

LiClによる有機溶媒中のLiPF₆と水の反応の抑制効果

川村, 哲也
九州大学大学院総合理工学府

江頭, 港
九州大学機能物質科学研究所

園田, 高明
九州大学機能物質科学研究所

岡田, 重人
九州大学機能物質科学研究所

他

<https://doi.org/10.15017/7952>

出版情報 : 九州大学機能物質科学研究所報告. 16, pp.7-11, 2002. 九州大学機能物質科学研究所
バージョン :
権利関係 :

LiCl による有機溶媒中の LiPF₆ と水の反応の抑制効果

川村哲也*・江頭港・園田高明

岡田重人・山木準一

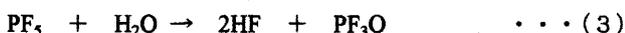
LiCl Suppresses Water/LiPF₆ Reaction in Nonaqueous Electrolytes for Li Cells

Tetsuya KAWAMURA, Minato EGASHIRA, Takaaki SONODA, Shigeto OKADA
and Jun-ichi YAMAKI

It is known that LiPF₆ reacts with water. In this study LiCl, LiF, LiBr and LiI were added to the LiPF₆ electrolyte with about 5000ppm water to inhibit the decomposition of LiPF₆. When 0.1M LiCl was added, the LiPF₆ electrolyte with water did not decompose for 50 hours. From DSC measurement, it was found that the amount of an exothermic heat at 265°C did not change at all for 48 hours when LiCl was added. It suggests that LiPF₆ salt was not decomposed.

1. 緒言

LiPF₆ を用いた電解液は市販のリチウムイオン電池に幅広く使用されている。これは導電率と耐酸化性、耐還元性のバランスが良いためである。しかし、LiPF₆ は水と反応し分解しやすい特徴をもっている。そのため、湿った大気中での製造や電池の組み立てが出来ず、LiPF₆ 電解液の取り扱いが難しいものとなっている。LiPF₆ と水の反応機構は Aurbach らによって以下のように提唱されている⁽¹⁾。



有機溶媒中で電離していない LiPF₆ の解離によって PF₅ が生成される。PF₅ は強いルイス酸であるため、水分子中の酸素原子を攻撃し、その結果分解が起こると考えられている。また、その速度定数を求めようとする研究も Exnar ら⁽²⁾ や Barlow ら⁽³⁾ によって試みられている。しかし、有機溶媒中の LiPF₆ と水との反応は、式(1)、(2)、(3)を見れば分かるように、複雑な反応機構となっている。そのため、有機溶媒中の LiPF₆ と水の反応を反応速度式で表すことは容易ではない。

商業用のリチウムイオン電池用の電解液には少なくとも 20ppm の水が含まれていると報告されている⁽⁴⁾。また、リチウムイオン電池用正極材料の多くは吸湿性があり、電

池を組み立てた場合、正極から多量の水が電池内に運びこまれる可能性も指摘されている⁽⁵⁾。リチウムイオン電池内に混入した水は、グラファイト負極上の SEI の構成物質であるリチウムアルキルカーボネートと反応して Li₂CO₃ を生成する。しかし、このように生成された Li₂CO₃ はグラファイト負極上を覆い尽くすには十分ではなく、グラファイトと電解液は直に接触してしまい、その結果電解液は還元分解されてしまう⁽⁶⁾。また、リチウム金属負極は水と反応し、水酸化物や酸化物を生成し電池のインピーダンスを増加させることが報告されている⁽⁷⁾。このように、水はリチウム電池負極の性能劣化を引き起こすが、その弊害を取り除くためにグラファイト負極に銅を被覆する方法⁽⁷⁾ や添加剤によってリチウム金属と水の反応を抑制する方法⁽⁸⁾ などの研究がなされている。また、多量の水が混入した場合、最も深刻な問題となるのは水と LiPF₆ が反応して HF が生成されることである。強酸である HF が生成されることによって、LiMn₂O₄ が分解することが報告されている⁽⁹⁾。

今回我々は、LiCl が、電解液中に混入した水と LiPF₆ の反応を妨げる効果があることを見出したので、その結果を報告する。

2. 実験装置及び実験方法

エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを体積比 1 : 1 で混合した液体に 1 M の LiPF₆ を溶かして得られた電解液 1 M LiPF₆/EC+DEC(1:1 in vol.) (Tomiyama Co.)

2002 年 8 月 30 日

*九州大学大学院総合理工学府

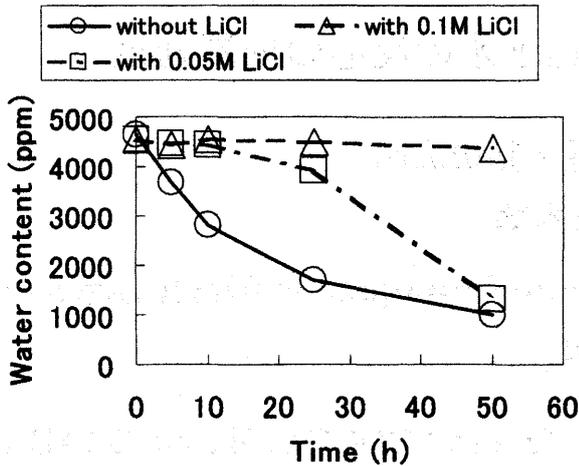


Fig.1 Change of water content in 1M LiPF₆/EC+DEC (1:1 in vol.) with/without 0.1 M and 0.05M LiCl after addition of about 5000 ppm water

20ml をテフロン製容器に入れ、その電解液に 0.002mol あるいは 0.001mol の無水塩化リチウム を添加し、さらに 100 μ l の水を添加した。そして、その容器を 20°C に保たれた恒温槽内に移し攪拌した。その後、0、2、5、10、25、50 時間後にカールフィッシャー水分計 (HIRANUMA Co.) を用いてその溶液の水分量を測定した。また、無水フッ化リチウム、無水臭化リチウム、無水ヨウ化リチウムについても同様の実験を行った。

1M LiPF₆/EC+DEC(1:1 in vol.)の電解液 20ml に、0.004mol の無水塩化リチウムと 200 μ l の水を加えた溶液を作成し、20°C の恒温槽内で攪拌しながら貯蔵し、0、24、48 時間後に Differential Scanning Calorimetry(DSC)測定を行った。比較のために電解液に水のみを添加して同様に DSC 測定を行った。

3. 実験結果および考察

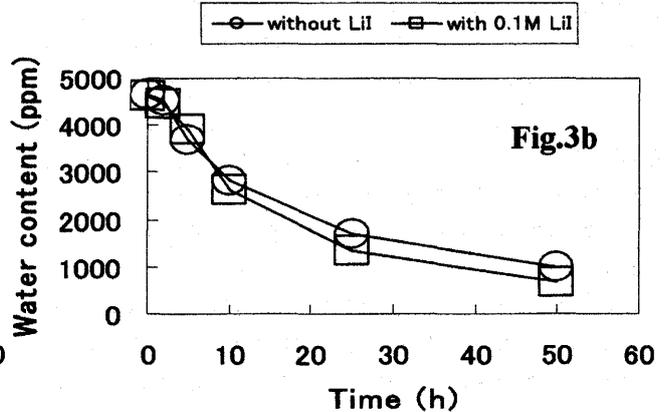
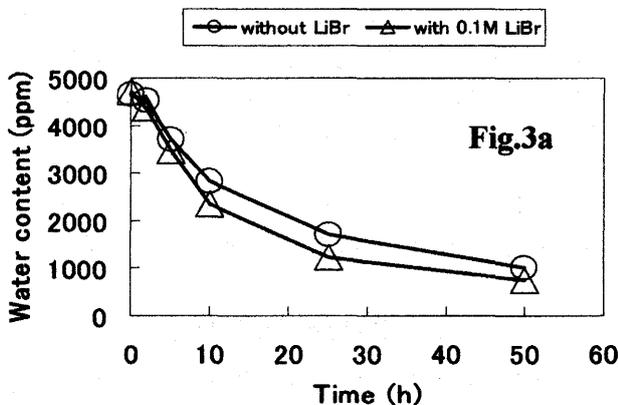


Fig.3 Change of water content in 1M LiPF₆/EC+DEC(1:1 in vol.) with/without 0.1 M LiBr(Fig.3a) and LiI(Fig.3b) after addition of about 5000 ppm water

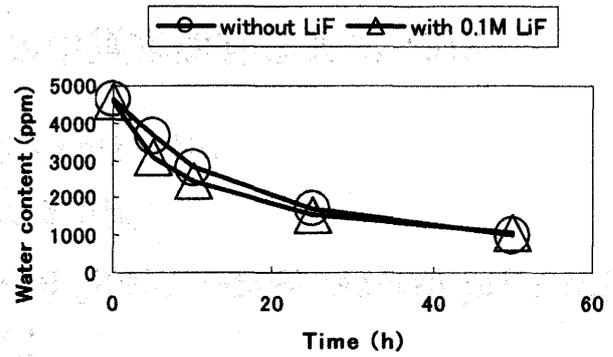


Fig.2 Change of water content in 1M LiPF₆/EC+DEC (1:1 in vol.) with/without 0.1 M LiF after addition of about 5000 ppm water

1M LiPF₆/EC+DEC(1:1 in vol.)20ml に水 100 μ l を添加した溶液と、同じように水を加えた電解液に 0.1M あるいは 0.05M の無水の塩化リチウムを添加した溶液の 0、2、5、10、25、50 時間後の水分量を Fig.1 に示す。電解液に水のみを添加した溶液では、(1)、(2)、(3)式に示す反応機構で LiPF₆ と水が反応し水分量は減少し、水分量が約 4641ppm であった電解液は 50 時間後では 1007ppm 程度の水分量になった。0.1M の塩化リチウムを添加した溶液は初期水分量 4545ppm に対し 50 時間後の水分量は 4373ppm となり、水分量の減少はほとんど見られなかった。以上のことから、塩化リチウムは水と LiPF₆ の反応を抑制する効果があることが確認できた。また、0.05M の塩化リチウムを添加した溶液では、初期水分量 4552ppm に対して 10 時間後の水分量は 4438ppm となり、10 時間後までは水分量の減少は微量であったが、25 時間後以降、急激に水分量の減少が進み、50 時間後の水分量は 1325ppm となった。このことから、塩化リチウムは水と LiPF₆ の反応を抑制すると同時に、消費されることが予想される。

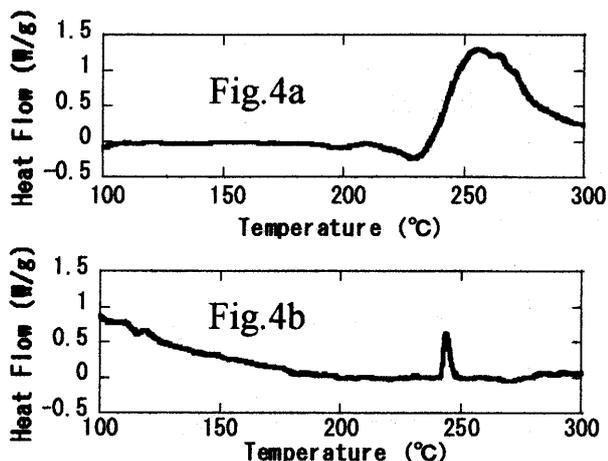
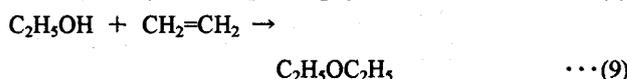
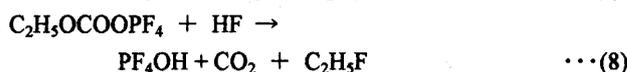
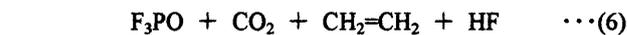
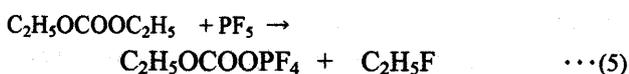
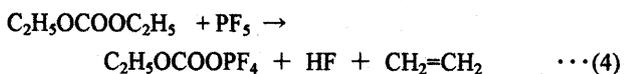


Fig.4 DSC profiles of 1M LiPF₆/EC+DEC(1:1 in vol.)(Fig.4a) and EC+DEC(1:1 in vol.) with HFAq(46% in wt.%(Fig.4b)

無水フッ化リチウムを 0.1M 添加した結果を Fig.2 に示す。水のみを添加した電解液とその溶液に無水フッ化リチウムを添加した溶液では、水の減少量に大きな違いは見られず、無水フッ化リチウムでは無水塩化リチウムを添加した場合のような LiPF₆ と水の反応を抑制する現象は見られなかった。無水臭化リチウム、無水ヨウ化リチウムを添加した結果をそれぞれ Fig.3a および Fig.3b に示す。無水臭化リチウムあるいは無水ヨウ化リチウムを添加しても LiPF₆ と水の反応を抑制する効果は観察されなかった。このように、ハロゲン化リチウムの中で、LiPF₆ と水の反応を抑制する効果が見られたのは、塩化リチウムだけであった。

次に、水を加えた電解液に塩化リチウムを添加した場合に、熱安定性がどのような変化をするかを調べるために DSC 測定を行った。1M LiPF₆/EC+DEC(1:1 in vol.) の電解液の DSC 測定の結果と EC+DEC(1:1 in vol.) の混合溶媒にフッ化水素酸を加えた溶液の DSC 測定の結果を Fig.4 に示す。1M LiPF₆/EC+DEC(1:1 in vol.) の DSC 曲線では 265°C 付近に発熱ピークが観察された (Fig.4a)。我々が以前行った EC+DEC の混合溶媒のみの DSC 測定では、400°C までは発熱ピークや吸熱ピークは見られなかった。以上のことから 265°C 付近の発熱ピークは LiPF₆ と混合溶媒の反応による発熱と考えられる。LiPF₆/di(isopropyl) carbonate を用いた場合の熱分解機構⁽⁹⁾から推測すると、LiPF₆ と DEC は、以下のように反応すると考えられる⁽¹⁰⁾。



このように、DEC は熱により解離して生成された PF₃ と反応し、その後反応生成物が逐次的に反応または分解すると考えられる。EC も同様な機構で反応すると思われる。(3)式に示すように、LiPF₆ と水の反応によってフッ化水素が生成される。フッ化水素が混合溶媒の熱安定性にどのような影響を及ぼすのか調べるために DSC 測定を行った。その結果、245°C 付近に発熱ピークが観察された (Fig.4b)。水と EC+DEC は 400°C 以下では分解しないので、245°C のピークは HF と EC+DEC が反応した結果現れたピークであると考えられる。

電解液に水のみを添加した溶液と、電解液に水と無水塩化リチウムを添加した溶液の 100°C~160°C における DSC 曲線を Fig.5 に示す。電解液に水のみを添加した溶液 (Fig.5a) では 130°C 付近に発熱ピークが観察された。その発熱ピークは時間が経つにつれて大きくなった。一方、塩化リチウムを添加した溶液 (Fig.5b) では 130°C 付近に発熱ピークは観察されなかった。以上の結果から、水のみを添加した溶液で観察された 130°C 付近の発熱ピークは、水と LiPF₆ の反応によって生成された物質が、溶媒や LiPF₆ と反応した結果観察されたものであると考えられる。

Fig.6 は同じ試料の 150°C~300°C における DSC 曲線を示す。両方の DSC 曲線で 265°C 付近に発熱ピークが観察された。このピークは LiPF₆ と溶媒の反応による発熱ピークである。電解液に水のみを添加した溶液 (Fig.6a) では時間経過に伴ってピークが小さくなっている。ピークの大きさの減少は LiPF₆ の量の減少を示している。無水塩化リチウムを添加した溶液 (Fig.6b) では、48 時間経過した後でもピークの大きさにほとんど変化が見られなかった。このことから、電解液に水と塩化リチウムを添加した溶液では 48 時間後でも LiPF₆ の量の変化がほとんどないことが分かる。以上のことから、無水塩化リチウムは LiPF₆ の量をほとんど減らすことなく、加水分解反応を抑制することが確認された。

これまでの実験結果から塩化リチウムが有機溶媒中の LiPF₆ と水の反応を抑制するメカニズムを明らかにすることは困難であるが、塩化リチウムは検討したハロゲン化リチウムの中で唯一潮解性を示すことから、水との相互作用が非常に大きい事が影響していると考えられる。また、塩化リチウムは完全に分解反応を抑制するのではなく、少量の PF₃ が水と反応し HF が生成されると考えられる。

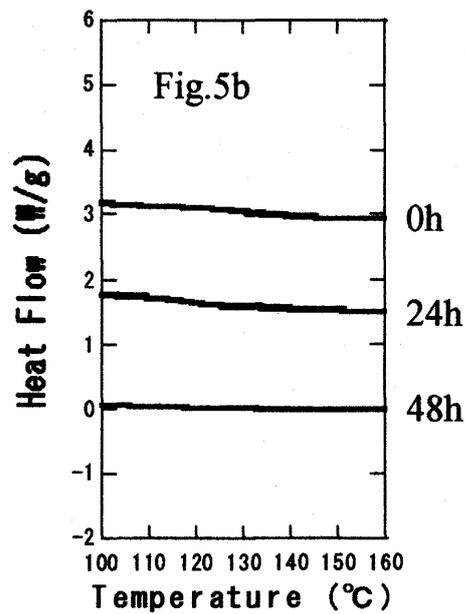
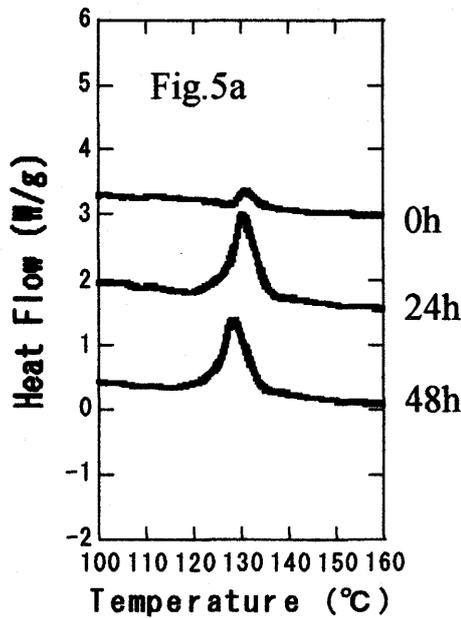


Fig.5 DSC profiles(between 100°C and 160°C) of 1M LiPF₆/EC+DEC(1:1 in vol.) with(Fig.5b)/without(Fig.5a) 0.2M LiCl after about 8000ppm of water added

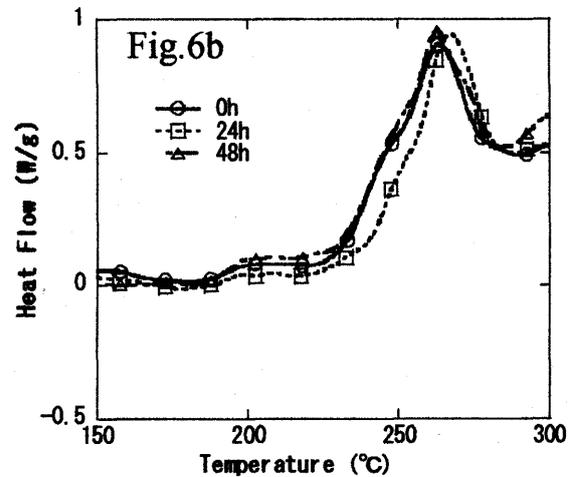
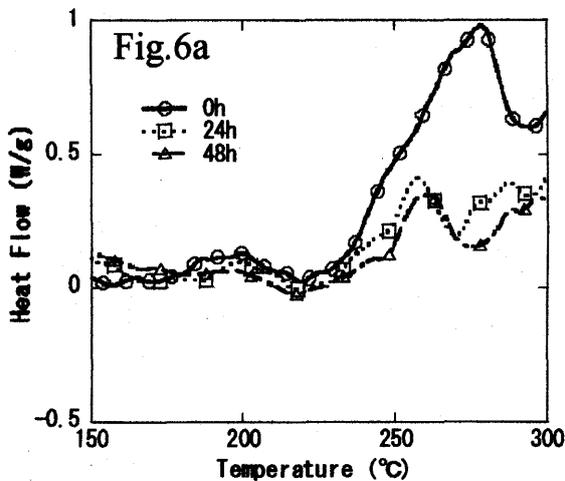


Fig.6 DSC profiles(between 150°C and 300°C) of 1M LiPF₆/EC+DEC(1:1 in vol.) with(Fig.6b)/without(Fig.6a) 0.2M LiCl after about 8000ppm of water added

生じた HF は塩化リチウムと反応しフッ化リチウム(固体)と塩酸が生成され、Fig.1 に示したように塩化リチウムは消費されると考えられる。

4. 結言

リチウム電池用 LiPF₆ 電解液に塩化リチウムを添加すると LiPF₆ と水の反応が抑制されることを確認した。また、フッ化リチウム、臭化リチウム、ヨウ化リチウムの他のハロゲン化リチウムではそのような効果は見られなかった。1M LiPF₆/EC+DEC(1:1)の電解液に水を加えた溶液に塩化リチウムを添加し DSC 測定を行った。その結果、塩化リ

チウムを加えた電解液では、LiPF₆ の水による消費が抑制されることが分かった。文献

- (1) 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.
- (2) I. Exnar, B. Dobler, W. Haupt, R. Imhof, 10th international meeting on Lithium Batteries extended abstract, (2000) No.281
- (3) C. G. Barlow, *Electrochemical and Solid-State Letters*, **2** (8) (1999) 362.

- (4) D. Aurbach, I. Weissman, A. Zaban, and P. Dan, *Electrochimica Acta*, **45** (1999) 1135.
- (5) D. Aurbach and I. Weissman, *Electrochemistry Communications*, **1** (1999) 324.
- (6) Y. Wu, C. Jiang, C. Wan, and E. Tsuchida, *Electrochemistry Communications*, **2** (2000) 626.
- (7) L. Couture, J. E. Desnoyers, and G. Perron, *Can. J. Chem.*, **74** (1996) 153.
- (8) M. Mohamedi, D. Takahashi, T. Itoh, and I. Uchida, *Electrochimica Acta*, **47** (2002) 3483.
- (9) S. Mori, H. Asahina, H. Suzuki, A. Yonei, E. Yasukawa, *Proceeding of the Eighth International Meeting on Lithium Batteries Extended Abstracts*, Nagoya, Japan, 16-21 June 1996, p. 40.
- (10) T. Kawamura, A. Kimura, M. Egashira, S. Okada, and J. Yamaki, *J. Power Sources*, **104** (2002) 260.