

リチウムイオン電池用 Si 負極の LiF 被覆による寿命特性改善 Improvement of cycle life of Si negative electrodes with LiF-coating for lithium-ion batteries

近大産業理工 小倉 一真, 上嶋 凌大, 春田 正和

Kindai Univ. Kazuma Ogura, Ryodai Ueshima, Masakazu Haruta

E-mail: haruta@fuk.kindai.ac.jp

【はじめに】現在、車載用バッテリーとしてリチウムイオン電池が用いられているが、更なるエネルギー密度の向上が求められている。本研究では次世代リチウムイオン電池用の負極として従来の黒鉛に対して約 10 倍の蓄電容量を有する Si 系材料に着目した。Si 負極は非常に大きな蓄電容量を有するものの、実用化のためには解決すべき課題が残されている。その一つとして挙げられるのが電極表面における電解液の分解である。電解液が分解するとその分解生成物が電極表面に堆積し、過剰に堆積した分解生成物由来の被膜がリチウムイオンの伝導を阻害してしまう。また、電解液が分解する際に電池内部のリチウムイオンを消費してしまうので容量低下を招いてしまう。従来のリチウムイオン電池では電解液の分解を抑制するために、微量の添加剤を電解液に添加していたが、Si 負極においては電解液分解を十分に抑制することが困難であった。^[1] また一方で、電解液の分解生成物から形成される被膜中にフッ化リチウム(LiF)が含まれていると、Si 負極の特性が向上することが分かってきた。^[2,3] 本研究では Si 電極表面に薄膜技術を用いて組成を制御した被膜をあらかじめ形成することで電解液分解の抑制を図った。被膜材料として LiF を選択し、スパッタ法と蒸着法により膜厚を変えて被膜を形成し、Si 負極特性に与える影響を調べた。

【実験】RF マグネトロンスパッタによりアモルファス Si 薄膜 (膜厚: 100 nm) を銅箔上に作製した。つづいて、LiF 層を RF スパッタと加熱蒸着により形成した。その後、アルゴン雰囲気グローブボックス内で Si 電極を $\phi 13$ mm に打ち抜き、対極に Li 金属を用いて CR2032 コイン型セルを構成した。電解液には 1 M のリチウム塩(LiPF₆)を溶解させたエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート混合溶液を用いた。作製したセルは、30°C の恒温槽内で充放電試験を行った。なお、Si 薄膜作製→LiF 被膜形成→セル組のすべての工程は大気非暴露で行った。

【結果および考察】スパッタ法により LiF 被覆した Si 負極の充放電サイクル特性 (寿命特性) を Fig. 1 に示す。LiF 被覆なしの Si 負極は 20 サイクル以降に急激に容量劣化した。一方、LiF 被覆することにより容量の劣化が抑えられ、LiF 層が厚いほど寿命特性が向上する傾向が見られた。また、充放電効率 (= 放電容量 / 充電容量 × 100) は LiF 被覆なしの場合は約 90% であるのに対し、LiF 被覆により約 98% まで向上した。これは、LiF によって電解液の分解が抑制されたためと考えられる。また、同様に蒸着法で LiF 被覆を行ったところ、スパッタ法による LiF 被覆と比較して寿命特性の改善効果が小さかった。当日は、X 線光電子分光分析結果と合わせて LiF 被覆による Si 負極特性の向上メカニズムについて議論する予定である。

謝辞 本研究の一部は科学研究補助金 (No. 22H01967) および近畿大学学内助成金の助成を受けて実施された。

参考文献 [1] M. Haruta *et al.*, *Electrochimica Acta* **224** (2017) 186.; [2] M. Haruta *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **165** (2018) A1874.; [3] M. Haruta *et al.*, *Nanoscale* **19** (2018) 17257.

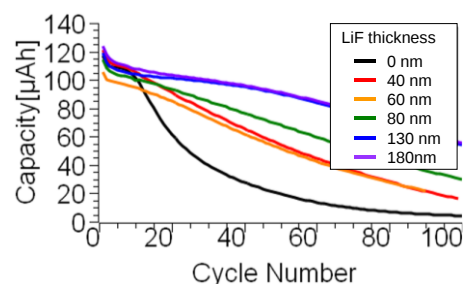


Fig. 1 Cycle performance of Si negative electrodes with LiF layers of different thickness deposited by sputtering.