

リチウムイオン電池用機能性電解液

Functional Electrolytes for Lithium-ion Battery



山口大学 大学研究推進機構
先進科学・イノベーション研究センター 教授

安部 浩司
Abe Koji

Abstract

After proposing “Functional Electrolytes” in 1999, I developed many additives with various functions, such as anode additives, overcharge protection additives, and cathode additives. The choice of additives is currently a key research area in designing battery and the use of additives are now accepted as a common technical basis. Accordingly it is not an exaggeration to say that the research on electrolytes is essentially research on additives.

1. Introduction

リチウムイオン二次電池 (LIB) は、スマートフォン、ノート型PC、タブレット端末などの電源としてだけでなく、パワーツール、電気自動車 (EV、PHV、HEV)、定置型蓄電池 (ESS) などへも用途が拡大している。LIBの最大の特徴は4Vの高い作動電圧と高い重量及び体積エネルギー密度であり、今後の容量増大や長寿命化などの進展によっては、社会生活も大きく変わる可能性がある。このLIBにおける電解液の研究は、“如何に電極の表面を意図的に制御して、主溶媒の分解を抑制するか”がキーポイントとなる。特に、負極の表面制御は、添加剤の還元分解による固体電解質層 (SEI: Solid-Electrolyte Interphase) の形成が重要であり、1996年から電解液の研究を始めた。

1999年の“機能性電解液 (Functional Electro-

lytes)” 提唱以降、負極添加剤、過充電防止添加剤、正極添加剤など、様々な機能を有する添加剤を次々と実用化した。このことで、急激に添加剤の研究熱が高まり、“機能性電解液”の考え方は電解液設計において広く認知されるようになり¹⁾、今や「電解液の研究=添加剤の研究^{2)~4)}」と言っても過言ではなくなっている (図1)。

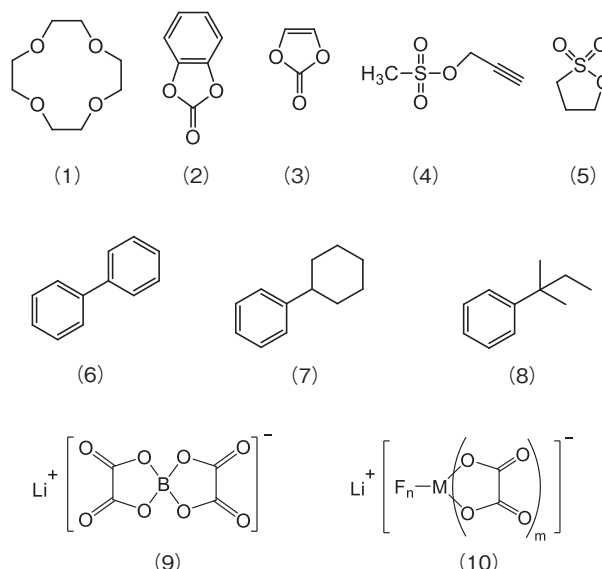


図1 添加剤の構造
Fig. 1 Structures of additives

著者略歴:

安部 浩司 博士 (理学)

1991年東京理科大学大学院理学研究科修士課程修了。同年宇部興産 (株) 入社、1996年から電解液の開発に従事。2002年開発グループリーダー、2008年ビジネスユニット長、2011年開発センター長、2014年フェロー (現)、2018年4月より現職。2004年電気化学会技術賞 (棚橋賞)、2006年日本化学工業協会技術賞 (総合賞)、2019年度発明・知財功労賞など受賞。

リチウムイオン電池用機能性電解液

2. ベース電解液の高純度化

機能性電解液とは、高純度なベース電解液に機能発現する添加剤を少量添加した電解液のことであり、まずベース電解液の高純度化に着手した。LIB用電解液の標準的なベース電解液組成は、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) などの環状炭酸エステルと、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状炭酸エステルの混合溶媒に、六フッ化リン酸リチウム (LiPF₆) などのリチウム塩を1モル/リットル程度溶解したものである。私は、溶媒中に微量に含まれる特定の不純物に着目した。電解液中にそれらの不純物が存在すると、LiPF₆と反応して経時的にHF濃度が上昇することに気づき、それらの不純物を除去することにより、HFは3ヶ月保存後も低水準を維持することを見いだした(図2)。

このように1997年に発明した電解液の高純度化技術により、ベース電解液の長期間の化学安定性が得られるようになった。1年後の1998年、Merck社から全く同じ高純度化手法が発表され、「Challenge in manufacturing electrolyte solutions for lithium and lithium ion batteries quality control and minimizing contamination level」という論文タイトルにもあるように、当時は高純度な電解液はなく、挑戦的な技術であったことがわかる。

このような高純度電解液にすることで、不純物由来の余計な電気化学反応が起こらないため、意図しないSEIが形成してしまうこともない。そのお陰で、添加剤固有のSEIを形成させる本来の還元分解電位が現れるようになり、より顕著に電池性能の向上が見られるようになった。

3. 負極の表面改質の考え方と開発手法

充電時に負極上で電解液の溶媒が“なりゆき”で分解し、黒鉛負極界面にSEIが形成される現象はAurbach教授らをはじめ、多くの報告がされてきた。従来の電解液では、黒鉛負極上で溶媒である炭酸エステルの分解物やLiPF₆由来の微量不純物が、充放電回数と共に負極上に被膜となって蓄積し、それが電池性能を劣化させてしまう欠点があった。このSEIを意図的に制御するという考え方はまだなく、PCを溶媒に用いた電解液は黒鉛負極では使用できないというのが常識であった。

一方、LIBの電解液分野では既に多くの研究者によって、分子軌道法(MO; Molecular Orbital)計算が解析に用いられてきたが、実用化に役立つような報告はなかった。しかしながら、私は添加剤の開発にあたって、ターゲットとする添加剤のスクリーニングにMO計算を活用することにした。つまり、狙いのLUMO(ルモ: Lowest Unoccupied Molecular

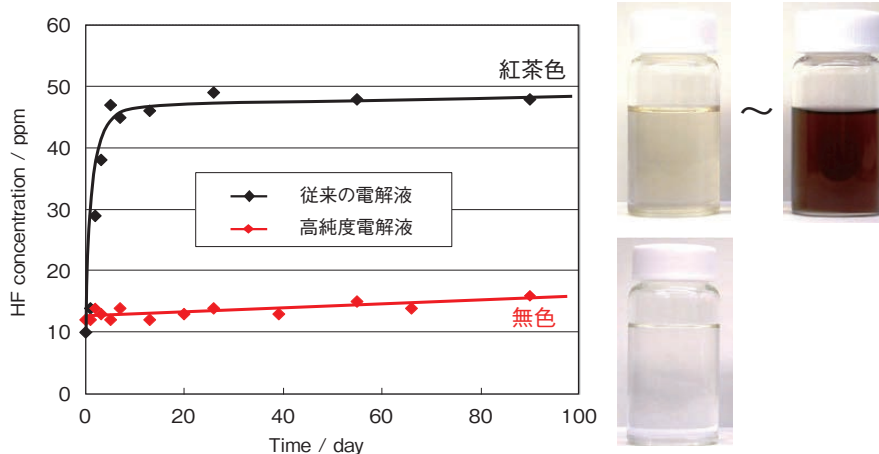


図2 電解液の長期化学安定性
Fig.2 Chemical stability of electrolyte storage

Orbital) と HOMO (ホモ: Highest Occupied Molecular Orbital) を持つ化合物群の領域を設定 (図3) し、候補化合物を実際に合成する前に計算で選別するのである。その結果、最小限の人的資源で添加剤を選別することができ、短期間で実用化することに成功した。

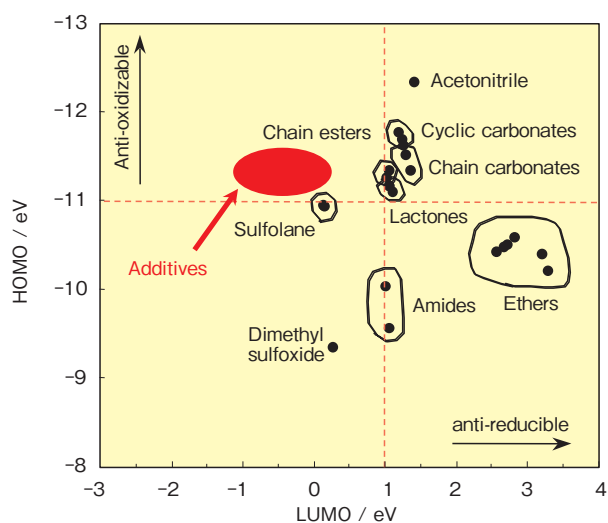


図3 負極添加剤のターゲット領域
Fig.3 Target area of anode additives

「PCとLiの溶媒和よりも優先的に12-クラウン-4がLiと錯体化し、黒鉛層間へのPCの共挿入が抑制され、Liのインターカレーションが可能になる」という報告がなされた。しかし、この報告はSEIを制御した訳ではなかった。1995年、我々は黒鉛負極であってもPC系電解液が使用可能となるカテコールカーボネート (図1 (2)) の少量添加を見出したものの、この頃はまだ「黒鉛負極ではPC分解が起こり、使用できない」と思っている人が多数であった。しかし、1997年以降、黒鉛負極において、PC分解抑制を目的とした高純度なVC添加、更には三重結合化合物の特許が公開され始めた頃から、「添加剤によるSEI制御」という考え方が本格化することとなった (図4)。

さて、当時のビニレンカーボネート (VC) (図1 (3)) は現在のような無色透明のものではなく、原料由来の塩素系の不純物が多いために赤褐色をしているのが、当たり前とされていた。不純物のせいで、Li/Li+基準の還元電位が1Vよりも高いVCが試薬としてあったものの、塩素含有量ゼロの高純度なVCは我々しか商業生産していなかった。このような出発点であったが、現在では不動のロングセラー添加剤となったことは言うまでもない。

4. 添加剤 VC の登場までの経緯

思い起こせば、黒鉛負極におけるPC分解抑制についての研究は、1993年のNational Research Council of CanadaのShu氏らにより、0.5Mという大量の12-クラウン-4 (図1 (1)) を加えることにより、

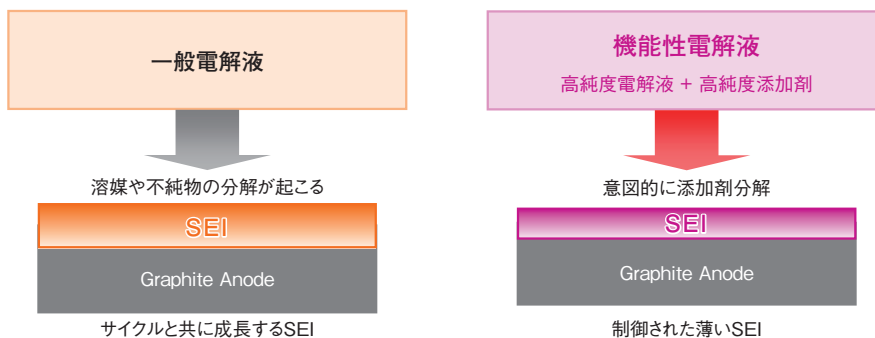


図4 添加剤によるSEI制御の考え方
Fig.4 Basic concept of the functional electrolytes

リチウムイオン電池用機能性電解液

5. 現在主流の負極添加剤コンセプト

現在では複数の添加剤を組み合わせるようになり、高い膜質のSEIが作れるようになってきた。二重結合含有化合物から三重結合への展開例として、VCとメタンスルホン酸プロピニル (PMS) (図1 (4)) を組み合わせることで、相乗効果が得られることを見出した。このコンセプトは、まず1V以上の還元電位を持つPMSが最初に黒鉛負極のエッジ部位で還元分解して黒鉛負極表面を保護し、次に1V以下の還元電位を持つVCが還元分解し、黒鉛負極のエッジ部分を二重に保護するというものである。このような異なる還元電位を持つ2種類の負極添加剤の相乗効果により、高耐久のSEIが可能になった。

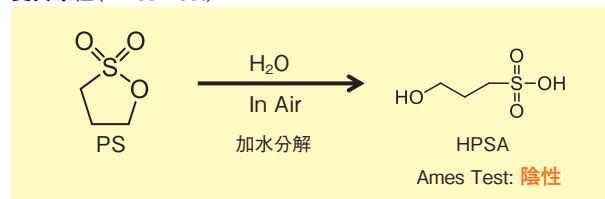
6. 負極の表面コーティングの落とし穴

最近、電解液に添加剤を用いる手法だけでなく、物理的な非晶質炭素コーティングをした黒鉛負極が提唱されている。しかしながら、幾ら負極にコーティングしても、電極シートをプレスするとコーティング表面に微細なクラックが入ってしまう。そこに電解液が浸み込んでしまうと、黒鉛負極に電解液が触れて分解してしまい、コーティング効果にもバラツキが生じてしまう。そのため、幾らコーティングしたといっても、結局のところ、負極添加剤は使用しなければならないのが実状である。更に、添加剤の場合は電池の中で「電気化学的に均一」に作用するのに対し、負極コーティングの場合は物理的な被膜なので、薄い被膜を作ろうとすればするほど、均一にすることもそれを品質保証することも不可能に等しい。最近では、SEI機能を持つバインダーも提唱されるようになったが、物理的な被膜である限り、同じ問題がある。このように、コストのみならず、品質管理の観点からも、電解液添加剤よりもこれらの手法を優先することは、デメリットの方が勝ることを念頭に入れておかなければならない。

7. 負極添加剤 PS の間違った見解

負極添加剤として、1,3-プロパンスルトン (PS) (図1 (5)) もよく知られている。PSは欧州則(REACH)において、電極シート製造時に使用されるN-メチルピロリドン (NMP) と同様にCMR物質に指定されている。しかしながら、密閉された環境下で、PSを非水電解液に使用する限り、PSの有害性について必要以上に恐れる必要はないと考えている。例えば、NMPが沸点204℃の液体であるのに対し、PSは常温で融点31℃の固体であり、温度を上げると分解することから、蒸気吸入リスクは極めて低い。また、毒性を示す指標の一つであるエームズ (Ames) テストにおいて、PSの比活性値は「48,000」と非常に高いことが知られているが、PSの加水分解物であるヒドロキシプロパンスルホン酸 (HPSA) はAmesテストで「陰性」であることを殆どの電池研究者は知らない。更に、電解液中のPS量は1wt%程度であり、18650セルに換算した使用量はせいぜい0.05gと、ごく少量しか含まれていない (NMPは18650セル製造時に15g使用する)。したがって、万一、電解液が大気中に暴露しても、大気中の水分により即座に加水分解されてAmesテスト「陰性」のHPSAとなる (図5)。むしろ、大気中に暴露した際は、電解液中のLiPF₆が大気中の水分と反応して生じるHF発生量の方が圧倒的に多いので、皮膚への浸透を防ぐHF対策のためのゴム手袋をしていれば問題ない。このようにPSの化学的性質を知った上で取り扱えば、誤った認識から逃れることができる。

変異原性 (Ames Test)



18650電池に使われる量



図5 PSの真相
Fig.5 Fact of toxicity of PS

8. 過充電防止添加剤の登場

負極添加剤が実用化した次は、電池の高容量化競争が激化してきた。電池の安全性の確保は欠かすことができない要素の1つであり、安全性を確保する手段として、保護素子や保護回路などのデバイスが使用されてきたが、電池の高容量化に伴い、材料自身にも安全性を付与する必要性が出てきた。

LIBにおいて、過充電状態になってしまうと、正極からは過剰なリチウムが抜け、結晶中の酸素の放出が始まり、結晶構造が不安定化する。他方、負極ではリチウムの過剰な挿入が生じて、リチウム金属が析出する。やがて、正・負極において熱的に不安定になると電解液の有機溶媒が分解し、急激な発熱反応が生じて、電池が異常に発熱するという事態を生じ、電池の安全性が損なわれるという問題を生じる。

これに対して「セパレータの融解を利用したシャットダウン」や「電子回路による方法」などが知られていたが、特に簡便で有効なのが、電解液に過充電機能を持たせるという新たな方法であり、ビフェニル (BP) (図1 (6))、シクロヘキシルベンゼン (CHB) (図1 (7)) などが実用化されてきた。その作用メカニズムは、重合によるセパレータのシャットダウン型、ガス発生型、レドックスシャトル型が挙げられる。いずれも、温度感知ではなく、電圧を感知して作動するタイプであり、通常の充放電電位で

は不活性であるが、満充電よりも少し高い電位において正極で酸化分解される化合物が添加剤に用いられている。その後、CHBとtert-アミルベンゼン (TAB) (図1 (8)) のように複数の過充電防止添加剤を組み合わせる“Gear Change Concept”の考え方により、高度なレベルで安全性を高めながら電池性能も両立することが可能になった (図6)。これは複数の分解電位の異なる添加剤 (A、B、C) を組み合わせ、それぞれの添加剤量をチューニングすることで、過充電防止機能の発現の酸化分解のタイミングを制御することができる。

その他のトピックスとして、古くから電解液の難燃化・不燃化についても検討されている。難燃化添加剤としては、リン酸エステル類、ホスファゼン類、ハロゲン含有化合物などが検討されてきたが、いずれも電池特性が悪いという課題が残されている。しかも不燃性物質は焼却が難しく、多大な廃棄コストを念頭に入れておかななくてはならない。

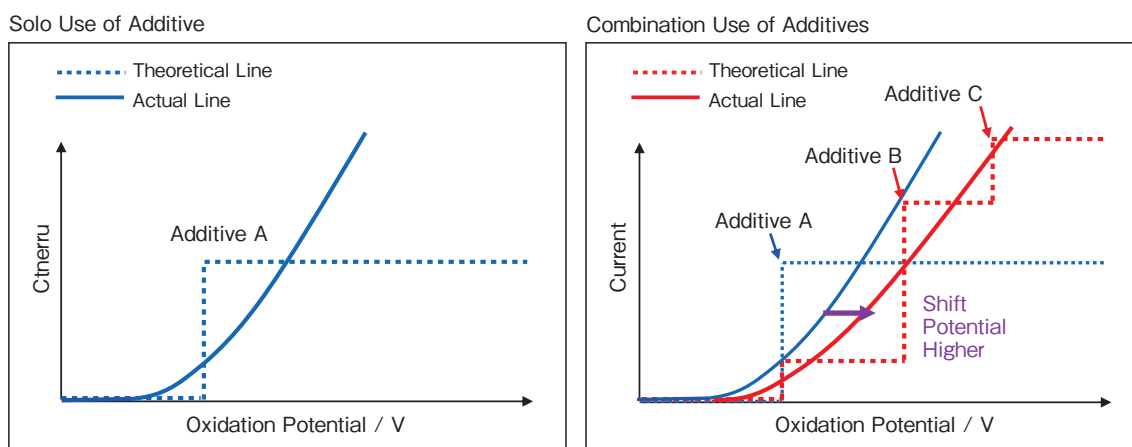


図6 ギアチェンジコンセプト
Fig.6 Gear change concept

リチウムイオン電池用機能性電解液

9. 正極添加剤

過充電防止添加剤が実用化した次は、電池の高電圧化競争が始まり、正極表面での電解液分解も考えなければいけなくなってきた。

充電により徐々に上がっていく正極表面の電位は必ずしも均一にはならず、電位が過度に高い微小部分(過電圧部)が発生する。電解液の酸化分解がこの過電圧部で起きると推定されている。正極への作用の仕方としては、電気化学的に作用する被毒タイプ、電子電導タイプがあり、化学的に作用する中和タイプと配位タイプがある。

電気化学的に作用する場合、上限電圧以下の酸化電位を持つ添加剤が優先的に酸化分解して正極に保護被膜を形成することができる。被毒タイプには、ジフェニルスルフィド(PhS-SPh)があり、電子電導性タイプは、BPをごく微量添加し、電位が過度に高い微小部分で導電性ポリマーを生成させる。この正極被膜はAurbach教授の助言を得て、負極で呼ばれるSEIとは区別して、ECM(Electro-Conducting Membrane)とした。

化学的な中和タイプとしては、先のPSがあり、配位タイプには、アジポニトリル(NC-(CH₂)₄-CN)のようなジニトリル化合物がある。私は、有機化合物のニトリル化合物(R-CN)から青酸ガス(H⁺CN⁻)が発生するという古くからの「迷信」を打ち破って、ジニトリル化合物を電解液に少量添加することで、電池缶や電極などの金属部分の腐食を抑えることを見いだした。その後、この発見が発端となって、スクシノニトリル(NC-(CH₂)₂-CN)などジニトリル化合物の出願が急激に増えることとなった。しかし、実は、これらジニトリル化合物の物性は構造により大きく異なる。例えば、アジポニトリルは融点が3℃であり、常温で液体であるのに対し、スクシノニトリルは融点が57℃の蠟状(ワックス状)であり、取扱いに難点がある。

ジニトリル添加剤の推定メカニズムは、電池缶・集電体から、溶出した金属イオンに配位した錯体が電池の表面に付着したり、正極活物質の高活性となった金属に配位して失活させたりして、漏れ電流

やガス発生を抑制したり、発熱開始温度や総発熱量などの耐熱性も向上させることができる。しかしながら、配位力が強いいため、添加量が多過ぎるとサイクル特性の低下などの副作用に注意しなくてはならない。

10. 抵抗低減添加剤

そもそも負極や正極に被膜を形成させるということは、電極界面の被膜抵抗が上昇してしまうことはやむをえないと思われたが、車載用に多くの組電池が使われるようになってくると、1つ1つの電池の抵抗値も下げる必要性が出てきた。抵抗低減添加剤には、正極の抵抗低減、正極の抵抗低減および負極のSEI形成、負極の抵抗低減という3つのタイプがある。

正極の抵抗低減には、古くはLiPF₆の不純物として知られていたりリチウムジフルオロホスフェート(LiPO₂F₂)があり、正極の抵抗低減および負極のSEI形成には、リチウムビス[1,2-オキサト(2)-O,O']ボレート(図1(9))、リチウムジフルオロモノ[1,2-ジオキサト(2)-O,O']ボレート(図1(10))などのようなシュウ酸骨格を持つリチウム塩がある。近年、一見矛盾するようにみえる負極の抵抗低減添加剤として、リチウムエチルサルフェート(LiOSO₃C₂H₅)などがある。このように、フッ素を持たないLi塩は水分に対して安定なので、合成や取り扱いも容易になるメリットがある。

11. おわりに

現在、モバイル機器だけでなく、電気自動車やエネルギー貯蔵の電源としてLIBが使用されているが、実用化され、定着した添加剤はまだほんの一握りに過ぎない。そのような状況下、添加剤の過去から現在までを迅速かつ系統的に学ぶことは必ずしも容易なことではない。そのため本総説では、原則として、今日までの添加剤を機能別および歴史順に書き進め、しかも有機化学を専門としない広範な方々に理解し易いことを目指したつもりである。

基本的な過去の研究開発経緯を正確に知り、それに新しいアイデアを組み込んで立派な仕事に組み立てることが、これからの電解液研究を行う若い方々の使命であり、特権でもある。貴社の若い電池技術者にとって、本総説がよき道しるべとなることを願っている。

参考文献

- 1) 吉野彰, “ぶんせき”, 10, 580-584 (2013)
- 2) K. Abe in: T. R. Jow, K. Xu, O. Borodin, M. Ue (Eds.), *Electrolytes for Lithium and Lithium-ion Batteries*, Chapter 3, 「Nonaqueous Electrolytes with Advances in Additives」, p 167-207, Springer (2014).
- 3) K. Abe, M. Colera, K. Shimamoto, M. Kondo, K. Miyoshi, *J. Electrochem. Soc.*, 161 (6), A 863 (2014).
- 4) 安部浩司, “クリーンテクノロジー”, 24 (2), 16 (2014)