

二次電池の高容量化を可能とする加圧電解プレドープ技術の開発に成功

東京大学大学院理学系研究科西原研究室では、二次電池を組み立てる前に負極とリチウムを反応させる実用的な方法（プレドープ）を種々検討し、負極の電気化学的プレドープを加圧下で行うことにより、大電流で高濃度までプレドープすることができることを見出しました。これにより、不可逆容量を実用的な処理速度で削減することができました。

今回の技術は特にシリコンを含む高容量負極に有効です。シリコンは理論容量が現状の負極の10倍以上で資源量も豊富なため、以前から注目されていました。しかし、不可逆容量が大きく充放電の繰り返しに伴う容量低下も大きいため利用は広がっていませんでした。このシリコン含有負極に今回の加圧電解プレドープを適用すると、組み立てた二次電池の容量は20%増加しました。また、充放電に伴う容量低下も抑えられることが確認できました。

図1に電気化学的にプレドープしたシリコン負極とリチウムイオン電池の一般的な正極材（LiNMC）からなる二次電池の充放電時の容量と電圧の関係をプレドープしないシリコン負極を使ったものと比較して示します。プレドープしたシリコンを負極とする二次電池の容量は150 Ah/kgとなり活物質の設計値（158 Ah/kg）に近い値となりましたが、プレドープしないものでは125 Ah/kgとなり、容量の20%が失われています。また、充放電サイクルに伴って容量も5サイクル目までに15 Ah/kg低下しています。これらの結果から、加圧電解プレドープによって、二次電池の高容量化と長寿命化が達成できることが示されました。

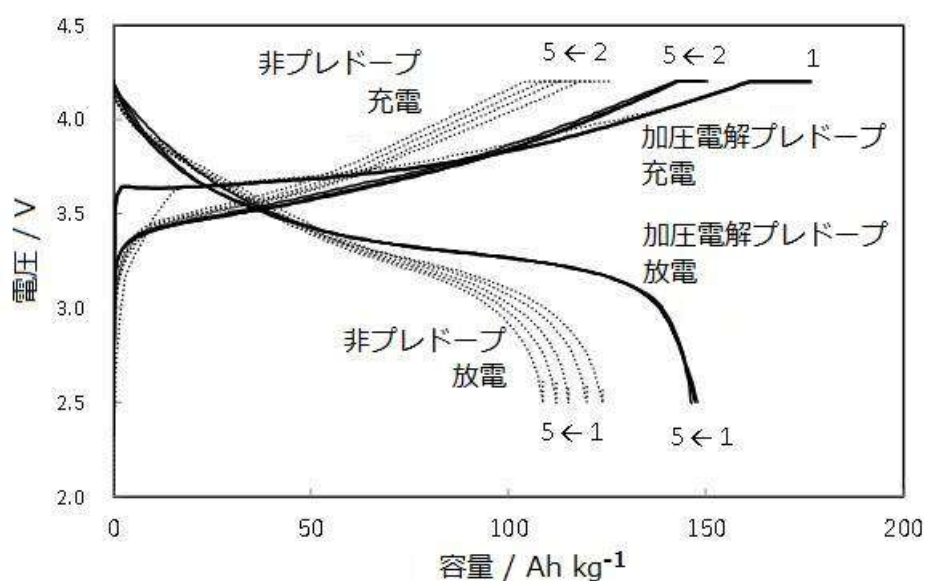


図1：シリコン負極とLiNMC正極を使った二次電池の充放電曲線。

図中の数字は充放電サイクルの回数。

実線：加圧電解プレドープしたシリコン負極

破線：プレドープしないシリコン負極

図2には電気化学的にプレドープしたシリコン負極の透過型顕微鏡写真を示します。シリコン粒子の表面には電気化学的プレドープによってSEI層が形成されます。加圧下でプレドープしたものでは島状の Li_2CO_3 を含むSEIが形成されており、電解液や添加材が反応したものと考えられるのに対し、非加圧下でプレドープしたものには Li_2O が主に含まれていました。これは加圧によって高品質のSEIが形成されることを示していると考えられます。また、超高速MAS固体核磁気共鳴測定(7Li MAS NMR、注5)、およびX線回折測定(XRD、注6)では加圧電解プレドープした電極で安定な $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ が生成することが認められました。これはシリコンへのリチウムのドーピングが偏在していることを示しています。これらにより充放電サイクルを繰り返しても劣化しにくい電極が得られると考えられます。

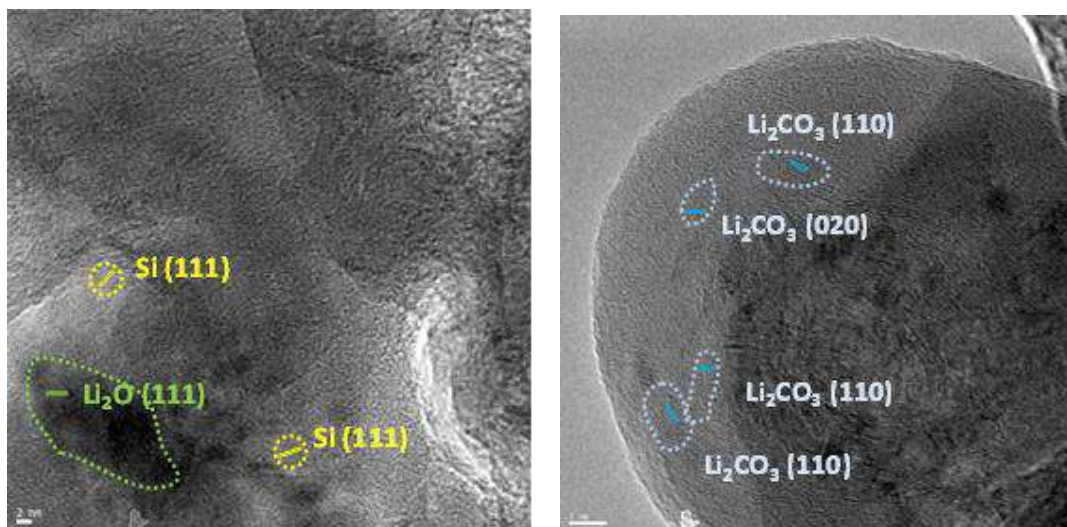


図2：プレドープしたシリコン負極の透過型顕微鏡写真。

左：加圧電解プレドープ

右：非加圧電解プレドープ

論文情報

タイトル High-energy, Long-cycle-life Secondary Battery with Electrochemically Pre-doped Silicon Anode

雑誌 **Scientific Reports**

DOI 番号 10.1038/s41598-020-59913-4

日文发布全文 <https://www.s.u-tokyo.ac.jp/ja/press/2020/6709/>

文: JST 客观日本编辑部编译