

次世代リチウム二次電池用電解液の開発

Development of Liquid Electrolytes for the Next Generation of Lithium Secondary Batteries

藤波 達雄*

Tatsuo Fujinami

Department of Materials Science and Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Shizuoka University

Abstract

Liquid electrolytes with electrochemical stability and low flammability have been developed for the next generation of lithium secondary batteries. Electrochemical stability of a liquid electrolyte composed of carbonic esters is improved by dissolving an additive such as tri-isopropoxy boroxine which is expected to use in high voltage-type batteries. Fluorinated carbonates, organic sulfones, and organic dinitriles have been reported as solvents for liquid electrolytes with high oxidation potentials. Novel solvents with the high oxidation potential up to 5.5 V, high ionic conductivity, and low flammability were obtained by blending three boric esters containing alkyl, nitrile, and trifluoroalkyl groups.

Key words: Liquid electrolyte; Lithium secondary battery; Electrochemical stability; High voltage

1 はじめに

リチウムイオン電池は、携帯電話、ノートパソコンなどの携帯用電子機器の普及を牽引すると共にこれらの小型軽量化および性能向上を支えてきた。最近ではハイブリッド車 (HEV)、プラグインハイブリッド車 (PHEV)、電気自動車用 (EV) の大型蓄電池としての利用が始まっており、これらの環境対応車の性能を決めるキーデバイスとして性能向上やコストダウンに向けた開発競争が盛んである。また夜間電力貯蔵用および太陽光発電や風力発電用の定置型蓄電池としても利用が進められており、福島原子力発電所の事故によりそ

のニーズが一層高まっている。このような大型蓄電池の普及には、エネルギー密度向上、安全化、長寿命化およびコストダウンが求められている。これらの要求に応えると共に将来の蓄電池技術を展望して、目標値を定めたロードマップが NEDO から発表されており、その実現に向けて NEDO のプロジェクトでは正極、負極、電解質の新規な材料開発が活発に進められている。

蓄電池において、電解質は正極と負極の間のイオン移動を担う役割をしている。リチウム二次電池における電解質にはリチウムイオン伝導性が必須であり、電子伝導性は自己放電を引き起こすため弊害となる。電解質には、高いイオン導電率、高いリチウムイオン輸率 (全イオン導電率のうちでリチウムイオン導電率の

* 静岡大学 工学部

占める割合)、耐酸化性(高電位の正極に対する安定性)、耐還元性(負極に対する安定性)、電極界面での小さい電荷移動抵抗(電解質と電極との間でリチウムイオンの出入りがしやすいこと)等の電気化学的性質が必要とされる。

蓄電池の高エネルギー密度化は、電気自動車の航続距離延長や定置型電池の小型化など、蓄電池に課せられた最も大きな開発テーマである。蓄電池のエネルギー密度は、電極の容量(Ah/kg)と作動電圧(V)の積である。そのためエネルギー密度向上には、正極および負極の高容量化と高作動電圧化の二つのアプローチがある(Fig. 1)。

現状のリチウムイオン電池には、炭酸エチレンとジアルキル炭酸エステルを混合した溶媒にLiPF₆を溶解させた電解液が用いられている。炭酸エステル電解液は、高いイオン導電率および炭素系負極を用いた4V級リチウムイオン電池を動作させるに十分な電気化学的安定性を有し、さらに安価であることから、それにとって代わる電解液が実用上当面はないと思われる。しかし、炭酸エステル電解液は可燃性であるため安全性に問題があること、エネルギー密度向上のため高い電圧で動作する電池では分解してしまうこと等から、次世代リチウム二次電池には難燃性および耐酸化性を

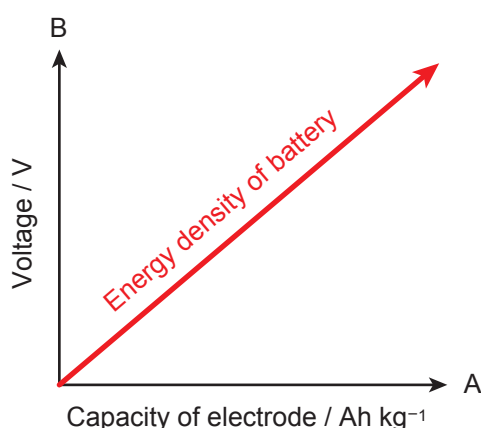


Fig. 1 Approach to high energy density of battery.

Table 1 Characteristics of electrolytes.

Electrolyte	Ionic conductivity	Electrochemical stability	Safety	Interface with electrode	Cost
Organic liquid	◎	○	△	◎	◎
Ionic liquid	△ (Low temp.) ~◎	△~○	○	○~◎	△
Polymer	△ (Low temp.) ~○	△~○	○	△~○	△~○
Inorganic solid	△~◎	◎	◎	△	△~○

有する新規な電解液の開発が求められている。

現状の電解液および現在開発中の各種電解質の特徴をTable 1にまとめて示す。

液体電解質以外では、液漏れの心配のないポリマー電解質や無機固体電解質の開発も進められているが、ポリマー電解質では室温以下でイオン導電率が大幅に低下して出力低下してしまう。硬い無機電解質は充放電時に電極の体積変化に対応できず、界面に問題が起きやすい。近年、不揮発性のイオン液体電解質が注目され電池への応用研究が活発になっているが、高コスト等の課題を抱えている。それ故、リチウムイオン電池ではトータルパフォーマンスに優れた炭酸エステル系電解液が改良を重ねながら、しばらくは使い続けられると予想される。しかし、高エネルギー密度と安全性の確保を目指した次世代リチウム二次電池や、将来の一充電当り500kmを超えるEVの航続距離を可能にする革新型蓄電池を実現するためには、新規な次世代電解質が必要とされる。ここでは、次世代リチウム二次電池用電解液の開発の現状について述べる。

2 炭酸エステル電解液

現状のリチウムイオン電池では、Fig. 2に示すような誘電率の高いエチレンカーボネートと粘度の低いジアルキルカーボネートの混合溶媒に解離性の高いLiPF₆塩を溶解させた電解液が用いられている。炭酸プロピレンは誘電率の高い液体であるが、層状構造のグラファイト負極の層間にリチウムイオンと共挿入して層の剥離を引き起こすため使われていない。

リチウムイオン電池の改良や次世代リチウム二次電池の開発に向けて、現行の炭酸エステル電解液の高性能化がはかられており、次の項目の開発が進められている。

- (1) 安定な新規リチウム塩
- (2) 溶媒の耐酸化性向上
- (3) 添加剤(酸化分解抑制, 過充電防止, 熱暴走抑制, 難燃化)

電解液の温度が上昇すると、 LiPF_6 は LiF と PF_5 に分解しやすくなり、生成した PF_5 が溶媒の分解を引き起こしてしまう。そのため熱安定性に優れた新規なリチウム塩が求められている。これまでいくつかのリチウム塩が提案されてきたが、溶解性、解離性、炭素負極や集電体への適用性、安全性およびコスト等をすべて満足するには至っていない。

蓄電池の作動電圧を上げるためには、高電位正極の開発と共に高電位でも酸化分解しない電解液が必要とされる。現状の炭酸エステルを改良して高電位正極の使用が可能になれば実用上有効な方法となるため、下記の (1) ~ (3) の耐酸化性向上のための方法がある。

- (1) 耐酸化性共溶媒の混合
- (2) 耐酸化性向上剤の添加
- (3) 正極表面処理

2.1 耐酸化性共溶媒の混合

後述の有機スルホン、有機ジニトリルや、最近われわれが開発したホウ酸エステルなどの耐酸化性溶媒を炭酸エステル電解液に混ぜることによって、炭酸エステル溶媒の高いイオン導電率を維持しつつ酸化分解を抑制できる。

2.2 耐酸化性向上剤の添加

負極における還元分解を抑制するための添加剤とし

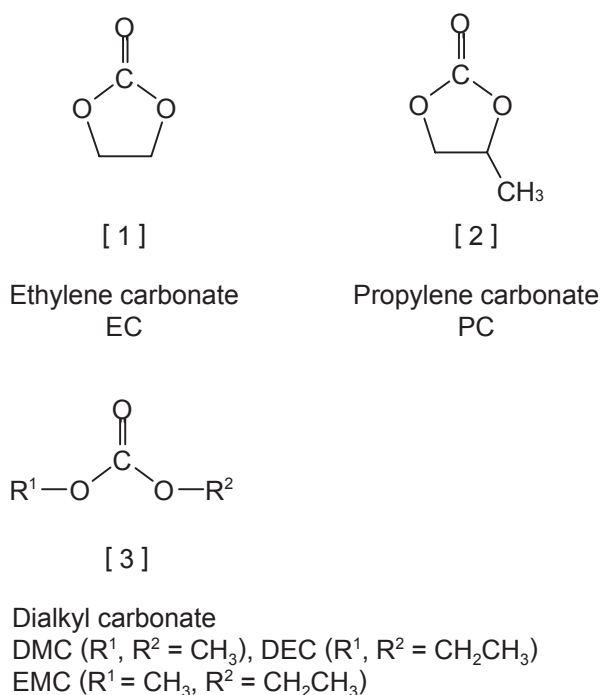


Fig. 2 Organic carbonate solvents in liquid electrolytes.

てはジニレンカーボネートがよく知られているが、正極側での酸化分解を抑制する添加剤は少ない。電解液の溶媒は高電位正極上で酸化分解して高抵抗膜を生成し、電池性能を低下させる (Fig. 3 A)。添加剤は正極上で分解して安定な固体電解質膜を形成し、溶媒の分解を抑制する (Fig. 3 B)。

Lewis 酸性化合物はリチウムイオン輸率向上やリチウム塩の溶解性を高める効果がある上に、電解液の耐酸化性を高めることが知られている^{1,2)}。チオフェンは正極上で酸化重合して被膜を形成し、電解液の酸化分解を抑制する効果がある。4.5 V 充電でのサイクル特性も良くなることが報告されている^{3,4)}。

筆者らは、トリイソプロポキシボロキシシン (TiPBx) が電解液の酸化分解を顕著に抑制することを見出した⁵⁾。 LiCF_3SO_3 (LiTrif) の炭酸エステル溶液に各種ボロキシシン化合物を LiTrif と等モル添加した電解液を用いて、 LiMn_2O_4 薄膜電極で測定したサイクリックボルタモグラムの結果を Fig. 4 に示す。

ボロキシシン上のアルコキシ置換基 (RO) によって添加効果は大きく異なり、イソプロポキシ基 (TiPBx) を添加した場合に特異的に顕著な効果が現れた。 LiMn_2O_4 正極のリチウムイオンの挿入脱離に基づく 4

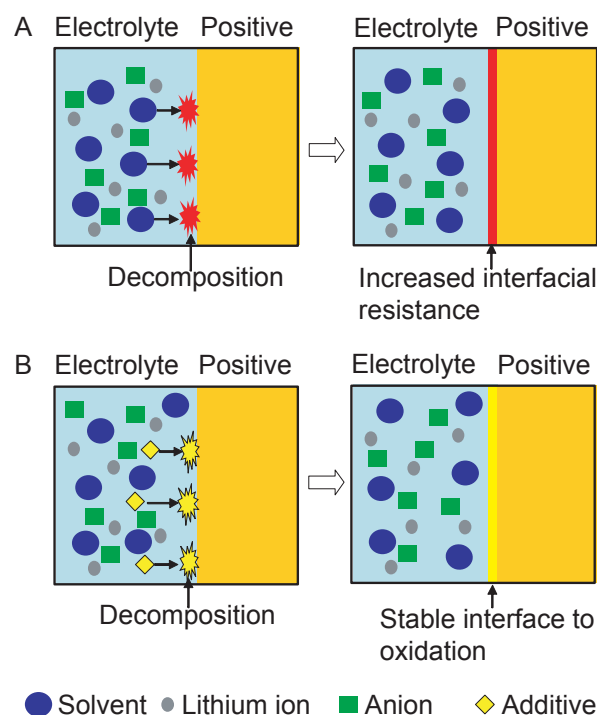


Fig. 3 Schematic models of surfaces on positives at a high potential in liquid electrolytes without additives (A) and with additives (B).

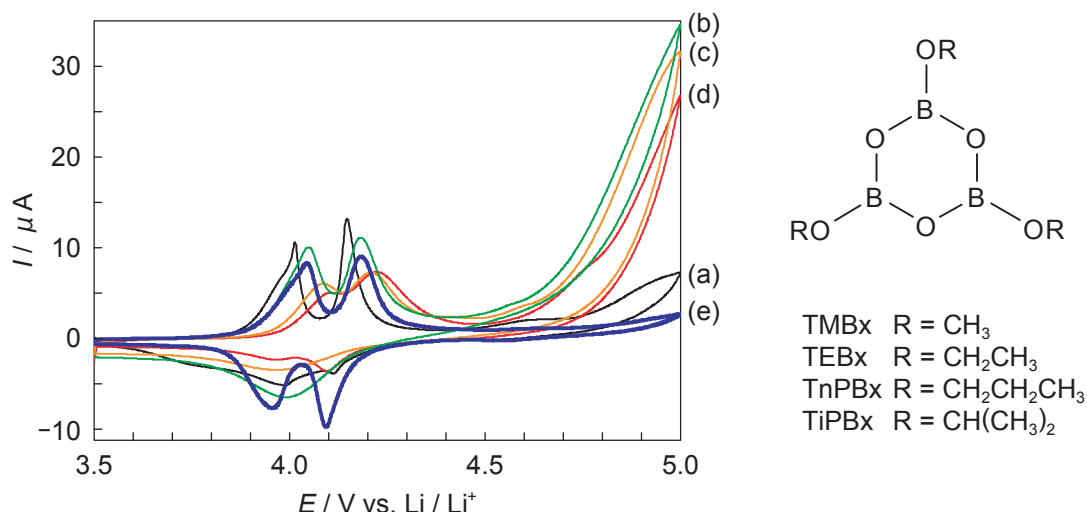


Fig. 4 Cyclic voltammograms of LiMn_2O_4 positive in LiTrif (1 mol kg^{-1}) / EC-EMC (1/1) electrolyte. (a) Without boroxine, (b) TnPBx, (c) TEBx, (d) TMBx, (e) TiPBx

V前後に現れるピークの対称性がよくなり、電極反応の改善が示された。さらに5 Vまで掃引した場合に、電解液の分解電流もTiPBx添加系以外では無添加系より大きくなるのに対し、TiPBx添加系では大幅に小さくなり、5 Vでの電解液の酸化分解が抑制された。この効果の理由の詳細は不明であるが、TiPBx由来の良好な皮膜が正極上に形成されたためと思われる。

5 Vに維持した LiMn_2O_4 正極と電解液との界面抵抗の経時変化をFig. 5に示す。TiPBxを含まない炭酸エステル電解液では、5 V正極上で酸化分解が次々と起って界面抵抗が時間と共に増大してしまう。一方、TiPBxを添加すると界面抵抗の増大は抑制されほぼ一定に保たれた。さらに、添加量を減らしてLi塩に対しTiPBxを0.01モル比で添加した電解液では、界面抵抗は極めて小さく保たれ、5 V正極上での炭酸エステル電解液の酸化分解を顕著に抑制できた。なお5 Vに30分間保持した後、TiPBx無添加の炭酸エステル電解液に入れ替えても5 Vでの界面抵抗の増大は抑制され、電極表面に電解液分解抑制効果のある安定な被膜が形成されていることが示された。

TiPBxは、リチウム金属負極の電極反応であるリチウムの溶解析出反応も促進し、正極のみならず負極に対しても効果がある。実際に LiMn_2O_4 正極と金属リチウム負極を用いた充放電試験を行うと、TiPBx添加によってサイクル特性が向上することも認められたので高電圧作動電池への応用を進めている。

なお添加剤は、実績のある従来の電解液を使用できること、および少量使用のためコストもかからないこ

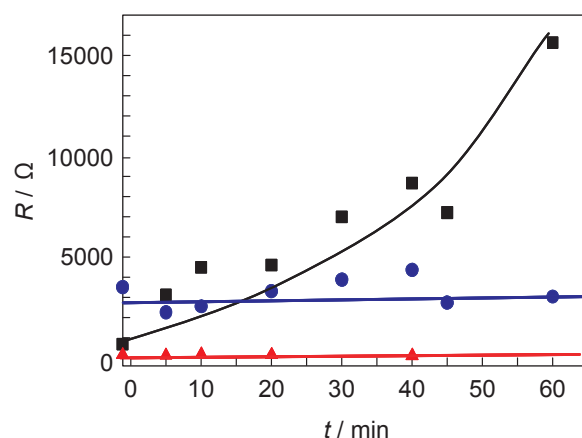


Fig. 5 Variations of interfacial resistances of LiMn_2O_4 at 5 V in LiTrif (1 mol kg^{-1}) / EC-EMC (1 : 1 vol.) electrolyte. ■ Without TiPBx, ● TiPBx (1 mol kg^{-1}), ◆ TiPBx (0.01 mol kg^{-1})

とから、実用化しやすい。耐酸化性向上のほかに、負極安定化、難燃剤（リン酸エステル）、過充電防止剤など多くの添加剤が開発されてきている⁶⁾。

2.3 正極表面処理

あらかじめ正極表面を無機皮膜 (MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , AlF_3 など) でコーティングしておくと、電解液が活性な電極と接触しなくなり酸化分解が抑制され4.5 V以上での充電も可能になる。ただし添加剤に比べると、皮膜作成プロセスが必要となる。

3 耐酸化性溶媒

3.1 フッ素化炭酸エステル

電子求引性の強いフッ素置換基を導入すると炭酸エステルの電子密度が下がり、正極に電子が奪われにくくなるため酸化されにくくなる。フッ素化炭酸エステルの代表例を Fig. 6 に示す。[4] は負極上で還元分解して良好な固体電解質界面 (SEI) を形成するため、添加剤としても有効である⁷⁾。[5] は耐酸化性が 6 V にまで高くなる⁸⁾。また [6] も耐酸化性は高いが、充放電サイクル特性に問題があるためエチレンカーボネート (EC) と混合して改善がはかられている⁹⁾。フッ素化炭酸エステルは一般にコスト高になる点が大きな課題である。

3.2 有機ジニトリルおよび有機スルホン

耐酸化性電解液用の溶媒として前述のフッ素化炭酸エステルのほか、Fig. 7 に示す有機スルホン、有機ジニトリルが知られている。

スルホランに代表される有機スルホンは以前から耐酸化性溶媒として注目されてきた。ただし、スルホランの融点が室温付近と高く、他の有機スルホンも一般に炭酸エステルに比べ粘度が高い。電解液の粘度が高くなると、リチウムイオンが拡散しにくくなりイオン導電率が低下してしまう。有機スルホン電解液は高電位正極に安定であり、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ のような高電位負極と組み合わせた電池は良好なサイクル特性を示すが、グラファイト負極では剥離を引き起こすので、ビニレンカーボネート (VC) などの添加剤が不可欠となる¹⁰⁾。

アジポニトリルやグルタロニトリル等の有機ジニトリル溶媒も良好な耐酸化性を有することが知られている¹¹⁾。耐還元性が低くなる欠点は、エチレンカーボネート (EC) の混合によって改善され、電池の作動が可能になる^{12,13)}。

スルホン電解液もジニトリル電解液も粘性が高いため、低温でのイオン導電率の低下が問題になる。それを防ぐため低粘性の炭酸エステルと混合する方法がとられるが、耐酸化性が下がることになり、混合割合によってトータルの性能をどの程度出せるか見極める必要がある。

3.3 ホウ酸エステル

安価なホウ酸を原料に合成できるホウ酸エステルは、短鎖アルキル基で置換すると比較的 low 粘性の液体となり、極性基を導入するとリチウム塩を溶解する。また、電子求引性基を導入すると耐酸化性が向上し、フルオロアルキル基を導入すると難燃性になる。

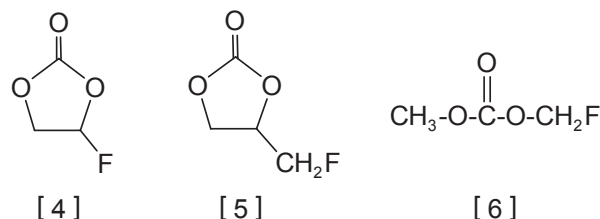


Fig. 6 Fluorinated carbonic esters as electrolyte solvents with high oxidation potentials.

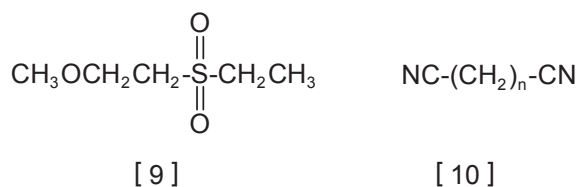
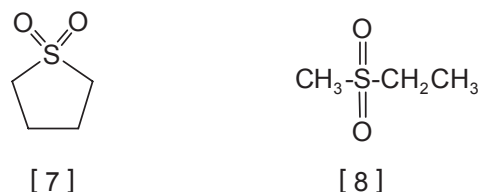


Fig. 7 Sulfones ([7], [8], [9]) and dinitriles ([10]) as electrolyte solvents with high oxidation potentials.

筆者らは、6 V の高い耐酸化性を有する BCN、低粘性の BME および難燃性の BTFE の 3 種のホウ酸エステルを混合すると、Fig. 8 に示すような自発的エステル交換反応が起こり、それぞれのホウ酸エステルの機能を併せ持つようになり、5.5 V の耐酸化性 (Fig. 9)、高イオン導電率および難燃性を有する電解液が得られることを見出した。難燃性試験では、ガラスろ紙上に電解液を数滴落とし、下から炎を当てて引火するかを調べた (Fig. 10)。一般的炭酸エステル電解液は激しく炎を上げて燃焼するのに対し、ホウ酸エステル混合電解液では燃焼は起らず難燃性であった。

以上のようにホウ酸エステルを用いて次世代電解質に求められる特性を実現できたが、 LiPF_6 がホウ酸エステルと反応して還元不安定な化学種 $\text{B}(\text{OCH}_3)_m\text{F}_{3-m}$ を生成する問題点が見出された。しかし、この問題点は LiPF_6 を安定な LiBF_4 に代えることによって解消できた。なお、BCN と BTFE の混合ホウ酸エステルに低粘性の炭酸エステルを加えると、5.5 V 以上の酸化安定性と難燃性を維持したままイオン導電率をさら

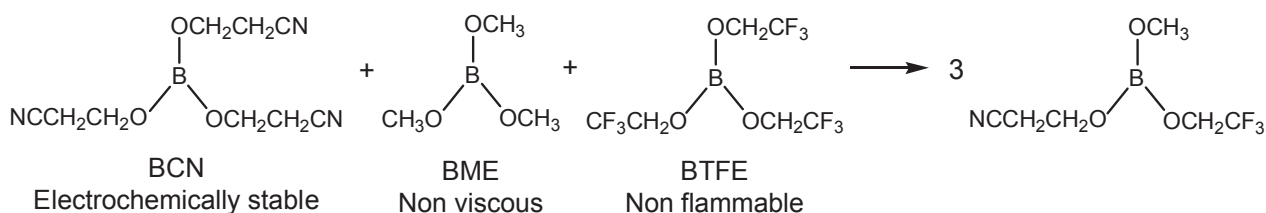


Fig. 8 Spontaneous transesterification reaction of mixed three-type boric esters.

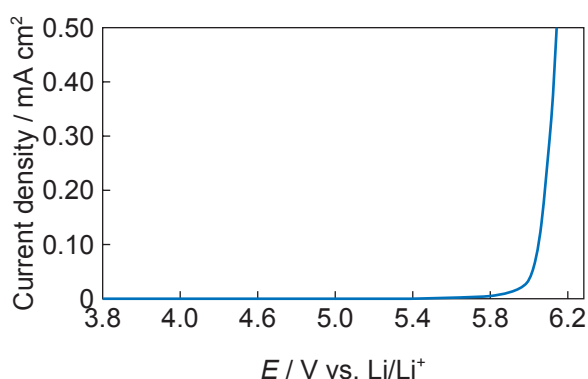
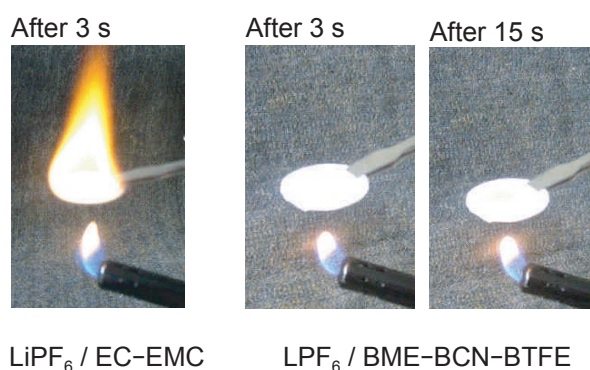
Fig. 9 Linear sweep voltammogram of LiPF_6 (1 mol kg^{-1}) solution in the mixed boric esters (BME + BCN + BTFE) (5 : 3 : 2 mol).

Fig. 10 Flaming tests of liquid electrolytes on a glass filter paper.

に高くできる。負極での還元分解も抑制できることがわかってきたので、高電圧作動リチウム二次電池への応用試験を進めている。

4 おわりに

現在用いられている炭酸エステル系電解液は、コスト、性能および信頼性の点から、今後しばらくの間はリチウムイオン電池に使われ続けるであろう。しかし、高エネルギー密度、高安全性、長寿命などを兼ね備えた次世代リチウム二次電池実現のためには、従来の電解液の改良のみならず、耐酸化性および難燃性に優れた新規な電解液の開発を進める必要がある。

謝 辞

ホウ素化合物を利用した添加剤および電解液の開発研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) から委託された Li-EAD プロジェクトにおいて行われたものであり、関係各位に感謝致します。また、共同

研究者の静岡大学工学部の田中康隆准教授および入山恭寿准教授に感謝致します。

文 献

- 1) Y. M. Lee, J. E. Seo, N-S. Choi, and J-K Park, *Electrochimica Acta*, **50**, 2843 (2005).
- 2) L. F. Li, H. S. Lee, H. Li, X. Q. Yang, K. W. Nam, W. S. Yoon, J. McBreen, and X. J. Huang, *J. Power Sources*, **184**, 517 (2008).
- 3) K. S. Lee, Y. K. Sun, J. Noh, K. W. Song, and D. W. Kim, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1900 (2009).
- 4) Y-S. Lee, K-S. Lee, Y-K. Sun, Y. M. Lee, and D-W. Kim, *J. Power Sources*, **196**, 6997 (2011).
- 5) H. Horino, H. Tamada, A. Kishimoto, J. Kaneko, Y. Iriyama, Y. Tanaka, and T. Fujinami, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A677 (2010).
- 6) S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **162**, 1379 (2006).
- 7) R. McMilian, H. Slegel, Z. X. Shu, and W. Wang, *J. Power Sources*, **81-82**, 705 (1999).

- 8) N. Nanbu, K. Takimoto, M. Takehara, M. Ue, and Y. Sasaki, *Electrochem. Commun.*, **10**, 783 (2008).
- 9) Y. Sasaki, M. Takehara, S. Watanabe, N. Nanbu, and M. Ue, *J. Power Sources*, **125**, 1205 (2004).
- 10) A. Abouimrane, I. Belharouak, and K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **11**, 1073 (2009).
- 11) M. Ue, K. Ido and S. Mori, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 2989 (1997).
- 12) Y. A. Lebdeh and I. Davidson, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A60 (2009).
- 13) Y. A. Lebdeh and I. Davidson, *J. Power Sources*, **189**, 576 (2009).