

高容量負極材料 SiO の溶出におよぼす リチウム塩の影響

Effect of Lithium Salts on Elution of SiO with High Capacity Material for Negative Electrode

川 瀬 洋 明* 河 本 真理子* 尾 崎 哲 也*
人 見 周 二* 稲 益 徳 雄* 吉 田 浩 明*

Hiroaki Kawase Mariko Komoto Tetsuya Ozaki
Syuji Hitomi Tokuo Inamasu Yoshida Hiroaki

Abstract

Silicon monoxide (SiO) is one of the attractive negative materials because of its high capacity. However its behavior on wide potential range in non-aqueous electrolyte hasn't been cleared. Clarification of the behavior is indispensable to commercializing the Li-ion battery with the material. Therefore, electrochemical redox reactions of SiO in the electrolyte have been investigated. The elution of SiO was confirmed by oxidation currents under the condition of 4.2 V vs. Li/Li⁺ and existences of Si in the collected electrolyte after the oxidation monitored experiments. Besides, it was found out that the elution is only carried out in lithium salts containing element 'F', such as LiPF₆ and LiBF₄. Furthermore, the elution was able to be suppressed by using mixed lithium salts of LiBOB and LiBF₄ containing more than 44 mol% of LiBOB.

Key words: SiO; Lithium salt; LiBOB; LiBF₄

1 緒言

近年、PHEV や EV などの実用化にともなって、車載用リチウムイオン電池の高エネルギー密度化に対する期待が高まっている。現在、負極材料としては主に黒鉛材料が用いられているが、理論容量は 372 mAh g⁻¹ にすぎないことから、その期待に応えるために、Sn および Si などの金属を主成分とした 1000 mAh g⁻¹

を超える高容量負極材料が注目を集めている。なかでも、高い寿命性能と容量との両立が期待できることから、Si と SiO_x とのマトリクスからなる SiO の研究が盛んにおこなわれている^{1,2}。しかしながら、この材料の非水電解液中での溶出挙動については知見が少ない³。たとえば負極材料が正極側へ混入した場合もしくは過放電などによって、この負極材料が一定の電位以上にさらされれば、水溶液中における挙動と同様に Si の溶出が起ると考えられる^{4,5}。このように、Si が何らかの原因で電解液中に溶出すると、負極で還元され、

* 研究開発センター 第二開発部

その表面において析出することが予想される²。これら一連の事象は、負極特性に影響を及ぼすだけでなく、析出量が多い場合は内部短絡を引き起こす恐れがある。

本報告では、この高容量負極を使用した電池において、これらの原因となるSiの溶出を抑制することを目的に、非水電解液中におけるSiOの溶出におよぼすリチウム塩の影響を明らかにし、その溶出の抑制に効果的なリチウム塩について検討した。

2 実験

2.1 評価用電極の作製

負極材料の電解液中における溶出挙動を調査するために、つぎの方法で電極を作製した。まず、カーボンコート処理されたSiOとポリフッ化ビニリデン(PVdF、(株)クレハ、KFポリマーL#9130)とを90:10の質量比で混合した。つぎに、適量のNMP(N-methyl pyrrolidone)を添加することによって、負極ペーストを得た。このペーストをAlメッシュ板に塗布し、80℃で30分以上乾燥したのちに、塗布部分をプレスすることにより、Alメッシュと塗布材料とを十分に密着させた。その後、これを150℃で5時間以上真空乾燥することによって、評価用電極を得た。また、上記と同様の手順でグラファイトを塗布した比較用電極を作製した。

2.2 評価用電極の電気化学特性

電極特性を調査するために、CV測定をおこなった。作用極には評価用電極を、対極および参照極にはLi金属をそなえる3電極式ビーカーセルをアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で作製した。電解液は、 1 mol dm^{-3} LiPF₆を含む非水電解液などを使用し、2.0 ~ 4.3 V vs. Li/Li⁺の走査範囲、および 10 mV s^{-1} の走査速度で測定した。さらに、CV測定と同様の3電極式ビーカーセルを用い保持電位を4.2 V vs. Li/Li⁺に設定したクロノクーロメトリーによる定電位試験をおこなった。電解液中におけるSiの溶出について調査をおこない、その反応メカニズムを検討したのちに、種々のリチウム塩が、その溶出におよぼす影響について調査した。これらの実験にはリチウム塩としてLiPF₆、LiBF₄、LiClO₄、およびLiBOB(Lithium bis(oxalato)borate)を使用した。また、これらの電解液は二次電池用グレードであり、水分量は約10 ppm以下である。

3 結果および考察

3.1 SiO 溶出現象

1 mol dm^{-3} LiPF₆を含む電解液を用いた場合の評価用電極のSiO、比較用電極のグラファイト、および電極基材のAlメッシュのサイクリックボルタモグラムをFig. 1に示す。図から、作用極にSiOを用いた場合にのみ、4.2 V vs. Li/Li⁺の電位において大きな酸化ピークが出現することがわかる。グラファイトおよび電極材料を塗布しないAlメッシュの場合はこのピークがみられないことから、このピークはSiOの酸化反応に起因する可能性が高いことがわかる。つぎに、酸化ピークを示した電位で電極を40時間保持した。このクロノクーロメトリーによる電位の保持時間と積算電気量との関係をFig. 2に示す。図から、電位保持時間

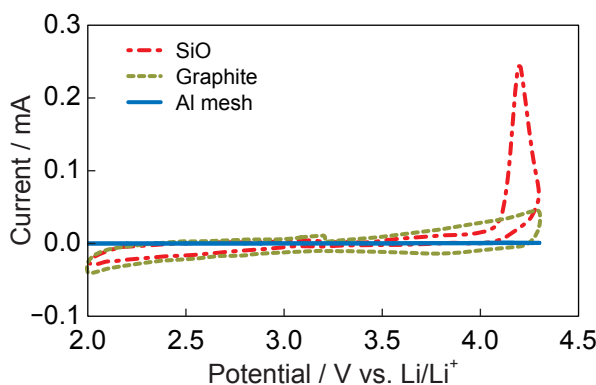


Fig. 1 Cyclic voltammogram for SiO, graphite and Al mesh current collector using 1 mol dm^{-3} LiPF₆ for these supporting electrolytes.

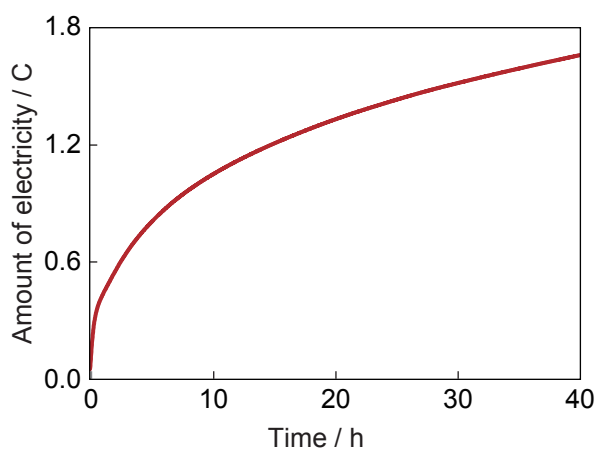
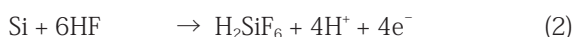
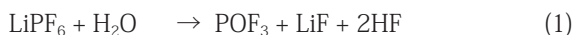


Fig. 2 Amount of electricity in chronocoulometry for SiO electrodes using LiPF₆ as supporting electrolytes at 4.2 V vs. Li/Li⁺.

の経過とともに、積算電気量は増大するが、10時間以降は、その増加量は減衰することがわかる。さらに、元素分析(ICP)によって測定後の電解液からSiの溶出を確認した。したがって、4.2 V vs. Li/Li⁺の電位で確認される酸化電流はSiの溶出によるものであると考えられる。その溶出のメカニズムとして(1)(2)式の反応例が挙げられる⁴。



まず、クロノクーロメトリーにおける積算電気量は、(1)式の反応によって生成したHFと、(2)式の反応によってSiO中のSiが酸化したことによるものと考えられる。つぎに、反応の進行とともに、電位保持10時間以降では表面に点在するSiが減少し、それとともに表面のSiO₂の存在比が増大することで、積算電気量の増加速度が遅くなると推定される。ここで、電解液に含まれるH₂Oは(1)式を引き起こすため、少ない方が望ましい。そこで、この反応に対する脱水剤の影響を調査するために、ゼオライトを10 mass%含む同様の電解液を用いてSiOの4.2 V vs. Li/Li⁺における酸化挙動をクロノクーロメトリーによって調査した。結果をFig. 3に示す。ゼオライトを添加した電解液を用いた場合には、それを添加していない場合より積算電気量が少ないことがわかる。したがって、ゼオライトはH₂Oを吸着するため、HFの生成を抑制し、Siの溶出量を低減する効果があることがあきらかになった。このことからSiOの溶出は(1)および(2)式によるものと考えられる。

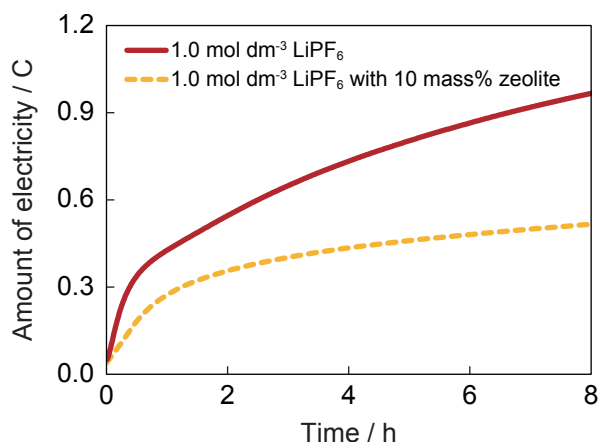


Fig. 3 Amount of electricity in chronocoulometry for SiO electrodes using LiPF₆ as supporting electrolytes with and without zeolite at 4.2 V vs. Li/Li⁺.

3.2 SiO 溶出に対するリチウム塩の影響

3.1項でLiPF₆をリチウム塩とした電解液において、SiOを4.2 V vs. Li/Li⁺に保持するとSiが溶出することがわかり、その溶出にはHFが関与することが示唆された。そこで、リチウム塩がSiOの溶出挙動におよぼす影響を明らかにするために、1.0 mol dm⁻³ LiPF₆、1.0 mol dm⁻³ LiBF₄、1.0 mol dm⁻³ LiClO₄ および 0.8 mol dm⁻³ LiBOBを含む電解液を用いてSiOの4.2 V vs. Li/Li⁺における酸化挙動をクロノクーロメトリーによって調査した。結果をFig. 4に示す。図から元素Fを含む支持塩であるLiPF₆およびLiBF₄をリチウム塩として用いると、SiOの酸化反応による大きな積算電気量が確認される。つぎにLiBF₄を用いた場合のその電気量は、LiPF₆を用いた場合の2/3程度であることがわかる。これはLiBF₄がH₂Oの影響を受けにくく、LiPF₆よりもHFが生成し難いことに起因するものと考えられる⁶。さらに、図からLiClO₄およびLiBOBを含む電解液を用いると積算電気量が著しく小さいことがわかる。このことは、これらの電解液が、元素Fを有しないことから、HFによるSiOの溶出によるのではなく、電極のコンデンサ容量の充電と自己放電に起因するものと考えられる。すなわち、SiOの溶出を抑制するにはLiClO₄およびLiBOBのように、元素Fを含まないリチウム塩が有効であることがわかった。しかしながら、これらのリチウム塩の民生用電池への適用はそれぞれ安全性および出力特性の観点から現実的ではない。そこで、比較的積算電気量の小さいLiBF₄にLiBOBを混合した場合のSiOの酸化挙動

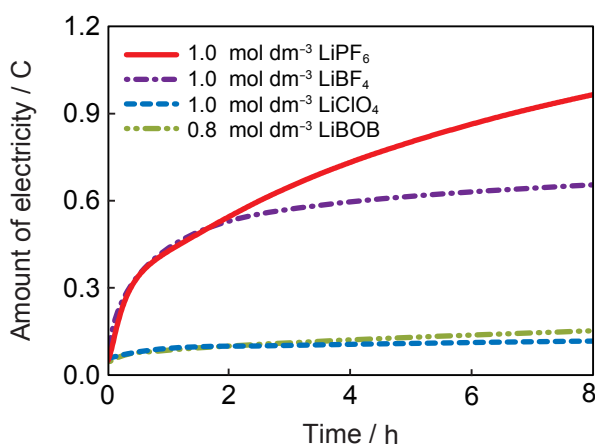


Fig. 4 Amount of electricity in chronocoulometry for SiO electrodes using LiPF₆, LiClO₄, LiBOB, and LiBF₄ as supporting electrolytes at 4.2 V vs. Li/Li⁺.

について、クロノクーロメトリーによって調査した結果を、 LiPF_6 に LiBOB を混合した場合と比較して、それぞれ Fig. 5 および Fig. 6 に示す。 LiBF_4 に LiBOB を混合することで、積算電気量は大きく減少するのに対して、 LiPF_6 の場合はその減少量がわずかであることがわかる。このことを詳細に検討するために、それぞれのリチウム塩を含む電解液にしめる LiBOB の割合が、その電気量におよぼす影響を調査した結果を Fig. 7 に示す。 LiBF_4 に混合する LiBOB の割合が 44 mol% 以上になると積算電気量が大きく減少するのに対して、 LiPF_6 の場合は、 LiBOB の混合割合を 98 mol% ま

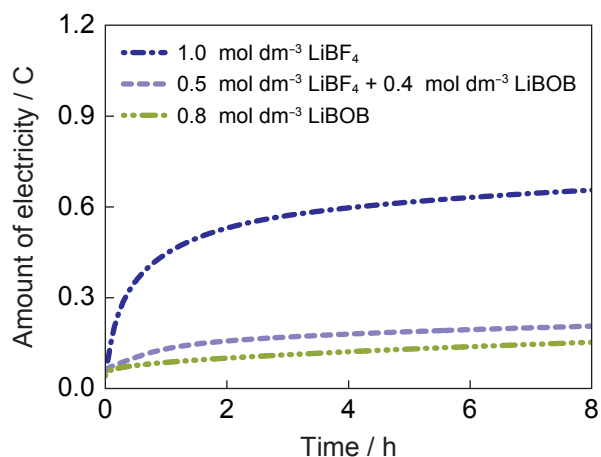


Fig. 5 Amount of electricity in chronocoulometry for SiO electrodes using LiBF_4 , $\text{LiBF}_4+\text{LiBOB}$ and LiBOB as supporting electrolytes at 4.2 V vs. Li/Li^+ .

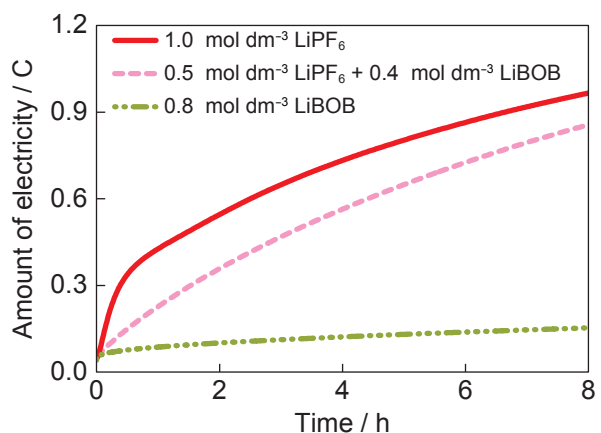


Fig. 6 Amount of electricity in chronocoulometry for SiO electrodes using LiPF_6 , $\text{LiPF}_6+\text{LiBOB}$, and LiBOB as supporting electrolytes at 4.2 V vs. Li/Li^+ .

で増加させても、積算電気量がわずかしか減少しないことがわかる。このことは、 LiBOB の SiO に対する酸化反応の抑制効果は、 LiBF_4 と混合した場合は高いが、 LiPF_6 と混合した場合は低いことを意味する。これらの原因として、 LiBF_4 に混合する LiBOB の割合が 44 mol% 以上となる領域で、水への安定性が向上し、 HF の生成が抑制されることが、酸化反応抑制に効果を発揮するものと推察される。

4 結言

SiO の溶出現象の調査から、元素 F を含むリチウム塩を用いた場合に、 SiO を 4.2 V vs. Li/Li^+ に保持すると Si が溶出することがわかった。そして、 SiO の溶出に対する抑制手法のひとつとして、リチウム塩である LiBF_4 と LiBOB を混合することで、たとえ SiO を 4.2 V vs. Li/Li^+ に保持しても酸化電流が大幅に減少することが分かった。このことは、高容量負極材料 SiO が正極側へ混入した場合においても SiO の溶出反応が抑制されることを意味し、Si の溶出に起因する内部短絡の発生を回避できる可能性が示された。今後は、これらのリチウム塩が HF の発生を抑制するメカニズムについて検証していく。

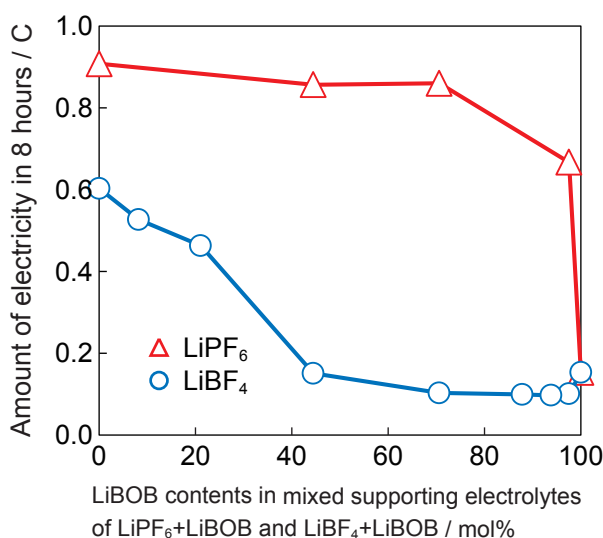


Fig. 7 Amount of electricity in 8 hours chronocoulometry for SiO electrodes using $\text{LiPF}_6+\text{LiBOB}$, and $\text{LiBF}_4+\text{LiBOB}$ as supporting electrolytes at 4.2 V vs. Li/Li^+ .

文献

1. S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui, and K. Konno, *J. Phys. Chem.*, **115**, 13487 (2011).
2. H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma, and T. Osaka, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 6500 (2012).
3. E. K. Propst and P. A. Kohl, *J. Electrochem. Soc.*, **141**, 1006 (1994).
4. N. Choi, K. H. Yew, H. Kim, S. Kim and W. Choi, *J. Power Sources*, **172**, 404 (2007).
5. 山下秀一, 田中浩, 阿部吉次, 山内毅, 竹中修, 井上和之, デンソーテクニカルレビュー, **6**, 94 (2001).
6. S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, A586 (2002).