

リチウムイオン電池用シリコン負極の高性能化を目指した表面被膜形成  
Effects of artificial surface film on charge and discharge characteristics of silicon anodes  
for lithium ion batteries

同志社大, °春田 正和, 日置 龍矢, 木島 友規, 森安 貴士, 土井 貴之, 稲葉 稔  
Doshisha Univ., °Masakazu Haruta, Ryuya Hioki, Yuki Kijima, Takashi Moriyasu, Takayuki Doi,  
Minoru Inaba

E-mail: mharuta@mail.doshisha.ac.jp

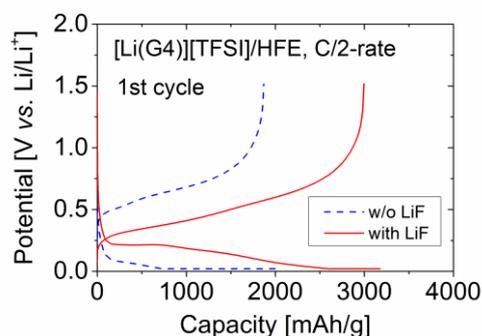
**【緒言】** ハイブリッド自動車や電気自動車、および定置用電源へのリチウムイオン電池の応用展開により、電池容量の向上が強く求められている。次世代リチウムイオン電池用の大容量負極として、従来の黒鉛負極(372 mAh/g)に比べて 10 倍以上の蓄電容量を有するシリコンが着目されている。Si 負極を使いこなすうえで重要なのが安定な表面被膜の形成である。<sup>[1]</sup>リチウムイオン電池の初回充電時に負極表面において、電解液分解の還元分解生成物が堆積することにより表面被膜が形成される。この表面被膜はさらなる電解液の分解を防ぐ重要な役割を担うとともに、電気化学特性に大きな影響を与える。そのため、被膜組成の解明など長年に渡り研究が行われているが、十分な理解に至っておらず、負極性能向上に向けた被膜形成の指針が得られていないのが現状である。有機電解液の分解生成物で構成される表面被膜は様々な成分を含んでおり、何が負極特性向上に重要なのか、その理解を妨げていた。そこで本研究では、Si 負極性能向上を目指した表面被膜形成の指針を得ることを目的として、被膜成分の一つとして考えられているフッ化リチウム(LiF)を Si 薄膜上に人工的に形成し充放電特性に与える影響を調査した。

**【実験方法】** 厚さ 100 nm のアモルファス Si 薄膜を RF スパッタにて Cu 箔上に成膜した。続いて表面被膜として LiF 層を RF スパッタにて形成した。成膜後に大気非暴露にて Si 薄膜を 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。電解液にはテトラグライムとリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドの等モル比混合溶液をヒドロフルオロエーテルで 4 倍希釈した [Li(G4)][TFSI]/HFE<sup>[2,3]</sup> を用いた。充放電試験は 30°C 下において、電圧範囲 0.02-1.5 V、CC-CV モード、C/2 レート (2 時間で満充電に達する電流値) で行った。

**【結果】** Fig. 1 に成膜した Si 薄膜の初回充放電特性を示す。LiF 被膜を有しない Si 薄膜の場合、放電容量は~1870 mAh/g であり、クーロン効率 (=放電容量/充電容量×100) は 91.2% であった。この結果は、一般的なアモルファス Si の放電容量(~3000 mAh/g)より小さく、また低いクーロン効率は被膜形成 (電解液分解) にリチウムが消費されたことを示している。一方、LiF 被膜を形成した Si 薄膜において、放電容量およびクーロン効率はそれぞれ~3000 mAh/g、94.4% であり、いずれも LiF 無しの場合に比べて向上した。さらに、LiF 被膜の形成により充放電反応時の過電圧が減少した。これらの結果は、良好な被膜形成には LiF の存在が重要であることを示唆している。当日は表面被膜の SEM 観察結果、サイクル寿命についても議論する予定である。

**【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. Haruta *et al.*, *Electrochimica Acta* **224** (2017) 186., [2] K. Dokko *et al.* *J. Electrochem. Soc.* **160** (2013) A1304., [3] M. Haruta *et al.*, *Electrochemistry* **83** (2015) 837.



**Fig. 1.** Charge and discharge characteristics at the 1st cycle for Si films with and without LiF-layer in [Li(G4)][TFSI]/HFE electrolyte.