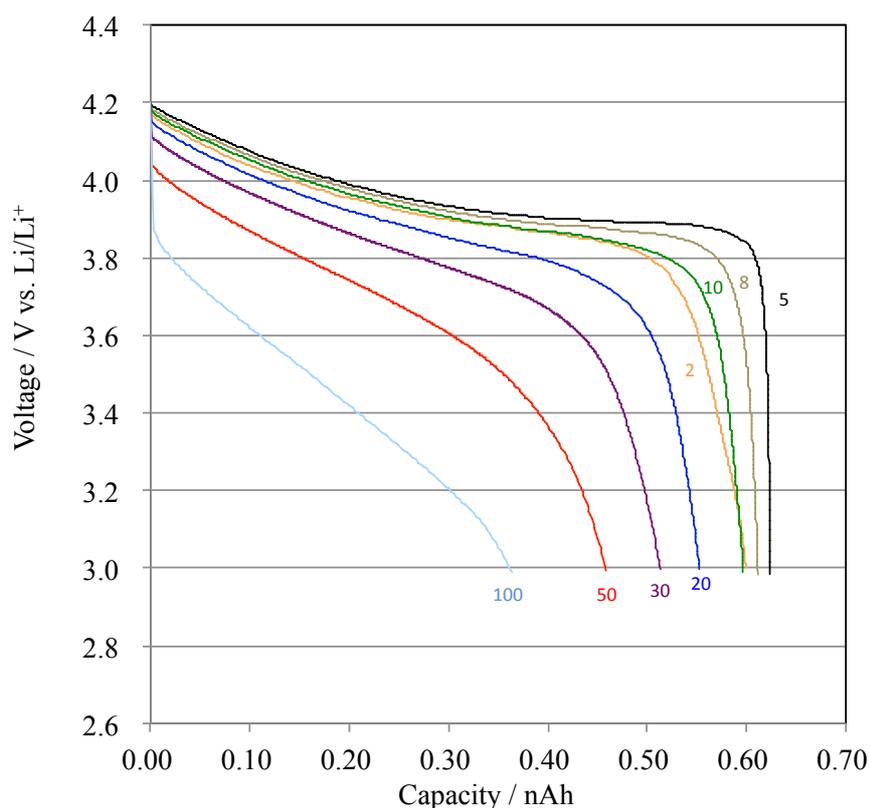


図5-8 マイクロ電極を用い、2 nAの電流値でLiCoO₂粒子を4.2 Vまで定電流で充電した後、2–100 nAの電流値で放電させたときの放電曲線 (図中の数字は電流値；単位：nA)

マイクロ電極を用いて充放電した時の放電曲線 (電流値: 0.2 nA、放電レート: 2.7 CmA) と、導電助材、バインダを含む通常のコmpozitt電極を用いて充放電した時の放電曲線 (放電レート: 0.1 CmA及び2 CmA) の比較を図5-9に示す。最大放電容量が観察される電流値に対して十分小さい電流値で比較、つまり、マイクロ電極を使用して0.2 nAで測定した時と、コンポジット電極を用いて0.1 CmAで測定した時を比較すると、放電曲線に大きな違いは見られなかった。0.2 nAの放電電流値は、2.7 CmAに相当するため、コンポジット電極における2 CmAの放電レートで放電したときの放電曲線を併記した。この場合、コンポジット電極の放電曲線においては、放電初期から全体的に過電圧が大きくなった。

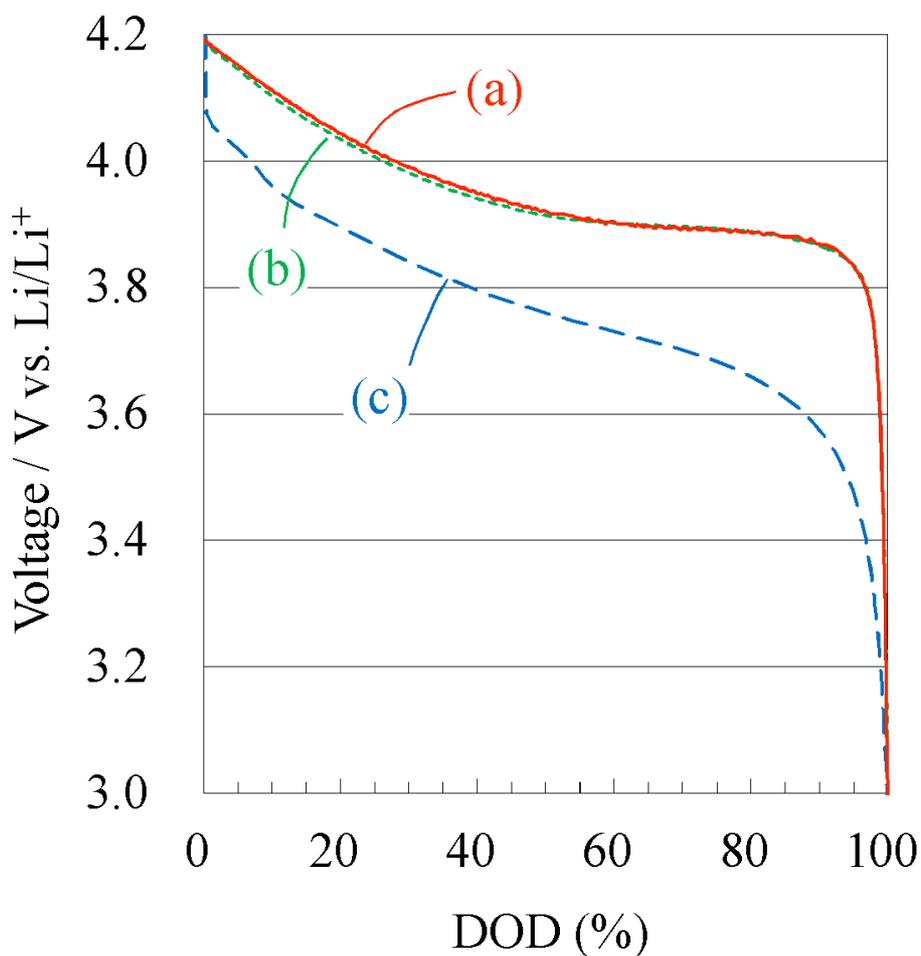


図5-9 (a) マイクロ電極を用いて測定したLiCoO₂粒子の放電曲線、(b)、(c) LiCoO₂コンポジット電極を用いて作製したコイン型電池の放電曲線
放電電流値 (放電レート): (a) 0.2 nA (2.7 CmA)、(b) 0.1 CmA、(c) 2 CmA

1M LiClO₄ EC/PC中でのLiCoO₂の放電レート特性をマイクロ電極法で測定した結果を図5-10に示す。二つの粒子について測定した結果、最大放電容量はそれぞれ0.745 nAh (図5-10(a)) 及び0.624 nAh (図5-10 (b)) であり、算出した見掛けの粒子径はそれぞれ13.6 μm及び12.8 μmであった。放電レートが10–50 CmAにおいて容量の低下がみられ、容量が低下する放電レートは見かけの粒子径に依存しない事が分かった。10 CmA以下の電流値では、活物質粒子表面と電解液の界面での電荷移動過程が律速であり、50 CmA以上の電流値では、活物質粒子内の固体内拡散過程が律速であると言われている[4,24]。

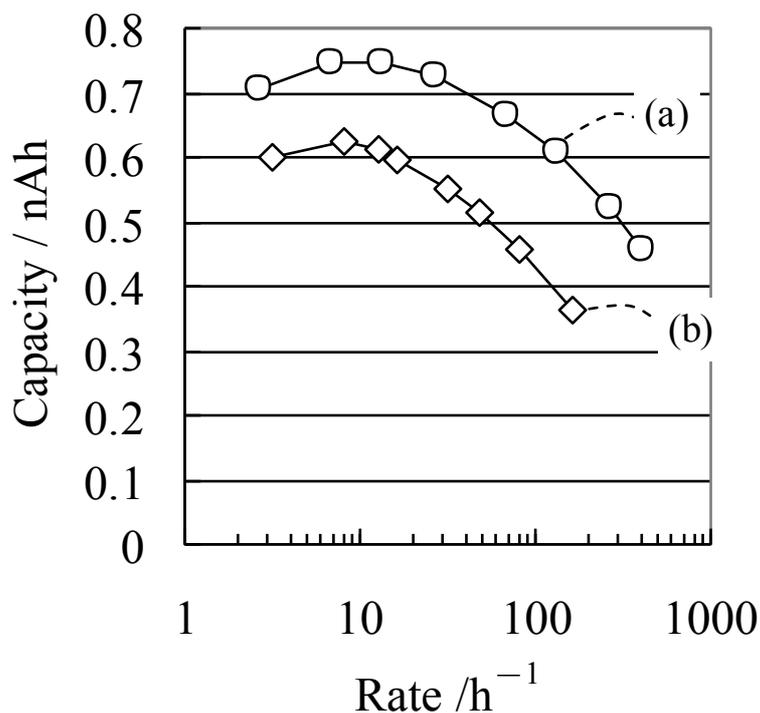


図5-10 見掛けの粒子径が (a) 12.6 μm 及び (b) 12.0 μm のLiCoO₂粒子の放電レート特性をマイクロ電極法で測定した結果 (充電電流値 : 0.2 nA)

図5-11は種々の電解液中でのLiCoO₂の放電レート特性をマイクロ電極法で測定した結果を示す。1 M LiClO₄ EC/PCよりも約10倍粘度が高い[Li(G4)][TFSA]を電解液に用いた場合 (図5-11 (c))、1 M LiClO₄ EC/PCと同様に100 CmAを超えると急激に容量が低下した。リチウムイオン伝導体ではあるが、電子絶縁体であるPEOを被覆したLiCoO₂を用いた場合(図5-11 (d))、5-10 CmAと低い放電レートで容量低下が観察され、LiCoO₂とマイクロ電極との間に電子絶縁体PEOが存在することで、活物質粒子表面とマイクロ電極間の電荷移動抵抗が増加し、結果として放電レート特性が低下することが示唆された。

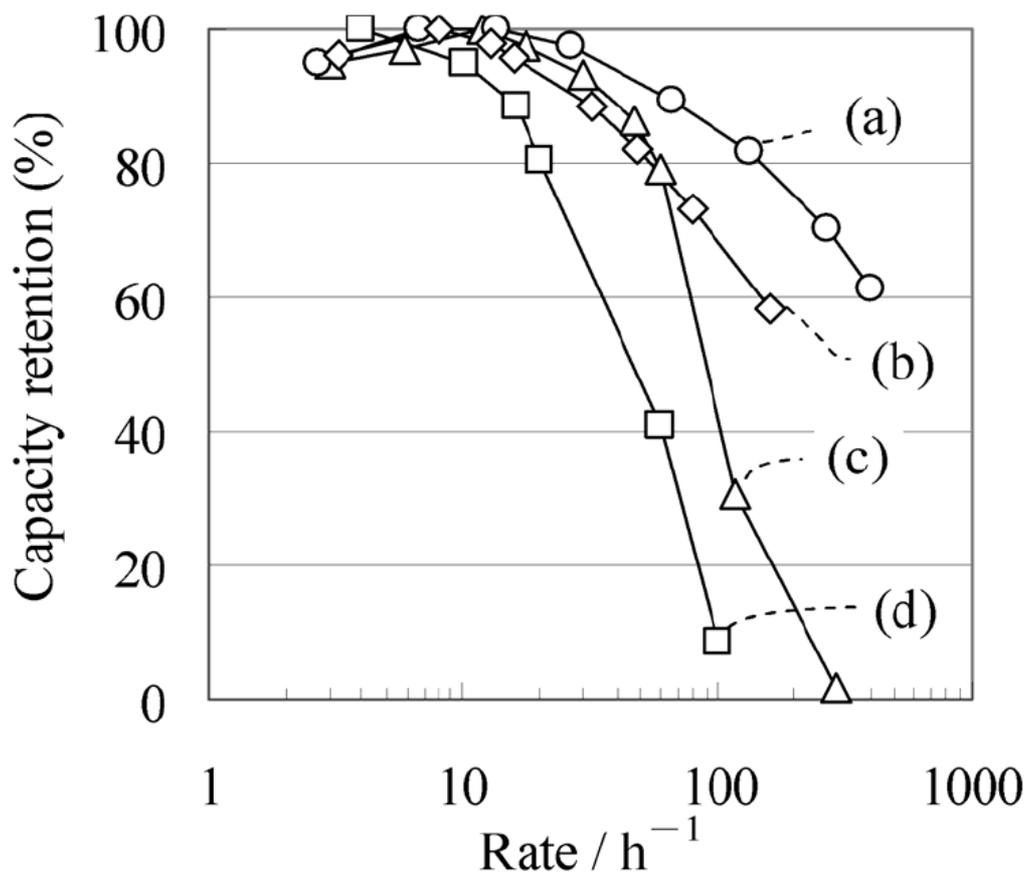


図5-11 LiCoO₂の放電レート特性をマイクロ電極法で測定した結果

電解液 ; (a)、(b)、(d) : 1 M LiClO₄ EC/PC、(c):[Li(G4)][TFSA]、見掛けの粒子径 ; (a) 13.6 μm、(b) 12.8 μm、(c) 9.2 μm、(d) 13.2 μm、活物質 ; (a)-(c): LiCoO₂、(d): PEO被覆 LiCoO₂、充電電流値 ; 2 nA

5.3.2 LiFePO₄の電気化学特性評価

活物質のSEM観察像

本研究で用いたLiFePO₄のSEM観察像を図5-12に示す。LiFePO₄の一次粒子は0.1–5 μmと種々の径を有する一次粒子が凝集した二次粒子構造をしていることが分かる。また、今回用いたLiFePO₄は表面に約2 wt%の炭素被覆処理がされている。

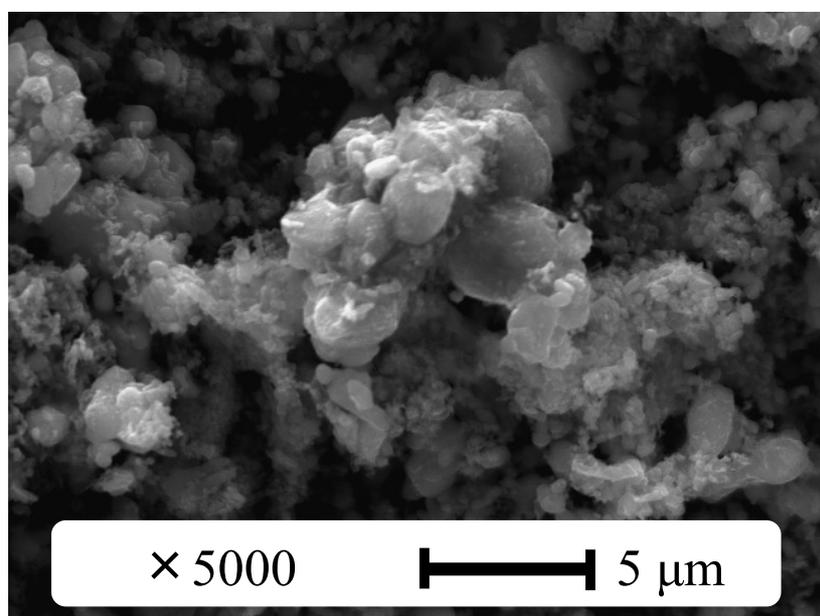


図5-12 本研究で用いたLiFePO₄のSEM観察像

LiFePO₄コンポジットの評価

LiCoO₂と同様、まず、LiFePO₄コンポジット電極を用いてLiFePO₄/Li電池を作製して評価した。LiFePO₄、アセチレンブラック、PVdFからなるコンポジット電極を作用極として用いた。プレス後の電極厚みを26、37、54、63、85、97 μmと変えたときのLiFePO₄コンポジット電極の放電レート特性を図5-13に示す。LiCoO₂と同様に、電極厚みがLiFePO₄の放電レート特性に与える影響が大きく、85 μm以上の厚みの場合、5 CmAで急激に容量が低下した。85 μmの電極厚みで、放電レートが5 CmAのときの電流密度は11.0 mA/cm²である。LiClO₄ EC/PC電解液の限界電流密度は9.0 mAh/cm²であり、LiFePO₄コンポジット電極において5 CmAにおいて観察された大きな容量低下は、電解液内のイオンの拡散が律速となって引き起こされたことが示唆された。つまり、LiCoO₂と同様LiFePO₄についても、コンポジット電極を用いた電池の放電レート特性は、電極活物質の電気化学特性よりも、電解液のLi⁺イオンの拡散能力に大きく依存していると考えられる。

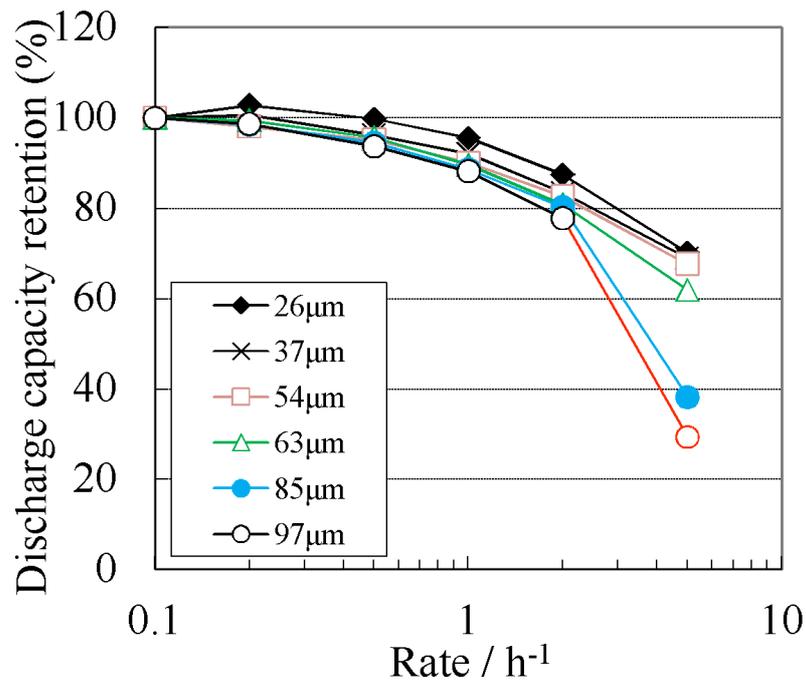


図5-13 電極厚みの異なるLiFePO₄コンポジット電極の放電レート特性

マイクロ電極を用いてLiFePO₄粒子を2 nAで充電し、0.5–50 nAで放電した時の放電曲線を図5-14に示す。LiCoO₂粒子の場合と同様、一番初めに測定した0.5 nAで放電したときの方が、1 nAで放電したときよりも過電圧が大きく、過電圧の増大はDODが約50 % (約半分の容量を放電した状態) を超えると顕著に観察された。活物質の種類に依らず、このような現象が観察されたことから、導電助材やバインダを含まないマイクロ電極に特有の現象であると考えられる。このように、初期サイクル段階において最大放電容量よりも低い容量となる現象の原因がエージングであるとする、このエージング段階において活物質の構造が充放電に適した構造へと、ごく僅かに変化している可能性が考えられる。

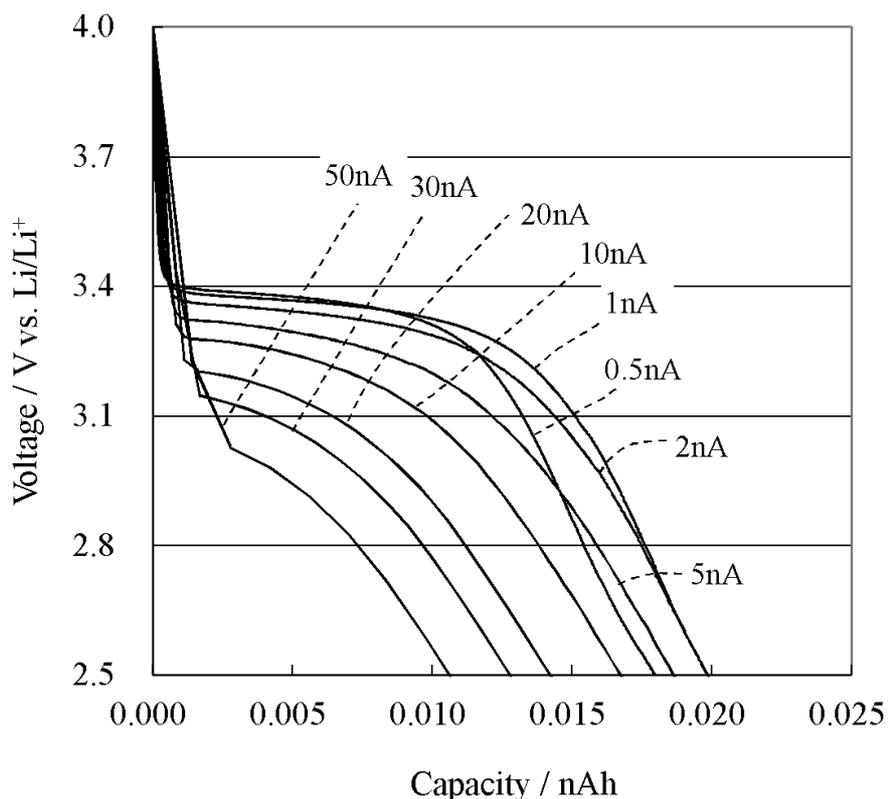


図5-14 0.5–50 nAの放電電流値でマイクロ電極法で測定したLiFePO₄粒子の放電曲線 (充電電流値：2 nA)

マイクロ電極を用いて充放電した時の放電曲線 (電流値：0.5 nA) と、導電助材、バインダを含む通常のコンポジット電極を用いて充放電した時の放電曲線 (電流値：0.1 CmA、2 CmA) の比較を図5-15に示す。最大放電容量が観察される電流値に対して十分小さい電流値で比較、つまり、マイクロ電極を使用して0.5 nAで測定した時と、コンポジット電極を用いて0.1 CmAで測定した時を比較すると、LiCoO₂の場合と異なり、放電曲線に違いが観察された。マイクロ電極の場合は、コンポジット電極と比較して、放電末期で過電圧が大きくなるのが分かる。マイクロ電極における0.2 nAの放電電流値は、2.7 CmAに相当し、コンポジット電極における2 CmAの放電レートで放電したときの放電曲線を比較すると、コンポジット電極の放電曲線においては、放電初期から全体的に過電圧が大きくなった。

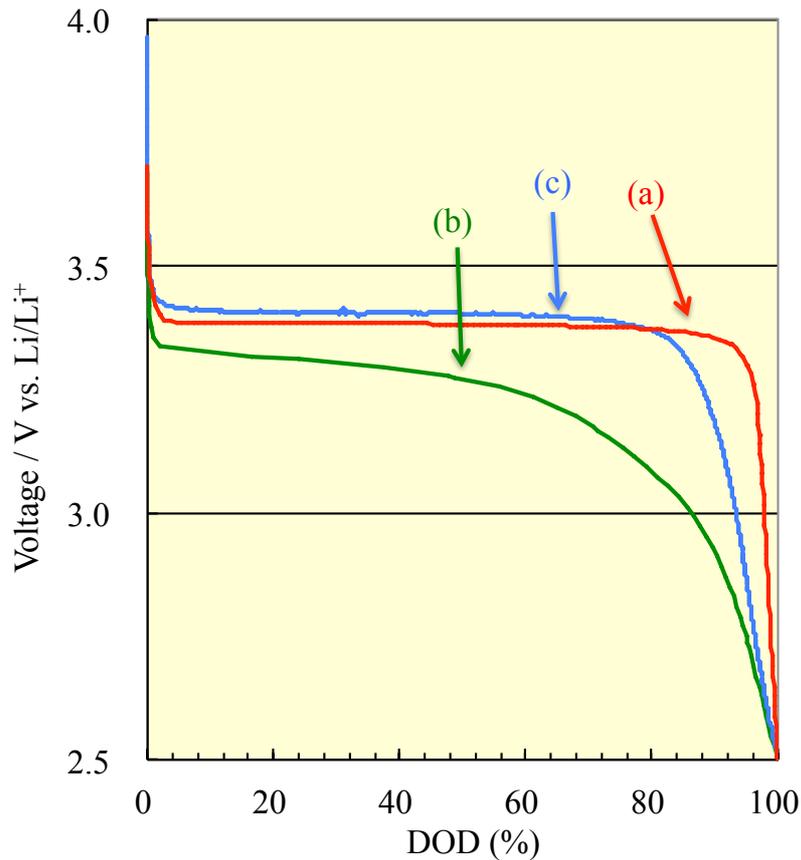


図5-15 (a)、(b) LiFePO₄コンポジット電極を用いたコイン型電池及び (c) マイクロ電極法で測定したLiFePO₄粒子の放電曲線

電流レート：(a) 0.1 CmA、(b) 2 CmA、(c) 0.5 nA (放電レート換算：2.27 CmA) (充電電流値：0.5 nA) (DOD：放電深度、DOD=0 %は満充電状態、DOD=100 %は完全放電を示す。)

見掛けの粒子径が異なる、つまりマイクロ電極で充放電した時の最大放電容量が異なるLiFePO₄粒子の放電レート特性を図5-16に示す。最大放電容量が0.02、0.052、0.22 nAであったLiFePO₄の見掛けの粒子径は4.2、5.8、9.4 μmである。この図の横軸はレートであるため、それぞれの容量で規格化されており、容量が2倍大きい粒子の場合には同じレートでは放電電流値は2倍となる。それにも関わらず、LiFePO₄の場合、見掛けの粒子径が小さいほど、レート特性に優れる結果となった。この結果は、LiCoO₂における測定結果と大きく異なり、LiCoO₂とLiFePO₄とは、充放電メカニズムが異なることが予想される。

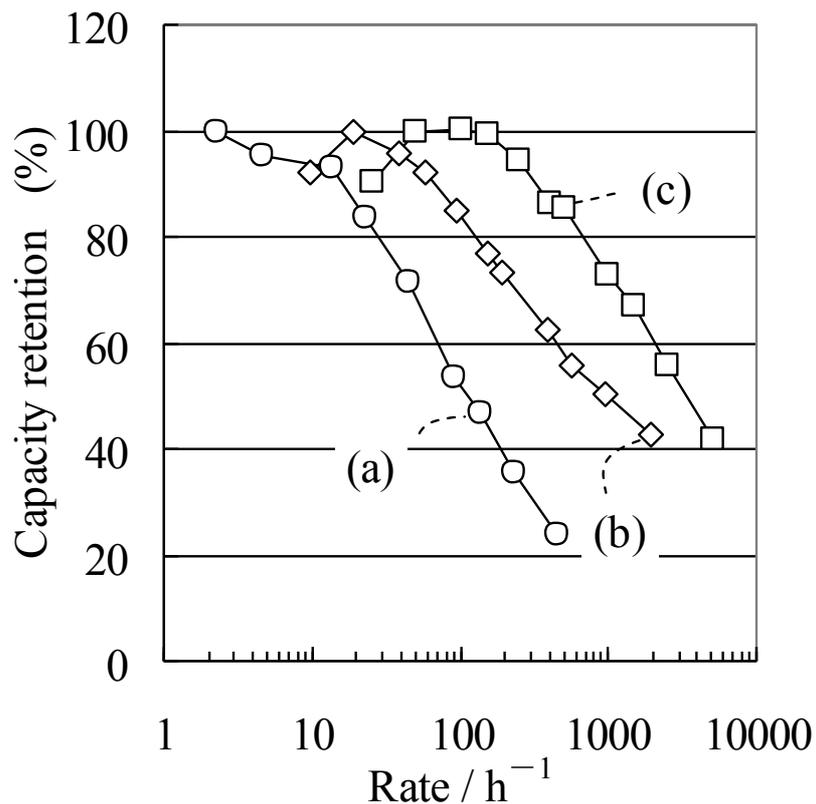


図5-16 見掛けの粒子径が異なるLiFePO₄の放電レート特性

見掛けの粒子径：(a) 9.4 μm、(b) 5.8 μm、(c) 4.2 μm、電解液：1 M LiClO₄ EC/PC

放電電流値を横軸にしたときの放電レート特性を図5-17に示す。また、充放電曲線を図5-18に示す。LiFePO₄単粒子の放電レート特性は、LiFePO₄の見掛けの粒子径には依存せず、放電電流値に大きく依存することが分かった。また、電解液に高粘度なトリグリム (G3) とLiTFSAの等モル錯体 ([Li(G3)][TFSA]) や[Li(G4)][TFSA]を用いると大きな過電圧が観察されたが (図5-18 (d)、(e))、放電レート特性に大きな変化はなかった。また、PEOを被覆したLiFePO₄を用いるとわずかな過電圧の増大が観察された (図5-18 (c)) が、この場合も放電レート特性に影響を与えなかった。以下では、LiFePO₄のレート特性に与える影響因子について考察する。

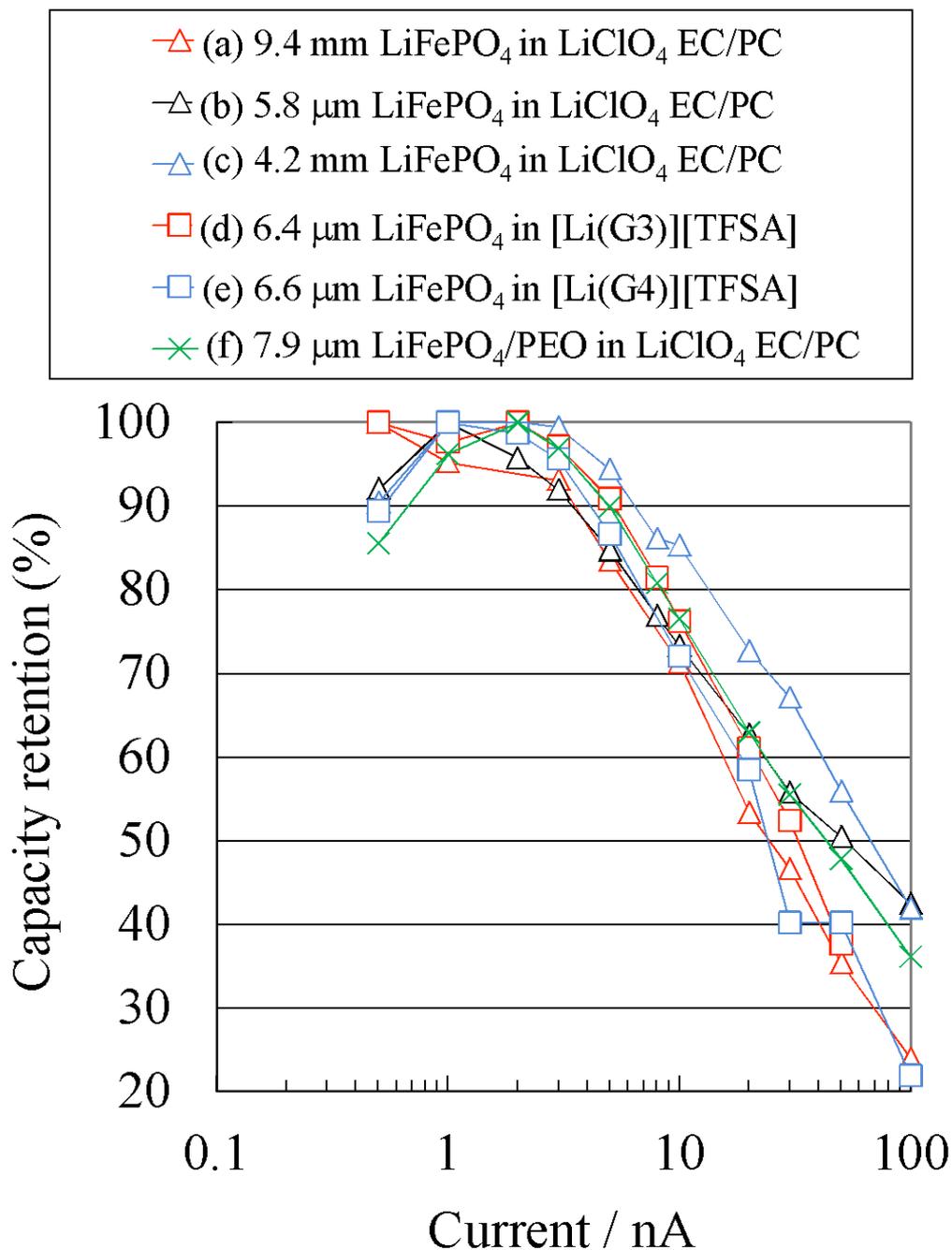


図5-17 種々の条件で測定したLiFePO₄の放電レート特性

電解液；(a)–(c)、(f)：1 M LiClO₄ EC/PC、(d)：[Li(G3)][TFSA]、(e)：[Li(G4)][TFSA]、見掛けの粒子径；(a)：9.4 μm、(b)：5.8 μm、(c)：4.2 μm、(d)：6.4 μm、(e)：6.6 μm、(f)：7.9 μm、LiFePO₄の表面処理；(a)–(e)：無、(f)：10 %PEO被覆

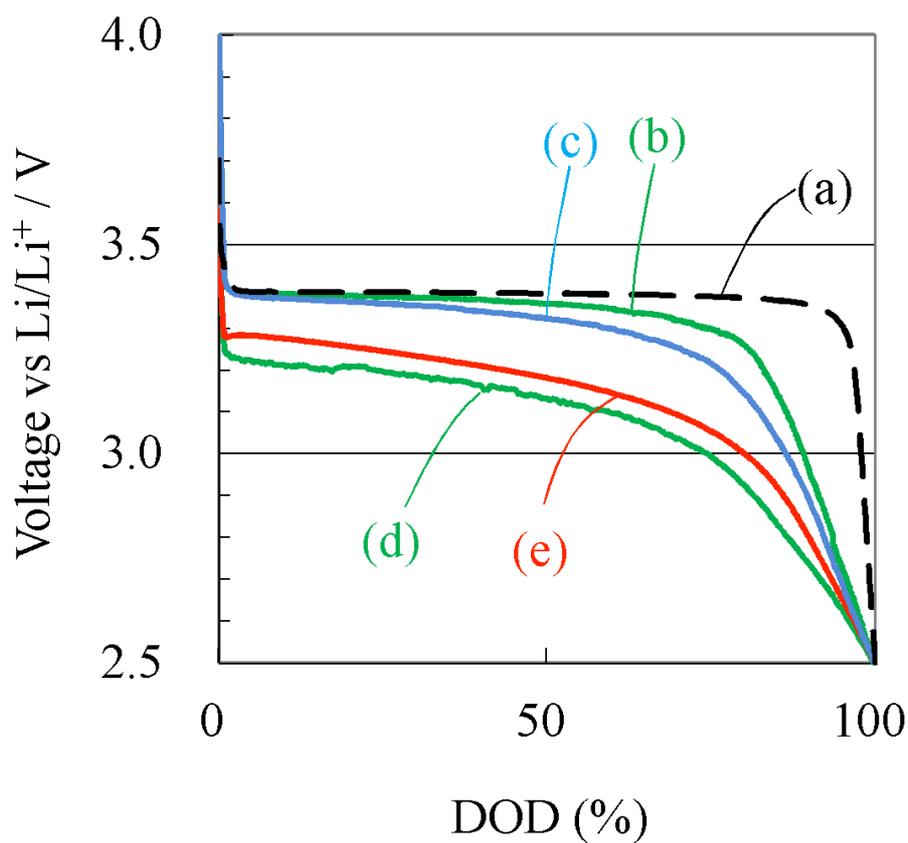


図5-18 (a) 0.1 CmAでのLiFePO₄コンポジット電極 (電解液：1 M LiClO₄ EC/PC)、マイクロ電極を用い、(b) LiFePO₄(電解液：1 M LiClO₄ EC/PC)、(c) PEO被覆LiFePO₄ (電解液：1 M LiClO₄ EC/PC)、(d) LiFePO₄(電解液：[Li(G3)][TFSA])、(e) LiFePO₄ (電解液：[Li(G3)][TFSA])の放電曲線 (マイクロ電極での放電電流値はすべて0.5 nA)

5.3.3 LiFePO₄のレート特性に与える影響因子

LiFePO₄は、その一次粒子を微粒子化及び表面を炭素被覆することで高速充放電が可能となる[25-29]。LiFePO₄におけるリチウムイオンの拡散は一次拡散であることが報告されており、リチウムイオン伝導率は約 10^{-9} cm s⁻¹と低く、また、電子伝導率も 10^{-13} – 10^{-16} cm²/sと低いことが報告されている[30]。このような低いリチウムイオン伝導率及び電子伝導率にも関わらず、高速充放電が可能であることから、LiFePO₄の充放電はLiFePO₄とFePO₄の二相共存反応で起こり、その相境界の数nmという非常に狭い領域において構造が乱れており、この相境界を通してリチウムイオンが高速で拡散するというモデルが提案されている[16,20,21]。

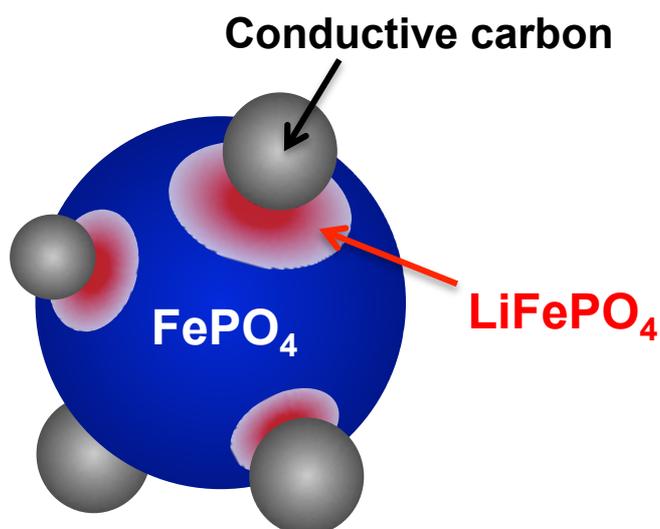


図5-19 LiFePO₄コンポジット電極の充放電モデル図

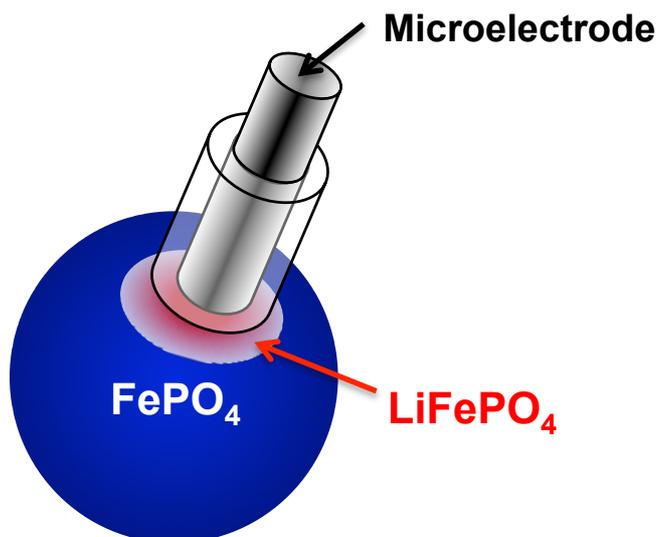


図5-20 マイクロ電極を用いたときのLiFePO₄の充放電モデル図

本検討で行ったマイクロ電極での結果を踏まえ、以下のモデルを提唱する (図5-19、5-20)。ここでは、モデルを簡素化するため、一次粒子のみを考える。導電助材などを含むコンポジット電極の場合 (図5-19)、一つの活物質粒子は導電助材や他の活物質粒子と接触しており、接触点から充放電が行われ、それぞれの点から $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面が形成される。一方、マイクロ電極の場合、マイクロ電極と活物質粒子との間の接触点是一个のみである (図5-20)。この接触点の数が多い場合、 Li^+ イオンが高速に移動するといわれている $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面の数が増加する為、粒子表面の電氣的接触点がレート特性に対する支配因子となっていると考えた。 LiFePO_4 表面にPEOが存在している場合において、PEOが存在しない時とレート特性が変わらなかったのは、マイクロ電極がPEO膜を突き破った可能性も考えられるが、電解液/電極界面の電荷移動抵抗の影響が小さいためと考えられる。また、図5-15において、マイクロ電極を用いた場合、放電末期において過電圧が大きくなるのは、放電の進行に伴い LiFePO_4 相が粒子内に広がっていく際に、結晶粒界などが障壁となって、 $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ 界面が形成しにくい場所が存在し、この障壁が過電圧を増大させると考えられる。

一般的には LiFePO_4 の一次粒子径や、炭素被覆の方法を最適化することでレート特性が改善する。一次粒子径を小さくして粒子内のリチウムイオンや電子の拡散距離が短くなること、また、炭素被覆することで粒子の導電性が向上すること、の効果以外に、表面積が増加して各活物質粒子間の接触点が増える為にレート特性が改善すると考えられる。そのため、単純に表面積を大きくするのではなく、各粒子間の接触点が多くなるような粒子構造にすることが重要であると考えられる。上記のモデルは、40種以上の LiFePO_4 のレート特性と構造の関係についてまとめ、2010年のレビューにおける結果からも支持される[16]。このレビューにおける、粒子サイズ、粒子表面の炭素被覆の効果とレート特性の関係を図5-21に示す。粒子径、炭素被覆の有無とレート特性との間に明確な傾向は見られない。単純に粒子径を小さくすることで、固体内拡散距離を短くしてもレート特性は改善しないこと、また、炭素を被覆して電子伝導性を向上してもレート特性は改善しないことが分かる。その結果、このレビューにおいては、粒子と集電体との電氣的接触がレート特性に対して最も重要であると結論づけられており、本章で提案したモデルを支持する内容である。また、 LiFePO_4 を炭素被覆することでレート特性が改善する例が多いが[31-36]、これは、炭素被覆することで、 LiFePO_4 粒子表面での電子伝導性が向上することよりも寧ろ、 LiFePO_4 表面が嵩高い構造となり LiFePO_4 粒子間及び LiFePO_4 と導電助材との間の接触点が増加する役割が大きいと考えられる。そのため、図5-21に示すように、単に炭素被覆をしてもレート特性は改善されず、これは、 LiFePO_4 周辺の接触点を増やすという観点で炭素被覆処理を行っていないためであると考えられる。上記モデルに基づけば、このような観点で、 LiFePO_4 の粒子構造、炭素層の厚さや均一性、炭素の担持量、炭素前駆体を選定すべきである。

以上より、本章では、マイクロ電極を用いた LiFePO_4 の電気化学特性結果から、 LiFePO_4 の粒子径、金属ドーピング、炭素被覆、合成法を選定する上で重要となる指針を示した。これは、導電助材やバインダーを含む、通常の電池に使われるコンポジット電極に使用する上でも重要となる。また、 LiFePO_4 /電解液界面での電荷移動抵抗はあまり重要ではなく、イオン液体のような難揮発性の材料を実用できる可能性を見出した。

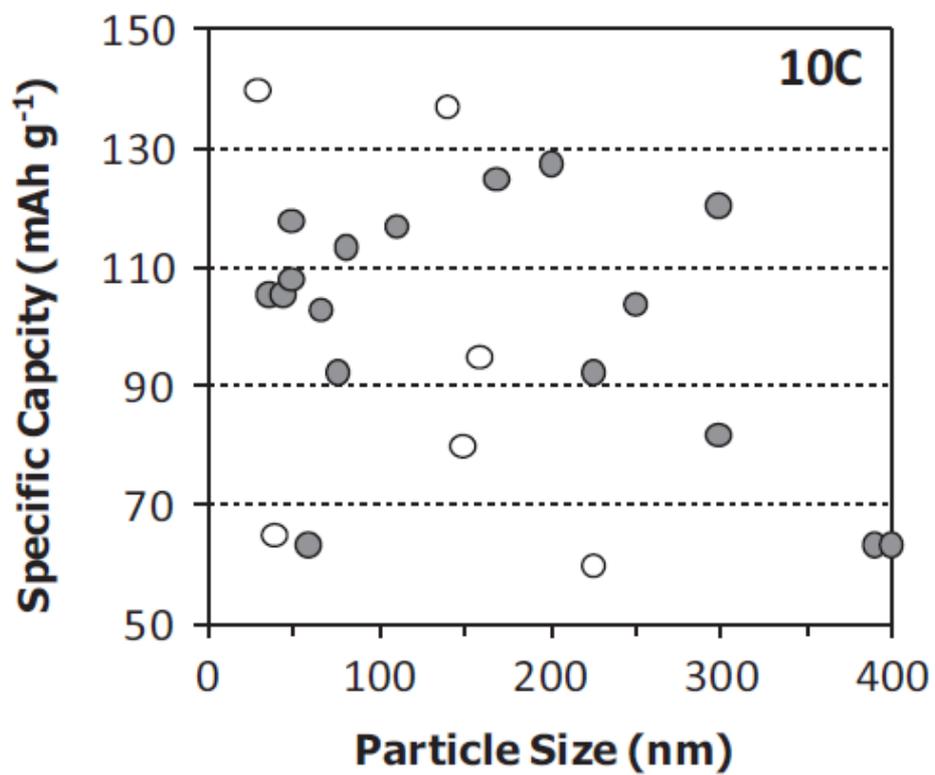


図5-21 粒子径とレート特性の関係[16]
 (塗り潰しマーカー：炭素被覆あり、白抜きマーカー：炭素被覆なし)

5.4 結論

本章では以下の結論が得られた。

・ マイクロ電極を用いて、電池活物質であるLiCoO₂及びLiFePO₄のみの電気化学特性を評価し、以下の結論を得た。

(1) マイクロ電極を用いたLiCoO₂正極の充放電特性において

・ 放電レート特性は、放電電流値 (単位：アンペア) を放電容量 (単位：mAh) で割った放電レート (単位：h⁻¹) で規格化できる。

・ 放電レート特性を放電レートで規格化した場合、電荷移動過程から固体内拡散へ律速段階が変化する放電レートは、LiCoO₂の粒子径の影響をほとんど受けない。

・ LiCoO₂とマイクロ電極との間にリチウムイオン伝導体PEO (ポリエチレンオキシド) を導入すると、レート特性が大きく低下し、表面のPEOは電気抵抗体として機能する。

・ 低イオン伝導率の電解液を用いると、高放電レートにおける容量が大きく低下する。

(2) マイクロ電極を用いたLiFePO₄正極の充放電特性において

・ 放電レート特性は放電レート (単位：h⁻¹) ではなく、実際の電流値 (単位：アンペア) のみに依存する。

・ LiFePO₄の粒子径や電解液の粘度、PEO被覆の有無が放電レート特性に与える影響は確認されず、表面のPEOは電気抵抗体として機能しない。

・ 低イオン伝導率の電解液を用いても、放電レート特性は変化しない。

・ LiFePO₄のレート特性は、粒子表面の電氣的接触点の数によって大きく影響を受ける。

5.5 引用文献

- [1] P. Reale, A. Farnicola, B. Scrosati, *J. Power Sources* 194 (2009) 182.
- [2] M. Nishizawa, I. Uchida, *Electrochim. Acta* 44 (1999) 3629.
- [3] K. Dokko, M. Mohamedi, Y. Fujita, T. Itoh, M. Nishizawa, M. Umeda, I. Uchida, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A422.
- [4] K. Dokko, Y. Fujita, M. Mohamedi, M. Umeda, U. Uchida, J. R. Selman, *Electrochim. Acta* 47 (2001) 933.
- [5] K. Dokko, N. Nakata, Y. Suzuki, K. Kanamura, *J. Phys. Chem. B* 114 (2010) 8646.
- [6] H. Abe, T. Suzuki, T. Eguro, K. Kanamura, K. Dokko, M. Saito, *FB technical News* 65 (2009) 34.
- [7] B. L. Ellis, K. T. Lee, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* 22 (2010) 691.
- [8] NEC技報、Vol.65 No.1、2012年.
- [9] FBテクニカルニュース、No.66、2011年.
- [10] パナソニックテクニカルジャーナル、Vol.56、No.2、2010年.
- [11] 山木準一、熱測定、Vol.30 (2003) 3
- [12] T. Shiratsuchi, S. Okada, T. Doi, J.-I. Yamaki, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 3145–3151.
- [13] S.-W. Kim, J. Kim, H. Gwon, K. Kang, *J. Electrochem. Soc.* 156 (8) (2009) A635.
- [14] A.V. Murugan, T. Muraliganth, A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2) (2009) A79.
- [15] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1188.
- [16] W.-J. Zhang, *J. Power Sources* 196 (2011) 2962.
- [17] D. Jugović, D. Uskoković, *J. Power Sources* 190 (2009) 538.
- [18] Z. Liu, X. Huang, *Solid State Ionics* 181 (2010) 907.
- [19] A. Yamada, H. Koizumi, *Nat. Mater.* 5 (2006) 357.
- [20] A. S. Andersson, B. Kalska, L. Haggstrom, J. O. Thomas, *Solid State Ionics* 130 (2000) 41.
- [21] A. Yamada, H. Koizumi, N. Sonoyama, R. Kanno, *Electrochem. Solid-State Lett.* 8 (2005) A409.
- [22] N. Tachikawa, J.-W. Park, K. Yoshida, T. Tamura, K. Dokko, M. Watanabe, *Electrochemistry* 78 (2010) 349.
- [23] K. Hoshino, T. Murakami, Y. Takahashi, *National tech. rep.* 40 (1994) 455.
- [24] K. Dokko, N. Nakata, K. Kanamura, *J. Power Sources* 189 (2009) 783.

- [25] R. Dominko, M. Gaberscek, J. Drogenik, M. Bele, S. Pejovnik, J. Jamnik, *J. Power Sources* 119–121 (2003) 770.
- [26] S. Y. Chung, J. T. Bloking, Y. T. Chiang, *Nat. Mater.* 1 (2002) 123.
- [27] F. Yu, J. Zhang, G. Song, *J. Power Sources* 189 (2009) 794.
- [28] D. Zane, M. Carewska, S. Scaccia, F. Cardellini, P. P. Prosini, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4259.
- [29] Z. Chen, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A1184.
- [30] X. C. Tang, L. X. Li, Q. L. Lai, X. W. Song, L. H. Jiang, *Electrochim. Acta* 54 (2009) 2329.
- [31] M. M. Doeff, Y. Hu, F. McLarnon, R. Kosteck, *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (2003)

1034.

- [32] Y. Kodama, J. M. Kim, K. Abiko, K. Ohtsuki, K. Ui, N. Kumagai, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1034.
- [33] Y. H. Nien, J. R. Carey, J. S. Chen, *J. Power Sources* 193 (2009) 822.
- [34] Y. D. Cho, G. T. K. Fey, H. M. Kao, *J. Power Sources* 189 (2009) 256.
- [35] R. Dominko, M. Bele, M. Gaberscek, M. Remskar, D. Hanzel, S. Pejovnik, J. Jamnik, J. *Electrochem. Soc.* 152(2005) A607.
- [36] C. Y. Wu, G. S. Cao, H. M. Yu., J. Xie, X. B. Zhao, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 23090.

第6章 総括

発火の危険性の少ない高安全性蓄電デバイスの開発を目的として、アルキル鎖長の異なるスルフォニウム系イオン液体等の新規イオン液体を含む様々な難燃性・難揮発性電解液のリチウムイオン電池及び電気二重層キャパシタへの応用を検討した。

まず、電気二重層キャパシタ (EDLC) 用電解質塩としての応用を検討したところ、スルフォニウム系カチオンの中で、カチオン-アニオン間のクーロン相互作用の大きさ、及びイオン移動度の観点から最適であったDEMS (diethylmethylsulfonium) が最も優れた特性を示した。このカチオンを用いたイオン液体は、ハイブリッド電気自動車用EDLCの電解質塩に実用されているイオン液体 (EMIm-BF₄) と比較して、カチオン径が小さく、細孔内への拡散や吸脱着が容易となることから、低温においても優れた特性を示すと結論付けた。しかしながら、DEMSカチオンを用いた電解液は寿命特性に課題があり、カチオンが電極活物質である活性炭のグラフェン層の層間に挿入されてEDLCセルが劣化する機構が推測された。

上記結果を受け、カチオン径に依存しないでEDLC特性を向上できる新しいモデルの探索を行った。その結果、アリル基が窒素元素に結合したイミダゾリウムカチオンDAI (diallylimidazolium) を用いることで、EMIm-BF₄と比較して、低温から室温 (243-298 K) の幅広い温度で高い静電容量、低い直流抵抗を示した。これは、電極表面のグラフェン構造とアリル基及びイミダゾリウム環との間に π - π 電子相互作用が働くこと、また、DAIカチオンが電極表面で平面構造を取り易いことなどの理由で、電極中の負電荷とカチオンの距離が短くなること、また、カチオンの電極への吸着が促進されてEDLC特性が向上することが推測された。また、電解質溶媒を適正化することで、DAIカチオンを用いた電解液はEMImを用いた電解液と同等の寿命特性を示し、実用化できる可能性を見出した。

次に、リチウムイオン電池 (LiB) 用電解液への応用として、スルフォニウム系カチオンなどからなる新規イオン液体は、その他のイオン液体と同様、LiBに通常使用される黒鉛負極に対して、可逆的に充放電できないことが分かった。これは、負極表面での保護被膜形成能が無いためであることが推測された。そこで、イオン液体と類似の性質を示すグライム-Li塩錯体を電解液に用いたところ、一般的な正負極材料であるLiCoO₂や黒鉛を用いて、高電流値での出力特性 (放電レート特性) を調べたところ、電解液中のリチウムイオンの拡散が律速となり、十分な容量が得られないことが分かった。しかしながら、正極にLiFePO₄、負極にLi₄Ti₅O₁₂を用いたところ、汎用的な電解液と同等の性能を示すことが分かった。

そこで、グライム-Li塩錯体中でLiFePO₄正極が優れた性能を示した原因を、マイクロ電極法を用いて調べた。その結果、LiFePO₄の出力特性は電解液の粘度には依存せず、LiFePO₄粒子表面の電氣的接触点の数に依存していることが示され、イオン液体のような難揮発性の材料を実用できる可能性を見出した。

報文

[1] Akihiro Orita, Koichi Kamijima, Masato Yoshida, Li Yang:

“Application of sulfonium-, thiophenium- and thioxonium-based salts as electric double-layer capacitor electrolytes”

Journal of Power Sources 195 (2010) 6970-6976

[2] Akihiro Orita, Koichi Kamijima, Masato Yoshida:

“Allyl-functionalized ionic liquids as electrolytes for electric double-layer capacitors”

Journal of Power Sources 195 (2010) 7471-7479

[3] Akihiro Orita, Koichi Kamijima, Masato Yoshida, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe:

“Favorable combination of positive and negative electrode materials with glyme-Li salt complex electrolytes in lithium ion batteries”

Journal of Power Sources 196 (2011) 3874-3880

[4] Akihiro Orita, Katsunori Kodato, Keiji Sumiya, Masato Yoshida, Kazuki Yoshida, Kaoru Dokko, Masayoshi Watanabe:

“Microelectrode-technique-based investigation of factors contributing to rate capability of LiFePO_4 for lithium ion batteries”

in preparation

謝辞

本論文は多くの方々のご指導やご協力・支えがあつて完成することができました。ここに記して深く感謝し御礼申し上げます。

本研究全般を進めるにあたって終始懇切なる御指導、御鞭撻賜りました横浜国立大学大学院 工学研究院・渡邊正義教授、獨古薫准教授に心から御礼申し上げます。本論文の博士論文作成、審査過程におきまして、数々の御助言と御指導賜りました横浜国立大学大学院 工学研究院・跡部真人教授、窪田好浩教授、光島重徳教授に深謝申し上げます。また、本研究を進めるにあたって数多くの御教示、御指導賜りました小久保尚助教、渡邊・獨古研究室の皆様には感謝いたします。

学部・修士課程での3年間、実験の基本的な心構えから合成や数々の御助言と御指導賜りました京都大学大学院工学研究科・船引卓三名誉教授、田中庸裕教授、同志社大学理工学部・人見穰准教授、徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部・山本孝准教授に深謝申し上げます。

本研究の機会を与えて下さいました日立化成工業株式会社筑波総合研究所・渡辺伊津夫前所長に心から感謝の意を表します。本研究を進めるにあたりご尽力、ご指導頂き、また、論文に纏め上げるきっかけを下さった日立化成工業株式会社筑波総合研究所・吉田誠人副所長に深く感謝致します。本研究を進めるにあたりご尽力、ご指導頂きました日立化成工業株式会社筑波総合研究所・上島浩一主任研究員、住谷圭二主任研究員に深く感謝致します。また、同僚の皆様には、平行して進めた会社での研究業務に対して特段のご配慮を頂きましたことを心より感謝致します。

本研究に関わるイオン液体の合成に関してご助言、御指導賜りました上海交通大学化学工学院楊立教授に心より感謝申し上げます。また、高純度イオン液体の合成に関してご協力頂きました東洋合成工業株式会社小島邦彦氏に心より感謝申し上げます。

平成24年 9月吉日

織田 明博