

## リチウムイオン電池用Si 負極のフッ素ポリマー被覆による寿命特性改善 Improvement of cycle performance of Si negative electrodes by fluorinated polymer coating for lithium-ion batteries

同志社大学<sup>1</sup>, 尾池工業<sup>2</sup> ◯春田 正和<sup>1</sup>, 小長 啓人<sup>1</sup>, 富田 明<sup>2</sup>, 竹中 利夫<sup>2</sup>, 土井 貴之<sup>1</sup>,  
稲葉 稔<sup>1</sup>

Doshisha Univ.<sup>1</sup>, OIKE & Co., Ltd.<sup>2</sup> ◯Masakazu Haruta<sup>1</sup>, Hiroto Konaga<sup>1</sup>, Akira Tomita<sup>2</sup>,  
Toshio Takenaka<sup>2</sup>, Takayuki Doi<sup>1</sup>, Minoru Inaba<sup>1</sup>

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

【はじめに】電気自動車の普及拡大には車載電源としてリチウムイオン電池(LIB)の大容量化が重要である。大容量 LIB の負極材料として着目されているのが Si であり、従来の黒鉛負極の約 10 倍の蓄電容量(約 3,600 mAh g<sup>-1</sup>)を有している。LIB 負極の劣化要因には電極表面での電解液分解が挙げられる。負極表面において電解液が還元分解され、その分解生成物が電極表面に堆積し被膜を形成する。この被膜は固体電解質界面(Solid Electrolyte Interphase, SEI)と呼ばれており、さらなる電解液の分解を防ぐ不動態被膜として働くため LIB の安定動作に必要な不可欠である。しかし、電解液の分解により電池内部のリチウムが消費されるため、過剰な被膜形成は電池寿命の低下を招いてしまう。特に Si 負極では充放電時の体積変化により被膜の割れや剥離を招くため、安定な被膜の形成が困難である。そこで本研究では、Si 活物質表面をフッ素系ポリマーで被覆することにより、電解液分解を抑制する人工被膜として働くことを狙った。

【実験】Roll-to-roll プロセスの電子ビーム蒸着法により Si 薄膜(100 nm)をポリマーシート上に連続成膜し、剥離後に粉砕することで平面サイズ 3~5 μm の鱗片状 Si 粉末(Si LeafPowder®, Si-LP)を得た。<sup>[1]</sup>なお、アモルファス Si が得られるように成膜条件を最適化している。Si-LP を活物質として、導電助剤、および結着剤と重量比 83:6:11 で蒸留水に混合してスラリーを作製し、銅箔に塗布後に乾燥して Si-LP 合材電極を得た。この合材電極作製用のスラリーに水分散性のフッ素ポリマーを添加した(2, 4, 6 wt.%)。電気化学特性測定のため、Si-LP 電極を作用極、Li 金属を対極として CR2032 コインセルを構成した。なお、将来的には硫黄正極と組み合わせたシリコン-硫黄電池を作製することを想定して電解液には溶媒和イオン液体を用いた。<sup>[2]</sup>

【結果および考察】Fig. 1 に Si-LP 電極の充放電サイクルによる放電容量の変化を示す。Si-LP 電極は繰り返しの充放電により容量劣化し、100 サイクル後には容量維持率が 46%となった。フッ素ポリマー添加によりサイクル特性が向上し、6 wt.%添加 Si-LP 電極の 100 サイクル後の容量維持率は 70%であった。1 サイクル後のフッ素ポリマー添加 Si-LP 電極の XPS 分析により、フッ化リチウムが多く形成されていることが明らかとなり、これが電解液分解抑制に働いたと考えられる。

謝辞 本研究は JST-ALCA SPRING および科学研究費補助金(No.19H02609)の支援を受けて行われた。

参考文献 [1] M. Haruta *et al.*, *Electrochim. Acta*, 267, 94-101 (2018); [2] K. Dokko *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 160, A1304-A1310 (2013)

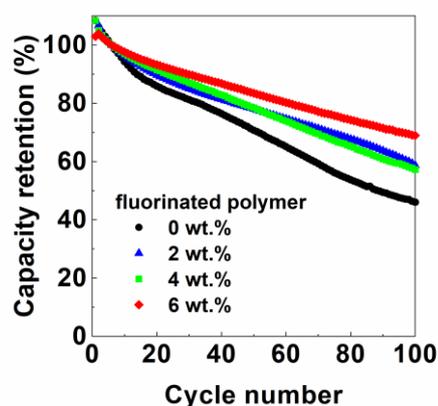


Fig. 1 Variation of capacity retention with cycle number for Si negative electrodes with and without fluorinated polymer coating.