

解説

二次電池用新規電解液の開発状況と展望

Yamada Yuki Yamada Atsuo
 東京大学 山田 裕貴*1、山田 淳夫*2

*1大学院工学系研究科化学システム工学専攻 講師、京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点

*2大学院工学系研究科化学システム工学専攻 教授、京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

☎03-5841-7295

はじめに

電解液は、電解質(塩)を溶媒に一定濃度に溶解することで得られる。したがって、その各種物性・機能は、採用する塩および溶媒の種類、そして塩濃度の3要素により決定される。リチウムイオン電池用電解液では、正極側(Al集電体)・負極側(黒鉛)の双方における不働態被膜形成のため、LiPF₆塩と炭酸エチレン(EC)溶媒の組み合わせが採用され、塩濃度はイオン伝導度が最大となる1 mol L⁻¹ (M)付近に最適化されてきた(図1)。この基本組成は、安定な充放電サイクルを可能にする優れたものであり、リチウムイオン電池の商品化以降、長期にわたって用いられてきた。一方、リチ

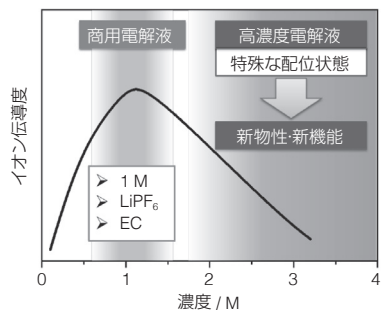


図1 一般的なLi塩有機電解液のイオン伝導度と濃度
 の関係。高濃度領域ではイオン伝導度が減少
 傾向となるが、特殊な配位状態に起因するさ
 まざまな新物性・新機能が生まれる²⁾

ウムイオン電池のさらなる用途拡大に向けて、5 V級高電位正極の採用による高電圧化、Li金属負極あるいは合金系負極の採用による高容量化、発火防止による高安全化、さらにはリチウムイオン電池に代わる次世代二次電池概念が広く検討されており、電解液に求められる機能がますます多様化・高度化している。その多くは上記電解液組成で満足することができず、新たな電解液設計指針の開拓が求められている。

近年、魅力的な物性・機能を示す新規電解液として高濃度電解液が注目を集めている^{1)~3)}。一般的な電解液が約1 Mであるのに対し、概ね3 M以上の塩を溶解させるのが特徴である(図1)。高濃度化により、溶媒分子および対アニオンの配位状態が大きく変化し、それに起因するさまざまな新物性・新機能を発現する。その多くは二次電池用電解液として有用なものであり、高濃度電解液ひいては局所配位状態を制御した電解液が、二次電池革新に資する新たな電解液として学术界・産業界から広く注目を集め、世界中で活発な研究が行われている。本稿では、高濃度電解液を中心とした新規電解液の開発状況と、それに基づく革新的二次電池の可能性について紹介する。

高濃度電解液の溶液構造

高濃度電解液の特徴を理解する上で重要なのが、その特殊な溶液構造である(図2)^{4), 5)}。一般

的な1 M付近の有機電解液では、塩と溶媒のモル比は概ね1:10であり、 Li^+ は約4個の溶媒分子に溶媒和されるため、全てのLi塩が解離したとしても(実際は会合状態の塩も多い)、溶媒和に参加しない未配位溶媒分子が多数存在することになる。一方、塩と溶媒のモル比が1:2程度になるまで高濃度化(概ね3 M以上)すると、全ての溶媒分子が Li^+ に配位し、未配位溶媒が消滅する。さらに、それでも Li^+ の安定溶媒和状態である4配位を満足できないため、対アニオンによる配位、つまりイオン会合が形成される。結果として、 Li^+ と対アニオンが1対1で会合するcontact ion pair (CIP)や、対アニオンに対して2個以上の Li^+ が配位するaggregate (AGG)が存在することが、分光法や分子動力学計算によって明らかにされている。以上のように、i)未配位溶媒が存在しない、ii)イオン会合が支配的に存在するという2点が高濃度電解液の特徴であり、さまざまな特異性をもたらす。また、低極性溶媒を使って希釈しても上記の局所配位状態が維持されることが見いだされており、高濃度電解液と同様の機能を示す低濃度電解液の設計指針も確立されつつある⁶⁾。

● 高濃度電解液の新物性・新機能

これまでに報告されている高濃度電解液の主な特徴として、1)電位窓の拡張、2)Al集電体の腐食抑制、3)界面抵抗の低下、4) Li^+ 輸率の上昇、5)揮発性・燃焼性の低下が挙げられ、全て高濃度に特有の溶液構造に起因するものである²⁾。ここでは特に重要な1)および2)について、その機構とともに概説する。

1. 電位窓の拡張

電解液の電位窓は、二次電池の電圧を決定する最も重要な要素である。電解液の高濃度化は、還元・酸化の両方向に対して電位窓の拡張効果があることが分かってきた。

リチウムイオン電池における還元側電位窓は、一般に電解液成分の熱力学的還元電位ではなく、その還元分解物がいかに良好な不働態被膜(solid electrolyte interphase, SEI)を形成できるかによって決定される。商用有機電解液では、主としてECの犠牲的還元分解によりSEIが形成され、更

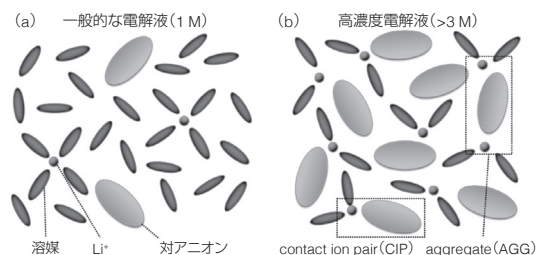


図2 (a)一般的な電解液および(b)高濃度電解液の溶液構造図

(Reprinted with permission from ref 5. Copyright 2014 American Chemical Society.)

なる電解液の還元分解を抑制する。それに対し、高濃度電解液ではLi塩の対アニオンが主としてSEI形成に寄与する^{5), 7)}。これは、単に対アニオンの濃度が高いというだけではなく、イオン会合の形成に伴う最低空軌道(LUMO)の低下によって理論的に説明されている⁷⁾。したがって、高濃度電解液ではLi塩の選択がSEIの性質を決める主要因となる。特に、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (LiFSA or LiFSI)は、高濃度化に伴う粘度上昇、イオン伝導度低下の影響が小さく、かつEC由来のSEIを超える高安定かつ低抵抗のSEIを形成する塩として中心的に検討されている。このようなアニオン由来のSEI形成により、さまざまな溶媒を用いた黒鉛負極の可逆的充放電反応が達成され^{1), 4), 5), 8)}、ECなどの炭酸エステル系に限定されない多様な電解液設計が可能になった。

一方、高濃度化は酸化側電位窓の拡張効果もある。一般に、溶媒分子が Li^+ に配位すると、最高被占軌道(HOMO)が低下し、酸化電位が上昇する。高濃度電解液では、全ての溶媒分子が Li^+ に配位状態となるため、上記の酸化電位上昇効果が電解液パルクの機能として現れる⁹⁾。高濃度化により、一般に酸化側電位窓の狭いエーテル系溶媒を用いても4 V級正極の可逆的充放電が可能になることが報告されており⁹⁾、多様な溶媒が候補材料となり得る。

2. Al集電体の腐食抑制

正極集電体として用いられるAlは、リチウムイオン電池の正極電位で熱力学的には酸化溶解(腐食)するはずであり、それを防ぐために不働態

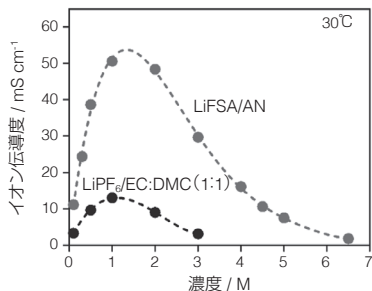


図3 イオン伝導度の濃度依存性

化が必須となる。商用電解液に用いられているLiPF₆塩は、Alの表面にAlF₃やLiFなどのフッ素系被膜を形成して不働態化すると報告されているが^{10), 11)}、LiFSAやLiN(SO₂CF₃)₂ (LiTfSA or LiTfSI)などのスルホニルアミド系塩は不働態化できないため、Alの酸化腐食が深刻な問題とされてきた。それに対し、これらの塩を高濃度化することで、Alの腐食が抑制されることが明らかとなった^{12)~14)}。腐食が抑制される濃度閾値は、未配位溶媒分子が消滅する濃度と一致していることから、Alイオンに配位可能な未配位溶媒分子をなくすことで腐食を抑制できるという新たな機構の発見に至った¹⁴⁾。結果として、これまで必須とされてきたLiPF₆塩を採用する必要がなくなり、Li塩の選択という観点でも多様な電解液設計が可能になった。

● 高濃度電解液が可能にする革新的二次電池

高濃度電解液の特異性に基づく二次電池革新として、(1)充放電高速化、(2)高電圧化、(3)高容量化、(4)高安全化が検討されている。

1. 充放電高速化

高濃度電解液は、一般に高粘度かつ低イオン伝導度という印象が先行し、反応速度に対しては不利と考えられてきた。しかし、従来のLiPF₆/EC系に限定されない多様なLi塩と溶媒の組み合わせが使用可能になるという特徴に着目すると、むしろ高速なLi⁺挿入脱離反応を可能にする電解液設計も可能である。例えば、LiFSAとアセトニトリル(AN)や1,2-ジメトキシエタン(DME)の組み合わせでは、高濃度化しても商用電解液と同等の高いイオン伝導度を示す(図3)^{5), 15)}。加えて、商用電

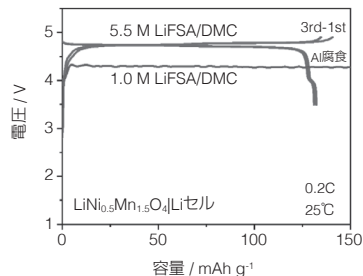


図4 LiFSA/DMC電解液を用いた5 V級LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ハーフセルの充放電曲線¹⁶⁾。低濃度ではAl集電体の腐食が起こるため充電できないが、高濃度化により腐食が抑制され、可逆的な充放電が可能となる。

解液を用いた場合と比較し、負極における界面抵抗が著しく低下することが明らかとなっている⁵⁾。これはFSAアニオン由来のSEIの影響と考えられるが、詳細な機構は未だ明らかではない。塩・溶媒の組み合わせや濃度の最適化により、高速充放電可能なりチウムイオン電池の実現が期待される。

2. 高電圧化

高濃度電解液の酸化側電位窓拡張効果に着目し、5 V級正極の採用を目指した研究が活発に行われている。各種環状・鎖状炭酸エステルやスルホランなどの高酸化耐性溶媒とLiPF₆、LiBF₄、LiFSAなどのLi塩の組み合わせが検討されている^{16)~18)}。注目すべきは、Al集電体の腐食を引き起こすため適用不可と考えられていたLiFSAも有望な候補となる点である。例えば、高濃度LiFSA/DMC電解液中における5 V級LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄正極の可逆作動が報告されている(図4)¹⁶⁾。さらに、商用電解液では問題となる正極からの遷移金属イオンの溶出が抑制されることが明らかとなり、LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄黒鉛フルセルも良好な充放電サイクル特性を示す¹⁶⁾。さらなる電解液組成の最適化に加えて、炭素導電材、バインダー、セパレータなどの関連部材の抜本的見直しにより、5 V級リチウムイオン電池の可能性について再検討すべきであろう。

3. 高容量化

高容量化の最も有望な方向性はリチウム金属負極の採用である。高濃度電解液の使用によって、