

リチウムイオン電池用シリコン負極の表面被覆による充放電特性の向上

Charge and Discharge Characteristics of Silicon Negative Electrodes with Artificial Surface Layers for Lithium Ion Batteries

同志社大, °日置 龍矢, 春田 正和, 木島 友規, 土井 貴之, 稲葉 稔

Doshisha Univ., °Ryuya Hioki, Masakazu Haruta, Yuki Kijima, Takayuki Doi, Minoru Inaba

E-mail: duq0705@mail4.doshisha.ac.jp

【緒言】ハイブリッド自動車や電気自動車、および定置用電源へのリチウムイオン電池の本格的な応用展開を目指して、電池容量の向上が強く求められている。次世代リチウムイオン電池用の大容量負極として、従来の黒鉛負極(372 mAh/g)に比べて 10 倍以上の蓄電容量を有するシリコン(Si)が注目されている。当研究室では鱗片状のアモルファス Si 粉末(Si LeafPowder®)が従来の結晶性 Si よりも良好な充放電特性を示すことを報告してきた^[1]。しかし、鱗片状 Si 負極の初回充放電時のクーロン効率は 65%程度と従来の黒鉛系負極に比べ低い。その主な要因として、電解液の不可逆な還元分解に伴う表面被膜の生成が挙げられる。そこで、我々は Si 薄膜を予め炭素材料(C)で被覆することを検討し、これにより Si 薄膜負極の電気化学特性が向上することを前回報告した^[2]。本研究では、電解液の還元分解により自己形成される表面被膜には LiF が含まれることに注目し、予め Si 薄膜上に LiF 被膜を人工的に形成することにより更なる充放電特性の向上を図った。

【実験方法】厚さ 100 nm のアモルファス Si 薄膜を RF スパッタ法により Cu 箔上に成膜した。これに表面被膜として C 層、続いて LiF 層を RF スパッタにて形成した。成膜後に薄膜 Si 電極を Ar 雰囲気グローブボックスに搬送し、コイン型二極式セルを構成した。薄膜 Si 負極の充放電試験は、対極を Li 箔、電解液を 1 M LiPF₆を含むエチレンカーボネート(EC)とジエチルカーボネート(DEC)の混合溶液(EC:DEC=1:1、体積比)とする二極式コインセルを用いて、30 °C で電圧範囲 1.5-0.02 V、C/2 レート(2 h で理論容量となる電流値)の定電流・定電圧モードで行った。

【結果】Fig. 1 に成膜した Si 薄膜の 100 サイクルまでの放電容量およびクーロン効率(=放電容量/充電容量×100)を示す。C 被覆することで Si 薄膜電極の寿命特性、平均クーロン効率が向上したが、初回クーロン効率は被覆無しに比べ低い値を示した。しかし、C 被膜上にさらに LiF 被膜を形成することで、C 被膜のみの Si 薄膜と比較して寿命特性は殆ど変化しないものの、初回クーロン効率は 90%に向上し、100 サイクルまでの平均クーロン効率も 0.4%向上した。

充放電後の Si 電極表面を SEM 観察した結果、C 被覆することで充放電に伴う Si の体積変化による割れが抑制され、LiF 被覆することでサイクル経過に伴う電解液分解に起因する堆積物の増加が抑制されていることが分かった。

以上より、C 被膜は Si の割れを防ぐことによる寿命特性向上に、LiF 被膜は電解液分解抑制によるクーロン効率向上に寄与していると考えられる。

【謝辞】本研究の一部は JST ALCA-SPRING、および科学研究補助金(No. 16H04649)の支援を受けて行われた。

【参考文献】[1] M. Saito *et al.*, *Solid State Ionics*, **225**, 506 (2012). [2] 日置ら、第 64 回応用物理学会春季学術講演会、15p-424-16 (2017)

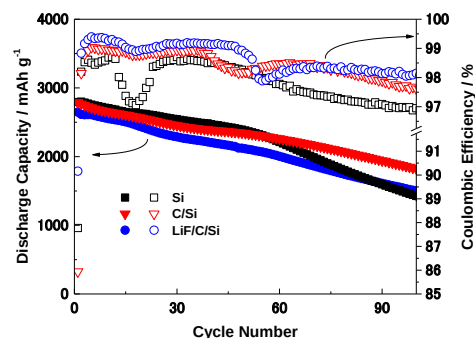


Fig. 1. Variations of discharge capacity and Coulombic efficiency of Si thin film electrodes with and without C or LiF/C layer in 1 M LiPF₆ / EC+DEC.