

イオン液体電解液中における リチウム二次電池負極反応

Negative Electrode Reactions for Rechargeable Lithium Batteries in the Electrolytes Based on Ionic Liquids

片山 靖* 美浦 隆*

Yasushi Katayama Takashi Miura

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Technology, Keio University
Hiyoshi 3-14-1, Kohoku-ku, Yokohama 223-8522, Japan

Abstract

Ionic liquids have been regarded as promising candidates for nonflammable electrolytes of rechargeable lithium batteries. However, the ionic liquids having both high stability against metallic lithium and high conductivity have not been discovered yet. This review article describes recent progresses for overcoming essential problems involved in negative electrode reactions. In particular, the reductive decomposition or co-intercalation of the organic cations of ionic liquids may be avoided when some protective films are formed on the electrodes as well-known in organic electrolytes. In addition, the negative electrode reactions are considered to be affected by the dissolved states of lithium cations in ionic liquids.

Key words: Rechargeable lithium battery; Ionic liquids; Negative electrode

1 はじめに

リチウムイオン電池は携帯情報端末を中心とする様々な小形電子機器の電源として広く利用されている。また、高出力が要求される電動工具、電動アシスト自転車、電動バイクなどのパワーアプリケーションの分野にもその利用が拡大しつつある。さらに、地球

環境・エネルギー問題に対する社会的関心が高まる中、環境技術として期待されているハイブリッド自動車や電気自動車、電力貯蔵技術などに用いるより高出力・大容量の電源にもリチウム二次電池の利用が検討されている。負極活物質に黒鉛を用いたリチウムイオン電池を含むリチウム二次電池では有機溶媒を用いた電解液が使用される。リチウムイオン電池でよく用いられているカーボネート系の有機溶媒は揮発性があり燃えやすいため、内部短絡のような事故が発生した際に電池の発火や爆発の原因となる。とくに多くの単電池を

* 慶應義塾大学理工学部応用化学科
(〒 223-8522 横浜市港北区日吉 3-14-1)

組み合わせて構成される大形の蓄電装置では、何らかの原因で一つの単電池が発火すると、その火は他の電池にも引火し、重大な事故につながる可能性がある。したがって、リチウム二次電池の安全性を向上させるためには電解液の難燃化が重要である。

難燃性電解液の候補の一つとしてイオン液体が従来から研究されている。イオン液体は分子性の溶媒を含まずイオンのみから構成される液体であり、イオン液体を構成するイオン自体の熱分解温度以下での蒸気圧は無視できるほど低く、燃えにくい。Fig. 1に代表的なカチオンおよびアニオンの例を示す。イオン液体の融点や粘性率などの物性や電気化学的電位窓はカチオンとアニオンの組み合わせによって大きく異なる。これまでに、イオン液体のリチウム二次電池用電解液への応用を目指した研究は数多く報告されているが、その多くは高いイオン伝導率を示し、負極に用いられるリチウムなどの化学的に活性な物質と反応しないイ

オン液体の開発に関するものである。とりわけ、イオン液体を電解液に用いたりリチウム二次電池を開発する上で重要となるのは、負極活物質とイオン液体の反応を抑制し、かつ負極反応が可逆的かつ速やかにおこるようにすることである。本稿ではイオン液体を用いた電解液におけるリチウム二次電池負極反応に焦点を絞り、これまでに進められてきた研究を紹介し、それらに基づいて今後どのように研究を進めるべきかについて述べる。

2 クロロアルミネート系イオン液体

1-ブチルピリジニウム (BP⁺) や1-エチル-3-メチルイミダゾリウム (EMI⁺) の塩化物と三塩化アルミニウム (AlCl₃) を混合することによって得られるクロロアルミネート系イオン液体はアルミニウムをはじめとする各種金属および合金の電析浴としてよく研究

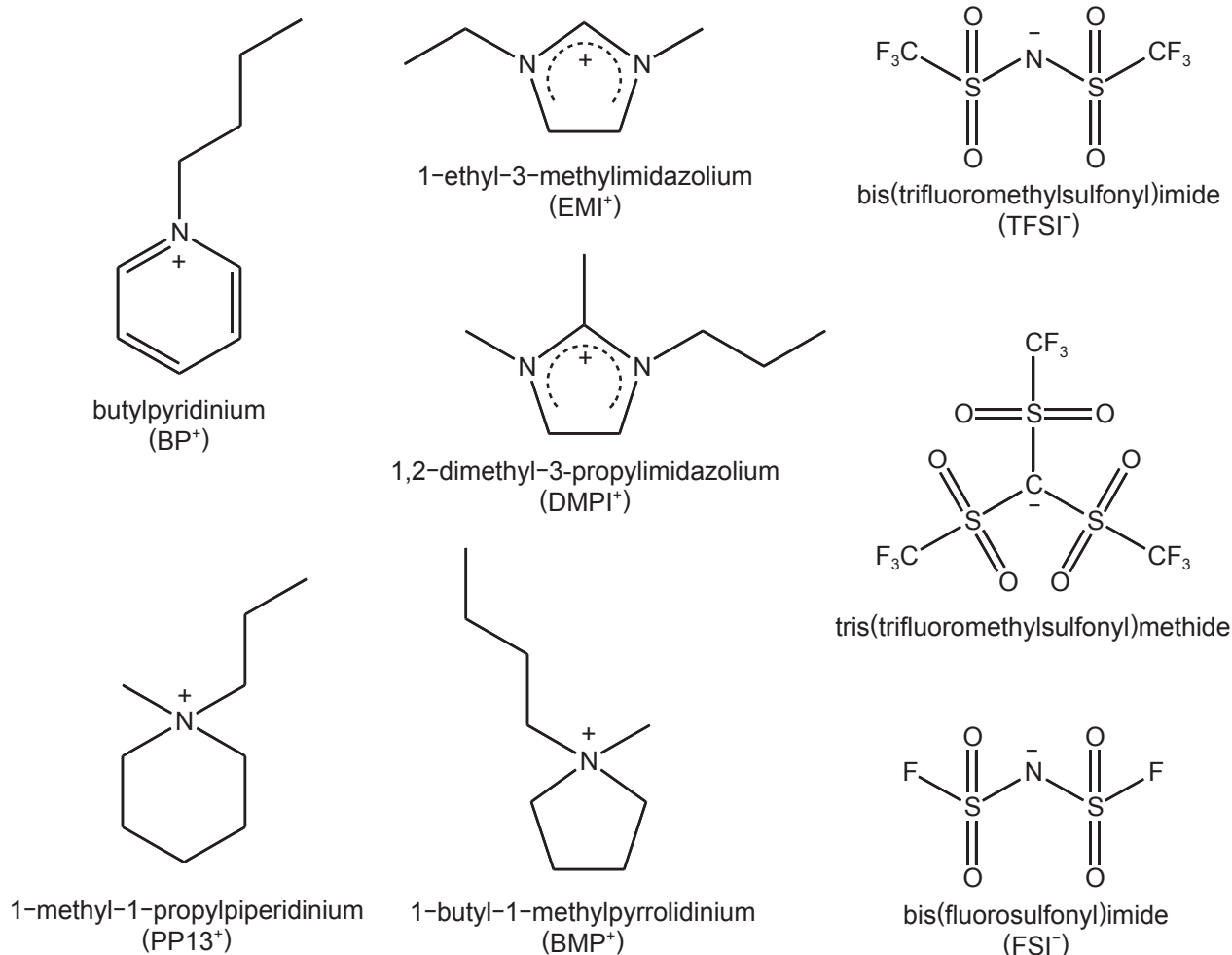


Fig. 1 Typical cations and anions of ionic liquids.

されてきた¹²⁾。とくに1982年に報告されたEMICI-AI₃系²⁾は融点が低く、室温付近でのイオン伝導率が高いことから、多くの電気化学的研究がおこなわれた。このクロロアルミネート系イオン液体をリチウム二次電池の電解液に用いることを目的として、EMICI-AI₃中でのリチウムを含むアルカリ金属の析出についての検討が精力的におこなわれたが、水銀電極上で測定されたLi⁺/Liの電位は-2.14 V vs. Al/Al(III)であるのに対して、EMI⁺の還元分解電位は約-1.9 V vs. Al/Al(III)であり、リチウムはカチオンであるEMI⁺と反応することが比較的早い段階で明らかになった³⁾。このようにEMI⁺はリチウムに対する安定性が低いことから、他の成分を加えることによって金属リチウムとEMI⁺との反応を抑制することが試みられた。EMI⁺または1,2-ジメチル-3プロピルイミダゾリウム(DMPI⁺)をカチオンとするクロロアルミネート系イオン液体にHCl(イオン液体中ではHCl₂⁻として溶存)を添加することによってタングステン電極上で可逆的なリチウムの析出・溶解がサイクリックボルタンメトリで観測されるようになるとの報告があるが⁴⁾、析出したリチウムは安定ではなく、徐々にEMI⁺またはDMPI⁺と反応することが明らかになっている⁵⁾。また、HClの代わりにトリエタノールアミンとHClの付加物を用いた例も報告されている⁶⁾。さらに、塩化チオニル(SOCl₂)を添加することによって、リチウムとEMI⁺の反応を抑制することができたとの報告があるが、これはLi-SOCl₂一次電池で知られているように、リチウムとSOCl₂との反応によって不動態皮膜が形成されているためであると考えるのが妥当であろう^{7,8)}。

このようにイミダゾリウム系の有機カチオンはリチウムに対して安定ではないことが明らかとなったため、リチウム合金についての検討がおこなわれるようになった。従来からリチウムはアルミニウムと合金を形成することが知られているが、リチウムイオンを含むEMICI-AI₃中でアルミニウム電極を用いることでリチウムのドーブ・脱ドーブが可能であることが報告されている⁹⁾。また、スズ電極を用いた場合も可逆的なリチウムのドーブ・脱ドーブが可能であることが確認されている¹⁰⁾。

EMICI-AI₃中で黒鉛に対するリチウムのドーブ・脱ドーブについても同様に検討がおこなわれたが¹¹⁾、実際にはリチウムの黒鉛層間への挿入はおこらず、比較的高い電位域でEMI⁺が黒鉛層間に挿入される反応がおこることが明らかになっている^{12,13)}。黒鉛への

EMI⁺のドーブ・脱ドーブを利用した負極も考えられるが、EMI⁺が挿入された黒鉛層間化合物は不安定であるため実用的ではないとされている¹³⁾。このように、EMICI-AI₃中では黒鉛をリチウム二次電池負極活物質として用いることは困難であることが明らかとなったが、EMICI-AI₃にSOCl₂を加えることによって黒鉛に対するEMI⁺の挿入、EMI⁺の還元分解を抑制し、リチウムのドーブ・脱ドーブが可能になることも明らかになっている¹⁴⁾。これは前述のリチウム析出の場合と同様にSOCl₂の還元分解によって黒鉛表面に被膜が生成したためであると考えられる。

クロロアルミネート系は比較的粘性が低く様々な金属塩化物を溶解することが可能であるなどイオン液体の中ではすぐれた特長を持つ系であるといえる。また、比較的長く研究されてきたこともあり様々な物性値や電気化学的データが蓄積されていることは他のイオン液体にはない利点であるといえる。しかしながら、EMICI-AI₃の吸湿性が高いことに加え、クロロアルミネートイオンが加水分解しやすいことが、この系が実用的用途に用いられなかった原因の一つである。このため、イオン液体の研究、とくにリチウム二次電池に関する研究は加水分解しない非クロロアルミネート系イオン液体にその関心が移っていった。

3 非クロロアルミネート系

クロロアルミネート系の最大の欠点といえる水分との反応性はアニオンに起因するものであるため、クロロアルミネートアニオンを加水分解しない他のアニオンに置き換えることによってイオン液体の水分に対する安定性を改善することができる。そのようなイオン液体として最初に報告されたのは、中性のEMICI-AI₃のAlCl₄⁻をテトラフルオロホウ酸(BF₄⁻)に置き換えたEMIBF₄系であろう¹⁵⁾。その融点は15℃と報告されており室温付近で液体であり、AlCl₄⁻よりもBF₄⁻は加水分解しにくい。このイオン液体を用いてリチウムの析出・溶解が試みられているが、EMICI-AI₃系の検討結果から予想されるとおり、EMIBF₄中でもEMI⁺が金属リチウムの析出よりも貴な電位で還元分解される¹⁶⁾。ところが、EMIBF₄にH₂Oを添加するとリチウムの析出・溶解が観測されたとの報告もあるが、これはEMICI-AI₃系でHClを添加した場合と類似しており、本質的な解決策とはいえない。

EMIBF₄と同様にアニオンをヘキサフルオロリン酸(PF₆⁻)やトリフルオロメチルスルフォネート

(CF_3SO_3^-)などに置換した塩も合成されたが¹²⁾、金属リチウムに対する安定性は主に EMI^+ カチオンによって支配されているため、 EMI^+ カチオンを含む限り改善は期待できない。しかし、この頃にアニオンとしてビス(トリフルオロメチルスルフォニル)イミド*またはトリス(トリフルオロメチルスルフォニル)メチド($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$)などを用いた系が見出されたことが^{19,20)}、イオン液体の可能性を大きく広げる結果となった。とくに、TFSI⁻アニオンは EMI^+ のみならず様々な有機カチオンと低融点のイオン液体を作ることが見出され、脂肪族アンモニウムをカチオンとするイオン液体の開発につながった²¹⁻²⁴⁾。脂肪族アンモニウムカチオンの一つであるトリメチルプロピルアンモニウムをカチオンとする TFSI⁻系イオン液体では添加剤などを加えることなくリチウムの析出・溶解が可能であることが報告された²⁵⁾。さらに、環状の脂肪族アンモニウムカチオンである 1-メチル-1-プロピルピペリジニウム (PP13^+) や 1-ブチル-1-メチルピロリジニウム (BMP^+) をカチオンとするイオン液体でもリチウムの析出・溶解が可能であるとされたが²⁶⁻²⁸⁾、BMPTFSI 中では BMP^+ または TFSI^- の還元分解によって電極表面に保護被膜が形成されている可能性が指摘されている²⁷⁻²⁹⁾。多くの有機電解液においても用いられている有機溶媒は必ずしもリチウムに対して安定ではなく、リチウムとの反応で生成する分解生成物が保護被膜(SEI膜)を形成し、金属リチウムと有機溶媒とのさらなる反応を抑制していることが知られている^{30,31)}。イオン液体においても添加剤を加える代わりに分解して良好な保護被膜を形成するカチオンを開発しようとする試みも進められている³²⁻³⁵⁾。また、DMPITFSI 中では LiTFSI の濃度を高くすることによって良好な保護皮膜が形成するとの報告もある³⁶⁾。

非クロロアルミネート系において黒鉛負極を用いる試みもいくつかあるが、 $\text{EMICl}-\text{AlCl}_3$ 系で明らかになっているとおり、黒鉛に対するイオン液体のカチオンの挿入を抑制する必要がある。最も初期に報告された方法は有機溶媒中でも良好な皮膜を形成する

* $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, TFSI⁻と略記されることが多い。ただし、このアニオンの名称は最初に合成した著者らによって用いられたものであるが¹⁷⁾、IUPACの命名法に基づけばイミドではなくアミド(amide)が正しいとされ TFSI⁻と書かれる場合も多くなっている。しかし、アミドよりもアザナイド(azanide)とすべきとの提案もある¹⁸⁾。

ことが知られているエチレンカーボネート(EC)などをイオン液体に添加するというものである^{37,38)}。また、同様の手法で黒鉛電極において可逆的なリチウムのドーブ・脱ドーブが可能になることが報告されている³⁹⁻⁴¹⁾。これらは添加した有機溶媒によって黒鉛表面に保護被膜が形成されることを利用しているが、揮発性の有機溶媒を加えることはイオン液体の不揮発性という特長を損なうおそれがある。ところが、近年、有機溶媒などの添加剤を加えることなく黒鉛に対するリチウムのドーブ・脱ドーブが可能であるとの報告がされるようになってきた。その一つはイオン液体のアニオンとしてビス(フルオロスルフォニル)イミド($(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, FSI⁻)を用いたもので、カチオンに EMI^+ を用いても少なくとも30サイクルの充放電が可能であると報告されている⁴²⁾。また、TFSI⁻をアニオンとする系でも環状の脂肪族アンモニウムをカチオンとした系で保護被膜が形成され黒鉛に対するリチウムのドーブ・脱ドーブが可能になるとの報告もある⁴³⁾。これらのいずれについてもまだ詳細なメカニズムは明らかとなっていないが、被膜の形成にはカチオンのみではなくアニオンの分解が関与している可能性が指摘されている。

非クロロアルミネート系では合金負極に関する検討はあまりおこなわれていないが、著者らの検討の結果、スズ電極に対する可逆的なリチウムのドーブ・脱ドーブが観測されている。この際、スズ電極上ではカチオンの還元分解の過電圧が大きく還元分解がおこらないため保護被膜が形成しない可能性が示唆されている。その他の負極材料としては比較的貴な電位でリチウムの挿入・脱離がおこる $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ を用いた例などがある^{44,45)}。

4 イオン液体中における負極反応に関する問題点

以上のように、イオン液体をリチウム二次電池に利用しようとする場合、イオン液体を構成するカチオンまたはアニオンの還元分解または黒鉛に対するカチオンの挿入が主な問題とされてきた。しかし、有機電解液と同様に、イオン液体自体の還元分解によって電極表面に適切な被膜が形成されれば必ずしもイオン液体自体の安定性は重要とはならない。今後はより安定な被膜を形成するイオン液体の探索が重要となろう。

イオン液体中での負極反応に関してはイオン液体の安定性以外にもまだ考慮すべき点がある。その一つに

リチウムイオンの溶存状態があげられるだろう。有機溶媒中において電荷密度の高いリチウムイオンは極性を持つ有機溶媒分子によって溶媒和され、正の電荷を帯びた比較的大きな溶媒和イオンとして存在している。一方、イオン液体中においては中性の溶媒が存在しないため、リチウムイオンはイオン液体のアニオンによって取り囲まれていると考えられる。実際、ラマン分光法などによって TFSI⁻系イオン液体中のリチウムイオンは [Li(TFSI)₂]⁻ のような形で存在していることが知られている^{46,47}。負極反応は卑な電位域でおこるため、負極表面は負に帯電した状態となり、その表面にカチオンが集積することによって電荷が補償される。有機溶媒中のリチウムイオンは正の電荷を帯びているため、溶媒和されたリチウムイオンは負極表面または外部ヘルムホルツ面まで接近することができる (Fig. 2a)。一方、イオン液体の場合、負極表面の負の電荷を補償することができるのはイオン液体のカチオンのみであり、負極のヘルムホルツ層はイオン液体の嵩高いカチオンによって占められると考えられる。このとき [Li(TFSI)₂]⁻ のようなイオンはイオン液体のカ

チオンからなるヘルムホルツ層の外側の面までしか接近できず、電極表面とリチウムイオンの距離は有機溶媒中などと比べると遠くになると考えられる (Fig. 2b)。結果として、リチウムイオンとの電荷移動は有機溶媒中と比べ遅くなり、過電圧増加の原因となりうる。したがって、イオン液体をリチウム二次電池の電解液に用いる場合、たとえばリチウムイオンに電気的に中性の配位子を配位させてカチオンとして溶存させれば反応の過電圧を小さくすることができると考えられる。

また、この問題は負極の表面に適当な被膜が形成されることによっても解決できる可能性がある。TFSI⁻ のドナー性は比較的低いことがわかっており⁴⁸、アセトンのように一般には配位能の低い溶媒であってもイオン液体中では選択的に金属イオンに溶媒和することができる⁴⁹。したがって、負極表面に TFSI⁻ よりもドナー性の高い配位子をもつ被膜が形成されれば、リチウムイオンが TFSI⁻ から遊離し、被膜中に取り込まれることが期待される。実際、EC の還元分解で生じる被膜を形成させた金属電極を用いると、リチウムイオンを含むイオン液体中で可逆的なリチウムの析出・溶解が観測される⁵⁰。

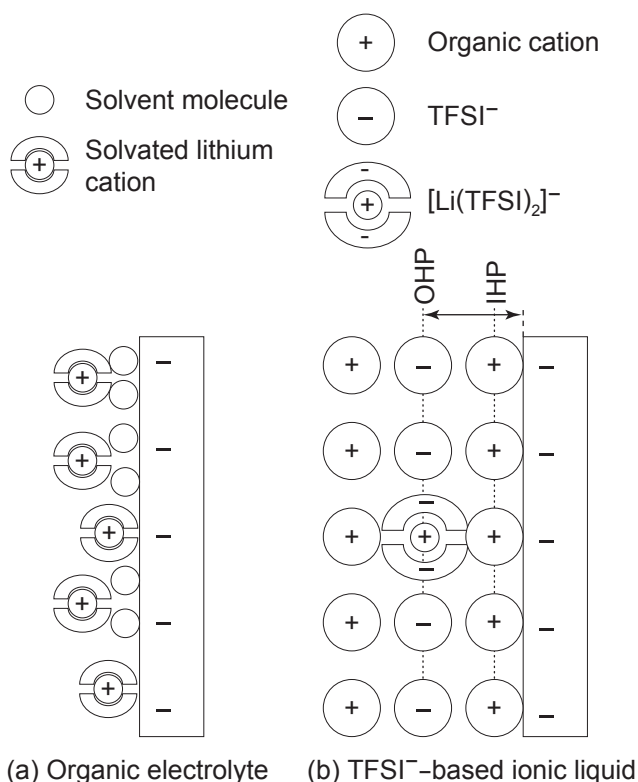


Fig. 2 Models of the negative electrode-electrolyte interface in (a) an organic electrolyte and (b) a TFSI⁻-based ionic liquid.

5 まとめ

本稿ではイオン液体中でのリチウム二次電池負極反応についてのみ述べてきたが、実用的なリチウム二次電池を構築するためには、正極の反応やイオン伝導率についても改善すべき点は多い。そのためにはイオン液体中における電気化学反応を基礎的観点から研究する必要がある。

文献

- 1) F. H. Hurley and T. P. Wier, *J. Electrochem. Soc.*, **98**, 203 (1951).
- 2) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, and C. L. Hussey, *Inorg. Chem.*, **21**, 1263 (1982).
- 3) C. Scordilis-Kelley, J. Fuller, R. T. Carlin, and J. S. Wilkes, *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 694 (1992).
- 4) C. Scordilis-Kelley and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 1606 (1993).
- 5) C. Scordilis-Kelley and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 873 (1994).
- 6) B. J. Piersma, D. M. Ryan, E. R. Schumacher, and

- T. L. Riechel, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 908 (1996).
- 7) J. Fuller, R. A. Osteryoung, and R. T. Carlin, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 3632 (1995).
- 8) J. Fuller, R. T. Carlin, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L145 (1996).
- 9) Y. S. Fung and S. M. Chau, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 346 (1993).
- 10) Y. S. Fung and D. R. Zhu, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A319 (2002).
- 11) R. T. Carlin, J. Fuller, and M. Hedenskoog, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L21 (1994).
- 12) R. T. Carlin, H. C. De Long, J. Fuller, and P. C. Trulove, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L73 (1994).
- 13) R. T. Carlin, J. Fuller, W. K. Kuhn, M. J. Lysaght, and P. C. Trulove, *J. Appl. Electrochem.*, **26**, 1147 (1996).
- 14) N. Koura, K. Etoh, Y. Idemoto, and F. Matsumoto, *Chem. Lett.*, 1320 (2001).
- 15) J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965 (1992).
- 16) J. Fuller, R. T. Carlin, and R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3881 (1997).
- 17) J. Foropoulos, Jr. and D. D. DesMarteau, *Inorg. Chem.*, **23**, 3720 (1984).
- 18) G. J. Wilson, A. F. Hollenkamp, and A. G. Pandolfo, *Chemistry International*, **29**(4), 16, (2007).
- 19) V. R. Koch, C. Najundiah, G. Battista Appetecchi, and B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, L116 (1995).
- 20) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, and M. Grätzel, *Inorg. Chem.*, **35**, 1168 (1996).
- 21) D. R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, and M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 4164 (1999).
- 22) D. R. MacFarlane, J. Sun, J. Golding, P. Meakin, and M. Forsyth, *Electrochim. Acta*, **45**, 1271 (2000).
- 23) H. Matsumoto, M. Yanagida, K. Tanimoto, M. Nomura, Y. Kitagawa, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, 922 (2000).
- 24) H. Matsumoto, T. Matsuda, and Y. Miyazaki, *Chem. Lett.*, 1430 (2000).
- 25) H. Matsumoto, M. Yanagida, T. Tanimoto, T. Kojima, Y. Tamiya, and Y. Miyazaki, in Molten Salts XII, P. C. Trulove, H. C. De Long, G. R. Stafford, and S. Deki, editors, **PV99-41**, p. 186, The Electrochemical Society Proceeding Series, Pennington, NJ (2000).
- 26) H. Sakaebe, and H. Matsumoto, *Electrochem. Commun.*, **5**, 594 (2003).
- 27) Y. Katayama, T. Morita, M. Yamagata, and T. Miura, *Electrochemistry*, **71**, 1033 (2003).
- 28) P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, and A. F. Hollenkamp, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A97 (2004).
- 29) P. C. Howlett, N. Brack, A. F. Hollenkamp, M. Forsyth, and D. R. MacFarlane, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A595 (2006).
- 30) D. Aurbach, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 906 (1989).
- 31) D. Aurbach, M. Moshkovich, Y. Cohen, and A. Schechter, *Langmuir*, **15**, 2947 (1999).
- 32) H. Matsumoto, H. Sakaebe, and K. Tatsumi, in Molten Salts XIV, R. A. Mantz, P. C. Trulove, H. C. De Long, G. R. Stafford, R. Hagiwara, and D. A. Costa, Editors, **PV2004-24**, p. 91, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, NJ (2006).
- 33) M. Egashira, M. Nakagawa, L. Watanabe, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **146**, 685 (2005).
- 34) M. Egashira, H. Todo, N. Yoshimoto, M. Morita, and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **174**, 560 (2007).
- 35) L. Zhao, J. Yamaki, and M. Egashira, *J. Power Sources*, **174**, 352 (2007).
- 36) S. Seki, Y. Ohno, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, A. Usami, Y. Mita, H. Tokuda, M. Watanabe, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, M. Hattori, and N. Terada, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A173 (2007).
- 37) Y. Katayama, M. Yukumoto, and T. Miura, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **6**, A96 (2003).
- 38) M. Egashira, T. Kiyano, I. Watanabe, S. Okada, and J. Yamaki, *Electrochemistry*, **71**, 1114 (2003).
- 39) M. Holzapfel, C. Jost, and P. Novák, *Chem. Commun.*, 2098 (2004).
- 40) M. Holzapfel, C. Jost, A. Prodi-Scwab, F. Krumreich, A. Würsig, H. Buqa, and P. Novák, *Carbon*, **43**, 1488 (2005).
- 41) H. Zheng, K. Jiang, T. Abe, and Z. Ogumi, *Carbon*, **44**, 203 (2006).
- 42) M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko,

- and M. Kono, *J. Power Sources*, **162**, 658 (2006).
- 43) V. Baranchugov, E. Markevich, G. Salitra, D. Aurbach, G. Semrau, and M. A. Schmidt, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, A217 (2008).
- 44) H. Nakagawa, S. Izuchi, K. Nukuda, and Y. Aihara, *J. Electrochem. Soc.*, **150**, A695 (2003).
- 45) B. Garcia, S. Lavallée, G. Perron, C. Michot, and M. Armand, *Electrochim. Acta*, **49**, 4583 (2004).
- 46) J-C. Lassègues, J. Grondin, and D. Talaga, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **8**, 5629 (2006).
- 47) Y. Umebayashi, T. Mitsugi, S. Fukuda, T. Fujimori, K. Fujii, R. Kanzaki, M. Takeuchi, and S. Ishiguro, *J. Phys. Chem. B*, **111**, 13028 (2007).
- 48) M. Yamagata, Y. Katayama, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, E5 (2006).
- 49) Y. Katayama, R. Fukui, and T. Miura, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, D534 (2007).
- 50) Y. Katayama, T. Morita, and T. Miura, *Molten Salts*, **49**, 82 (2006).