リチウムイオン電池用有機電解液中での アルミニウムの陽分極挙動

吉本信子*, 柴田拓生*, 石川正司*, 森田昌行*

*山口大学 工学部 (〒755-8611 山口県宇部市常盤台 2-16-1)

Anodic Behavior of Aluminum in Organic Electrolyte Solutions for Lithium Ion Batteries

Nobuko YOSHIMOTO*, Takuo SHIBATA*, Masashi ISHIKAWA* and Masayuki MORITA*

*Faculty of Engineering, Yamaguchi University (2-16-1, Tokiwadai, Ube-shi, Yamaguchi 755-8611)

Key Words : Aluminum, Organic Electrolyte Solution, Lithium Ion Battery, Lithium Salts, Anodic Behavior

1. 緒 言

現在市販されているリチウムイオン電池の電解液には、電解質塩に LiPF_6 が主に使用されている。 LiPF_6 を溶解した電解液はイオン伝導度は高いが、熱的に不安定で、また微量の水分で加水分解しやすいため、特に高温下での電池寿命に問題が生じる。 LiPF_6 に代わる電解質塩としてこれまでに LiCF_3SO_3 や $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ などの含フッ素有機リチウム塩が提案された¹⁾。しかし、これらの電解質塩を含む溶液では電池の正極集電体に用いられているアルミニウム (Al) が腐食しやすいことが指摘されている。集電体の腐食は電池の安全性や信頼性に関わる重要な問題であるため、これらリチウム塩を溶解した有機電解液中での Al の挙動に高い関心が寄せられるようになった²⁻⁷⁾。しかしながら、それら有機電解液中での Al の電気化学的挙動は未だ詳細に解明されていない。

本研究では、リチウムイオン電池の Al 正極集電体の腐食挙動に関する基礎的知見を得ることを目的として、異なるリチウム塩を溶解した有機電解液中での Al の陽分極挙動についてサイクリックボルタンメトリー (CV) と電気化学水晶振動子マイクロバランス (EQCM) 法を用いて検討した。

2. 実験方法

溶媒にはエチレンカーボネート (EC, キシダ化学 : LBG) とジメチルカーボネート (DMC, キシダ化学 : LBG) を体積比 1 : 1 で混合したものを使用した。電解質塩は LiPF_6 (富山薬品工業 : 試薬特級), $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ (住友スリーエム) または $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ (菱江化学) を使用した。これらの電解質塩を、 LiPF_6 の場合はそのまま、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ および $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ は、 120°C で 48 時間以上真空乾燥したものを 1 mol dm^{-3} の濃度で溶解して使用した。

試験極にはエメリー紙 (# 1500) または電解研磨により前処理した Al 線 (ニラコ : 99.99%, $\phi 0.08\text{ cm} \times 1\text{ cm}$, 見かけ表面積 0.26 cm^2) および水晶振動子上に RF スパッタリング法により作製した Al 薄膜を使用した。対極と参照極に Li を備えた 3 極式

セルを用いて、CV および EQCM により、Al のアノード過程に及ぼす電解液組成の影響を検討した。また、CV 後の Al 電極表面を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察した。

電解液の調製、ならびにセルの組み立ては、アルゴン雰囲気下のドライボックス中で行った。電気化学測定は室温下で行った。

3. 結果および考察

図 1 に 1.0 mol dm^{-3} LiX ($\text{X} = \text{PF}_6$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$) を溶解した EC-DMC (1 : 1) 中での Al 試験極のサイクリックボルタモグラムを示す。電解質塩に LiPF_6 を用いた場合 (A), 研磨処理の違いに関わらずアノード電流は極めて小さく、Al がこの電解液中において電気化学的に安定 (不活性) であることがわかる。 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ を用いた場合 (C), エメリー紙研磨処理した Al は 4.0 V (vs. Li) 付近からアノード電流が観測され、Al の酸化反応が進行していることが確認された。一方、電解研磨処理を行った Al では 5.0 V 付近からアノード電流が観測された。いずれの場合もカソード方向走査時に大きな電流が観測され、皮膜の溶解を伴う腐食反応が起こっているものと推察される。 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ を用いた場合 (B) も、研磨処理の違いによりアノード電流が観測される電位およびその電流値が異なった。いずれの電解液でも、エメリー紙研磨処理したときの方

Fig. 1 Cyclic voltammograms for Al wire electrode in EC-DMC (1:1 by vol.) containing 1 mol dm^{-3} LiX at 1st cycle.
— : Electro-polished, ---- : Mechanically polished.
Scan rate : 10 mV s^{-1}

が大きなアノード電流が観測された。これは、エメリー紙研磨処理の方が表面の凹凸が激しい上に、Al上の酸化皮膜の厚さが不均一であるため酸化溶解が進行しやすいためであろう。

それぞれの電解液中での CV 後の Al 試験極表面の SEM 写真を図 2 に示す。電解質塩に LiPF_6 を用いた場合、研磨処理直後の Al 表面とほとんど変わらず、CV 後も安定であることが確認された。 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ を用いた場合では研磨処理の違いに関わらず表面が激しく腐食している。 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ を用いた場合も腐食の跡が観測されたが、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ ほど著しい変化ではないことがわかる。

さらに、電極過程の詳細な知見を得るため EQCM 測定を行った。図 3 にそれぞれの電解液中での CV 測定における最初のサイクルの結果を示す。電解質塩に LiPF_6 を用いた場合(A)，電位をアノード方向に走査すると、電流(実線)は 3 V 付近から流れはじめ、それと同時に共振周波数(波線)が減少し、電極質量の増加を示した。図 3 (A)に示したアノード分極挙動は、試験極に Al 線を使用した結果(図 1 (A))と異なって見えるが、これは 1) 電流値のスケールが異なること(図 1 は 0.26 cm^2 当り)、および 2) 試験極の表面状態が異なるためである。Al 線の表面には前処理後でも酸化皮膜がある程度存在するが、スパッタ膜は不活性雰囲気中で調製したため、ごく薄い表面皮膜しか存在しないので、最初の電位走査では Al の酸化が進行しやすいものと考えられる。電解質塩に $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ を用いた場合(B)，電流は 6 V 付近から流れ始めるが、その値は(A)の場合の約 10 倍であった。共振周波数は最初低くなるが、カソード方向に走査すると高くなり、電極質量が急激に減少することがわかる。 $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ を用いた場合(C)では、一時的な周波数の増加が観測さ

れたが、全体的には周波数が減少しており、電極質量は増加している。

アノード分極時にアルミニウム電極上では、以下のような反応が起こると想定される(ただし、 $F=96485\text{ C}$)。

アノード分極時に観測された通電電流量当たりの電極の質量変化(m/e)を求め、Al 電極上で想定される反応から求めた質量変化と比較検討した⁹⁾。その結果、 LiPF_6 を電解質塩に用いた場合は、その m/e 値から電極表面では(2)、(3)および(5)式の反応により、酸化物、水酸化物およびフッ化物などの皮膜形成反応が起こっていると推定された。一方、 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ を用いた場合は、アノード方向走査時の電極質量の増加は、電極表面に酸化物やフッ化物などが形成するものの、(1)式のような溶解反応と競争しているものと思われる。特に、カソード方向走査時に観測された電極質量の急激な減少は、電極表面上に形成された皮膜が Al の溶出とともに脱落していくような過程に対応しているものと考えられる。

謝 辞

本研究は科学研究費基盤研究(C)(2)(12650813)の援助により行った。付記して感謝の意を表す。

(Received May 28, 2001; Accepted July 3, 2001)

文 献

- 1) 芳尾真幸, 小沢昭弥編; リチウムイオン二次電池(第二版)材料と応用, 日刊工業新聞社, 2000
- 2) C. Iwakura, Y. Fukumoto, H. Inoue, S. Ohashi, S. Kobayashi, H. Tada, M. Abe; *J. Power Sources*, **68**, 301 (1997)
- 3) J. W. Braithwaite, A. Gonzales, G. Nagasubramanian, S. J. Lucero, D. E. Peebles, J. A. Ohlhausen, W. R. Cieslak; *J. Electrochem. Soc.*, **146**, 448 (1999)
- 4) K. Kanamura; *J. Power Sources*, **81-82**, 123 (1999)
- 5) J. Kawakita, K. Kobayashi; *J. Power Sources*, **90**, 182 (2000)
- 6) X. Wang, E. Yasukawa, S. Mori; *Electrochim. Acta*, **45**, 2677 (2000)
- 7) H. Yang, K. Kwon, T. M. Devine, J. W. Evans; *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 4399 (2000)

Fig. 2 SEM photographs of Al electrode in 1 mol dm^{-3} LiX/EC-DMC (1:1 by vol.) after potential cycling.

Fig. 3 Cyclic voltammograms and frequency change (Δf) for Al sputter-coated quartz crystal electrode in 1 mol dm^{-3} LiX/EC-DMC (1:1 by vol.).

— : Cyclic voltammogram, ---- : Frequency change. Scan rate : 10 mV s^{-1}