

リチウム二次電池の電解液開発動向

Current Trends in Electrolyte Development for Rechargeable Lithium Batteries

石川 正 司*

Masashi Ishikawa

Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering
Kansai University

Abstract

This article describes advanced technologies of electrolyte design for lithium (Li)-ion batteries mainly focusing on anion species and additives. As for anions, bis(sulfonyl)imide (FSI) anion attracts a great interest today because it has an outstanding dissociation ability from LiFSI to give Li cation and FSI anion. Moreover, FSI anion can coordinate to Li cation with a modest force instead of a high-permittivity solvent. These unique characteristics contribute to realization of low-viscosity, low-permittivity electrolytes which contain a small amount of ethylene carbonate (EC), e.g., 10% EC and 90% dimethyl carbonate (DMC) with 1 M LiFSI. Thanks to the low EC content, such electrolytes exhibit high-power capability based on low de-solvation energy ascribed from small EC coordination to Li cation and from the intrinsic low de-coordination energy of FSI from Li cation. This article also describes other anions and representative electrolyte additives focusing on their properties and specific functions.

Key words: Lithium-ion batteries, Electrolyte, LiFSI, Additive

1 リチウム二次電池用電解液の基本

リチウム二次電池，特にリチウムイオン電池は電解液の開発に成功したことで実用化がかなった二次電池であり，電極材料とともに電解液の重要性は揺るぎない。電解液は，電極の作動電位で酸化や還元により分解や劣化しないことが望まれる。リチウムイオン電池は正極に対してはその基本が当てはまるが，負極はそうではない。今日，よく知られているように，負極では Solid Electrolyte Interface, すなわち SEI と呼ばれ

る，初回充電における電解液の還元分解物で形成される，電子絶縁性かつイオン透過性の電極界面被膜がそれ以上の電解液分解を防いでいる。つまり，電解液は負極による還元耐性は元々ないにも関わらず，初回の分解物で電子的に絶縁されるため，「見かけ」の耐久性を獲得しているのである。これはいわば，オランダのような海抜ゼロメートル以下の地域が，ダムによって海水の侵入から守られているのと同じで，SEI による防御は熱力学的には不安定であることは事実である。それにも関わらず，世界の殆どの黒鉛系リチウムイオン電池が，このメカニズムに頼って作動しているのもまた事実であり，熱力学的な限界に対する速度論

* 関西大学化学生命工学部

的なバリアの有用性を如実に示している。このシナリオの主役が溶媒のエチレンカーボネート (EC) であり、炭素負極の SEI 形成に関わることで負極を安定化し、リチウムイオン電池が高電圧二次電池として成立しているわけである。

今日のリチウム二次電池用途の電解液開発は、EC を必須とした電解液から徐々に改良や変更を加えており、厳しくなる要求性能に応えようとしている。すなわち、長寿命、高電圧作動、高温・低温作動、高速充放電、安全性確保などであり、材料技術から見ると、それぞれ相反する要求項目も少なくなく、実現は簡単ではない。以下では、リチウム二次電池用電解液の現状と、最近の進歩について説明し、今後の電解液を展望する。

2 リチウムイオン電池用電解質の概要

リチウムイオン電池の電解質として、最も長く普及しているのが六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) である。これを 1 モル濃度 (1M) 前後用い、前述の EC と低粘度溶媒からなる混合溶媒に溶解させたものが典型的な電解液である。低粘度溶媒としては、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、エチルメチルカーボネート (EMC) が最もよく用いられる。実は LiPF₆ は熱的に安定であるとは言いがたく、80℃ 付近から電解液中で残留水分による加水分解と、その後続分解反応が加速されるため、高温保存環境や高温作動させる電池には不利である。しかしながら、電気化学的には酸化還元しない電位窓が広いこと、加水分解によって発生する微量のフッ酸 (HF) が電解液に含まれ、負極界面の良質な SEI 形成に寄与すること、分解して発生するフッ化物イオンが正極集電体のアルミニウムの腐食、特に孔食を防止すること、などの理由から電解質として現在でも好適とされている。

3 他の電解質

従来から良く知られている電解質に、過塩素酸リチウム (LiClO₄)、四フッ化ホウ酸リチウム (LiBF₄) がある。ただし電解質の主要材料としては使われていない。LiClO₄ はフッ酸を発生せず、良好な負極 SEI を形成する能力がない。また、LiBF₄ は LiPF₆ よりも加水分解に対する耐性が少し高いものの、解離能力はやや劣り、イオン伝導率が LiPF₆ 系より低い。また、LiBF₄ 単独使用では、負極 SEI が可逆な充放電サイクルに最

適ではない、と報告されており¹、黒鉛負極の充放電では一般的に特性が劣る。このようなことから、現在の電解質はほぼ LiPF₆ で占められ、LiBF₄ や LiClO₄ は、例えば SEI に影響を与える添加剤として少量共用される程度である。また最近はいみド系のアニオンがよく知られるようになり、新しい電解質として特に有望とされているリチウムビス (フルオロスルホニル) イミド (LiFSI) について取り上げる。

4 LiFSI 電解質

4.1 LiFSI の基本性質

LiFSI の FSI アニオンは (FSO₂)₂N⁻ の化学式で表される。また LiFSI の構造を図 1 に示す。一般的によく知られているイミドアニオンであるビス (トリフルオロメチルスルホニル) イミドアニオン、略記では TFSI アニオンの化学式、(CF₃SO₂)₂N⁻ と比較して見ると窒素の置換基末端が F か CF₃ であるかの違いだけで他の構造は同じである。どちらも解離度が高い電解質であるが、FSI アニオンがリチウムイオン電池の黒鉛負極に対し、非常に優れた充放電サイクル特性を示すことがイオン液体電解液の研究でも知られており²⁻⁵、インターカレーション負極に好ましいアニオンといえる。この理由は諸説あるが、リチウムイオンに配位するスルホニル酸素の配位力が TFSI より若干弱く⁶、リチウムイオンの電極反応を阻害しないこと、FSI が初期サイクルで黒鉛負極界面へのフッ素ドナーになり、フッ化リチウム (LiF) に富む SEI を黒鉛上に形成すること、などが理由として挙げられる。次項で著者らも開発に寄与した⁷、LiFSI を含有する低粘度電解液について解説する。

4.2 LiFSI による低粘度電解液の特異性

表 1 に各電解液の粘度とイオン伝導率を示す。

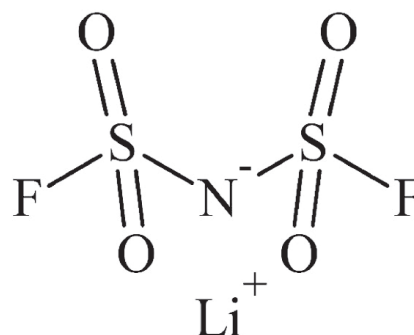


図 1 LiFSI の分子構造。

LiFSI/EC : DMC = 1 : 1 が LiPF₆/EC : DMC = 1 : 1 よりも優れたイオン伝導率を示しているが、これは LiFSI が LiPF₆ よりも優れた解離性を有しているためである。また、高誘電率溶媒の EC を大幅に減らし、低粘度溶媒の割合を増加させた LiFSI/EC : DMC = 1 : 9 は、EC が非常に少ないにもかかわらず、LiPF₆/EC : DMC = 1 : 1 とほぼ同じ高いイオン伝導率を示す。これにも LiFSI の優れた解離性が大きく寄与している。LiFSI 電解液の特徴は、低粘度溶媒を増加しても高解離度を維持できる、という従来のリチウム塩電解液のトレードオフを克服できるところである。

図2に各電解液の溶媒が持つ C-O 結合の対称伸縮振動に関するラマンスペクトルを示す。ラマンスペクトルからの EC と DMC のリチウムイオンへの配位見積りは、LiPF₆/EC : DMC = 1 : 1 中では、EC が 3、DMC が 1 と報告されている⁸。LiPF₆/EC : DMC = 1 : 1 と LiFSI/EC : DMC = 1 : 1 のスペクトルの形状はほとんど一致しているため、LiFSI/EC : DMC = 1 : 1 についても EC と DMC の溶媒和数は 3 および 1 である。一方、LiFSI/EC : DMC = 1 : 9 のスペクトルから、溶媒和している EC に関するピークが LiPF₆/EC : DMC = 1 : 1、LiFSI/EC : DMC = 1 : 1 と比べて大幅に減

表1 種々の電解液の粘度とイオン伝導率。

Electrolyte composition	Viscosity (mPa s)	Ionic conductivity (mS cm ⁻¹)
LiPF ₆ / EC : DMC = 1 : 1	3.64	11.3
LiFSI / EC : DMC = 1 : 1	3.39	12.1
LiFSI / EC : DMC = 1 : 9	1.89	11.2

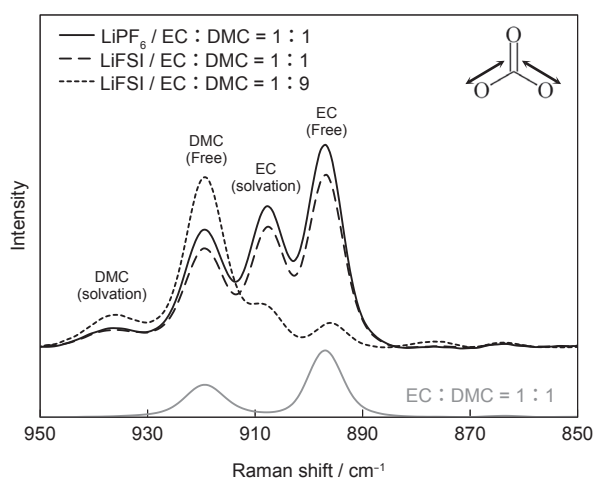


図2 種々の電解液におけるカーボネート溶媒 (EC, DMC) の C-O 対称伸縮振動のラマンスペクトル。

少していることがわかる。注目されるのは、この EC の溶媒和数減少に対して、DMC の溶媒和はそれほど増加していない点である。これが示唆するのは、LiFSI/EC : DMC = 1 : 9 中では EC の溶媒和数が減少した代わりに、DMC だけでなく FSI アニオンもリチウムイオンの配位子として機能していることである。これが低粘度溶媒割合が多い電解液でも LiFSI の解離度が高い理由である。

4.3 LiFSI 低粘度電解液の黒鉛負極特性

この LiFSI/EC : DMC = 1 : 9 は、EC 割合が少ないにも関わらず、問題なく黒鉛負極の充放電が可能である。LiPF₆/EC : DMC = 1 : 9 では SEI の形成がうまく進行せず黒鉛負極の充放電は事実上不可能である。図3に LiPF₆/EC : DMC = 1 : 1 および LiFSI/EC : DMC = 1 : 9 のクーロン効率と放電容量を示すが、両電解液とも初回効率、通常サイクル時の効率、放電容量のいずれもほぼ同じであり、LiFSI/EC : DMC = 1 : 9 で SEI が問題なく黒鉛に形成されるため負極に適用できる。

興味深いのは、LiFSI/EC : DMC = 1 : 9 はレート特性が最も優れている点である。この電解液は表1に見られるように、イオン伝導率は最も低く、バルクのイオン輸送特性からはハイレート特性を説明できない。図4のように 10 C における充放電電圧曲線を比較すると LiFSI/EC : DMC = 1 : 9 は分極ロスが圧倒的に少なく、確かに高特性である。この原因は図2で議論したように、特に EC の溶媒和が少ないことにある。ハイレート特性を決めるのは電極反応の活性化エネルギーであるが、EC の溶媒和が負極反応の活性化

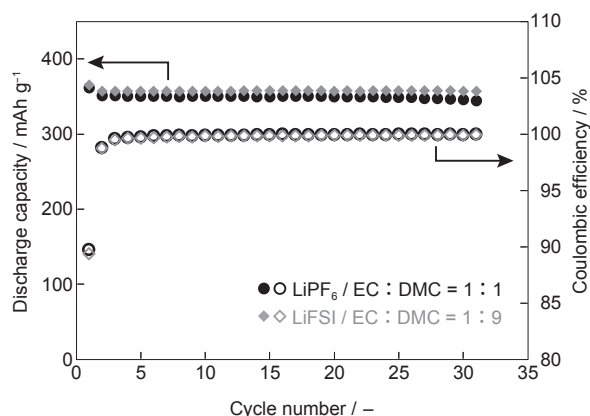


図3 LiFSI/EC : DMC = 1 : 9 および LiPF₆/EC : DMC = 1 : 1 中における黒鉛負極 (対極は金属 Li) のクーロン効率と放電容量のサイクル依存。

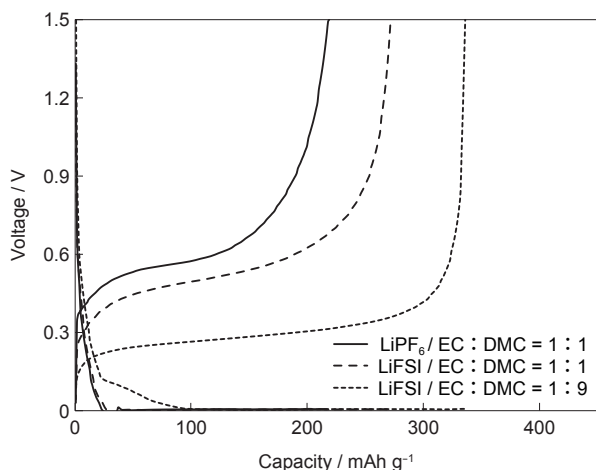


図4 種々の電解液に対する黒鉛負極（対極は金属Li）の10 Cにおける充放電電圧曲線。

エネルギーを支配しているのはよく知られている^{9,10}。LiFSI/EC : DMC = 1 : 9では、リチウムイオンが良く解離しているにも関わらず、ECの溶媒和数が大きく減少していることがハイレート特性向上に寄与している。

4.4 LiFSI 低粘度電解液のフルセル特性

このLiFSI/EC : DMC = 1 : 9はフルセル作動特性も良好である。図5は、LiPF₆/EC : DMC = 1 : 1, LiFSI/EC : DMC = 1 : 1, LiFSI/EC : DMC = 1 : 9を用いて構成した黒鉛負極/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂正極フルセルの、1 Cと15 Cレート時の充放電電圧曲線である。フルセルでも黒鉛ハーフセルのレート特性と同様の傾向を示しており、LiFSI/EC : DMC = 1 : 9が最も優れている。充放電電圧曲線の分極も小さく、ハイレート時（15 C）でも優れたエネルギー効率を実現できる。これらの結果から、リチウムイオン電池のレート特性およびエネルギー効率を向上させるためには、溶媒和過程が迅速に起こるような電解液設計が有効であることを示している。

5 電解液用の添加剤

5.1 負極への効果

本稿で最初に述べたように、黒鉛負極ではEC溶媒の使用がほとんどの場合必須であり、PF₆アニオンの加水分解から供給されるHFとともに、ECが良好なSEI形成に関与している。しかしながら、長期的なサイクル耐久性のためには、これらの化学種の関与によるSEIではまだ不足の場合もあり、電解液に添加剤を

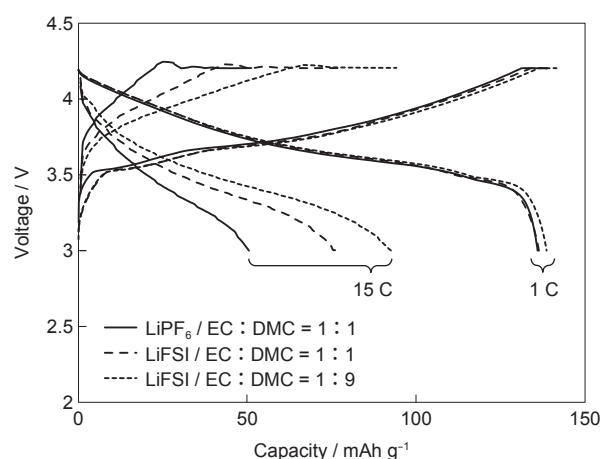


図5 種々の電解液を用いた黒鉛負極/LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂正極フルセルの1 Cと15 Cにおける充放電電圧曲線。

加えて使用される。添加剤については、電解液のノウハウとして公表されていない場合が多いが、広く認知されている代表的な添加剤は、例えばビニレンカーボネート（VC）がある。これは黒鉛負極などで還元的に重合することでSEIを形成すると言われており、特に充放電サイクル容量維持率の向上が期待できる。またVCは還元的に負極で重合するだけでなく、酸化的に正極でも重合することで保護被膜を形成するとも言われている。よって使い方によっては正負極とも性能劣化の防止を狙うことができるが、反面、電池の内部抵抗を増加させる可能性があり、長期保存用の電池やEV用の電池では添加量に特に注意を要する。

フルオロエチレンカーボネート（FEC）は、ECの水素を一つフッ素に置換したものであり、負極では還元分解されやすくなるものの、LiFを多く含む保護効果の高いSEI形成に寄与すると言われている。将来型負極材料であるシリコン系負極に対しても相性の良いSEIを形成することもよく知られている。ただし、FECはガス発生の原因となることもあり、使用条件を慎重に考えなければならない。また後発ではあるがスルトン類、スルホン類も負極用の添加剤として多くの特許文献がある。

一方、このような有機溶媒に類する添加剤ではなく、リチウム塩である添加剤も知られている。例えば、リチウムビスオキサレートボレート（LiBOB）類が知られており、黒鉛負極の不可逆活性点をある程度無効化する効果をもつ。ただし、酸化に弱い面があり、電解液への溶解度が非常に劣るため、最適な添加条件を決めづらく使いこなしが比較的難しい。

5.2 その他の添加剤効果

このような負極の良好な SEI 形成を狙った添加剤以外に、様々な目的で添加剤が使用されている。正極に対する添加剤はさらに学術情報が少なく、負極のような明確な SEI という概念がないため、ケースバイケースで一般的な指針が少ない。SEI に近いと言われているのが、前述の VC 添加の酸化的重合やビフェニル類添加の重合による正極界面保護機構である。ジフェニルエーテル (DPE)、*N*-メチルピロールなども重合性の正極用添加剤である。一方、部分フッ素置換アルキルエーテル類、ジニトリル化合物は単純な被膜形成ではなく、もっと複雑な機構を持つようである。

正負極の保護以外で添加剤の重要な効果は、前述のビフェニル類の添加量を増やした場合の重合遮断効果による過充電防止作用がある。過充電防止には重合遮断以外にレドックスシャトルによる自己放電があり、これにはビフェニル類以外にフッ化アニソール類が知られている。また、電池の安全性を保つ重要な機能として難燃化の添加剤がある。ただし、これは添加剤というよりも電解液溶媒の成分として1割以上使われることが多い。代表的な溶媒として部分フッ素置換アルキルエーテル類¹¹、有機リン化合物、ホスファゼンなどがある。その他、添加剤の効果として、過剰フッ酸の中和剤、電極やセパレータへの含浸補助剤がある。後者は、大型 EV 用電池の生産性を向上させ、電解液の偏在を防止して電池の寿命を向上させる効果が期待できるため重要である。

6 おわりに

以上述べたように、一見成熟していると思われる電解液の分野は、まだまだ様々な取り組みが残されていると考えられる。FSI 系の電解液では、FSI がアニオンの役割と溶媒のような配位性、さらにはフッ酸発生を伴わないフッ素ドナーという役割があり、電解液設計をインスパイアする興味深いアニオンである。最近では、リチウムイオン以外のカチオン種にも FSI を用

いる研究が多く見られる。従来の限界を打ち破る、このような電解液の発展に期待したい。なお、ここで紹介した具体的なデータは共同研究者であった内田悟史特命助教（現在、産業技術総合研究所所属）の多大なる協力で得たものであり、ここに謝意を表する。

引用文献

1. S. Leroy, H. Martinez, R. Dedryvère, D. Lemordant, D. Gonbeau, *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 4895 (2007).
2. M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, *J. Power Sources*, **162**, 658 (2006).
3. T. Sugimoto, Y. Atsumi, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, M. Ishikawa, *J. Power Sources*, **189**, 802 (2009).
4. M. Yamagata, N. Nishigaki, S. Nishishita, Y. Matsui, T. Sugimoto, M. Kikuta, T. Higashizaki, M. Kono, M. Ishikawa, *Electrochim. Acta*, **110**, 181 (2013).
5. Y. Matsui, S. Kawaguchi, T. Sugimoto, M. Kikuta, T. Higashizaki, M. Kono, M. Yamagata, M. Ishikawa, *Electrochemistry*, **80**, 808 (2012).
6. K. Fujii, H. Hamano, H. Doi, X. Song, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, S. Seki, Y. Kameda, K. Dokko, M. Watanabe, Y. Umebayashi, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 19314 (2013).
7. S. Uchida, M. Ishikawa, *J. Power Sources*, **359**, 480 (2017).
8. M. Morita, Y. Asai, N. Yoshimoto, M. Ishikawa, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **94**, 3451 (1998).
9. T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1120 (2004).
10. Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Langmuir*, **25**, 12766 (2009).
11. T. Kitagawa, K. Azuma, M. Koh, A. Yamauchi, M. Kagawa, H. Sakata, H. Miyawaki, A. Nakazono, H. Arima, M. Yamagata, M. Ishikawa, *Electrochemistry*, **78**, 345 (2010).