

令和元年9月4日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04649

研究課題名（和文）高エネルギー密度シリコン負極の実用に向けた電極界面制御とイオン伝導機構の解明

研究課題名（英文）Control of electrode interface and investigation of ion conductivity in Si negative electrodes with high energy densities for lithium-ion batteries

研究代表者

春田 正和（Haruta, Masakazu）

同志社大学・研究開発推進機構・准教授

研究者番号：90580605

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 12,600,000円

研究成果の概要（和文）：大容量リチウムイオン電池の負極としてシリコンの実用化を目指して、電解液分解を抑制するための表面被膜を人工的に形成し、電池特性に与える影響を調査した。フッ化リチウムを被膜としてSi薄膜上に形成した場合、電解液分解が抑制され充放電効率が向上した。In-situ AFMにより充放電時のSi電極表面を観察した結果、被覆なしのSiでは電解液分解に起因する堆積物が確認された。一方、フッ化リチウムを被覆したSiではほとんど堆積物が見られなかった。このことより、フッ化リチウムが電解液分解の抑制に有効な成分であることが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

従来の研究において、負極表面に自然形成した被膜が様々な手法により調べられてきたが、電池特性改善に有効な被膜成分についてはよく分かっていなかった。そこで、薄膜技術を用いて組成を制御した人工被膜を形成し、電気化学特性に与える影響を調べた。電解液分解を抑制する被膜成分の一つとしてフッ化リチウムが有効であることが明らかになり、Si負極の長寿命化につながると考えられる。人工被膜形成に関する知見を実用プロセスにフィードバックすることにより大容量蓄電池を実現し、省エネルギー社会の構築に貢献することが期待される。

研究成果の概要（英文）：Improvement of cycle life of Si negative electrodes is necessary to apply to practical lithium-ion batteries with large capacities. An artificial surface layer was formed on Si film electrodes to inhibit reductive decomposition of an electrolyte, and its effects on electrochemical properties were investigated. The charge/discharge efficiency of the Si electrode was improved by coating with lithium fluoride (LiF). Changes in the surface morphology of the Si electrode with potential sweeping were investigated using in-situ AFM. Although large amount of surface deposits originating from electrolyte decomposition emerged on the bare-Si electrode, few surface deposits were observed on the LiF-coated Si electrode. It is clear that LiF is one important component of the surface layer to inhibit electrolyte decomposition on Si negative electrodes.

研究分野：エネルギー材料

キーワード：蓄電池 リチウムイオン電池 シリコン負極 表面被膜

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

近年の環境意識の高まりからハイブリット・電気自動車の普及化が急速に進んでいる。また、現在の電力需給のほとんどを化石燃料に頼っている状況を打開すべく、太陽光や風力などの自然エネルギーの導入拡大が求められている。このような背景をもとに車載用電池や定置用電池などの大型蓄電池に対するニーズが高まっている。大容量かつ高エネルギー密度のリチウムイオン電池用負極材料として、従来の黒鉛負極の約 10 倍の蓄電容量を有するシリコンが注目されている。Si を負極として用いる上での問題として、

- ・急激な容量低下（短寿命）
- ・Si 表面における電解液の還元分解

が挙げられる。

負極表面には電解液の分解によりイオン伝導性の被膜が形成される。この被膜はリチウムイオン電池の安定動作に必要であるが、電解液の分解により電池内部のリチウムが消費されてしまうため、電池寿命を縮めてしまう。Si 負極の場合、充放電に伴う大きな体積変化に起因して安定な被膜が形成しにくく、過剰な電解液分解を招くことが問題である。Si 負極の長寿命化のためには

- ・安定な表面被膜の形成
- ・電極/電解液界面における被膜形成機構とイオン伝導機構の把握

が必要である。

2. 研究の目的

- Si 電極表面への人工被膜形成と Si 組成の最適化により電池寿命を向上させる。
- Si 表面状態(人工被膜の有無)と電解液分解の関係を明らかにする。

省エネルギー社会の実現のためには大容量の二次電池が必要不可欠であり、大容量リチウムイオン電池の負極として Si の実用化を目指す。Si 負極の実用化のためには、電池寿命の向上が重要である。Si 薄膜モデル電極を作製し、電池寿命の低下要因である電解液の分解機構を把握するとともに、表面被覆処理を施すことにより電解液分解の抑制に有効な成分を明らかにし、電池寿命向上の指針を示すことを目的とする。モデル電極で得られた結果は、実用 Si 電極材料として開発を進めている鱗片状 Si 粉末に応用展開する。

3. 研究の方法

(1) Si 表面被覆による電解液分解の抑制と長寿命化

モデル電極として Si 薄膜をスパッタ成膜する。その後、電解液の分解抑制を目的とした被膜成分を同スパッタ装置にて大気非暴露で連続成膜する。被膜成分として①フッ化リチウム(LiF)および②炭素を検討する。Si 電極表面にあらかじめ人工的に被膜を形成させることにより、電解液分解を抑制し、初回不可逆容量の低減と電池寿命の向上を目指す。

被覆処理有無の試料で充放電試験を行い、サイクル寿命の違いと表面状態の影響を明らかにする。さらに、インピーダンス解析により被膜の抵抗を導出し、表面被膜の効果を明らかにする。

(2) in-situ AFM による Si 薄膜上の被膜観察

負極表面における電解液分解に起因した被膜形成過程を把握するためには、充放電最中の電極をリアルタイムで観測することが望ましい。そこで、液中観察が可能な原子間力顕微鏡(AFM)に電気化学セルを組み合わせることにより、充放電に伴う Si 電極の表面形態を明らかにする。

さらに、高分解能 FE-SEM(被膜にダメージを与えない低加速電圧で観測可能)/超高感度 EDX を用いて被膜の形態観察と組成分析を行い、被膜形成機構を多面的に解明していく。

(3) Si 負極の組成制御による長寿命化

純 Si は充放電時に約 300%の体積変化を伴い、これに起因して活物質粒の割れ・微粉化や被膜の剥がれを招く。Si を用いる限りこの体積変化を避けることはできない。そこで、一部酸化したシリコン(SiO_x)を用いることにより体積変化の抑制を図る。スパッタ成膜時の雰囲気ガスを制御することにより SiO_x中の酸素量を変化させる。SiO_x薄膜の充放電による形態変化と酸素量の関係を明らかにする。

4. 研究成果

負極表面での被膜形成（電解液分解）は電極表面状態に影響を受けるため、サンプル作製に

において大気暴露等によるコンタミネーションを防ぐ必要がある。そこで、以下の仕様を満たす成膜装置を構成した。

- Si 薄膜と人工被膜が連続成膜可能
- 成膜後に大気非暴露でグローブボックスに搬送可能

Si 薄膜の充放電特性を図 1 に示す（電解液には一般的な 1 M LiPF₆/EC+DEC を用いた）。初回充放電時のクーロン効率（充放電効率=放電容量/充電容量×100）は約 90%であった。充電時に移動したリチウムイオンの約 10%が不可逆な反応として電解液分解に消耗され、電池寿命を低下させてしまう。一方、Si 表面に LiF を被覆した場合には、充放電効率が 99%に向上し（図 1 挿入図）、電解液分解が抑制されたことが示唆された（発表論文 2）。

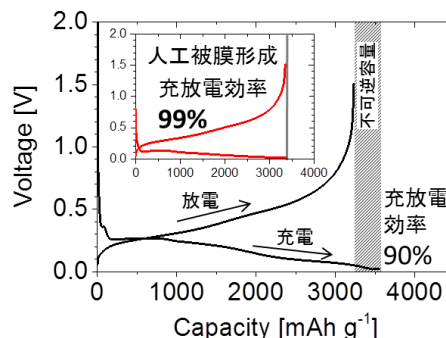


図 1. Si 薄膜の充放電特性と充放電効率

LiF 被覆の効果を詳細に調べるため電気化学インピーダンス測定を行った。インピーダンススペクトルから導出した被膜抵抗成分は LiF 被覆により小さくなった。このことより Si 電極上に電解液分解によって形成される被膜の厚みが、LiF 被覆により薄くなったことが示唆された。

充放電時における Si 電極表面形態を明らかにするため、in-situ AFM 用電気化学セルを構成し、電位掃引とともに電極表面を AFM 観察した。被覆なしの Si 薄膜電極の in-situ AFM 観察結果を図 2 に示す。測定セル構成後の開回路電位 (~3 V) から碑な電位に掃引すると同時に繰り返しの AFM スキャンを行い、Si 電極の表面像を取得していった。約 0.9 V までは電極の表面形態にほとんど変化は見られなかったものの、0.9 V を下回ると AFM 像に乱れが生じはじめ、0.7 V 付近から白い斑点上の領域が観察された。更に電位が低くなると、AFM 像において高い領域を示す白い部分が拡大していき、これは電解液の分解生成物が Si 電極表面に堆積していったことを表している。また、電解液分解によって Si 電極上に自然形成される被膜は不均一であることが明らかになった（発表論文 2）。

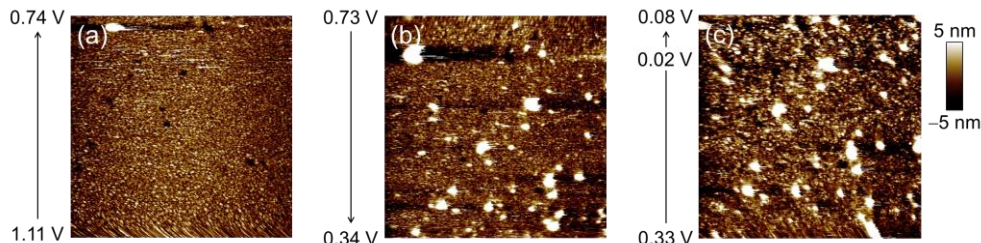


図 2. Si 電極の in-situ AFM 観察結果：電位掃引に伴う Si 電極の表面形態の変化を表している。(a) 1.11→0.74 V, (b) 0.73→0.34 V, (c) 0.33→0→0.08 V

人工被膜として LiF を被覆した Si 電極の in-situ AFM 観察結果を図 3 に示す。LiF 無しの場合と異なり、電位を碑に掃引していても表面形態にほとんど変化は見られなかった。これは、LiF 被覆によって電解液の分解が抑制されたことを示す結果である（発表論文 2）。なお、堆積物が少ないため 0.3V 以下の電位において、Li-Si 合金化による Si 粒子の膨張が観察された。

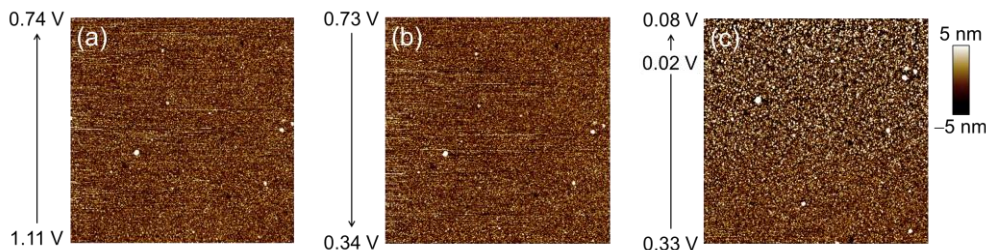


図 3. LiF 被覆した Si 電極の in-situ AFM 観察結果 (a) 1.11→0.74 V, (b) 0.73→0.34 V, (c) 0.33→0→0.08 V

以上の結果より、LiF が電解液の分解抑制に有効な被膜成分の一つであることが明らかになった。さらに、炭素被覆を行った場合も同様の実験を行ったところ、被覆処理により電解液分解が抑制されることが分かった。LiF や炭素成分を含有した人工被膜を予め Si 電極上に形成させることにより、Si 負極の寿命特性向上につながると考えられる。

前述のように人工被膜形成により Si 負極の寿命向上が期待されるが、充放電に伴う Si の体積変化に起因して、せっかく形成した被膜が破壊されてしまう。そこで、本研究課題では Si 負極の膨張抑制にも取り組んだ。

図 4 に酸素量を系統的に変化させて作製した SiO_x 薄膜の寿命特性を示す。酸素量(x)が 0.2 および 0.5 の場合では、初期容量は純 Si と同等の高い値を示したのに対し、容量維持率には大きな向上は見られなかった。一方、酸素量が多い $x = 1.1$ および 1.8 の場合には、初期容量が低下する代わりに、容量維持率が大幅に向上した (発表論文 1)。

充放電サイクルによる電極形態の変化と寿命特性の関係を明らかにするため、充放電後の SiO_x 薄膜の SEM 観察を行った。純 Si 薄膜は繰り返しの充放電によりひび割れが進行し、スポンジ状のポーラス構造が形成され、電極厚みが大幅に増加していた。一方、高酸素量の SiO_x 薄膜ではひび割れの進行が抑制されるとともに電極膨張も抑制されていた (発表論文 1)。 SiO_x の初回充電時にケイ酸リチウムが形成され、これが体積変化のバッファーとして働き、寿命特性を向上させると考えられる。

本研究課題の遂行により得られた人工被膜形成による電解液の分解抑制、および SiO_x による体積変化抑制の知見を、実用電極材料として開発を進めている鱗片状 Si 粉末 (発表論文 4-6) の開発にフィードバックしていく。

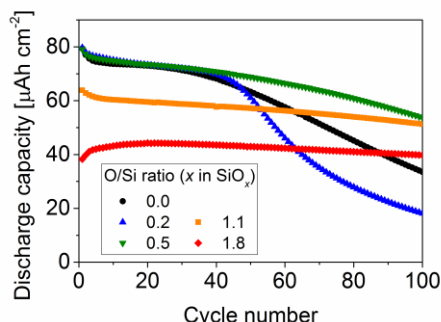


図 4. SiO_x 薄膜の酸素量に依存した寿命特性

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 7 件)

- [1] M. Haruta, T. Doi, M. Inaba, "Oxygen-content dependence of cycle performance and morphology changes in amorphous- SiO_x thin-film negative electrodes for lithium-ion batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 166 (2019) A258-A263 (DOI: 10.1149/2.0861902jes) 査読有
- [2] M. Haruta, Y. Kijima, R. Hioki, T. Doi, M. Inaba, "Artificial lithium fluoride surface coating on silicon negative electrodes for the inhibition of electrolyte decomposition in lithium-ion batteries: visualization of solid electrolyte interphase by in-situ AFM", *Nanoscale*, 10 (2018) 17257-17264 (DOI: 10.1039/C8NR05354E) 査読有
- [3] M. Haruta, T. Moriyasu, A. Tomita, T. Takenaka, T. Doi, M. Inaba, "Pre-film formation and cycle performance of silicon-flake-powder negative electrode in a solvate ionic liquid for silicon-sulfur rechargeable batteries", *J. Electrochem. Soc.*, 165 (2018) A1874-A1879 (DOI: 10.1149/2.1291809jes) 査読有
- [4] M. Haruta, R. Hioki, T. Moriyasu, A. Tomita, T. Takenaka, T. Doi, M. Inaba, "Morphology changes and long-term cycling durability of Si flake powder negative electrode for lithium-ion batteries", *Electrochimica Acta*, 267 (2018) 94-101 (DOI: 10.1016/j.electacta.2018.02.062) 査読有
- [5] M. Inaba, M. Haruta, M. Saito, T. Doi: "Silicon Nano-flake Powder an Anode for The Next Generation Lithium-ion Batteries: Current Status and Challenges", *Electrochemistry*, 85 (2017), 623-629 (DOI: 10.5796/electrochemistry.85.623) 査読有
- [6] M. Haruta, T. Okubo, Y. Masuo, S. Yoshida, A. Tomita, T. Takenaka, T. Doi, M. Inaba, "Temperature effects on SEI formation and cyclability of Si nanoflake powder anode in the presence of SEI-forming additives", *Electrochimica Acta*, 224 (2017) 186-193 (DOI: 10.1016/j.electacta.2016.12.071) 査読有
- [7] 春田正和、土井貴之、稲葉稔、富田明、竹中利夫、"鱗片状シリコン負極のサイクル特性と劣化要因"、*MATERIAL STAGE*、17 (2017) pp.34-38 査読無

[学会発表] (計 27 件)

- [1] 春田正和、土井貴之、稲葉稔、" SiO_x 薄膜の酸素量に依存した充放電特性と形態変化" 電

気化学会第 86 回大会 (京都大学 吉田キャンパス)、1P12、2019 年 3 月 27-29 日

- [2] 春田正和、土井貴之、稲葉稔、“リチウムイオン電池用 SiO_x 負極の酸素量に依存した形態変化”、第 66 回応用物理学会春季学術講演会 (東京工業大学 大岡山)、9p-S321-15、2019 年 3 月 9-12 日
- [3] M. Haruta, T. Doi, M. Inaba, “Morphology Changes of Amorphous- SiO_x Thin-Film Negative Electrodes of Different Oxygen Contents”, International Battery Association (IBA2019), MA2019-03 172, 2019/3/3-8 (La Jolla, CA, US)
- [4] N. Ogura, M. Haruta, T. Doi, M. Inaba, “Morphological Changes of Si Thin Film Electrode in LiFSI/ and LiTFSI/Tetraglyme Electrolyte Solutions”, International Battery Association (IBA2019), MA2019-03 216, 2019/3/3-8 (La Jolla, CA, US)
- [5] (Invited) M. Inaba, M. Haruta, T. Doi, “Swelling of Si Nano-Flake Anode for Advanced Lithium-Ion Batteries”, International Battery Association (IBA2019), MA2019-03 83, 2019/3/3-8 (La Jolla, CA, US)
- [6] 小倉奈那子、春田正和、土井貴之、稲葉稔、“In-situ AFM 観察による LiFSI, LiTFSI/ G4 電解液での Si 薄膜上の被膜解析”、第 59 回電池討論会 (大阪府立国際会議場)、3E21、2018 年 11 月 27-29 日
- [7] M. Haruta, Y. Kijima, N. Ogura, H. Konaga, T. Doi, M. Inaba, “In-situ AFM Imaging of Solid Electrolyte Interphase on Silicon Negative Electrodes with an Artificial Surface Layer”, AiMES 2018 ECS and SMEQ Joint International Meeting, 281, 2018/9/30-10/4 (Cancun, Mexico)
- [8] 春田正和、木島友規、小倉奈那子、土井貴之、稲葉稔、“炭素被覆 Si 負極における被膜形成過程の in-situ AFM 観察”、第 79 回応用物理学会秋季学術講演会 (名古屋国際会議場)、20p-231A-8、2018 年 9 月 18-21 日
- [9] M. Haruta, Y. Kijima, R. Hioki, N. Ogura, H. Konaga, T. Doi, M. Inaba, “In-situ AFM observation of SEI formation on Si-thin-film negative electrodes with an artificial surface coating”, The 19th International Meeting on Lithium Batteries (IMLB2018), P116TUE (MA2018-02 281), 2018/7/17-22 (Kyoto, Japan)
- [10] 春田正和、木島友規、日置龍矢、小倉奈那子、土井貴之、稲葉稔、“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”、第 65 回応用物理学会春季学術講演会 (早稲田大学 西早稲田キャンパス)、20a-F102-9、2018 年 3 月 17-20 日
- [11] 春田正和、日置龍矢、木島友規、富田明、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔、“鱗片状シリコン負極のサイクル特性向上と電極膨張抑制”、第 58 回電池討論会 (福岡)、1B28、2017 年 11 月 14-16 日
- [12] 木島友規、日置龍矢、春田正和、土井貴之、稲葉稔、“表面被覆したシリコン薄膜負極の in-situ AFM 観察による被膜形成過程の解析”、第 58 回電池討論会 (福岡)、1B29、2017 年 11 月 14-16 日
- [13] 春田正和、木島友規、小倉奈那子、日置龍矢、土井貴之、稲葉稔、“薄膜技術を用いたリチウムイオン電池用 Si 負極の高性能化研究—人工被膜を形成した Si 薄膜の in-situ AFM による表面形態観察—”薄膜材料デバイス研究会第 14 回研究集会(京都)、2017 年 10 月 20-21 日
- [14] 春田正和、日置龍矢、木島友規、富田明、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔、“シリコン負極における人工被膜形成と充放電特性への影響”、2017 年電気化学秋季大会(長崎大学)、1D07、2017 年 9 月 10-11 日
- [15] 日置龍矢、春田正和、木島友規、土井貴之、稲葉稔、“リチウムイオン電池用シリコン負極の表面被覆による充放電特性の向上”、第 78 回応用物理学会秋季学術講演会 (福岡国際会議・国際センター)、6p-A401-11、2017 年 9 月 5-8 日
- [16] (Invited) M. Haruta, T. Hioki, A. Tomita, T. Takenaka, T. Doi, M. Inaba, “Cycle performance and electrode swelling of silicon flake powder anodes”, ACEPS-9, TuA2-1, 2017/8/20-23 (Gyeongju, Korea)
- [17] R. Hioki, M. Haruta, Y. Kijima, T. Doi, M. Inaba, “Carbon coating of Si thin-film electrodes for suppressing the reductive decomposition of electrolyte solution”, ACEPS-9, MoP23, 2017/8/20-23 (Gyeongju, Korea)
- [18] M. Haruta, T. Moriyasu, R. Hioki, A. Tomita, T. Takenaka, T. Doi, M. Inaba, “Morphology changes and electrode swelling of silicon flake powder anodes”, 8th Lithium Battery Discussions -Electrode Materials, P052, 2017/6/11-16 (Archachon France)

- [19] 春田正和、森安貴士、日置龍矢、富田明、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔、“溶媒和イオン液体中におけるシリコン負極の充放電特への表面被膜の影響”、電気化学第 84 回大会（首都大）、1P08、2017 年 3 月 25-27 日
- [20] 春田正和、日置龍矢、木島友規、森安貴士、土井貴之、稲葉稔、“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”、第 64 回応用物理学会春季学術講演会（パシフィコ横浜）、15p-424-14、2017 年 3 月 14-17 日
- [21] 日置龍矢、春田正和、木島友規、森安貴士、土井貴之、稲葉稔、“カーボン被覆によるリチウムイオン電池用シリコン負極における充放電特性の向上”、第 64 回応用物理学会春季学術講演会（パシフィコ横浜）、2017 年 3 月 14-17 日
- [22] M. Haruta, T. Moriyasu, R. Hioki, A. Tomita, T. Takenaka, T. Doi, M. Inaba, “Morphology changes and cycle performances of silicon flake powder anodes”, International Battery Association (IBA2017), P34, 2017/3/5-10 (Nara, Japan)
- [23] 春田正和、森安貴士、日置龍矢、土井貴之、稲葉稔、“鱗片状シリコン粉末を用いた次世代リチウムイオン電池用高容量負極の開発”、第 54 回同志社大学ハリス理化学研究所研究発表会／2016 年度学内研究センター合同シンポジウム（同志社大学）、2016 年 12 月 10 日
- [24] 春田正和、森安貴士、日置龍矢、富田明、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔、“鱗片状シリコン負極の形態変化とサイクル特性の関係”、第 57 回電池討論会（幕張メッセ）、1B29、2016 年 11 月 29 日—12 月 1 日
- [25] 森安貴士、日置龍矢、春田正和、富田明、竹中利夫、土井貴之、稲葉稔、“鱗片状 Si 負極の表面被膜が溶媒和イオン液体中の充放電特性に与える影響”、第 57 回電池討論会（幕張メッセ）、2016 年 11 月 29 日—12 月 1 日
- [26] M. Haruta, T. Moriyasu, R. Hioki, S. Yoshida, A. Tomita, T. Takenaka, T. Doi, M. Inaba, “Effects of SEI forming additives on cycle performance and surface morphology in Si-flake-powder anodes”, PRiME 2016/230th ECS Meeting, MA2016-02 285, 2016/10/2-7 (Honolulu, US)
- [27] T. Moriyasu, R. Hioki, M. Haruta, A. Tomita, T. Takenaka, T. Doi, M. Inaba, “Effect of solid electrolyte interface of amorphous Si flake anode on cycle performance in solvate ionic electrolyte”, PRiME 2016/230th ECS Meeting, MA2016-02 419, 2016/10/2-7 (Honolulu, US)

6. 研究組織

(1)研究分担者

なし

(2)研究協力者

研究協力者氏名：稲葉 稔

ローマ字氏名：INABA Minoru

研究協力者氏名：土井 貴之

ローマ字氏名：DOI Takayuki

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。