

イオン液体を用いたコイン型及びラミネート型リチウム二次電池（試作品）

安全で高性能な電力貯蔵用電池を作る

イオン液体を用いたリチウム二次電池の開発

新しい材料「イオン液体」
高性能二次電池の実現に光明
夢の電池の実現に向けて

ひとこと 材料科学研究所 材料物性・創製領域 研究員 関 志朗

新しい材料「イオン液体」

リチウム二次電池*1は、現在ではノート型パソコンや携帯電話の小型電池など、広く社会で使われるようになっており、電気自動車用電源などとしても研究・開発が進められています。

電力中央研究所では、従来から将来有望なリチウム二次電池の利用法として、一般家庭にも置くことのできる小型の「定置用電力貯蔵システム」を検討してきました。このため、これまで電池に用いられてきた有機電解液を固体電解質に置き換え、高い安全性と性能を兼ね備えた「全固体型リチウムポリマー二次電池」の開発を続けてきました。そして現在では、その固体電解質に加え、近年世界中で研究開発が盛んになってきた「イオン液体」を用い、リチウム二次電池を一層高性能で安全にするための研究開発を行っています。(*1「二次電池」= 繰返し充放電して使用できる電池のこと)

注目を浴びる「イオン液体」

「イオン液体」は、食塩のように陽イオンと陰イオンで構成されているものの、その融点が低いため常温でも固体（結晶）の形態をとらず、液体で存在する物質のことをいいます。

イオン液体は、1990年代前半になってから海外で見つけられた新しい素材で、「高イオン伝導性」「難燃性」「難揮発性」「熱的に安定」など優れた特徴を備えています。また、基本構成である陽イオンと陰イオン（図1）の種類や組み合わせを換えることで、限りなく多様な化合物が創製できます。

このため、現在世界各国で、こうしたイオン液体の特徴を利用し、さまざまな産業応用を目指した研究が進められています。

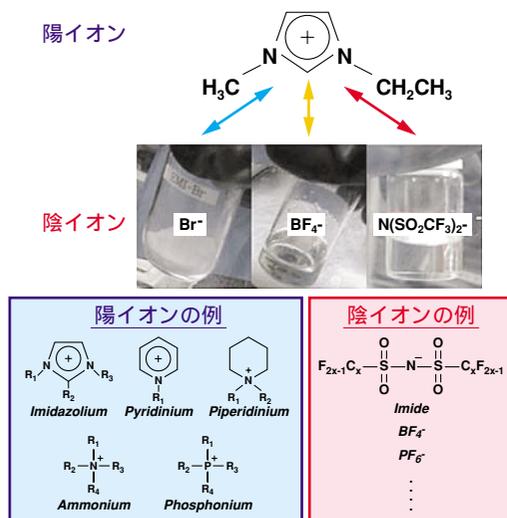


図1 イオン液体の外観と各種イオンの化学構造

リチウム二次電池への応用

当研究所では、このイオン液体をリチウム二次電池用の電解質に用いられれば、作製方法等は従来の有機電解液を用いた電池と同様であるものの、その性質から可燃性の有機電解液に比べ発火しにくいなど、本質的により安全な電池ができるものとして着目しました。（図2）

そこで、電気化学的に安定と考えられる四級アンモニウム系イオン液体（DEMETFSI）について、リチウム塩（LiTFSI）との混合物を電解質に用いた電池の試作を試みました。

その結果、通常の有機電解液には及ばないものの、比較的高い導電率を示すことなど、電池用電解質としての条件を満たすことがわかったため、高容量・高電圧化など、さらに性能向上に向けた研究に本格的に取り組みました。

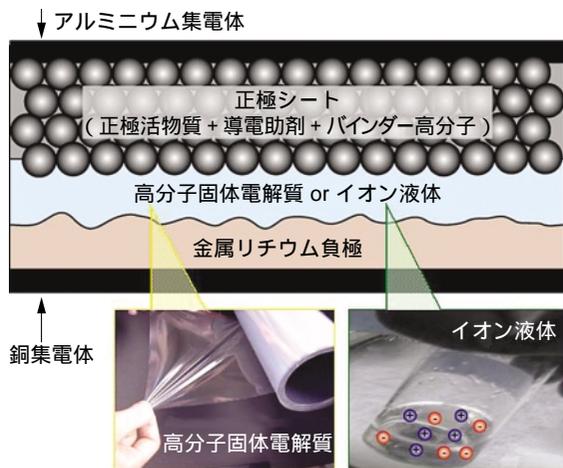


図2 当所が開発している高安全電池の断面図

高性能二次電池の実現に光明

試作電池の基礎特性は良好

次の段階として、電解質にDEMETFSlとLiTFSIの混合物、正極材料にコバルト酸リチウム（LiCoO₂）負極材料には金属リチウム箔を用いたコイン型電池を試作しました。また作製にあたっては、製造過程での不純物の混入が起らないよう超高純度アルゴングローブボックス内での組込作業とし、さらに電解質が正極シートに十分染み込むよう、この電池を60℃の温度で一晩放置（熱エージング）するなど、当所独自の工夫を取り入れ、その後室温で充放電試験を実施しました。

その結果、正極あたりの初期容量は約140mAh/g、充放電100サイクル経過時でも約120mAh/gと高い容量を維持し、クーロン効率（電気の出し入れの比）は40サイクル経過時でほぼ100%となり、これまでにない高い可逆性を示しました（図3）。

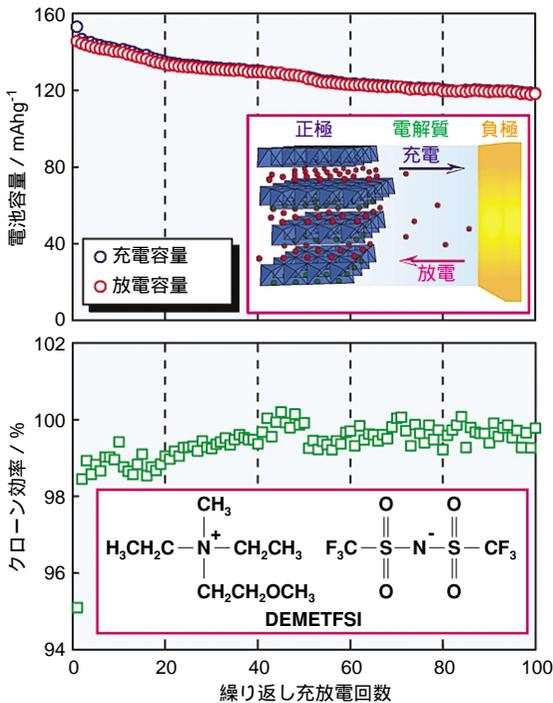


図3 イオン液体DEMETFSlを用いたリチウム二次電池の基礎特性

電極と電解質界面を改善

電池の高容量化、更なる長期運転特性の改善には、高電圧での可逆性改善が重要となります。

この性能向上手法の一つとして、正極とイオン液体界面の安定性向上のため、スプレーコート法という方式で、LiCoO₂正極表面に安定な無機酸化物（酸化ジルコニウム：ZrO₂）を被覆した電池を作製しました。

その結果、本電池では4.6Vまでの充放電の安定性が飛躍的に改善し、それまでの上限4.2Vでの電池に比較して可逆容量が30%増大し、初期容量は180mAh/gを示しました。さらに、充放電反応の可逆性を示すクーロン効率は未被覆電池より高い値を示し、安全性を兼ね備えた高電圧・高容量電池を実現できる可能性を示しました（図4）。

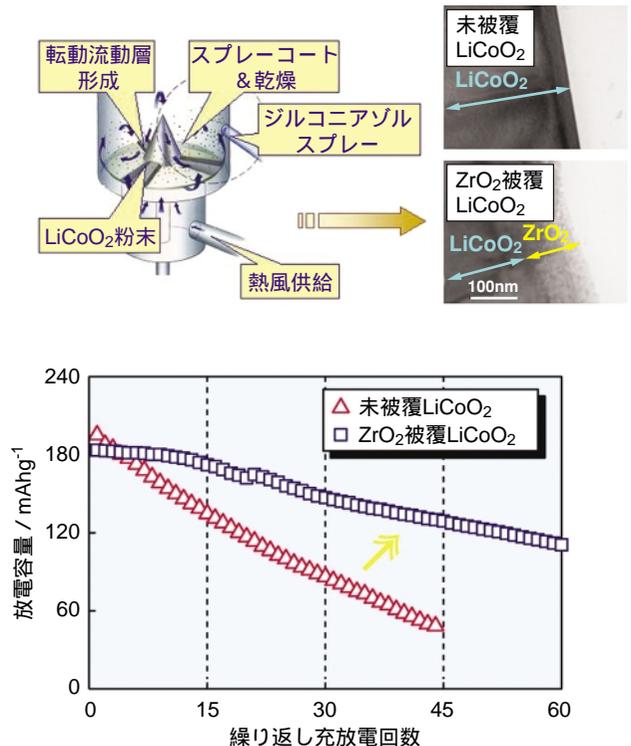


図4 ZrO₂被覆による電池性能改善効果

夢の電池の実現に向けて

他のイオン液体でもチャレンジ

イオン液体は、分子設計を工夫し陽イオンと陰イオンの種類と組合せを代えれば、従来にない新たな性能を持った電解質を創製できる可能性がある、「デザイナーズ溶媒」などとも呼ばれています。このため、現在は四級アンモニウム系イオン液体に代わる、新たなイオン液体の探求も進めています。

例えば、陽イオンに「イミダゾリウム」という化学物質を用いたイオン液体で作った試作電池では、分子の設計を工夫することにより、充放電サイクル特性やクーロン効率に改善が見られることもわかってきました。(図5)

この結果、今後は各種イオン液体を用いた場合の電池の特性や性能を把握するとともに、分子設計に関する検討なども重要であることがわかりました。

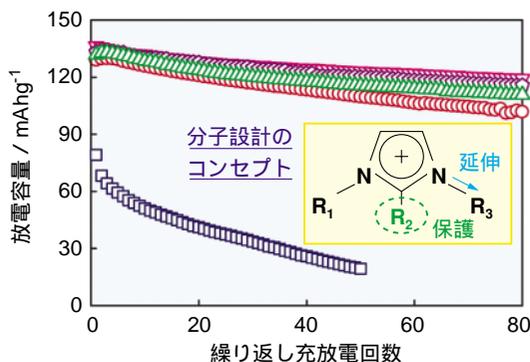


図5 イミダゾリウム系イオン液体の分子設計による電池特性の変化

広がるイオン液体への期待

新しい材料であるイオン液体には、まだ未解明な部分が多いものの、これまでの物質にない特性やその設計・改良のしやすさから、現在は色素増感太陽電池や燃料電池などエネルギー変換・貯蔵デバイスのための電解質、及び潤滑油や化学合成溶媒といった各種工業用材料としても大きな期待が寄せられています。

リチウム二次電池においても、最適な製造法を確立し、より適切なイオン液体の構造を検討すれば、現在の電池性能をはるかに超える、高性能次世代型電池を作れる可能性があります。

当研究所ではこれからも近い将来一般家庭などでも安全に使用することができる、高性能な大型電力貯蔵用電池の実現を目指し、開発に取り組んでいきます。

ひとこと



材料科学研究所
材料物性・創製領域
研究員

関 志朗

リチウム二次電池は携帯電話やノートPCなど、私達の生活にとって欠かすことの出来ない生活ツールとなっています。リチウム二次電池の便利さを、夜間電力貯蔵などといった電力負荷平準化や、風力・太陽光など自然エネルギーの変動調整などに生かすことが出来れば、より便利で環境に優しい生活を送ることができると思います。

安全かつ高性能なリチウム二次電池といった大型エネルギー貯蔵・変換デバイスの実現を見据えながら、基礎・応用の両方の観点から研究・開発を推進していきたいと考えています。

既刊「電中研ニュース」ご案内

No.436 25年間の世界の気候を精緻に再現
No.435 一人暮らしのお年寄りを見守る

No.434 地域経済の成長に対する産業集積の効果を検証
No.433 電気自動車社会はどのような効果をもたらすか