

リチウム電池用LiPF₆電解液の分解反応

川村, 哲也
九州大学大学院総合理工学研究科量子プロセス理工学専攻

岡田, 重人
九州大学機能物質科学研究所

山木, 準一
九州大学機能物質科学研究所

<https://doi.org/10.15017/16668>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告．24（3），pp.281-288，2002-12．九州大学大学院総合理工学府
バージョン：
権利関係：



リチウム電池用 LiPF_6 電解液の分解反応

川村哲也*1、岡田重人*2、山木準一*2†

(平成14年10月31日 受理)

Decomposition reaction of LiPF_6 based electrolytes for lithium ion cells

Tetsuya KAWAMURA, Shigeto OKADA, and Jun-ichi YAMAKI

†E-mail of corresponding author: yamaki@cm.kyushu-u.ac.jp

The decomposition of LiPF_6 electrolytes with water was studied by measuring the water content after storage. The solvents used are ethylene carbonate(EC)+diethyl carbonate(DEC), EC+dimethyl carbonate(DMC), propylene carbonate(PC)+DEC and PC+DMC. The experimental results were in good agreement with $-d[\text{H}_2\text{O}]/dt = k [\text{H}_2\text{O}]^2 [\text{LiPF}_6]$. We obtained rate constant(k) from this empirical equation and rate constant(k) increased in the order of $\text{EC}+\text{DMC} < \text{EC}+\text{DEC} < \text{PC}+\text{DMC} < \text{PC}+\text{DEC}$. This order is inverse proportion to order of dielectric constant of these solvents. Non-ionized LiPF_6 dissociates to PF_5 and LiF in organic solvents and PF_5 reacts with water. High dielectric constant solvent increases the ionization of LiPF_6 . Therefore, the reaction with water is suppressed in high dielectric constant solvent.

Key words: *lithium ion battery, water, LiPF_6 , electrolyte, rate constant, decomposition*

1. 結 言

LiPF_6 電解液を用いるリチウムイオン電池は、他の電池には見られない幾つかの問題点がある。一つは熱安定性の問題であり、もう一つは水との反応性の問題である。リチウムイオン電池の熱安定性や熱挙動は、この十年の間、示差走査熱量計や Accelerating Rate Calorimetre を用いて精力的に研究されてきた¹⁾⁵⁾。しかし、リチウム電池と水の反応性については、熱安定性ほど精力的に研究されていない。

リチウムイオン電池やリチウム金属電池にとって水は有害である。なぜなら、水によってリチウム電池の構成材料が分解されるからである。これまでに、リチウムイオン電池中のカーボン負極上の保護膜 (Solid Electrolyte Interphase : SEI) である lithium alkyl carbonate が水によって分解されることが報告されている⁶⁾。更に、リチウム金属電池中のリチウム金属負極と水は反応し水素ガスを発生し、同時にリチウム金属負極上にイオン伝導性のない水酸化化合物と酸化物

が生成されることが報告されている⁷⁾。

上で述べたとおり、水はリチウム電池にとって非常に有害である。しかし、リチウム電池から完全に水を除去するのは不可能と思われる。商業用リチウム電池に使用される有機電解液中には少なくとも 20ppm 以上の水が混入していることが報告されている⁸⁾。更に、リチウム電池の正極に用いられる金属酸化物の多くは吸湿性が高く、その金属酸化物によってリチウム電池内に水が運びこまれることが報告されている^{8, 9)}。このように混入した水からカーボン負極やリチウム金属を守る方法が研究されている。その内の一つは銅によってカーボン負極を覆う方法であり¹⁾、もう一つの方法は、電解液に添加剤を加える方法である²⁾。

その他に水に関して問題となるのは、 LiPF_6 を用いた電解液が水との反応性が大きい点である。そのために LiPF_6 電解液の取り扱いが難しくなっている。しかし、 LiPF_6 を用いた電解液は高いイオン伝導性を有しているため、現在では LiPF_6 は電解液の塩として広く

*1 量子プロセス理工学専攻

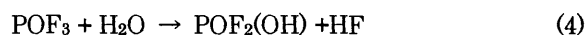
*2 機能物質科学研究所

使用されている。有機溶媒中の LiPF₆ と水との反応機構は Hider ら¹⁰⁾や、Aurbach ら¹¹⁾によって研究されている。そして、以下の反応式が報告されている。



非電離状態の LiPF₆ が強いルイス酸である PF₅ を生成し、PF₅ が水と反応するという機構である。

更に、POF₃ が次のような反応機構で水と反応する可能性が考えられる。



これまでに、LiPF₆ と水の反応に対して速度論的アプローチが幾つか行なわれている。Heider ら¹⁰⁾ は 1molar の LiPF₆ を、体積比 1 : 1 で ethylene carbonate(EC)と dimethyl carbonate(DMC)を混ぜた混合溶媒に溶かした電解液(1M LiPF₆/EC+DMC(1:1 in vol.))中の HF と水の濃度変化を研究している。その

結果、反応開始初期に水濃度が急激に減少することを見出した。Exnar ら¹²⁾は、1M LiPF₆/EC+ethyl methyl carbonate(EMC)(50:50 in wt.%)に水を加えた場合の HF と水の濃度変化を報告している。更に、電解液に加える水の量を変化させ、様々な水濃度の反応初期の水の減少量を、加えた水の量に対してアレニウスプロットし、速度定数を求めた。これらの論文では、主に反応開始1時間以内の反応初期について論じられている。そこで我々は、50時間という長い時間の有機溶媒中の水と LiPF₆ の反応について観察をし、考察を行った。

2. 実験

実験で使用した 1M LiPF₆/EC+DEC(1:1 in vol.)、1M LiPF₆/EC+DMC(1:1 in vol.)、1M LiPF₆/PC+DEC(1:1 in vol.)、1M LiPF₆/PC+DMC(1:1 in vol.) (富山薬品工業) の4種類のリチウム電池用電解液の水分含有量は 50ppm 以下であった。アルゴンを満たしたグローブボックス中(露点-60℃以下)で

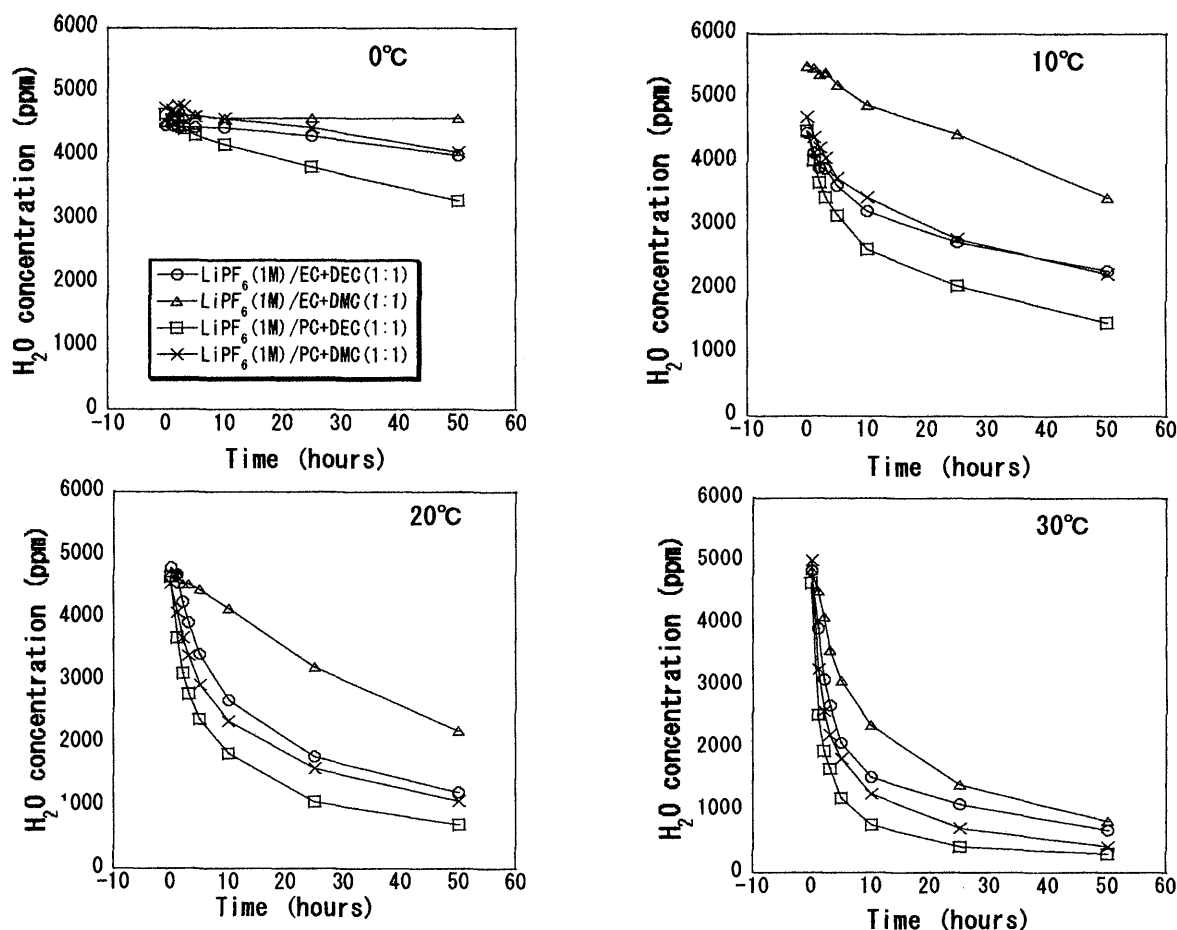


Fig.1 Change of water content in 1M LiPF₆/EC+DEC, 1M LiPF₆/EC+DMC, 1M LiPF₆/PC+DEC and 1M LiPF₆/PC+DMC after about 5000 ppm water addition

電解液 20ml を量り取りテフロン製容器に入れ、その後、更に 100 μ l の水を添加した。ゴム栓でその容器に蓋をし、0℃、10℃、20℃、30℃に保たれた恒温槽内に移した。その後、0、1、2、3、5、10、25、50 時間後にカールフィッシャー水分計（平沼産業）でその混合液の水分量を測定した。また、1M LiPF₆/PC、1M LiPF₆/DEC、1M LiPF₆/DMC（富山薬品工業、水分含有量 50ppm 以下）の電解液についても同様の実験を行った。また我々は、LiPF₆ 電解液中の水のモル濃度を求めるためにピクノメーターを用いて 25℃における電解液の密度と、20ml の電解液に 100 μ l の水を添加したときの電解液の密度を測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 に様々な温度における LiPF₆ 電解液中の水濃度の経時変化を示す。50 時間後の水分量は 1M LiPF₆/EC+DMC (1:1 in vol.) > 1M LiPF₆/EC+DEC (1:1 in vol.) > 1M LiPF₆/PC+DMC (1:1 in vol.) > 1M LiPF₆/PC+DEC (1:1 in vol.) の順番であった。このように、溶媒の種類の違いによって LiPF₆ と水の反応速度に違いが現れたのは溶媒効果によるためである。溶

媒中の反応の反応速度に影響を与える。また、極端な場合反応機構を変えることもある。電解液中の LiPF₆ と水の反応の場合、我々は溶媒の粘度と比誘電率に注目した。Table 1 に、EC、PC、DEC と DMC の粘度と比誘電率¹³⁾、そして混合溶媒の粘度と比誘電率を示す。この場合の混合溶媒の粘度と比誘電率は体積に対して加成性が成り立つと仮定し、すでに知られている単独溶媒の比誘電率の平均値とした。一般に溶媒の粘度が大きいほど LiPF₆ と水は反応しにくくなる。PC は EC より粘度が大きく、DEC は DMC より粘度が大きい。混合溶媒の粘度は次の順番で大きくなる。EC+DMC < EC+DEC < PC+DMC < PC+DEC。この結果から、有機溶媒中の LiPF₆ と水の反応に粘度は大きな影響を及ぼしていないと結論付けられる。また一方、EC は PC より比誘電率が大きく、DMC は DEC より比誘電率が大きい。比誘電率が大きい順番で混合溶媒を並べると次のようになる。EC+DMC > EC+DEC > PC+DMC > PC+DEC。有機溶媒中では、電離していない LiPF₆ が水と反応する^{10, 11)}。この場合、溶媒の比誘電率が大きいほど、溶媒中の電離していない LiPF₆ の割合は増加する。このように、溶媒の比誘電率が大きいほど、溶媒中で LiPF₆ が水と反応しにくくなる。この結論は Fig. 1 の結果と矛盾していない。しかしながら、EC+DMC および EC+DEC を用いた電解液の比誘電率はあまり変わらないのに対して、水との反応性は大きく異なる。PC+DMC および PC+DEC 電解液を比べた場合にも同様の傾向がある。この傾向を単独溶媒電解液で比較してみた。

Fig.2 は約 5000ppm の水を単独溶媒電解液と PC 系混合溶媒電解液に添加し単独溶媒電解液と PC 系混合溶媒電解液中の水濃度の経時変化を示した図である。この図の縦軸は、電解液中の最初の水濃度を 100% として現している。この結果から PC+DEC 電解液は比誘電率が大きいにもかかわらず、高い反応性を示した。このことから Fig.1 にみられた EC+DMC と EC+DEC および PC+DMC と PC+DEC 電解液の比誘電率がほぼ同じにもかかわらず水との反応性に大きな違いがみられた事が説明できる。この原因の一つとして混合溶媒の比誘電率の予想値が実際と違う可能性がある。

Table 1 Relative permittivity and viscosity of EC, PC, DEC, DMC and expected relative permittivity and viscosity of mixed solvents

	ϵ_r	η_0 (cP)
EC	90	1.9
PC	65	2.5
DEC	2.8	0.75
DMC	3.1	0.59
	expected ϵ_r	expected η_0
EC+DMC(1:1)	47	1.2
EC+DEC(1:1)	46	1.3
PC+DMC(1:1)	34	1.5
PC+DEC(1:1)	34	1.6

媒効果とは、溶媒が化学平衡や反応速度に影響を及ぼす現象である。溶媒の密度や誘電率、溶媒和の違いは

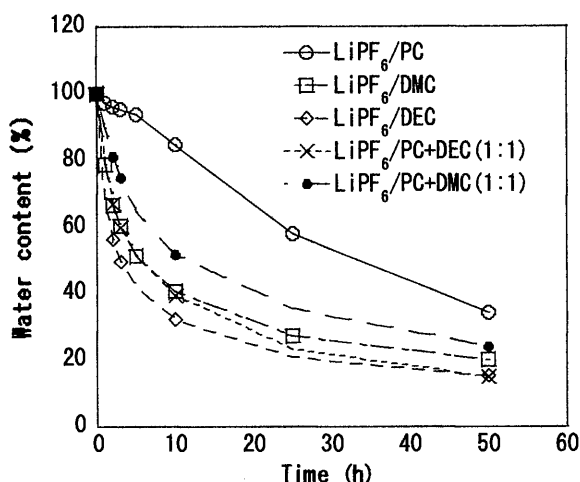


Fig. 2 Change of water content in 1M LiPF_6/PC , 1M LiPF_6/DEC , 1M LiPF_6/DMC , 1M $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DEC}$ and 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ after about 5000 ppm water addition (initial water content in each electrolytes is 100%.)

Fig. 1 の結果から有機溶媒中の LiPF_6 と水の反応は温度依存性があることが確認された。特に 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ (1:1 in vol.) では 0°C において、50 時間経っても水分量の減少は観察されなかった。

Exnar ら¹²⁾ は 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{EMC}$ 中の水濃度を変えて、水の初濃度に対する反応初期の速度定数を求めようとした。その結果、一次の反応としてみなすことが出来、速度定数は 10^{-5} 乗のオーダーになった。しかしながら、それ以上の長時間の水の減少率は一次の反応として取り扱うことは出来なかった。Barlow ら¹⁴⁾ は固体の LiPF_6 と水の反応と、 $\text{EC}+\text{DMC}$ 混合溶媒中の LiPF_6 と水の反応の速度論的考察を行った。しかし、固体の LiPF_6 の場合、長時間のデータを用いた場合一次の反応として扱うことは出来なくなった。また、溶媒中の LiPF_6 の場合、全く一次の反応に合致しなかった。

まず始めに、我々は有機溶媒中の LiPF_6 と水の反応について、Exnar らが行ったように一次反応の式に基づいて速度論的考察を試みた。

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}][\text{LiPF}_6] \quad (5)$$

我々は Fig. 1 のデータと(5)式をもとに速度定数を求めようとした。しかし、水の減少率は一次反応に合

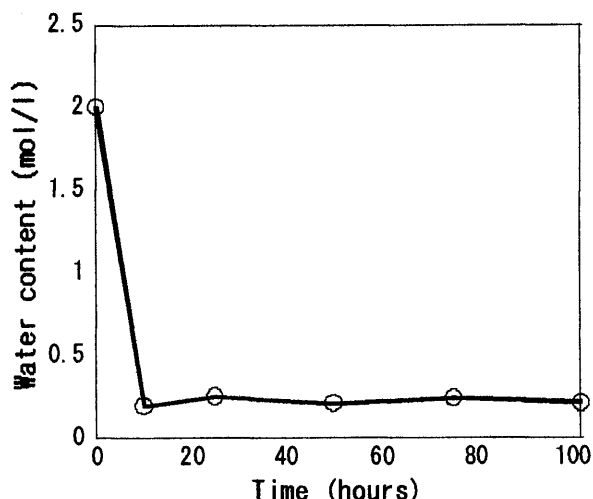


Fig. 3 Water content in 1M $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DEC}$ after 2 mol/l water added

致しなかった。

Fig. 3 は、1M の LiPF_6 を含む 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$ (1:1 in vol.) 電解液に 2M の水を添加し、 40°C で保温したときの電解液中の水分量の変化を表したグラフである。10 時間後までに 1.8M の水が消費された。また、10 時間後から 100 時間後まで水分量はほとんど変化しなかった。この結果から、(5)式では水 1M に対して 1M の LiPF_6 が反応するのにに対して実際の有機溶媒中では LiPF_6 一分子に対し二分子以上の水が反応すると結論付けた。つまり(3)式の反応のあとに続く(4)式の反応を考慮しなかったため(5)式が成立しなかったと考えられる。

以上の結果から、我々は、有機溶媒中の LiPF_6 と水の反応を競争的逐次反応モデルを用いて説明しようとした。競争的逐次反応とは(3)式と(4)式の反応が同時に進行する反応である。しかし、水の減少率は競争的逐次反応モデルに合致しなかった。有機溶媒中の LiPF_6 と水の反応は大変複雑な機構であると考えられる。なぜなら、我々は有機溶媒中の LiPF_6 の電離度((1)式)と解離度((2)式)を考慮しなければならないからである。

そこで我々は、有機溶媒中の LiPF_6 と水の反応を表す簡単な実験式を求めようとした。電解液中の PF_5 の濃度は(1)式と(2)式から、(6)式で表すことができる。

$$[\text{PF}_5] = K(1 - \alpha)[\text{LiPF}_6]_{\text{T}} \quad (6)$$

ここで、 α は(1)式の解離定数、 K は(2)式の平衡定数を

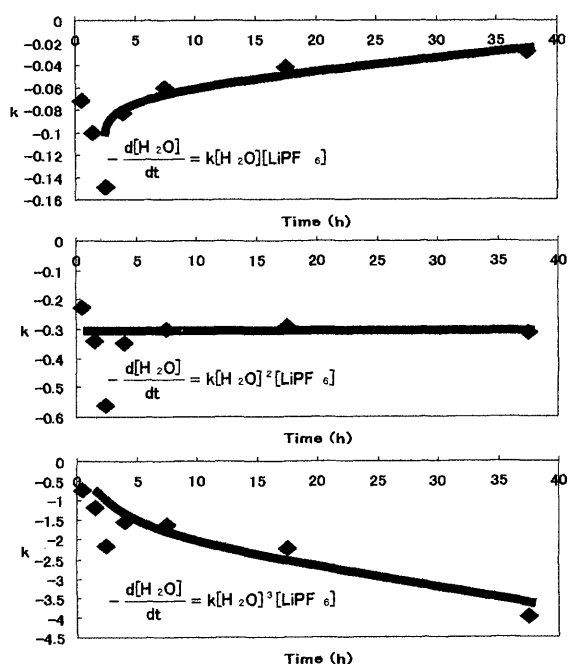


Fig.4 Rate constant(k) that obtained by solving various rate equations of reaction between water and LiPF₆ in 1M LiPF₆/EC+DMC

Table 2 Density of LiPF₆ electrolytes with/without water and after 50 hours after water addition

	Density (g/l)	① Density after addition of 5000ppm of water (g/l)	② Density of electrolytes plus water after 50h (g/l)	Change of density after 50h
1M LiPF ₆ /EC:DEC	1672	1665	1661	0.285 %
1M LiPF ₆ /EC:DMC	1734	1726	1724	0.096 %
1M LiPF ₆ /PC:DEC	1579	1576	1570	0.406 %
1M LiPF ₆ /PC:DMC	1642	1637	1631	0.367 %

示している。また、[PF₅]は溶媒中の PF₅ の濃度、[LiPF₆]_Tは電離した LiPF₆を含んだ全体の LiPF₆の濃度を表している。

我々は、反応速度式を

$$-\frac{d[H_2O]}{dt} = k_1[H_2O]^m[PF_5]^n \quad (7)$$

と仮定した。ここで t は時間、k₁ は(3)式の数値定数、m と n は反応次数、そして [H₂O] は水濃度である。

式(6)と式(7)から速度式は

$$-\frac{d[H_2O]}{dt} = k[H_2O]^m[LiPF_6]_T^n \quad (8)$$

となる。ここで、k は k₁Kⁿ(1-α)ⁿ である。

次に我々は、以下の三つの式を仮定した。

$$-\frac{d[H_2O]}{dt} = k[H_2O][LiPF_6]_T \quad (m=1, n=1) \quad (9)$$

$$-\frac{d[H_2O]}{dt} = k[H_2O]^2[LiPF_6]_T \quad (m=2, n=1) \quad (10)$$

$$-\frac{d[H_2O]}{dt} = k[H_2O]^3[LiPF_6]_T \quad (m=3, n=1) \quad (11)$$

速度定数(k)、(-d[H₂O]/dt)/([H₂O]^m[LiPF₆]_Tⁿ)、を実験式を用いて計算した。(9)式における [LiPF₆]_T は、1 モルの水に対して 1 モルの LiPF₆ が反応するとして計算で求

めた。また、同様に(10)式、(11)式では 1 モルの水に対して、それぞれ 2、3 モルの LiPF₆ が反応するとして計算で求めた。その結果を Fig. 4 に示す。速度定数 k は時間に対して独立していなければならない。そして、最も良い結果を示したのが(10)式であった。

こうして、我々は有機溶媒中の LiPF₆ と水の反応の速度定数を求めるために(10)式を用いることとした。

(10)式は次の(12)式のように変形できる。

$$-\frac{dy}{dt} = ky^2\left(c_1 + \frac{y}{2}\right) \quad (12)$$

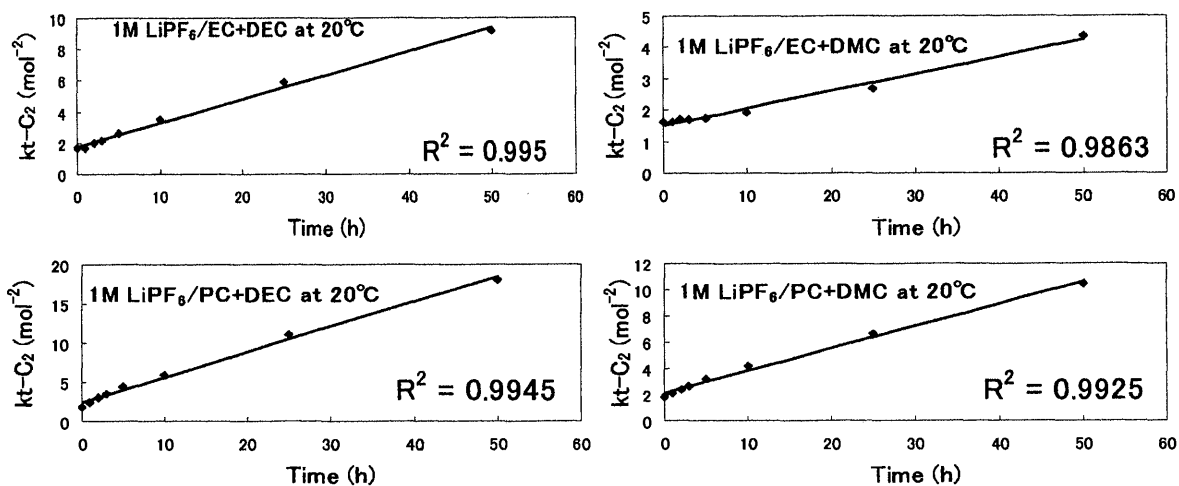


Fig.5 $kt-C_2(\text{mol}^{-2})$ to $t(\text{h})$ in the reaction between LiPF_6 and water in 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$, 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$, 1M $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DEC}$ and 1M $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DMC}$ at 20°C

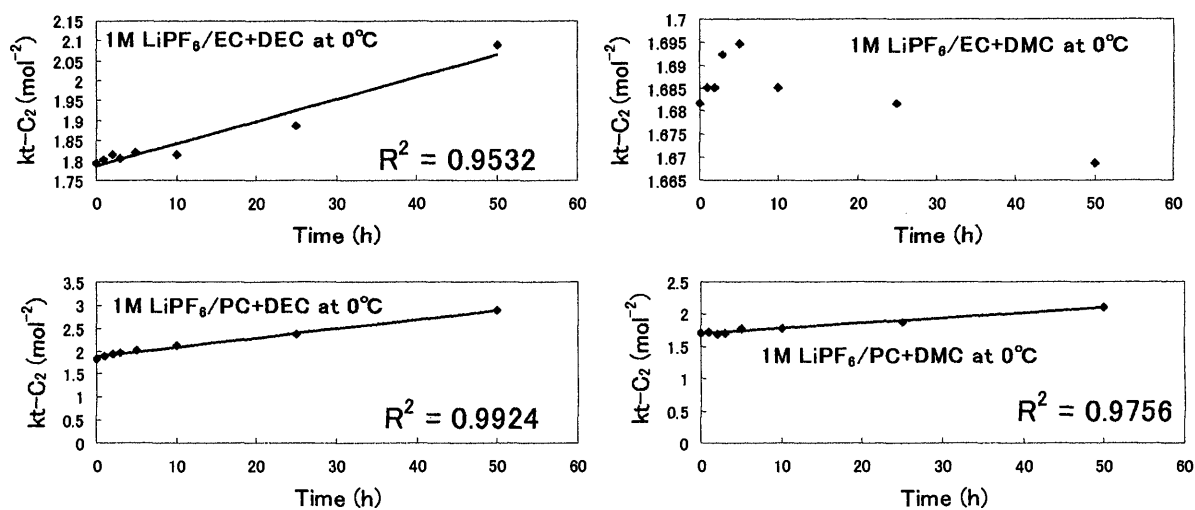


Fig.6 $kt-C_2(\text{mol}^{-2})$ to $t(\text{h})$ in the reaction between LiPF_6 and water in 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$, 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$, 1M $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DEC}$ and 1M $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DMC}$ at 0°C

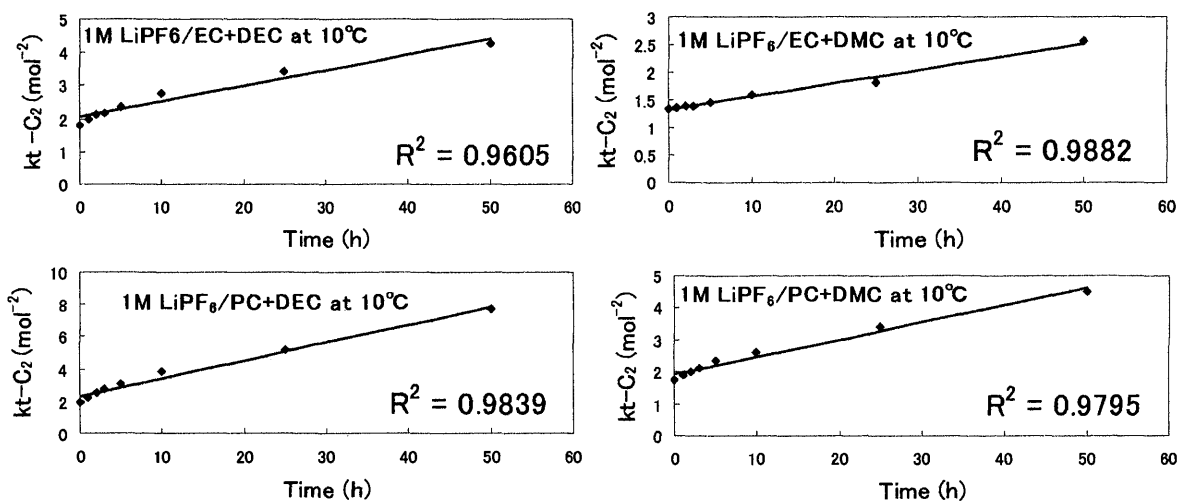


Fig.7 $kt-C_2(\text{mol}^{-2})$ to $t(\text{h})$ in the reaction between LiPF_6 and water in 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$, 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$, 1M $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DEC}$ and 1M $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DMC}$ at 10°C

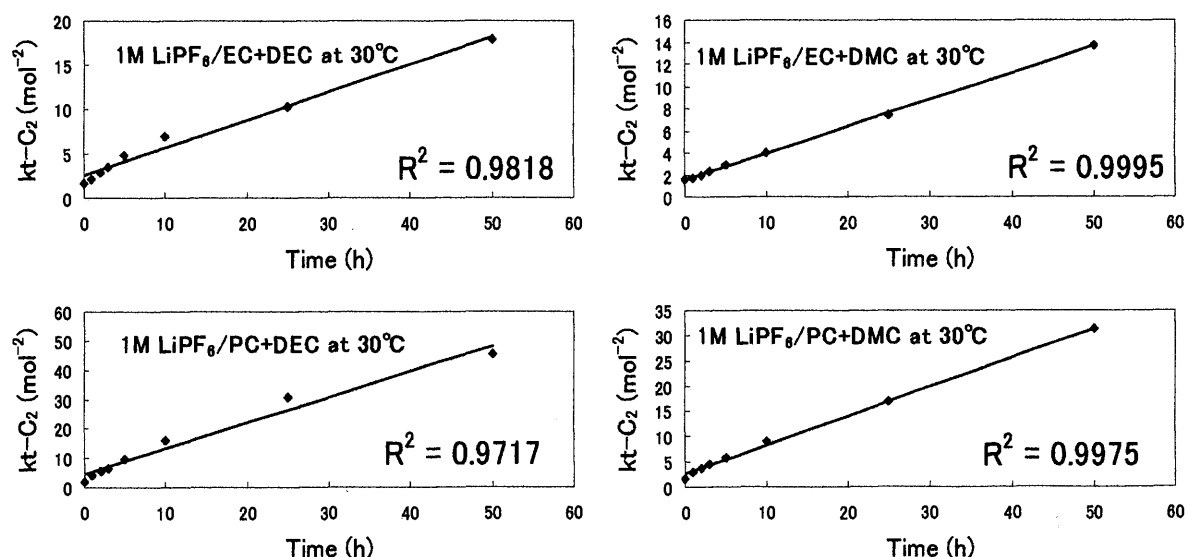


Fig.8 $kt-C_2(\text{mol}^{-2})$ to $t(\text{h})$ in the reaction between LiPF_6 and water in 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$, 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$, 1M $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DEC}$ and 1M $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DMC}$ at 30°C

Table 3 Rate constant of reaction between LiPF_6 and water in LiPF_6 electrolytes at 0, 10, 20 and 30°C and correlation coefficient

rate constant at	PC+DEC	PC+DMC	EC+DEC	EC+DMC
$0^\circ\text{C}([\text{mole}/\text{l}]^{-2}[\text{s}]^{-1})$	5.6×10^{-6} ($R^2=0.99$)	2.2×10^{-6} ($R^2=0.98$)	1.6×10^{-6} ($R^2=0.95$)	—
$10^\circ\text{C}([\text{mole}/\text{l}]^{-2}[\text{s}]^{-1})$	3.1×10^{-5} ($R^2=0.98$)	1.5×10^{-5} ($R^2=0.98$)	1.3×10^{-5} ($R^2=0.96$)	6.6×10^{-6} ($R^2=0.99$)
$20^\circ\text{C}([\text{mole}/\text{l}]^{-2}[\text{s}]^{-1})$	8.9×10^{-5} ($R^2=0.99$)	4.7×10^{-5} ($R^2=0.99$)	4.2×10^{-5} ($R^2=1.00$)	1.5×10^{-5} ($R^2=0.99$)
$30^\circ\text{C}([\text{mole}/\text{l}]^{-2}[\text{s}]^{-1})$	2.4×10^{-4} ($R^2=0.97$)	1.6×10^{-4} ($R^2=1.00$)	8.7×10^{-5} ($R^2=0.98$)	6.7×10^{-5} ($R^2=1.00$)

ここで、 y は $[\text{H}_2\text{O}]$ 、 c_1 は $[\text{LiPF}_6]_{T=0}-([\text{H}_2\text{O}]_{T=0}/2)$ である。

この微分方程式を解くと下の式が得られる。

$$kt = \frac{1}{c_1} \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{2c_1} \ln \frac{2c_1 + y}{y} \right) + C_2 \quad (13)$$

ここで C_2 は定数である。

c_1 、 y そして t に 20°C における実験値を代入し、 $kt-C_2$ を t に対してプロットした結果をFig.5に示す。電解液に水を添加後の初期の密度と、電解液に水を添加後50時間後の密度の差は0.4%以下であった(Table2)。この結果から、水を加えた電解液の水のモル濃度は全て、電解液に水を加えた初期の密度を用いて計算した。実験値と直線の間の相関係数の値は0.98~0.99であり、直線と実験値は良い一致が見られた。特に5時間後から

50時間後までのデータでは良い一致が見られた。Fig. 6、7、8に 0°C 、 10°C 、 30°C におけるデータをプロットした結果を示す。 0°C における1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}$ においては、 LiPF_6 と水がほとんど反応しなかったため測定誤差が大きくなり、直線を引くことは出来なかった。速度定数は直線の傾きから得られた。速度定数 k をTable3に示す。

4. 結 言

我々は、リチウム電池用 LiPF_6 電解液中の LiPF_6 と水の反応の有機溶媒の及ぼす影響を調べた。反応速度は次の順番になった。1M $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DEC} > 1\text{M}$ $\text{LiPF}_6/\text{PC}+\text{DMC} > 1\text{M}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC} > 1\text{M}$

LiPF₆/EC+DMC。この順番は、混合溶媒の比誘電率の逆の順番となった。電離していない LiPF₆ は有機溶媒中で PF₅ と LiF に解離し、そして、PF₅ は水と反応する。溶媒の比誘電率が大きい程 LiPF₆ の電離は進む。このように、溶媒が高い誘電率を有すると LiPF₆ と水との反応は妨げられる。

有機溶媒中の LiPF₆ と水の反応を表す実験式として $-d[H_2O]/dt = k [H_2O]^2 [LiPF_6]$ を求めた。この実験式は実験値と良い一致を示した。特に 5 時間後から 50 時間後までにおいて良い一致が見られた。

参 考 文 献

- 1) M.N. Richard, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 2068.
- 2) U. von Sacken, E. Nodwell, A. Sundher, J.R. Dahn, J. Power Sources 54 (1995) 240.
- 3) U. von Sacken, J.R. Dahn, Solid State Ionics 69 (1995) 284.
- 4) B.M. Way, U. von Sacken, in: Proceeding of the Electrochemical Society Meeting Abstracts, Vol. 96 (2), San Antonio, TX, 6-11 October 1996.
- 5) H. Maleki, G. Deng, A. Anani, J. Howard, J. Electrochem. Soc. 146 (1999) 3224.
- 6) Y. Wu, C. Jiang, C. Wan, E. Tsuchida, Electrochemistry Communications, 2 (2000) 626.
- 7) L. Couture, J. E. Desnoyers, and G. Perron, Can. J. Chem. 74 (1996) 153.
- 8) D. Aurbach, I. Weissman, Electrochemistry Communications, 1 (1999) 324.
- 9) D.Aurbach, I. Weissman, A. Zaban, P. Dan, Electrochimica Acta, 45 (1999) 1135.
- 10) U. Heider, R. Oesten, M. Jungnitz, J. Power Sources, 81-82 (1999) 119.
- 11) D. Aurbach., A. Zaban, Y. Ein-Eli, I weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A Schechter, E. Granot, J. Power Sources, 68 (1997) 91.
- 12) I. Exnar, B. Dobler, W. Haupt, and R. Imhof, 10th international meeting on lithium batteries extension abstract, (2000) No.281.
- 13) M. Yoshio and A. Kozawa, Lithium ion batteries ZAIRYOU TO OUYOU, Nikkan Kougyou Shinbun Co. (1996) 84.
- 14) C. G. Barlow, Electrochemical and Solid-State Letters, 2 (8) (1999) 362.