

Ni, Co, Mn 三成分系正極をもちいた 高電圧作動リチウムイオン二次電池用 電解液組成の検討

Investigation of Electrolyte Composition for Lithium Ion Batteries Operated at High Voltage with Ni,Co,Mn-based Positive Electrode

岸 本 顕* 中 川 裕 江* 稲 益 徳 雄* 吉 田 浩 明**

Akira Kishimoto Hiroe Nakagawa Tokuo Inamasu Hiroaki Yoshida

Abstract

Lithium-ion batteries with conventional electrolyte system comprising ethylene carbonate (EC) and ethylmethyl carbonate (EMC) cause severe capacity fading with increasing charge/discharge cycle number under the high voltage operation condition. In this study, electrolytes containing various fluorinated carbonates, i.e. fluoroethylene carbonate (FEC), trans-difluoroethylene carbonate (DFEC) or 2, 2, 2-trifluoroethylmethyl carbonate (TFEMC), have been found out to improve its cycle life performance. Especially, FEC : EMC-system electrolyte shows the excellent performance. Moreover the addition of phenylboronic acid (PhBA) for electrolyte enhances its performance and suppresses its cell expansion with FEC : EMC-system electrolyte.

Key words: Lithium-ion battery; Electrolyte; Fluorinated carbonate; Boron compound

1 はじめに

近年、移動体用途へのリチウムイオン二次電池の適用が積極的に進められている。このような用途では、一充電での走行可能距離を伸ばすため、さらなるエネルギー密度向上が求められている。エネルギー密度向上のための手法の一つとして、正極の充電電位を高く設定することによって、電池の正極活物質から引き抜

くLi量を多くする電池の高電圧化が挙げられる。しかしながら、従来の電解液、たとえば、環状カーボネートであるエチレンカーボネート (EC) と鎖状カーボネートであるエチルメチルカーボネート (EMC) の混合溶媒をもちいた場合、Fig. 1 に示すように、電池を高電圧化することにより、充放電サイクルを繰り返した時の容量低下が顕著になるという問題がある。この問題を解決するための方策としては、たとえば、耐酸化性の高い溶媒の使用¹⁻³や正極上に保護被膜を形成させる添加剤の使用⁴⁻⁶が挙げられる。

本報告では、環状カーボネートもしくは鎖状カーボネートのどちらの変更が、より高電圧作動時の充放電

* 研究開発センター 第二開発部

**研究開発センター

2017年12月27日誤植修正

サイクル性能の改善に効果的かを調べることを目的とし、耐酸化性に優れると考えられる各種フッ素化カーボネートの適用を検討した^{1,2}。まず、ECに代えてフルオロエチレンカーボネート (FEC)、または trans-ジフルオロエチレンカーボネート (DFEC)、EMCに代えて 2, 2, 2-トリフルオロエチルメチルカーボネート (TFEMC) (構造式および物性を Table 1 に示す) をもちいた電解液について、充放電サイクル性能を比較した結果を報告する。次に、耐酸化性に優れるフッ素化カーボネートの還元分解を抑制し、さらなる充放電サイクル性能の改善のために、フッ素化カーボネートよ

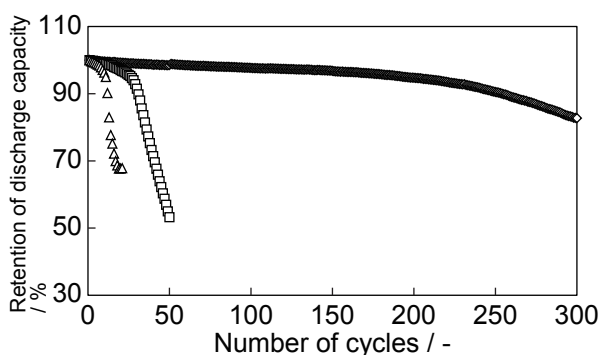


Fig. 1 Charge/discharge cycle life performances for the test cells with EC : EMC(30:70 in vol.%) based electrolyte at 25°C. Charge condition: 1 CmA to (◇) 4.2 V, (□) 4.35 V, and (△) 4.5 V for 3 hours in total; discharge condition: 1 CmA to 2.75 V.

Table 1 Chemical structures, viscosity, HOMO and LUMO energies for various solvents.

Carbonates	Chemical structure	Viscosity / mPa s	HOMO / eV	LUMO / eV
EC		1.90 (at 40°C)	-11.777	1.175
EMC		0.65	-11.514	1.288
FEC		4.1	-12.039	0.906
DFEC		2.5	-12.307	0.509
TFEMC		1.5	-12.138	0.392

りも貴な電位で還元分解することが期待されるホウ酸およびその類縁化合物 (構造式を Table 2 に示す) を添加剤としてもちいた評価結果についても報告する。

2 実験方法

2.1 電解液の調製

EC および EMC を体積比 30:70 で混合した溶媒に、 1.0 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解させ、ベース電解液とした。フッ素化カーボネートを適用した電解液として、FEC と EMC、DFEC と EMC、EC と TFEMC、または FEC と TFEMC からなる各種混合溶媒に 1.0 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解させてもちいた。環状カーボネートと鎖状カーボネートの混合比は、いずれも 30:70(vol.%) とした。添加剤の検討では、 1.0 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解させた EC:EMC(30:70, vol.%) に、ホウ酸 (BA)、PhBA または 3-ピリジルボロン酸 (PyBA) を 0.5 mass% 添加したものをもちいた。フッ素化カーボネートと添加剤との組み合わせとして、 1.0 mol dm^{-3} の LiPF_6 を溶解させた FEC:EMC(30:70, vol.%) に 0.5 mass% の PhBA を添加したものをもちいた。

2.2 電池作製

正極は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$) の活物質粉末、炭素系導電剤、および結着剤を N-メチルピロリドン中で混合したペーストを、アルミニウム箔上に塗布・乾燥したのち、プレスすることにより作製した。負極は、黒鉛粉末および結着剤を水中で混合したペーストを、銅箔上に塗布・乾燥したのち、プレスすることにより作製した。これらの正極・負極およびポリオレフィン製の微多孔性セパレーターを巻回したのち、電池ケースに挿入した。その後、2.1 節で調製した電解

Table 2 Chemical structures for various additives.

Additives	Chemical structure
BA	
PhBA	
PyBA	

液を注入して密封し、リチウムイオン電池を作製した。この電池の設計容量は800 mAhであることから、1 CmA は800 mA とした。

2.3 HOMO, LUMO 計算

各溶媒のHOMOおよびLUMOエネルギーはPM3 (Parameterized Model number 3) 法により、半経験的分子軌道をもちいて計算した。

2.4 電池の電気化学性能評価

2.4.1 各率放電試験

各電解液をもちいた電池の各率放電性能について、以下の条件にて充放電をおこなった。

充電：25°C，1 CmAにて4.35 Vまで定電流充電後、定電圧充電にて合計3 h 充電。

放電：25°C，0.2, 0.5, 1, 2, 5 CmAにて2.75 Vまで定電流放電。

2.4.2 容量確認試験

各電解液をもちいた電池の充放電サイクル寿命試験をおこなう前に、以下の条件にて容量確認試験をおこなった。

充電 (1st)：25°C，0.2 CmAにて4.35 Vまで定電流充電後、定電圧充電にて合計8 h 充電。

放電 (1st)：25°C，0.2 CmAにて2.75 Vまで定電流放電。

充電 (2nd)：25°C，1 CmAにて4.35 Vまで定電流充電後、定電圧充電にて合計3 h 充電。

放電 (2nd)：25°C，1 CmAにて2.75 Vまで定電流放電。

2.4.3 充放電サイクル寿命試験

各電解液をもちいた電池の充放電サイクル寿命性能について、以下の条件にて充放電をおこなった。

充電：25°Cまたは45°C，1 CmAにて4.35 Vまで定電流充電後、定電圧充電にて合計3 h 充電。

放電：25°Cまたは45°C，1 CmAにて2.75 Vまで定電流放電。

2.4.4 添加剤の還元分解電位測定

添加剤の還元分解電位測定は三電極式のビーカーセルをもちいて評価をおこなった。作用極にはグラファイト、参照極および対極には金属リチウムをもちいた。試験条件は以下に示す。

充電：室温，0.05 CmAにて0.01 V vs. Li/Li⁺まで定電流充電。

2.4.5 XPS 測定

初期容量確認試験後の放電状態の電池をアルゴン雰囲気グローブボックスにて解体した。解体により取り出した負極をジメチルカーボネート (DMC) で洗浄し、常温で真空乾燥したのちに、トランスファーベッセル

をもちいて、X線光電子分光 (XPS) 装置 (装置：KRATOS 社製 AXIS Nova, 真空度: 1×10^{-7} Torr., エミッション電流: 10 mA, 加速電圧: 15 kV, X線源: モノクロ Al K α) の測定部に導入して分析をおこなった。

3 結果と考察

3.1 各種フッ素化溶媒をもちいた電池の性能評価

各種フッ素化溶媒の物性を Table 1 に示す。本検討でもちいる各種フッ素化溶媒は非フッ素化溶媒と比較し、HOMO エネルギー値がより低いことから、酸化されにくいものと推測される。これらを含む電解液をもちいた電池の充放電サイクル寿命性能を Fig. 2 に、充放電試験前の放電容量、電池厚さおよび50サイクル後の電池厚さを Table 3 に示す。Fig. 2 より、フッ素化溶媒をもちいた電池の充放電サイクル寿命性能は、EC:EMC を溶媒としてもちいた電解液よりも高いことがわかる。中でも環状カーボネートである EC のみを FEC に置換した FEC:EMC を溶媒としてもちいた電解液が最も優れた充放電サイクル寿命性能を示す。一方で、鎖状カーボネートである EMC を TFEMC に置換した EC:TFEMC を溶媒としてもちいた電解液は容量維持率の改善の度合いが小さく、鎖状および環状カーボネートの両方をフッ素化した FEC:TFEMC を溶媒としてもちいた電解液は、FEC:EMC を溶媒としてもちいた電解液よりも低い容量維持率を示す。この要因としては、Li の輸送を担う低粘性溶媒に EMC よりも粘度の高い TFEMC をもちいることで、正負極間での Li の拡散が 1 CmA での連続的な充放電に追従でき

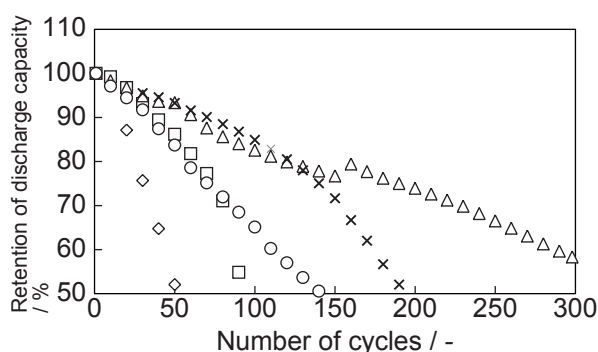


Fig. 2 Charge/discharge cycle life performances for the test cells with (◇) EC:EMC(30:70 in vol.%), (□) EC:TFEMC(30:70 in vol.%), (△) FEC:EMC(30:70 in vol.%), (×) FEC:TFEMC(30:70 in vol.%), and (○) DFEC:EMC(30:70 in vol.%) -based electrolyte at 25°C. Charge condition: 1 CmA to 4.35 V for 3 hours in total; discharge condition: 1 CmA to 2.75 V.

Table 3 Discharge capacity at 1 CmA and cell thickness before and after charge/discharge cycling test with various electrolytes.

Electrolytes (Salt: 1 mol dm ⁻³ LiPF ₆)	Discharge capacity before charge/discharge cycling test at 1 CmA / %	Cell thicknesses before charge/discharge cycling test / %*	Cell thicknesses after 50 cycles / %*
EC:EMC(30:70, vol.%)	100	103	120
EC:MFEC(30:70, vol.%)	97	109	116
FEC:EMC(30:70, vol.%)	97	126	132
FEC:MFEC(30:70, vol.%)	95	125	129
DFEC:EMC(30:70, vol.%)	91	128	140

* Ratio to the original case thickness.

ず不均一なイオン分布となり、結果として容量低下が生じたためと推測される。

FECよりもさらに耐酸化性が高いと考えられるDFECをもちいた電解液においても、FECほどの充放電サイクル寿命性能の改善は見られなかった。この要因としては、DFECはFECよりもLUMOエネルギーは低いため、容易に還元分解し、Table 3に示すように充放電サイクルにともない、ガス発生に起因する電池厚み増加が顕著となり、充放電反応に関与する電極面積が減少したためであると考えられる。

3.2 添加剤の選択

環状カーボネートとしてFECをもちいた際の課題として、Table 3に示すように、ECをもちいた電解液と比較し、FECが負極上で容易に還元分解することでガスが発生し、結果として電池厚みの増加や、放電容量の低下が顕著になる。これらの課題を解決するために、FECよりも貴な電位において負極上で還元分解し、SEIを形成し、FECの還元分解を抑制することができる添加剤の検討をおこなった。

FEC:EMCを溶媒としてもちいた電解液に添加する添加剤としては、①FECよりも貴な電位で還元分解し、SEIが形成されるもの、②SEI形成以外の副反応により、充放電サイクル性能の低下を引き起こさないものを選択する必要がある。一般的に使用されるビニレンカーボネート (VC) では、還元分解電位がFECよりも卑な電位であり、FECの還元分解を抑制することができない。そこで、上記の条件を満たし得る添加剤の候補として、ルイス酸であるホウ素に着目し、ホウ素を有する化合物の中でも、単純な構造であるホウ酸類縁化合物について検討をおこなった。検討をおこなった化合物としては、Table 2に示すホウ酸 (BA)、フェニルボロン酸 (PhBA) および 3-ピリジルボロン酸 (PyBA) である。①で述べた還元分解電位を黒鉛上での分解電位測定により評価し、②の副反応が充放電サイクル性能におよぼす影響をEC:EMCを溶媒としてもちいて評価した。

まず、Fig. 3に、黒鉛負極を作用極としてもちいた

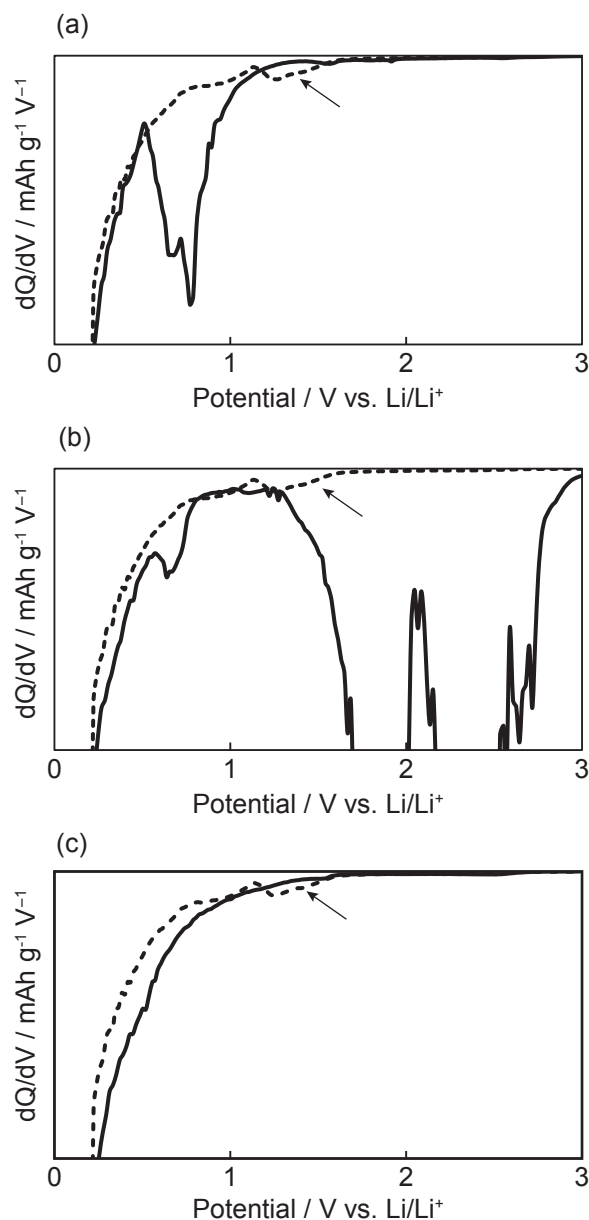


Fig. 3 dQ/dV profiles of graphite negative electrode with EC:EMC(30:70 in vol.%) based (solid line) and FEC:EMC(30:70 in vol.%) based (dashed line) electrolyte including (a) BA, (b) PhBA and (c) PyBA at room temperature. Charge condition: 0.05 CmA to 0.01 V. Arrow shows reduction of FEC.

三極式セルの充電カーブより得られた dQ/dV プロットを示す。BA もしくは PyBA を添加したセルでは、FEC の還元分解電位である約 1.2 V vs. Li/Li⁺ よりも卑な電位で分解が生じているか、ピークが見られない。そのため、これらの添加剤では FEC の方が先に還元分解し、FEC の分解を抑制できないと推測される。一方で、PhBA に関しては、FEC よりも貴な電位で還元分解が生じていることがわかる。この結果より、PhBA は FEC よりも貴な電位で還元分解し、FEC の分解を抑制し得ると判断した。

次に、Fig. 4 に、それぞれの添加剤を EC:EMC を溶媒としてもちいた電解液に添加した電池の充放電サイ

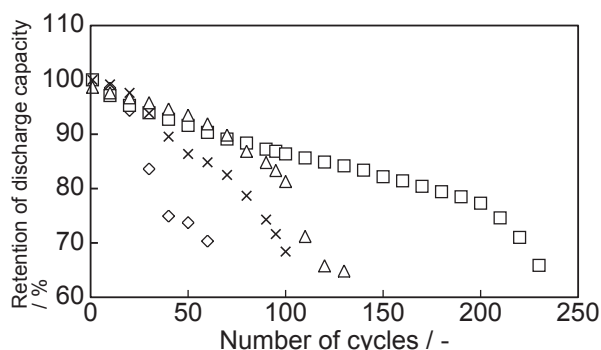


Fig. 4 Charge/discharge cycle life performances for the test cells with EC:EMC(30:70 in vol.%)–based electrolyte including (◇) without additives, (□) BA, (△) PhBA and (×) PyBA at 45°C. Charge condition: 1 CmA to 4.35 V for 3 hours in total; discharge condition: 1 CmA to 2.75 V.

クル試験結果を示す。いずれの添加剤を添加した電解液においても、未添加の電解液よりも優れた充放電サイクル寿命性能を示した。これらの添加剤によって、負極上に SEI が形成され、電解液の分解が抑えられたため、寿命性能が改善したものと考えられる。また、これらの添加剤による寿命性能への悪影響はないか、あるいは軽微であることがわかる。

以上の結果より、FEC:EMC を溶媒としてもちいた電解液の添加剤として PhBA を選択した。Fig. 4 にて最も効果の見られた BA については、比較として 45 °C 充放電サイクル寿命試験のみ実施した。

3.3 FEC:EMC 系電解液への PhBA の添加効果

Table 4 に PhBA を FEC:EMC を溶媒としてもちいた電解液へ添加した際の初期放電容量および電池厚さを示す。PhBA の添加により、FEC のガス発生に起因すると考えられる電池厚さの増加が大幅に抑制され、初期放電容量が改善された。次に、Fig. 5 に初期充放電後の黒鉛負極上の XPS 測定結果を示す。いずれにお

Table 4 Discharge capacity at 1 CmA and cell thickness before charge/discharge cycling test with FEC:EMC–based electrolytes with or without PhBA.

Additive	Discharge capacity before charge/discharge cycling test at 1CmA / %	Cell thicknesses before charge/discharge cycling test / %*
Without PhBA	100	121
With 0.5% PhBA	107	101

* Ratio to the original case thickness

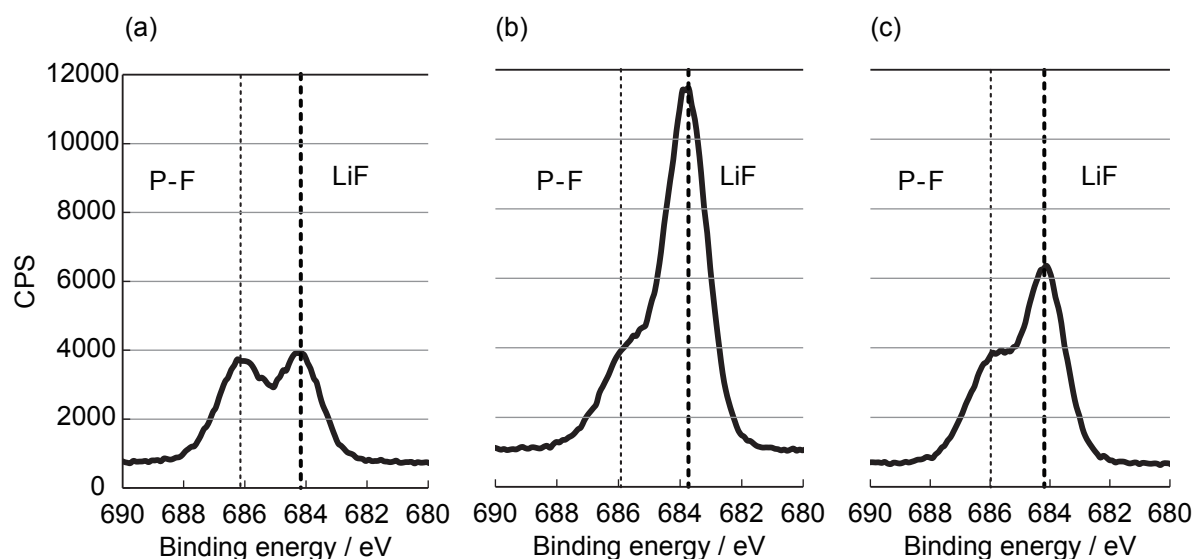


Fig. 5 XPS profiles of graphite negative electrode after capacity check test with (a) EC:EMC(30:70)–based electrolyte, (b) FEC:EMC(30:70 in vol.%)–based electrolyte including without PhBA and (c) with PhBA.

いても P-F 化合物由来のピークと LiF 由来のピークとが確認された。環状カーボネートを EC から FEC に変更した際に、最も相対ピーク強度比が増加する化合物として LiF が挙げられる。そのため、LiF は FEC の還元分解生成物の一つであると考えられる。この LiF の相対ピーク強度比を PhBA 添加の有無で比較すると、PhBA を添加した電解液では、大幅に減少している。これらの結果より、FEC の還元分解を PhBA が効果的に抑制したものと推測される。

Fig. 6 に BA もしくは PhBA を FEC:EMC 系電解液に添加した際の 45°C での充放電サイクル寿命試験結果を示す。FEC:EMC を溶媒としてもちいた電解液に BA を添加しても未添加の電解液と同等の充放電サイクル性能である。これは、3.2 節で述べたように、BA の還元分解電位は FEC よりも卑な電位であり、FEC の分解を抑制できなかったためと考えられる。一方で、FEC:EMC を溶媒としてもちいた電解液に PhBA を添加することで、充放電サイクル性能が改善することがわかる。これは、PhBA による SEI が充放電サイクル中の FEC の還元分解を抑制したためであると推測される。

4 おわりに

充電上限電圧を 4.35 V とした際の充放電サイクル寿命性能の改善のために、各種フッ素化溶媒を検討した結果、FEC と EMC の混合溶媒をもちいた際に、高率放電性能を低下させることなく、充放電サイクル寿命性能の改善が可能であった。FEC を溶媒としてもちいた際の課題である、還元分解に起因するガス発生を抑制するため、PhBA を添加することで、電池厚さの増加抑制、初期容量および充放電サイクル寿命性能の改善が可能となった。

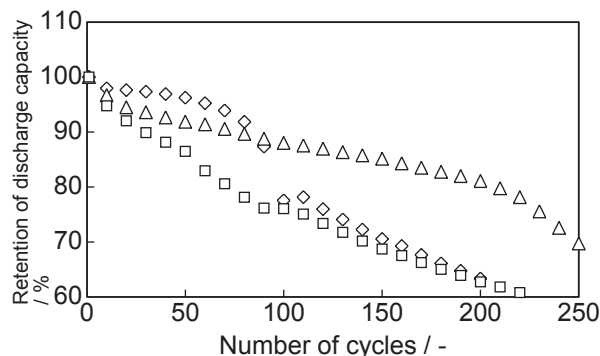


Fig. 6 Charge/discharge cycle life performances for the test cells with FEC:EMC(30:70 in vol.%)–based electrolyte including (◇) without additive, (△) with PhBA and (□) with BA at 45°C. Charge condition: 1 CmA to 4.35 V for 3 hours in total; discharge condition: 1 CmA to 2.75 V.

文献

1. L. Hu, Z. Zhang, and K. Amine, *Electrochem. Commun.*, **35**, 76 (2013).
2. L. Hu, Z. Xue, K. Amine, and Z. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1777 (2014).
3. L. Xue, K. Ueno, S. Lee, and C. Angell, *J. Power Sources*, **262**, 123 (2014).
4. L. Yang, T. Markmaitree, and L. Lucht, *J. Power Sources*, **196**, 2251 (2011).
5. A. Cresce and K. Xu, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A337 (2011).
6. X. Zuo, C. Fan, J. Liu, X. Xiao, J. Wu, and J. Nan, *J. Power Sources*, **229**, 308 (2013).