

加圧電解法によりリチウムプレドープしたSi負極の開発とそれを用いた

LiFePO₄正極/Silicon負極電池の電気化学特性

(山形大学¹, ORLIB株式会社²) ○森下 正典¹, 畠中 結衣¹, 山野 晃裕¹, 杉山 毅¹, 戸神 猛², 佐藤 正春²

1. 緒言

リチウムイオン電池は、小型モバイルから大型機器の電源として広く普及してきた。最近では農薬散布や測量などで活用されるドローンの電源としても使用されている。ドローンは浮上するときや前後左右に移動する場合などモーターに負荷がかかると大電流が要求されるため飛行時間は短くなる。そのため飛行時間の延長が強く望まれており、そのような要望に応えるべく高容量かつ高出力を兼ね備えた電池の開発が進められている。現在、黒鉛より高容量の負極材料として、リチウムと合金化するシリコンが注目されている。シリコン負極は高容量であるがために活物質層を薄くできることから、電池を高出力化することができる¹⁾。しかしながら、シリコン負極は黒鉛負極よりも初期不可逆容量が大きく、黒鉛負極と同様に電池を設計すると顕著な高容量化が見込めない。そのため不可逆量をキャンセリングすることが重要であり、様々なリチウムプレドープ法が報告されている^{2, 3)}。本研究では加圧電解法を用いてシリコン負極へリチウムプレドープし、高い初期充放電効率をもつシリコン負極を開発した³⁾。さらにその負極を用いてLiFePO₄正極/シリコン負極電池を試作し、電池性能について検討したので報告する。

2. 実験方法

シリコン粉末(Silgrain® e-Si 409)、導電剤(アセチレンブラック)および結着剤(ポリアクリル酸)とを75:13:12 wt%の比率で混合し、シリコン負極用スラリーを作製した。得られたスラリーを厚み約10μmの銅箔に塗布・乾燥し、評価用のシリコン負極板を得た。この電極とLi金属箔とをセパレーターを介して対向させた後、セパレーターに電解液を含浸させた。その後、電極/セパレーター/Li金属の積層体を加圧しながら定電流(125mA/g)で電解プレドープを行った。ドープ量は電気量で制御し、シリコンの理論容量(ここでは2500mAh/gとした)に対して50%までプレドープを行った。これらシリコン負極板とLiFePO₄正極板とを用いてコインセルを作製し、電池性能を評価した。また比較例としてプレドープを行っていないシリコン負極板でもセルを作製した。

3. 結果と考察

Fig. 1にLiFePO₄正極/シリコン負極のコインセルについて、初期充放電特性を示す。プレドープを行ったシリコン負極を使用したセルについて、放電容量は約150mAh/gとLiFePO₄正極の理論容量に近い数値を示した。一方、未ドープのシリコン負極を使用したセルでは放電容量が125mAh/gとなり、前者と比較すると16%程度容量が低下した。初期充放電効率を求めると前者で99.1%、後者で85.5%となった。また未ドープのシリコン負極/Li金属のハーフセルで初期効率を求めると85%であり、およそ後者セルの初期効率と一致する。後者で容量および効率が低下した原因はシリコン負極の不可逆容量に起因していると考えられる。Fig. 2に各セルのサイクル特性を示す。前者は初期放電容量に対する450サイクル目の容量維持率が99.2%となり、シリコン負極を使用しているにもかかわらず安定したサイクル特性を示した。一方、後者はサイクルとともに容量が減少し、400サイクル以降は初期容量の5%まで容量が低下した。当日はシリコン負極へのプレドープ量と電池性能との相関性についても報告する。

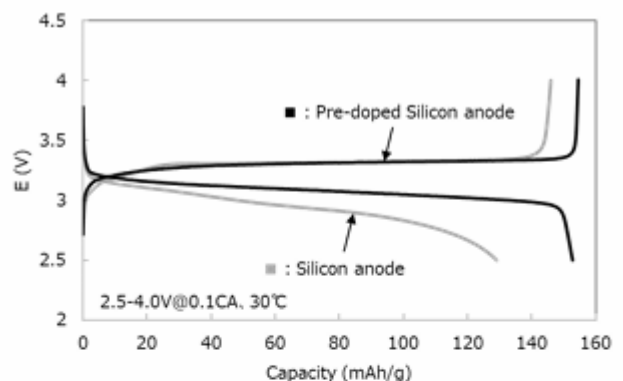


Fig.1 Initial charge-discharge curves for the LiFePO₄ cathode/Silicon anode cells.

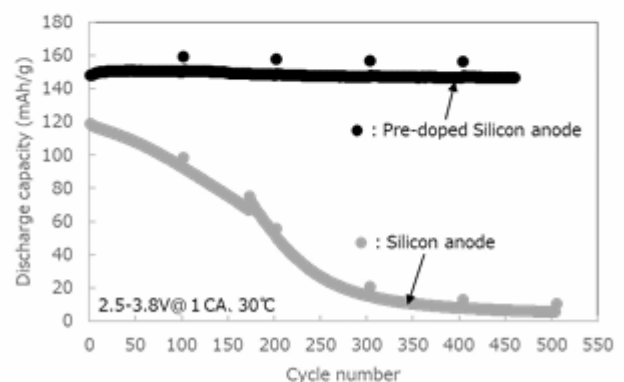


Fig.2 Cycle performances for the LiFePO₄ cathode/Silicon anode cells.

参考文献

- 1) 森下正典, 山野晃裕, 綿田正治, 佐藤淳, 仙石文衣理, 吉澤啓典, 長谷川貴一, 佐藤利昭, 第63回電池討論会要旨集, 2A12 (2022).
- 2) M. Fukunishi, S. Ishii, Y. Himata, A. Kondo, F. Ozawa, and M. Saito, J. Electrochem. Soc., 169, 060534 (2022).
- 3) Y. Wang, M. Satoh, M. Arao, M. Matsumoto, H. Imai, and H. Nishihara, Scientific Reports, 10, 3208 (2020).

Development of lithium pre-doped silicon anode by electrochemical method under pressurizing and electrochemical properties of LiFePO₄ cathode/ lithium pre-doped Silicon anode cells

Masanori Morishita¹, Yui Hatanaka¹, Akihiro Yamano¹, Tsuyoshi Sugiyama¹, Takeshi Togami², and Masaharu Satoh²
¹ Yamagata university, 4-3-16 Jonan, Yonezawa, Yamagata, 992-8510, Japan

² ORLIB Limited, Yokohama Hardtech Hub, 12 Nishikicho, Naka-ku, Yokohama, Kanagawa 231-8751, Japan

E-mail: morishita@yz.yamagata-u.ac.jp

The lithium pre-doping for the silicon anode was carried out by the electrochemical method under the pressurizing. Comparison to the LiFePO₄ cathode/Silicon anode cell, the cell using the lithium pre-doped silicon anode showed the high initial charge-discharge efficiency over about 99%. The cycling stability for the cell was improved by using the pre-doped silicon anode. The capacity retention ratio after 450 cycles at the 1CA/1CA was about 5% for the cell using the silicon anode, whereas that increased up to 99.2% for the cell using the pre-doped silicon one.

1. Introduction

Lithium-ion batteries (LIBs) have become widely used as power sources for a broad range of applications from small mobile devices to large-scale equipment. Recently, they have also been adopted as power sources for drones used in pesticide spraying and surveying. Drones require high current during take-off and directional movements, which shortens their flight time. Therefore, there is strong demand for longer flight duration, prompting the development of batteries with both high capacity and high output.

Among negative electrode materials, silicon has attracted attention due to its higher capacity compared to graphite by forming an alloy with lithium. The high capacity of silicon allows for a thinner active material layer, which in turn enables high output performance of the battery¹. However, silicon anodes exhibit larger initial irreversible capacity than graphite anodes, and designing batteries in the same way as those with graphite does not fully realize the high capacity potential. Therefore, canceling out this irreversible capacity is crucial, and various lithium pre-doping methods have been reported^{2,3}.

In this study, we developed a high-efficiency silicon anode using an electrochemical pre-doping method under pressurization³. Furthermore, we fabricated LiFePO₄ cathode/silicon anode cells using the pre-doped anodes and evaluated their battery performance.

2. Experimental Method Silicon powder (Silgrain® e-Si 409), conductive agent (acetylene black), and binder (polyacrylic acid) were mixed in a weight ratio of 75:13:12 to prepare a slurry for the silicon anode. The slurry was coated and dried on a copper foil with a thickness of approximately 10 μm to obtain the silicon anode sheet. This electrode and lithium metal foil were assembled with a separator in between, followed by impregnation of electrolyte into the separator. The layered assembly of electrode/separator/Li metal was then pressurized while performing constant current electrochemical pre-doping at 125 mA/g. The doping amount was controlled by electric charge and set to 50% of the theoretical capacity of silicon (assumed to be 2500 mAh/g). Coin cells were fabricated using these pre-doped silicon anodes and LiFePO_4 cathodes. For comparison, cells with non-doped silicon anodes were also prepared.

3. Results and Discussion Figure 1 shows the initial charge-discharge characteristics of LiFePO_4 cathode/silicon anode coin cells. The cell using the pre-doped silicon anode exhibited a discharge capacity of approximately 150 mAh/g, which is close to the theoretical capacity of LiFePO_4 . In contrast, the cell with non-doped silicon anode showed a discharge capacity of 125 mAh/g, about 16% lower than the former. The initial charge-discharge efficiency was 99.1% for the pre-doped cell and 85.5% for the non-doped one. In the half-cell configuration with the non-doped silicon anode and Li metal, the initial efficiency was 85%, consistent with the full-cell result. The lower capacity and efficiency of the non-doped cell are attributed to the irreversible capacity of the silicon anode. Figure 2 shows the cycling performance of the cells. The pre-doped cell retained 99.2% of its initial capacity after 450 cycles, demonstrating excellent cycling stability despite using a silicon anode. On the other hand, the non-doped cell showed continuous capacity fading, decreasing to 5% of its initial capacity after 400 cycles. In the presentation, we will also report on the correlation between pre-doping level and cell performance.

References M. Morishita, A. Yamano, M. Watada, A. Sato, F. Sengeshi, H. Yoshizawa, K. Hasegawa, T. Sato, Abstracts of the 63rd Battery Symposium in Japan, 2A12 (2022). M. Fukunishi, S. Ishii, Y. Himata, A. Kondo, F. Ozawa, and M. Saito, J. Electrochem. Soc., 169, 060534 (2022). Y. Wang, M. Satoh, M. Arao, M. Matsumoto, H. Imai, and H. Nishihara, Scientific Reports, 10, 3208 (2020).

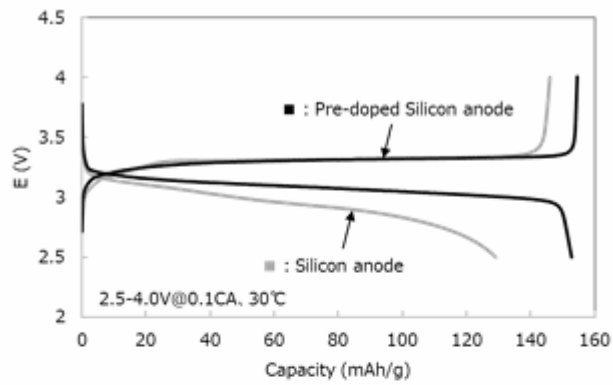


Fig.1 Initial charge-discharge curves for the LiFePO_4 cathode/Silicon anode cells.

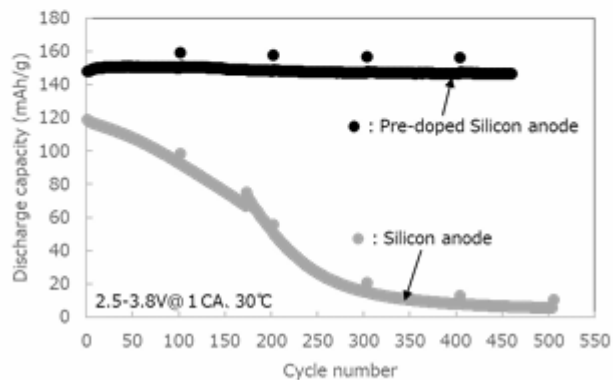


Fig.2 Cycle performances for the LiFePO_4 cathode/Silicon anode cells.