

## リチウムイオン電池用 Si 負極の表面被膜制御による特性改善 Improvement of cycle properties of Si negative electrodes for lithium-ion batteries by controlling surface films

近大産業理工 園田 真由, 岡田 悠希, 笠井 晴太, ◯春田 正和

Kindai Univ. Mayu Sonoda, Yuki Okada, Seita Kasai, ◯Masakazu Haruta

E-mail: haruta@fuk.kindai.ac.jp

【はじめに】リチウムイオン電池は車載用電池などに広く用いられているが、更なるエネルギー密度の向上が求められている。次世代リチウムイオン電池用の負極として従来の黒鉛に対して約10倍の蓄電容量を有するSi系材料が注目されている。Si負極は非常に大きな蓄電容量を有するものの、実用化のためには電極表面における電解液分解の抑制が必須である。電解液分解により分解生成物が電極表面に堆積し、過剰に堆積した分解生成物由来の被膜がリチウムイオンの伝導を阻害するとともに、電池内部のリチウムイオンを消費することで容量低下してしまう。従来リチウムイオン電池では添加剤を電解液に加えることで、添加剤が優先的に分解されて形成される被膜によって電解液分解を抑制している。しかし、分解反応によって形成される被膜の組成は複雑で、電解液分解抑制に有効な被膜組成については十分な理解が得られていない。そこで本研究では、薄膜技術を用いることで組成と構造を制御した人工被膜を形成し、電解液の分解抑制に効果的な被膜組成を明らかにすることを目指した。添加剤由来の被膜においてLiFの有効性が示唆されたことから<sup>[1,2]</sup>、Si薄膜負極上にLiF人工被膜を形成し、充放電特性に与える影響を調べた。

【実験】RFマグネトロンスパッタによりSi薄膜(膜厚:100nm)を銅箔上に作製した。つづいて、LiF層(15, 60nm)をRFスパッタにより形成した。その後、アルゴン雰囲気グローブボックス内でSi電極をφ13mmに打ち抜き、対極にLi金属を用いてCR2032コイン型セルを構成した。電解液には従来リチウムイオン電池に用いられる1M LiPF<sub>6</sub>/EC+DECとLiFを多く含有する被膜の形成が期待される5.5M LiFSI/DMC<sup>[3]</sup>を用いた(以後、LiPF<sub>6</sub>電解液、およびLiFSI電解液と略す)。作製したセルは、30°Cの恒温槽内で充放電試験を行った。なお、Si薄膜およびLiF被膜作製からセル組みのすべての工程は大気非暴露で行った。

【結果および考察】LiF被膜を形成したSi薄膜負極の寿命特性をFig. 1に示す。LiPF<sub>6</sub>電解液において、LiFなしの場合、20サイクル程度で急激に容量劣化したのに対し、LiF被膜の形成により容量維持率が大幅に向上した。LiF膜厚は15nmに比べ60nmの方が優れた寿命特性を示した。LiFSI電解液を用いることで寿命特性はさらに向上した。LiFSI電解液ではLiF膜厚の薄い15nmの方が容量維持率が高くなった。両電解液ともLiF被膜による電解液の分解抑制が示されたが、電解液に依存してLiF被膜の最適膜厚が異なることが分かった。

謝辞 本研究は、JST革新的GX技術創出事業(GteX, JPMJGX23S3)、および科学研究補助金(No.22H01967)の助成を受けて実施された。

参考文献 [1] M. Haruta *et al.*, J. Electrochem. Soc. **165** (2018) A1874.; [2] M. Haruta *et al.*, Nanoscale **19** (2018) 17257.; [3] Y. Yamada, Electrochemistry **85** (2017) 559.

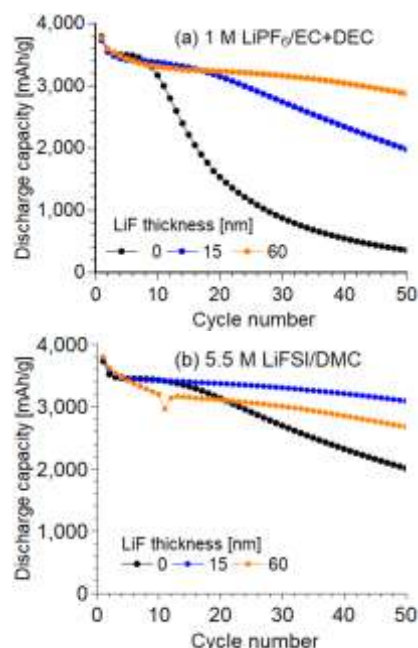


Fig. 1 Cycle performance of Si negative electrodes with and without LiF layers in (a) 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC and (b) 5.5 M LiFSI/DMC electrolytes.