

SiO 負極を備える 300 Wh kg⁻¹ 級高エネルギー密度 リチウムイオン電池の開発

Development of 300 Wh kg⁻¹ Class High Energy Density Lithium Ion Batteries with SiO Negative Electrode

清水 崇* 田野井 昭人* 中島 修弘* 高橋 克行*
市川 慎之介* 西川 平祐* 青木 卓*,**

Takashi Shimizu Akihito Tanoi Nobuhiro Nakajima Katsuyuki Takahashi
Shinnosuke Ichikawa Heisuke Nishikawa Takashi Aoki

Abstract

SiO negative electrode is an attractive candidate for high-energy-density Lithium Ion batteries, but it has problems of (1) capacity fading due to the electrical isolation of SiO and Li consumption derived from the formation of SEI, and (2) gas generation due to the decomposition of electrolyte solution including such as fluoroethylene carbonate (FEC) solvent. To solve these problems, new binder and electrolyte were applied to the cell with SiO negative electrode. The cell with the new binder showed a high energy density of 322 Wh kg⁻¹ with the specific discharge capacity of 1000 mAh g⁻¹ based on the negative electrode and an energy retention of 84% after 500 charge-discharge cycles. Application of the electrolyte with 1,3-propene sultone (PRS) additive suppressed the gas generation caused by the FEC decomposition, but, decreased the discharge capacity retention during the cycles due to Li consumption. By using the new electrolyte, the suppression of the gas generation and the improvement of cycle life performance were effectively achieved.

Key words : SiO, new binder, new electrolyte, high energy density, 300 Wh kg⁻¹, Lithium Ion battery

1 緒言

近年、リチウムイオン電池の高エネルギー密度化のために、負極の高容量化が要求されている。高容量負極として、SiO などの Si 系活物質が検討されている。Si 系活物質は、充放電における膨張収縮が大きいこと¹に起因して、電子伝導パスの寸断による活物質粒

子の孤立化が生じる²ことが知られている。また、Si 系活物質の表面が侵食劣化すること、Si 系活物質の膨張収縮により、粒子表面に形成した SEI 被膜が破壊・再形成を繰り返すことなども知られており^{3,4}、これらの進行にともなって、電解液の分解が促進されるものと考えられる。上記の Si 系活物質の孤立化や電解液の分解によって、充放電サイクル寿命性能の低下やガス発生による電池膨れなどの問題が生じる。これらの問題に対して、バインダー⁵、および電解液^{6,7}などによる対策が講じられている。

* 研究開発センター 次世代電池開発部

** 研究開発センター 先進固体電池開発部

当社では、上記孤立化を抑制するための新規バインダーを適用することで、高容量 SiO 負極における充放電サイクル寿命性能を改善し、300 Wh kg⁻¹ 以上の高エネルギー密度を有する電池を開発した。また、上記ガス発生による電池膨れの問題について、そのメカニズムを調査するとともに、電池膨れを抑制するための電解液を探索した。本報では、これらの内容について報告する。

2 実験方法

2.1 SiO 負極電池の製作

負極は、SiO 活物質、炭素系材料、およびバインダーを溶媒中で混合したペーストを銅箔上に塗布・乾燥することにより製作した。ここで、バインダーとして、ポリアクリル酸 (PAA) バインダーまたは新規バインダー (以下、バインダー A) を用いた。正極は、LiNi_xCo_yMn_zO₂ 活物質、炭素系導電剤、およびバインダーを溶媒中で混合したペーストをアルミニウム箔上に塗布・乾燥することにより製作した。なお、負極活物質質量当たりの放電容量が 1000 mAh g⁻¹ 程度となるように、負極塗布質量、および正極塗布質量を調整した。また、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を含む溶媒に LiPF₆ 電解質を溶解した電解液、およびこの電解液に対して、2 mass % または 5 mass % の 1,3-プロペンスルトン (PRS) を添加した電解液を調製した。ここで、PRS の質量比率は、PRS を除く電解液質量に対する比率とした。また、新規電解液として、電解液 B も併せて調製した。これらの負極、正極、電解液、ポリオレフィン製の微多孔性セパレーター、およびアルミラミネートフィルムのケースを用いて、Table 1 に示した Cell 1 ~ 7 のパウチセルを製作した。

2.2 SiO 負極電池の評価

2.2.1 充放電サイクル寿命試験

製作した電池の 25℃ における容量確認試験および

充放電サイクル寿命試験を実施した。初期の容量確認試験は、0.2 CA の電流で 4.4 V または 4.5 V まで到達後、これらの電圧で電流が 0.05 CA になるまで充電したのちに、0.1 CA の電流で 2.5 V まで放電した。充放電サイクル寿命試験は 0.5 CA または 1.0 CA の電流で 4.4 V または 4.5 V まで到達後、これらの電圧で電流が 0.05 CA になるまで充電したのちに、0.5 CA または 1.0 CA の電流で 2.5 V まで放電した。また、50 または 100 サイクル経過ごとに、上述と同様の容量確認試験を実施した。

2.2.2 SiO 負極電池の体積測定

2.2.1 節に記載の、初期および充放電サイクル後の容量確認試験を終えた後、完全放電状態の電池の体積を測定した。電池の体積測定は、アルキメデス法を用いておこなった。

2.3 SiO 負極電池の解体調査

2.3.1 充放電サイクル寿命試験後の正極および負極の容量確認試験

PRS の量が異なる電解液を用いた Cell 4 ~ 6 を 2.2.1 節に記載の、初期および充放電サイクル後の容量確認試験を終えた後、放電状態でアルゴン雰囲気下のグローブボックス内で解体して取り出した正極板、負極板をジメチルカーボネート (DMC) で洗浄後、乾燥させ、解体後正極・解体後負極とした。これら解体後正極、解体後負極を作用極とし、対極に金属 Li, Cell 4 と同じ電解液を用いてハーフセルを製作した。解体後正極の 25℃ における容量確認試験は、つぎに示す手順でおこなった。まず、0.1 CA の電流で 2.5 V まで放電した。ここで得られた放電容量を解体後正極の残存容量とする。つぎに、0.2 CA の電流で 4.5 V まで到達後、電流が 0.05 CA になるまで充電したのちに、0.1 CA の電流で 2.5 V まで放電した。ここで得られた放電容量を解体後正極の回復容量とする。解体後負極の 25℃ における容量確認試験については、まず、0.1 CA の電流で 1.0 V まで放電し、解体後負極の残存容量を得た。つぎに、0.2 CA の電流で 0.02

Table 1 Cell designs of SiO/NCM cells.

Cell No.	Binder	Electrolyte	Voltage / V	Purpose
1	PAA	Electrolyte with FEC	2.5-4.5	Binder evaluation
2	Binder A	Electrolyte with FEC	2.5-4.5	Binder evaluation
3	Binder A	Electrolyte with FEC	2.5-4.5	High energy density
4	Binder A	Electrolyte with FEC	2.5-4.4	PRS evaluation
5	Binder A	Electrolyte with FEC and 2 mass% PRS	2.5-4.4	PRS evaluation
6	Binder A	Electrolyte with FEC and 5 mass% PRS	2.5-4.4	PRS evaluation
7	Binder A	Electrolyte B	2.5-4.4	Suppression of cell swelling

Vまで到達後、電流が0.05 CAになるまで充電したのちに、0.1 CAの電流で1.0 Vまで放電し、解体後負極の回復容量を得た。

2.3.2 負極合剤の厚さ・質量測定および電解液の分析

PRSの量が異なる電解液を用いたCell 4～6を2.2.1節に記載の、初期および充放電サイクル後の容量確認試験を終えた後、放電状態でアルゴン雰囲気グローブボックスに入れ、負極合剤の厚さおよび質量を測定した。また、電池から採取した電解液中の各種溶媒およびPRS成分をガスクロマトグラフ(GC)装置を用いて分析した。

3 結果と考察

3.1 充放電サイクル寿命性能の改善検討

60 mAh級のパウチセルを用いて、SiO負極のバインダーの評価を実施した。PAAバインダーを用いたCell 1およびバインダーAを用いたCell 2の初期容量確認試験の結果、設計どおりの放電容量を示し、負極活物質質量当たりの放電容量が1000 mAh g⁻¹程度であることを確認した。これらの電池の充放電サイクル寿命試験を実施した。同試験における放電容量維持率の推移をFig. 1に示す。500サイクルの充放電サイクル寿命試験の結果、PAAバインダーを用いたCell 1の容量維持率は38%であったのに対して、バインダーAを用いたCell 2の容量維持率は85%にまで向上した。

3.2 高エネルギー密度電池の性能確認

バインダーAを用いた1.4 Ah級のパウチセル(Cell 3)を製作し、充放電サイクル寿命試験を実施した。Cell 3のエネルギー密度および電池体積の変化率を

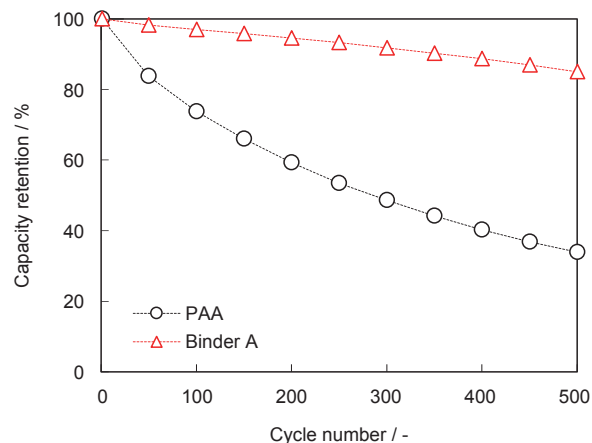


Fig. 1 Changes in discharge capacity retention of SiO/NCM cells with PAA or binder A during charge and discharge cycles at 25 °C.

Fig. 2 (a), 放電カーブの推移をFig. 2 (b)に示す。Fig. 2 (a)に示すように、Cell 3の初期エネルギー密度は322 Wh kg⁻¹、500サイクル時のエネルギー維持率は84%となり、高エネルギー密度かつ良好な充放電サイクル寿命性能が得られた。しかしながら、充放電サイクルの経過とともに、電池体積の増加(電池膨れ)が確認された。高電圧充電により、正極において電解液の酸化分解が進行していることに加えて、先行文献等で報告されているように、負極上でFECが還元分解し、ガスが発生する⁸ことで、電池膨れが生じるものと考えられる。

3.3 PRS添加によるガス発生抑制の検討

SiO負極におけるFECの還元分解を抑制するために、負極活物質表面を保護する効果が知られている電解液添加剤のPRS⁹の適用を検討した。本報における

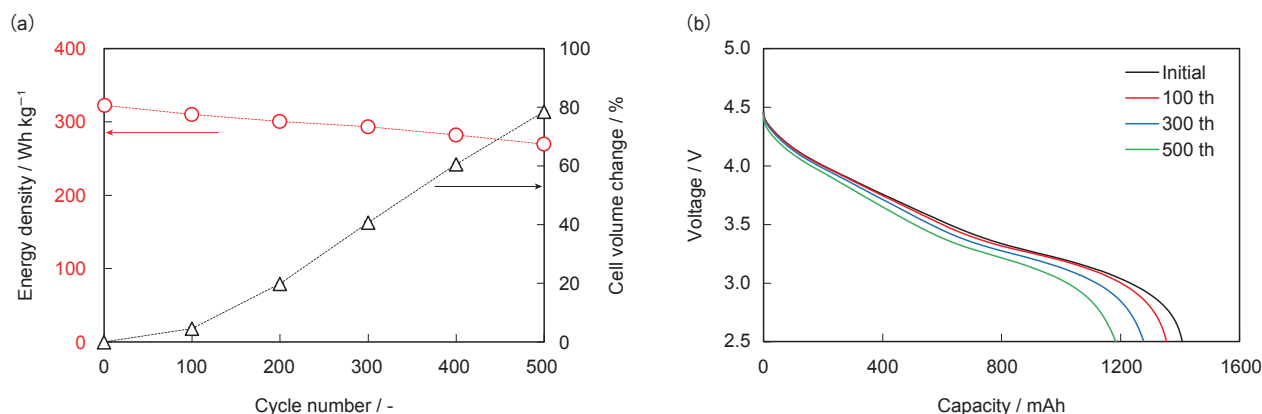


Fig. 2 Changes in (a) energy density and cell volume and (b) discharge curves of SiO/NCM cells with the initial energy density of 322 Wh kg⁻¹(cell 3) during charge and discharge cycles at 25 °C.

PRSの作用メカニズムについては後述する。PRS量の異なる電解液を用いたCell 4～6について、充放電サイクル寿命試験を実施した。同試験における電池体積の変化率、および放電容量維持率の推移をそれぞれFig. 3 (a) および (b) に示す。PRSを添加することで、電池膨れが大幅に抑制されたが、放電容量維持率が低下することを確認した。すなわち、PRSの適用では、長寿命とガス発生抑制とを両立させることが難しいことが明らかとなった。そこで、PRSによる放電容量維持率の低下およびガス発生抑制のメカニズムについて調査した。

3.4 充放電サイクル寿命試験における容量低下のメカニズム

PRS添加無しのCell 4を用いて、充放電サイクル時の容量低下のメカニズムについて調査した。まず、充放電サイクル寿命試験をおこなった後、2.3.1節に示す解体後正極および解体後負極の容量確認試験を実施した。Cell 4の解体前電池の放電容量およびこれを正極活物質質量当たりに換算したものをFig. 4 (a)、解体後負極の残存容量および回復容量をFig. 4 (b)、解体後正極の残存容量および回復容量をFig. 4 (c) に示す。ここで、各残存容量および回復容量は、正極または負極活物質質量当たりに換算して示した。Fig. 4 (b) および (c) に示すように、解体後負極および解体後正極の回復容量は、初期と変化なく、500サイクル後においても維持された。この結果から、500サイクル後においても、負極活物質および正極活物質

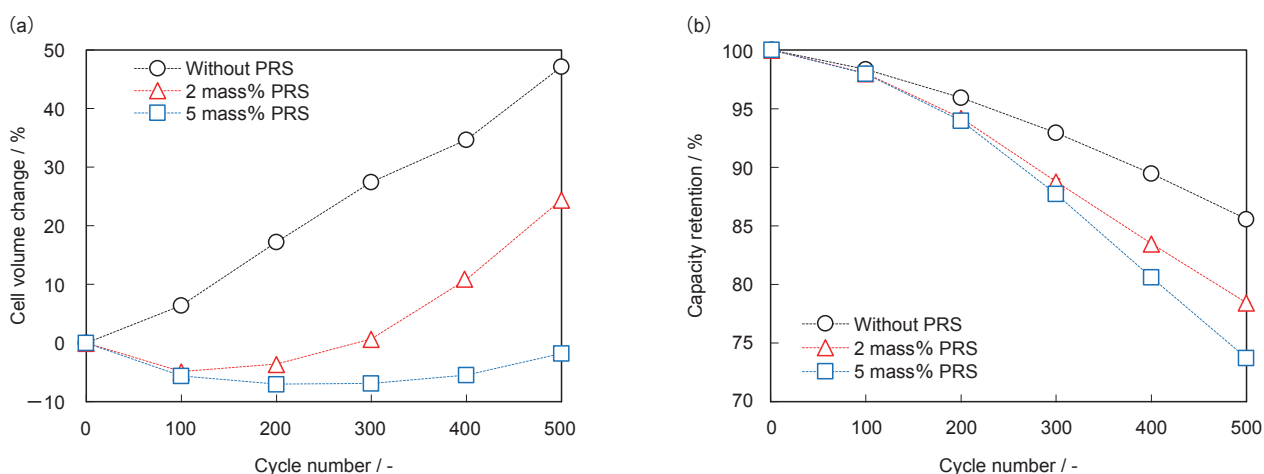


Fig. 3 Changes in (a) cell volume and (b) discharge capacity retention of SiO/NCM cells with or without PRS during charge and discharge cycles at 25 °C.

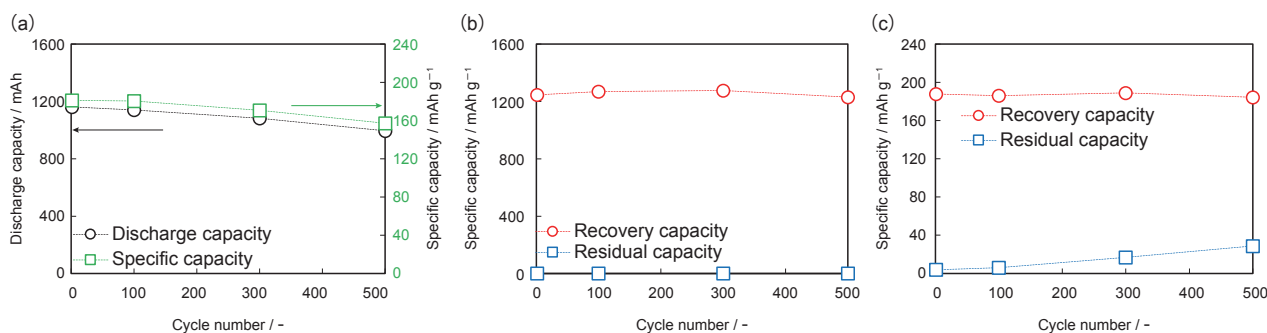


Fig. 4 Changes in (a) discharge capacity and specific capacity (positive electrode) of SiO/NCM cells without PRS (cell 4), recovery and residual capacity of (b) negative electrode and (c) positive electrode disassembled from the cell 4 during charge and discharge cycles at 25 °C.

の劣化および電子・イオン伝導パスの寸断による活物質粒子の孤立化が生じていないと考えられる。また、解体前電池の放電容量は充放電サイクルの経過とともに低い低下するとともに、これに対応するように、解体後正極の残存容量は増加した。解体後負極の残存容量はサイクル数に関わらず、ほぼ 0 mAh g^{-1} であった。これらの結果から、充電時に正極から放出された Li イオンの一部が、負極活物質への吸蔵ではなく、負極上の SEI 被膜に取り込まれ、つぎの放電では正極側に移動できなくなったと考えられる。したがって、電池の容量低下の要因は、正負極の活物質の劣化や電子・イオン伝導パスの寸断ではなく、負極上の SEI 被膜形成による Li イオンの消費に起因するものと考えられる。

つぎに、PRS 添加無しの Cell 4 と比較して PRS を添加した Cell 5 および 6 の充放電サイクル時の容量低下が大きくなるメカニズムについて調査した。Cell 5, 6 の充放電サイクル寿命試験をおこなった後、2.3.1 節に記載の容量確認試験を実施した。Fig. 5 に解体前電池の放電容量および解体後正極の残存容量をいずれも正極活物質質量当たりの容量として示す。PRS 添加量を多くすると解体前電池の放電容量の低下がより大きくなり、これに対応するように解体後正極の残放電容量が大きくなった。また、Fig. 6 (a) および (b) に充放電サイクル寿命試験における解体後負極の合剤厚さおよび質量の変化の推移を示す。解体後負極の合剤厚さおよび質量が充放電サイクルの経過とともに徐々に増加することがわかる。これは先に述べた負極上の SEI 被膜の形成が継続して進行していることを示唆しており、Li イオンの消費による充放

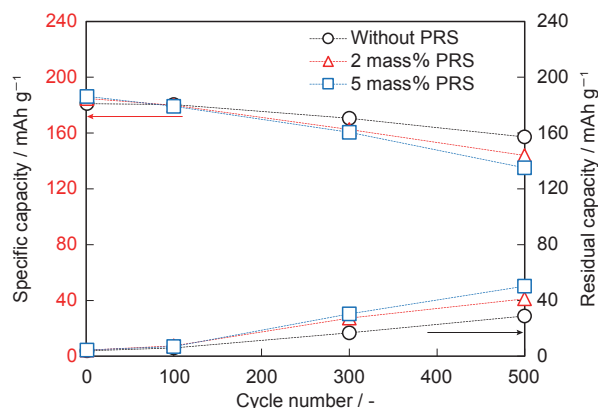


Fig. 5 Changes in (a) specific capacity (positive electrode) of SiO/NCM cells with or without PRS and (b) residual capacity of positive electrode disassembled from the cells during charge and discharge cycles at 25°C.

電サイクル寿命性能の低下と対応する。また、PRS を添加した場合の方が、解体後負極の合剤厚さおよび質量増加が大きくなることからわかる。これは、負極上の SEI 被膜の形成およびそれにともなう Li イオンの消費速度が大きくなることを示唆しており、これによる放電容量維持率の低下が大きくなることに対応する。

3.5 PRS 添加によるガス発生抑制のメカニズム

3.3 節に示したように、PRS を添加することで、ガス発生による電池膨れが大幅に抑制された。このメカニズムを明らかにするために、初期、100, 300 および 500 サイクル目の容量確認試験後の Cell 4 ~ 6 から採取した電解液を GC によって分析した。充放電サイクル寿命試験において、電解液中の鎖状カーボネー

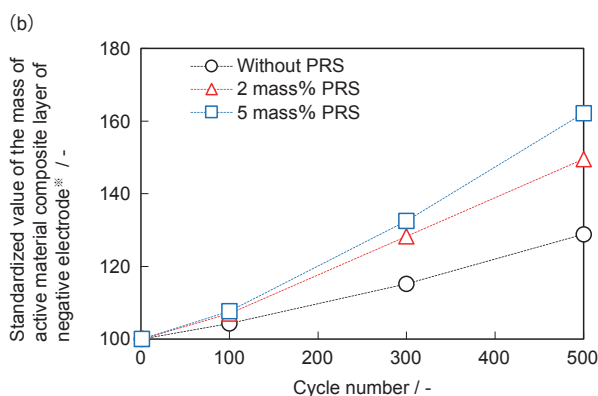
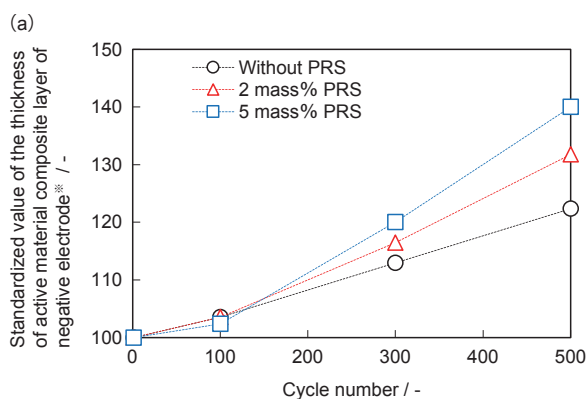


Fig. 6 Changes in standardized value or (a) thickness and (b) mass of active material composite layer of negative electrodes of SiO/NCM cells with or without PRS during charge and discharge cycles at 25°C.

※ The ratio is standardized per initial value.

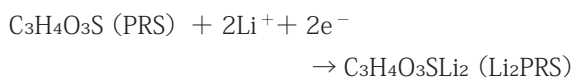
トに対する FEC の体積比率の推移を、初期を 100 に規格化して、Fig. 7 (a) に示す。また、PRS を除く電解液質量に対する PRS の質量比率の推移を Fig. 7 (b) に示す。Fig. 7 (a) から、いずれの電池においても、充放電サイクルの経過にともなって、FEC 比率が減少した。したがって、PRS 量に関わらず、電解液中の FEC が充放電サイクルの経過にともない消費されていることがわかる。また、Fig. 7 (b) から、充放電サイクルの経過にともなって、電解液中の PRS 量が徐々に減少した。したがって、PRS も充放電サイクルの経過にともない消費されていることがわかる。さらに Fig. 3 (a) に示した 2 mass% の PRS を添加した Cell 5 において、PRS が残存する 300 サイクルまでは電池膨れが小さいが、PRS が枯渇する 300 サイクル以降においては電池膨れが大きくなることわかる。

以上の結果から、充放電サイクル寿命試験における挙動について、つぎの (a) ~ (c) がいえる。

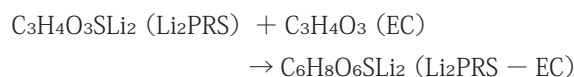
- (a) PRS の有無に関わらず、FEC は消費される。
- (b) PRS が残存する間は、FEC の分解由来のガス発生が抑制される。
- (c) PRS の添加により、Li イオンの消費が大きくなる。

さらに、PRS と EC の反応機構は化学式 (1) および (2) のように報告されている⁹。

化学式 (1)

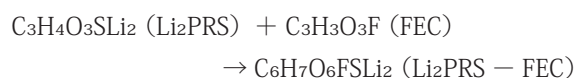


化学式 (2)



この報告から、FEC を用いた場合は、化学式 (1) の PRS の還元反応に続いて、つぎの化学式 (3) が進行するものと推察される。

化学式 (3)



PRS が存在しない場合、FEC と Li イオンの物質比が 1 : 1 の反応が報告されている¹⁰ が、PRS が存在した場合、化学式 (1) に示すように、PRS と Li イオンの物質比が 1 : 2 の反応が進行しているものと推察される。これは、3.4 節に記述した PRS 添加量を多くするほど、負極上の SEI 被膜に Li イオンが多く取り込まれるメカニズムを支持するものである。また、PRS が存在しない場合の FEC の反応¹⁰ とは異なり、PRS が存在する場合は化学式 (3) で示すように、FEC が反応してもガスが生じないものと考えられる。

3.6 新規電解液の適用

3.4 節および 3.5 節で述べたように、PRS は FEC 由来のガス発生を抑制するものの、SEI 被膜形成による Li 消費をともなうため、充放電サイクルの経過にともなう電池膨れと容量低下の抑制とを両立することはできなかった。そこで、この問題を克服するために、電解液 B の適用を検討した。PRS の適用を検討した

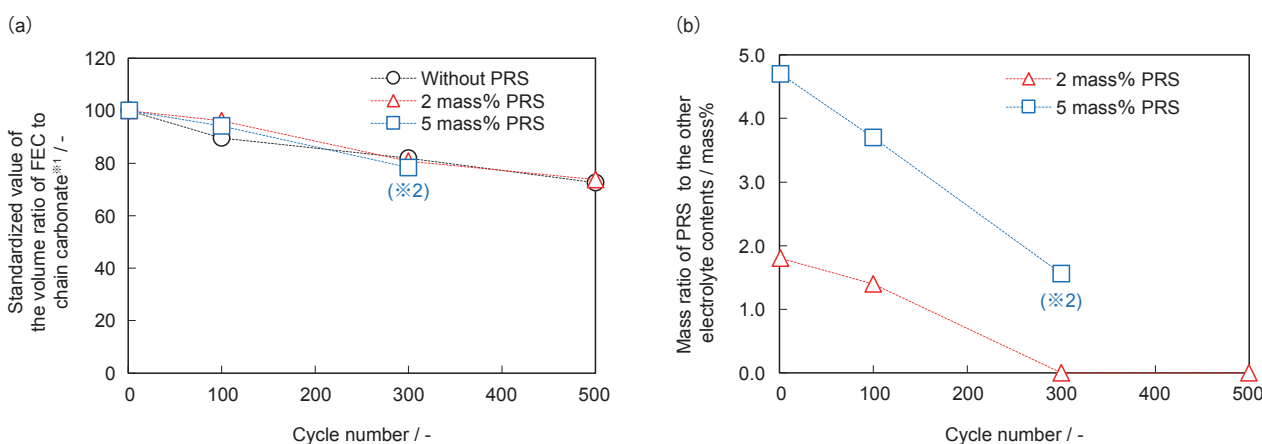


Fig. 7 Changes in (a) standardized value of the volume ratio of FEC to chain carbonate and (b) mass ratio of PRS to the other electrolyte contents of SiO/NCM cells with or without PRS during charge and discharge cycles at 25 °C.

※ 1 The ratio is standardized per initial value.

※ 2 Enough amount of electrolyte to be analyzed can not be obtained from the cell after 500 cycles.

Cell 4～6 および電解液 B を用いた Cell 7 の 500 サイクル後の電池膨れと放電容量維持率の関係を Fig. 8 に示す。電解液 B を適用することで、500 サイクル後においても電池膨れを抑制しつつ、容量維持率 81% の良好な充放電サイクル寿命性能が得られた。

4 結言

新規バインダー A を適用し、電子伝導パスの寸断による SiO 活物質粒子の孤立化を抑制することで、初期エネルギー密度 322 Wh kg^{-1} と 500 サイクル時のエネルギー維持率 84% を示す電池が得られた。しかしながら、SiO 負極上での FEC の分解によるガス発生が問題として抽出された。そこで、電解液への PRS の添加を検討したところ、PRS が反応することで FEC 由来のガス発生を抑制できたが、負極上の SEI 被膜形成による Li イオンの消費にともなう容量低下が大きくなった。これに対して、新規電解液 B を適用する

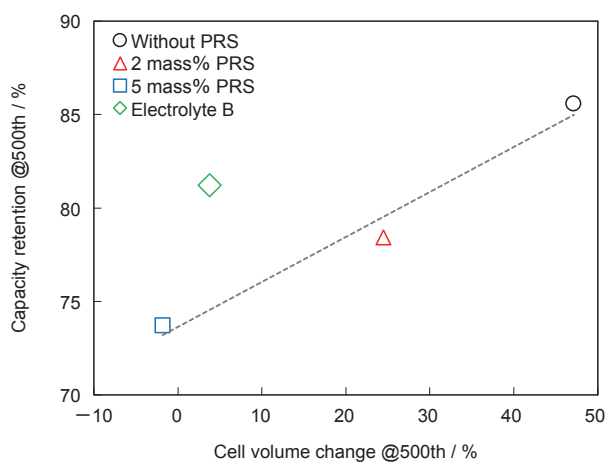


Fig. 8 Relation between capacity retention and cell volume change of SiO/NCM cells at 500th cycle vs. initial cycle at 25 °C.

ことで、500 サイクル時のガス発生による電池膨れ率 5% 以下かつ容量維持率 81% の良好な充放電サイクル寿命性能を達成した。

文 献

1. A. Guerfi, P. Charest, M. Dontigny, J. Trottier, M. Lagacé, P. Hovington, A. Vijh, and K. Zaghbi, *J. Power Sources*, **196**, 5667 (2011).
2. I. Choi, M. J. Lee, S. M. Oh, and J. J. Kim, *Electrochim. Acta*, **85**, 369 (2012).
3. R. Yuge, A. Toda, K. Fukatsu, N. Tamura, T. Manako, K. Nakahara, and K. Nakano, *J. Electrochem. Soc.*, **160** (10), A1789 (2013).
4. 河本真理子, 安富実希, 尾崎哲也, 人見周二, 稲益徳雄, 吉田浩明, *GS Yuasa Technical Report*, **11** (2), 1 (2014).
5. S. Komaba, K. Shimomura, N. Yabuuchi, T. Ozeki, H. Yui, and K. Konno, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13487 (2011).
6. C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström, and T. Gustafsson, *Chem. Mater.*, **27**, 2591 (2015).
7. G. M. Veith, M. Doucet, R. L. Sacci, B. Vacaliuc, J. K. Baldwin, and J. F. Browning, *Sci. Rep.*, **7**, 6326 (2017).
8. R. Jung, M. Metzger, D. Haering, S. Solchenbach, C. Marino, N. Tsiouvaras, C. Stinner, and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.*, **163** (8), A1705 (2016).
9. D. S. Hall, J. P. Allen, S. L. Glazier, L. D. Ellis, L. Ma, J. M. Peters, I. G. Hill, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (14), A3445 (2017).
10. Y. B. Yohannes, S. D. Lin, and N. L. Wu, *J. Electrochem. Soc.*, **164** (14), A3641 (2017).