

平成29年度
戦略的基盤技術高度化・連携支援事業
戦略的基盤技術高度化支援事業

「低温高容量リチウムイオン二次電池用電解液の開発」

研究開発成果等報告書

平成30年3月

担当局

東北経済産業局

補助事業者

国立大学法人 東北大学

目 次

第 1 章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

1-1-2 研究開発目的

1-1-3 研究開発目標

1-2 研究体制

1-3 成果概要

1-3-1 溶媒の最適化

1-3-1-1 低温イオン伝導度の向上

1-3-1-2 溶媒の分解抑制

1-3-2 添加剤による SEI 被膜形成

1-3-2-1 正極表面へ SEI 被膜形成添加剤の創出及び耐酸化還元性の向上

1-3-2-2 SEI 被膜の低温イオン伝導度の向上

1-3-3 電解液の製造プロセス開発及び添加剤の安定性の向上

1-3-3-1 電解液の製造プロセスの開発

1-3-3-2 電解液中の添加剤安定性の向上

1-3-4 研究開発成果の知的財産権の確保状況

1-4 研究開発機関の連絡窓口

第 2 章 研究開発の実施内容

2-1 溶媒の最適化

2-1-1 低温イオン伝導度の向上

2-1-2 溶媒の分解抑制

2-2 添加剤による SEI 被膜の形成及び低温特性の改善

2-2-1 正極表面への SEI 被膜形成及び耐酸化還元性の向上

2-2-2 SEI 被膜の低温イオン伝導度の向上

2-3 電解液製造プロセス開発及び添加剤の安定性向上

2-3-1 電解液の製造プロセスの開発

2-3-2 電解液中の添加剤安定性

第 3 章 全体総括

3-1 研究開発の成果

3-1-1 溶媒の最適化

3-1-2 添加剤による SEI 被膜形成

3-1-3 電解液の製造プロセス開発及び添加剤の安定性向上

3-2 今後の課題・事業化展開

3-2-1 今後課題

3-2-2 事業展開

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

1-1-1 研究開発の背景

2010年より電気自動車の国内販売が開始されたが、その普及が遅れていることは、電池の容量不足や容量劣化、低温下で電池性能が発揮されないことが主な原因となっている。これらを解決するために、NEDOは策定した技術ロードマップの中で二次電池の高容量化を電気自動車用電池の主要課題と位置付け、日夜開発が行われている。

これまでにリチウムイオン二次電池以外にもマグネシウム電池・カルシウム電池等の多価イオン二次電池、空気電池、全固体電池等の新構造高容量電池が考案されているが、いずれも繰返し充放電性能が確保できないため、実用化の目途が立っていない。そのため、2030年前後まではリチウムイオン二次電池の高容量化に頼らざるを得ない状況である。

材料メーカー各社は、高容量の活物質材料を開発しているが、電解液の酸化還元分解による電池劣化が激しく、十分な耐久性能が確保できていなかった。

また、低温環境におけるSEI被膜のイオン伝導度向上とその高性能の長期維持については、関連各社による取組が続けられているものの実現されておらず、従来とは異なる対応が待ち望まれていた。

これらのリチウムイオン二次電池のニーズから電解液への要望と電解液側の課題を下表1-1に示す。

| ニーズ | 電解液側の課題 |
|--------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 高容量電極材料に対応する電解液の開発 | 高容量正極材料は高電圧化による酸化力増大と高密度化による抵抗成分上昇という課題があった。 <ul style="list-style-type: none">• 溶媒の高容量正極材料表面での酸化分解抑制• 添加剤による正極材料表面への高耐酸化性SEI被膜の形成• 添加剤による抵抗成分の低減 |
| 低温環境に対応する電解液の開発 | リチウムイオンは電解液やSEI被膜中での伝導速度が低温で著しく遅くなり、電池の出入力容量が著しく低下し、電池容量の低温での利用範囲が狭まるという課題があった。 <ul style="list-style-type: none">• 低温での電解液イオン伝導度の確保• 添加剤による低温高イオン伝導性SEI被膜の形成 |

表 1-1 ニーズの要望と電解液側の課題

本研究開発では、これらの課題を解決すべく関係機関の協力の下で電解液の開発を計画した。

1-1-2 研究開発目的

リチウムイオン二次電池の高容量化を実現するために、リチウムイオン二次電池に使われる高容量材料表面での酸化・還元を抑制し、電解液の分解を防止する必要がある。それを達成するために溶媒自身の耐酸化還元性の向上及び添加剤による高耐酸化還元性SEI被膜の形成が必要である。

以下の課題があった。

- a. 溶媒の耐酸化還元性の向上

- b. 高容量正負極材料表面への SEI 被膜形成
- c. SEI 被膜の耐酸化還元性の向上
- d. 電解液及び SEI 被膜のイオン伝導度の向上

また、新規添加剤や新規溶媒を起用することで電解液中の各成分の安定性を損なうことや、新規電解液に対応する製造プロセスの変更等が想定され、それに伴う電解液製作プロセスの開発が必要と考えられた。

1-1-3 研究開発目標

これまでに、リチウムイオン二次電池の高容量化には高容量電極材料の起用や電極の高密度化等が有効と分かっていた。しかし、高容量正極材料の酸化力が強いために電解液が分解し、十分な寿命性能が確保できず実用レベルに達していなかった。また、電極の高密度化はリチウムイオンの移動を阻害し内部抵抗が高くなる傾向があり、寿命性能及び出力性能を悪化させる傾向があった。

そこで本研究開発は、高容量化の妨げとなっている電解液分解と内部抵抗上昇の抑制を目標とし、

- ① 溶媒系自身の分解を抑制すること、
- ② 高耐酸化還元性 SEI 被膜を形成して溶媒と電極材料との接触を減らすこと
- ③ 異種元素導入 SEI 被膜によるリチウムイオンの移動度を向上させることを目指した。

1-2 研究体制

本研究開発の拠点として、東北大学未来科学技術共同研究センターの白方雅人教授が次世代リチウムイオン電池の開発拠点を開設しているみやぎ復興パーク内を選定した。これは、当該施設内に構築されている電池試作製造装置を利用し、寒冷地である東北地区及び東北の地元企業と共に、より実用環境に沿う電池を迅速に開発するためであった。具体的には、「1. 溶媒の最適化」、「3. 電解液製造プロセス開発及び添加剤の安定性向上」の取込みは富山薬品工業、「2. 添加剤による SEI 被膜の形成及び低温特性の改善」は東北大学と富山薬品工業、電池部材作製及び初期評価は東北大学が分担して計画を実施した。電解液への要求性能、各種電極材料への適合、評価方法等について協力者のアドバイザーより助言を受け、開発を進めた。

本研究開発の実施体制は下記図 1-1 に示す。

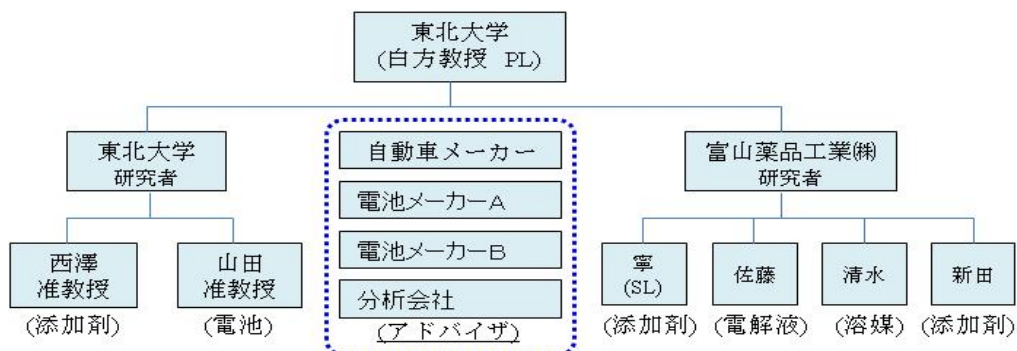


図 1-1 実施体制図

1-3 成果概要

本研究開発は、平成 27 年度～平成 29 年度の 3 年間をかけ実施し、成果の概要を以下にまとめた。

1-3-1 溶媒の最適化

1-3-1-1 低温イオン伝導度の向上への対応

電解液中の環状カーボネートと鎖状カーボネートの含有量を最適化し、特定量のフッ素化溶媒を加えた電解液のイオン伝導度が悪化しないことが分かった。 -20°C の低温環境下において、電解液のイオン伝導度が計画目標に達成できた。

1-3-1-2 溶媒分解抑制への対応

電解液の構成成分である溶質、環状カーボネート、鎖状カーボネートの分解量特定を実施したが、溶質と環状カーボネートの明確な分解量は判明できなかった。電解液の溶媒の一部を耐酸化還元性に強いフッ素化エーテル溶媒に入れ替えることで、電解液中の鎖状カーボネートの分解量が当初の目標にほぼ達成できた。

1-3-2 添加剤による SEI 被膜形成

1-3-2-1 正極表面へ SEI 被膜形成添加剤の創出及び耐酸化還元性の向上

正極材料表面へ SEI 被膜を形成し、正極表面での電解液分解を抑制する効果がある含硫黄化合物 I（添加剤 I）と含硫黄化合物 II（添加剤 II）の 2 種類新規添加剤を開発した。計画目標の正極材料表面に SEI 被膜を形成する添加剤を 1 種類以上創出する目標が達成できた。

45°C の高温環境下で、添加剤 I と添加剤 II を添加した電解液を用いた電池の高温寿命を評価した結果、サイクル試験後の容量劣化率が従来添加剤と比べ大幅に改善し、高温寿命を 1.5 倍以上に改善できた。

1-3-2-2 SEI 被膜の低温イオン伝導度の向上

低温高容量出力添加剤は、分子構造にケイ素を有する添加剤 III、リチウム塩類添加剤 IV 及び添加剤 II の 3 種類を開発した。 -20°C の低温環境下における放電容量率は、0.2C 電流放電、1C 電流放電とも当初の計画目標を達成した。

1-3-3 電解液の製造プロセス開発及び添加剤の安定性向上

1-3-3-1 電解液の製造プロセスの開発

新規添加剤は電解液への溶解性に課題があったが、構造改良により課題を解決し、量産可能な水準に達した。

1-3-3-2 電解液中の添加剤安定性

新規添加剤は、電解液中の構成成分との反応性に課題があったが、電解液を作製する工程改良により、 10°C 低温環境下で 3ヶ月以上の安定性が確保できた。

1-3-4 研究開発成果の知的財産権の確保状況

本開発期間中、開発した添加剤の知的財産権を保護するために、9件の特許を出願した。

1-4 研究開発機関の連絡窓口

所属部署名：富山薬品工業株式会社 技術開発部

氏名：浦本 昌英

Tel：0479-46-4500

Fax：0479-40-0440

E-mail：uramoto@tomypure.co.jp

第2章 研究開発の実施内容

本研究開発は、平成 27 年度～平成 29 年度の 3 年間をかけ、設定した課題を解決すべく関係機関の協力の下で実施し、その実施内容を以下にまとめた。

2-1 溶媒の最適化

2-1-1 低温イオン伝導度の向上の対応

本研究開発に使用するフッ素化溶媒として、フッ素化エステル、フッ素化カーボネート、フッ素化エーテルを選定した。これらの溶媒は、電解液で使用されている溶質に対して溶解性を示さないため、既存カーボネート溶媒の一部を入れ替えて評価する事にした。各種混合カーボネート溶媒の基本物性を評価し、下図 2-1 に示す。

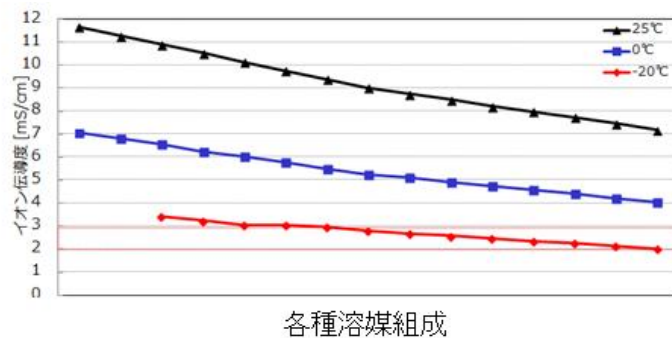


図 2-1 各種溶媒の混合比（体積）とイオン伝導度の相関

上記図 2-1 により、配位溶媒として環状カーボネートを、低粘度系溶媒として鎖状カーボネートを使用し、最適比率を最適化した。本研究では、カーボネート溶媒の 10～20 体積比相当分を新規フッ素化溶媒に入替えて評価する事になった。

-20°C 環境中で、これらのイオン伝導度の測定を実施した結果、フッ素化エステル、フッ素化エーテルが 2mS/cm 以上のイオン伝導度を示した。

-20°C の低温環境下において、比較電解液とフッ素化エーテルを使用した電解液の放電特性を評価した。その放電曲線を図 2-2 に示す。

本電池性能評価に用いた電池定格放電容量が 4700mAh、正極活物質材料が LMO/NCA 混合材、負極材料が黒鉛/水系バインダであった。

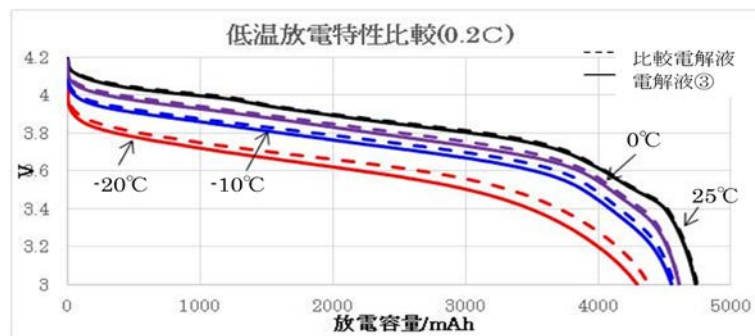


図 2-2 フッ素化エーテルを用いた電池の低温放電性能

図 2-2 に示すように、フッ素化エーテルを用いた電解液の低温放電性能が比較電解液と比べ、ほぼ同等であった。フッ素化溶媒を用いても一定以上の低温出力が確保できた。

2-1-2 溶媒分解抑制への対応

耐還元性に強い溶媒フッ素化エーテルの電解液分解抑制効果を検証するため、電池

を作製し、45℃環境下において1 Cレートで充放電を 300 回繰り返す、その電解液組成変化を高速液体クロマトグラフィーを用いて追跡した。

その結果、其々の電解液抽出量は、比較電解液と比ベフッ素化エーテル添加電解液が多い結果となった。

電解液の初期分解（SEI 被膜形成）は、未使用電解液とサイクル試験後の電解液の組成比較を実施した。電解液中のカーボネート類の変化総量は、比較電解液の 0.7 ポイントに対しフッ素化エーテルを用いた電解液が 0.5 ポイントであった。

サイクル前後の電解液変化量は、寿命試験後の各成分面積比から寿命試験前の同面積比を差し引いて、算出して下表 2-1 に示す。

| 変化量(面積比) | 溶質 | 環状カーボネート | 鎖状カーボネート |
|----------|--------|----------|----------|
| 比較電解液 | -0.086 | 0.728 | -0.641 |
| 電解液③ | 0.005 | 0.452 | -0.489 |

表 2-1 寿命試験前後の電解液変化量（面積比）

表 2-1 に示されるように、比較電解液の溶質と鎖状カーボネートが合計 0.73 ポイント減少し、環状カーボネートが増加した。実際の電池系において、環状カーボネートも減少していることを考慮すると、寿命試験中の溶質と鎖状カーボネートの分解が 1.5 ポイント以上と推測できる。

フッ素化エーテル添加電解液では鎖状カーボネートのみが減少し、溶質が若干でありながら増加傾向であった。同様に実際の電池系において成分の増加がないことから、鎖状カーボネートの 1.0 ポイント以上と推測する。

以上の結果より、電池部材に注入した電解液の各成分の分解量絶対値の特定は難しかった。両電解液の比較評価を実施した。

電池の初回充電を含めた電解液の初期分解量は、フッ素化エーテル添加電解液が約 25%減少した。

寿命試験中の溶質及び環状カーボネートの分解量特定はできなかったが、フッ素化エーテル添加電解液中の鎖状カーボネートの分解量が約 30%減少した。

2-2 添加剤による SEI 被膜の形成及び低温特性の改善

2-2-1 正極表面への SEI 被膜形成及び耐酸化還元性の向上

本研究開発では、添加剤の分子構造内に硫黄を組み入れ、正極表面への SEI 被膜の効率的な形成及び耐酸化還元性の向上を図った。具体的には、分子構造内に硫黄元素を組み入れた含硫黄化合物 I（以下、添加剤 I と略す）と含硫黄化合物 II（以下、添加剤 II と略す）の 2 種類を設計し合成した。合成した添加剤を基本電解液に対し其々 1wt% 添加し、その電池特性を評価した。

本電池性能評価に用いた電池定格放電容量が 100mAh、正極活物質材料が NMC 622、負極材料が黒鉛/水系バインダであった。

添加剤の初回充電分解解析を図 2-3 に示す。添加剤 I 及び II は、分解反応電圧が電解液中の溶質と溶媒の分解電圧よりも低くなり、早い段階で活物質表面に被膜を形成することが分かった。

次に、作製した小型電池セルを 45℃環境下で、高温寿命評価を実施した。その結果を図 2-3 に示す。

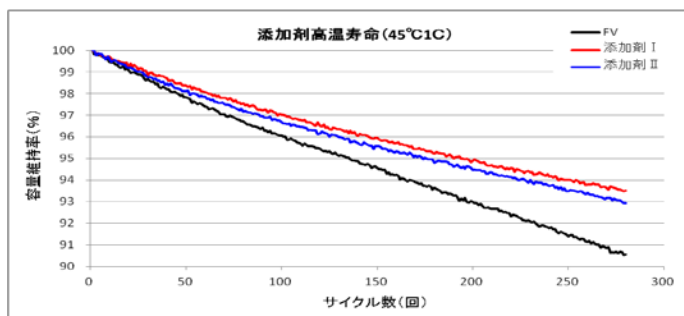


図 2-3 添加剤 I II の高温寿命特性

図 2-4 に示されるように、45℃環境下での 300 サイクル後の容量維持率は、添加剤 I II とともに添加剤 VC を使用した電解液と比べ、大きく改善された。添加剤 II は添加剤 VC よりも 3% の大幅な改善が確認された。

また、添加剤 II の高温サイクル前後の抵抗上昇も、既存添加剤 VC を用いた電池の抵抗上昇は初期比の 20% に対し 5% 以下に大幅に改善した。

高温寿命評価の結果、添加剤 I、II は容量維持率とサイクル中の抵抗上昇抑制の両方とも優れた効果が示された。

続いて、参照電極を挿入した三極セルによる添加剤の正負電極表面での分解挙動解析を実施した。

その結果、添加剤 I、II とともに充電初期段階では、正極表面での添加剤 VC と異なる挙動が示され、電位の変化幅が大きくなり、その後変化幅が小さくなっていることが分かった。負極表面でも高い電位で分解反応が観測された。

これらの分解挙動より、添加剤 I、II とともに電池の充電初期に正負両電極表面で分解反応を生じ、被膜が形成されることが示唆された。

添加剤 I、II の正負電極表面の保護効果を解析するために、高温寿命の評価前後の電極表面分析を X 線光電子分光分析 (XPS) を用いて実施した。

その結果、添加剤 I は、高温試験前では正極表面、負極表面とも SEI 被膜を形成する傾向があった。サイクルの進行に従って、負極表面の SEI 被膜が厚くなる傾向があったが、正極表面の SEI 被膜にほぼ無変化であった。添加剤 I は正極表面保護添加剤として有効である。

添加剤 II は、正極表面への SEI 被膜形成が弱く、負極表面に SEI 被膜を形成する傾向があった。サイクルの進行に従って、負極表面の SEI 被膜の変化が小さいことが分かった。

以上の結果より、添加剤 I は正電極表面の保護効果が強く、添加剤 II は負電極表面の保護効果が強いことが分かった。

2-2-2 SEI 被膜の低温イオン伝導度の向上

本研究開発では、低温環境下での出力を向上させるため、添加剤の分子内にケイ素を組み入れた添加剤 III とリチウム塩類添加剤 IV を合成し電池評価を実施した。その結果を表 2-2 に示す。評価に用いた電池は【1-1】と同一材料であった。

下表 2-2 に示されるように、低レートでの 0.2C 放電容量は、添加剤未添加と各添加剤が同等の容量であった。添加剤 I、II、III の 1C 放電容量は、-20℃環境下で 20%以上改善できた。2C 放電容量は、添加剤 II、III が 40%まで向上した。

| 電解液種 | 放電容量(mAh) | | | |
|---------|-----------|------|------|------|
| | 25℃ | -20℃ | | |
| | 0.2C | 0.2C | 1C | 2C |
| 比較 添加剤無 | 4749 | 4407 | 3165 | 14 |
| 添加剤 II | 4719 | 4525 | 3799 | 2152 |
| 添加剤 III | 4710 | 4477 | 3920 | 2511 |
| 添加剤 IV | 4709 | 4480 | 3668 | 1543 |

表 2-2 各種添加剤の低温放電容量

以上の結果より、-20℃の低温環境下において、三種類の添加剤とも高い放電容量が得られ、優れた低温性能を有することが分かった。

次に、低温放電性能が優れている添加剤 II の効果を検証するため、三極セルを用いて -20℃低温環境下での正負電極の電位変化を評価した。本効果検証は添加剤 VC との比較で実施した。評価に用いた電池は【2-1】と同一材料であった。

添加剤 VC と添加剤 II の両添加剤とも、放電開始直後の正極電位が大きく低下し、添加剤 VC の電位低下が特に顕著であった。負極電位が両添加剤とも大きく上昇し、添加剤 II の電位上昇が特に顕著であった。

正極の放電終了電位は、添加剤 II が高い電位を維持し、添加剤 VC 低い電位まで低下した。しかし、放電終了後の緩和電位はほぼ同電位であった。負極の放電終了電位は、添加剤 II が高く、その緩和電位も高かった。負極の放電終了電位が添加剤 II と異なって低く、緩和電位も低かった。

以上の結果より、添加剤 II の SEI 被膜は、正極でのリチウムイオン挿入が起きやすく、負極での過電圧が高かったもののリチウムイオンの脱離が起きやすかった。

2-3 電解液製造プロセス開発及び添加剤の安定性向上

2-3-1 電解液の製造プロセスの開発

電解液の製造プロセス開発では、【2-1】【2-2】で開発した添加剤 I～IV を使用した電解液の量産性検証を実施した。

その結果、添加剤 I と添加剤 III は、溶解性及び安定性に問題がなく電解液の製作が可能であった。添加剤 II 及び添加剤 IV を用いた電解液はプロセス改善が必要であった。本研究開発を通じ添加剤 IV の構造最適化を講じ量産可能水準に達した。

2-3-2 電解液中の添加剤安定性

添加剤 II を用いた電解液は、保管中に変化する問題があった。電解液の変色原因を調査した結果、添加剤 II はと電解液中の構成成分との反応に由来していることが分かった。そこで、電解液を作製する工程改良を講じることで、3ヶ月以上の保存安定性が確保できた。

第3章 全体総括

本研究開発活動は、平成 27 年度から 29 年度までの三年間をかけて計画当初に設定した課題を取り込み、得られた成果及び残された課題、今後の事業展開について以下のように述べる。

3-1 研究開発の成果

本支援事業を受け計画企画書に沿って研究開発活動を通じ以下の成果が得られた。

3-1-1 溶媒の最適化

電解液中の環状カーボネートと鎖状カーボネートに対し特定量のフッ素化溶媒を加え、 -20°C の低温環境下において、電解液のイオン伝導度が確保でき、電解液中の鎖状カーボネートの分解が抑えられ、実電池の低温出力も確認できた。

3-1-2 添加剤による SEI 被膜形成

本研究開発では、4 種類の添加剤を開発した。添加剤 I、II は、電極材料表面へ SEI 被膜を形成し、高温寿命が従来添加剤と比べ大幅に改善した。添加剤 III、IV は、低温環境下の容量出力率が大幅に改善された。

また、開発した添加剤の知的財産権を保護するために、9 件の特許を出願した。

3-1-3 電解液の製造プロセス開発及び添加剤の安定性向上

添加剤の構造改良及び電解液を作製する工程改良により量産化水準に達した。

3-2 今後の課題・事業化展開

3-2-1 今後課題

本研究開発では、4 種類の添加剤を創出し、マンガン系正極材料を用いた大型電池と高容量三元系正極材料 (NMC622) を用いた小型電池の性能評価において、優れた高温寿命及び低温出力性能が検証できた。しかし、需要家である自動車メーカー及び電池メーカーの各社は電極に其々のノウハウを盛込まれており、その電極の要求を満足させるために其々の最適化が必要である。

今後、サンプル出荷を通じ需要家各社の電極への合わせ作業を実施する。

3-2-2 事業展開

この事業開発において開発したリチウムイオン二次電池用電解液は、溶媒自身が高い酸化還元耐性が強く、添加剤の電極表面保護により優れた高温寿命性能と低温放電性能を兼ね備えており、電気自動車の航続距離及び急速充放電の課題解決に適した材料である。

これより、各種添加剤の最適化を実施し、2021 年前後の電気自動車及びプラグインハイブリッド型電動自動車への実用を目指す。また、本開発成果電池の使用温度領域が広く、小型化ができ、小型 EV への応用にも大きく期待できる。

また、本開発技術電池は、大容量で、広範囲の使用温度を特徴としているため、室外環境での使用に適している。特に寒冷地である東北地区でその特徴が発揮できる。今後東北大学及び東北地区の地元企業と共に実使用環境下での実証試験を実施し、寒冷地での用途開拓を行い、2019 年よりの実用化を目指す。