

## 炭素被覆 Si 負極における被膜形成過程の in-situ AFM 観察

## In-situ AFM observation of surface film formation in carbon-coated Si anodes

同志社大学 ○春田 正和、木島 友規、小倉 奈那子、土井 貴之、稲葉 稔

Doshisha Univ., ○Masakazu Haruta, Yuki Kijima, Nanako Ogura, Takayuki Doi, Minoru Inaba

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

**【緒言】** 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おいて、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。本研究では、Si 負極性能向上を目指した人工被膜形成の指針を得ることを目的として、Si 薄膜電極を炭素被覆し電解液分解に与える影響を in-situ AFM 観察により調査した。

**【実験】** ミラー研磨した銅基板上に RF スパッタによりアモルファス Si 薄膜(100 nm)を成膜した。続いて、Si 薄膜上に厚さ~7 nm の炭素被覆層を RF スパッタにて積層した。これらの薄膜を大気非暴露にて露点-60°C 以下の Ar 雰囲気下グローブボックスへ搬送し、作用極として用いた。Li 線を対極および参照極に用いて AFM 用三極式セルを構築した。電解液には 1 M LiTFSI/EC+DEC を用いた。サイクリックボルタンメトリーを掃引速度 0.5 mV s<sup>-1</sup>、電位範囲 0.02-1.9 V vs. Li/Li<sup>+</sup>で行い、同時にコンタクトモードの AFM で観察を行った。

**【結果】** Fig. 1 に Si 薄膜電極の放電容量と充放電効率のサイクル変化を示す。Si 表面を炭素被覆することにより、容量維持率と平均充放電効率が向上した。2 サイクル後の電極表面を AFM 観察したところ、表面被覆なしの場合では電解液の分解生成物が不均一に堆積していた(Fig. 2a,c)。一方、炭素被覆 Si 電極は、電解液分解による被膜で均一に覆われていた(Fig. 2b,d)。不均一な表面被膜は局所的な Li<sup>+</sup>の Si への侵入を招き、Si 活物質の不均一な体積変化によりサイクル劣化する。一方、炭素被覆により Li<sup>+</sup>と Si の均一な合金化反応が可能になり、容量維持率が向上したと考えられる。なお当日は、in-situ AFM 観察による電位変化に伴う Si 表面変化も併せて議論する。

**【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.

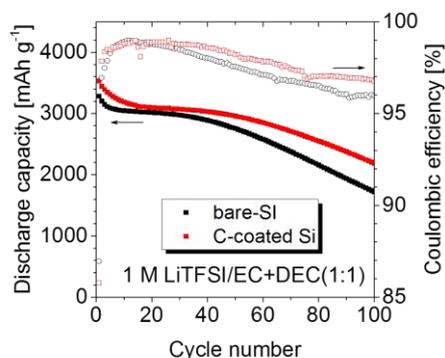


Fig. 1 Variations of discharge capacity and Coulombic efficiency with cycle number for Si film electrodes with and without carbon coating.

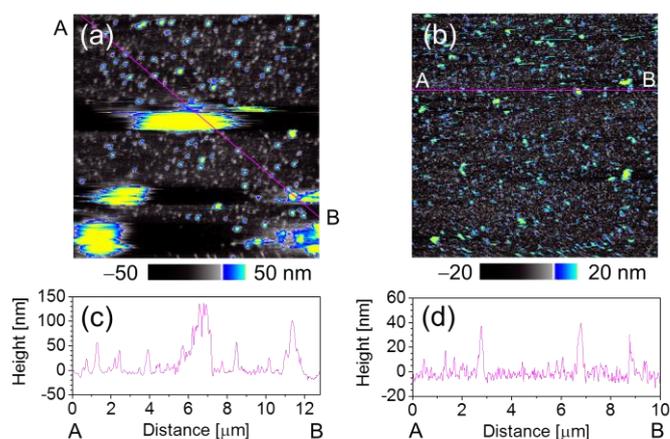


Fig. 2 (a, b) In-situ AFM images (scan area: 5×5 μm<sup>2</sup>) and (c, d) height profile along the line between “A” and “B” in each AFM image for Si film electrode (a, c) without and (b, d) with carbon coating after two cycles.