

リチウムイオン電池用 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 for Si film negative electrodes
 同志社大学 ○春田 正和、木島 友規、日置 龍矢、小倉 奈那子、土井 貴之、稲葉 稔
 Doshisha Univ., ○Masakazu Haruta, Yuki Kijima, Ryuya Hioki, 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。^[1]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。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、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 2 nm の LiF を RF スパッタで積層して LiF/Si 薄膜を得た。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メトリーを掃引速度 0.5 mV s⁻¹、電位範囲 0.02-1.9 V vs. Li/Li⁺で行い、同時に AFM 観察を行った。AFM 観察はコンタクトモードで行い、1 枚の画像を取得する間に約 0.35 V の電位掃引が進行した。

【結果】Si 薄膜のサイクリックボルタモグラム(Fig. 1)において 0.9 V 付近に還元電流のピークが観察され、これは電解液の還元分解に対応している。電位掃引に伴う AFM 像において、0.9 V 付近から画像に乱れが生じ(Fig. 2a)、更に電位が低くなるに連れ Si 表面に堆積物が観察された(Fig. 2b)。この堆積物は電解液の分解生成物である。一方、LiF 被覆 Si 薄膜では、電位を 0.36 V まで掃引しても AFM 像にほとんど変化は見られなく、Si 表面において堆積物等は確認されなかった(Fig. 2c,d)。つまり、Si 上に人工的に形成した LiF 被膜が電解液分解を抑制したことが明らかとなった。Si 負極の実用化において、Si 活物質表面をあらかじめ LiF で被覆しておくことにより長寿命化が期待できる。

【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.

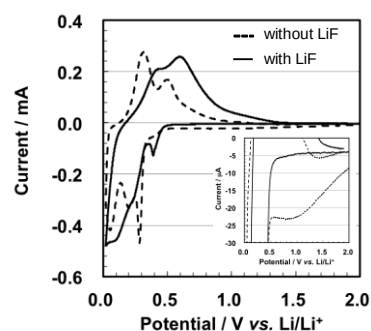


Fig. 1. Cyclic voltammogram of Si thin film electrodes with and without LiF coating.

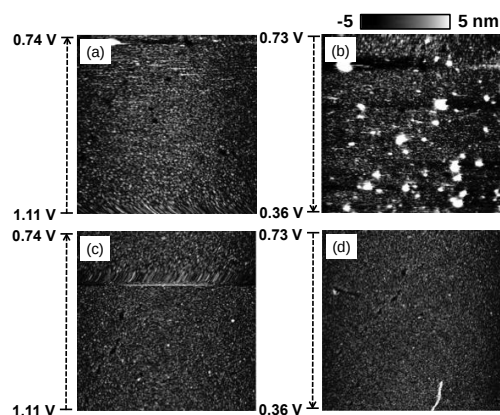


Fig. 2. AFM images (5×5 μm²) of Si electrodes (a, b) without and (c, d) with LiF coating at the first cycle in the potential ranges of (a, c) 1.11-0.74 V and (b, d) 0.73-0.36 V.