

令和 4 年 5 月 19 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02609

研究課題名（和文）大容量蓄電池の実現を目指した電極界面構造の人工操作とイオン伝導特性の最適化

研究課題名（英文）Control of interface structure and optimization of ionic conductivity for lithium ion batteries with high capacities

研究代表者

春田 正和（Haruta, Masakazu）

近畿大学・産業理工学部・准教授

研究者番号：90580605

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,600,000円

研究成果の概要（和文）：次世代のリチウムイオン電池用負極として大容量シリコン系材料の実用化を目指した。シリコン系負極の実用化においては、電池の劣化要因である電解液分解を抑制することが重要である。本研究では、フッ化リチウム(LiF)が電解液分解を抑制する重要な被膜成分であることを示した。フッ素系ポリマーであるNafionを添加したシリコン合材電極を作製することにより、初回充電時に電極表面にLiFを多く含んだ表面被膜が形成され、それ以降の充放電サイクルにおいて電解液分解を抑制すること明らかにした。さらに、シリコン系負極は全固体電池に適用させることも可能であり、優れた寿命特性を有することを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の化石燃料に依存した社会から脱却し、脱炭素社会の実現に向けたエネルギーシフトの機運が世界的に高まっている。脱炭素社会の実現に向けた電気自動車の普及化や太陽光や風力などの自然エネルギーの有効利用において、高性能な蓄電池が必要不可欠である。リチウムイオン電池の更なる大容量化を目指して、従来の黒鉛負極の約10倍の蓄電容量を有するシリコン系材料の実用化を目指した。本研究では、シリコン負極表面に人工的な被膜を形成することにより寿命特性を改善できることを示すとともに、特性改善に有効な被膜成分を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Silicon negative electrodes with high capacities have been developed for next-generation lithium-ion batteries. For practical use of the silicon negative electrodes, suppression of a reductive decomposition of an electrolyte is necessary to achieve a long cycle life. Silicon composite electrodes with Nafion (perfluorinated ionomers) coating demonstrated improved cycle performance. X-ray photoelectron spectroscopy analyses of the Nafion-coated electrodes revealed that Nafion decomposed reductively to form a LiF-rich surface film at the first charging and effectively suppressed the decomposition of the electrolyte. Moreover, the silicon negative electrode was applied to an all-solid-state battery with a garnet-type oxide as a solid electrolyte and showed superior capacity retention.

研究分野：エネルギー材料

キーワード：リチウムイオン電池 蓄電池 シリコン負極

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

電気自動車の車載電池、自然エネルギーと組み合わせた定置用蓄電池のニーズが高まっており、省エネルギー・環境調和型社会の実現ためには大容量の二次電池が必要不可欠である。次世代リチウムイオン電池用の負極材料として着目されているのが、従来の黒鉛負極の約 10 倍の理論容量( $\sim 3600 \text{ mAh g}^{-1}$ )を有するシリコン(Si)である。Si 負極の実用化における課題として、以下の二つが挙げられる。

- 充放電に伴う体積変化による Si 粒子の割れ
- Si 表面での継続的な電解液の分解

Si 負極は大きな蓄電容量に起因して充放電時に大きな体積変化が生じることにより、Si 粒子が割れ、微粉化により容量が急激に低下する。この問題に対して申請者らは鱗片状 Si 粒子を開発し、長寿命動作を実証した[1]。このように Si 粒子の割れに対しては活物質のナノサイズ化により解決できる。一方、負極表面での電解液分解に関しては、様々な対応策が検討されているものの解決には至っておらず、Si 負極実用化のハードルとなっている。

負極表面では電解液が還元分解され、その分解生成物が堆積することにより表面被膜が形成される。この表面被膜は更なる電解液分解を防ぐ不動態被膜として働き、リチウムイオン電池の動作において必要不可欠である。一方で、過剰な電解液の分解は電池内部のリチウムイオンを消費し、電池寿命を縮めてしまう。特に Si 負極では安定な被膜が形成し難く、継続的に電解液が分解され、その分解生成物が電極上に分厚く堆積し特性劣化を招く。

表面被膜はリチウムイオン電池動作の要であるものの、電池特性を決定付ける被膜成分は何かかという問いに対して従来の分析手法では明確な解を与えることが出来ていなかった。そのため、被膜/電解液界面におけるイオン伝導機構の理解が進まず、特性改善(安定な被膜の形成)に向けた指針を提示することが困難であった。

### 2. 研究の目的

- ① 電解液分解の抑制に有効な被膜組成を明らかにする。
- ② 最適組成の人工被膜形成により Si 負極の寿命を向上させる。

負極性能をさらに向上させるための人工被膜設計の指針を示し、次世代リチウムイオン電池用負極として Si 系材料の実用化を目指す。従来のリチウムイオン電池開発では、負極の特性改善は自然形成される被膜に頼っていたが、本研究では人工的に制御した被膜を負極上に形成させることにより、電池特性を人為的に操作する。あらかじめ人工被膜を形成した Si 活物質を製造することにより、長寿命な Si 負極の実現を目指す。さらに、得られた知見をもとに、全固体電池への Si 負極の応用展開を図る。

### 3. 研究の方法

負極表面に自然形成した被膜は様々な分析手法により調べられてきたが、その複雑な組成に起因して十分な理解に至っていない。本研究では、人工的に組成制御した表面被膜を Si 電極上に形成し、電気化学特性に与える影響を調べる。Si 電極にはモデル電極としてスパッタ法で作製したアモルファス Si 薄膜と、実用電極材料として我々が開発してきた鱗片状 Si 粉末[1]を用いた。

スパッタ法により厚さ 100 nm のアモルファス Si 薄膜を銅箔上に作製した。なお、銅箔は表面が酸化されているため、Si 薄膜の成膜前に還元アニール処理を行った。Si 成膜後に連続してフッ化リチウム(LiF)被覆層をスパッタ法により形成した。なお、Si 薄膜成膜時のプロセスガスとして Ar ガスとともに酸素ガスを制御して導入することにより、一部酸化したシリコン( $\text{SiO}_x$ )薄膜も作製した。

鱗片状 Si は roll-to-roll プロセスの電子ビーム蒸着法により厚さ 100 nm の Si 薄膜を作製し、基材より剥離・粉砕することで粒径 3-5  $\mu\text{m}$  の鱗片状粉末を得た。なお、アモルファス Si が得られるように成膜条件が最適化されている。活物質に鱗片状 Si、導電助剤にケッチェンブラック、結着剤にカルボキシメチルセルロースナトリウムを用い、それぞれ重量比 83:6:11 で蒸留水に混合してスラリーを得た。銅箔にスラリーを塗布し、真空乾燥することで鱗片状 Si 合材電極を得た。鱗片状 Si 負極は優れたサイクル寿命を有することが特徴であるが[1]、更なる特性改善のため人工被膜の形成を試みた。人工被膜源として図 1 に示すフッ素ポリマーである Nafion® および

Aquivion<sup>®</sup>を検討した。Nafion<sup>®</sup>、Aquivion<sup>®</sup>は水溶性ポリマーのため、鱗片状 Si 合材電極作製時のスラリーにそれぞれのポリマー溶液を混合するという簡便な方法で人工被膜の形成を狙った。

作製した Si 薄膜電極、および鱗片状 Si 合材電極を  $\phi 13\text{mm}$  に打ち抜き作用極とし、対極に金属 Li を用いてコインセルを構成した。電解液にはリチウムイオン電池に一般的に用いられているエチレンカーボネート(EC)系の電解液と、イオン液体系の電解液を用いた。また、Si 表面に形成された電解液分解生成物由来の被膜の組成を X 線光電子分光法(XPS)により分析した。なお、XPS 分析には Nafion<sup>®</sup>をスピコートした Si 薄膜を用いた。

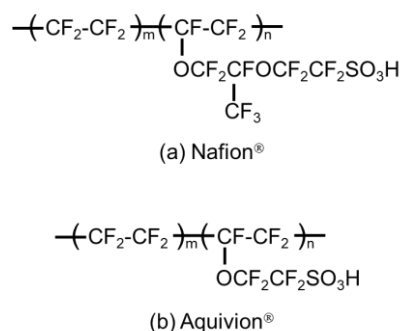


図 1. 人工被膜源として用いた (a) Nafion<sup>®</sup>、(b) Aquivion<sup>®</sup>の構造

#### 4. 研究成果

人工被膜としてフッ化リチウム(LiF)を Si 薄膜上に形成した。LiF はスパッタ法により成膜し、膜厚は約 10 nm とした。LiF 被膜の形成により、初回充放電効率(クーロン効率)が大幅に向上した。このことは LiF 被膜により電解液分解が抑制されたことを示しており、Si 負極の寿命向上において LiF が有効な被膜成分であることが分かってきた。本知見をもとに、フッ素ポリマーである Nafion<sup>®</sup>、Aquivion<sup>®</sup>を実用的な人工被膜源として用いた。

図 2 に Nafion<sup>®</sup>被覆した Si 薄膜電極の XPS 分析結果を示す。充放電前の Nafion<sup>®</sup>被覆電極の F 1s スペクトルにおいて、689 eV 付近に Nafion<sup>®</sup>に由来する CF<sub>x</sub> のピークが観測された。充放電を 1 回行った後のスペクトルでは CF<sub>x</sub> のピークがほとんど消失しており、一方で 685 eV 付近に大きなピークが現れた。このピークは LiF に由来するものであり、Nafion<sup>®</sup>が初回充電時に還元分解され LiF が形成されたことが示された。なお、Nafion<sup>®</sup>被覆無しの Si 電極においても充電後には電解液由来の LiF が観測されたが、その強度は Nafion<sup>®</sup>被覆電極より小さい。以上より、Nafion<sup>®</sup>被覆電極では、多量の LiF を含んだ被膜が Si 表面に形成されていると考えられる。

図 3 に鱗片状 Si 電極の充放電特性に与える Nafion<sup>®</sup>添加の影響を示す。Nafion<sup>®</sup>なしの場合、100 サイクル後には放電容量が初期の 38%まで低下しているのに対し、Nafion<sup>®</sup>を 6 wt.%添加した場合は 62%であり、容量維持率が向上した。また、Nafion<sup>®</sup>なしではサイクル経過に伴い充放電時の過電圧(電圧降下)が増加した。電解液の分解生成物が Si 表面に堆積し、抵抗の増大を招いたと考えられる。本実験で使用したイオン液体系の電解液は、その分解生成物によって形成される被膜の抵抗が高いことが特に問題である[2]。一方、Nafion<sup>®</sup>を添加した場合には 100 サイクル後においても過電圧の増加が抑制されていた。初回充電時に Nafion<sup>®</sup>が還元分解され LiF を多く含んだ被膜が形成されることにより、それ以降の電解液分解が抑制されたと考えられる。さらに、電解液分解が抑制されたことにより寿命特性が向上する。Si 負極を実用化するうえで、サイクル経過による電極膨張も大きな問題である。Nafion<sup>®</sup>なしの電極は 100 サイクル後にサイクル前の 7.3 倍まで膨張していたのに対し、

Nafion<sup>®</sup>添加により 4.8 倍の膨張に抑えられた。電極膨張の要因の一つは電解液の分解生成物が活物質間に継続して堆積していくことである。Nafion<sup>®</sup>添加により形成された被膜が電解液の分

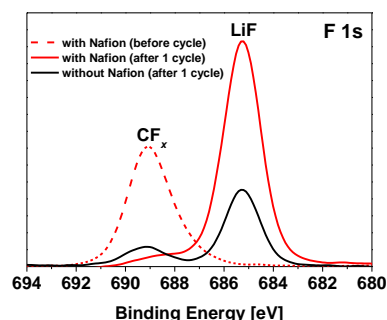


図 2. Nafion<sup>®</sup>被覆した Si 薄膜電極の充放電前後の XPS F 1s スペクトル(比較として Nafion<sup>®</sup>なしの Si 電極の結果も示している。)

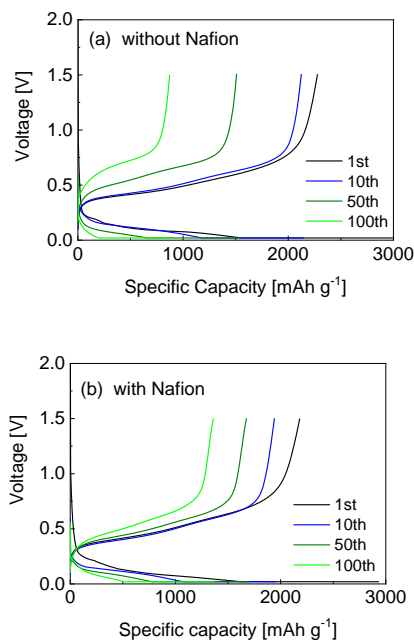


図 3. (a) Nafion<sup>®</sup>添加なし、(b) 6 wt.% Nafion<sup>®</sup>添加鱗片状 Si 電極の充放電特性 (1, 10, 50, 100 サイクル目)

解を抑制し、サイクル経過による電極膨張を防いだと考えられる。

Nafion®の添加量を0, 2, 4, 6, 8 wt.%と変化させたところ、6 wt.%添加で最も優れたサイクル寿命が得られた。Nafion®の対イオンH<sup>+</sup>をLi<sup>+</sup>またはCs<sup>+</sup>にイオン交換したLi-Nafion, Cs-Nafionを添加した場合においても同様の特性改善効果が得られた。Nafion®と似た構造をしており側鎖の長さが異なるAquivion®を添加した場合でも同様の特性改善効果が得られた。この結果より、Si負極の特性改善効果には対イオンの種類や側鎖の長さは関係なく、LiFを形成するためのフッ素源として働くことが重要であることが分かった。さらに、Nafion®添加と電解液添加剤を併用することで、500サイクルの長期にわたり安定した充放電動作が可能であることを明らかにした。[4]

従来のリチウムイオン電池には可燃性の電解液が使用されているため安全性に問題があった。近年、高い安全性を有する次世代の二次電池として、すべての部材が不燃性の固体で構成された全固体電池に大きな注目が集まっている。本研究では、全固体電池の大容量化を目指して、Si負極の適用を目指した。固体電解質としてガーネット型イオン伝導酸化物Li<sub>7</sub>La<sub>3</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>12</sub> (LLZ)を用い、負極としてSi薄膜をスパッタ法により形成し、対極には金属Liを真空蒸着した。また、寿命特性の改善を目的にSiO<sub>x</sub>負極を用いた全固体電池も作製した。

図4に固体電解質、および従来の電解液を用いて評価した純SiとSiO<sub>1.2</sub>負極の寿命特性を示す。(a)に示すように、純Siは電解液中では急激に容量劣化するが、固体電解質を用いることにより大幅に容量維持率が改善した。一般的な有機電解液は充電時に還元分解され、負極表面に被膜として堆積するものの、固体電解質は化学的に安定であり、これが寿命特性改善の要因と考えられる。Si負極は充放電時に大きな体積変化を伴うため固体電解質からの剥離が懸念されたが、比較的安定した充放電動作に成功した。更なる特性改善のため、純Siに代わりSiO<sub>x</sub>を用いることで充放電時における体積変化の抑制を狙った[3]。(b)に示すように、SiO<sub>1.2</sub>は純Siと比べると初期容量が低い一方で、容量維持率が大幅に向上した。SiO<sub>x</sub>負極は固体電解質上で優れたサイクル特性を示すが、全固体電池として実用化するためには電極/固体電解質界面における界面抵抗の減少が必要であり、バッファー層を挿入することにより抵抗低減と更なる寿命特性改善も期待できる。

本研究において、フッ化リチウム(LiF)を含む被膜を形成することにより、電解液分解が抑制されSi負極の寿命特性が向上することを示した。LiFは負極特性を改善するための被膜成分として重要と考えられるが、LiF単体では長期サイクルでの特性改善は困難である。そのため、更なる特性改善のための被膜成分やその組み合わせを明らかにする必要がある。また、Si負極は固体電解質上でも安定に動作し、優れた寿命特性を示した。しかし、高速充放電を可能とするためには固体電解質と電極界面にバッファー層を挿入するなどして界面抵抗の低減を図ることが必要である。

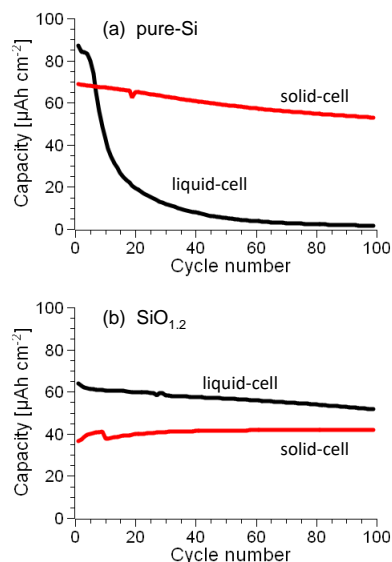


図4. 固体電解質上に作製した (a) 純Si、(b) SiO<sub>1.2</sub>負極の寿命特性 (比較として従来の電解液を用いて評価した結果も示している。)

#### <引用文献>

- [1] M. Haruta et al., *Electrochimica Acta*, Vol.267, 2018, p.94
- [2] M. Haruta et al., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.165, 2018, p.A1874
- [3] M. Haruta et al., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.166, 2019, p.A258
- [4] M. Haruta et al., *J. Electrochem. Soc.*, Vol.169, 2022, 020519

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 稲葉 稔、春田正和、土井貴之	4. 巻 33
2. 論文標題 リチウムイオン電池負極とSEI形成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 電池技術 (BATTERY TECHNOLOGY)	6. 最初と最後の頁 17-27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Haruta Masakazu, Konaga Hiroto, Doi Takayuki, Inaba Minoru	4. 巻 169
2. 論文標題 Perfluorinated Ionomer as an Artificial SEI for Silicon Nano-Flake Anode in LiTFSI/Tetraglyme Solvate Ionic Liquid	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 020519 ~ 020519
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac4e59	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 春田正和、稲葉稔	4. 巻 7
2. 論文標題 表面被膜制御による鱗片状シリコン負極のサイクル寿命特性向上	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 車載テクノロジー	6. 最初と最後の頁 23-26
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 1件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 春田正和、松田章正、福山智也、岡伸人、土井貴之、稲葉稔
2. 発表標題 SiO <sub>x</sub> 負極を用いた全固体リチウム電池の作製
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 春田正和
2. 発表標題 次世代リチウムイオン電池用高容量シリコン負極の開発
3. 学会等名 2021年度電気化学会九州支部シンポジウム（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 春田正和, 松田章正, 福山智也, 岡伸人, 土井貴之, 稲葉稔
2. 発表標題 SiO <sub>x</sub> 薄膜負極を用いた全固体電池の作製
3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会第18回研究集会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 稲葉 稔、春田正和、土井貴之
2. 発表標題 リチウムイオン電池負極とSEI形成
3. 学会等名 第400回電池技術委員会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 M. Haruta, N. Ogura, Y. Kijima, T. Doi, M. Inaba
2. 発表標題 Investigation of surface film formation on carbon-coated Si-thin-film negative electrodes using in-situ AFM
3. 学会等名 Lithium Battery Discussion (LiBD-9) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春田正和、土井貴之、稲葉稔
2. 発表標題 酸素含有量に依存したSiO <sub>x</sub> 薄膜のリチウムイオン電池負極特性
3. 学会等名 薄膜材料デバイス研究会第16回研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Konaga, M. Haruta, T. Doi, M. Inaba
2. 発表標題 Influence of fluorinated polymer addition on SEI formation on silicon-flake-powder negative electrode
3. 学会等名 Influence of fluorinated polymer addition on SEI formation on silicon-flake-powder negative electrode (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小長啓人、春田正和、富田明、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔
2. 発表標題 フッ素系ポリマー人工被膜形成による鱗片状Si負極の充放電特性向上
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小倉奈那子、春田正和、土井貴之、稲葉稔
2. 発表標題 FEC由来プレ被膜を形成したSi薄膜負極のLiTFSI/tetraglyme電解液中における形態変化観察
3. 学会等名 第60回電池討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春田正和
2. 発表標題 溶媒和イオン液体における鱗片状Si負極のサイクル特性向上と被膜分析
3. 学会等名 第6回電池材料解析ワークショップ
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 春田正和、小長啓人、富田明、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔
2. 発表標題 リチウムイオン電池用Si負極のフッ素ポリマー被覆による寿命特性改善
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 春田正和、土井貴之、稲葉稔	4. 発行年 2019年
2. 出版社 技術情報協会	5. 総ページ数 pp.155-161(p.522)
3. 書名 " 薄膜Si負極における被膜形成過程のin-situ AFM観察と解析 "、技術情報協会(編)リチウムイオン電池および部材の分析、解析と評価技術	

1. 著者名 春田正和、稲葉稔	4. 発行年 2019年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 pp.3-10(p.251)
3. 書名 " 鱗片状アモルファスSi粉末(Si LeafPower)の負極特性 "、境哲男(監修)リチウムイオン二次電池用シリコン負極の開発動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-



6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------