

SiO 負極を備える 400 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 400 Wh kg⁻¹ Class High Energy Density Lithium Ion Batteries with SiO Negative Electrode

村 松 弘 将* 市 川 慎之介* 青 木 卓** 佐々木 丈*

Hiromasa Muramatsu Shinnosuke Ichikawa Takashi Aoki Takeshi Sasaki

Abstract

For electric aircraft applications, high gravimetric energy density Lithium Ion batteries are required. Li metal battery is a promising candidate for this application, but, has drawbacks of low life performance and large volume change due to the formation of dendritic lithium metal. To solve these problems, we selected SiO negative electrode cell. This cell, however, has a technical issue of cell swelling due to the gas generation from the electrolyte. By optimizing electrolyte compositions, we have succeeded to develop 400 Wh kg⁻¹ SiO negative electrode cell with long cycle life of 86% energy retention after 300 cycles and negligible cell swelling.

Key words : Lithium Ion battery, SiO, high energy density, 400 Wh kg⁻¹

1 緒言

近年、電気自動車および電動航空機への適用に向けてリチウムイオン電池のさらなる高エネルギー密度化が求められている。とくに電動航空機用途では軽量であることが求められるため、高い質量エネルギー密度が要求される。このニーズに対して、当社は SiO 負極を用いた高エネルギー密度の電池開発を精力的に進めている。2022 年 6 月に、初期エネルギー密度 322 Wh kg⁻¹ を有する SiO 負極電池について報告した¹⁾。その後、さらに改良を重ねることで、400 Wh kg⁻¹ の高エネルギー密度を実証するにいたった。本報は、同

じく高エネルギー密度を有する Li 金属負極電池との電池性能の比較をおこなうとともに、SiO 負極電池の充放電サイクル寿命性能を改善した結果についても紹介する。

2 実験方法

2.1 電池の製作

種々の改善処方を用いることにより、SiO 負極電池の質量エネルギー密度が 400 Wh kg⁻¹ となるように電池を設計した。SiO 負極は、SiO 活物質、炭素系材料、およびバインダーを溶媒中において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。Li 金属負極は銅箔集電体上に圧着した Li 金属箔を所定の寸法に裁断することによって製作した。正極

* 研究開発センター 次世代電池開発部

** 研究開発センター 分析技術部

は、 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 活物質、炭素系導電剤、およびバインダーを溶媒中において混合したペーストを、アルミニウム箔上に塗布・乾燥することによって製作した。また、フルオロエチレンカーボネート (FEC) を含む溶媒に LiPF_6 電解質を溶解した電解液 (標準電解液) を調製した。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 1-6 のパウチセルを製作した。

2.2 充放電試験

電池は、まず以下の条件にて容量確認試験をおこなった。

充電：25℃, 0.2 CA にて定電流充電し, 4.55 V, 4.6 V または 4.7 V に到達後, 定電圧にて電流値が 0.05 CA となるまで保持。

放電：25℃, 0.1 CA にて 2.0 V または 2.5 V まで定電流放電。

つぎに、以下の条件にて充放電サイクル寿命試験をおこなった。

充電：25℃, 0.2 CA にて定電流充電し, 4.55 V, 4.6 V または 4.7 V に到達後, 定電圧にて電流値が 0.05 CA となるまで保持。

放電：25℃, 0.2 CA, 0.33 CA または 0.5 CA にて 2.0 V または 2.5 V まで定電流放電。

また、50 サイクル経過ごとに、上記容量確認試験をおこなった。

2.3 電池の体積測定

2.2 節に記載の容量確認試験を終えた後に、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。

2.4 充放電サイクル中の電池の厚さ測定

2.2 節の充放電サイクル寿命試験の際に、充放電中の電池の厚さを測定した。電池をばね式圧迫治具に設置し、変位計によって治具の高さを測定することによって、0.3 MPa の荷重をかけて電池を充放電させた際の電池の厚さ変化を測定した。なお、厚さ変化を測定する電池の正極は共通のものを用いた。

Table 1 Cell designs of SiO / NCM and Li / NCM cells.

Cell No.	Negative electrode	Electrolyte	Capacity Ah
1	Li metal	Conventional electrolyte	2.5
2	SiO	Conventional electrolyte	2.5
3	Li metal	Conventional electrolyte	0.07
4	SiO	Conventional electrolyte	0.07
5	SiO	Improved electrolyte 1	5.0
6	SiO	Improved electrolyte 2	5.0

2.5 電池の解体調査

2.2 節の充放電サイクル寿命試験が終了した放電状態の電池を解体し、電解液の枯渇の有無を確認した。Li 金属負極電池については、取り出した負極板を洗浄し、断面の SEM 観察を実施した。

3 結果と考察

3.1 SiO 負極電池と Li 金属負極電池との寿命性能の比較

2.5 Ah 級の Li 金属負極電池 Cell 1 と SiO 負極電池 Cell 2 との充放電サイクル寿命性能を比較した。SiO 負極電池 Cell 2 は、2022 年 6 月に報告した高エネルギー密度 SiO 負極電池に対して種々の改善処方を適用することにより、以前に報告した 322 Wh kg^{-1} から 398 Wh kg^{-1} への高エネルギー密度化を実現した¹。Fig. 1 に、充放電サイクル寿命試験における質量エネルギー密度の推移を示す。SiO 負極電池 Cell 2 は著しい放電容量の低下はなく、250 サイクル後に 87% の放電容量維持率を示した。一方で、Li 金属電池 Cell 1 は 150 サイクル付近から放電容量が著しく低下した。

この Li 金属電池の劣化要因を明らかにするために、150 サイクル後の電池を解体した。解体して取り出した Li 金属負極の断面 SEM 像を Fig. 2 に示す。Fig. 2 (a) から、50 μm 程度の厚さの Li 金属の上部に、

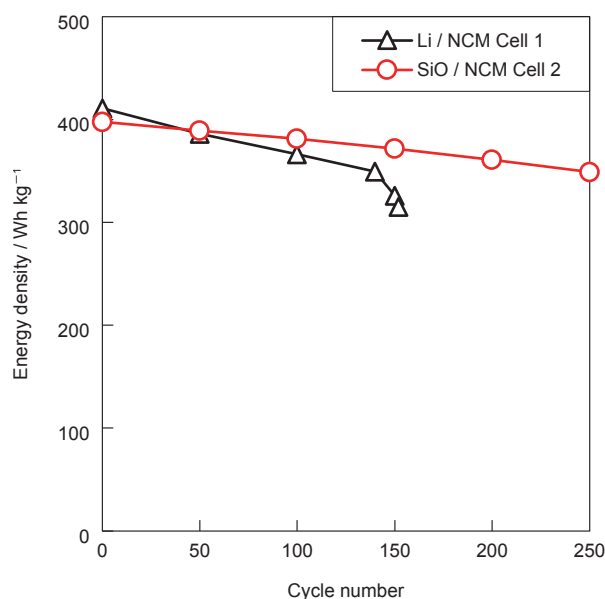


Fig. 1 Changes in energy density of Li / NCM and SiO / NCM cells during charge and discharge cycles at 25 °C. Charge and discharge voltage ranges of Li / NCM and SiO / NCM cells are 2.0 – 4.6 V and 2.5 – 4.6 V, respectively.

150 μm 程度の厚さの堆積物が確認された。また、Fig.2 (b) から、堆積物を拡大して観察すると、この堆積物がデンドライト状であることがわかった。また、解体時に Li 金属電池内の電解液が枯渇していることを確認した。Li デンドライトの成長メカニズムについては、すでに報告がされている²。この報告をもとに、これらの現象の発生メカニズムは、つぎのように考えられる。充放電を開始する前の Li 金属の表面は平滑であり、その上に形成される SEI 被膜も均質である。しかしながら、充電時に電流が特定部分に集中し、Li 金属が不均一に析出した場合、局所的に Li デンドライトが成長し、Li 金属の表面形状が大きく変化するため、その変化に追従できずに SEI 被膜に亀裂が生じる。この亀裂部分に、電解液の還元分解をともなって新たに SEI 被膜が生成する。この Li デンドライト成長、SEI 被膜における亀裂発生、電解液の分解をともなう新たな SEI 被膜の生成が、充放電サイクル中に繰り返されることで、Fig. 2 に示すような Li デンドライト層の形成および電解液の枯渇にいたるものと考えられる。

150 サイクル後に電解液が枯渇した Li 金属負極電

池は、電解液が枯渇した部分の Li イオンの通り道が遮断され、一部の正極、負極活物質が充放電に関与することができなくなるため、充放電サイクル試験時の放電容量が著しく低下するものと考えられる。一方で、充放電サイクル後の SiO 負極電池の解体調査では、電解液が枯渇していないことを確認した。これは、SiO 負極においても、SiO 活物質粒子の膨張・収縮により、SEI 被膜の亀裂発生や新たな SEI 被膜の生成が起こり得るが、上記 Li デンドライト成長の場合と比較して、活物質の表面形状の変化が小さいためと考えられる。したがって、SiO 負極電池は 250 サイクル目においても大きく容量低下することなく、良好なサイクル寿命性能を示したものと考えられる。

3.2 SiO 負極電池と Li 金属負極電池との充放電サイクル寿命試験時の厚さ変化の比較

70 mAh 級の Li 金属負極電池 Cell 3 と SiO 負極電池 Cell 4 との充放電サイクル寿命試験時の電池厚さの変化を比較した。これらの電池を 2 サイクル充放電させた際の電池電圧の変化と電池厚さの変化とを Fig. 3 に示す。どちらの電池も、充電時に電池厚さが

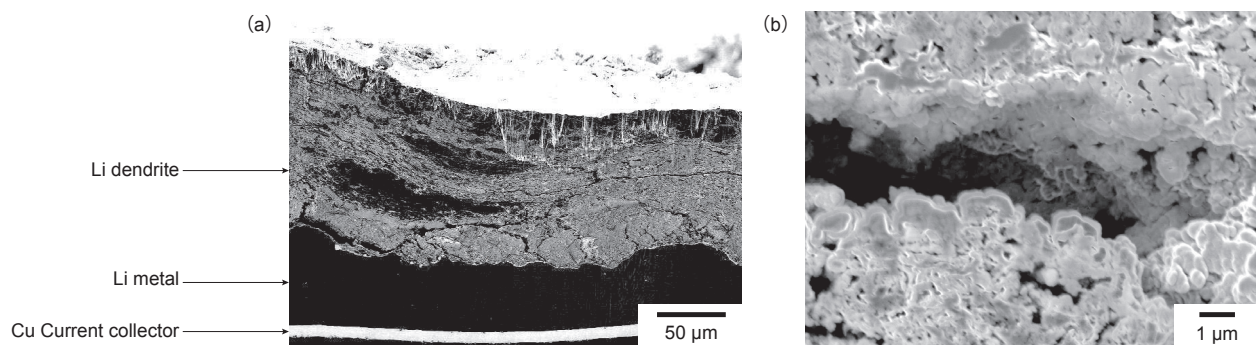


Fig. 2 Cross-section SEM images of (a) negative electrode and (b) enlarged view of Li dendrite in Li / NCM cell after 150 times charge and discharge cycles at 25 °C.

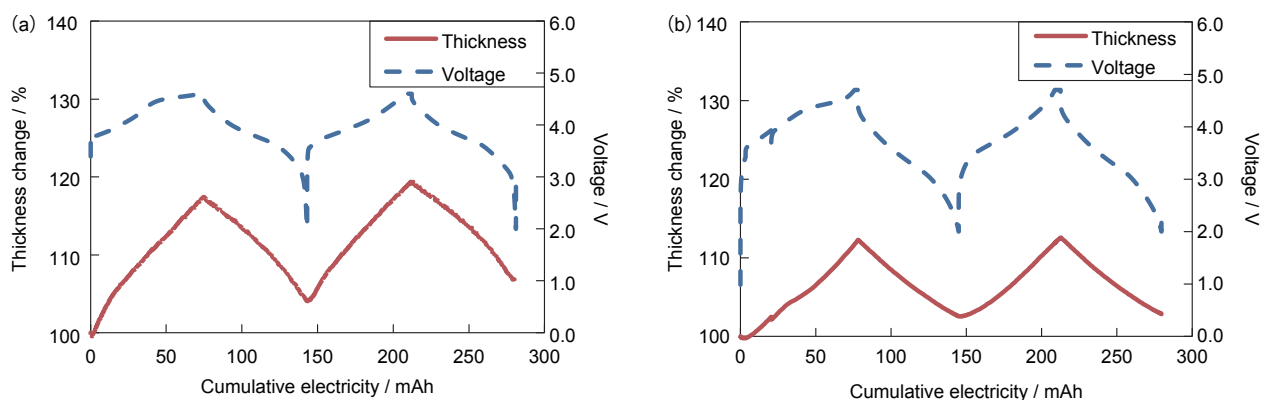


Fig. 3 Changes in the cell thickness and voltage of (a) Li / NCM and (b) SiO / NCM cells during first and second charge and discharge cycles at 25 °C.

増加し、放電時に電池厚さが減少した。また、厚さ変化を測定する電池の正極は共通のものを用いたため、Li 金属負極電池 Cell 3 と SiO 負極電池 Cell 4 との電池厚さの変化の違いは負極の厚さ変化の違いをあらわしている。Cell 3 においては、充電時に正極から放出した Li イオンが負極上で還元され析出することによって、負極の Li 金属層が厚くなり、放電時に負極の Li 金属が酸化され Li イオンとして溶出することによって、Li 金属層が薄くなる。Cell 4 においては、充電時に Li イオンが SiO 負極の Si と合金化反応することで活物質粒子が膨張することによって SiO 負極合剤層が厚くなり、放電時に Li イオンが脱合金化反応することで活物質粒子が収縮することによって、SiO 負極合剤層が薄くなる。また、電池厚さの変化率は Li 金属負極電池よりも SiO 負極電池の方が小さいことから、SiO 負極は Li 金属負極よりも体積膨張の程度がやや小さいことがわかった。

これらの電池をさらに充放電サイクルさせた際の放電容量の推移を Fig. 4 に示す。また、充放電サイクル時の累積の電気量に対する電池厚さの変化を Fig. 5 に示す。Li 金属負極電池は、充放電サイクルにともない電池厚さが増加し続けた。これは、3.1 節で述べたように、Li デンドライト層が形成および成長することを支持する結果であると考えられる。一方で、SiO 負極電池は充放電にともない電池厚さが増減するもの、充放電サイクルにともなって大きく増加することはない。SiO 負極活物質の膨張・収縮が大きく、新たな SEI 被膜が少しずつ生成することがあっても、Li デンドライト層が成長するレベルのドラスティックな変化ではないため、充放電サイクル後においても、セル厚さ、すなわち負極板の厚さは概ね維持されるものと考えられる。

3.3 SiO 負極電池のガス発生抑制の検討

3.1 節で、SiO 負極電池が良好な充放電サイクル寿命性能を示すことを述べたが、一方で、ガス発生によって電池体積が膨張するという問題が抽出された。そこで、3.1 節で述べた Cell 2 に対して、ガス発生抑制のための改良電解液を適用した Cell 5 および 6 を製作した。また、Cell 5 および 6 のさらなる長寿命化のために、充電電圧を 4.6 V から 4.55 V に変更し、NCM 正極および SiO 負極の利用度を低減することとした。充電電圧の変更により初期エネルギー密度が低下するため、セル全体質量における電極群の質量割合を増加するようにセルの構造設計を見直すことでエネルギー密度を増加させた。Fig. 6 に、定格容量を大き

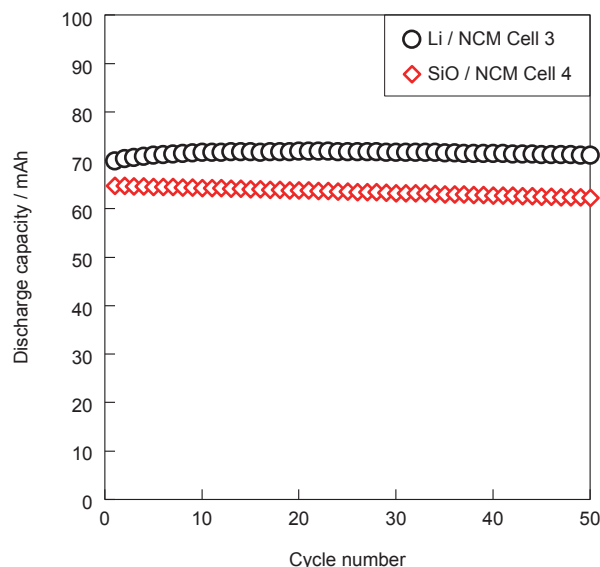


Fig. 4 Changes in discharge capacity of Li / NCM (Cell 3) and SiO / NCM (Cell 4) cells during charge and discharge cycles at 25 °C.

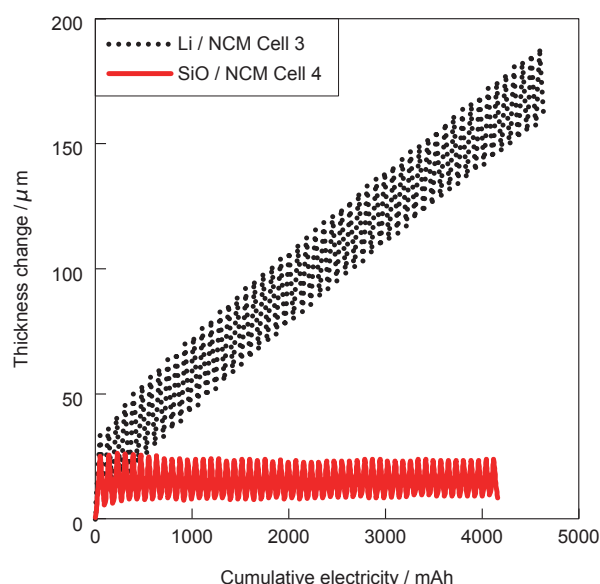


Fig. 5 Changes in the cell thickness of Li / NCM (Cell 3) and SiO / NCM (Cell 4) cells during 50 cycles at 25 °C.

くした 5 Ah 級 SiO 負極電池 Cell 6 の外観写真を示す。Cell 5, 6 はいずれも、初期質量エネルギー密度 400 Wh kg^{-1} を発現することを確認した。

つぎに、SiO 負極電池 Cell 2, 5, 6 の充放電サイクル寿命試験をおこなった。Fig. 7 に、これらの SiO 負極電池の充放電サイクル寿命試験における質量エネルギー密度および電池体積膨張率の推移を示す。Cell 5 および Cell 6 は、Cell 2 よりも充放電サイクル寿命試験時の質量エネルギー密度の維持率が向上した。これは、充電電圧の低減により正極および負極の劣化が抑



Fig. 6 Photograph of SiO / NCM cell.

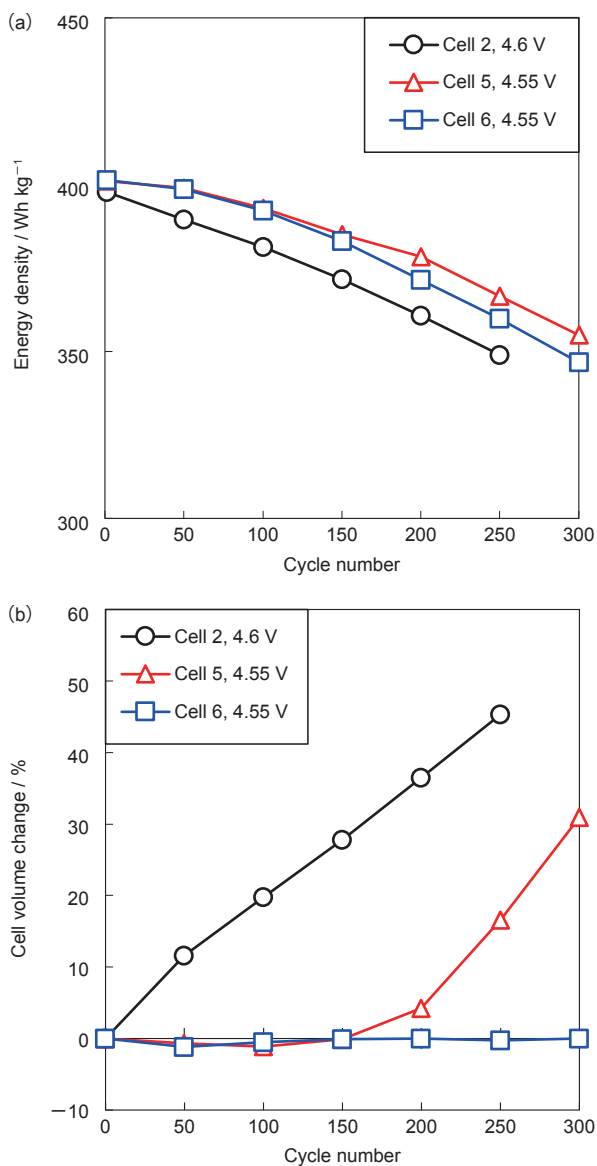
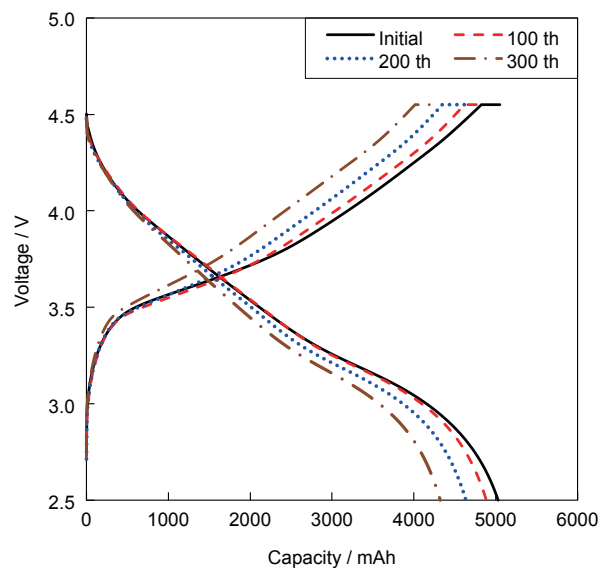


Fig. 7 Changes in (a) energy density and (b) cell volume change of SiO / NCM cells with various electrolytes at 25°C. Charge voltages are 4.55 V (Cell 5 and Cell 6) and 4.6 V (Cell 2).

制されたためと考えられる。また、Cell 5 および Cell 6 は、Cell 2 よりも充放電サイクル寿命試験時の電池体積膨張率が小さくなった。これは、電解液を改良したことにより、充放電時の電解液分解によるガス発生が抑制されたためと考えられる。また、Fig. 8 に、容量確認試験における SiO 負極電池 Cell 6 の充放電曲線を示すが、放電電圧に大きな変化がないことを確認した。これらの結果から、種々の改善処方を適用した SiO 負極電池 Cell 6 において、初期 400 Wh kg⁻¹ の高エネルギー密度、300 サイクル後 86% のエネルギー維持率および 300 サイクル後の電池体積膨張の抑制を同時に満足する電池性能が得られた。

4 結言

SiO 負極電池は、充放電時の電池厚さの増減の程度が Li 金属負極の場合よりも小さく、充放電サイクルにともなうセル厚さの継続的な増加がほとんどないことを確認した。また、SiO 負極電池に対して種々の改善処方を適用することにより、400 Wh kg⁻¹ の高エネルギー密度を実証した。加えて、充放電サイクル後においても高いエネルギー密度が維持され、300 サイクル後のエネルギー維持率 86% を達成するとともに、電解液分解に起因するガス発生がほとんどないことを確認した。

Fig. 8 Charge and discharge curves of SiO / NCM cell with the initial energy density of 400 Wh kg⁻¹ (Cell 6) during charge and discharge cycles at 25°C.

文献

1. 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, *GS Yuasa Technical Report*, **19**, 1(2022).
2. Tai Thai Vu, Gwang Hyeon Eom, Junwon Lee, Min-Sik Park and Janghyuk Moon, *Journal of Power Sources*, **496** (2021) 229791.