エチレンカーボネート-1, 2-ジメトキシエタンをベースとする 三成分系混合溶媒電解液のリチウム電池への応用

山崎 信幸, 半田 稔, 佐々木幸夫*

Application to Lithium Batteries of Ternary Solvent Electrolytes with Ethylene Carbonate - 1, 2-Dimethoxyethane Mixture

Nobuyuki YAMAZAKI, Minoru HANDA and Yukio SASAKI*

Received March 3, 1997 : Accepted July 8, 1997

The electrolytic conductivity and the lithium cycling efficiency of lithium electrode were examined in ternary solvent electrolytes containing LiClO_4 and LiPF_6 with ethylene carbonate (EC)-1, 2-dimethoxyethane (DME) equimolar binary mixture at 25°C. The solvents applied to EC-DME mixture are dimethyl carbonate (DMC), ethyl methyl carbonate (EMC), diethyl carbonate (DEC), 1, 3-dimethyl-2-imidazolidinone (DMI) and 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP). The order of molar conductivities in ternary solvent electrolytes is in disagreement with that of the viscosities in ternary solvent mixtures (bulk). It is thought that the molar conductivities in these electrolytes are mainly influenced by the dielectric constants of mixed solvents. The lithium cycling efficiencies in ternary electrolytes containing LiPF_6 became higher than those in ternary electrolytes containing LiClO_4 . In addition, the efficiencies in ternary solvent electrolytes containing mixed electrolyte of LiPF_6 and LiClO_4 were higher compared with those in ternary electrolytes containing LiPF_6 . Especially, the efficiency in $\text{LiPF}_6 + \text{LiClO}_4 / \text{EC-DME-DMC}$ electrolyte was about 80% at the 40th cycle. The behavior of electrode/electrolytes interface was investigated by impedance measurements. The lithium cycling efficiency was liable to increase with decrease in the resistance of films formed on electrodes. The formation of films depended on the reductive decomposition of solvents except NMP. The lithium electrodeposition on the Ni (working) electrode surface in binary and ternary solvent electrolytes by cyclic voltammetry was observed by atomic force microscopy (AFM). The lithium cycling efficiency was found to be dependent on the thickness and morphology of films rather than the formation of lithium dendrite at lower cycle numbers.

1 緒 言

高出力携帯用電子機器の更なる小型化、軽量化が望まれている現在、重量および体積当たりのエネルギー密度の高いリチウム一次、二次電池に対する期待が今後ますます大きくなると予想される。リチウム電池において、リチウム負極の特性、充放電性能および界面挙動が電解液や溶媒の種類、濃度あるいは溶媒組成などによって大きく影響を受けることは良く知られている。実用リチウム電池では、プロピレンカーボネート(PC)やエチレンカーボネート(EC)と低粘性溶媒のエーテルやエステル

との二成分系混合溶媒がよく使用されており、それらの混合溶媒を用いた電解液についての電気化学的挙動に関する報告も非常に多い¹⁻¹¹⁾。しかし、我々はすでにPC-ジエチルカーボネート(DEC)¹²⁾やEC-ジメチルカーボネート(DMC)¹³⁾の二成分系混合溶媒からなる電解液よりも、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン(DMI)¹²⁾や2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)¹³⁾を加えた三成分系混合溶媒電解液の方がリチウムサイクル効率(クーロン効率)が高く、また電極上のリチウムデンドライトの生成も抑制されることを報告した¹³⁾。したがって、三成分系混合溶媒を用いる電解液の電気化学的挙動の検討は重要であると考えられるが、その報告は非常に少ない^{14, 15)}。そこで本研究ではEC-DMEの等モル混合溶媒に鎖状炭酸エステルや環状アミド系溶媒を加えた三成分系等モル混合溶媒電解液の電気化学的特性や界面

東京工芸大学工学部工業化学科(〒243-02 厚木市飯山1583)
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Tokyo Institute of Polytechnics, (1583 Iiyama, Atsugi
243-02, Japan)

Key Words: Lithium Secondary Battery, Lithium Cycling Efficiency, Electrolytic Conductivity, Organic Electrolytes

挙動を検討したので報告する。

2 実験

2.1 試薬

電解質として市販の LiPF_6 , LiClO_4 をそれぞれ常温、 40°C で 48 時間減圧乾燥してから用いた。また電解液の分解電圧の測定に用いた過塩素酸テトラブチルアンモニウム (TBAP) および過塩素酸銀は市販特級品をそのまま使用した。溶媒のうちジメチルカーボネート (DMC), エチルメチルカーボネート (EMC) およびジエチルカーボネート (DEC) は、市販品 (三菱化学) で水分含有量 30 ppm 以下のものをそのまま用いたが、他の溶媒は常法¹⁶⁾により蒸留精製した後、モレキュラーシーブス 4A で脱水して使用した。脱水後の水分含有量を Karl Fischer 水分計 (京都電子工業製, MKC-210) で測定したところ、いずれの溶媒も 50 ppm 以下であった。測定に際してはこれらの溶媒を用いて試料調製後、少量の金属リチウムで更に約 3 時間脱水してから使用した。

2.2 装置と方法

モル伝導率の測定は温度表示型の伝導度計 (東亜電波工業, CM-60S) に CGT-511B 型セルを接続して行った。混合溶媒の誘電率や粘性率の測定法はすべて既報^{17, 18)}によった。電位およびクーロン効率 (リチウムサイクル効率) の測定には北斗電工製の HJ-201B を使用した。その際、セルとしてはニッケル基板電極 (0.79cm^2) を作用極とする三極式セルを用いて、plating および stripping を定電流下 ($i_p = i_s = 1.3\text{mA cm}^{-2}$) で繰り返し Koch と Brummer¹⁹⁾ の方法によったが、その時のクーロン数 (Q_p) は 0.13C cm^{-2} であった。インピーダンス測定には AC インピーダンスモジュールを備えたエレクトロケミカルアナライザー (BAS100B/W) を用い、測定セルとしてはクーロン効率の測定で用いた同じセルを使用した。その測定周波数の範囲は 1 Hz から 1 kHz であった。種々電解液の分解電圧の測定には関数発生器 (HB-104) を備えた北斗電工製のポテンショスタット/ガルバノスタット HA-501 を使用した。この場合、作用極として微小白金電極 (内径: $15\mu\text{m}$)、参照極には Ag/Ag^+ 極を用いたが、 Li/Li^+ 電位の基準としてフェロセンの酸化還元電位を利用した。また走査速度は 2mVs^{-1} とした。電極表面の *in situ* 観察には、セイコー電子工業製の原子間力顕微鏡 (AFM), SPA-300 を用いたが、セルとして作用極はニッケル板、参照極および対極は白金線からなる密閉型のものを使用した。この際、Ni 電極表面の *in situ* 観察は $-4.5 \sim -2.5$ (V vs. Pt) の電位幅で析出・溶解を繰り返すサイクリックボルタンメトリー法によったが、各サイクル数における測定は溶解後の電流がゼロに達するまで掃引し、開回路電圧伏態で行った。

3 結果および考察

3.1 モル伝導率

EC と DME を等モル含む二成分系混合溶媒に DMC, EMC, DEC, NMP および DMI を加えた三成分系混合溶媒を用いて調製した 1.0mol dm^{-3} の LiClO_4 , LiPF_6 を含む電解液のモル伝導率 (λ) と DMC, EMC, DEC, NMP および DMI のモル分率 (X_s) との関係それぞれ Fig. 1, Fig. 2 に示す。Fig. 1, Fig. 2 において、いずれの三成分系混合溶媒についても X_s の増加につれ、 λ は徐々に減少するが、 X_s の大きさによらず、 λ は LiClO_4 系よりも LiPF_6 系の方が一般に高くなる傾向を示した。一般に実用リチウム電池において、熱的、電気化学的に安定な電解液が要求されることは当然であるが、電池の内部抵抗を小さくすることも電池性能の向上に非常に重要であることを考慮すると、 LiClO_4 系よりも λ の高い LiPF_6 系の方が、電池の電解液として優れているといえる。一方、陰イオンの違いにより λ の値が異なるのは、 ClO_4^- イオン (イオン半径 $r_i = 0.238\text{nm}$)^{20, 21)} よりも幾何学的イオン半径の大きい PF_6^- イオン ($r_i = 0.254\text{nm}$)^{20, 21)} の場合に単一溶媒系や PC-DME 系混合溶媒中²²⁾と同様、これら三成分系混合溶媒中でも ClO_4^- イオンに比べて溶媒和された陰イオンの半径 (ストークス半径) が大きく、解離しやすいため

Fig. 1 Variation of molar conductivities (λ) in ternary solvent electrolytes with EC-DME equimolar binary mixture containing $1.0\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ LiClO_4 at 25°C . X_s means the mole fraction of DMC, EMC, DEC, NMP and DMI to EC-DME equimolar binary mixture.

(■): EC-DME-DMC, (◆): EC-DME-EMC, (▲): EC-DME-DEC, (□): EC-DME-NMP, (◇): EC-DME-DMI.

あると考えられる。また、 LiClO_4 系と LiPF_6 系では X_s による各混合溶媒中における λ の減少の順序が一致せず、かつ LiClO_4 系において、DECを除く三成分混合溶媒系のDMC系とNMP系、EMC系とDMI系では X_s の違いにより、 λ に逆転する現象が観測された。

伝導率や電解質の解離度はそれぞれ溶媒の粘性率、誘電率に影響されることから、次にこれら三成分系混合溶媒 (bulk) の粘性率および誘電率の測定を行った。誘電率 (ϵ) および粘性率 (η) の変化をそれぞれ Fig. 3 および Fig. 4 に示す。Fig. 3 において、誘電率のかなり大きい DMI や NMP を加えた系では X_s の値によって ϵ はそれほど変化しないが、非常に ϵ の小さい DMC、EMC および DEC を加えた系では X_s の増加により、曲線を描きながら急激に減少する。そして Table 1 で示されるように、 ϵ の減少の順序は EC-DME 二成分系混合溶媒に加えた溶媒の ϵ の値の順序と一致した。一方、 η の X_s に上る変化 (Fig. 4) も η の高い DMI や NMP 系では増加するが、 η の低い DEC、EMC および DMC 系では徐々に減少し、その値は ϵ の変化と同様、加えた溶媒の η の順序となった。しかしながら、 LiPF_6 系 (Fig. 2) のモル伝導率 (λ) の順序は $\text{DMC} > \text{EMC} > \text{NMP} > \text{DEC} > \text{DMI}$ となり、NMP と

Fig. 2 Variation of molar conductivities (λ) in ternary solvent electrolytes with EC-DME equimolar binary mixture containing $1.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ at 25°C . X_s means the mole fraction of DMC, EMC, DEC, NMP and DMI to EC-DME equimolar binary mixture.

(■): EC-DME-DMC, (◆): EC-DME-EMC, (▲): EC-DME-DEC, (□): EC-DME-NMP, (◇): EC-DME-DMI.

Fig. 3 Variation of dielectric constants (ϵ) in ternary solvent mixture with EC-DME equimolar binary mixture at 25°C . X_s means the mole fraction of DMC, EMC, DEC, NMP and DMI to EC-DME equimolar binary mixture.

(■): EC-DME-DMC, (◆): EC-DME-EMC, (▲): EC-DME-DEC, (□): EC-DME-NMP, (◇): EC-DME-DMI.

Fig. 4 Variation of viscosities (η) in ternary solvent mixtures with EC-DME equimolar binary mixture at 25°C . X_s means the mole fraction of DMC, EMC, DEC, NMP and DMI to EC-DME equimolar binary mixture.

(■): EC-DME-DMC, (◆): EC-DME-EMC, (▲): EC-DME-DEC, (□): EC-DME-NMP, (◇): EC-DME-DMI.

Table 1 Physical properties of various organic solvents at 25°C.

Solvent	Structure	m. p (°C)	b. p (°C)	η (cP)	ϵ	ρ (10 ³ kg m ⁻³)	DN	M.W.
PC		-54.5	241.7	2.53	64.9	1.20	15.1	102
EC		36.2	248	1.9 (40°C)	89.1 (40°C)	1.32 (40°C)	16.4	88
DME		-58	84.5	0.47	7.20	0.86	24	90
DMC		3	90.3	0.59	3.12	1.06		90
EMC		-55.0	107.0	0.68	2.93	1.01		104
DEC		-43.0	126.8	0.75	2.82	0.97	16.0	118
NMP		-24.4	202	1.67	32.0	1.03	27.3	99
DMI		-40	107	1.95	35.5	1.04	20~23 ^{a)}	114

a) Ref. 26.

DEC 系の間では三成分系混合溶媒の粘性率から予想される順序とは一致しない。即ち、DEC 系よりも粘性率の高い NMP 系の方が λ は高くなる。また、 LiClO_4 系 (Fig. 1) では、例えば $X_s=0.5$ において EMC や DEC 系よりも粘性率の高い NMP や DMI 系の λ が高くなった。これは NMP や DMI 系の λ に対しては NMP や DMI の粘性率よりも誘電率の寄与が大きいことを示している。けれどもこれら λ の変化の詳細については混合溶媒自身の会合体生成の有無や構造およびイオン溶媒和の大小などを含めて検討する必要がある。いずれにしろ、このような λ の複雑な変化は三成分系混合溶媒からなる電解液の導電機構が単純ではないことを強く示唆しているといえる。

3.2 リチウムサイクル効率

Fig. 5, Fig. 6 に EC と DME をそれぞれ等モル含

む二成分系混合溶媒およびその EC-DME 混合溶媒に DMC, EMC, DEC, NMP, DMI を加えた三成分系等モル混合溶媒中に 1.0 mol dm^{-3} の LiClO_4 (Fig. 5), LiPF_6 (Fig. 6) を溶解させた電解液について、Koch と Brummer ら⁹⁾ の方法によって求めたそれぞれのリチウムサイクル効率を示す。 LiClO_4 を含む電解液 (Fig. 5) では、EC-DME 二成分系およびそれを含む三成分系を問わず、最大リチウムサイクル効率は 60% 以下と低くなり、また比較的低いサイクル数でその効率が減少し始める結果が得られた。特に EC-DME 二成分系の場合、その減少は著しい。これに対し、 LiPF_6 を含む電解液 (Fig. 6) では高サイクル数において EC-DME-NMP を除くすべての三成分系電解液のリチウムサイクル効率が、EC-DME 二成分系よりも高くなり、DMI や EMC 系では 40 サイクルで 75% 以上の値を示した。

Fig. 5 Variation of Li cycling efficiencies of EC-DME and EC-DME-S equimolar solvent electrolytes containing $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ at 25°C . S means the DMC, EMC, DEC, NMP and DMI. $i_p = i_s = 1.3 \text{ mA cm}^{-2}$.
 (●): EC-DME, (■): EC-DME-DMC, (◆): EC-DME-EMC, (▲): EC-DME-DEC, (□): EC-DME-NMP, (◇): EC-DME-DMI.

Fig. 6 Variation of Li cycling efficiencies of EC-DME and EC-DME-S equimolar solvent electrolytes containing $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ at 25°C . S means the DMC, EMC, DEC, NMP and DMI. $i_p = i_s = 1.3 \text{ mA cm}^{-2}$.
 (●): EC-DME, (■): EC-DME-DMC, (◆): EC-DME-EMC, (▲): EC-DME-DEC, (□): EC-DME-NMP, (◇): EC-DME-DMI.

一方, 2, 3 サイクルでの低サイクル数において, リチウムサイクル効率が低いのは, リチウムの析出・溶解に重要な働きをする被膜の生成が不十分なことが一つの原因と考えられる. また LiClO_4 系と LiPF_6 系で混合溶媒間でのリチウムサイクル効率の順序に違いが観測されるのは, 既に報告されているように, LiClO_4 系と LiPF_6 系での生成する被膜の組成^{23,24)} や厚さの違いによって析出・溶解過程が異なるからであろうと推定される. いずれにしても, LiPF_6 含有の電解液中では Ni 電極上でのリチウムの析出・溶解過程が LiClO_4 系に比べてかなりスムーズに起こることを示している. このような析出 (charge), 溶解 (discharge) 時の電位変化 (分極挙動) を検討すると, 例えば LiClO_4 系について Fig. 7 のような結果が得られた. この結果を Fig. 5 のリチウムサイクル効率と比較すると, リチウムサイクル効率の低い DMI や NMP 系において大きな分極が見られることから, リチウムサイクル効率と電極 (Ni)/電解液界面の分極挙動の間には相関があると思われる. LiPF_6 系では, LiClO_4 系に比べて分極が非常に小さいという事実からもこのことを支持しているといえる. 一般に, 伝導率の低い電解液ではリチウム極の分極が大きくなり, リチウムサイクル効率は低くなる傾向を示すが, 既に報告²³⁾ したように, 電解液の種類によっては伝導率とリチウムサイクル効率の間には相関が認められない. これ

Fig. 7 Variation of charge-discharge potential in EC-DME and EC-DME-S equimolar solvent electrolytes containing $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4$ at 25°C . S means the DMC, EMC, DEC, NMP and DMI. $i_p = i_s = 1.3 \text{ mA cm}^{-2}$.
 (●): EC-DME, (■): EC-DME-DMC, (◆): EC-DME-EMC, (▲): EC-DME-DEC, (□): EC-DME-NMP, (◇): EC-DME-DMI.

はリチウムサイクル効率が伝導率よりも析出・溶解時の界面挙動に大きく影響されるためと考えられるけれども、Fig. 1, Fig. 2 のモル伝導率とこれらリチウムサイクル効率を比較すると、 LiClO_4 系よりもモル伝導率の高い LiPF_6 系の方がリチウムサイクル効率は高くなった。Fig. 8 に LiClO_4 と LiPF_6 の二種類の電解質を含む混合電解液 ($0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4 + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$) のリチウムサイクル効率を示す。Fig. 8 から明らかなように、この混合電解液のリチウムサイクル効率は、NMP 系を除いて LiClO_4 あるいは LiPF_6 だけを含む電解液よりも高くなり、また高サイクル数においても安定した効率を示した。特に DMC 系では 40 サイクル以上で約 80% のリチウムサイクル効率が得られた。このようにリチウムサイクル効率は異種溶媒の混合のみならず、これら二種類の電解質の混合によっても向上することがわかった。 LiClO_4 と LiPF_6 との混合電解質が単一系の電解質よりもリチウムサイクル効率を高める原因について、詳細は不明であるが、混合電解質では生成した被膜の組成や厚さなどがリチウムの析出・溶解過程をスムーズに行わせ、またリチウムデンドライトの生成を抑えるのに適した条件を満足しているためであろう。

3.3 インピーダンス

リチウムサイクル効率は一般に 100% とはならない。その原因は、ニッケル電極（負極）上に析出したリチウ

ムが電解液やその中に含まれる微量水分および不純物などと反応して活性を失ったり、電極の表面に生じた不動態被膜によりリチウムの析出・溶解過程が妨害されること、あるいはその過程の途中で電極表面にリチウムデンドライトが生成するためであることは一般的に良く知られている。また前述したように、リチウムサイクル効率の高低が電極／電解液界面の分極挙動と密接に関係していることから、より深く界面状態を検討するために種々電解液のインピーダンス測定を行った。一例として、Fig. 9 にリチウムサイクル効率の最も高い $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DME}-\text{DMI}$ 系の結果を示す。Fig. 9 において、高周波数側に半円の弧を延長して Z' 軸の交点から求まる値、即ち溶液の抵抗は非常に小さい。そしてこのようにして求められた溶液抵抗の大きさの順序は Fig. 2 で示される λ の順序を支持しているといえる。また半円の直径は電極界面に生ずる種々抵抗成分を含むパラメーターであるが、測定電圧とこれら直径（抵抗）の逆数の対数値との間に直線関係、いわゆる Tafel の関係が成立しなかったことから、この抵抗成分は主として電極上に生成した不動態被膜の寄与によるものと推定できる。被膜の成分については、DME やテトラヒドロフラン (THF) などのエーテル系溶媒では Li^+ イオンとの反応によりリ

Fig. 8 Variation of Li cycling efficiencies of EC-DME and EC-DME-S equimolar solvent electrolytes containing $0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiClO}_4 + 0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6$ at 25°C . S means the DMC, EMC, DEC, NMP and DMI. $i_p = i_s = 1.3 \text{ mA cm}^{-2}$.

(●): EC-DME, (■): EC-DME-DMC, (◆): EC-DME-EMC, (▲): EC-DME-DEC, (□): EC-DME-NMP, (◇): EC-DME-DMI.

Fig. 9 Impedance diagrams in the complex plane obtained at various cycle numbers with a Ni electrode in $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6/\text{EC}-\text{DME}-\text{DMI}$ solution at 25°C .

チウムアルコキシドが生成し、一方、ECやDMCなどの炭酸エステル系溶媒では、リチウム炭酸アルキル化合物が生成することがすでに報告^{26,27)}されているが、Fig. 9から明らかなようにサイクル数の増加につれ、被膜の抵抗成分は大きくなる傾向を示した。Fig. 10にLiPF₆を含む各電解液についての抵抗(ΔR)とサイクル数との関係を示す。ここで ΔR は各サイクル数の抵抗(半円の直径)からサイクルを行う前の状態(0サイクル)の抵抗を差し引いた値である。Fig. 10とFig. 6の結果を比較すると、NMP系を除いて被膜の抵抗の小さい系ほどリチウムサイクル効率は高くなるような傾向が認められた。NMP系については、被膜の組成を含めてさらに検討が必要であると思われる。

3.4 電解液の分解電圧

リチウム負極上の被膜生成は主としてリチウムとその電解液との電気化学的な反応により起こることから、種々電解液の酸化(溶解)および還元(析出)における分解電圧の測定を行った。その結果をFig. 11(酸化)、Fig. 12(還元)に示す。ただし、EC系の測定は40℃で行った。電解液の分解は溶媒のみならず電解質自身の分解も考慮する必要があるが、いずれの系においても電流の立ち上がりと同時に電極から溶媒の分解を示唆する

泡の発生が観測された。したがって、Fig. 11とFig. 12の分解電圧はそれぞれ溶媒の分解電圧に対応していると考えられる。ただし還元側(Fig. 12)では、リチウムの析出と電解液の分解電圧にほとんど差がないことから、電解質としてはTBAPを使用して測定したものである。また、EMCおよびDECの還元電位の測定はTBAPの溶解性に問題があったので、いずれもECとDMEを含む三成分混合系で測定した結果である。Fig. 11から酸化側では鎖状炭酸エステル系溶媒よりもエーテルおよびアミド系溶媒の方が分解されやすいことを示している。一方、還元側(Fig. 12)ではアミド系溶媒やエーテル系溶媒の方が分解されがたいことがわかる。また一般にドナー数(DN)の大きい溶媒ほど還元電位は負にシフトすると考えられるが、Table 1において、ドナー数にあまり差のないPC、EC、DECの間で分解電圧に大きな相違が観察された。そしてこれら溶媒の中でECは、耐酸化、耐還元共に優れているといえる。さらにこれら溶媒の中でNMPを除く溶媒の電位窓(酸化電位と還元電位の幅)はリチウムの酸化還元電位に対して、貴なる電位、すなわち酸化側であることから、被膜の生成に寄与する溶媒の分解は主として充放電反応(析出・溶解反応)における還元反応によって起きていると考えられる。一方、NMP系ではFig. 12より、その分解による被膜生成があまり起こらず、また目視の結果ではあるが、NMP中にリチウム金属を入れると時間とともにNMPが茶褐色を帯びてくる現象が

Fig. 10 Variation of ΔR with cycle number in EC-DME and EC-DME-S equimolar solvent electrolytes containing 1.0 mol dm^{-3} LiPF₆ at 25 °C. ΔR is the difference of resistance between 0 and various cycle numbers obtained from impedance diagrams. S means the DMC, EMC, DEC, NMP and DMI.

(●): EC-DME, (■): EC-DME-DMC, (◆): EC-DME-EMC, (▲): EC-DME-DEC, (□): EC-DME-NMP, (◇): EC-DME-DMI.

Fig. 11 $i-E$ curves of a Pt electrode in various solvents containing 0.1 mol dm^{-3} LiPF₆.

Fig. 12 $i-E$ curves of a Pt electrode in various solvents containing 0.1 mol dm^{-3} TBAP.

観測されること、すなわち NMP とリチウムが化学反応を起こすことなどが、Fig. 6 で示されるようなサイクル数増加に伴うリチウムサイクル効率の減少と関係があると推定される。

3.5 AFM による負極表面の *in situ* 観察

二成分系および三成分系混合溶媒電解液中におけるリチウム負極の析出・溶解時の界面挙動をより詳細に検討するために、サイクリックボルタンメトリー法を用いて、AFM によるニッケル電極表面の *in situ* 観察を行った。Fig. 13 は EC-DME 二成分系混合溶媒に 1.0 mol dm^{-3} の LiPF_6 (a) および LiClO_4 (b) を含む電解液の *in situ* 観察結果である。サイクル数を重ねるにつれて、リチウムデンドライトなどの生成により表面形態が急激に不均一になり、高サイクル数での AFM 測定が不可能であったので、Fig. 13 には 3 サイクルまでの結果を示した。2, 3 サイクルの低サイクル数において、55% 程度の (Fig. 5) のリチウムサイクル効率しか示さない LiClO_4 系 (b) の方が、70% のサイクル効率を示す LiPF_6 系 (a) よりもリチウムデンドライトの生成が非常に少なく、また電解液などの分解によって生成する被膜の形態も均一であるように見える。一方、 LiPF_6 系よりもさらにリチウムサイクル効率の高かった LiClO_4 と

LiPF_6 を加えた系 (c) においても LiClO_4 系に比較してかなりのリチウムデンドライトの生成と不均一な被膜の生成が認められた。したがって、このような低サイクル数においてリチウムサイクル効率の高低とリチウムデンドライト生成にはあまり相関がないように思われる。しかしながら、高サイクル数におけるリチウムサイクル効率と電極表面の形態については更に詳細な検討が必要であろう。Fig. 14 に三成分系混合溶媒電解液 (Fig. 8) の中で高いリチウムサイクル効率を示した $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DME}-\text{DMI}$ 系 (a) とサイクル数の増加につれその効率が急激に減少した $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DME}-\text{NMP}$ 系 (b) の *in situ* 観察結果を示す。Fig. 14 より、1 サイクルにおいては DMI 系、NMP 系いずれも同程度のリチウムデンドライトの生成が認められるが、0 サイクルと 1 サイクルの表面形態を比較すると、NMP 系の方が Ni 電極上の研磨跡がより明白に観察されることから、生成した被膜の厚さは DMI 系の方が厚いように見える。しかしながら、3 サイクルでは NMP 系においてリチウムデンドライトが多く生成し、被膜の形態にも変化が見られ、かつその不均一性も非常に高くなった。このことは前述したように NMP 系では電気化学的な分解の他にリチウム金属との化学反応による分解によっても被膜の生成

Fig. 13 AFM images on the Ni electrode in equimolar binary solvent electrolytes at open-circuit voltage after the current reached a zero value for various cycle numbers by cyclic voltammetry.

Fig. 14 AFM images on the Ni electrode in equimolar ternary solvent electrolytes at open-circuit voltage after the current reached a zero value for various cycle numbers by cyclic voltammetry.

が起こることを示唆する一つの傍証といえる。また Fig. 13(a)と Fig. 14(a)の比較から、EC-DME二成分系混合溶媒へのDMIの添加はリチウムデンドライトの生成をかなり抑える働きがあることが理解できる。以上より、低サイクル数におけるリチウムサイクル効率の高低にはリチウムデンドライト生成の程度の差よりも、被膜の厚さおよび形態がより大きく寄与していると考えられる。一方、被膜の組成が電解質の種類によって異なることはすでに報告されているが^{24, 29)}、被膜の形態も電解質の違いによって大きく影響を受けると解釈できた。

4 結 論

本研究の結果をまとめると以下になる。

(1) EC-DME等モル二成分系混合溶媒へそれぞれDMC, EMC, DEC, DMIおよびNMPを加えた三成分系混合溶媒中にLiClO₄, LiPF₆を含む電解液のモル伝導率の変化は、混合溶媒(bulk)のみの粘性率から予想される順序とは一致しなかった。この原因は電解質の解離度に影響を及ぼす混合溶媒の誘電率の方が混合

溶媒の粘性率よりもモル伝導率に大きく寄与するためであると考えられる。

(2) EC-DME等モル二成分系混合溶媒よりもそれを含む三元成分系等モル混合溶媒電解液のリチウムサイクル効率は高くなる傾向を示した。そしてその効率はLiClO₄系よりLiPF₆系において高くなったが、等濃度のLiClO₄とLiPF₆の両方を含む系ではLiPF₆系よりも更にその効率は向上し、例えばDMCを含む三成分系では40サイクルにおいて約80%の値を示した。

(3) インピーダンス測定から、LiPF₆系電解液/電極界面の抵抗成分は主として、電極上に生成した被膜の寄与によるものと推定され、被膜の抵抗の小さい系ほどリチウムサイクル効率は高くなった。

(4) 被膜の生成と密接に関係している溶媒の電気分解は主に還元側で起こる。しかし、NMPについてはリチウム金属とNMPとの化学反応によってもかなり分解が起こると推定される。

(5) AFMによるニッケル電極表面の*in situ*観察から低い2, 3サイクル数におけるリチウムサイクル効率はリチウムデンドライト生成の大小よりも、被膜の厚さ

や形態に大きく影響を受けると考えられる。

本研究を行うにあたり、リチウム箔を始め、種々溶媒やリチウム電池用材料を提供していただいた東芝電池株式会社に深く感謝致します。

文 献

- 1) F. W. Dampier, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 656 (1974).
- 2) H.-J. Goures and J. Barthel, *J. Solution Chem.*, **9**, 939 (1980).
- 3) S. Tobishima and A. Yamaji, *Electrochim. Acta*, **28**, 1067 (1983).
- 4) S. Tobishima, J. Yamaki and T. Okada, *Electrochim. Acta*, **29**, 1471 (1984).
- 5) Y. Matsuda, M. Morita and F. Tachihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 1967 (1986).
- 6) Y. Matsuda, *J. Power Sources*, **20**, 19 (1987).
- 7) 松田好晴, 日化, **1989**, 1.
- 8) S. Tobishima and T. Okada, *Electrochim. Acta*, **30**, 1715 (1985).
- 9) S. Tobishima, M. Arakawa, T. Hirai and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **20**, 293 (1987).
- 10) S. Subbarao, D. H. Shen, F. Deligiannis, C.-K. Huang and G. Halpert, *J. Power Sources*, **29**, 579 (1990).
- 11) D. Aurbach, Y. Gofer, M. B.-Z and P. Aped, *J. Electroanal. Chem.*, **339**, 451 (1992).
- 12) Y. Sasaki, S. Goto and M. Handa, *Denki Kagaku*, **61**, 1419 (1993).
- 13) Y. Sasaki, M. Hosoya and M. Handa, *J. Power Sources*, in press.
- 14) C. Fringant, A. Tranchant and R. Messina, *Electrochim. Acta*, **40**, 513 (1995).
- 15) S. Tobishima, K. Hayashi, K. Saito and J. Yamaki, *Electrochim. Acta*, **40**, 537 (1995).
- 16) J. A. Riddich, W. B. Bunger and T. K. Sakano, *Organic Solvents*, 4th ed, John Wiley and Sons, Inc., New York (1986).
- 17) 佐々木幸夫, 小柴智則, 谷口 博, 竹矢泰之, 日化, **1992**, 140.
- 18) Y. Sasaki, K. Miyagawa, N. Wataru and H. Kaido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 1608 (1993).
- 19) V. R. Koch and S. B. Brummer, *Electrochim. Acta*, **23**, 55 (1978).
- 20) M. Salomon, S. Slane, E. Plichta and M. Uchiyama, *J. Solution Chem.*, **18**, 977 (1989).
- 21) S. Bach and J. P. Pereira-Ramos, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L271 (1996).
- 22) Y. Matsuda, H. Nakashima, M. Morita and Y. Takasu, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 2552 (1981).
- 23) K. Kanamura, H. Tamura and Z. Takehara, *J. Electroanal. Chem.*, **333**, 127 (1992).
- 24) K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi and Z. Takehara, *J. Electroanal. Chem.*, **394**, 49 (1995).
- 25) 佐々木幸夫, 大橋博文, 岡畑真一, 海藤秀樹, 森 貴一, 半田 稔, 日化, **1993**, 1217.
- 26) 佐々木幸夫, 稲葉正紀, 池上孝徳, 日化, **1989**, 807.
- 27) D. Aurbach, M. L. Daroux, P. W. Faguy and E. Yeager, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1863 (1988).
- 28) D. Aurbach, Y. Ein-Ely and A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, L1 (1994).
- 29) K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi and Z. Takehara, *Electrochim. Acta*, **40**, 913 (1995).