

リチウムイオン電池用 Si 系負極の実用化  
に向けた課題とその解決法に関する研究

*Studies on Issues in Practical Use and Their  
Mitigation Methods of Si-based Anode for  
Lithium-Ion Batteries*

吉田 周平

**Shuhei Yoshida**

2017 年 3 月

# 目次

第 1 章	序論	
1.1	はじめに	3
1.2	自動車業界への影響	4
1.3	リチウムイオン二次電池	6
1.4	リチウムイオン二次電池用 Si 系負極	8
1.5	本論文の構成	11
	表・図	13
第 2 章	黒鉛/SiO <sub>x</sub> 負極における充放電挙動の解析	
2.1	緒言	27
2.2	実験方法	28
2.3	結果と考察	30
2.4	結言	34
	表・図	35
第 3 章	Si 負極における不可逆容量低減の試み	
	～有機金属錯体を用いた Si-LP 負極へのリチウムプレドープ～	
3.1	緒言	53
3.2	実験方法	55
3.3	結果と考察	57
3.4	結言	62
	表・図	64
第 4 章	Si 負極における溶媒分解の抑制	
	～添加剤による SEI 被膜とサイクル特性の温度影響～	
4.1	緒言	79
4.2	実験方法	80
4.3	結果と考察	81
4.4	結言	85
	表・図	86

第 5 章	Si 負極における溶媒分解の抑制	
	～Si 負極の水分影響～	
5.1	緒言	97
5.2	実験方法	98
5.3	結果と考察	99
5.4	結言	103
	表・図	104
第 6 章	総括	115
	引用文献	119
	発表論文リスト	125
	謝辞	126

# 第1章 序論

## 1.1 はじめに

地球温暖化とエネルギー問題が議論されて久しいが、抜本的な解決策は見出されていない。今後、新興国を中心とした人口増加と経済成長により、エネルギー消費は加速的に増加すると予測されている。地球温暖化とエネルギー消費の指標である CO<sub>2</sub> 排出抑制に関するこれまでの世界的な議論と取組みについて以下にまとめる。

1972 年、国連人間環境会議（スウェーデン）の場で、初めて環境問題が議論されて以降、地球温暖化などの環境問題を分析する枠組みが整備されていくことになる。1985 年、国連環境計画（UNEP）による地球温暖化に関する公式会議（フィラハ会議）にて、温室効果ガスがもたらす地球温暖化の問題が取り上げられた。その結果、地球温暖化に対する危機感が国際的に広がり、地球温暖化に関する最新の科学的な研究成果を評価し、報告書を作成することを目的とした「気候変動に関する政府間パネル（IPCC）」が 1988 年に設立された。

1990 年、IPCC 第 1 次評価報告書による「過去 100 年間で地球平均気温の 0.3～0.6 °C の上昇は、人間の産業活動により排出される温室効果ガスの増大が主な原因の可能性ある」との指摘<sup>[1-3]</sup>を受けて、国連総会で世界各国が協力して地球温暖化問題に対応することを合意する国際的条約である気候変動枠組条約（United Nations Framework Convention on Climate Change、UNFCCC）の採択に至ることになる。

2007 年の IPCC 第 4 次評価報告書では、「気候システムの温暖化は疑う余地がない」、「世界の二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）、メタン（CH<sub>4</sub>）、一酸化二窒素（N<sub>2</sub>O）などの温室効果ガスの排出は工業化以降、人間活動により増加した」、「二酸化炭素（CO<sub>2</sub>）は、最も重要な人為起源の温室効果ガスである」などの指摘により<sup>[4]</sup>、Fig. 1-1 に示すように、地球温暖化は CO<sub>2</sub> を主とした温室効果ガスの濃度増加に起因していることが共通認識となった。

この IPCC 第 4 次評価報告<sup>[4]</sup>により、CO<sub>2</sub> 排出対策の議論が活発になされ、2014 年に発表された IPCC 第 5 次評価報告書では、産業革命前と比較し、2100 年時点までの地球全体の平均温度上昇を 2 °C 以下に抑制するシナリオ（2 °C シナリオ）が提唱された。この 2 °C シナリオ達成には、2050 年までに世界全体で 2010 年に比べ、CO<sub>2</sub> 排出を 40～70%削減に人類が一致協力して取り組むことと、温暖化対策技術が進歩して普及する必要性が記載されている。

IPCC 第 5 次評価報告書の 2 °C シナリオに対し、国際経済について協議をする国際機関である経済協力開発機構（Organization for Economic Co-operation and Development、OECD）の主要国からなる諮問機関の国際エネルギー機関（International Energy Agency、IEA）が 2015

年6月に「World Energy Outlook Special Report」を発表した<sup>[5]</sup>。本報告書ではエネルギー関連のCO<sub>2</sub>排出量を2020年には増加から減少に切り替える必要性が指摘されている。また、2030年の新興工業経済地域におけるCO<sub>2</sub>排出量予測（Fig. 1-2）から、電力、輸送、産業分野でCO<sub>2</sub>排出が急増することが予想され、真っ先にエネルギー部門でのCO<sub>2</sub>排出削減の取り組みが必要である。本報告書では、2020年までにエネルギー関連のCO<sub>2</sub>排出量を減少に転換させる具体的なシナリオであるBridge Scenario（Fig. 1-3）が示されている。この中で具体的な政策として、①石油ガス生産に伴うメタンガス排出量の削減、②非効率的石炭火力発電所の減少、③電力分野での再生可能エネルギーへの技術投資、④化石燃料向け補助金の段階的見直し、⑤産業、輸送分野におけるエネルギー効率の向上、の5つの政策手段が提示されており、その中でも、⑤エネルギー効率の向上がもっとも注力すべきとされている<sup>[5-7]</sup>。

このIEA報告書をベースに、2015年11月に国連気候変動枠組条約第21回締約国会議（COP21）がパリで開催され、2020年以降の温暖化対策の国際枠組みであるパリ協定が採択された<sup>[8-9]</sup>。この協定の中では、世界の平均気温上昇を産業革命前と比較し、新興国などへの配慮から1.5℃未満に抑える全体目標が合意され、加盟国にCO<sub>2</sub>排出量削減目標の提出とその実現に向けた国内対策が義務付けされた。

このような、CO<sub>2</sub>排出抑制の動きの世界的な潮流に対し、地球温暖化が及ぼす影響に対する懐疑論は存在するものの、CO<sub>2</sub>排出抑制に対する否定的な議論はなく、更に、パリ協定のような法的拘束力の持つ強い協定の合意など、近年、CO<sub>2</sub>排出抑制に対する世界的な現実的な取り組みが加速しており、CO<sub>2</sub>排出抑制に関わる革新技术の技術開発に人類の総知を結集して取り組む必要があることは明白である。

## 1.2 自動車業界への影響

自動車業界での排出ガスに対する取り組みは、産業発展に伴う大気汚染状況の悪化と人体や自然界への影響が深刻化した60年代後半より行われている。大気汚染源の一つである自動車の排出ガスを低減する規制が日本、米国、欧州で制定されており、その主な規制対象物質である一酸化炭素（CO）、炭化水素（HC）、窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）、粒子状物質（PM）に関し、排気管からの排出ガス規制であるテールパイプエミッション規制や、燃料系からの燃料蒸気のエバポエミッション規制、排出ガス関連部品の故障診断装置の装置義務付けられたOBD（車載故障診断装置）規制などが導入されている<sup>[10-11]</sup>。更に、1994年に、車両から排出されるガス量を従来以上に厳しく規制するLEV（Low Emission Vehicle）規制が米国カリフォルニア州大気資源局により導入されると、自動車各社において排出ガスの分析技術や浄化触媒のようなクリーン化技術の開発競争が加速されるようになった。

一方、CO<sub>2</sub>排出に関しては、新興国のエネルギー需要の急増や原油供給リスクや将来の資源枯渇などのエネルギー安全保障の観点と、近年の地球温暖化防止の国際的な枠組みの中から、燃費を指標にCO<sub>2</sub>排出量規制 (Fig. 1-4) が各国で導入されていった<sup>[12]</sup>。そして1990年、米国カリフォルニア州大気資源局により排出ガスを出さない車両販売を義務づけるZEV (Zero Emission Vehicle) 規制が導入されると、本格的に内燃機関とモータを組み合わせたハイブリッド電気自動車 (HV) や外部充電が可能なプラグインハイブリッド電気自動車 (PHV) や電気自動車 (xEV) および燃料電池自動車 (FCV) の技術開発が加速された。

究極のZEVである電気自動車 (xEV) の歴史は内燃機関自動車よりも古く、1800年のアレッサンドロ・ジョゼッペ・ボルタ (Il Conte Alessandro Giuseppe Antonio Anastasio Volta) によって世界で初めて化学電池が発明されたときまで遡る<sup>[13]</sup>。そして、1859年にガストン・プランテ (Gaston Plante) によって、充放電が可能な二次電池である鉛蓄電池が発明されて以降、実用的な電気自動車開発が盛んに行われるようになったが、鉛蓄電池は重量が重く、電解液である希硫酸による腐食などの寿命の問題があった。1909年にトマス・エジソン (Thomas Alva Edison) によって、鉛蓄電池より軽量でかつ長寿命な鉄ニッケルアルカリ蓄電池が発明されると、1充電による航続距離が160kmの電気自動車が開発され、1900年前半には米国の生産台数の40%を占めるまで普及していった。しかし、ヘンリ・フォード (Henry Ford) によってガソリン自動車 Model T が開発されると、内燃機関の改良や排出ガス浄化技術の開発が加速され、電気自動車は衰退し、遂に1950年代には街頭から姿を消していった。

1970年代に入り、オイルショックによる原油供給リスクや排気ガスによる公害問題の深刻化から再び電気自動車が着目されたが、キーデバイスである二次電池として鉛蓄電池を中心に検討されたため、航続距離やコストの問題で開発は停滞していた。そこに、1990年、松下電池工業 (当時) と三洋電機 (当時) から、これまでの二次電池よりもエネルギー密度が高く、正極活物質にオキシ水酸化ニッケル、負極活物質に水素吸蔵合金、電解液にアルカリ溶液を用いた「密閉形ニッケル・水素二次電池」が、また、同年、ソニー・エナジー・テックから正極活物質にリチウムコバルト酸化物 (LiCoO<sub>2</sub>)、負極活物質にハードカーボン、電解液に有機溶媒を用いた「リチウムイオン電池」が次々に実用化され、日本の自動車メーカー主導で電気自動車の開発が加速されることになる。そして、1997年、トヨタ自動車世界に先駆けハイブリッド電気自動車の「プリウス」を発売したのを皮切りに、2009年に三菱自動車工業から航続距離が160km可能な電気軽自動車「i-MiEV」、2010年には日産自動車から航続距離が200km可能な電気自動車「リーフ」と、次々と電気自動車が発売された。

しかし、世界の乗用車の販売台数見通し (Fig. 1-5) <sup>[14]</sup>からもわかるように、自動車の電動化の潮流はあるものの、究極のZEVである電気自動車の普及の見通しは明るくない。主な要因は、航続距離や電池コストであり、キーデバイスの二次電池に関するものである。また、車両の進化の中で、オイルポンプ、エアコンコンプレッサー、パワーステアリング、

カーナビゲーションなどの自動車補器の電動化が進み、二次電池の進歩が追いついていないことも要因である。

二次電池の進化による本格的な電気自動車 (xEV) の普及までは、段階的な各国の燃費規制の要求に対応するため、車両停止中にエンジンを停止させる省燃費システムのアイドリングストップシステム(ISS)が燃費向上の有力な解決策として注目されている。2009年にデンソーが「鉛蓄電池と高性能なリチウムイオン二次電池を直結した2電源システム」<sup>[15-16]</sup>を開発して以降、燃費コストパフォーマンスが優れたシステムとして、ISSシステムの搭載検討が自動車各社で検討されはじめている。この12V2電源システム (Fig. 1-6) は、鉛電池とリチウムイオン二次電池を並列に直結することで、従来の鉛蓄電池のみのISSシステムと比較し、車両減速時のオルタネータからの急激な回生電流をより多くリチウムイオン電池に充電するとともに、カーナビゲーション・メータ・オーディオ等の自動車補器へ安定した電力を供給することが可能である。リチウムイオン二次電池に受け入れた回生電力を各電気機器に供給することで、発電機であるオルタネータによる発電を抑制し、燃料消費を削減し、車両の燃費向上を従来より3%向上させることができる。このシステムの成功には、2007年に東芝より正極にリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、負極にチタン酸リチウム ( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )、電解液に有機溶媒を用いた急速充電特性を有する高性能リチウムイオン二次電池である「Super Charge Battery, SCiB」<sup>[17]</sup>が開発されたことが鍵となっている。

このように、自動車の電動化と二次電池の進歩は車の両輪の関係にあり、今後の地球規模のCO<sub>2</sub>排出抑制とその解決策である自動車の電動化の潮流に対応していくためには、二次電池の技術革新は必要不可欠であることは明白である。

### 1.3 リチウムイオン二次電池

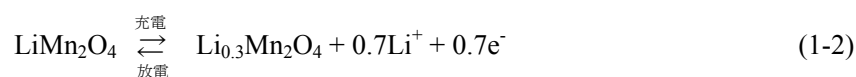
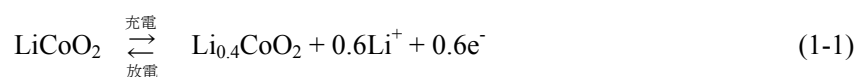
リチウムイオンを用いた二次電池は、1970年代から正極活物質にTiS<sub>2</sub>などの硫化物やNbSe<sub>2</sub>などのセレン化物、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>などの酸化物などが検討され、1976年に、Whittinghamらによって負極に金属リチウムを用いたリチウム金属二次電池<sup>[18]</sup>、同年、Besenhardらによって負極に黒鉛へのリチウムイオンのインターカレーション反応を応用したリチウムイオン二次電池<sup>[19-20]</sup>が提唱された。1980年に、Mizushimaらによって、今日のリチウムイオン二次電池の正極活物質の基礎となる、コバルト酸リチウム ( $\text{LiCoO}_2$ ) などのリチウム遷移金属酸化物<sup>[21]</sup>が提案され、リチウム金属二次電池およびリチウムイオン二次電池が開発されることになる。

1989年、Moli Energyにより製品化された、正極活物質に硫化モリブデン ( $\text{MoS}_2$ )、負極活物質にリチウム金属を用いたリチウム金属二次電池の発火事故をきっかけにリチウム金属二次電池の開発が中断され、1991年のソニー・エナジー・テックにより製品化された正極活物質にリチウムコバルト酸化物 ( $\text{LiCoO}_2$ )、負極にハードカーボンを用いたリチウムイ

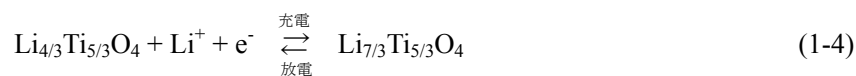
オン二次電池が、携帯電話やノートパソコンなどのポータブル電源や自動車用電源のキーデバイスとして用いられるようになった<sup>[22-24]</sup>。

一般的ナリチウムイオン二次電池は、正極活物質にリチウム含有遷移金属酸化物である  $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、負極活物質に黒鉛系炭素材料 (Graphite) やリチウムチタン複合酸化物の  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) が用いられ、それぞれ単極での充放電反応は次式のように表される。

正極



負極



リチウムイオン二次電池は、式(1-1)～式(1-4)のようにリチウム金属が反応系に存在せず、リチウムイオンが電極間を有機電解液を介して移動することにより電池反応が進行する。負極活物質としては、金属中で最も卑な電位 (-3.045 V vs. NHE) を持ち、単位重量、単位体積当たりに得られる電気量がそれぞれ  $3861 \text{ mAh g}^{-1}$ 、 $2047 \text{ mAh cm}^{-3}$  と最も大きいリチウム金属を用いるのが望ましい。しかし、充放電を繰り返すと充電時にデンドライト状にリチウムが生成し、正極との接触短絡による安全性などの問題があるため、リチウムイオン二次電池の負極活物質としては、①リチウムイオンの挿入が金属リチウムに近い電位で発生する、②放電容量が大きい、③サイクル特性が良い、④低コストなどの観点により、黒鉛系炭素材料が主に実用化されている<sup>[24-25]</sup>。

1.2 項で述べたように、電気自動車の普及は、リチウムイオン二次電池のコストパフォーマンスが鍵となる。そこで、各国の次世代電池の技術政策戦略は、近年、エネルギー (Wh) あたりのコストを目標値として設定し、技術革新を促している。日本の新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) は、2020 年に約 20 円/Wh 以下、2030 年には約 10 円/Wh を<sup>[26]</sup>、米国のアメリカ合衆国エネルギー省 (United States Department of Energy, DOE) は、2022 年に約 14 円/Wh ( $\$125/\text{kWh}$ ) のロードマップを示している<sup>[27]</sup>。そして、その達成手段として、Fig. 1-7(a)に示す正極活物質と負極活物質が提案されている<sup>[26]</sup>。

正極活物質は、車載用リチウムイオン二次電池で実用化されているリチウム含有遷移金



属酸化物である 4V 級 (vs. Li/Li<sup>+</sup>) のスピネル型 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の遷移金属の一部を Ni で置き換えた 4.7 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>) の平均作動電位を有する LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub> などの高電位材料と、理論容量が 250 mAh g<sup>-1</sup> 以上の高い容量を持つ Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> に LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> や LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub> を固溶させた Li 過剰層状 Mn 酸化物などの高容量材料が提案されている。

負極活物質の NEDO 技術マップを Fig. 1-7(b) に示す<sup>[26]</sup>。正極活物質の高電位および高容量化では現行より重量あたり約 2 倍しか高エネルギー密度化できないのに対し、負極活物質は現状の黒鉛系炭素材料の理論容量の 372 mAh g<sup>-1</sup> から、合金系負極活物質を用いることで、Li 金属の理論容量である 3861 mAh g<sup>-1</sup> まで約 10 倍近く向上させる可能性を有していることがわかる。Table 1-1 に各種提案されている負極活物質の理論容量と作動電位 (vs. Li / Li<sup>+</sup>) を示す<sup>[28]</sup>。その中で、Si は理論容量が 4200 mAh g<sup>-1</sup>、9786 mAh cm<sup>-3</sup> とリチウム金属の理論容量と同等で作動電圧も低いことがわかる。また、原料となる SiO<sub>2</sub> のクラーク数も酸素に次いで高く、資源量の観点でも次世代のリチウムイオン二次電池の負極活物質として注目されている。DOE の 2022 年に約 14 円/Wh (\$125/kWh) 達成シナリオ (Fig. 1-8) においても、次世代負極活物質として数多くある合金系負極活物質の中で Si 負極が明記されるようになり、Si 系負極への期待は大きい<sup>[27]</sup>。

このように、次世代負極活物質としては Si 系負極が最有望であり、リチウムイオン二次電池の更なる高容量化と高エネルギー密度化には炭素負極に代わる Si 系負極の実用化を見据えた研究が重要である。

## 1.4 リチウムイオン二次電池用 Si 系負極

1.3 項に述べたとおり、Si 系負極活物質は次世代負極材料候補の中で最も着目されている。Si 負極の充放電反応は式(1-5)、式(1-6)のように表され、Li との合金相 (Li<sub>x</sub>Si) が形成し、合金化と脱合金化が可逆的に進行する。合金相 Li<sub>x</sub>Si として、Li<sub>4.4</sub>Si (Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>), Li<sub>3.75</sub>Si (Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>), Li<sub>3.25</sub>Si (Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>), Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>, Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub> などが報告されており<sup>[29-31]</sup>、Li<sub>4.4</sub>Si (Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>) の理論容量は 4200 mAh g<sup>-1</sup> を示す。実際、常温において 3580 mAh g<sup>-1</sup> の初期可逆容量が確認されている<sup>[32]</sup>。

充電反応



放電反応



しかし、リチウムイオン二次電池で適用されている黒鉛系炭素負極と比較し、Si 負極は充

放電サイクル特性が低いことが実用化に向けた最大の課題である。サイクル劣化の要因は、Table 1-1 に示すように、充電時に Si の体積が 3 倍以上に膨張し、Si 粒子内部と表面の応力差により粒子割れ、さらには微粉化が起り、導通パスを維持できなくなることに起因している。また、充放電に伴う膨張収縮により Si 表面の電解液の還元分解生成物である表面被膜 (Solid Electrolyte Interface, SEI) の崩壊と SEI 生成が継続的に進行することも一因である。Fig. 1-9 に Si の微粉化機構と電解液の分解による SEI 生成機構のモデル図を示す<sup>[33-34]</sup>、<sup>[56-57]</sup>。

これまでに提案されている Si 系負極の中で、半導体集積回路などの電子材料として用いられているシリコン酸化物 SiO<sub>x</sub> は、2010 年日立マクセルより負極活物質として少量黒鉛系炭素材料と混合して用いられ、すでに一部ポータブル用途のリチウムイオン電池の負極として実用化されている。SiO<sub>x</sub> は SiO<sub>2</sub> マトリックスにナノ Si が分散した構造をとっており<sup>[35-36]</sup>、Ohzuku らは SiO<sub>x</sub> と炭素材料の複合材料である SiO<sub>x</sub>/C が 700 mAh g<sup>-1</sup> 以上の初期可逆容量と 200 サイクル後にも 600 mAh g<sup>-1</sup> 以上の容量を維持することが報告されている<sup>[37]</sup>。また、Miyuki らは、SiO<sub>x</sub> は充放電に伴う体積変化が最大 250 % と Si より小さく、電極内の空隙率を最適化することで、従来の電池と同等の厚み変動にすることができると報告している<sup>[38]</sup>。しかし、SiO<sub>x</sub> は初回充放電に伴う不可逆容量が大きいため、SiO<sub>x</sub> のみを用いた負極の実現を困難にしている。SiO<sub>x</sub> は式(1-7)、式(1-8)の充電反応が起り、式(1-8)の SiO<sub>2</sub> マトリックスの反応生成物であるリチウムシリケート化合物 Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 生成が不可逆容量の一因である<sup>[39-40]</sup>。

#### 充電反応



リチウムシリケート化合物として Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> の他、Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Li<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> などが想定され、これらのリチウムシリケート化合物が生成した際のクーロン効率を算出した結果を Table 1-2 に示す。いずれのリチウムシリケート化合物でも不可逆容量は大きく、ナノ Si 周囲の SiO<sub>2</sub> の不可逆な生成物に起因していることがわかる。

その他の Si 系負極として、異種金属と合金化し、充放電に伴う膨張収縮の応力緩和を狙った Si-Sn 合金<sup>[41]</sup>, Si-Ca 合金<sup>[42]</sup>, Si-Ag 合金<sup>[43]</sup>, Si-Mg 合金<sup>[44]</sup>などの Si-金属合金化合物が提案されているが、異種金属との合金化により Si 含有率が少なくなるので、Si-Mg 合金の 580 mAh g<sup>-1</sup><sup>[44]</sup>のように初期可逆容量は小さくなる。

純 Si 負極の取り組みとして、三次元的に微粒化したナノ Si 粒子を用いた Si-C 複合化合物も提案されている<sup>[45]</sup>。Wang らは、メソフェーズピッチから抽出されたメソフェーズを炭化・黒鉛化した人造黒鉛粒子 (Meso Carbon Micro Beads, MCMB) 内部にナノ Si をボールミ

ル法を用いて担持させた Si-C 複合化合物を合成し、 $1066 \text{ mAh g}^{-1}$  の初期可逆容量、25 サイクル後も  $700 \text{ mAh g}^{-1}$  の放電容量を示すことを報告している。

また、Cui らによって膨張収縮の応力を形態や形状により緩和させようとする研究も精力的になされている(Fig. 1-10)<sup>[46-52]</sup>。充放電に伴う負極内の応力緩和のため、彼らはまずワイヤー状に制御した nano-wire 構造を提案した<sup>[46]</sup>。これは、nano-wire 構造の短軸方向の二次元的な膨張収縮に伴う応力緩和を狙った形状である。次に、ワイヤー内部に空隙を設け、体積膨張の歪みを緩和させることを狙った core-shell nano-wire 構造<sup>[47]</sup>を、表面の電解液分解の抑制のためにナノワイヤー表面のカーボン被覆した Double walled hallow nano-wire 構造<sup>[48]</sup>を報告している。また、膨張収縮に伴う電解液と Si との連続的な反応の抑制を目的としたナノ Si 粒子の周囲に膨張収縮空間を設けた yolk-shell 構造<sup>[49]</sup>も報告している。しかし、いずれも Si の体積変動に対し、空隙を活物質内に設計しており、充填密度の高い電極を作製することが困難であった。そこで、充填密度を向上させるために凝集構造の yolk-shell agglomerate 構造<sup>[50]</sup>や pomegranate 構造<sup>[51]</sup>を報告している。しかし、これら凝集構造はカーボンで被覆されており、比表面積が大きくなるため、電解液の分解などの問題がある。近年、カーボンより比表面積が小さいグラフェンを用いた構造の研究がなされており、マイクロサイズの Si-金属合金化合物をグラフェンで覆った graphene gaged 構造<sup>[52]</sup>も提案されている。

一方、Inaba らは、膨張収縮の応力緩和を一次元で行うコンセプトで、Fig. 1-11 に示される鱗片状のアモルファス純 Si 負極である Si LeafPowder<sup>®</sup> (Si-LP, 尾池工業製)を開発し、その優れた特性を報告してきた<sup>[53-59]</sup>。Si-LP は、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム高分子表面にセルロースアセテートブチレート (CAB) などの剥離層をウェットコーティング法で塗布し、真空蒸着やスパッタリングのドライコーティング法にてシリコンを所定厚み積層し、酢酸ブチルなど有機溶剤で剥離層を溶解させ、得られた Si 薄膜を  $4\sim 5 \mu\text{m}$  に微粉碎することで合成される<sup>[58-59]</sup>。また、Inaba らは、この Si-LP の膜厚を  $200 \text{ nm}$  以下にすることで、電解液  $1 \text{ M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$ において初回放電容量が約  $2500 \text{ mAh g}^{-1}$ 、50 サイクル後も  $1750 \text{ mAh g}^{-1}$  が得られ、さらに、電解液にビニールカーボネート (VC) を  $10 \text{ wt}\%$ 添加することで、50 サイクル後の放電容量が  $2300 \text{ mAh g}^{-1}$  以上と、極めて高いサイクル特性を示すことを報告している<sup>[56-57]</sup>。これは、薄膜化により充放電に伴う活物質表面と内部のリチウム濃度勾配が小さくなり、充放電に伴う応力変化が緩和されたためと考えられる。

このように、リチウムイオン二次電池用 Si 系負極は、 $\text{SiO}_x$  のように一部実用化が進んでいるものもあり、高容量リチウムイオン二次電池の実現と電気自動車 (xEV) の普及にとって実用化が不可欠な負極材料である。しかし、Si 負極の実用化には、初期充放電時の  $1000 \text{ mAh g}^{-1}$  程度の大きな不可逆容量と、サイクル時の電解液の継続的な溶媒分解など課題が山積しており、これらの課題解決に向けた研究が求められている。

## 1.5 本論文の構成

本学位論文では、地球温暖化やエネルギー枯渇などの地球規模の環境問題に貢献が可能である高エネルギー密度なリチウムイオン二次電池の実現に必要なSi系負極において、実用化に向けた課題を明確にし、それら課題の解決法に関する議論を行った。

### 第1章

第1章では、地球規模の環境問題に対する世界的な議論を振り返り、エネルギー消費の指標であるCO<sub>2</sub>排出規制の潮流とCO<sub>2</sub>排出抑制に対する革新技術開発の必要性を述べた。また、CO<sub>2</sub>排出抑制が最も期待される自動車業界における電動化の歴史を振り返り、電動化と二次電池の技術変遷の強い関係性を明確にし、今後乗り越えなくてはならないCO<sub>2</sub>排出規制に対し、二次電池の技術革新の必要性を述べた。そして、各国政府のエネルギー政策と二次電池の研究動向からリチウムイオン二次電池の高容量化にはSi系負極の実用化が必要不可欠であることを示した。しかし、Si系負極の実用化には、微粉化や初期不可逆容量、さらに継続的な電解液分解などの耐久性の課題があり、これまでの研究事例を通して、本研究の目的や背景や意義を示した。

### 第2章

第2章では、ポータブル用途で実用化されはじめた黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極における充放電挙動と反応速度論の解析を通し、充放電反応の進行過程を明確にし、アイドリングストップシステム (ISS) やハイブリッド電気自動車 (HV) やプラグインハイブリッド電気自動車 (PHV) および電気自動車 (xEV) などでは求められている急速充放電特性への影響と課題を明らかにした。

### 第3章

第3章では、純Si負極の実用化で課題となる初回不可逆容量を解決するために、リチウムテトラヒドロフラン (THF) -ナフタレン錯体 (Li-NTL) 溶液によるリチウムプレドープを開発した。また、鱗片状Si負極 (Si-LP) を用いてプレドープ反応機構を解明し、リチウムドープ量を制御可能なパラメータを明らかにした。

### 第4章

第4章では、純Si負極の実用化において初回不可逆容量に次いで大きな課題である充放電時の継続的な溶媒分解に対して取り組んだ。電解液添加剤のSEI表面被膜形成とサイクル特性の温度影響の検討を通して、Si-LP負極のサイクル劣化機構とサイクル特性向上策を探索した。

## 第5章

第5章では、第4章に引き続き、充放電時の継続的な溶媒分解に対し、Si材料の水分吸着特性を明らかにした。Si-LP負極への吸着水とその電気化学特性の検討を通し、Si負極材料上の吸着水が及ぼす影響とその解決のための指針を示した。

## 第6章

本章では、第1章での本研究の目的に対し、第2章～第5章で得られた結果および議論をまとめ、リチウムイオン二次電池用Si負極の実用化に向けた展望を述べた。

Table 1-1. Theoretical specific capacity and potential of anode material. [28]

<b>Anode Materials</b>	<b>Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub></b>	<b>C</b>	<b>Bi</b>	<b>Sb</b>	<b>Al</b>	<b>Sn</b>	<b>Mg</b>	<b>Li</b>	<b>Si</b>
Lithiated phase	Li <sub>12</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	LiC <sub>6</sub>	Li <sub>3</sub> Bi	Li <sub>3</sub> Sb	LiAl	Li <sub>4,4</sub> Sn	Li <sub>3</sub> Mg	Li	Li <sub>4,4</sub> Si
Theoretical specific capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	175	372	385	660	993	994	3,350	3,862	4,200
Theoretical volume capacity (mAh cm <sup>-3</sup> )	613	837	3,765	4,422	2,681	7,246	4,355	2,047	9,786
Volume change (%)	1	12	215	200	96	260	100	100	320
Potential vs. Li/Li <sup>+</sup>	1.6	0.05	0.8	0.9	0.3	0.6	0.1	0	0.4

Table 1-2. Theoretical coulombic efficiency of SiO<sub>x</sub> reaction with Lithium ion.

<b>Li-Silicate</b>	<b>Li<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub></b>	<b>Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>	<b>Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub></b>	<b>Li<sub>6</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	<b>Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub></b>
Theoretical coulombic efficiency (%)	86.8	81.5	76.7	78.6	95.7

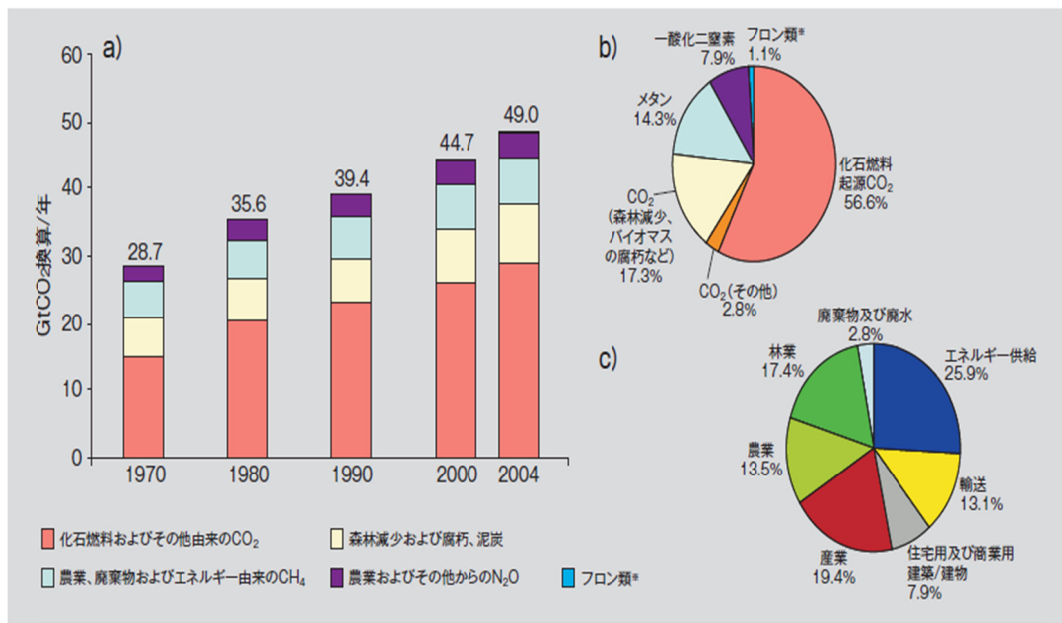


Fig. 1-1 Variation of global greenhouse gas (GHG) emission. [4]



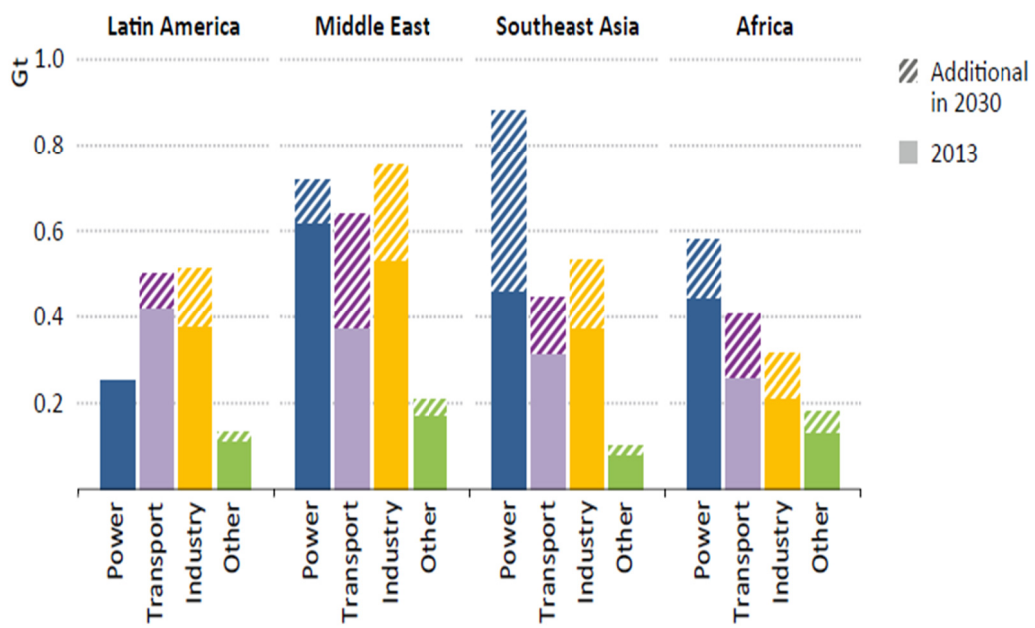


Fig. 1-2 Estimated increase of CO<sub>2</sub> emission in newly industrializing economies (NIES).

[5]

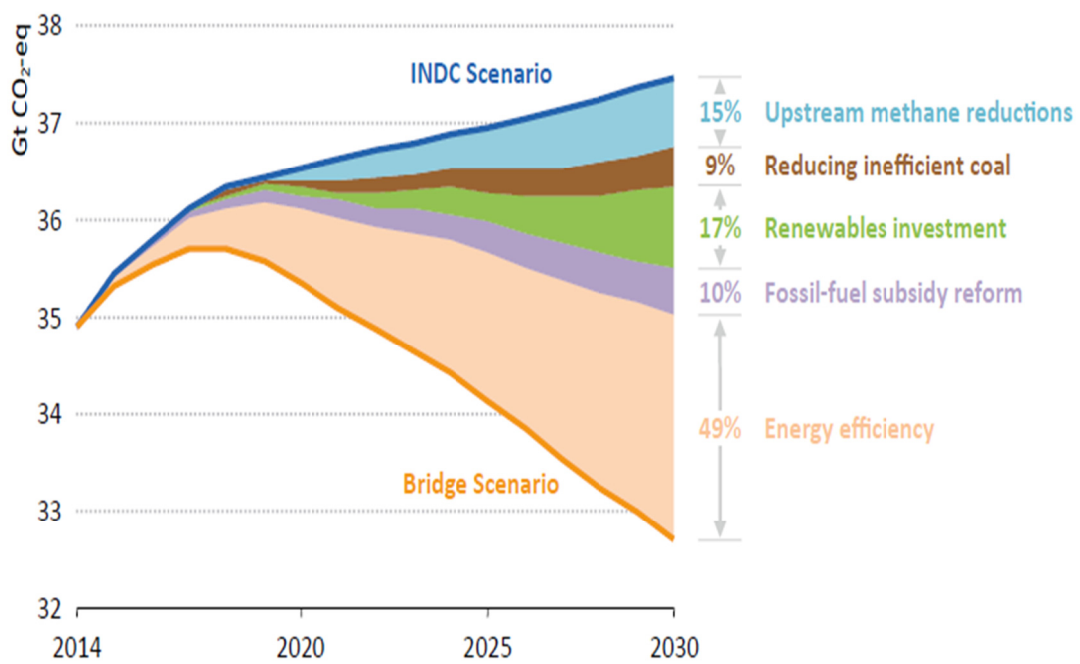


Fig. 1-3 Bridge Scenario (CO<sub>2</sub> emissions reduction in energy sectors).<sup>[5]</sup>

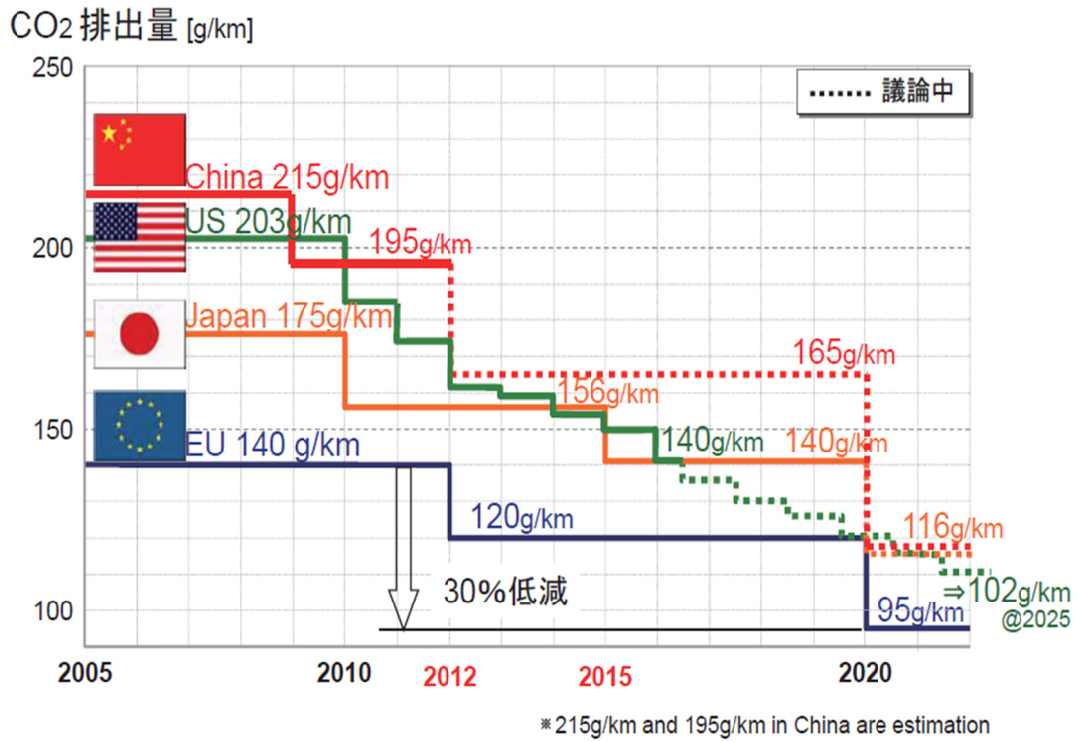


Fig. 1-4 CO<sub>2</sub> emission regulations of various countries. <sup>[12]</sup>

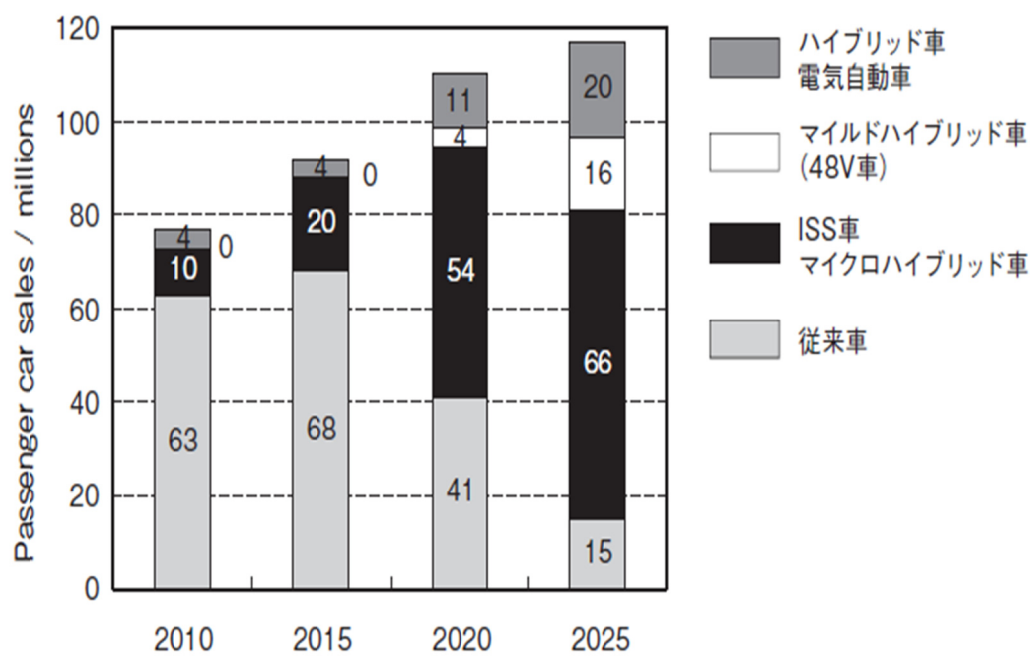


Fig. 1-5 Sale forecast of world passenger car.<sup>[14]</sup>

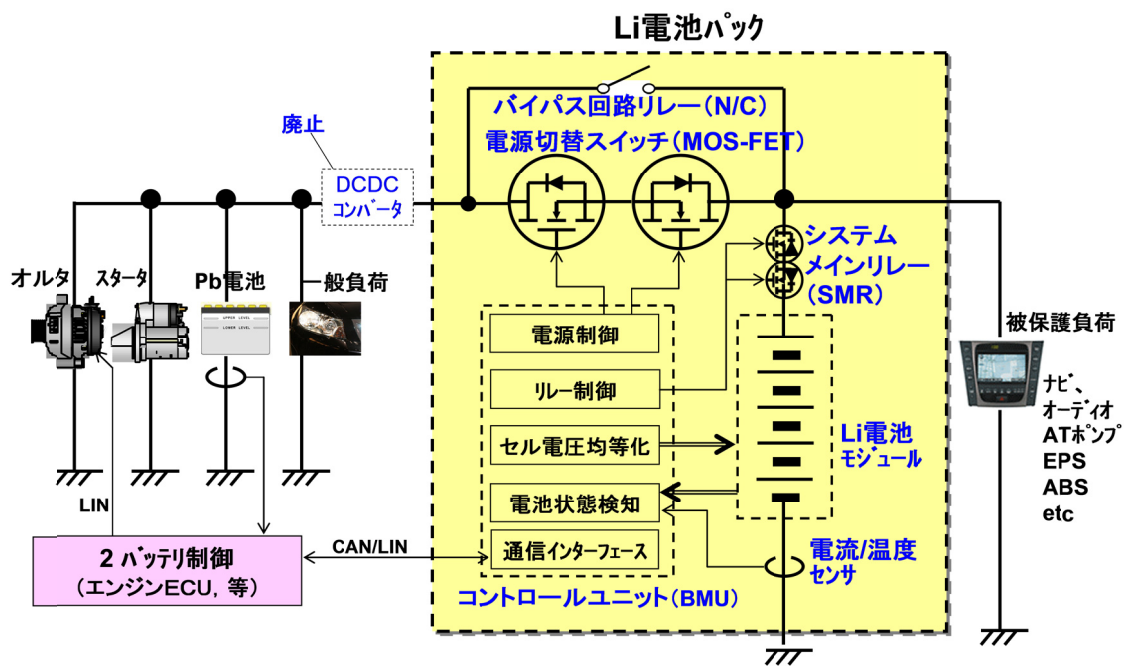


Fig. 1-6 Schematic diagram of lithium-ion pack and dual power system for ISS. [16]

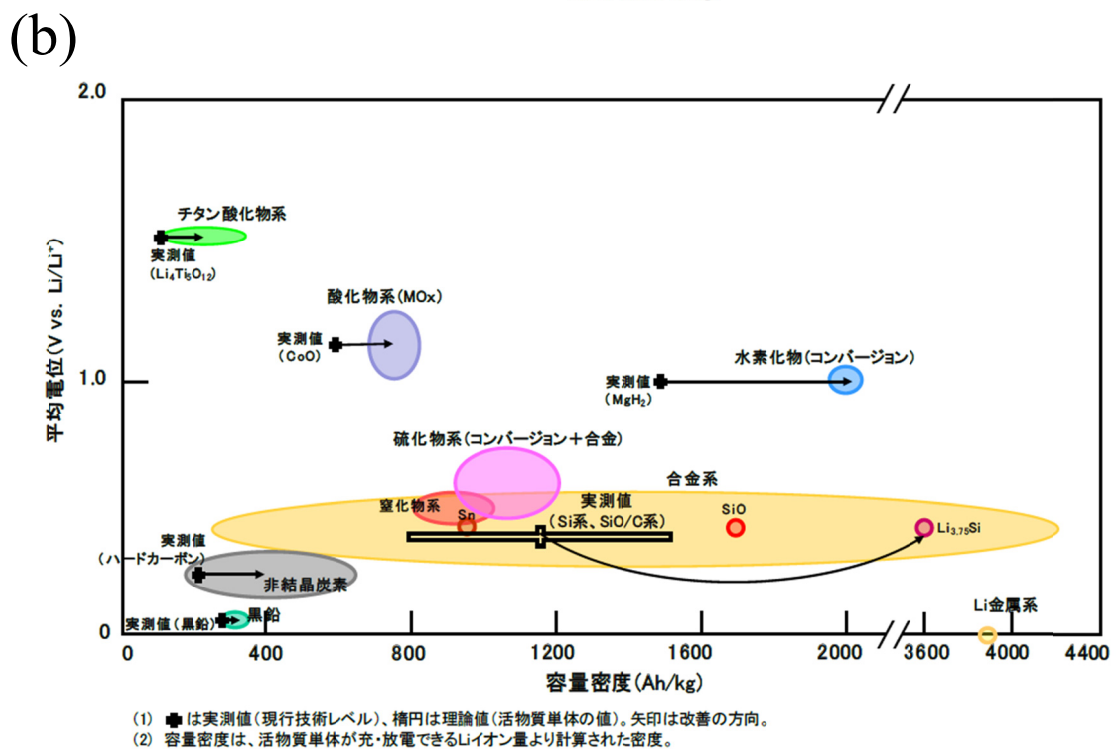
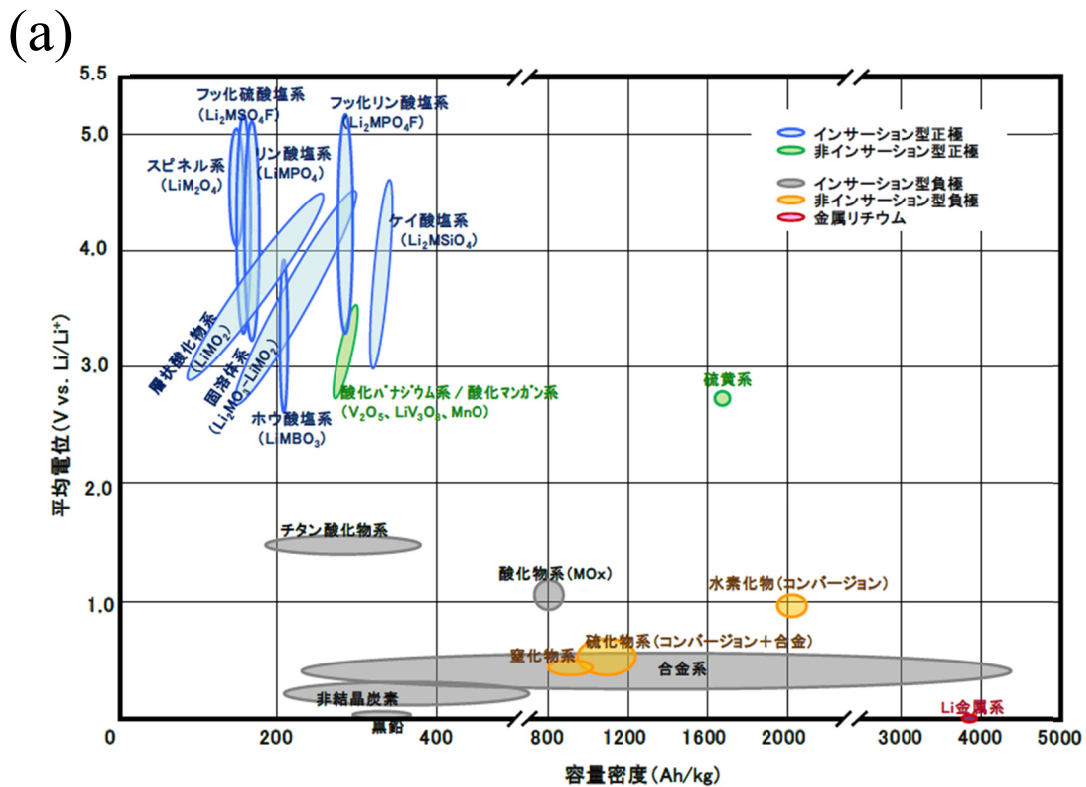


Fig. 1-7 NEDO battery road map 2013. <sup>[26]</sup> (a) Candidate of cathode and anode, (b) Anode road map.

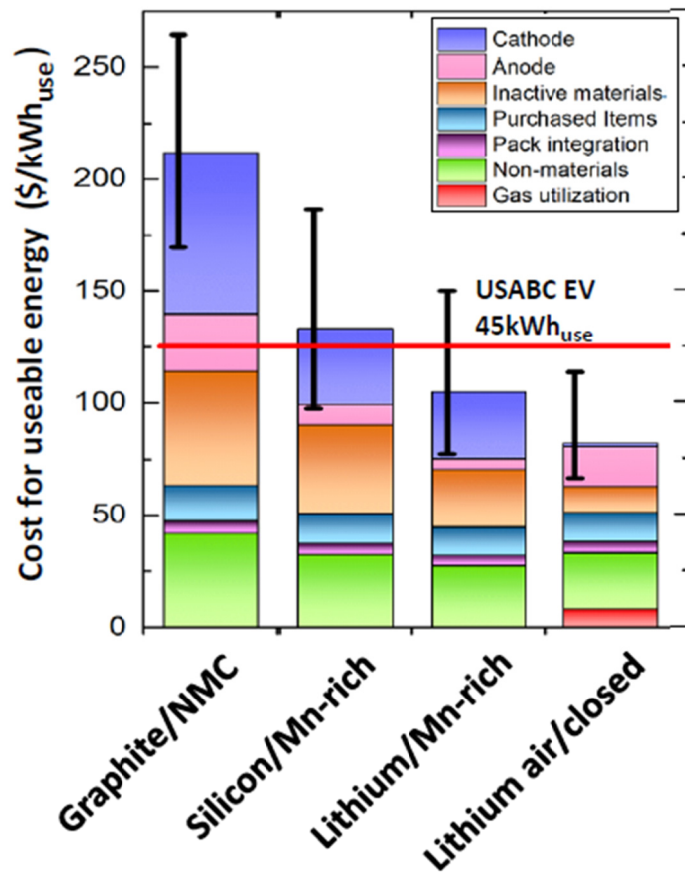


Fig. 1-8 Scenario to \$125/kWh of United States Department of Energy (DOE).<sup>[27]</sup>

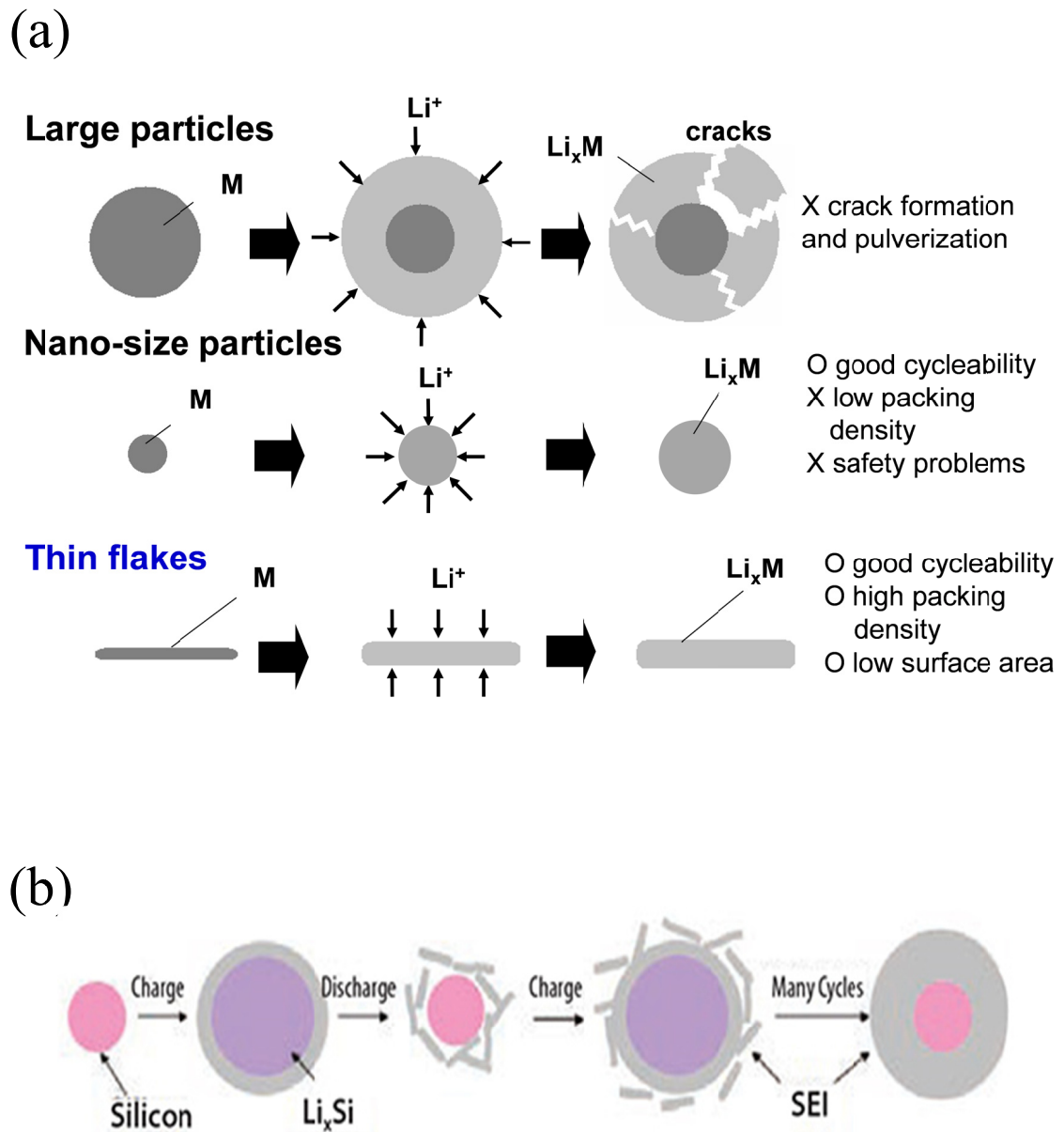
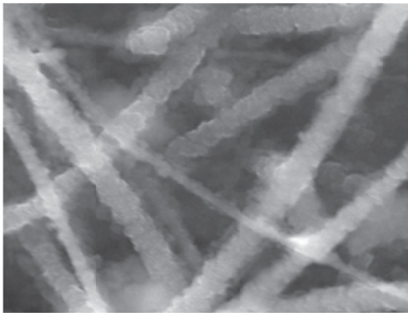


Fig. 1-9 Schematic model of Si anode, (a) Pulverization<sup>[56, 57]</sup>, (b) Decomposition of the electrolyte solution and solid electrolyte interface (SEI) growth on Si anode<sup>[33, 34]</sup>.

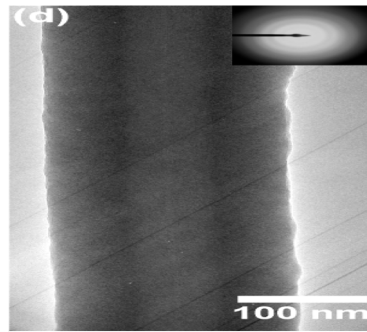


**Nano-wire (2008)**



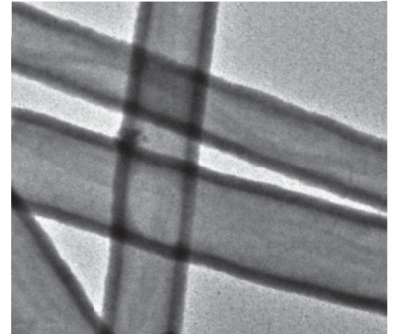
C. K. Chan et al., Nature Nanotechnol.

**Core-shell Nano-wire (2009)**



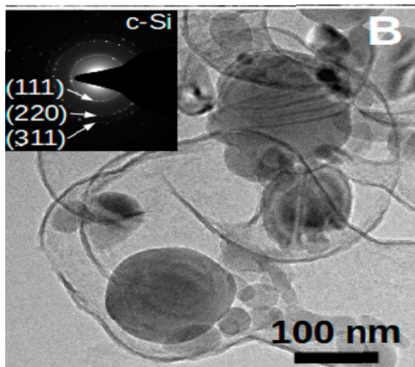
L. F. Cui et al., Nano Lett.

**Double walled hollow (2012)**



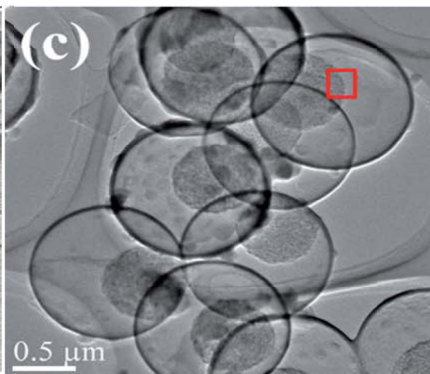
H. Wu et al., Nature Nanotechnol.

**Yolk shell (2012)**



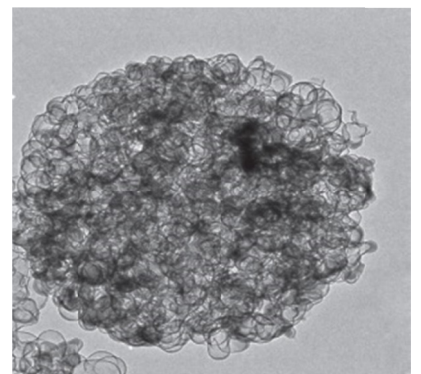
N. Liu et al., Nano Lett.

**Yolk shell agglomerate (2014)**



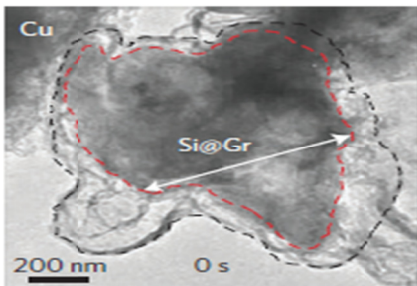
Y. Ru et al., RSC ADVANCES

**Pomegranate (2014)**



N. Liu et al., Nature nanotech.

**Graphene gaged on micrometre-sized Si (2016)**



Y. Li et al., Nature energy

Fig. 1-10 Various shape - controlled Si anodes proposed by Cui etc. [46- 52]

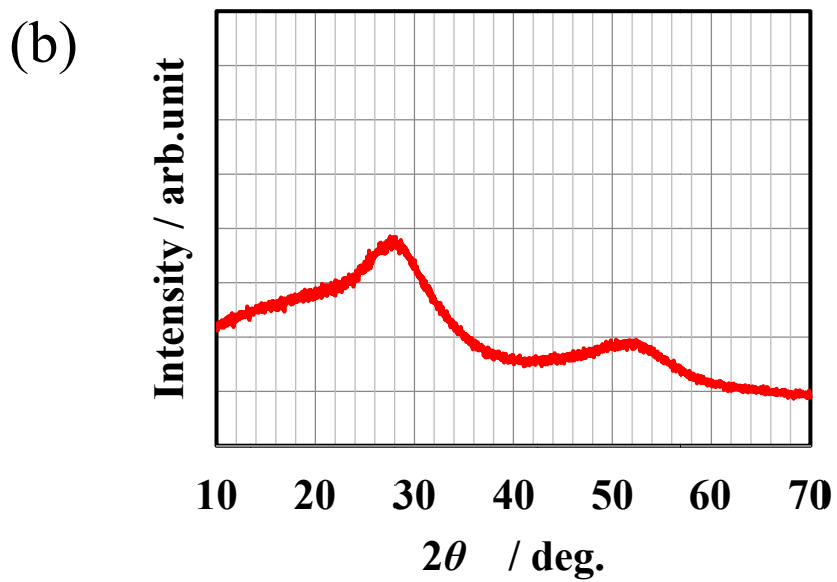
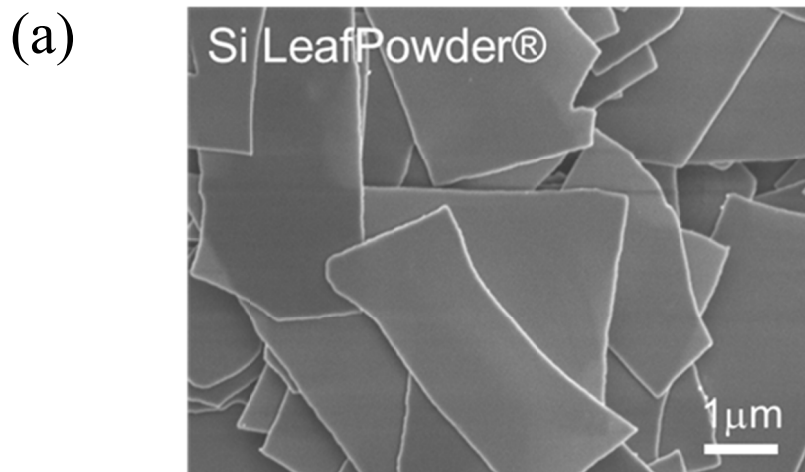


Fig. 1-11 (a) SEM image and (b) XRD profile of Si LeafPowder®. [53]



## 第2章 黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極における充放電挙動の解析

### 2.1 緒言

SiO<sub>x</sub>負極は、ナノ Si 粒子が SiO<sub>x</sub>マトリックスに分散された構造を有しているため<sup>[35-36]</sup>、充放電に伴う体積膨張が 300 %以上ある Si 負極に対し、SiO<sub>x</sub>負極は 250 %<sup>[38]</sup>と小さく、バインダーや電極空隙設計により Si 負極より優れたサイクル特性が得られる<sup>[60-61]</sup>。しかし、SiO<sub>x</sub>負極は初回充電時に不可逆成分であるリチウムシリケート化合物が生成し、不可逆容量が大きくなるのが実用化の課題であった<sup>[39-40]</sup>。つまり、SiO<sub>x</sub>負極を正極と合わせた実電池で用いた場合、充電時に正極からのリチウムイオンがリチウムシリケート化合物生成で消費され、放電時に正極に戻らず電池容量が低下する課題により、SiO<sub>x</sub>負極単独では実用化が困難であった。この課題に対し、2010年に黒鉛と SiO<sub>x</sub>を分散混合したハイブリッド黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極を用いた角型リチウムイオン二次電池が日立マクセルより開発された<sup>[62]</sup>。この黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極は、従来の黒鉛負極の重量あたりの放電容量を 120 %向上させ、スマートフォンなどポータブル用途などで実用化されている。これを機に、黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の開発が電池メーカー各社でなされており、ニッケル系正極 (Li(Ni<sub>a</sub>Co<sub>b</sub>Al<sub>1-a-b</sub>)O<sub>2</sub>, NCA) を用いた 18650 円筒型リチウムイオン二次電池が Panasonic (NCR18650GA, 3.45Ah) より、また、Samsung SDI (INR18650-35E, 3.5Ah) や LG Chem. (INR18650MJI, 3.5Ah) より 2015年に次々と上市されている<sup>[63]</sup>。これらは、ニッケル系正極の不可逆容量と SiO<sub>x</sub>の不可逆容量を相殺させ、電池容量として SiO<sub>x</sub>の影響をなくす電池設計がなされており、いずれも SiO<sub>x</sub>添加割合は 5 wt% 以下と推測され、Si 系負極の本来持つ高容量の魅力が引き出されていない。

黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の SiO<sub>x</sub>混合比率を増加させる研究もなされており、Guerfi らは、ポリイミド系のバインダーを用い、物理的に体積変動を抑制し、50 wt%添加させた黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極において 1/12 C (C, 電流値/容量) の放電容量として 1029 mAh g<sup>-1</sup>を得ている<sup>[64]</sup>。しかし、2 C の放電容量は 600 mAh g<sup>-1</sup>しか得られておらず、SiO<sub>x</sub>混合比率を増加させた黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の実用化には、大電流の充放電反応における影響を明確にする必要がある。

リチウムイオン二次電池の電解液には、リチウムイオンを溶解させて高イオン伝導性を持つ非プロトン性極性有機溶媒が用いられ、酸化還元耐性をもち、誘電率が大きく、粘度が低い有機溶媒が適している。そこで、誘電率が高いプロピレンカーボネート (PC, T<sub>m</sub> = -54.8 °C) やエチレンカーボネート (EC, T<sub>m</sub> = 36.4 °C) のような環状エステルと、低粘度のジエチルカーボネート (DEC) などの鎖状エステルとの混合溶媒が用いられる。黒鉛の充電反応は式(1-3)で示すように、リチウムイオンが挿入脱離で充電反応が進行する。この反応は Li/Li<sup>+</sup>に対し 0.10~0.15 V という極めて低い電位で進行するため、溶媒は還元分解し、活物質表面でリチウムイオン伝導性を示すが電子伝導性を持たない安定な表面被膜 (Solid

Electrolyte Interface, SEI) が形成することが知られている。黒鉛は  $sp^2$  混成軌道を持つ炭素が共有結合によって平面に広がる六角網目構造を持つ基底面と、この基底面がファンデルワールス力により積層した構造を有しており、Fig. 2-1 のように、充電過程で黒鉛端面の表面被膜でリチウムイオンが脱溶媒和し、黒鉛層間に挿入され黒鉛層間化合物 (Graphite Intercalate Compounds, GIC) が形成する<sup>[23-24], [65]</sup>。そして、充電に伴い Fig. 2-2 のように、Li-GIC のステージが、充電電位によってランダムステージ 1 (ステージ 1') →ステージ 4 (ca. 0.21 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)、ステージ 2 L→ステージ 2 (ca. 0.12 V vs. Li/Li<sup>+</sup>)、ステージ 2→ステージ 1 (ca. 0.09 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) と、結晶相が共存し、相転移しながら、理論上 C<sub>6</sub>Li まで進行する<sup>[66]</sup>。一方、SiO<sub>x</sub> の充電反応は 式(1-7)、式(1-8)で示され<sup>[39-40]</sup>、黒鉛と異なって、リチウムシリケート生成反応と、Huggins らによって報告された Li-Si 組成-電位図 (Fig. 2-3) <sup>[67]</sup> のように Li-Si 合金化反応を伴い進行する。Abe らは黒鉛と SiO<sub>x</sub> の充放電機構の違いに着目し、リチウムイオンの挿入脱離における SiO<sub>x</sub> 薄膜の電荷移動の活性化エネルギーを調査した結果、SiO<sub>x</sub> のリチウムイオンの挿入脱離反応は炭素より早いと結論づけている<sup>[68-70]</sup>。

第 2 章では、一部ポータブル用途で実用化されはじめた黒鉛/SiO<sub>x</sub> 負極における充放電挙動と反応速度の解析を通し、アイドリングストップシステム (ISS) やハイブリッド電気自動車 (HV) やプラグインハイブリッド電気自動車 (PHV) や電気自動車 (EV) などと要求されている急速充放電 (大電流) 時の課題とその要因を明らかにし、自動車用途に向けた Si 負極開発の指針を得ることを目的とした。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1. 黒鉛/SiO<sub>x</sub> 負極の作製

活物質として黒鉛粉末 (<200 mesh, Alfa Aesar 製, 3.8 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)、SiO<sub>x</sub> 粉末 (5 μm, 信越化学工業製) を用い、導電助剤にカーボンナノチューブ (VGCF, 昭和電工製, 13 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)、バインダーにカルボキシメチルセルロースナトリウム (Na-CMC, 日本製紙製) とスチレンブタジエンラテックス (SBR, JSR 製) を用いた。黒鉛と SiO<sub>x</sub> の重量比が 90: 10 となるように、黒鉛粉末, SiO<sub>x</sub> 粉末, VGCF, Na-CMC, SBR をそれぞれ 87.1: 9.7: 1.0: 1.0: 1.2 の重量比で混合し、蒸留水を分散剤に用いスラリーを作製した。黒鉛電極スラリーは、黒鉛粉末, VGCF, Na-CMC, SBR の重量比を 96.8: 1.0: 1.0: 1.2 として同様に作製した。また、SiO<sub>x</sub> 電極スラリーは、SiO<sub>x</sub> 粉末, アセチレンブラック (AB, HS-100, デンカ製, 36 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>)、Na-CMC, SBR の混合比を、50.0: 40.0: 5.0: 5.0 で作製した。これらスラリーをグラビアコート方式で集電体の銅箔 (UACJ 製, 10 μm) に塗布し、100°C で乾燥後ロールプレスをし、担持量 4.6 mg cm<sup>-2</sup>、電極密度 1.45 g cm<sup>-3</sup> の電極を作製した。

### 2.2.2. 電気化学測定セルの作製方法

2.2.1.項目で作製した合剤電極 (13 mmφ) を作用極、金属リチウム (15 mmφ) を対極とし、セパレーターには Celgard<sup>®</sup>2400 (セルガード製) を用い、Fig. 2-4 に構成される二極式セルを Ar 雰囲気下で作製した。この時、電解液は、1 M になるよう LiPF<sub>6</sub> を溶解させた体積比 1:1 のエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) 混合溶液 (三菱化学製) を用いた。

### 2.2.3. 充放電測定

2.2.2.項で作製した電気化学測定セルを、TOSCAT-3100 充放電装置 (東洋システム製) を用いて 30 °C で充放電を行った。充放電試験は、0.01-1.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位範囲で行い、0.01 V までは定電流方式 (CC モード) で 1/20 C レート (20 時間で理論容量となる電流値) の電流値で行い、0.01 V に達した後は定電圧方式 (CV モード) に切り替え、電流値が 1/20 C レート相当に減衰するまで充電を行った。また、放電は 1.5 V まで 1/20 C レートの定電流方式 (CC モード) で行った。

サイクル特性は、1/20 C レートと 2 C (30 分で理論容量となる電流値) レートで上述の充放電を繰り返し測定した。黒鉛/SiO<sub>x</sub> 負極の充電過程の解析は、1/20 C レートで CC-CV 充電電位を所定の電位 (0.01~1.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>) で停止し、1/20 C レートで 1.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> まで放電した。また、充電レートおよび放電レートによる影響は、1/20 C レートで 0.01~1.5 V の CC-CV 充電と CC 放電後に、所定のレート (1/20~5 C レート) で 0.01-1.5 V の電位範囲で充放電を行い評価した。

### 2.2.4. 電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による電極断面観察

2.2.3.項の充電状態の電気化学測定セルを -80 °C の露点下に管理された Ar 雰囲気グローブボックス内で解体し、ジメチルカーボネート (DMC) で洗浄乾燥した後、イオンミリング装置 (IM4000, 日立製作所製) を用い 6 kV の加速電圧で Ar ビームエッチングにて断面出しと研磨加工を行った。そして、トランスファーベッセルを用い、大気暴露することなく電界放出形走査電子顕微鏡 (Field emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM, S4800, 日立製作所製) に搬送し、観察を行った。

### 2.2.5. 交流インピーダンス (EIS) の測定

2.2.2.項で作製した電気化学測定セルを用い、所定の充電状態 (State of Charge, SOC) にポテンショスタット (model 1287, Solartron 製) で充電した後に、24 時間休止を経て、周波数応答アナライザ (FRA, model SI1260, Solartron 製) でインピーダンス (100 kHz ~ 10 mHz, 振幅 10 mV) を測定した。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1. 黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極における黒鉛と SiO<sub>x</sub>の放電反応の分離

二極式セルによる充放電反応に伴う電極電位には電流 (I) と内部抵抗 (R) による過電圧 (I×R) が加算されて現れるため、電極反応を解析するには低電流での充放電反応が望ましい。Fig. 2-5 に、黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極と黒鉛負極および SiO<sub>x</sub>負極の 1/20 C 充放電時の充放電曲線および放電深度 (Depth of Discharge, DOD) に対する電極電位の変化を示す。黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の放電容量およびクーロン効率 (充電容量/放電容量) は 453 mAh g<sup>-1</sup>, 81.6%であった。また、黒鉛負極と SiO<sub>x</sub>負極の放電容量およびクーロン効率はそれぞれ 337 mAh g<sup>-1</sup>, 92.4%と 1471 mAh g<sup>-1</sup>, 69.1%であった。黒鉛/SiO<sub>x</sub>複合電極の放電容量は黒鉛負極と比べて約 34%の容量増加が得られた。黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極と黒鉛負極の放電曲線には、0.09 V, 0.14 V, 0.24 V vs. Li/Li<sup>+</sup>に 3つのプラトー (電位平坦領域) が見られた。このようなプラトーは、反応に二つの相が関与する二相共存反応の場合に現れ、それぞれ Li-GIC のステージ 1→2, ステージ 2→2L, ステージ 4→ランダムステージ 1 (ステージ 1') の相転移<sup>[65-66]</sup>に対応する。一方、SiO<sub>x</sub>負極は放電初期に電位が 0.24 V vs. Li/Li<sup>+</sup>以上に上昇し、プラトーを伴わずに単調に電位が上昇することがわかった。これはアモルファスシリコンに特有な充放電挙動である。

Fig. 2-5 (a)の放電曲線を詳しく見ると、0.24 V で進行する黒鉛負極のステージ 4→ランダムステージ 1 の相転移の部分までは、黒鉛負極と黒鉛/SiO<sub>x</sub>の放電曲線はほぼ一致し、黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の容量増加はほぼ 0.24 V 以上の部分の容量の増加によるものであることがわかる。各々の電極の全充放電容量、クーロン効率、また放電曲線から 0.24 V 以下および 0.24 V 以上の放電容量を見積もった結果を Table 2-1 にまとめて示す。SiO<sub>x</sub>負極は 0.24 V 以上の電位領域で全体の 84%の容量を有し、逆に黒鉛負極は 0.24 V 以下の電位領域に全体の 91%の容量を有していることがわかる。これは、各々の電極の作動電位のわずかな差に起因する。黒鉛負極と SiO<sub>x</sub>負極それぞれの 0.24 V 以上および 0.24 V 以下の電位容量および黒鉛/SiO<sub>x</sub>電極の重量分率(90:10)を用いて、黒鉛/SiO<sub>x</sub>電極の放電容量を見積もった結果を Table 2-1 に併せて示す。計算値は実測値とよい一致を示した。この結果は、黒鉛/SiO<sub>x</sub>電極中の黒鉛粒子と SiO<sub>x</sub>粒子は各々独立して放電反応を行っていることを示し、顕著なシナジー効果は見られなかった。

### 2.3.2. 黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の充放電サイクル特性

Fig. 2-6 に、黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極と黒鉛負極の 1/20 C と 2 C 充放電サイクルにおける放電容量の推移を示す。黒鉛負極は 1/20 C と 2 C の放電容量にはほとんど差が見られず、またサイクルにおける容量推移もほぼ同等であった。黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極は 1/20 C 充放電では良好なサイクル特性を示し、10 サイクル後の放電容量は 450 mAh g<sup>-1</sup>以上で、黒鉛負極より高容量を維持していた。しかし、2 C 充放電では 1 サイクル目から放電容量が 400 mAh g<sup>-1</sup>に低下し、11 サイクル後には 98 mAh g<sup>-1</sup>と、黒鉛負極の 1/3 以下まで容量が低下していることが確認され

た。これは、高レート充放電における黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極のダメージが大きいことを示唆しており、高レートでの充電反応と放電反応の影響を明確にする必要があることがわかった。

### 2.3.3. 黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の充電状態での電極断面観察

黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の高レートでの劣化要因を明確にするため、充電後の電極断面観察を行った。黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の未充電状態と1/20 C充電状態 (SOC 100%) および2 C充電状態 (SOC 100%) のFE-SEM断面像をFig. 2-7に示す。電極厚みは未充電状態の45 μmに対し、1/20 C充電後は48 μm、2 C充電後は56 μmであった。1/20 C充電時の電極厚みの増加は7%と黒鉛負極 (約10%) とほぼ同等<sup>[28]</sup>であるのに対し2 C充電では21%も厚みが増加していることがわかった。更に、2 C充電後は、SiO<sub>x</sub>の黒鉛接点部から亀裂が生じていることが確認された。これは、1/20 Cから2 Cに充電レートを増加させることで、黒鉛とSiO<sub>x</sub>の複合電極でのSiO<sub>x</sub>への電流密度が増加し、SiO<sub>x</sub>の充電された部分とされていない部分の体積膨張差によって亀裂が生じ、サイクルでの放電容量の低下をもたらしたと推察される。

### 2.3.4. 黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の充電反応過程

黒鉛とSiO<sub>x</sub>の複合電極における充電過程をより明確にするため、充電下限電位を、0.3 V, 0.2 V, 0.1 V, 0.06 V, 0.04 V, 0.01 Vとして、充電深度を変化させた時の充放電曲線をFig. 2-8に示す。また、この時の充放電容量およびクーロン効率をTable 2-2に示す。充電深度の増加とともに、クーロン効率が増加していることがわかった。SiO<sub>x</sub>は初回充電時にリチウムシリケートの不可逆な化合物が生成することが知られており、これは充電深度が浅い充電においては黒鉛よりSiO<sub>x</sub>の利用率が高いことを示唆している。

2.3.1項では黒鉛は0.24 V以下に全容量の91%を、またSiO<sub>x</sub>は0.24 V以上に全容量の86%を有していることが示された。そこで、得られた放電曲線より、0.24 V以下を黒鉛の放電容量、0.24 V以上をSiO<sub>x</sub>の放電容量と仮定して、各充電下限電位で黒鉛とSiO<sub>x</sub>に充電された容量をそれぞれ分離した結果をFig. 2-9 (a)に示す。また、SOC 100%における黒鉛およびSiO<sub>x</sub>の総放電容量に対する放電容量の割合をFig. 2-9 (b)に示す。SiO<sub>x</sub>は全体の10%しか含まれていないにもかかわらず、充電下限電位が0.3 V, 0.2 Vの時には充電容量のほぼ全量がSiO<sub>x</sub>に充電されていた。さらに、0.1 Vまでの充電では、SiO<sub>x</sub>はすでに可逆容量 (152 mAh g<sup>-1</sup>) の80%が充電されているのに対し、黒鉛には50%程度しか充電されていなかった。

これらの結果は、黒鉛とSiO<sub>x</sub>の複合電極において充電反応はSiO<sub>x</sub>より進行し、黒鉛より先に満充電になり、その後黒鉛が満充電状態に至ることを示唆しており、充電に伴いクーロン効率が増加する結果と一致している。



### 2.3.5. 黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の高レート充電挙動

充電レートの影響を明らかにするために、0.01 V vs. Li/Li<sup>+</sup>まで様々な充電レート(1/20 C, 1/3C, 2C, 3C)でCC充電し、1.5 Vまで1/20 C レートでCC放電を行った。Fig 2-10 に得られた充放電曲線を示す。1 サイクル目では溶媒分解の不可逆容量などの影響が現れるためここでは2 サイクル目の結果を示す。また、得られた放電曲線から2.3.4.項と同様に、黒鉛とSiO<sub>x</sub>の放電容量を分離した結果をTable 2-3 に示す。一般的に充電電流を大きくすると抵抗や反応による過電圧が大きくなり、電流の増加に伴って早く0.01 Vまで到達し、充電容量が減少する。黒鉛とSiO<sub>x</sub>の複合電極においてもその傾向が認められ、3 Cで充電した際にはほとんど容量が得られなかった。2 Cレートまでの範囲では、充電レートをあげるとともに全放電容量は低下し、この原因は0.24 V以下の電位領域の放電容量の低下、すなわち黒鉛負極が十分に充電されていなかったことがわかる。一方、0.24 V以上の放電容量にはほとんど変化が見られず、2C充電においてもSiO<sub>x</sub>はほぼ満充電状態であったことがわかる。これらのことから、高レートでは黒鉛よりもSiO<sub>x</sub>が優先的に充電されることが示された。

### 2.3.6. 黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の高レート放電挙動

放電レートの影響を明らかにするために、0.01 V vs. Li/Li<sup>+</sup>まで1/20 Cの低レートでCC-CV充電(SOC 100%)し、1.5 Vまで異なる放電レート(1/20 C, 1/3 C, 2 C, 5 C)でCC放電した。Fig. 2-11 に得られた放電曲線を示す。放電電流を増加するに伴い過電圧は確認されたが、いずれの放電容量は430~460 mAh g<sup>-1</sup>であり、5Cという非常に速い放電レートまで高容量が得られることがわかった。満充電状態からの放電の際には、黒鉛から放電反応が始まり、次いでSiO<sub>x</sub>の放電反応が進行し、さらに放電終止電位が1.5 Vと高いために、高レート放電時の大きな過電圧でも十分に放電が可能のため、放電反応は放電レート影響を大きく受けないものと考えられる。

### 2.3.7. 黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極のサイクル劣化要因の考察

以上の結果より、黒鉛/SiO<sub>x</sub>複合電極の充放電挙動は、充電深度(SOC)によって大きく影響を大きく受けることがわかった。低SOC、すなわち黒鉛粒子もSiO<sub>x</sub>粒子もほとんど充電されていないときには、SiO<sub>x</sub>から充電反応が開始され、充電電流はSiO<sub>x</sub>粒子に集中する。例えば、黒鉛とSiO<sub>x</sub>の混合比率が90:10の複合電極において、2 C充電をした際、充電反応の初期にはSiO<sub>x</sub>に6 C相当((2 C電流: 900 mA)/(電極内のSiO<sub>x</sub>容量: 150 mAh))の充電電流の負荷がかかることになる。このSiO<sub>x</sub>への電流密度の集中が、SiO<sub>x</sub>の局所的な体積変動を引き起こし、亀裂と微粉化をもたらしたと考えられる。一方、高SOC、すなわち黒鉛とSiO<sub>x</sub>の充電反応が十分に進行した満充電に近い状態においては、黒鉛から放電反応が進行し、放電反応の大きなレート依存性は認められない。それゆえ、Fig. 2-6 で見られた高レートでの充放電サイクルの容量劣化は、Fig. 2-12 に示すように、充電初期のSiO<sub>x</sub>粒子への過剰な電流集中による亀裂や微粉化原因であると結論できる。

### 2.3.8. インピーダンス解析

黒鉛負極や  $\text{SiO}_x$  負極は、一般に充電反応の進行に伴い電荷移動の抵抗が低減することが知られている<sup>[68-70]</sup>。黒鉛負極と  $\text{SiO}_x$  負極の電荷移動反応の活性化エネルギーは、それぞれ  $53\sim 59\text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[70]</sup>と  $29\sim 32\text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[68-69]</sup>と報告されており、これは  $\text{SiO}_x$  の方が黒鉛より充放電反応速度が速いことを示している。黒鉛および  $\text{SiO}_x$  の各々の反応速度が複合電極全体の充放電曲線に大きな影響を与えると考えられる。そこで、黒鉛/ $\text{SiO}_x$  複合電極における黒鉛と  $\text{SiO}_x$  の反応速度に及ぼす充電深度(SOC)の影響を調査した。

黒鉛/ $\text{SiO}_x$  複合電極を  $1/20\text{ C}$  で  $0.01\text{--}1.5\text{ V}$  の電位範囲で充放電を行ったのち、再び充電深度 SOC 20% ( $0.20\text{ V}$ ) および SOC 60% ( $0.07\text{ V}$ ) まで充電し、開回路状態でインピーダンスを測定した。得られたインピーダンスのナイキスト線図を Fig. 2-13(a)に示す。SOC の増加に伴い、電荷移動反応を起因する  $1\text{ Hz}$  の円弧は増大しており、黒鉛負極や  $\text{SiO}_x$  負極単独での挙動と異なることを確認した。得られたナイキスト線図を Fig. 2-13(b)の等価回路を用いて抵抗分離を行った。この時、電極及び電極/集電体間の電子抵抗をまとめて  $R_e$ 、電解液内のリチウムイオン抵抗を  $R_{sol}$ 、表面被膜 (SEI) 中のリチウムイオン抵抗を  $R_{SEI}$ 、複合電極内の電荷移動抵抗を  $R_{ct}$  とした。Fig. 2-14 に各 SOC における、 $0\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $15\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $40\text{ }^\circ\text{C}$  における電荷移動抵抗の逆数 ( $1/R_{ct}$ ) から得られたアレニウスプロットを示す。また、その傾きより求めた活性化エネルギーを Table 2-4 に示す。比較のため、黒鉛負極の SOC 20% ( $0.16\text{ V}$ ) と SOC 60% ( $0.09\text{ V}$ ) の活性化エネルギーも併記している。SOC 20%と SOC 60%の電荷移動における黒鉛負極の活性化エネルギーは  $56.20\text{ kJ mol}^{-1}$  と  $55.25\text{ kJ mol}^{-1}$  で報告値<sup>[70]</sup>と概ね一致していた。一方、黒鉛/ $\text{SiO}_x$  負極 (混合比率 = 90:10) は、それぞれ  $45.55\text{ kJ mol}^{-1}$  と  $58.45\text{ kJ mol}^{-1}$  で、高 SOC 領域(60%)では黒鉛負極とほぼ同程度の活性化エネルギーが得られた。しかし、低 SOC(20%)では活性化エネルギーは黒鉛よりもかなり低くなることがわかった。これは、低 SOC 領域では  $\text{SiO}_x$  の利用率が高く、高 SOC になるにつれて黒鉛の利用率が高くなるためと推察され、2.3.4.~2.3.7.項における議論の妥当性を示すものと考えられる。

## 2.4 結言

黒鉛/SiO<sub>x</sub> 負極（混合比率 = 90:10）は、1/20 C の低レートでは 453 mAh g<sup>-1</sup> の大きな放電容量と良好なサイクル特性が得られるが、充放電電流を 2 C に増加させると放電容量の著しい劣化が見られた。黒鉛/SiO<sub>x</sub> 負極の充放電電位挙動の解析により、黒鉛/SiO<sub>x</sub> 複合電極では、SiO<sub>x</sub> から充電反応が進行し、黒鉛より先に SiO<sub>x</sub> が満充電に至ることを確認した。交流インピーダンス法による電荷移動抵抗の活性化エネルギーの解析からも、低 SOC 領域では SiO<sub>x</sub> から優先的に反応が進行することが確認された。解体分析の結果、2C 充電後は SiO<sub>x</sub> 粒子に亀裂が見られた。これらのことより、黒鉛/SiO<sub>x</sub> 複合電極における高レート充放電に伴う容量劣化は、高レート充電過程での SiO<sub>x</sub> への過度な電流集中による亀裂と微粉化が複合電極の導通パス切れをもたらしたためと推察される。

黒鉛/SiO<sub>x</sub> 複合電極においては、急速充電用途で用いた場合には SiO<sub>x</sub> への電流集中が起こり、本研究で観察された SiO<sub>x</sub> の微粉化による容量劣化が進行するだけでなく、リチウム電析による安全性低下が懸念される。この影響は、SiO<sub>x</sub> 混合比率が小さいほど電流集中の度合いが大きくなるため、SiO<sub>x</sub> の混合比率が小さい黒鉛/SiO<sub>x</sub> 複合電極は、アイドリングストップシステム (ISS) やハイブリッド電気自動車 (HV) やプラグインハイブリッド電気自動車 (PHV) や電気自動車 (EV) など急速充電特性が必要な車載用途では実用化時に注意が必要である。

充電時の SiO<sub>x</sub> への電流集中を抑制するためには、SiO<sub>x</sub> 混合比率の増加が好ましいが、SiO<sub>x</sub> 混合比率の増加は SiO<sub>x</sub> の本質的課題であるリチウムシリケート生成による初回不可逆容量の増加を意味している。従って、混合比率を高めるには、SiO<sub>x</sub> よりも不可逆容量/可逆容量比の小さい Si 系負極を用いる方が望ましいと考えられる。さらに、黒鉛を用いない純 Si 負極もエネルギー密度の観点から魅力的である。いずれの材料においても、初回不可逆容量は共通な課題であり、初回不可逆容量を低減可能な技術を確立することが重要である。

Table 2-1. Charge/discharge capacities and Coulombic efficiencies of graphite, graphite/SiO<sub>x</sub> and SiO<sub>x</sub> electrodes at 1/20 C in the first cycle.

Electrode	Charge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	Discharge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )			Coulombic efficiency (%)
		Total	< 0.24 V	> 0.24 V	
Graphite	365	337	306	31	92.3
SiO <sub>x</sub>	2129	1471	219	1252	69.1
Graphite/SiO <sub>x</sub> (90/10)	555	453	281	172	81.6
Graphite/SiO <sub>x</sub> (90/10) calculated*	541	450	297	153	83.1

*\*Estimated from the weight ratio (90/10 in weight) and the discharge capacities of the graphite and SiO<sub>x</sub> in the potential ranges of 0.01 to 0.24 V and of 0.24 to 1.5 V.*

Table 2-2. Charge/discharge capacity and Coulombic efficiency of graphite-SiO<sub>x</sub> electrodes: charge to different voltage and discharge to 1.5 V at 1/20 C.

<b>Charge Voltage (E/ V vs. Li/Li<sup>+</sup>)</b>	<b>Charge (mAh g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Discharge (mAh g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Coulombic efficiency (%)</b>
0.3	52	14	26.8
0.2	90	27	30
0.1	344	260	75.7
0.06	516	439	85.1
0.04	539	435	80.8
0.01	555	453	81.7

Table 2-3. Charge/discharge capacity and Coulombic efficiency of graphite-SiO<sub>x</sub> electrodes in the 2<sup>nd</sup> cycle when charged to 0.01 V at different rates and then discharge to 1.5 V at 1/20 C.

Charging rate (C)	Charge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	Discharge capacity (mAh g <sup>-1</sup> ) <sup>*</sup>			Coulombic efficiency (%)
		Total	< 0.24 V	> 0.24 V	
1/20	472 (100%)	447 (100%)	294 (100%)	153 (100%)	94.7
1/3	415 (87.9%)	398 (89.0%)	252 (86.3%)	146 (95.4%)	95.8
2	392 (83.1%)	279 (62.4%)	120 (40.8%)	159 (104%)	71.1
3	47 (10.1%)	19 (4.2%)	2 (0.7%)	17 (11.1%)	40.9

*\*Values in parentheses are the ratio to the capacities when charged at 1/20 C..*

Table 2-4. Charge transfer resistances ( $R_{ct}$ 's) and activation energies ( $E_a$ 's) of graphite and graphite/SiO<sub>x</sub> electrodes at SOC 20% and SOC 60% measured at different temperatures.

		Graphite		Graphite/SiO <sub>x</sub> (90/10)	
		20	60	20	60
SOC (%)					
OCV (E/ V vs. Li/Li <sup>+</sup> )		0.16	0.09	0.2	0.07
$R_{ct}$	0 °C (Ω)	55.2	14.3	32.6	125
	15 °C (Ω)	13.6	11.4	12.4	39.1
	30 °C (Ω)	6.36	3.02	6.29	10.9
	45 °C (Ω)	3.15	0.63	1.25	2.87
	60 °C (Ω)	0.42	0.24	1.13	1.41
$E_a$ (kJ mol <sup>-1</sup> )		56.2	55.3	45.6	58.4

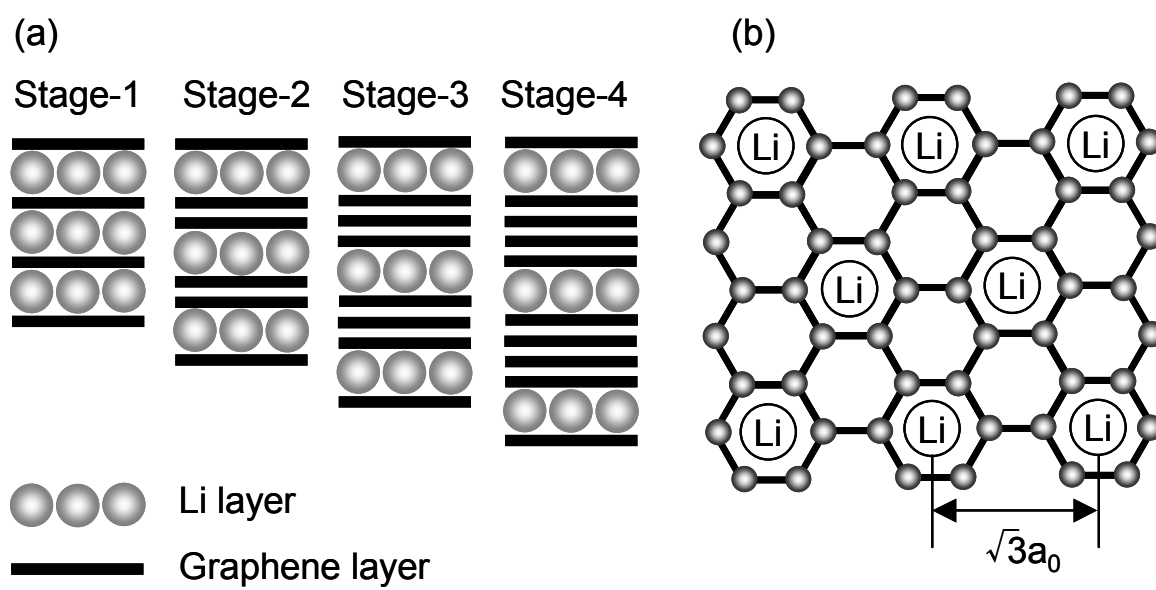


Fig. 2-1 (a) Stage structures of GICs and (b) In-plane structure of stage-1 Li-GIC. <sup>[65]</sup>



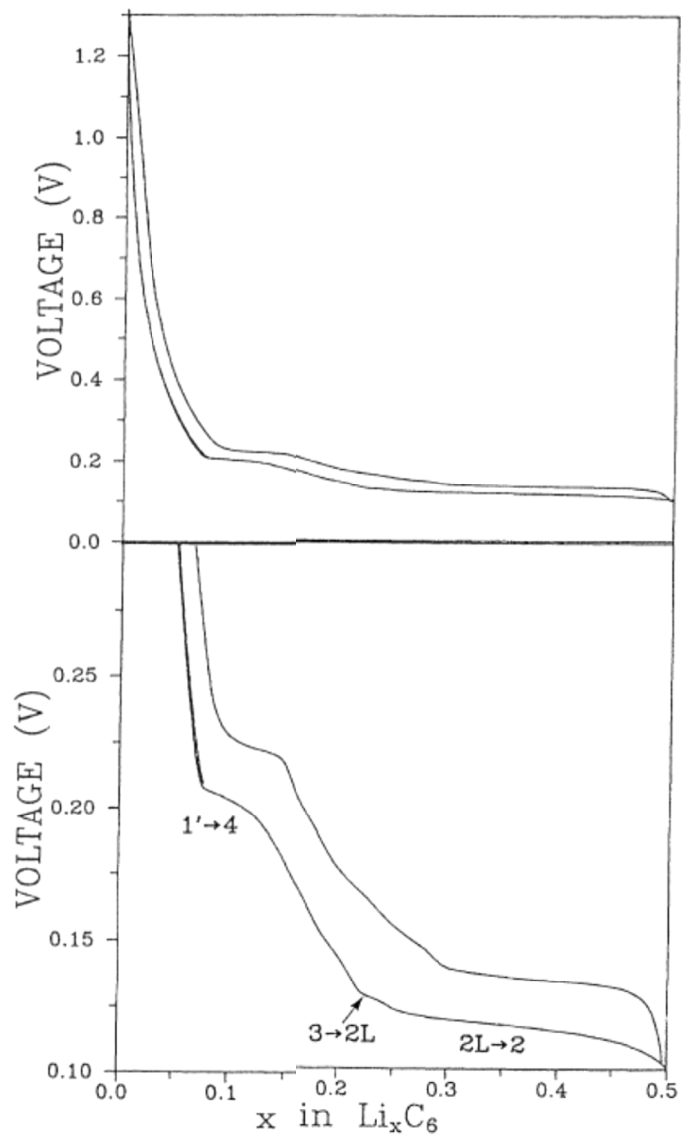


Fig. 2-2 Charge/discharge curves and the correspondence between the plateaus and transitions between the staged phases in Li/graphite cell. <sup>[66]</sup>

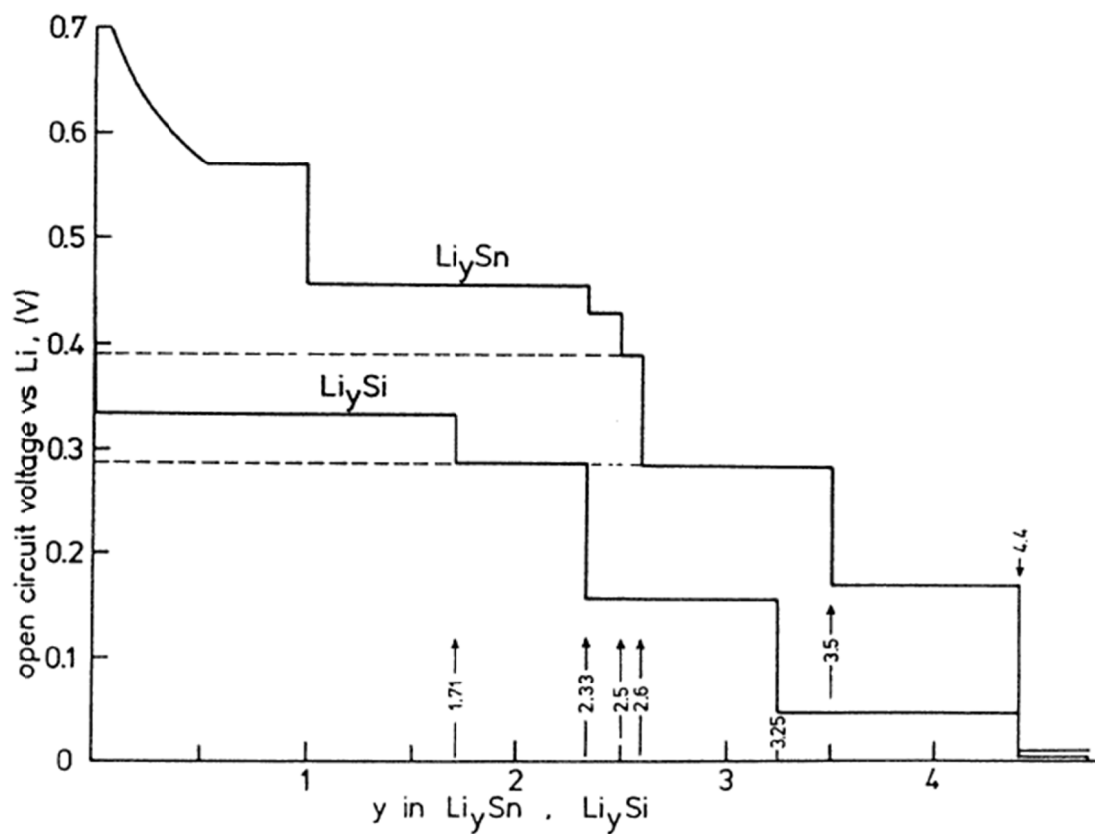


Fig. 2-3 Composition dependence of the potential in the Li-Sn and Li-Si systems at 415 °C.<sup>[67]</sup>

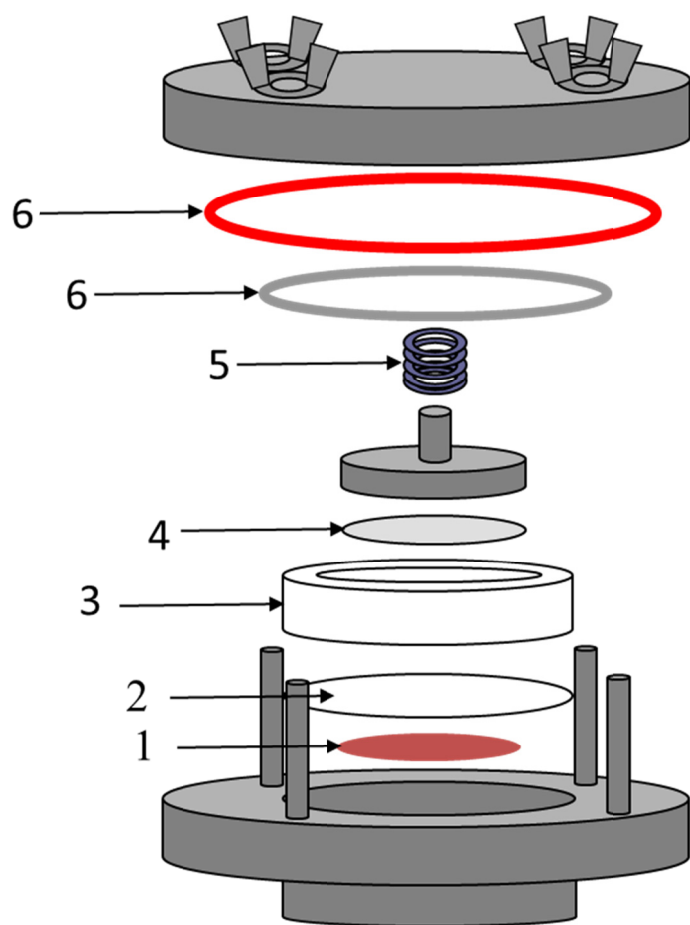


Fig. 2-4 Schematic diagram of two-electrode cell. 1: working electrode, 2: separator, 3: Teflon<sup>®</sup> guide, 4: Li metal, 5: spring and 6: O-ring.

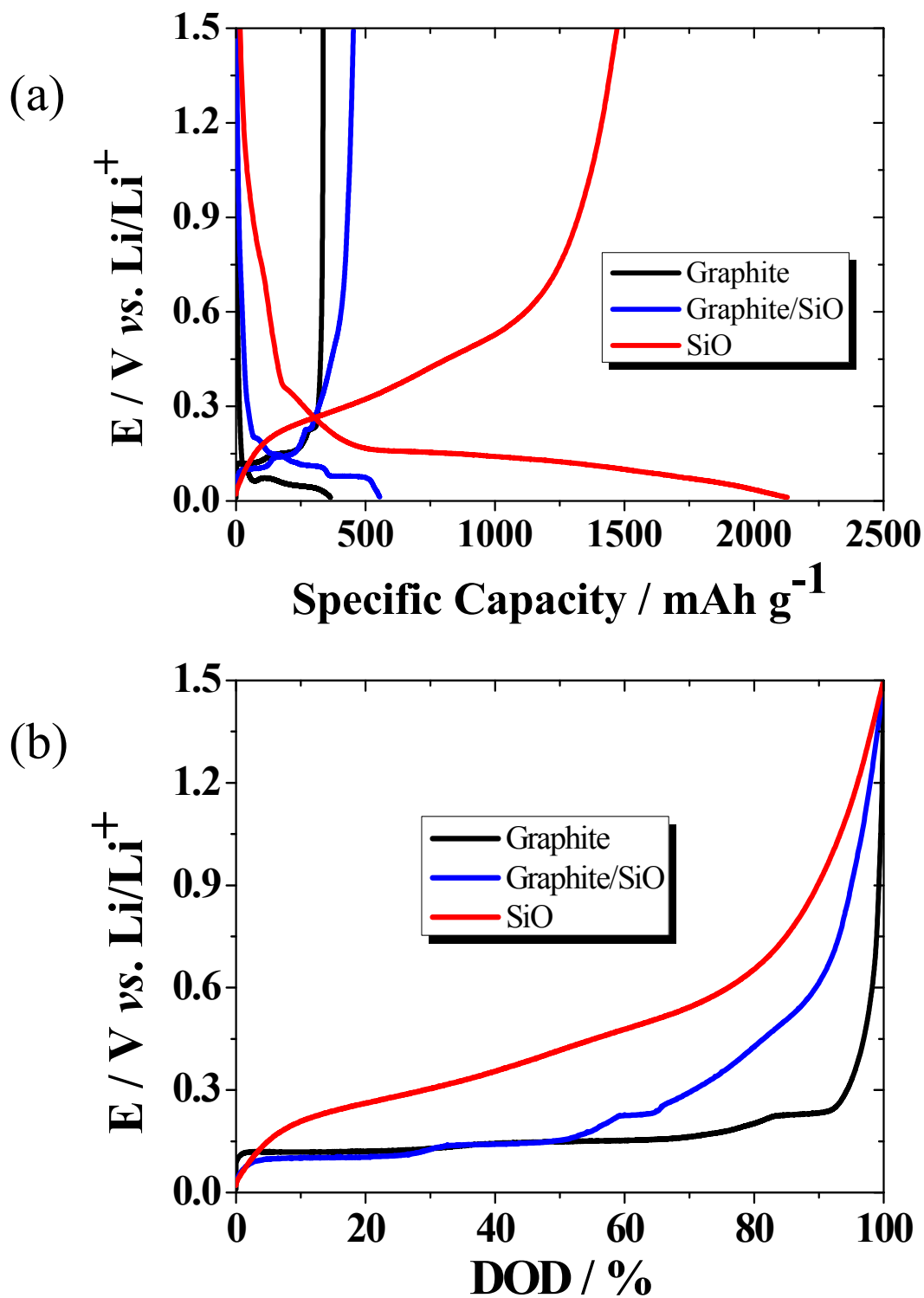


Fig. 2-5 (a) Charge/discharge curves plotted against specific capacity and (b) Discharge curves plotted against the depth of discharge (DOD) of graphite and graphite/SiO<sub>x</sub> electrodes at 1/20 C in 1 M LiPF<sub>6</sub> dissolved in EC/DEC (1:1 by volume).

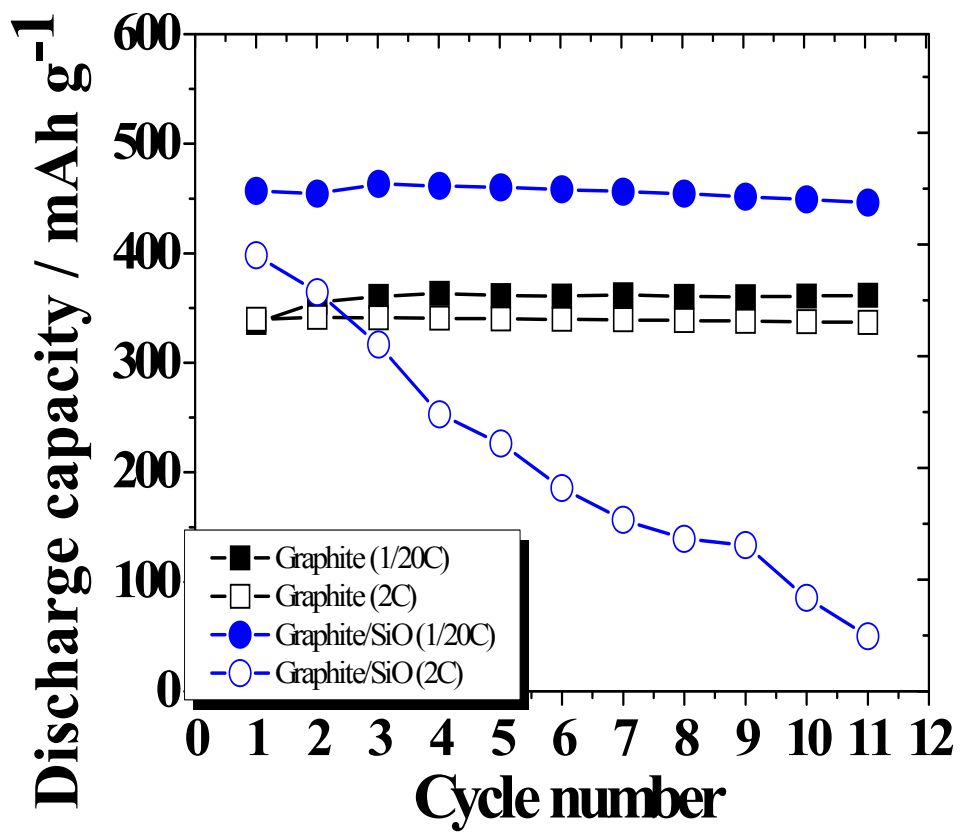


Fig. 2-6 Capacity retention of graphite and graphite/SiO<sub>x</sub> electrodes at 1/20 and 2 C in 1 M LiPF<sub>6</sub> dissolved in EC/DEC (1:1 by volume). Potential range: 0.01-1.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.

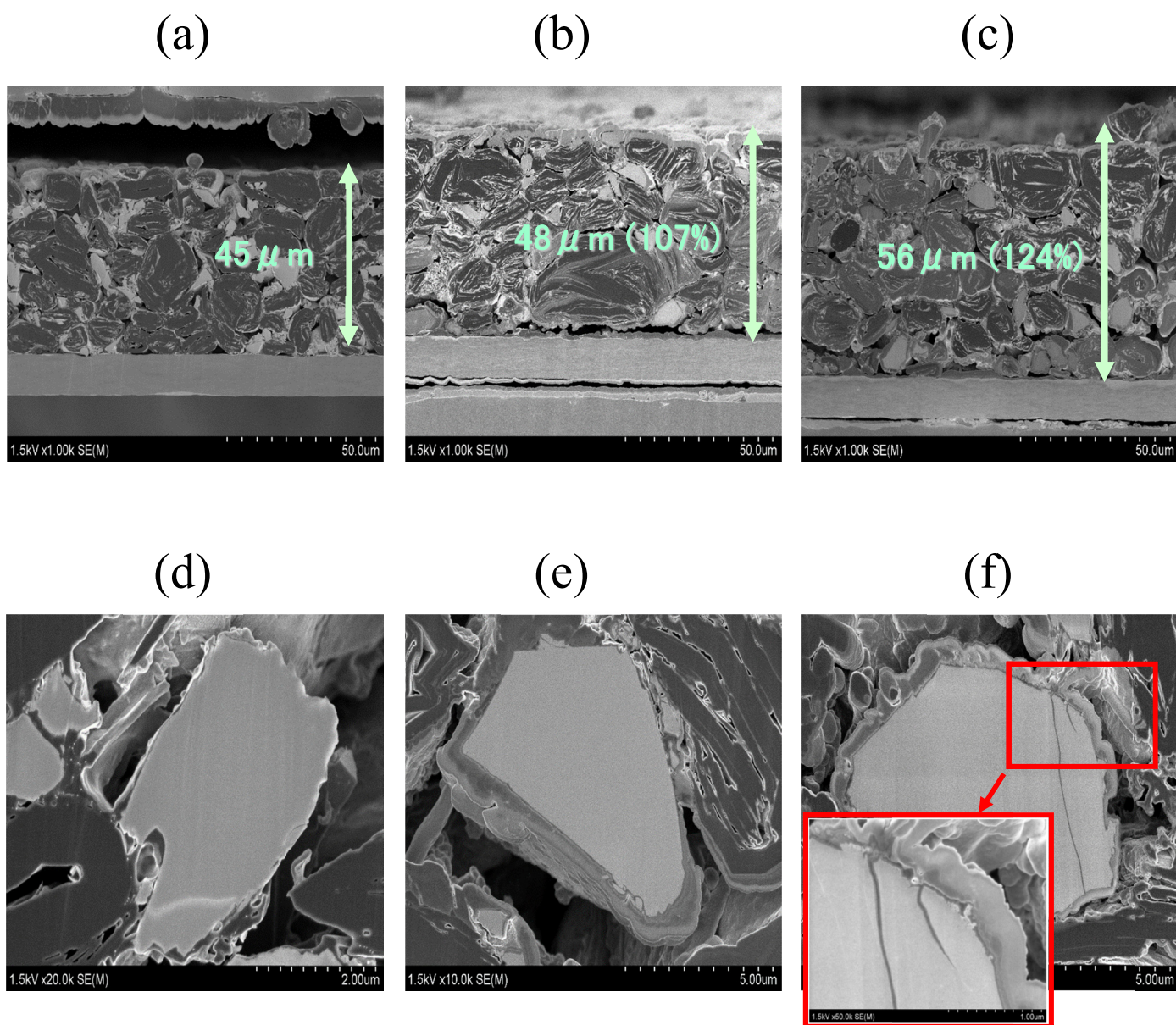


Fig. 2-7 Cross-sectional FE-SEM images of (a, b, c) electrode composites and (d, e, f)  $\text{SiO}_x$  particles (a, d) as prepared, and (b, c, e, f) after charged to 0.01 V at (b, e) 1/20 C and (c, f) 2 C, discharged to 1.5 V at 1/20 C and then charged to 0.01 V at 1/20 C.

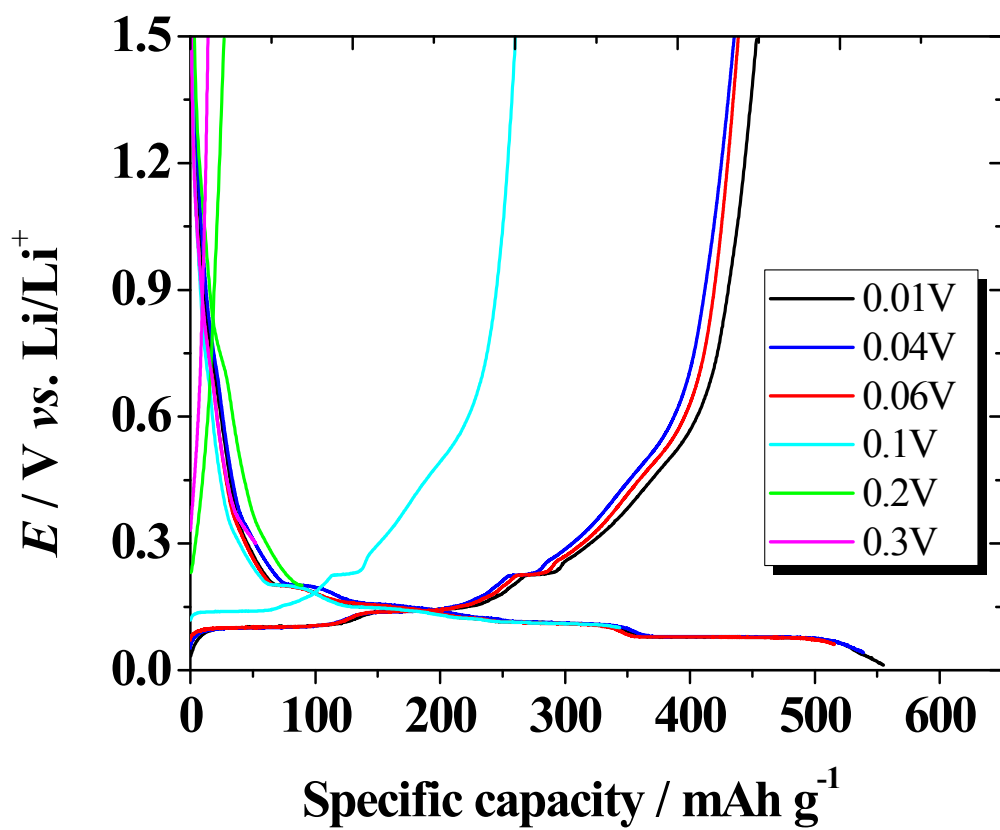


Fig. 2-8 Charge/discharge curves of graphite/SiO<sub>x</sub> electrode when charged to different lower cut-off potentials (0.01, 0.04, 0.06, 0.1, 0.2, and 0.3 V) at 1/20 C, and then discharged to 1.5 V at 1/20 C.

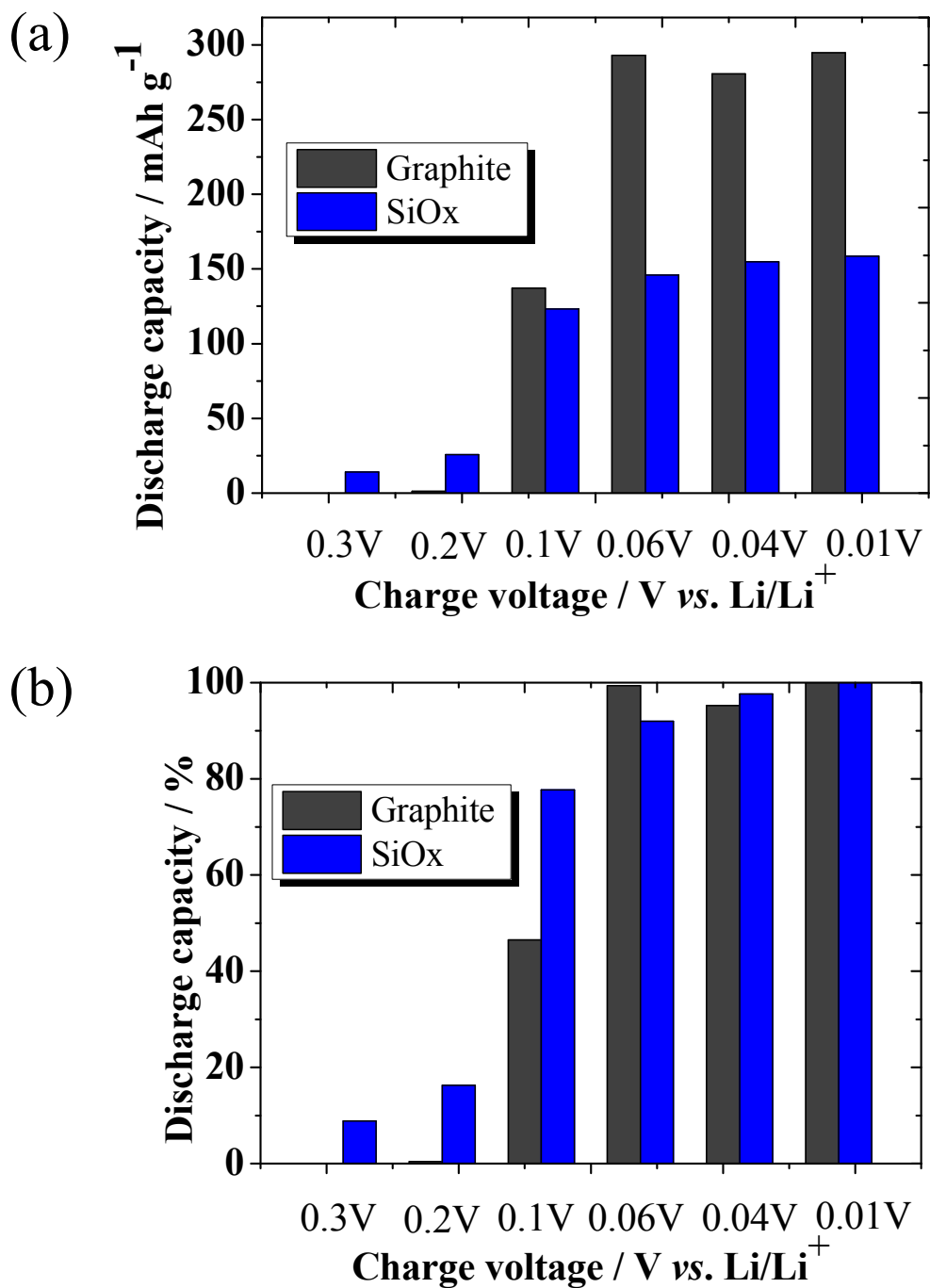


Fig. 2-9 Contributions of discharge capacity in (a) mAh g<sup>-1</sup> and (b) in % from graphite and SiO<sub>x</sub> in graphite/SiO<sub>x</sub> composite electrode when charged to different lower cut-off potentials at 1/20 C and then discharged to 1.5 V at 1/20 C. The discharge capacity of graphite and SiO<sub>x</sub> were estimated from the discharge curves in Fig. 2-4 using 0.24 V as a border (graphite: < 0.24 V, SiO<sub>x</sub>: > 0.24 V).



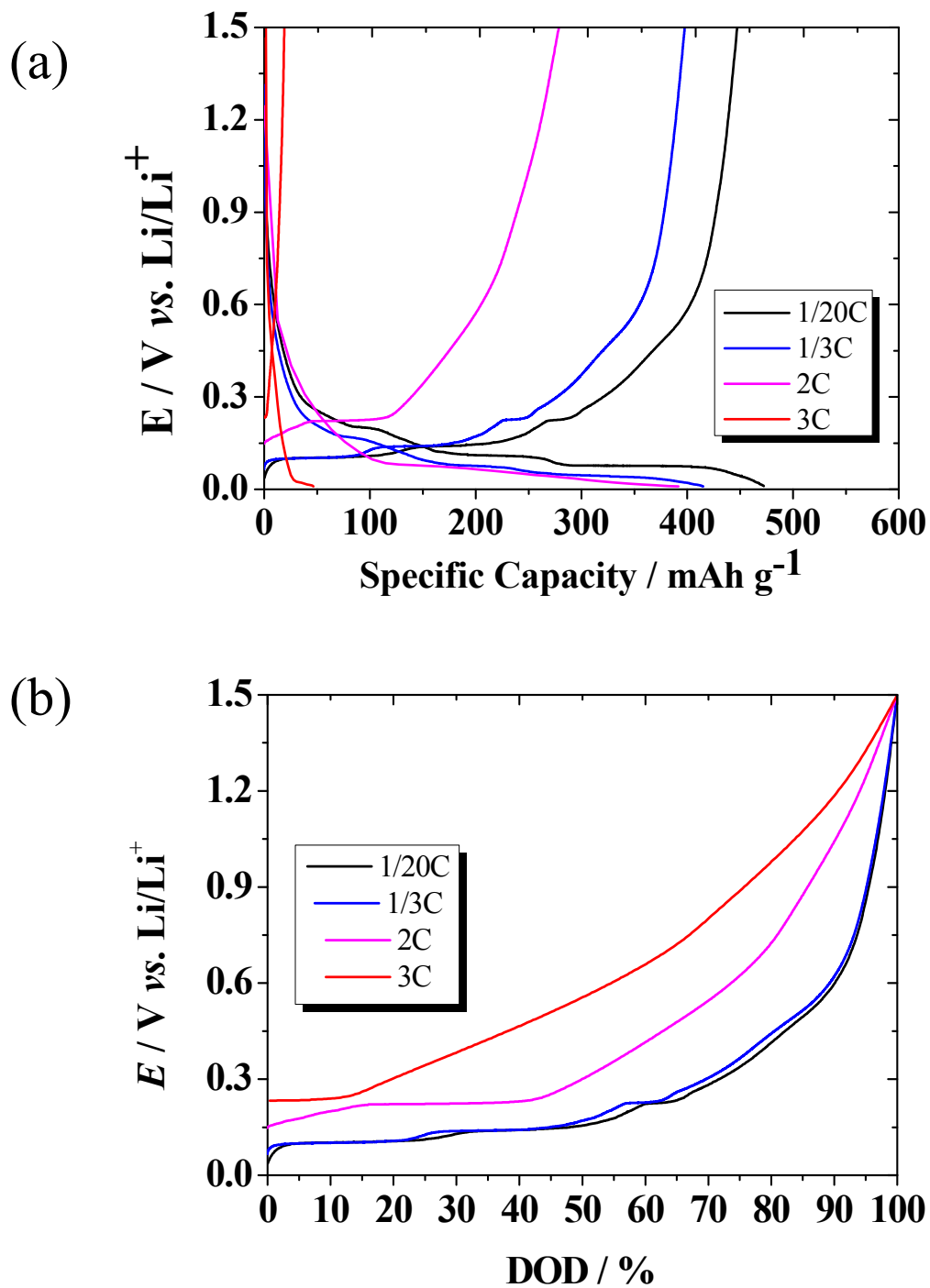


Fig. 2-10 (a) Charge/discharge curves in the 2<sup>nd</sup> cycle plotted against specific capacity and (b) discharge curves plotted against the depth of discharge (DOD) of graphite and graphite/SiO<sub>x</sub> electrodes when charged to 0.01 V at different rates (1/20, 1/3, 2, and 3 C) and then discharged to 1.5 V at 1/20 C.

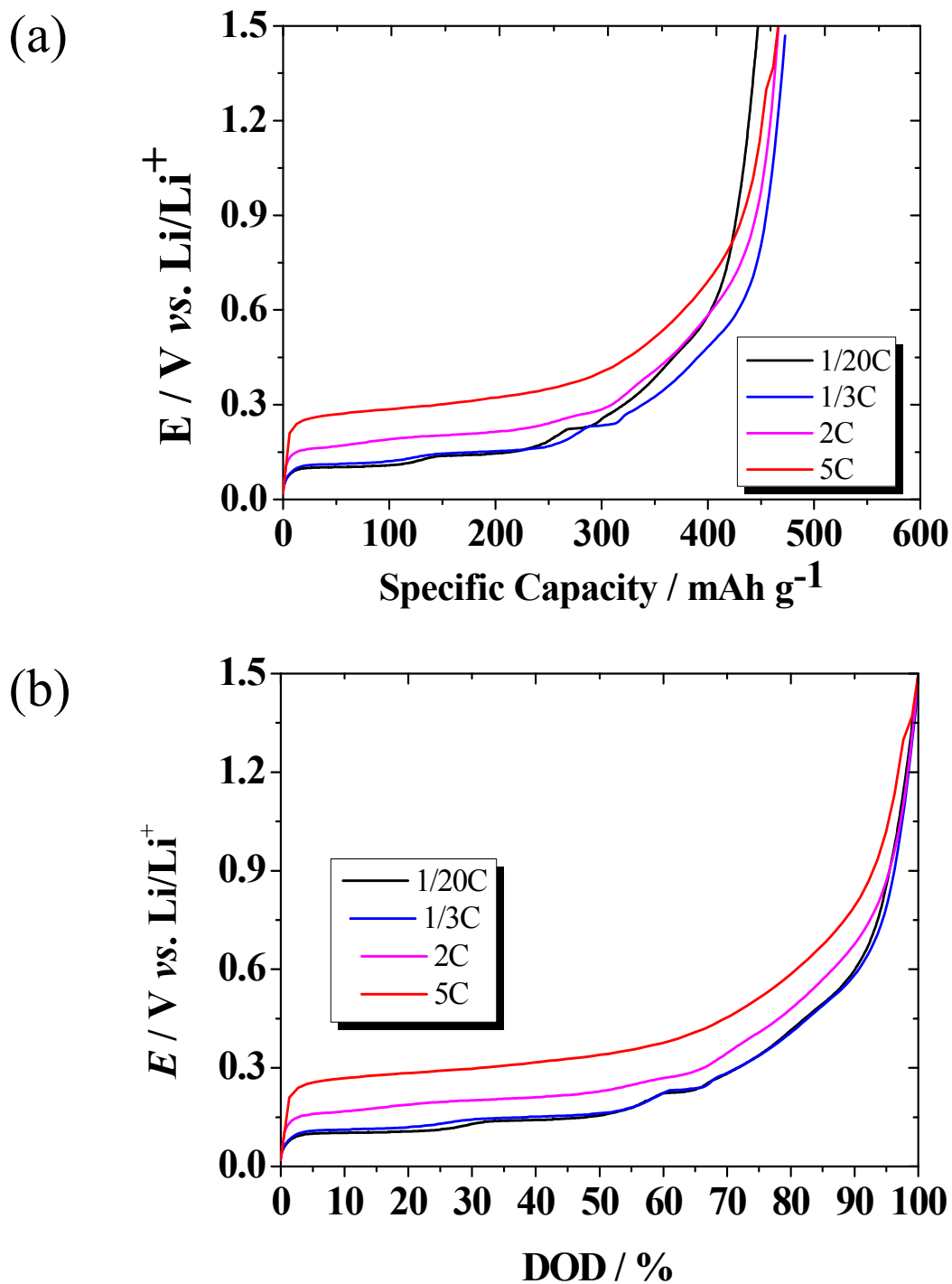


Fig. 2-11 Discharge curves in the 2<sup>nd</sup> cycle plotted against (a) specific capacity and (b) the depth of discharge (DOD) of graphite and graphite/SiO<sub>x</sub> electrodes when charged to 0.01 V at 1/20 C and then discharged to 1.5 V at different rates (1/20, 1/3, 2, and 5 C).

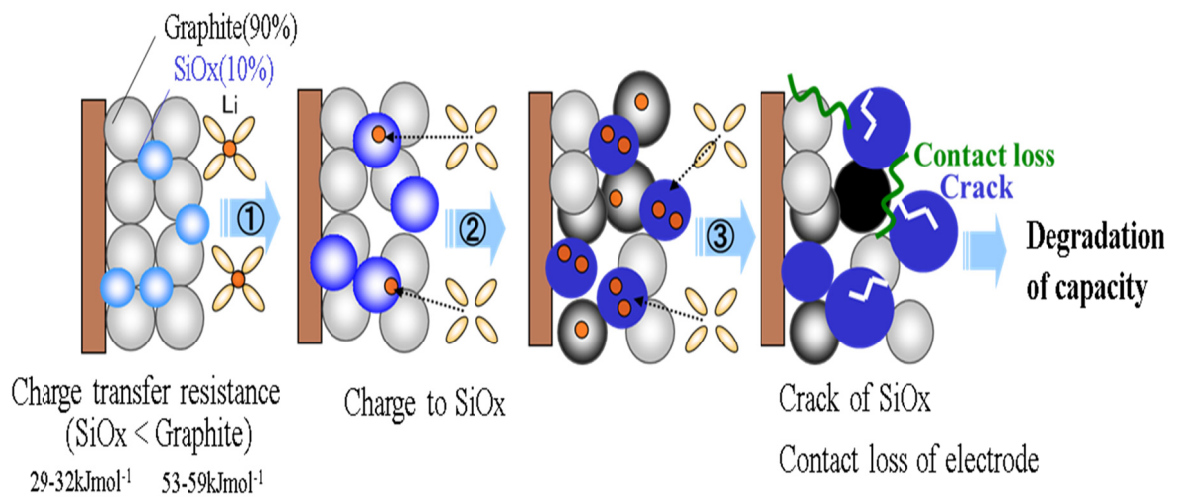


Fig. 2-12 Schematic mechanism of morphology changes during charging in graphite/SiO<sub>x</sub> composite electrodes.

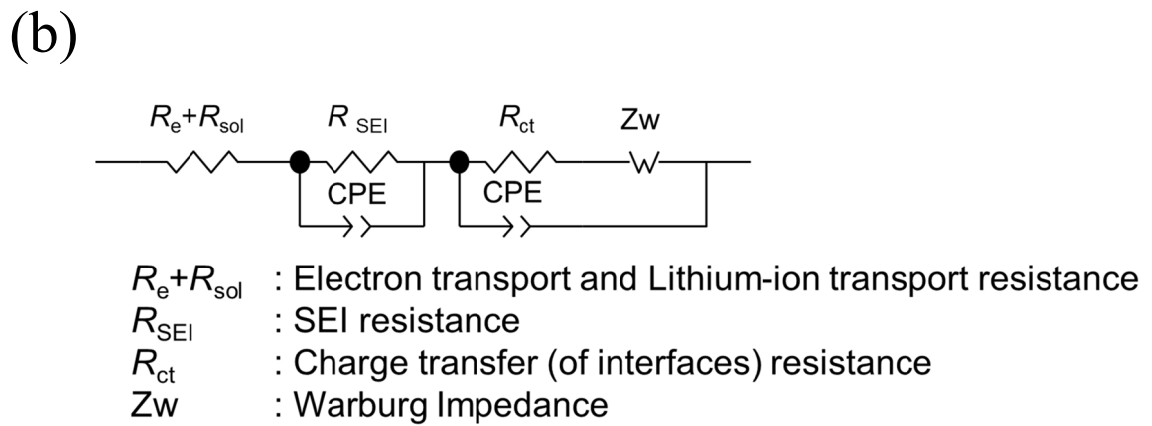
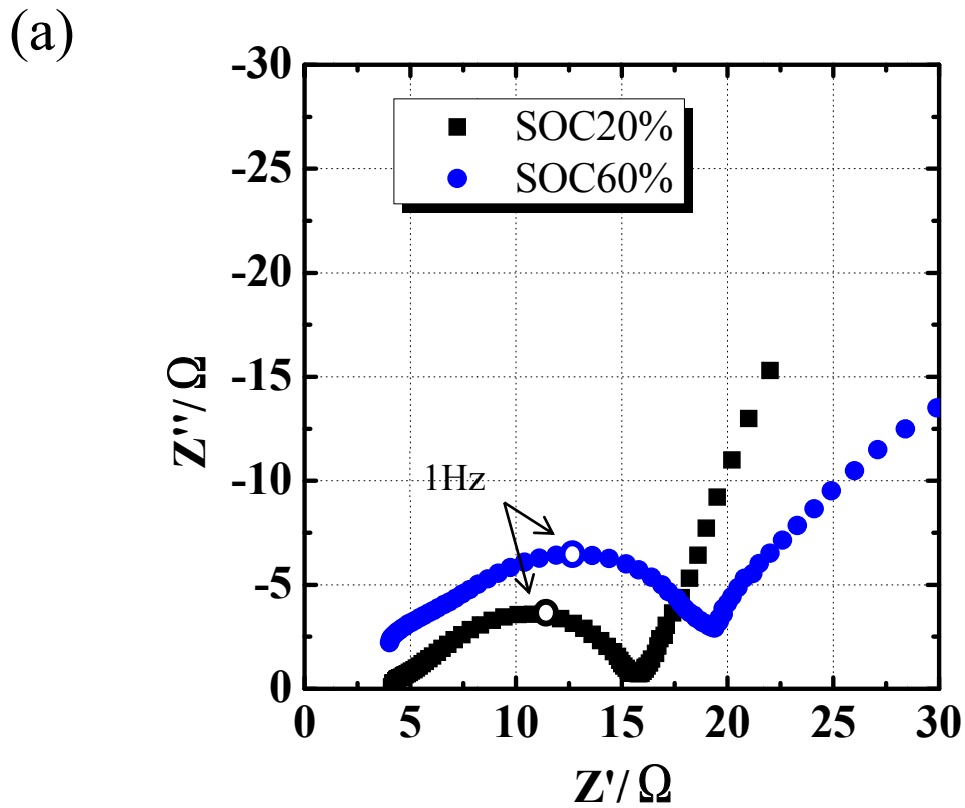


Fig. 2-13 (a) Nyquist plots of graphite/SiO<sub>x</sub> composite electrode measured at SOC 20% and 60%, (b) Equivalent circuit used for analysis.

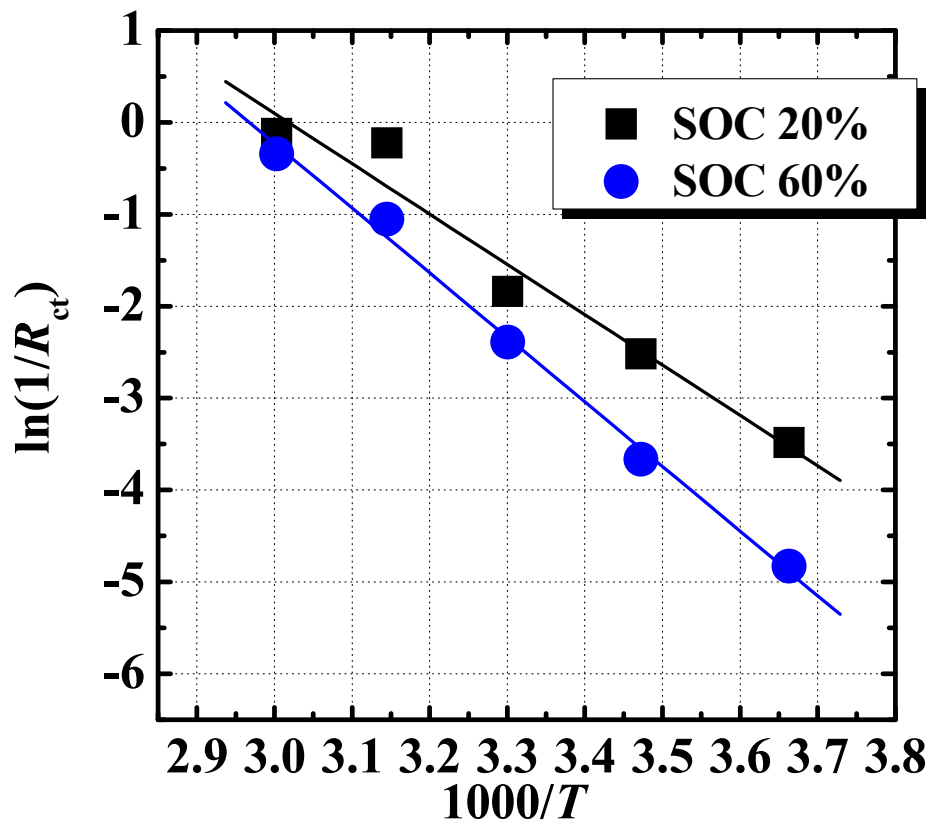


Fig. 2-14 Arrhenius-type plots of  $\ln(R_{ct})^{-1}$  for graphite/SiO<sub>x</sub> composite electrode at SOC 20% and 60%.

## 第3章 Si 負極における不可逆容量低減の試み

### ～有機金属錯体を用いた Si-LP 負極へのリチウムプレドープ～

#### 3.1 緒言

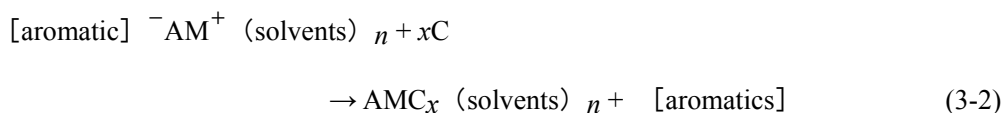
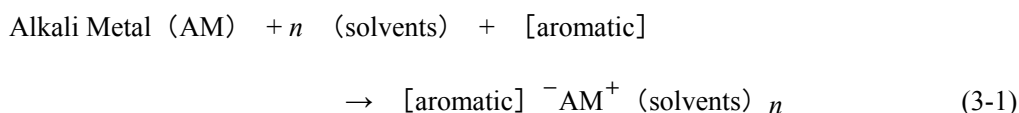
Si 系負極の大きな初回不可逆容量は、Si の充放電反応時の大きな体積変動をもたらす微粉化や電極内の導通パス切れなどのサイクル劣化に次いで大きな課題である。特に、純 Si 負極の初回不可逆容量は  $1000 \text{ mAh g}^{-1}$  を超えており、正極中の可動リチウムイオンを大量に消費するため、高容量のメリットが生かせなくなる。この初回不可逆容量は、Si 負極の表面  $\text{SiO}_x$  の還元や SEI 表面被膜に代表される溶媒分解が原因として考えられている。しかし、Si 系負極の大きな体積変動による微粉化に起因する不可逆容量との分離が困難で、溶媒分解に起因する不可逆容量の低減に関する体系的な研究がなされていない。

Inaba らは鱗片状のアモルファス純 Si 負極である Si LeafPowder<sup>®</sup> (Si-LP, 尾池工業製)<sup>[59]</sup>を開発し、一次元ナノサイズ化によって膨張収縮の応力緩和を行わせることで、微粉化の問題を大幅に抑制し、50 サイクル後にも  $2300 \text{ mAh g}^{-1}$  以上の放電容量を示す良好なサイクル特性を有することを報告してきた<sup>[53-57]</sup>。つまり、この Si-LP 負極を用いることで微粉化に起因する不可逆容量が抑制できるため、溶媒分解反応に関する体系的な研究が可能となる。Okubo らは溶媒分解を抑制するために、Si 表面の不活性化を狙ったカーボンコートを検討した<sup>[71]</sup>。カーボン前駆体としてクエン酸を用い、Si-LP 表面に  $600^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$  で炭化焼成して合成された炭素被覆 Si-LP 負極を評価した結果、初回不可逆容量を未処理の  $2335 \text{ mAh g}^{-1}$  から約半分の  $1072 \text{ mAh g}^{-1} \sim 1117 \text{ mAh g}^{-1}$  まで低減できることを報告した。しかし、まだ大きい不可逆容量が存在しており、これは初回充放電時に Si-LP の体積変動により被覆炭素部の損傷や割れが発生し、新たに現れた Si 表面での溶媒分解が進行したものと考えられる。

不可逆容量の低減法として有効な方法の一つとして、初回不可逆容量分の損失をセル作製前あるいはセル中で充放電を行う前に補うリチウムプレドープがある。リチウムプレドープは、リチウムイオンキャパシター (LiC) ではすでに実用化されている技術<sup>[72,75]</sup>であり、電極集電体に孔開箔を用い、電池内で電極とリチウム金属を短絡させリチウムイオンを電極にプレドープさせる孔開箔法<sup>[73-74]</sup>や、電極に直接リチウム金属を貼付けてリチウムプレドープする貼付法<sup>[75]</sup>がある。Okubo らは、Si-LP 負極に貼付法を用いてプレドープを行った<sup>[76]</sup>。1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}(1:1)$ において 15~45 分間リチウム金属を貼付けることで、充放電サイクル特性への悪影響なしに Si-LP 負極へのリチウムプレドープが可能であることを報告した。しかし、貼付法ではリチウム金属と接触している箇所からリチウムドープ反応が進行するため、均一なプレドープが困難で、かつ、プレドープ量の制御が難しいという問題

があった。

均一なプレドープをするためには、有機電解液を介してリチウムイオンを Si 負極にドーピングする必要があるが、リチウム金属はリチウムイオン二次電池で用いられている EC や DEC などの溶媒には溶解しない。リチウム金属などのアルカリ金属は、極性の高い溶媒中でナフタレンやフェナントレンなどの多環式芳香族と有機金属錯体を形成することはよく知られており、黒鉛層間化合物 (Graphite Intercalation Compounds, GIC) の合成で用いられている<sup>[77-82]</sup>。有機金属錯体により合成された GIC は、アルカリ金属のみを単独で挿入させることができず、式(3-1)、式(3-2)の反応式で示されるように、有機溶媒の強い極性によりアルカリ金属と有機溶媒がともに共挿入したアルカリ金属-有機溶媒-黒鉛層間化合物 (AM-solvent - GIC) の三元系 GIC が生成する。



Abe ら<sup>[80]</sup>と Mizutani ら<sup>[81]</sup>は、有機溶媒の電子供与性や溶媒和サイズが黒鉛層間への共挿入反応に影響を及ぼし、リチウム-テトラヒドロフラン (THF) -ナフタレン錯体は黒鉛と三元系 GIC を形成するのに対し、2-メチルテトラヒドロフラン (MeTHF) や 2,5-ジメチルテトラヒドロフラン (diMeTHF) はリチウムのみが挿入したリチウム-黒鉛層間化合物 (Li-GIC) の二元系 GIC が生成することを報告している。また、Yoshida ら<sup>[82]</sup>によって、黒鉛表面のフッ素処理により THF の溶媒において二元系 GIC が生成されることが確認されている。つまり、有機金属錯体を用いた本手法は、活物質の表面状態や反応形態によって脱溶媒和が可能であり、Si 負極へのリチウムプレドープ手法として適用できる可能性を示唆している。

有機金属錯体を用いたリチウムドーピングの試みは SiO<sub>x</sub> 負極でもなされており、ブチルメチルエーテル (BME) を溶媒に用いて SiO<sub>x</sub> 負極の不可逆成分であるリチウムシリケートを化学的に合成し、不可逆容量が低減されることが報告されている<sup>[83]</sup>。しかし、リチウムプレドープ機構が不明確であり、リチウムプレドープ量を制御するにはプレドープ機構と寄与因子を明確にすることが必要である。

第3章では、純 Si 負極の実用化で課題となる初回不可逆容量を低減する手法として、Si-LP 負極を用いリチウム-テトラヒドロフラン (THF) -ナフタレン錯体 (Li-NTL) 溶液によるリチウムプレドープの反応機構を明確にし、リチウムドーピング量を制御するパラメータを導出することを目的とした。

## 3.2 実験方法

### 3.2.1. 鱗片状シリコン (Si-LP) 合剤電極の作製

活物質として Si-LP 粉末 (厚み 100 nm, 粒径 4  $\mu\text{m}$ , 尾池工業製) を用い、導電助剤にケッチェンブラック (KB, EC-600JD, ライオン製)、バインダーにカルボキシメチルセルローズ (Na-CMC, 日本製紙製) を用いた。Si-LP 粉末, KB, Na-CMC をそれぞれ 83.3: 5.6: 11.1 の重量比で混合し、蒸留水を分散剤に用いスラリーを作製した。このスラリーをアプリケーションター (宝泉製) により集電体の銅箔 (20  $\mu\text{m}$ , UACJ 製) に塗布し、80  $^{\circ}\text{C}$  で 18 h 以上真空乾燥することで、担持量 0.8  $\text{mg cm}^{-2}$ 、電極密度 1.6  $\text{g cm}^{-3}$  の電極を作製した。

### 3.2.2. リチウム-テトラヒドロフラン-ナフタレン錯体 (Li-NTL) 溶液の調整

リチウム金属のテトラヒドロフラン-ナフタレン錯体への溶解度を評価するために、0.5 M になるようにナフタレン (和光純薬工業製) をテトラヒドロフラン (THF, 和光純薬工業製) 20 mL に溶解し、リチウム金属を過剰に投入および溶解させ、Li-NTL 錯体溶液を得た。

また、Si-LP 負極へのリチウムプレドープを行う場合には、0.1 M, 0.5 M, 1.0 M になるようにナフタレンを THF 20 mL に溶解させ、ナフタレンと等モル量の金属 Li (本城金属製) を溶解させて種々の濃度の Li-NTL 溶液を得た。

### 3.2.3. Li-NTL 溶液の状態解析

3.2.2.項で調整された過剰のリチウム金属を溶解させた Li-NTL 溶液を ICP 発光分光分析装置 (iCAP-6000, サーマフィッシャーサイエンティフィック製) を用い、リチウム金属を投入後の時間経過に伴うリチウム溶解量の変化を測定した。また、核磁気共鳴分光法 (NMR, JNM-ECA600, 日本電子製) を用い、Li-NTL 溶液作製時の分子構造の変化を測定した。Li-NTL 溶液の最適化構造は、密度汎関数 (DFT, Gaussian 03, B3LYP, 6-31++G\*\*) 法により算出した。

### 3.2.4. Li-NTL 溶液によるプレドープおよびプレドープ時の開回路電圧 (OCV) の測定

3.2.1.項で作製した Si-LP 負極 (13 mm  $\phi$ ) を作用極、金属リチウム (15 mm  $\phi$ ) を対極とし、セパレータには Celgard<sup>®</sup>2400 (セルガード製) を用い、Fig. 2-3 で示す二極式セルを作製した。そして、3.2.2.項で調整された濃度の異なる Li-NTL 溶液を注入し、一定時間静置し Si-LP 負極にリチウムイオンをプレドープ処理した。プレドープ時の開回路電圧 (OCV) の変化を電池充放電装置 (HJ1001SM8A, 北斗電工製) で測定した。

プレドープ処理後、電極を取り出し、電極表面に残っている Li-NTL 溶液を除去するために THF で 5 回洗浄し乾燥させた後に、後述の電極断面観察や NMR および ICP 分析を行った。なお、Li-NTL 溶液の調整およびプレドープ処理は全てガス循環精製装置付グローブボックス (MDB-1NKP-DS, 美和製作所製) 中、Ar 雰囲気下にて行った。



### 3.2.5. Li-NTL 溶液の酸化還元電位の測定

3.2.2.項で調製した異なる濃度の Li-NTL 液を用い、作用極を Cu 箔 (15 mm φ)、対極を金属リチウム、セパレータを Celgard<sup>®</sup>2400 からなる二極式セル (Fig. 2-3) を作製し、3 時間後の開回路電圧 (OCV) を電池充放電装置 (HJ1001SM8A, 北斗電工製) にて測定した。

### 3.2.6. 電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) による電極断面観察

3.2.4.項のプレドープ処理前後の Si-LP 負極をクロスセクションポリッシャ (SM-09010, 日本電子製) を用い、6 kV の加速電圧で Ar ビームエッチングにより断面加工を行った。プレドープ前後での電極断面の変化は FE-SEM (JSM7001F, 日本電子製) を用いて観察した。

### 3.2.7. 核磁気共鳴 (NMR) 分光法を用いたリチウム状態分析

3.2.4.項のプレドープ処理を施した Si-LP 負極のリチウムの状態を NMR (MAS-NMR, JNM-ECA600, 日本電子製) で分析した。<sup>7</sup>Li NMR スペクトルは 233 MHz で測定し、1 M LiCl 溶液にてケミカルシフトを補正した。分析サンプルは、0.5 M Li-NTL 溶液を用いて 1 時間ドープ処理を施した Si-LP 負極を THF 溶液にて乾燥後、Si-LP 合剤を掻き落とし、トランスファーベッセルを用い、大気暴露することなく装置に搬送し、分析を行った。

### 3.2.8. 誘導結合プラズマ (ICP) 発光分析を用いたプレドープリチウム量の定量分析

3.2.4.項でプレドープ処理を施した Si-LP 負極の正確なリチウムドープ量を ICP 発光分光分析 (iCAP-6000, サーマフィッシャーサイエンティフィック製) を用いて定量した。分析サンプルは、0.1 M Li-NTL 溶液を用いて 1 時間および 10 時間ドープ処理を施した Si-LP 負極を 60 °C の超純水中で 3 時間攪拌し、リチウムを溶解させた後、ろ液を 100 mL にメスアップすることで ICP 測定サンプルとした。

### 3.2.9. 電気化学測定セルの作製方法

3.2.4.項のプレドープ処理された Si-LP 負極 (13 mm φ) を作用極、金属リチウム (15 mm φ) を対極とし、セパレータには Celgard<sup>®</sup>2400 (セルガード製) を用い、電解液を注液して Fig. 2-3 に示す二極式セルを Ar 雰囲気下で作製した。電解液には 1 M LiPF<sub>6</sub> を溶解させた体積比 1:1 のエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) 混合溶液 (三菱化学製) および添加剤としてビニレンカーボネート (VC, キシダ化学製)、フルオロエチレンカーボネート (FEC, キシダ化学製) をそれぞれ 10 wt.% 添加したものをを用いた。

### 3.2.10. 充放電測定

3.2.9.項で作製した電気化学測定セルを、TOSCAT-3100 充放電装置 (東洋システム製) にて 30 °C で充放電を行った。充放電試験は、0.02-1.5 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の電位範囲で行い、0.02 V までは定電流方式 (CC モード) で 1/20 C レートの電流値で行い、0.02 V に達した後は定電

圧方式(CVモード)に切り替え、電流値が1/20 C レート相当に減衰するまで充電を行った。放電は1.5 Vまで1/20 C レート, CCモードで行った。この時、Si-LP活物質の理論容量は常温で確認されている純Si負極容量である $3580 \text{ mAh g}^{-1}$ <sup>[32]</sup>とし、Si-LP負極(13 mm  $\phi$ )に塗布されているSi-LP活物質重量から1 Cに相当する電流値を算出した。また、サイクル特性は、1/6 C レートで上述の充放電を繰り返して評価を行った。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1. Li-NTL 溶液の状態解析

本研究でも用いるリチウムテトラヒドロフラン (THF) -ナフタレン錯体 (Li-NTL) 溶液はナフタレニドで、ナトリウムナフタレニドは古くから還元剤として用いられている<sup>[84-85]</sup>。Yusらは、X線構造解析によりLi-NTLはナフタレンにリチウムが1つ配位したラジカルアニオン(Li/NTL=1)と2つ配位したジアニオン(Li/NTL=2)が存在し、ジアニオンは反応性が高いことを報告している<sup>[86]</sup>。ナフタレンを0.5 M THFに溶解したNTL溶液に過剰のリチウム金属と反応させた際のLi-NTL溶液のLi量をICPで定量した結果をFig. 3-1に示す。Li金属を投入するとNTL溶液は無色から暗緑色に変化して、溶出したリチウム量はナフタレンと当モルで飽和していることがわかった。これは、Li-NTL溶液ではナフタレンにリチウムが1つ配位したラジカルアニオン(Li/NTL=1)の状態安定していることを示唆している。また、この時の<sup>1</sup>H-NMRスペクトルをFig. 3-2に示す。リチウム金属溶解前の8 ppm近傍のナフタレン由来の二つのピークが、リチウム金属との反応ともに消滅し、6 ppmに新たなピークが発現していることが確認された。これは、ナフタレンがリチウムとTHFと作用して溶媒和を形成しているためと考えられる。

ナフタレンとリチウムを等モルとし、リチウムにTHF配位数を変化させた溶媒和構造をDFT計算(Gaussian 03, B3LYP, 6-31++G\*\*)にて最適化した結果をFig. 3-3に示す。この時、THF配位数を3つ以上配位させた構造計算は収束しなかった。リチウムへの(a) THF配位なし、(b) THF 1配位、(c) THF 2配位のいずれの溶媒和構造においても、リチウムとTHFのMulliken電荷は正に帯電しており、ナフタレンは負に帯電していることが確認された。これは、リチウムの周りにTHFが配位し、ナフタレンと相互作用で溶媒和構造を形成していることを示唆している。次いで、それぞれのリチウム溶媒和構造のエンタルピー変化 $\Delta H$ を算出した。(a) Li-NTL溶媒和構造と(b) Li-THF-NTL溶媒和構造のエンタルピー変化 $\Delta H$ は $-0.376 \text{ eV}$ で、(a) Li-NTL溶媒和構造と(c) Li-2THF-NTL溶媒和構造のエンタルピー変化 $\Delta H$ は $-0.601 \text{ eV}$ であることがわかった。これは、二つのTHFがリチウムに配位した構造の方が安定であり、Li-NTL溶液は、リチウムがナフタレンと等モルで、THFが2つ(以上)配位した状態で存在していると考えられる。

### 3.3.2. リチウムプレドープ時の開回路電位変化

Fig. 3-4 に、0.01 M, 0.1 M, 0.5 M, 1 M のナフタレン濃度で作製した Li-NTL 溶液を Si-LP 負極に浸漬させた際の開回路電位 (OCV) 変化を示す。いずれの濃度においても、浸漬時間の経過に伴い電位は低下していくが、ナフタレンの濃度が濃いほど電位低下速度が速い。また、いずれの濃度でも時間とともに一定電位に近づき、それぞれのナフタレン濃度における 20 時間後の一定電位 (V vs. Li/Li<sup>+</sup>) は、(a) 0.01M: 0.121 V, (b) 0.1M: 0.062 V, (c) 0.5M: 0.032 V, (d) 1.0M: 0.002 V と、ナフタレン濃度の増加に伴い一定となる電位は低下することを確認した。

### 3.3.3. Li-NTL 溶液の酸化還元電位

Fig. 3-4 に示した OCV 測定では、通常の電気化学系と異なり、イオンと電子が対になって溶液中を移動する。すなわち、擬似的な閉回路状態にあると考えてもよい。対極の Li 金属および試験極の Si-LP ではそれぞれ式(3-3)、式(3-4)に従って反応が進行し、Si-LP 電極ではリチウム-ナフタレン錯体(Li-NTL 錯体)により Li-Si 合金が生成する。(ここでは、Li-NTL に配位している THF 溶媒分子は省略している。)

Li 金属電極



Si-LP 電極



これに伴い、Si-LP 電極の OCV は時間とともに低下する。Li 金属は過剰量存在するため、NTL 濃度が異なっても時間の経過とともに合金化は進行し続け、理論的には Li と Si-LP の電子の電気化学ポテンシャルが等しくなったところで反応が平衡状態となる。すなわち、理論的には OCV はいずれの濃度でも時間とともに 0 V に漸近していくはずである。

しかし、実際には Fig. 3-4 に示すように、0 V にはならず、電位は一定の値でとどまり、NTL 濃度が低いほど一定となる電位は高くなった。この原因としては、式(3-3)と(3-4)の反応に加えて、式(3-5)で示すような Si-LP 電極上での溶媒分解反応：

溶媒分解反応



が副反応として進行するためと考えられる。このとき、Si-LP 電極上では



の酸化還元反応が起こり、両者の速度が釣り合った状態になると、定常状態となり、溶媒分解反応がないときに比べて電極近傍の  $\text{Li}^+ \text{-[NTL]}^{\bullet}$  濃度が低下するため、電位はある一定の値に保たれる。すなわち、Fig. 3-5 に示すような「混成電位」が現れているものと考えられる。従って、式(3-6)の反応は  $\text{Li}^+ \text{-[NTL]}^{\bullet}$  濃度が高い方が、反応速度（反応電流）が大きくなるため、混成電位は低くなる。

異なるナフタレン濃度の Li-NTL 溶液自体の酸化還元の混成電位を、作用極に Cu 箔、対極に金属リチウムを用い測定した。その結果、混成電位 (V vs. Li/Li<sup>+</sup>) は、(a) 0.01M: 0.093 V, (b) 0.1M: 0.056 V, (c) 0.5M: 0.005 V, (d) 1.0M: 0.002 V と、3.3.2.項のリチウムドープ時の Si-LP 負極が収束する一定の電位と概ね合致することが確認された。すなわち、式(3-6)および(3-7)と同様に Cu 電極上で、



で示される溶媒分解に関わる酸化還元反応が Cu 電極上で定常状態となり、混成電位が現れていることがわかる。つまり、プレドープ反応（合金化反応）は副反応により決定される定常状態（混成電位）となるまで進行することが示され、これが Fig. 3-4 に示されるナフタレン濃度依存性を持つ理由である。以上のことから、リチウムドープ量は Li-NTL 溶液中のナフタレン濃度とドープ時間によって制御可能であり、また、リチウムドープ速度はナフタレン濃度で調節が可能である。ナフタレン濃度を薄くすると所定リチウム量をドープするために必要な時間がかかり、また、ナフタレン濃度を濃くするとリチウムドープ反応が速すぎてドープ量の制御が困難になるため、適当なナフタレン濃度でリチウムドープ処理することが重要である。

### 3.3.4. プレドープリチウム量の定量分析と OCV との関係

Li-NTL 溶液を用いた化学的なりチウムドープ量と OCV の関係を検証する目的で、0.1 M の Li-NTL 溶液を用いて、浸漬時間とリチウムドープ量の関係を見積った。0.1 M Li-NTL 溶液に Si-LP 負極を 1 時間浸漬させた際の OCV は 0.130 V で、ICP 分析により定量されたリチウム量から算出されたドープ容量は 1490 mAh g<sup>-1</sup> であった。同様に、10 時間浸漬させた際の OCV は 0.070 V で、ドープ量は 2506 mAh g<sup>-1</sup> であった。この結果を、1M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC

(1:1) 中で 1/20 C レートで充電（電気化学的ドーピング）した際の充電曲線上にプロットした結果を Fig. 3-6 に示す。これより、電気化学的なドーピング量と電極電位の関係と、化学的なドーピング量と電極電位の関係が合致していることがわかった。これは、0.1 M Li-NTL 溶液を用いたリチウムプレドーピング法では、OCV により Si-LP 負極へのリチウムドーピング量が算出可能であることを意味している。

以上のように Si-LP 負極へのリチウムドーピング速度は Li-NTL 溶液のナフタレン濃度に依存し、リチウムドーピング量は OCV で制御可能であることが確認された。3.3.5.項以降では実際に Si-LP 負極へのリチウムドーピングおよびリチウムドーピング Si-LP 負極の充放電特性を調査した。

### 3.3.5. リチウムプレドーピングによる Si-LP 負極の断面観察

各ナフタレン濃度で作製した Li-NTL 溶液で 1 時間ドーピング処理した電極の FE-SEM 断面観察結果を Fig. 3-7 に、またそれより得られた電極厚みの変化を Fig. 3-8 に示す。ドーピング未処理の電極厚みが約 3.6  $\mu\text{m}$  に対し、ドーピング処理後の電極厚みは、(a) 0.1 M: 10.2  $\mu\text{m}$ , (b) 0.5 M: 12.2  $\mu\text{m}$ , (c) 1.0 M: 16.2  $\mu\text{m}$  とナフタレン濃度の増加に伴い厚くなっていることが確認された。これは、ナフタレン濃度が高くなるとより多くのリチウムがドーピングされるためである。また、断面形状は未処理では鱗片状 Si-LP は積層構造を持っていたのに対し、ドーピング処理後には湾曲構造に変化していることが観察され、Si-LP がリチウムと合金化される際に、Si-LP の膨張により電極微細構造が大きく変化することが示された。（ただし、このような電極微細構造の変化は化学的ドーピングに特有な現象ではなく、電気化学的な合金化反応でも同様に見られる現象である。）

### 3.3.6. リチウムプレドーピングによる Si-LP 負極のリチウム化学結合状態

Key らは、Li-Si 合金を用い固体 NMR のリチウム結合状態を調査し、-0.3 ppm, 6 ppm, 18 ppm に現れるピークはそれぞれ、反磁性のリチウム塩、孤立した Si 周囲のリチウム原子、Si-Si 結合周囲のリチウム原子であると同定した<sup>[87]</sup>。

Fig. 3-9 に、1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1) 中、1/20 C レートで電気化学的に異なる電位 (0.25 V, 0.10 V, 0.02V) まで充電した Si-LP 負極と 0.5 M Li-NTL 溶液により 10 時間ドーピング処理した Si-LP 負極の <sup>7</sup>Li-NMR スペクトルを示す。電気化学的に充電がほとんどされていない 0.25 V では、電解質 LiPF<sub>6</sub> の Li 塩を示唆する 0 ppm のピークが現れる。これを、0.10 V まで充電することにより 17 ppm と 0.1 ppm へのシフトが見られ、満充電状態の 0.02V まで充電されるとリチウムと合金化を示す 8.9 ppm までシフトすることが確認された。一方、0.5 M Li-NTL 溶液により化学的にドーピング処理された電極も 8.9 ppm に化学シフトしていることから、0.5 M Li-NTL 溶液で 10 時間ドーピングすることで Li-Si 合金化が満充電状態まで進行していることがわかった。

### 3.3.7. リチウムドーピング Si-LP 負極の充放電特性

0.1 M, 0.5 M, 1 M の Li-NTL 溶液で 1 時間ドーピング処理し、Si-LP 負極を THF で洗浄し、1M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1) の電解液を用いて電気化学測定セルを作製した。セル作製後、充電せずにそのまま 1/6 C で放電した際の放電曲線を Fig. 3-10 に示す。Table 3-1 に、各濃度のドーピング処理時の OCV と、OCV から予測されるドーピング容量および実際に得られた 1/6 C レートでの放電容量を示す。0.1 M から 0.5 M に Li-NTL 溶液の濃度を増加させると、放電容量は 860 mAh g<sup>-1</sup> から 1355 mAh g<sup>-1</sup> と増加した。しかし、1.0 M まで濃度を増加させた際の放電容量は 1281 mAh g<sup>-1</sup> と、さらなる放電容量の増加は認められなかった。また、いずれのドーピング処理品も、電気化学的に充電した Si-LP 負極の放電容量 (2300~2500 mAh g<sup>-1</sup>)<sup>[53-57]</sup> より大幅に放電容量は小さかった。これは、ドーピング処理した Si-LP を用いた電気化学測定セルを作製した際に、電解液である 1M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1) の還元分解が進行し、Si と合金化されたリチウムの一部が消費されたためと考えられる。また、このことから Li-NTL 溶液中でのリチウムドーピング時には Si-LP 表面に安定な被膜 (SEI) が形成されないことが示唆された。

上記と同様にプレドーピング処理した電極を用いて電気化学測定セルを作製後、1/10 C レートで 0.02 V まで充電し、1.5 V まで放電した際の充放電曲線を Fig. 3-11 に示す。また、Table 3-2 に、充電容量、放電容量および不可逆容量 (=充電容量-放電容量) を示す。Li-NTL 濃度が 0.5 M までは濃度の増加に伴い充電容量は低減し、0.5 M 以上では充電容量は 0.5 M と同等であることが確認された。また、放電容量はいずれも 2300 mAh g<sup>-1</sup> 以上が得られることを確認した。これは、ドーピング処理によりリチウムと Si の合金化反応が進行し、0.5 M 以上では合金化反応が飽和 (満充電状態) していることを示唆している。適正なドーピング量は初回不可逆容量 (1162 mAh g<sup>-1</sup>) に相当する量であり、Li-NTL 濃度が 0.5 M 以上でドーピング処理すると、不可逆容量が負の値になっていることから、初回不可逆容量分を超えて過剰にリチウムがドーピングされていたと考えられる。一方、Li-NTL 濃度を 0.1 M でドーピング処理を行うと、Si-LP 負極の大きな不可逆容量 (1162 mAh g<sup>-1</sup>) は 12 mAh g<sup>-1</sup> まで大幅に低減することが確認された。

0.1 M Li-NTL 濃度で 1 時間プレドーピング処理した Si-LP 負極の容量収支の概算を Fig. 3-12 に示す。Table 3-1 に示すように、0.1 M の Li-NTL 濃度では、プレドーピング (OCV: 0.130 V) により Si-LP 負極 (3600 mAh g<sup>-1</sup>) に約 1300 mAh g<sup>-1</sup> 分のリチウムがドーピングされる。そして、電気化学測定セルでの溶媒分解による被膜形成 (SEI) で 400 mAh g<sup>-1</sup> 分が消費されて不可逆容量となり、900 mAh g<sup>-1</sup> 分が Si-LP 中に残存する。その後、充放電反応により充電された 2300 mAh g<sup>-1</sup> のうち更に 800 mAh g<sup>-1</sup> は SEI 表面被膜形成に費やされて不可逆容量となるが、1500 mAh g<sup>-1</sup> 分のリチウムがさらに Si-LP 中に合金化される。したがって、合金化されたリチウムの量は 2300 mAh g<sup>-1</sup> 相当と充電容量と同じになり不可逆容量が消滅する。このように、Li-NTL 溶液を用いた本プレドーピング手法は、ナフタレン濃度やドーピング時間を用い OCV によるドーピング量が制御可能であり、Si 系負極材料の実用化には有効な手法であることがわかった。

### 3.3.8. リチウムドープ Si-LP 負極の充放電サイクル特性

Fig. 3-13 に、0.1 M Li-NTL 濃度で 1 時間プレドープした Si-LP 負極を用い、1/6 C レートで充放電サイクルを行った時の放電容量とクーロン効率の変化を示す。ドープ処理有無による放電容量の変化は同様であり、Li-NTL 溶液の残渣や副生成物などが電気化学反応に影響を及ぼさないことを意味している。また、電解液添加剤として VC や FEC などを用いることで、サイクル特性は向上し、50 サイクル後も 2200 mAh g<sup>-1</sup> の高い放電容量を維持できることを確認した。

プレドープ処理により初回不可逆容量を補完させることができ、初回クーロン効率は 100 % 近くであったが、2 サイクル目には再び 91 % まで大きく低下し、その後の充放電サイクルにおいて 97 % 以上にはならなかった。一方、電解液添加剤として VC や FEC を用いると、サイクルに伴うクーロン効率が 99 % 程度まで向上した。これは、サイクルに伴う溶媒分解による SEI 表面被膜の破壊と再生が継続していることを示唆しており、安定な SEI 表面被膜の形成および被膜補修剤として機能する VC や FEC を添加することによりクーロン効率が向上したと考えられる。

## 3.4 結言

純 Si 負極の実用化で課題となる 1000 mAh g<sup>-1</sup> 以上の初回不可逆容量を低減する手法として、Si-LP 負極を用いリチウムテトラヒドロフラン (THF) - ナフタレン錯体 (Li-NTL) 溶液によるリチウムプレドープの検討を行った。

Li-NTL 溶液の状態解析および DFT 計算により、Li-NTL 溶液はナフタレンと当モルのリチウムの周囲に THF が 2 配位以上した溶媒和構造で存在していること、また、Si-LP 負極へのリチウムプレドープ反応は溶媒の分解反応速度と釣り合った定常状態 (混成電位) まで進行し、その反応はナフタレン濃度およびプレドープ時間に大きく依存することを示した。

また、Si-LP 負極への化学的ナリチウムドープ量を ICP 分析により定量し、電気化学的なリチウムドープ (充電) と相関があること見出し、Li-NTL 溶液のドープ量は OCV により制御可能であることを示した。

プレドープされた Si-LP 負極はプレドープ処理時に SEI 表面被膜がほとんど形成されず、電気化学測定セルの作製時に電解液の分解反応を生じるが、セル作製後の充電により SEI 表面被膜を形成することで 2300 mAh g<sup>-1</sup> の高い放電容量を得られることがわかった。そして、0.1 M Li-NTL 溶液で 1 時間プレドープ処理した Si-LP 負極において、初回不可逆容量を 12 mAh g<sup>-1</sup> と、実用化されている黒鉛系負極と同等まで不可逆容量を大幅に低減できることを実証した。また、充放電サイクルによる Li-NTL 溶液の残渣の影響がないこと、安定な SEI 表面被膜を形成する VC や FEC を添加剤として用いた場合、50 サイクル後でも 2200 mAh g<sup>-1</sup> の高い放電容量を維持できることが確かめられた。

以上のように Li-NTL 溶液の状態解析や反応機構の詳細な検討を通し、従来のリチウムプレドープのリチウム金属貼付法に対し、ナフタレンなどの芳香族炭化水素の濃度やドープ時間によって OCV を調整することで、均一かつリチウムドープ量の制御が可能なプレドープ技術を開発するに至った<sup>[88]</sup>。

以上のように、開発したプレドープ手法により初回不可逆容量を消滅させることができたが、充放電サイクルでのクーロン効率が 96~99 %と 100 %に到達しないという実用化に向けた新たな課題を見出した。これは、SEI 表面被膜の崩壊と再生に伴う断続的な溶媒分解が起こっていると推察され、Si-LP 負極の実用化のためには原因究明とその対策が重要である。



Table 3-1. Doped OCV and doped capacity in Li pre-doped Si-LP electrodes\*, and discharge capacity in the first cycle in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+ DEC (1:1 by vol.).

<b>Concentration of naphthalene (M)</b>	<b>0.1 M</b>	<b>0.5 M</b>	<b>1 M</b>
Doped OCV (V)	0.130	0.050	0.002
Doped capacity (mAh g <sup>-1</sup> ) **	1390	2490	2830
Discharge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	860	1355	1281

*\*Pre-doped for 1 h in Li-naphthalene complex THF solutions. \*\*Estimated from the OCV values.*

Table 3-2. Charge, discharge and irreversible capacities in the first cycle for pristine and Li pre-doped Si-LP electrodes\* in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+ DEC (1:1 by vol.).

<b>Concentration of naphthalene (M)</b>	<b>0 (pristine)</b>	<b>0.1 M</b>	<b>0.5 M</b>	<b>1 M</b>
Charge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	3579	2325	1249	1397
Discharge capacity (mAh g <sup>-1</sup> )	2417	2313	2478	2346
Irreversible capacity (Q <sub>irr</sub> )** (mAh g <sup>-1</sup> )	1162	12	-1229	-949

\*Pre-doped for 1 h in Li-naphthalene complex THF solutions. Naphthalene concentration: 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, \*\*Minus values mean excessive doping.

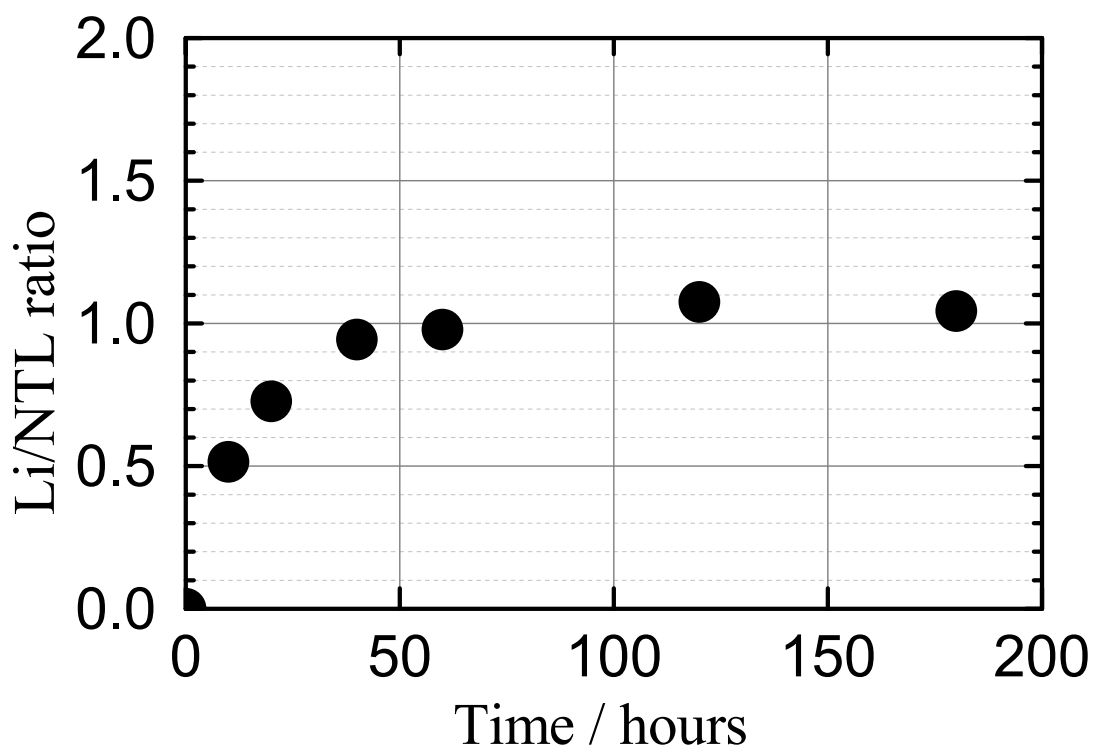


Fig. 3-1 Variation of Li/NTL concentration during reaction of 0.5 M NTL solution with Li metal.

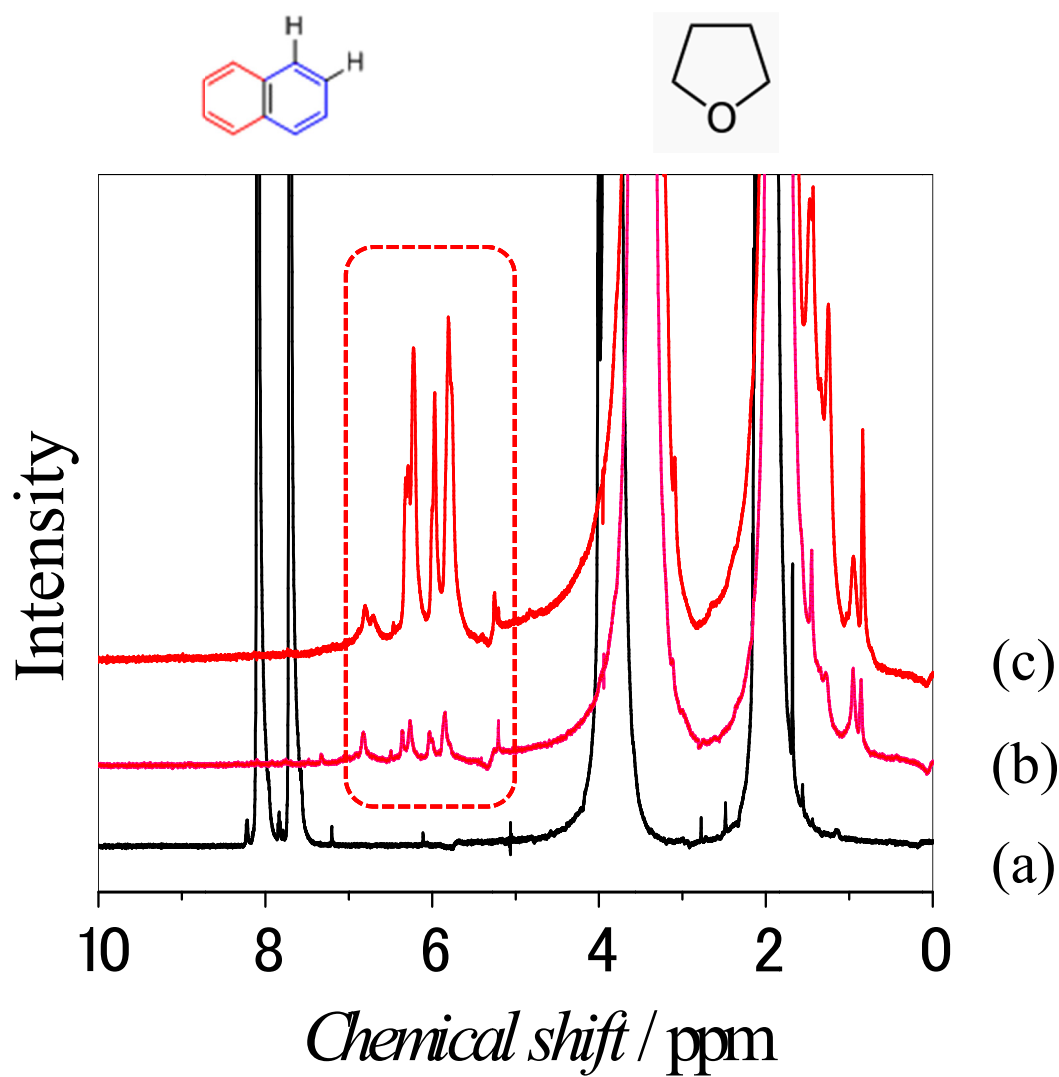


Fig. 3-2 <sup>1</sup>H NMR spectra of Li-NTL solutions. (a) 0.5 M NTL, and after reacted with Li metal for (b) 10 and (c) 40 min.

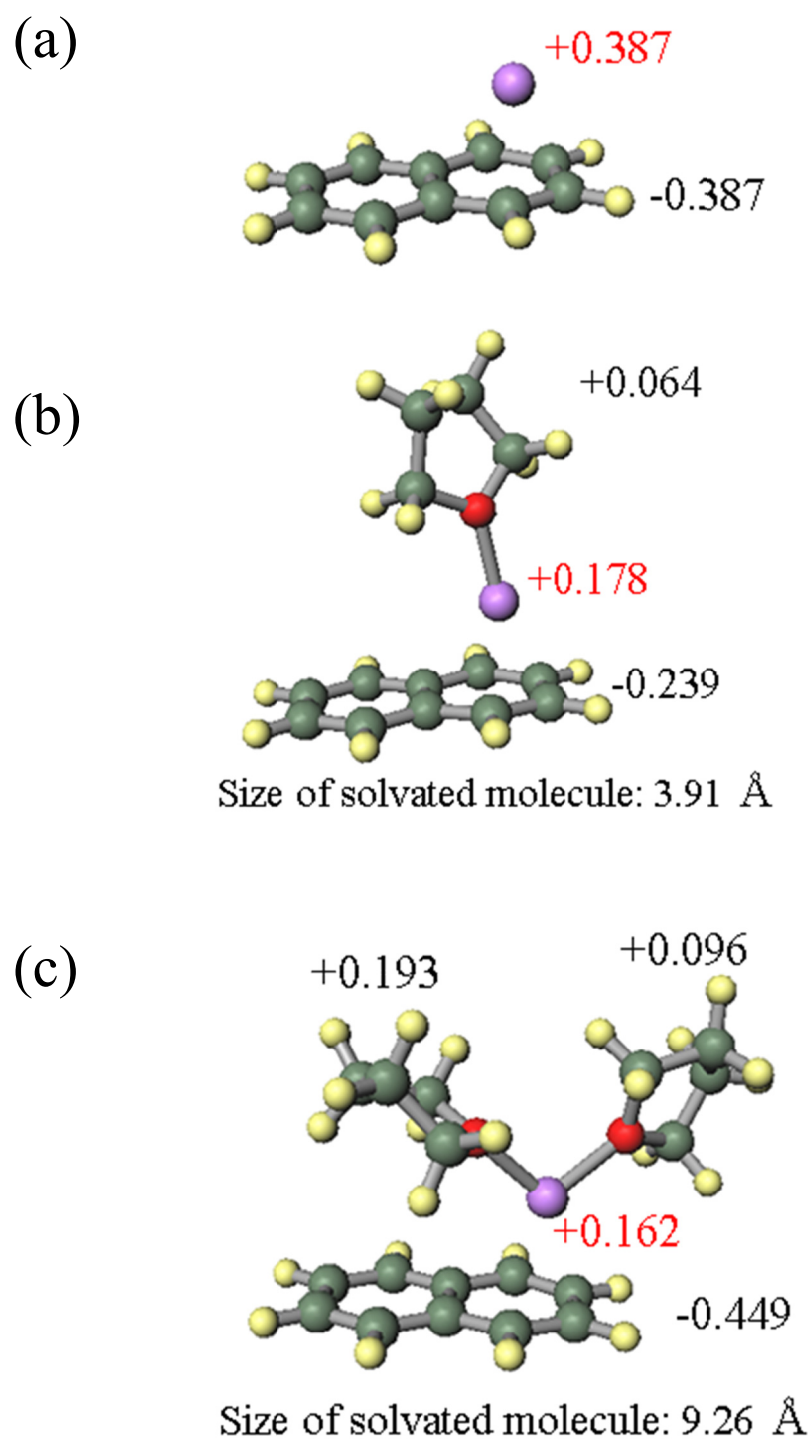


Fig. 3-3 Optimized geometry of Li-NTL solutions calculated by Gaussian 03 (B3LYP, 6-31++G\*\*). (a)  $\text{Li}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+$ , (b)  $\text{Li}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+(\text{THF})_1$ , (c)  $\text{Li}^+[\text{C}_{10}\text{H}_8]^+(\text{THF})_2$ .

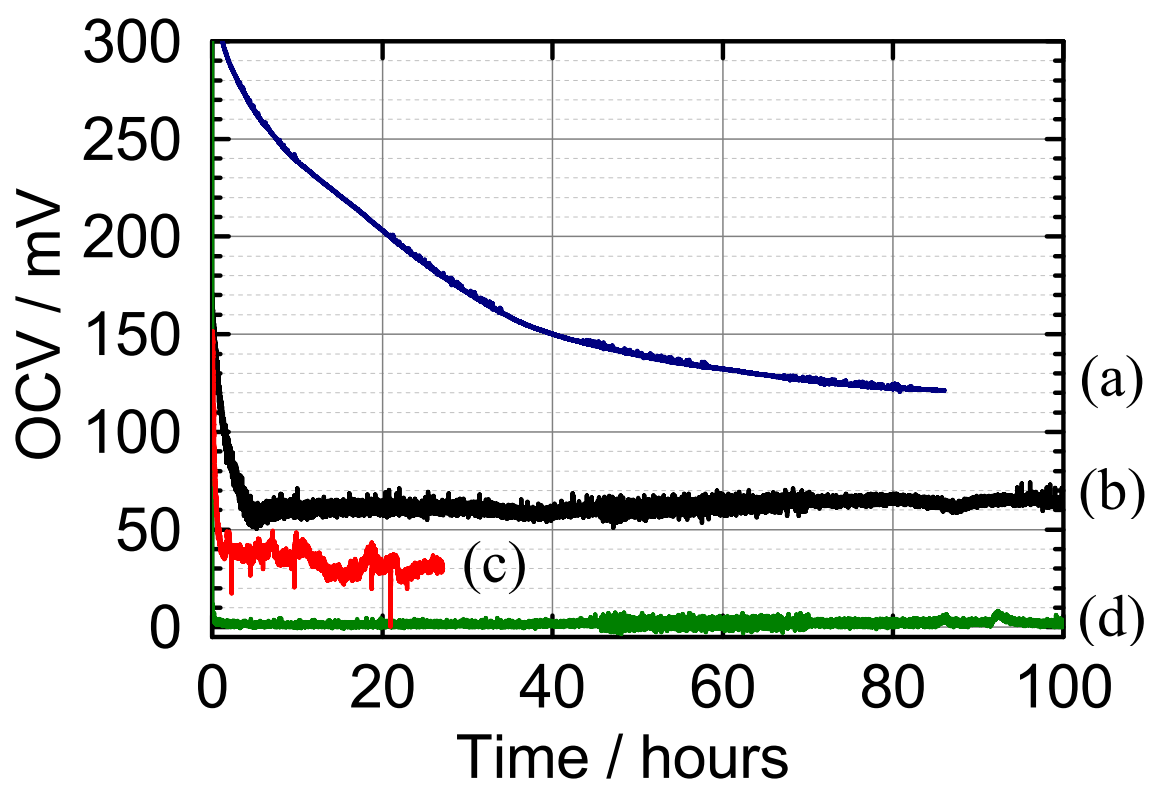


Fig. 3-4 Potential variations of Si-LP electrodes after immersion in Li-NTL solutions of (a) 0.01 M, (b) 0.1 M, (c) 0.5 M and (d) 1.0 M naphthalene with excess Li metal.

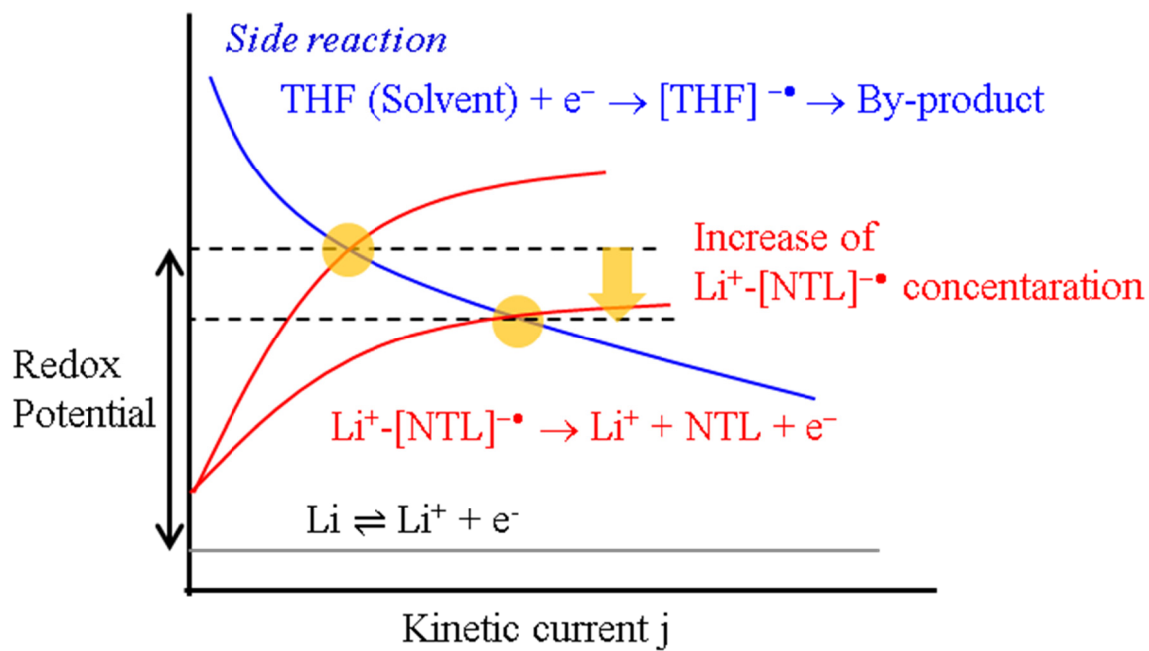


Fig. 3-5 Schematic image of Li-NTL redox potential.

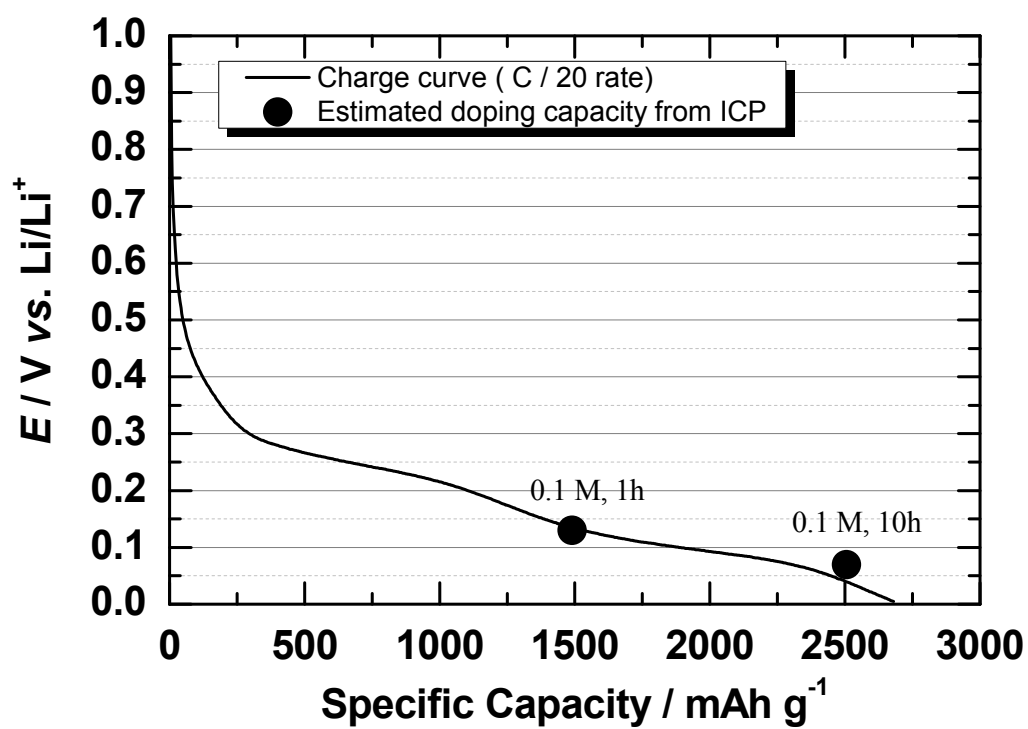


Fig. 3-6 Relationship between the charge curve at C/20 rate and estimated doping capacity from ICP.



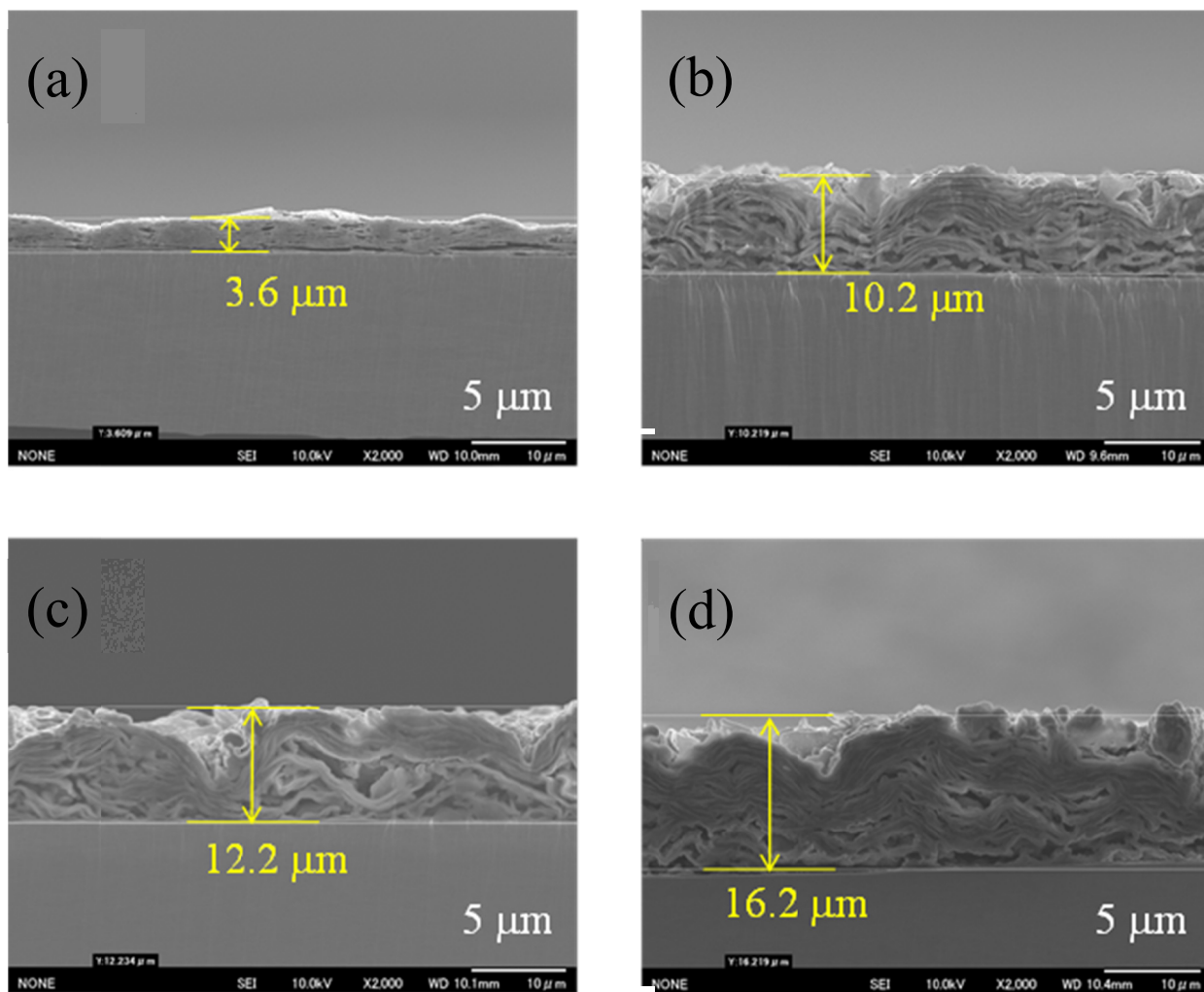


Fig. 3-7 Cross sectional FE-SEM images of Si-LP electrodes (a) before and after Li pre-doping in (b) 0.1, (c) 0.5 and (d) 1.0 M Li-NTL solutions for 1 h.

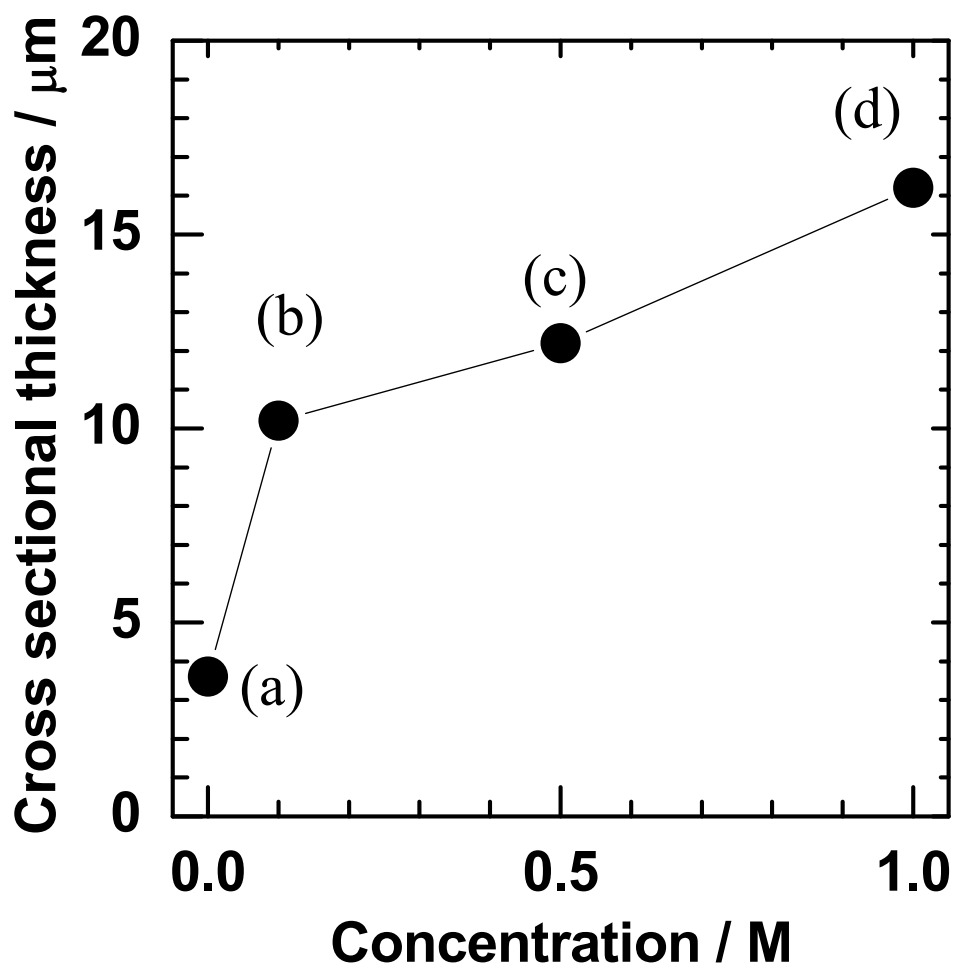


Fig. 3-8 Variation of the thickness of pre-doped Si-LP electrodes (a) before and after Li pre-doping in (b) 0.1, (c) 0.5 and (d) 1.0 M Li-NTL solutions for 1 h.

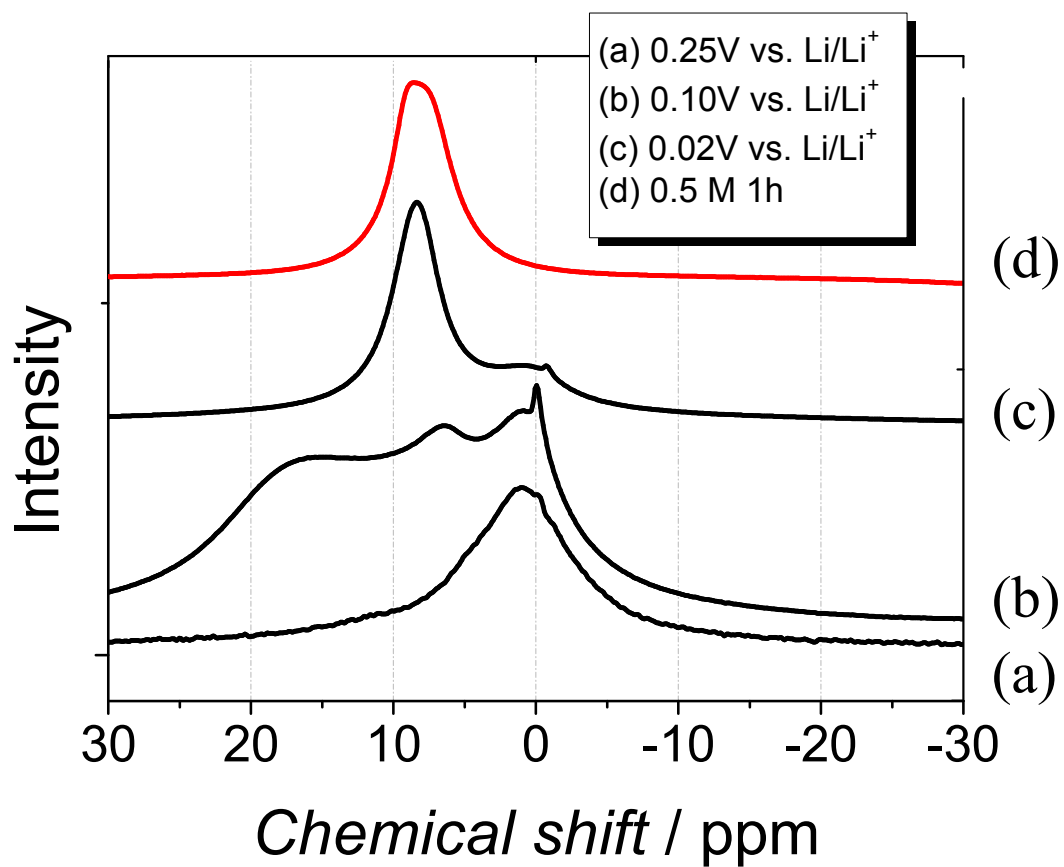


Fig. 3-9  $^7\text{Li}$  MAS NMR spectra of Si-LP electrodes doped electrochemically to (a) 0.25, (b) 0.10 and (c) 0.02 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  in 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  and (d) doped chemically in 0.5 M Li-NTL solutions for 10 h.

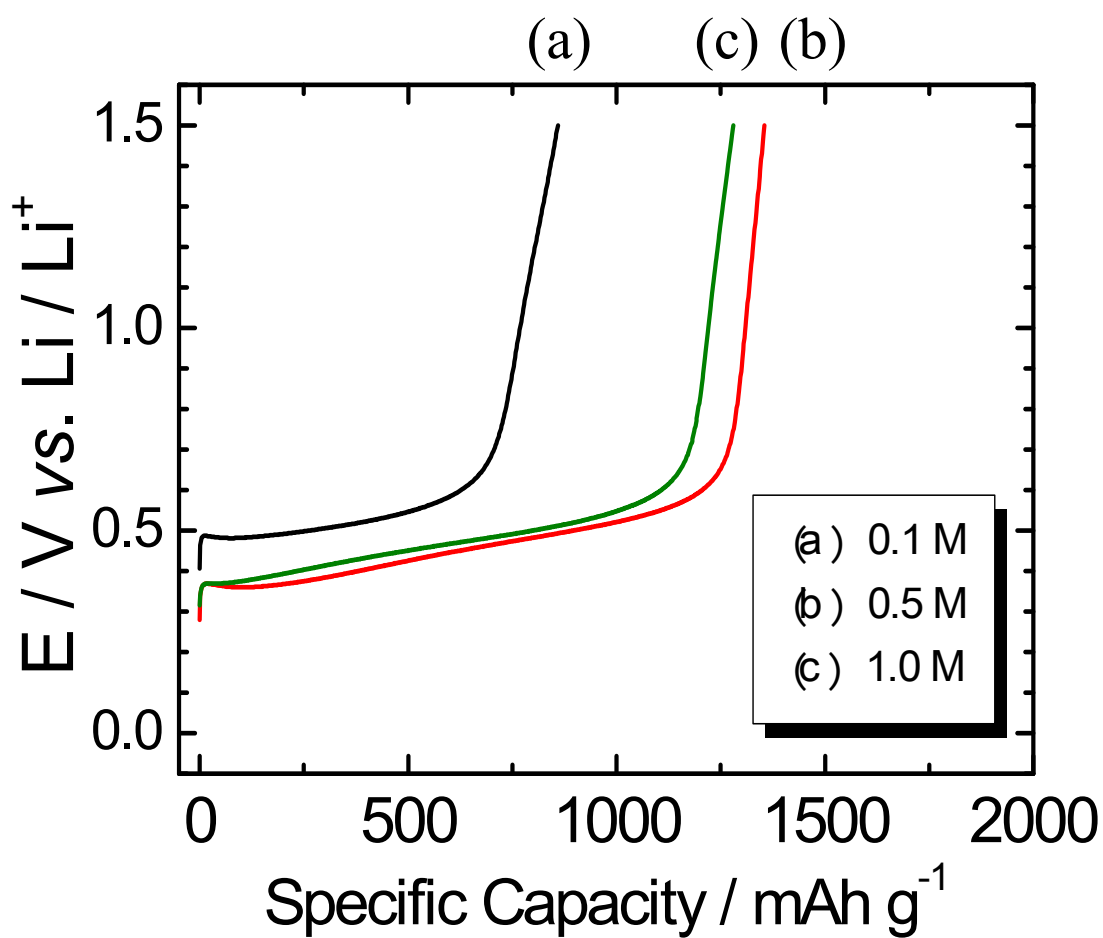


Fig. 3-10 Discharge curves of Si-LP electrodes at a 1/6 C rate in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+ DEC measured without charging (lithiation) after pre-doped in (a) 0.1, (b) 0.5 and (c) 1.0 M Li-NTL solution for 1 h.

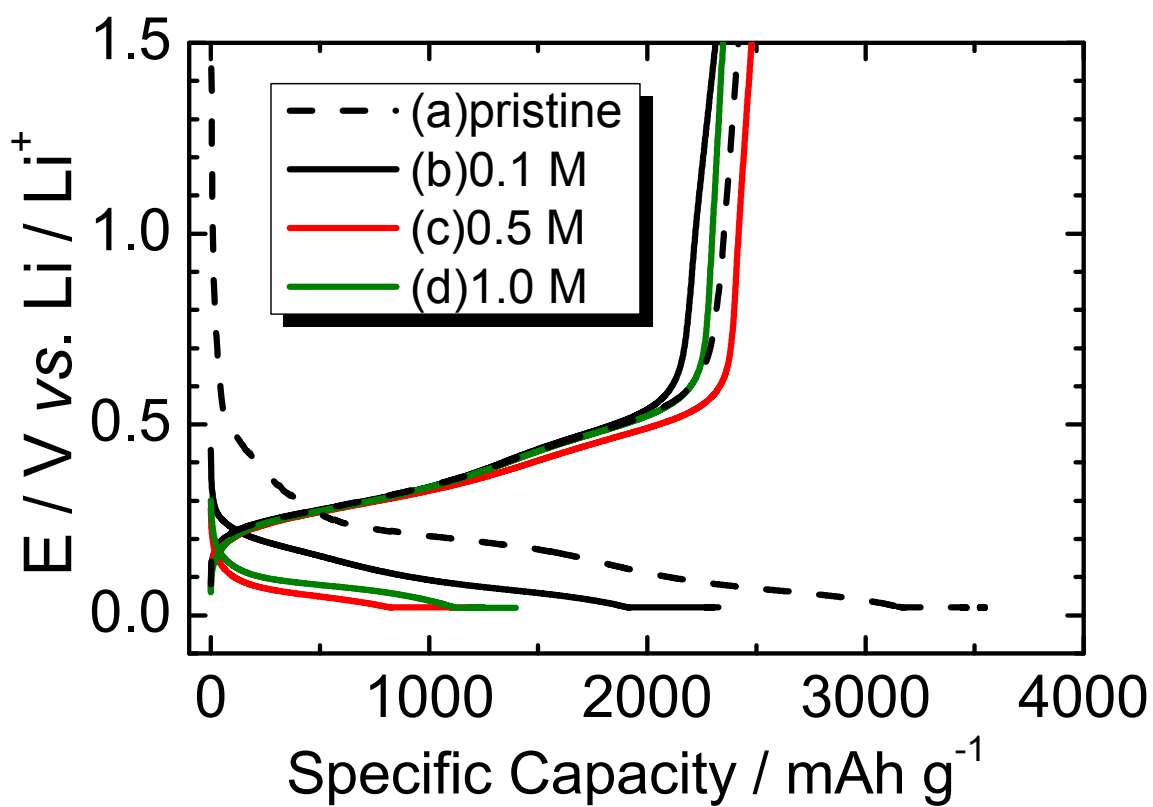


Fig. 3-11 Charge and discharge curves of Si-LP electrodes at a 1/6 C rate in 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ . (a) Pristine, (b-d) pre-doped in (b) 0.1, (c) 0.5 and (d) 1.0 M Li-NTL solution. The electrodes were first charged (lithiated) and then discharged (de-lithiated) in 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC} + \text{DEC}$ .

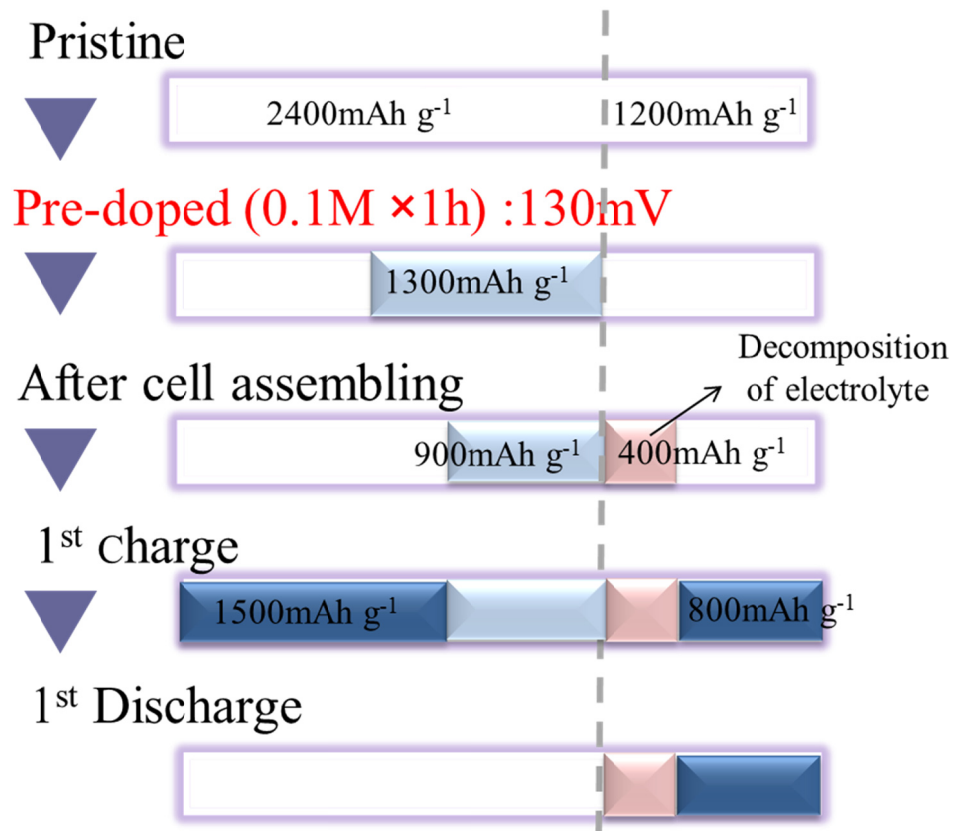


Fig. 3-12 Schematic image of capacity balance during chemical Li doping, followed by electrochemical charge and discharge.

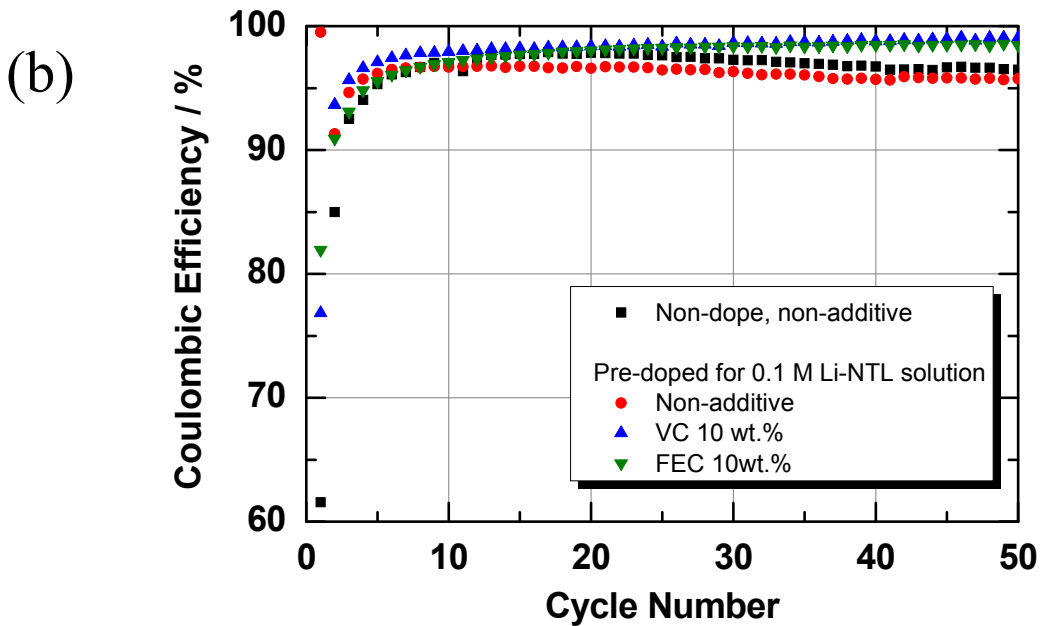
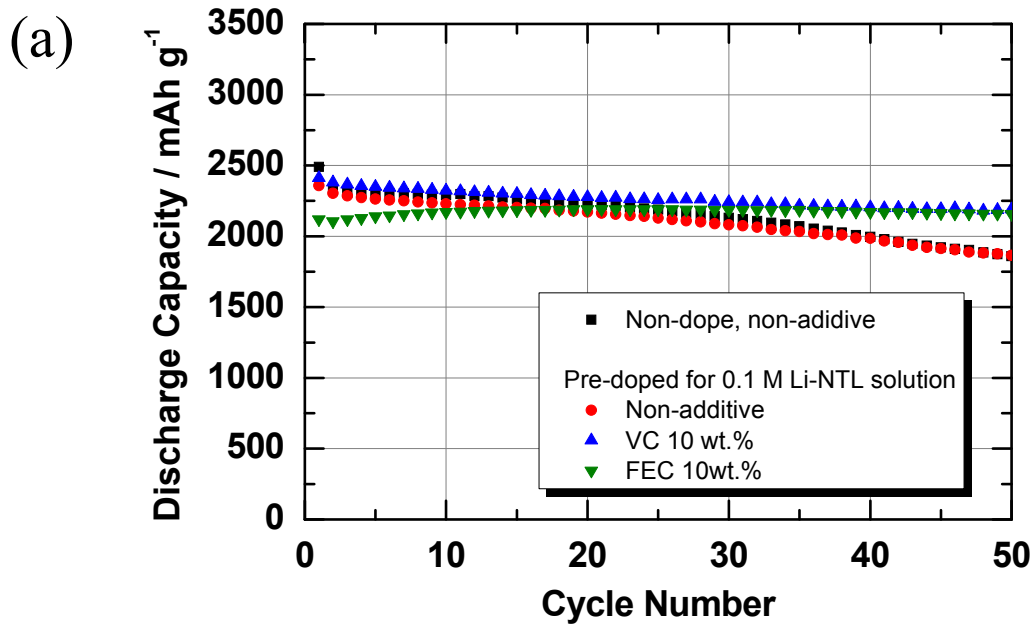


Fig. 3-13 Cycleability of Si-LP electrodes with and without pre-doping for 0.1 M Li-NTL solution for 1 h. (a) Discharge capacity, (b) Coulombic efficiency.

## 第4章 Si 負極における溶媒分解の抑制

### ～添加剤による SEI 被膜とサイクル特性の温度影響～

#### 4.1 緒言

第3章において、有機金属錯体を用いた Si-LP 負極へのリチウムプレドープにより、初回不可逆容量を補償できることを示した。しかし、充放電サイクルにおいて SEI 表面被膜の崩壊と再生に伴う継続的な溶媒分解が生じていることが確認され、Si 負極の実用化に向けて、充放電サイクルに伴う不可逆容量の要因解明が課題である。

電解液の還元分解により形成される表面被膜 (Solid Electrolyte Interface, SEI とよばれる) はリチウムイオン伝導性を持つが電子伝導性を持たないため、更なる溶媒分解を抑制し、安定なリチウムイオンの挿入脱離反応を可能とする非常に重要な機能を持つ。また、被膜形成時に不可逆容量の一因となるリチウムイオンが消費され、電池特性や安全性に影響を及ぼすことより、古くから黒鉛負極への被膜形成機構の研究がなされている<sup>[89-96]</sup>。例えば、黒鉛負極の SEI 被膜組成として、フッ化リチウム (LiF) やリチウムカーボネート ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) や水酸化リチウム (LiOH) や  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$  などのリチウム無機化合物、リチウムアルキルカーボネート ( $\text{LiCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$ ) やリチウムアルコキシド (RCOLi) やエステル (RCOOR') やリチウムカルボキシレート (RCOOLi) などの有機化合物、エチレンオキサイド ( $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) などのオリゴマーなどが報告されている。

Si 負極での SEI 被膜に関しては、Si の体積膨張により SEI 被膜が壊れ、継続的な溶媒分解が生じ SEI 表面被膜が厚くなることが報告されている<sup>[97]</sup>。Si が溶媒の分解生成物により  $\text{SiO}_x$  が形成することも報告されている<sup>[98]</sup>。また、黒鉛負極で効果のある SEI 形成剤であるビニレンカーボネート (VC) やフルオロエチレンカーボネート (FEC) などを電解液に添加することで Si 負極のサイクル特性が向上することが報告されている<sup>[99-102]</sup>。Inaba らも鱗片状の純アモルファスの Si LeafPowder<sup>®</sup> (Si-LP, 尾池工業製)<sup>[59]</sup>を負極とし、ビニレンカーボネート (VC) を電解液添加剤として用いることでサイクル特性が大幅に向上し、50 サイクル後にも  $2300 \text{ mAh g}^{-1}$  以上の高い放電容量が得られることを報告してきた<sup>[53-57]</sup>。

Si 負極の実用的なサイクル特性の向上には、Si 負極の体積変動による SEI 表面被膜の崩壊と再形成を抑制する必要がある。SEI 表面被膜形成や形成された SEI 表面被膜の化学的安定性は温度の影響を受けることが推察されるが、これまで、Si 負極の微粉化などによるサイクル劣化との分離が困難で、詳細な研究がなされていなかった。

第4章では、良好なサイクル特性を有する Si-LP 負極を用い、実用温度領域の  $-5 \text{ }^\circ\text{C}$  ～  $60 \text{ }^\circ\text{C}$  における、VC、FEC およびジフルオロエチレンカーボネート (DFEC) の SEI 表面被



膜形成とサイクル特性への温度影響を検討し、Si-LP 負極のサイクル劣化機構の明確化とサイクル特性を向上への指針を得ることを目的とした。

## 4.2 実験方法

### 4.2.1. 鱗片状シリコン (Si-LP) 合剤電極の作製

Si-LP 負極は 3.2.1.項と同様の配合比と担持量および電極密度で作製した。

### 4.2.2. シリコン薄膜電極の作製

SEI 表面被膜分析用のサンプル電極として、厚さ 100  $\mu\text{m}$  の SUS 板 (14 mm  $\phi$ ) に、Si-LP 粉末と同条件<sup>[59]</sup>にてアモルファスシリコンを蒸着させ、シリコン薄膜電極 (厚み 100 nm) を作製した。

### 4.2.3. 電気化学測定セルの作製方法

4.2.1.項で作製した Si-LP 電極 (14 mm  $\phi$ ) を 80  $^{\circ}\text{C}$  で 18 h 以上真空乾燥し、Ar 雰囲気にした状態でガス循環精製装置付グローブボックス (MDB-1NKP-DS, 美和製作所製) に移送した。Si-LP 電極 (14 mm  $\phi$ ) を作用極、金属リチウム (15 mm  $\phi$ ) を対極とし、セパレーターには Celgard<sup>®</sup>2400 (セルガード製) を用い、電解液を注液して Fig. 2-3 で構成される二極式セルを作製した。電解液には 1 M  $\text{LiPF}_6$  を溶解させた体積比 1:1 のエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) 混合溶液 (キシダ化学製) を用いた。電解液添加剤として、VC (Sigma-Aldrich 製)、FEC (ダイキン工業製)、DFEC (ダイキン工業製) をそれぞれ 10 wt% 添加した。また、4.2.2.項で作製したシリコン薄膜電極を 120  $^{\circ}\text{C}$  で真空乾燥後、同様に、二極式セルのコイン型セル (CR2031) を作製した。

### 4.2.4. 充放電測定

4.2.3.項で作製した電気化学測定セルを、TOSCAT-3100 充放電装置 (東洋システム製) にて -5  $^{\circ}\text{C}$ , 30  $^{\circ}\text{C}$ , 60  $^{\circ}\text{C}$  で充放電を行った。充放電試験は、0.02-1.5 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  の電位範囲で行い、0.02 V までは定電流方式 (CC モード) で C/6 レートの電流値で行い、0.02 V に達した後は定電圧方式 (CV モード) に切り替え、電流値が C/20 レート相当に減衰するまで充電を行い、放電は 1.5 V まで C/6 レート, CC モードで行った。

### 4.2.5. サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定

4.2.3.項で作製されたシリコン薄膜電極のコイン型セルを用い、ポテンショスタット (model 1287, Solartron 製) で 0.02-1.5 V vs.  $\text{Li/Li}^+$  の電位範囲で 10 mV で電位走査を 1 サイクル実施した。

#### 4.2.6. X線光電子分光 (XPS) 分析

4.2.5.項の CV 測定後のシリコン薄膜電極をセルから取り出し、電解液のリチウム塩などを取り除くため、1,2-ジメトキシエタン (DME) 中に 5 分間浸漬を 2 回繰り返し、乾燥後にトランスファーベッセルを用い、大気暴露することなく光電子分光装置 (JPS-9030, 日本電子製) にセットし、分析を行った。

#### 4.2.7. 交流インピーダンス (EIS) の測定

4.2.3.項で作製した電気化学測定セルを用い、所定の充電状態 (State of Charge, SOC) にポテンショスタット (SP-150, Biologic 製) で充電した後に、24 時間休止を経て、周波数応答アナライザ (SP-150, Biologic 製) でインピーダンス (300 kHz ~ 10 mHz, 振幅 10 mV) を測定した。

#### 4.2.8. 走査電子顕微鏡 (SEM) による電極表面観察

4.2.3.項で作製した電気化学測定セルを充放電測定後に解体し、Si-LP 負極を DME で洗浄し、SEM (SU8220, 日立製作所製) を用いて観察した。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1. シリコン薄膜電極の X線光電子分光 (XPS) 分析

Fig. 4-1 にシリコン薄膜電極の充放電した後の表面 XPS スペクトル (Li 1s, C 1s, F 1s, P 2p) を示す。得られたスペクトルから、シリコン薄膜表面には、フッ化リチウム (LiF) やリチウムカーボネート ( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) や  $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$  のリチウム無機化合物と、リチウムカーボネートやトリフルオロメチル化合物 ( $-\text{CF}_3$ ) の有機化合物が分解生成物として確認された。これらは、黒鉛系炭素負極上に形成する SEI と同様の成分<sup>[89-96]</sup>であり、黒鉛系炭素負極と類似した SEI 表面被膜がアモルファスシリコンでも形成されていることを確認した。

#### 4.3.2. SEI 形成剤無添加による Si-LP 負極のサイクル特性

Fig. 4-2 に 30 °C, 60 °C, -5 °C の各温度における 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  中での充放電曲線を示す。30 °C では、2600 mAh  $\text{g}^{-1}$  の初回放電容量が得られ、サイクルに伴い放電容量は徐々に減少していることを確認した。また、放電電位は充放電に伴い単調に増加していった。これは、アモルファスシリコンの典型的なサイクル劣化挙動である<sup>[31, 41]</sup>。

60 °C では、2700 mAh  $\text{g}^{-1}$  の初期放電容量が得られた。これは高温下での Si-LP 負極内の Li 拡散速度が向上したためと推察される。30 °C と比べ、20 サイクル後の放電容量に明確な低下が認められた。また、放電曲線にも変化が見られ、0.4 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  近傍にプラトー領域が新たに確認された。この放電時の 0.4 V プラトーは充電時に結晶相が形成されていること

を示唆している。室温下において、アモルファスシリコン膜を 50 mV 以下まで充電すると  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  の結晶相が形成され、放電時に 0.4 V 付近に電位プラトーが確認されることが報告されている<sup>[31, 41, 103]</sup>。一方、2.5  $\mu\text{m}$  以下のアモルファスシリコン薄膜では 50 mV 以下まで充電深度を深くしても  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  結晶相は認められないことも報告されている<sup>[41]</sup>。本研究においても、Si-LP 膜厚が 100 nm と極薄のため、30 °C では 50 サイクル後においても  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  結晶相は認められなかった。しかし、60 °C では 30 °C より反応性が向上して充電深度が深くなるため、結晶性の  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  相が形成されたと推察される。また、60 °C での 20 サイクル以降の急激な容量劣化は、アモルファス相と結晶相の相変化時に急激な体積歪みをもたらすことに起因すると推察される。一方、-5 °C では、大きな過電圧が認められ、30 °C や 60 °C より充放電容量が小さかった。これは、-5 °C において電解液、SEI 表面被膜等の抵抗が高いことを示唆している。

Fig. 4-3 に各温度でのサイクルに伴う放電容量とクーロン効率の変化を示す。30 °C において、充放電サイクルに伴い放電容量は単調に減少しており、50 サイクル後の容量維持率は 69 % であった。初回クーロン効率は 61 % で 10 サイクルで 98 % まで上昇傾向を示していたが、その後のサイクルにおいてクーロン効率は低下していった。初回クーロン効率が低いのは溶媒分解と SEI 表面被膜形成の不可逆容量が存在するためであり、10 サイクル以降の放電容量とクーロン効率の低下は Si-LP 負極の膨張収縮による Si-LP 負極と導電剤であるケッチェンブラック (KB) との導通パス切れと推察される。

60 °C では、初期放電容量は 2700 mAh  $\text{g}^{-1}$  と 30 °C より高い放電容量を示すが、20 サイクル以降は急激な放電容量の低下が認められ、50 サイクル後の容量維持率は 33 % であった。Fig. 4-2(b) で認められた充電深度が深くなることによる結晶性  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  の発現が、結晶相とアモルファス相の二相共存下での不均一な膨張収縮をもたらし、微粉化および導通パス切れを加速させたと推察される。更に、60 °C でのクーロン効率は 30 °C や -5 °C の時よりも低かった。これは、高温下で溶媒分解と SEI 表面被膜形成が加速されたためと考えられる。

-5 °C では、初期放電容量は 2300 mAh  $\text{g}^{-1}$  と他の温度より低いが、50 サイクル後の容量維持率は 73 % と高かった。クーロン効率は単調に増加し、50 サイクル後で 98 % を示し、最大クーロン効率まで到達するまで長い期間を有した。これは、低温雰囲気下で溶媒分解が抑制され、安定な SEI 表面被膜形成に時間が要したためと推察される。

初期放電容量の向上は、充放電温度を高温にし、Li-Si 合金化反応（電荷移動反応と Si 中の Li 拡散反応）を進行させることで容易であるが、溶媒分解と SEI 表面被膜の成長を加速させ、サイクルに伴う放電容量とクーロン効率の低下をもたらすことがわかった。更に、継続的な溶媒分解による SEI 表面被膜の成長は導通パス切れをもたらすため、Si-LP 負極のサイクル特性の向上には溶媒分解を抑制することが重要である。

#### 4.3.3. SEI 形成添加剤時の Si-LP 負極のサイクル特性

Si-LP 負極のサイクル特性向上を目的に、黒鉛負極で効果がある SEI 形成添加剤の VC、

FEC, DFEC を 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC に 10 wt% 添加した。Fig. 4-4 に、これら電解液を用いた際の各温度における放電容量とクーロン効率の変化を示す。

30 °Cにおける VC, FEC, DFEC 添加時の 50 サイクル後の容量維持率はそれぞれ 90 %, 87 %, 89 % と、無添加 (69 %) の場合と比較して、向上していることを確認した。クーロン効率もまた添加剤により向上することが確認された。クーロン効率は 5 サイクルまでは無添加より僅かに小さかったが、その後上昇し、10 サイクル後にいずれも 98 % まで到達していた。この時、添加剤の違いによるクーロン効率の大きな差異は認められなかった。

60 °Cにおいて、VC, FEC, DFEC 添加時の 50 サイクル後の容量維持率はそれぞれ 81 %, 76 %, 76 % と、無添加の場合と比較して充放電に伴う放電容量およびクーロン効率は向上することが確認された。中でも、VC 添加による効果が大きかった。また、4.3.2.項で述べたように、無添加では 20 サイクル後に結晶相の発現による急激な容量劣化が認められたが、電解液に添加剤を添加することで、急激な容量劣化や放電時の 0.4 V 近傍のプラトーは認められず、単調に容量劣化が推移していることがわかった。これは、アモルファス Si-LP 負極の結晶化が添加剤により抑制されたことを示唆している。VC, FEC, DFEC などの添加剤は Si-LP 表面被膜形態に影響を及ぼしており、形成された Si-LP 表面被膜が Si へのリチウムの充電深度に影響を及ぼしていると推察されるが、残念ながら結晶化が抑制された理由は明白でない。

30 °C および 60 °C と比較し、最も添加剤の影響が大きかったのは -5 °C であった。50 サイクル後の放電容量は無添加の場合と比較し、いずれも小さいことが確認された。特に、VC を添加した電解液では 50 サイクル後の放電容量は 500 mAh g<sup>-1</sup> であった。しかし、クーロン効率は添加剤により 10 サイクル後で 98~99.5 % まで向上していた。

各温度における 10 サイクル目の充放電曲線を Fig. 4-5 に示す。無添加では 30 °C と 60 °C での充放電曲線はほぼ重なり、-5 °C においては大きな分極が認められた。VC 添加時は、30 °C と 60 °C での充放電曲線は無添加と大きな差異はなく、-5 °C では極めて大きな分極が確認された。一方、FEC 添加では、VC ほど分極は大きくなかった。この VC と FEC 添加による充放電曲線の分極の差異は、SEI 表面被膜のイオン伝導度の差異によるものと推察され、4.3.4.項以降で考察する。

#### 4.3.4. 30 °C サイクル前後における SEI 表面被膜の形態変化

Fig. 4-6 に、サイクル前、無添加 10 サイクル後、無添加 50 サイクル後、VC 添加 50 サイクル後、FEC 添加 50 サイクル後の Si-LP 負極の表面 SEM 観察結果を示す。サイクル前の電極は Si-LP 負極表面は平滑で導電剤の KB が均一に分散されていることがわかった。無添加での 10 サイクル後では Si-LP 負極表面に溶媒分解生成物が繊維状で堆積し、サイクルに伴い堆積物は増加し、50 サイクル後には Si-LP 粉末の輪郭が観察できなくなっていた。これは、堆積物が厚く成長していることを示唆している。一方、VC 添加や FEC 添加の 50 サイクル後では Si-LP 粉末の輪郭が観察されており、SEI 表面被膜は無添加時よりも薄いと推察され

る。いずれにおいても、Si-LP 負極は充放電に伴い大きく変形はするものの、Si-LP 負極の亀裂や微粉化は認められなかった。

サイクル前および 50 サイクル後の Si-LP 負極のエネルギー分散型 X 線分析 (EDX) 結果を Fig. 4-7 に示す。サイクル前の O, C のシグナルはバインダーや導電剤および表面酸化物層を示唆しており、無添加時において 50 サイクル後の Si-LP 負極表面の Si 比率はサイクル前より減少していた。この時、リチウムアルキルカーボネート ( $\text{LiCH}_2\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$ ) などの SEI 成分である O, C は増加しており、SEI 表面被膜が厚く成長していることを示唆している。一方、VC や FEC 添加時では、Si 含有率が無添加より高く、このことから VC や FEC 添加による SEI 表面被膜は無添加時よりも薄いことを示唆している。また、FEC 添加では F 含有率が増加していることがわかった。これは、ポリフルオロエチレンカーボネートやリチウムカーボネートのような電解液分解生成物に加えて、フッ化リチウム ( $\text{LiF}$ ) のような無機物の生成を示唆している。

Si-LP 負極は 50 サイクル後においても亀裂や微粉化は認められなかったが、充放電に伴い電極形態が大きく変化することより、Si-LP 負極の SEI 表面被膜成長は Fig. 4-8 のように進行するものと考えられる。Si-LP 粉末は導電助剤を介して導通パスが形成されており、初回充放電時は Si-LP 粉末表面に SEI 被膜形成されても導通パスが維持されている。そして、充放電に伴い、Si-LP 負極の変形と溶媒分解による SEI 表面被膜の成長により、粒子間の導電パス切れをもたらすと推察される。つまり、Si-LP 負極の充放電による放電容量の低下は、継続的な溶媒分解と SEI 表面被膜の成長による導通パス切れによるものと考えられる。

#### 4.3.5. インピーダンス解析

VC および FEC の電解液添加剤による SEI 表面被膜の影響を詳細に解析するために EIS 測定を行った。30 °C で充放電を 9 サイクル実施後、SOC 50% に調整し、30 °C と -5 °C でインピーダンスを測定した。Fig. 4-9 に 30 °C と -5 °C でのナイキスト線図を示す。いずれの温度においても、VC 添加時の方が FEC 添加時よりもインピーダンスが大きいことがわかった。また、いずれのナイキスト線図においても 3 つの円弧が確認され、高周波数からそれぞれ、表面被膜 (SEI) 中のリチウムイオン抵抗 ( $R_{SEI}$ )、粒子間の電子抵抗 ( $R_{inter}$ )、電荷移動抵抗 ( $R_{ct}$ ) で表される。SEI 表面被膜でのリチウムイオン抵抗  $R_{SEI}$  は電位の影響を受けないが、粒子間の電子抵抗  $R_{inter}$  は Si-LP 粉末の体積変動が存在するため電位の影響を受ける。得られたナイキスト線図の抵抗分離に用いた等価回路を Fig. 4-9(c) に示す。ここで、電極及び電極/集電体間の電子抵抗は合わせて  $R_{el}$  で示している。

Fig. 4-10 に、VC および FEC の電解液添加剤を用いた際の、-5 °C, 0 °C, 10 °C, 25 °C での抵抗を分離した結果を示す。電子抵抗  $R_{el}$  は VC 添加時と FEC 添加時に差異は認められず、VC 添加時の SEI イオン抵抗  $R_{SEI}$  は FEC 添加時より 2~3 倍大きいことがわかった。また、粒子間の電子抵抗  $R_{inter}$  と電荷移動抵抗  $R_{ct}$  は FEC 添加時より 1 桁大きいことが確認された。そして、粒子内の電子抵抗  $R_{inter}$  と電荷移動抵抗  $R_{ct}$  の温度依存性が高く、低温での抵抗の主

要因であることがわかった。

以上より、Si-LP 負極上に形成された VC 由来の SEI 表面被膜は、高い SEI イオン抵抗を持つだけでなく、高い粒子間電子抵抗を生む原因となっており、温度依存性が高い粒子間電子抵抗や電荷移動抵抗が Fig. 4-5(b)での $-5^{\circ}\text{C}$ における大きな分極要因となったと考えられる。一方、FEC 由来の SEI 表面被膜は、粒子間電子抵抗と電荷移動抵抗が小さいため、低温での分極が小さくなっていると推察される。FEC 添加により Si 表面の酸化物層がエッチングされるとの報告もなされており<sup>[104]</sup>、本研究においても、粒子間電子抵抗と電荷移動抵抗が小さくなった要因として、Si-LP 負極の酸化物層のエッチングの関与も示唆される。

#### 4.4 結言

純 Si 負極の実用化で課題となる継続的な電解液分解の抑制手法を探索するために、Si-LP 負極を用い、電解液添加剤による SEI 表面被膜の形成とサイクル特性の温度影響を検討した。

Si-LP 負極は Si-LP 粉末の特徴である鱗片状の形状効果により、 $30^{\circ}\text{C}$ においては添加剤がなくても良好なサイクル特性を示した。しかし、 $60^{\circ}\text{C}$ において溶媒分解と SEI 被膜の成長が確認され、更に、Si 内の Li 拡散速度が速くなり、深い充電深度まで充電されることで結晶性  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  相が発現し、容量維持率が急激に低下した。

一方、 $1\text{ M LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  系電解液への VC, FEC, DFEC 添加により、容量維持率およびクーロン効率は向上することが確認された。中でも、VC 添加は  $60^{\circ}\text{C}$ での効果が大きかった。更に、理由は明らかではないものの、VC 添加により  $60^{\circ}\text{C}$ での結晶性  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  相の発現を抑制することがわかった。充放電サイクルによる Si-LP 負極の容量劣化は、溶媒分解と SEI 表面被膜の成長による Si-LP 粉末間の導通パス切れに起因しており、添加剤により安定な SEI 表面被膜が形成されたため、溶媒分解と継続的な SEI 被膜成長が抑制され、容量維持率およびクーロン効率が向上したためと推察される。

また、VC 由来の SEI 被膜は、高い SEI イオン抵抗に加えて、高い粒子間の電子抵抗を生む原因であり、低温での分極要因になることがわかった。一方、FEC や DFEC 由来の SEI 被膜はイオン抵抗と粒子内電子抵抗が低く、 $-5^{\circ}\text{C}$ ~ $60^{\circ}\text{C}$ の温度領域において良好なサイクル特性を有することが確認された。

以上の結果より、Si-LP 負極のサイクル特性の向上には、実用時の使用温度に適した均一で安定な SEI 被膜を形成させることが鍵となる。しかし、本研究のいずれの添加剤においても、50 サイクル後のクーロン効率は 100%に到達しておらず溶媒分解は継続的に進行していることが示唆された。これは、Si-LP 負極の形態変化や電解液および温度以外にも、SEI 表面被膜の崩壊と再形成を引き起こす要因が存在していることを意味しており、更なる溶媒分解抑制に関する研究が必要である。

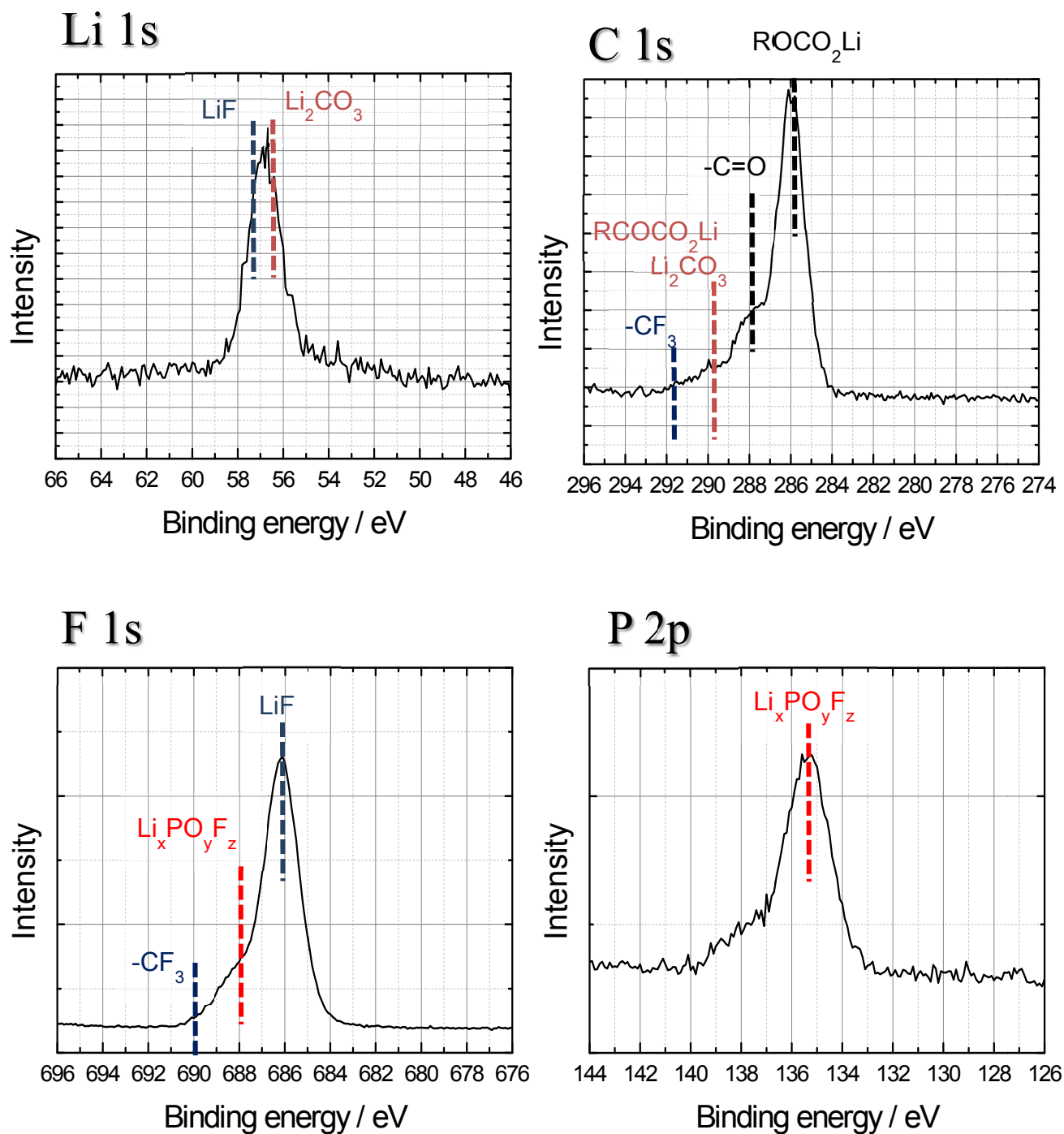


Fig. 4-1 XPS spectra of surface on silicon model electrode after 1<sup>st</sup> CV cycle in 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (1:1) electrolyte solution.

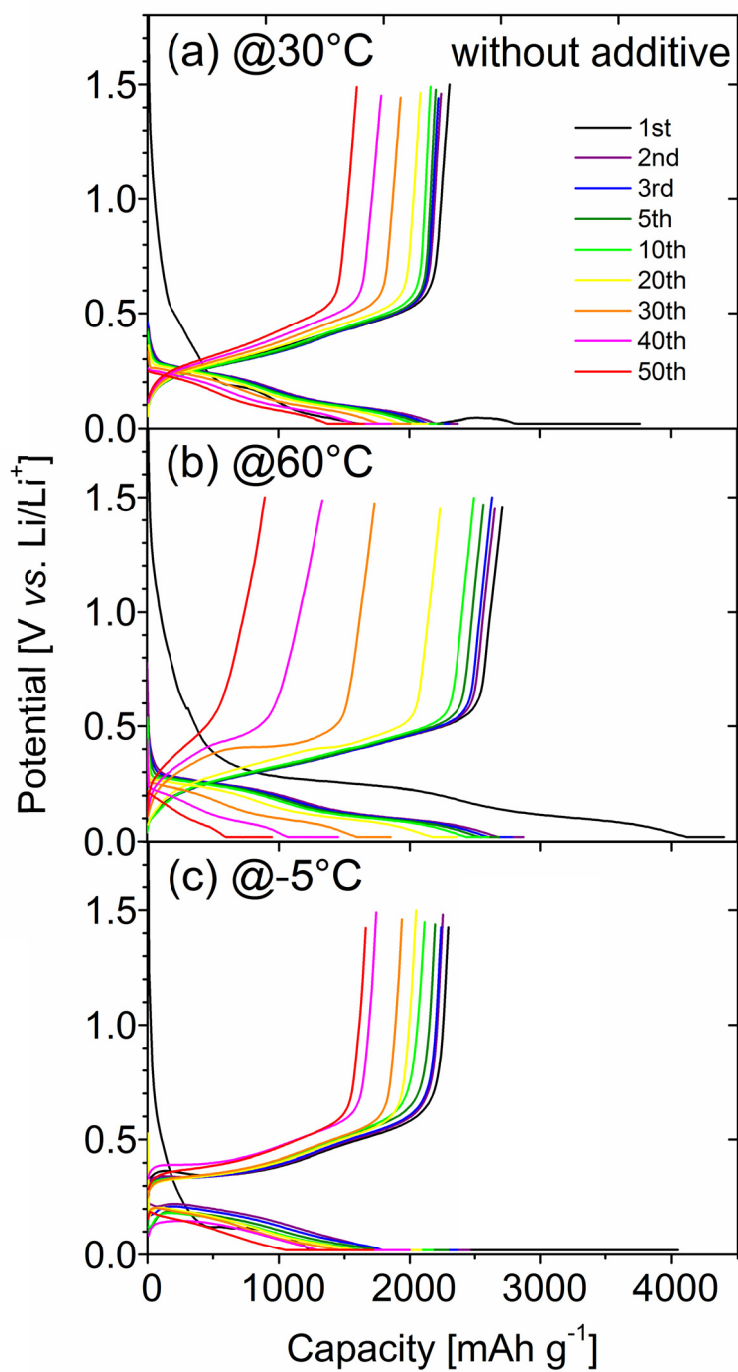


Fig. 4-2 Charge and discharge curves of Si-LP electrode in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1) without additive at (a) 30, (b) 60, and (c) -5°C.



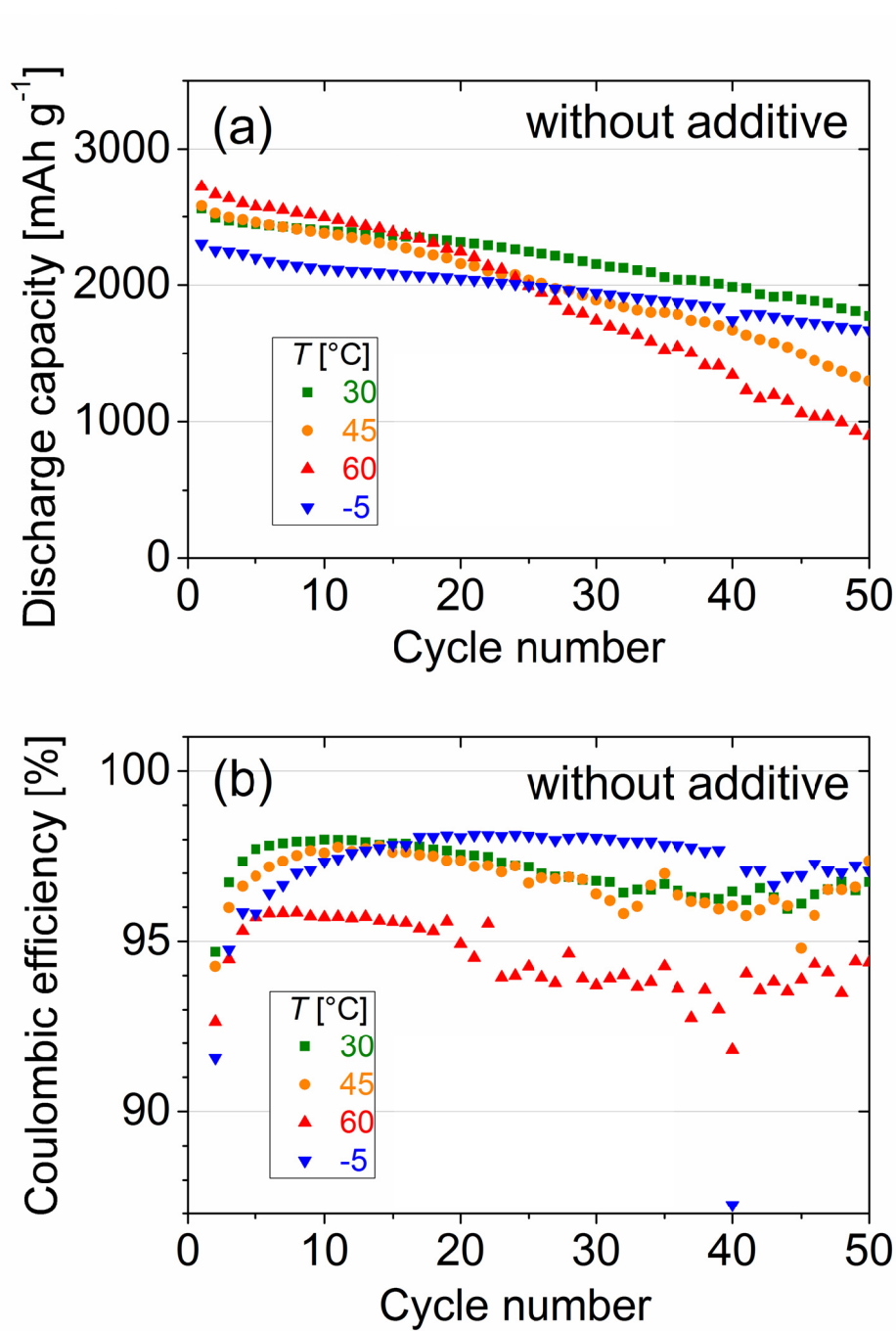


Fig. 4-3 Variations of (a) discharge capacity and (b) Coulombic efficiency with cycle number for Si-LP electrode in 1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (1:1) without additive at different temperatures.

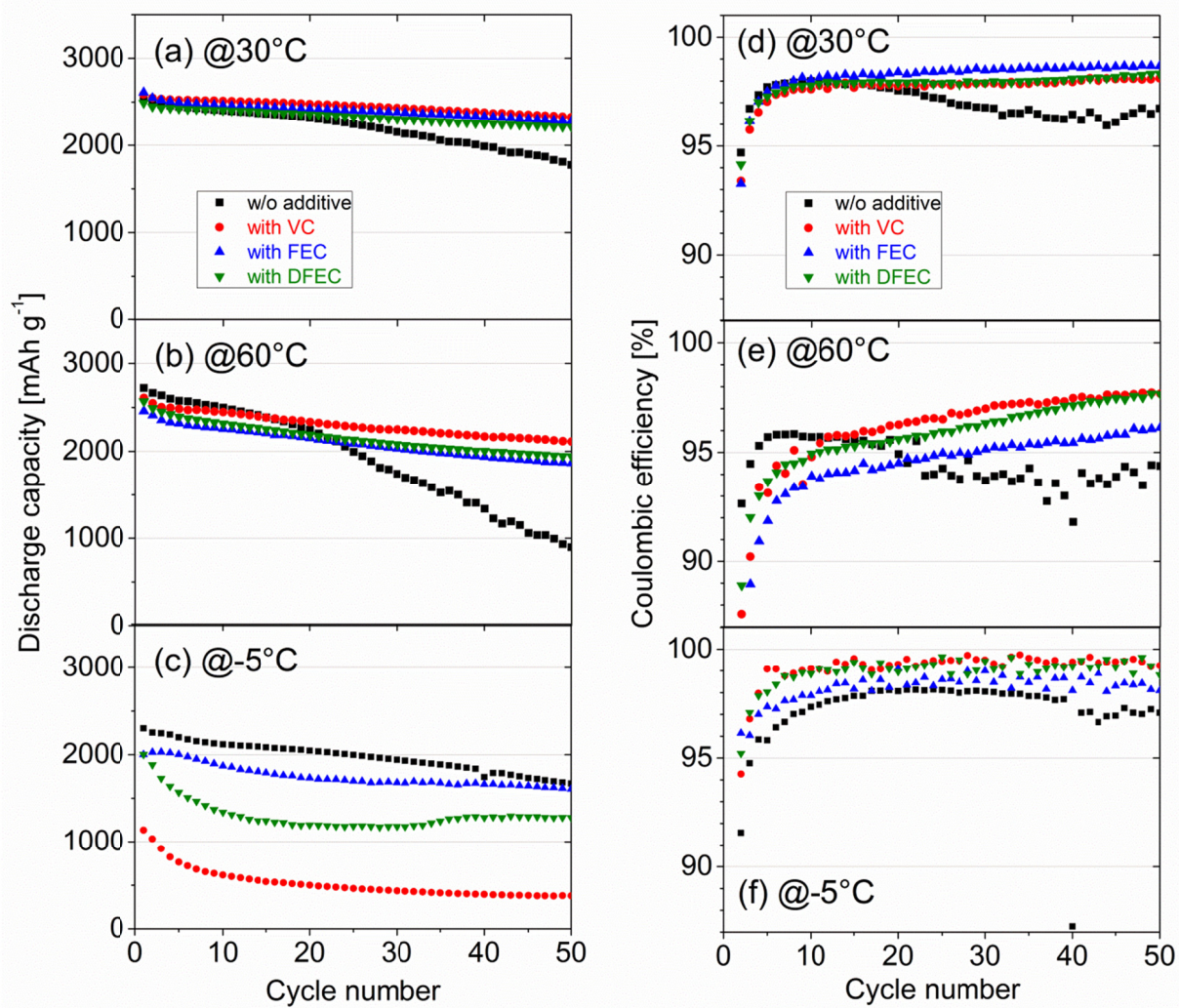


Fig. 4-4 Variations of (a–c) discharge capacity and (d–f) Coulombic efficiency at (a,d) 30, (b,e) 60, and (c,f) -5°C in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1) + 10 wt.% VC, FEC, or DFEC.

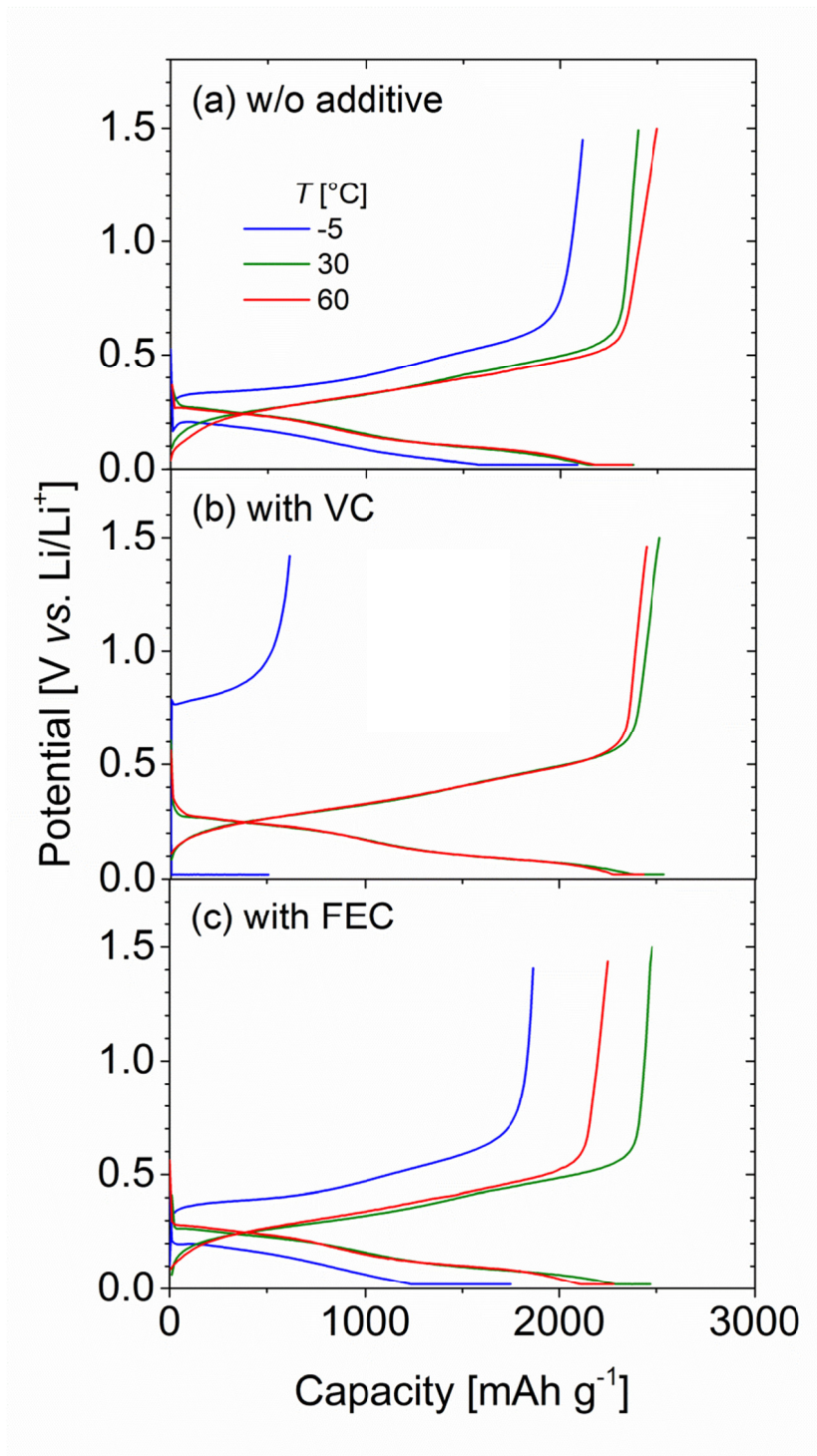


Fig. 4-5 Charge and discharge curves in the 10<sup>th</sup> cycle for Si-LP electrodes in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1) (a) without additive, and with 10 wt.% (b) VC and (c) FEC.

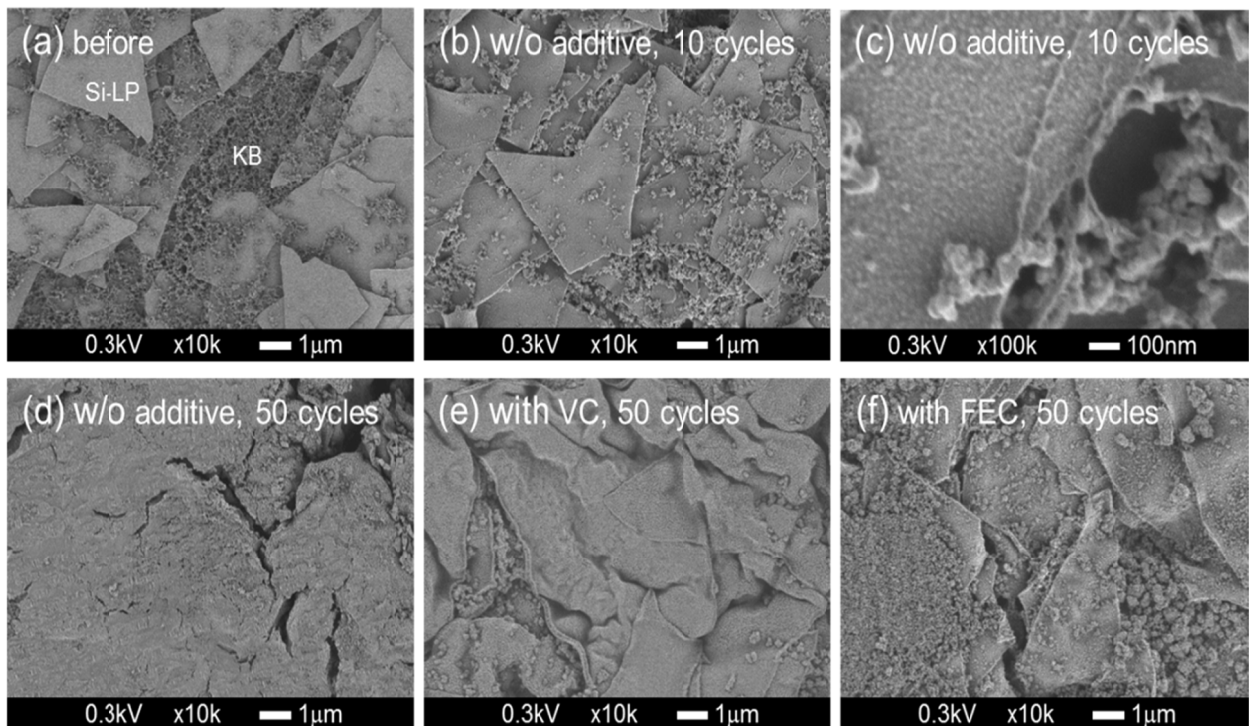


Fig. 4-6 SEM images of surface morphology of Si-LP electrodes (a) before cycling, (b,c) after 10 cycles in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1) without additive, and after 50 cycles in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1) (d) without additive, and with 10 wt.% (e) VC and (f) FEC. Image (c) is a magnified version of image (b).

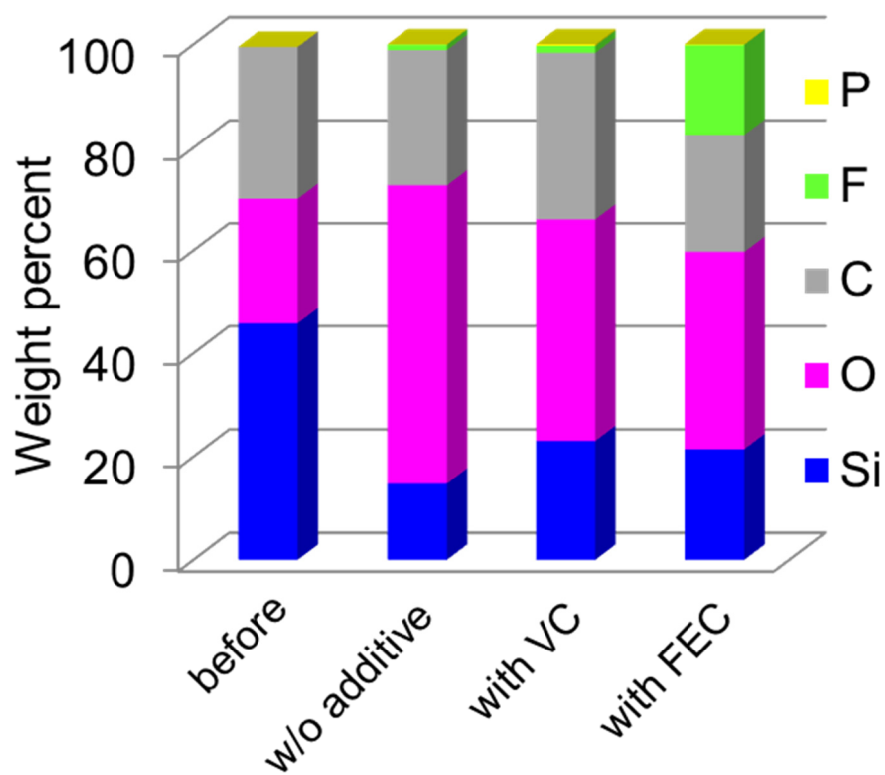


Fig. 4-7 EDX elemental analysis results for surface of Si-LP electrodes before and after 50 cycles in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1) without additive, and with 10 wt.% VC or FEC.

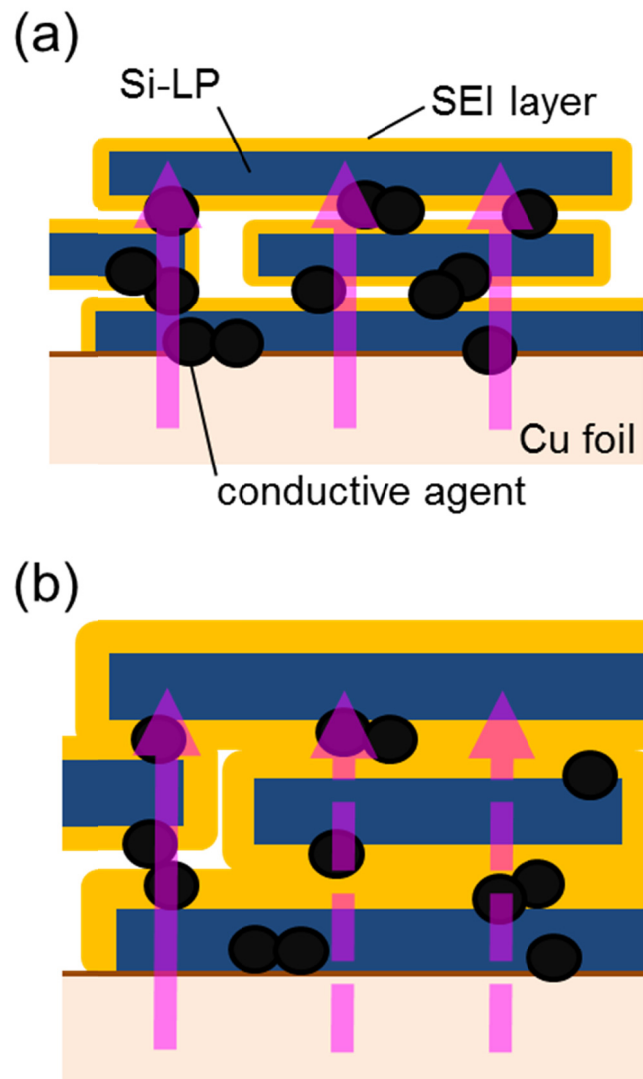


Fig. 4-8 Schematics of Si-LP composite electrodes with SEI layer after (a) initial cycles and (b) repeated cycles.

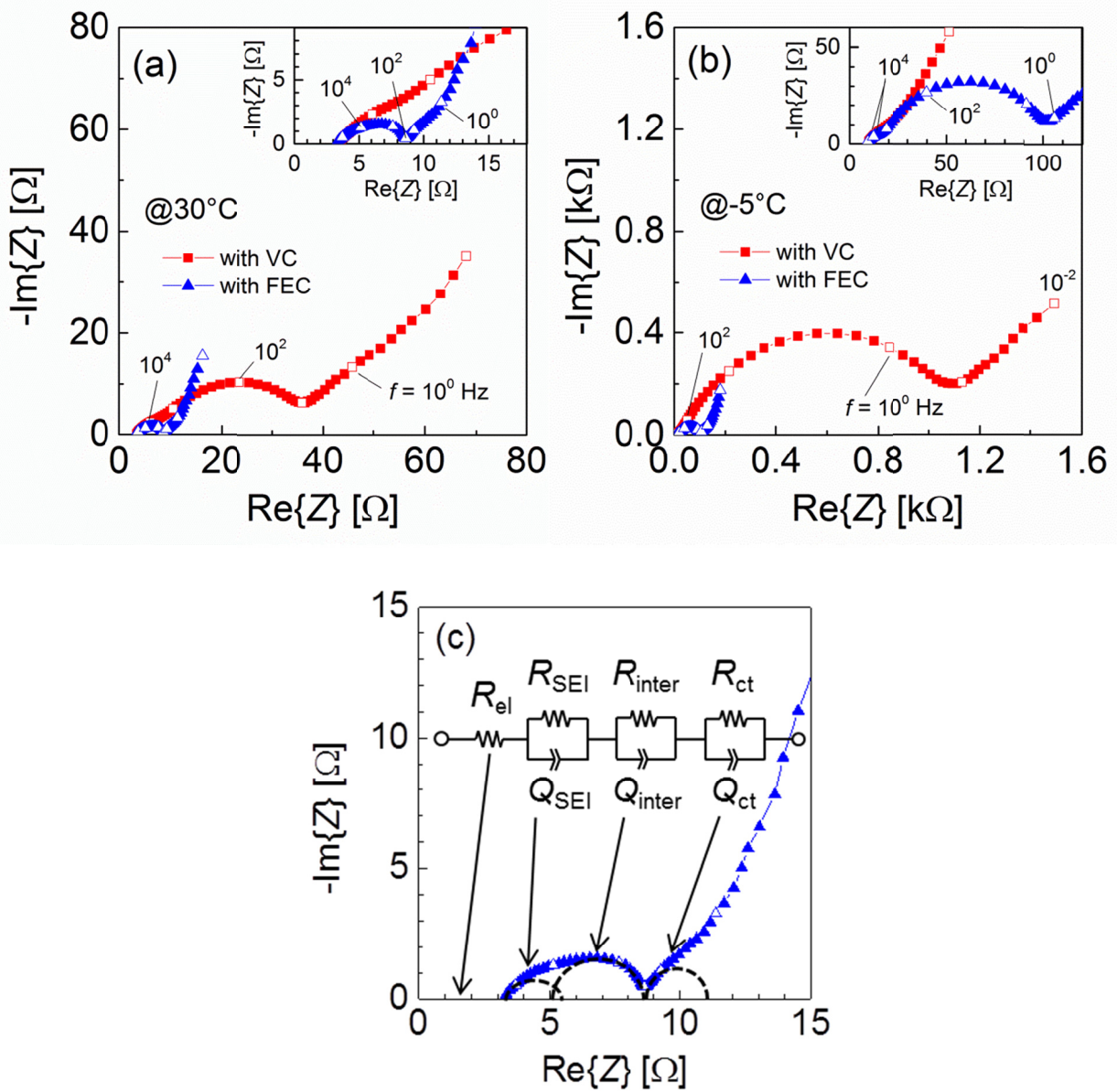


Fig. 4-9 Nyquist plots of Si-LP electrodes in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1) + 10 wt.% VC or FEC at (a) 30 and (b) -5°C. Insets show high-frequency regions. The electrodes were cycled for 9 cycles, and the impedance spectra were measured at 50% SOC in the 10th cycle. (c) Equivalent circuit to model the impedance spectra in (a) and (b).

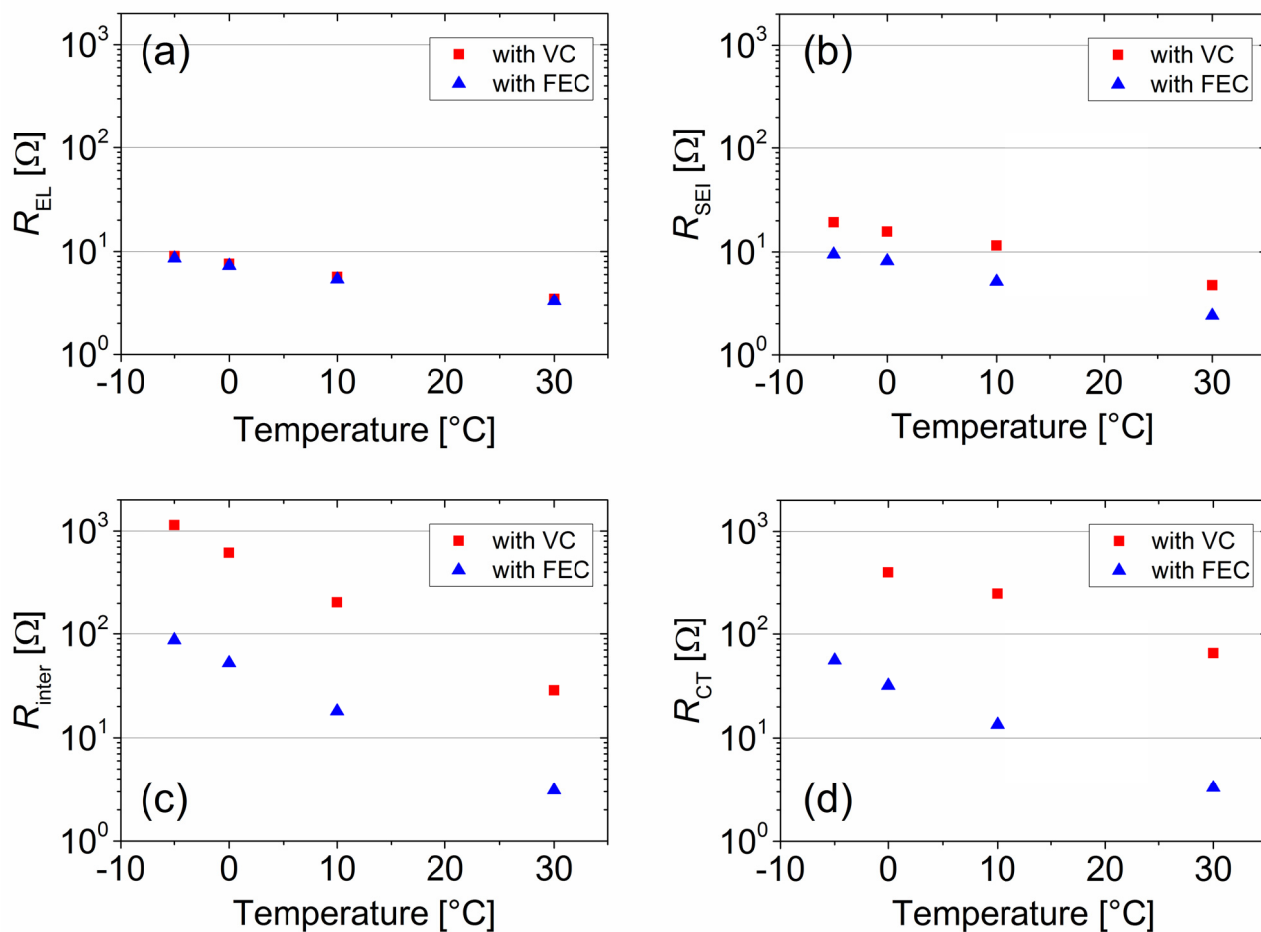


Fig. 4-10 Temperature dependence of impedance components, (a)  $R_{el}$ , (b)  $R_{SEI}$ , (c)  $R_{inter}$ , and (d)  $R_{ct}$  for Si-LP electrode in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (1:1) + 10 wt.% VC or FEC. The electrodes were cycled for 9 cycles, and the impedance spectra were measured at 50% SOC in the 10<sup>th</sup> cycle.





## 第5章 Si 負極における溶媒分解の抑制

### ～ Si 負極の水分影響 ～

#### 5.1 緒言

負極への電解液の還元分解により形成される SEI 表面被膜 (Solid Electrolyte Interface, SEI) はリチウムイオン伝導性を有するが電子伝導性を有しないため、更なる溶媒分解を抑制し、安定なリチウムイオンの挿入脱離反応を可能とする非常に重要な機能を持つ。

第4章では、使用環境温度に応じて、均一な SEI 表面被膜を形成させる電解液添加剤を最適に選定することで、溶媒分解と SEI 被膜形成の成長を抑制し、Si-LP 負極の導通パス切れをもたらさず、サイクル特性を向上させることが可能になることを示した。しかし、電解液添加剤によりサイクル特性を向上させても、充放電に伴うクーロン効率<sup>100%</sup>まで到達しない新たな課題が見出され、Si-LP 負極の形態変化や電解液および環境温度以外にも、SEI 表面被膜の崩壊と再生を引き起こす要因が存在することがわかった。

SEI 表面被膜は、溶媒の還元分解だけでなく、セル内に含まれた水分によっても被膜形態は大きく変化する。持込み水分により、水素 (H<sub>2</sub>) や LiOH の発生だけでなく、リチウム塩の LiPF<sub>6</sub> と水との分解生成物である LiF やフッ化水素 (HF) や PO<sub>2</sub>F<sub>3</sub><sup>3-</sup> が SEI 表面被膜を分解することは知られている<sup>[89-91, 95]</sup>。これらの電池内に持ち込まれる水分の影響を除去するために、リチウムイオン二次電池の製造工程では、100～120 °Cでの電極乾燥だけでなく、露点-20 °C近傍に管理されたドライルームでのセル組立、組立後に充放電を行いセル内の水分をガスに分解させるガス除去工程が一般的に設けられている。更に、活物質の不活性ガス雰囲気での搬送や電解液の水分除去管理など、持込み水分の管理が徹底されている。

近年の Si 系負極研究の潮流はナノ粒子構造の材料を用いたものが多く<sup>[45-52]</sup>、Si 系負極の実用化を考えた際、ナノサイズ化により比表面積が大きくなり、空気中の水分による吸着影響は無視できない。しかし、Si 系負極の大きな体積変動による微粉化などの影響との分離が困難で、ナノサイズの Si 負極への吸着水およびそれが及ぼす電気化学特性への影響に関する研究これまでなされていない。

第5章では、Si 負極の体積変動による微粉化がほとんど認められず、良好なサイクル特性を持つ Si-LP 負極を用い、Si-LP への吸着水およびその電気化学特性を検討し、ナノ Si 負極活物質の吸着水の影響を明確にすることを目的とした。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1. 負極活物質

Si 活物質として、Si-LP 粉末(厚み 100 nm, 粒径 4  $\mu\text{m}$ , 比表面積 20.7  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , 尾池工業製)、ナノ Si 粉末 (n-Si, <200  $\mu\text{m}$ , 35.8  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , Aldrich 製) およびマイクロ Si 粉末 ( $\mu\text{-Si}$ , 0.6  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , 和光純薬工業製) を用いた。比較の炭素系活物質として、天然黒鉛粉末 (NG, <200  $\mu\text{m}$ , 3.8  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , Alfa Aesar 製)、アセチレンブラック (AB, HS-100, 36  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , DENKA 製) およびカーボンブラック (CB, Super P, 74  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , TIMCAL 製) を用いた。ここで、比表面積は窒素 ( $\text{N}_2$ ) BET 法による値である。

### 5.2.2. 鱗片状シリコン (Si-LP) 合剤電極の作製

Si-LP 負極は 3.2.1.項と同様の配合比と担持量および電極密度で作製した。

### 5.2.3. 電気化学測定セルの作製方法

5.2.2.項で作製した Si-LP 電極 (14 mm  $\phi$ ) を 120  $^{\circ}\text{C}$  および 180  $^{\circ}\text{C}$  で 8 時間真空乾燥後 (< 3 Pa)、Ar 雰囲気を保持した状態でガス循環精製装置付グローブボックス (MDB-1NKP-DS, 美和製作所製) に移送した。Si-LP 電極 (14 mm  $\phi$ ) を作用極、金属リチウム (15 mm  $\phi$ ) を対極とし、セパレーターには Celgard<sup>®</sup>2400 (セルガード製) を用い、電解液を注液して Fig. 5-1 に示す二極式セルのコイン型セル (CR2031) を作製した。電解液には 1 M  $\text{LiPF}_6$  を溶解させた体積比 3:7 のエチレンカーボネート (EC) とジエチルカーボネート (DEC) 混合溶液 (三菱化学製) を用いた。

### 5.2.4. *in-situ* ガス量測定セルの作製方法

5.2.2.項で作製した Si-LP 電極 (14 mm  $\phi$ ) を 120  $^{\circ}\text{C}$  で 8 時間真空乾燥後 (< 3 Pa)、Ar 雰囲気の状態でグローブボックスに移送させ、Si-LP 電極 (14 mm  $\phi$ ) を作用極、金属リチウム (15 mm  $\phi$ ) を対極とし、セパレーターには Celgard<sup>®</sup>2400 (セルガード製) を用い、電解液を注液して Fig. 5-2 に示す *in-situ* ガス測定セル (ECC-Press-Air-DL<sup>[100]</sup>, EL-CELL 製) を作製した。なお、*in-situ* ガス量測定セルは 5.2.3.項のコイン型セルと同容積になるようにテフロンスペーサーで調節した。また、発生ガスが  $\text{H}_2$  と想定されるため、ガス圧検知配線のシール部をポリエチレン (PE) で樹脂埋めを行い、 $\text{H}_2$  リークが無いことを事前に確認した。

### 5.2.5. Si-LP の蒸気吸脱着測定

Si-LP 粉末の蒸気吸着特性を高温蒸気吸着量測定装置 (BELSORP-18HT, マイクロトラックベル製) で測定した。前処理として、Si-LP 粉末をパイレックス試料管に入れ、吸着水を除去するために 120  $^{\circ}\text{C}$  の真空状態で加熱処理を 24 時間行い、25  $^{\circ}\text{C}$  で各湿度における水蒸気吸着量を定容量法にて測定した。また、脱着等温線より比表面積を算出した。

### 5.2.6. 吸着水分測定

5.2.1.項の負極活物質を 100~150 mg 秤量し、パイレックス試料管に入れ、水分気化装置 (ADP-611, 京都電子工業製) にて  $150 \text{ mL min}^{-1}$  の  $\text{N}_2$  雰囲気下で  $120 \text{ }^\circ\text{C}$  で 1 h 加熱した。その後、 $150 \text{ mL min}^{-1}$  の  $\text{N}_2$  雰囲気下で  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  で 40 分間加熱処理を行い、気化ガスをカールフイッシャー水分計 (MKV-710M, 京都電子工業製) に移送し、定量滴定法にて水分量 ( $250 \text{ }^\circ\text{C}$  -KF 水分量) を測定した。この水分量は、 $120\sim 250 \text{ }^\circ\text{C}$  の間に活物質より脱着した水分量を意味しているが、装置の加熱上限温度の制約により吸着水の総量を表すものではない。なお、秤量および本測定は露点- $20 \text{ }^\circ\text{C}$  のドライルーム内で実施した。また、電極の吸着水分量も同測定方法にて測定した。

### 5.2.7. 充放電測定

5.2.3.項で作製されたコイン型セルを用い、充放電装置 (HJ1001SM8A, 北斗電工製) にて  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  で充放電を行った。充放電試験は、 $0.02\text{-}1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$  の電位範囲で行い、 $0.02 \text{ V}$  までは定電流方式 (CC モード) で  $C/20$  レートの電流値で行い、 $0.02 \text{ V}$  に達した後は定電圧方式 (CV モード) に切り替え、電流値が  $C/20$  レート相当に減衰するまで充電を行い、放電は  $1.5 \text{ V}$  まで  $C/20$  レート, CC モードで行った。

### 5.2.8. 発生ガス量測定と成分分析

5.2.4.項で作製されたガス量測定セルを用い、充放電装置 (HJ1001SM8A, 北斗電工製) にて  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  で充放電を行った。ガス量は、 $0.02\text{-}1.5 \text{ V vs. Li/Li}^+$  の電位範囲で 1 サイクル充放電時のセル内部のガス圧力変化をガス圧-ガス量の検量線を用いて算出した。充放電終了後に、シリンダーでセル内部に所定量の Ar ガスを封入後、ガスを採取し、封入 Ar ガスを基準にガスクロマトグラフィー (GC-2025, 島津製作所製) にて定量分析を行った。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1. Si-LP 粉末の水蒸気吸脱着特性

空気中の水分吸着は活物質表面の官能基などの表面状態に影響を受ける。活物質表面の疎水性や親水性の特性評価には、ガス吸着測定法による細孔構造の解析が有効である<sup>[106]</sup>。Fig. 5-3 に炭素系材料のアセチレンブラック ( $\text{N}_2$  比表面積:  $36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) と、Si-LP 粉末 ( $\text{N}_2$  比表面積:  $20.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) 粉末の水蒸気吸脱着等温線を示す。Si-LP 粉末は(a)アセチレンブラックより  $\text{N}_2$  比表面積は小さいが、相対湿度が低い時から水蒸気吸着量が高く、水蒸気の吸収量と脱着量のヒステリシスが存在していることがわかった。これは、吸収した水蒸気が脱着しにくいことを意味しており、Si-LP 粉末の強い水吸着力を示している。

また、水蒸気吸脱着等温線から算出された比表面積 ( $\text{H}_2\text{O}$  比表面積) と  $\text{N}_2$  ガス吸着測定

法より得られた比表面積 ( $N_2$  比表面積) およびその比 ( $H_2O$  比表面積/ $N_2$  比表面積) を Table 5-1 に示す。 $H_2O$  比表面積と  $N_2$  比表面積の比は、活物質の疎水性や親水性の尺度で、吸水剤のシリカゲルは 0.95 であることが報告されている<sup>[106]</sup>。アセチレンブラックと Si-LP 粉末の  $H_2O$  比表面積/ $N_2$  比表面積はそれぞれ 0.10 と 0.95 で、アセチレンブラックは疎水性であるのに対し、Si-LP 粉末は高い親水性表面を有していることがわかった。

### 5.3.2. 活物質の吸着水分測定 (250 °C-KF 水分測定)

一般的なりチウムイオン二次電池の製造時に正極および負極は電極含有水分を除去するために電池を作製する前に 100 °C 前後で乾燥される。電池内に持ち込まれる活物質の水分量を把握するために、ナノ Si、Si-LP、マイクロ Si、天然黒鉛のそれぞれの粉末を、 $N_2$  雰囲気下において 120 °C で 1 h 真空乾燥した。その後、それぞれの活物質を 250 °C で 40 分間加熱し、気化された水分量をカールフィッシャー滴定法で測定した結果を Fig. 5-4 に示す。天然黒鉛とマイクロ Si 粉末はほとんど水分が検知されなかったのに対し、ナノ Si と Si-LP 粉末は 250 °C で 40 分間加熱してもまだ水分が検出され、総水分量は 2925 ppm と 1743 ppm であった。このことは、天然黒鉛とマイクロ Si 粉末は 120 °C で 1 時間真空乾燥した際に吸着水が除去されたのに対し、ナノ Si 粉末と Si-LP 粉末の吸着水は除去されず、電池内に持込まれる吸着水が存在していることを意味している。

### 5.3.3. 活物質の吸着水分量と比表面積の関係

Fig. 5-5 に 5.3.2. 項と同じ手法で測定されたシリコン系活物質群と炭素系活物質群を 250 °C で 40 分間加熱した際の総水分量 (吸着水) と  $N_2$  比表面積との相関図を示す。比表面積と吸着水の相関はシリコン系活物質と炭素系活物質は大きく異なっており、シリコン系活物質の比表面積に対する吸着水が非常に大きいことが確認された。例えば、アセチレンブラック ( $36 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) の吸着水は 141 ppm であるのに対し、Si-LP 粉末 ( $20.7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) は 1743 ppm と比表面積が小さいにも関わらず 10 倍以上吸着水は大きかった。これは、5.3.2. 項の水蒸気吸脱着特性からもわかるように、炭素系材料表面は疎水性に対し Si 系材料表面は親水性であり、特に、比表面積が大きいナノ化された Si 系材料の強固な吸着水は、リチウムイオン二次電池の製造時の電極乾燥温度レベルでは除去できないことを意味している。

### 5.3.4. 負極の吸着水分量 (250 °C-KF 水分量)

負極のバインダーは一般的に親水性のカルボキシメチルセルロースナトリウム (Na-CMC) やスチレンブタジエンラテックス (SBR) が用いられ、電池内への持込み水分の一因であるため、一般的なりチウムイオン二次電池では初回コンディショニングで持込み水分を電気化学的にガスに分解させて除去している。Table 5-2 に、黒鉛電極と Si-LP 電極の未乾燥状態と、120 °C 真空乾燥処理 (< 3Pa, 8 時間) および 180 °C 真空乾燥処理 (< 3Pa, 8 時間) した電極の吸着水分量を示す。黒鉛負極は 120 °C 乾燥することで吸着水が 2852 ppm から 974

ppm へ減少したのに対し、Si-LP 負極は 20000 ppm 以上の吸着水がほとんど除去されていないことを意味している。また、180 °C 乾燥することで 4930 ppm まで減少することが確認されたが、黒鉛負極 (120 °C 乾燥) より 5 倍以上吸着水が多かった。残念ながら、CMC の分解温度が 200 °C 近傍のため、現状の CMC (CMC と SBR) のバインダーを用いた負極において更なる高温での乾燥処理はできない。

### 5.3.5. 電極乾燥温度による Si-LP 負極の電気化学特性

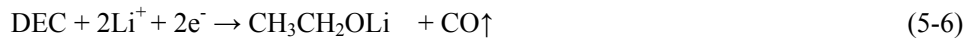
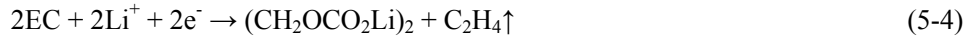
120 °C と 180 °C で乾燥した Si-LP 負極を、1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (3:7) の電解液を用いた際の充放電曲線と、放電容量とクーロン効率の変化をそれぞれ Fig. 5-6 と Fig. 5-7 に示す。いずれの電極も初回充放電時に大きな不可逆容量が確認された。また、120 °C 乾燥負極の不可逆容量は 1160 mAh g<sup>-1</sup> あったのに対し、180 °C 乾燥負極では 790 mAh g<sup>-1</sup> と、不可逆容量が減少し、クーロン効率も 80.2 % まで向上していることがわかった。また、放電容量も 120 °C 乾燥の 2690 mAh g<sup>-1</sup> に対し、2910 mAh g<sup>-1</sup> と向上していた。更に、4 サイクル目程度まで放電容量は徐々に低下を示すが、その後放電容量は安定し 30 サイクル時点で 2200 ~ 2300 mAh g<sup>-1</sup> の高いサイクル特性を示した。180 °C 乾燥による吸着水の影響は、クーロン効率に顕著に表れており、120 °C 乾燥では 10 サイクル時点で 97.0 % を示し、その後クーロン効率の向上は認められなかった。一方、180 °C 乾燥では初回 → 2 サイクル → 3 サイクルのクーロン効率は 80.2 % → 90.2 % → 97.7 % と向上し、10 サイクル時点で 99.7 % まで到達していることがわかった。これは 180 °C 乾燥により電極の吸着水を減少させることができ、充放電時の水由来の継続的な電解液分解反応を抑制できたためと推察される。

### 5.3.6. 電極乾燥温度による Si-LP 負極のガス発生

Fig. 5-8 に 120 °C と 180 °C 乾燥した Si-LP 負極の充放電に伴う充放電電位変化とガス発生量変化を示す。いずれもガス発生は充電過程で主に起こり、ガス発生量は 180 °C 乾燥の方が約半分に減少していることがわかった。これは電極の吸着水がガス発生に関与していることを示唆している。

充放電後のガス成分測定結果を Table 5-3 に示す。1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (3:7) を電解液に用い、Si-LP 電極を作用極に金属リチウムを対極にしたセルにおいて、主なガス成分は水素 (H<sub>2</sub>) と二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) で、僅かに炭化水素 (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) が検出された。乾燥温度を 120 °C から 180 °C に上昇させることで、主成分のガスの H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> が 40 ~ 60 % 減少することが確認された。

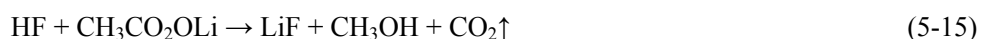
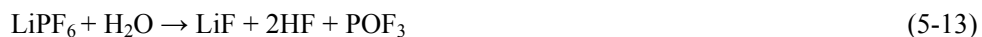
EC+DEC 系の電解液を用いた黒鉛電極と金属リチウムのセルにおいて、電解液の分解反応は、式(5-1) ~ 式(5-6)で表される<sup>[107-110]</sup>。



式(5-1), 式(5-2), 式(5-4), 式(5-6)は一酸化炭素 (CO) とエチレン (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>) の生成反応であるが、120 °Cおよび180 °C乾燥の Si-LP 負極のガスではほとんど確認されなかった。つまり、120 °Cおよび180 °C乾燥の Si-LP 負極のガスは溶媒分解だけではないことを示唆している。

### 5.3.7. Si-LP 負極の吸着水が及ぼす推定ガス発生メカニズム

Aurbach らは、電解液のリチウム塩である LiPF<sub>6</sub> と H<sub>2</sub>O や HF の残渣不純物の反応生成物が SEI 表面被膜を分解させ、CO<sub>2</sub> が発生することを報告している<sup>[89,91,108]</sup>。これらの炭素系負極における電解液分解などの報告<sup>[89-95,107-109]</sup>から、Si-LP 負極における H<sub>2</sub> と CO<sub>2</sub> 発生反応メカニズムを式(5-7)～式(5-15)で表すことができると考えられる。



H<sub>2</sub>は式(5-7)～式(5-9)で示すように H<sub>2</sub>O の化学反応および電気化学的還元反応により生成される。また、CO<sub>2</sub>は式(5-10)のように、SEI 表面被膜の主成分であるアルキルカーボネ

ート ( $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ ) と  $\text{H}_2\text{O}$  の反応によって発生する。さらに、式(5-11)と式(5-12)に示されるように、 $\text{LiPF}_6$  由来の  $\text{PF}_5$  が  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と反応して  $\text{CO}_2$  を発生する。加えて、式(5-13) ～式(5-15)に示すように、 $\text{LiPF}_6$  と  $\text{H}_2\text{O}$  からなる  $\text{HF}$  の存在が  $\text{CO}_2$  発生に関与していることがわかる。特記すべき点は、式(5-14)のように、アルキルカーボネート ( $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$ ) と  $\text{HF}$  との反応は  $\text{CO}_2$  発生だけでなく  $\text{H}_2\text{O}$  を再生成させ、この生成した  $\text{H}_2\text{O}$  がシャトル反応により、継続的な溶媒分解をもたらすと考えられる。

上述したとおり、ナノ化された Si 活物質は比表面積が大きいだけでなく、親水性の特質により 100 °C 前後の乾燥では表面の化学的な吸着水の除去ができず、電池内部に持ち込まれ、ガス発生だけでなく継続的な溶媒分解をもたらすと考えられる。つまり、溶媒分解の抑制とクーロン効率の向上には、ナノ Si の吸着水を徹底的に除去すること重要である。

## 5.4 結言

純 Si 負極の実用化で課題となる継続的な溶媒分解の真因探索として、ナノ Si 負極の空気中の水分吸着特性と吸着水による電気化学特性の検討を行った。

ナノ化された Si 活物質は比表面積が大きく、更に、表面に親水性を有しているため、強い水吸着能があることがわかった。更に、その吸着水は一般的な電極乾燥温度である 100 °C 前後では除去することができないことを確認した。Si-LP 負極は 180 °C 真空乾燥により、完全ではないが吸着水を低減できることが確認され、1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (3:7) の電解液を用いたコイン型セルにおいて、初回クーロン効率が 80.2 % と不可逆容量が減少していることがわかった。更に、10 サイクルでのクーロン効率は 99.7 % まで到達し、溶媒分解反応を抑制していることがわかった。充放電による放電容量は 4 サイクル以降ほとんど劣化が認められず、30 サイクルで  $2200\sim 2300 \text{ mAh g}^{-1}$  と極めて高いサイクル特性を示した。これは、SEI 被膜安定化および補修効果のある VC や FEC を添加した時と同等の放電容量であり、吸着水を低減することで SEI 表面被膜の分解を抑制していることを示唆している。また、180 °C の強乾燥により、吸着水の反応と SEI 表面被膜の分解に起因した  $\text{H}_2$  および  $\text{CO}_2$  のガス発生が大幅に抑制されることを確認した。

以上より、ナノ化された Si 系活物質の吸着水が、Si 系負極の充放電サイクル時の収まらない溶媒分解の大きな一因であると推察され、Si 系活物質の実用化には、吸着水の除去が必要不可欠だと考えられる。しかし、現行のリチウムイオン二次電池負極で用いられている CMC バインダーの場合、CMC バインダーの分解温度を考慮すると乾燥上限温度は 180 °C しか上げることができず、吸着水の完全な除去はできない課題を明確にすることができた。

Si 系負極活物質の実用化には、Si-LP などのように形状制御による比表面積の低減だけでなく、乾燥温度の上昇が可能な、炭素などの活物質表面への疎水性材被覆やポリアミドなどの耐熱バインダーの適用などを検討する必要がある。



Table 5-1. Surface areas calculated by N<sub>2</sub> adsorption method and H<sub>2</sub>O adsorption method, and the ratio of each surface area.

	<b>Acetylene black</b>	<b>Si-LP</b>
Surface area <sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	3.6	19.6
Surface area <sub>(N<sub>2</sub>)</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	36.0	20.7
Surface area <sub>(H<sub>2</sub>O)</sub> / Surface area <sub>(N<sub>2</sub>)</sub>	0.10	0.95

Table 5-2. Water contents for graphite and as-prepared, 120 °C and 180 °C-dried Si-LP electrodes measured at 250 °C for 40 min.\*

	Graphite		Si-LP		
Pre-dried temperature (°C)	–	120	–	120	180
Water content (ppm)	2,852	974	20,357	21,029	4,930

\* Measured by a Karl-Fischer titration method after pre-drying at 120 °C for 1 hour. The electrodes pre-dried at 120 °C and 180 °C for 8 hours under vacuum of 3 Pa.

Table 5-3. Gas compositions after 1<sup>st</sup> charge and discharge cycle for 120 °C and 180 °C-dried Si-LP electrodes in 1 M LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC (3:7 by volume).

	<b>H<sub>2</sub></b>	<b>CO</b>	<b>CO<sub>2</sub></b>	<b>CH<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>
120 °C dried (x 10 <sup>-5</sup> mL)	1.08	0.00	1.08	0.00	0.04	0.00
180 °C-dried (x 10 <sup>-5</sup> mL)	0.67	0.00	0.41	0.05	0.00	0.00

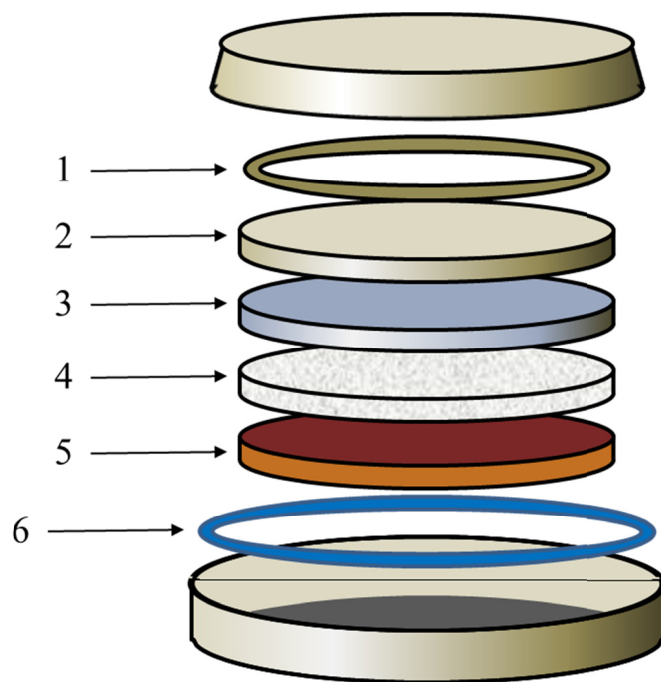
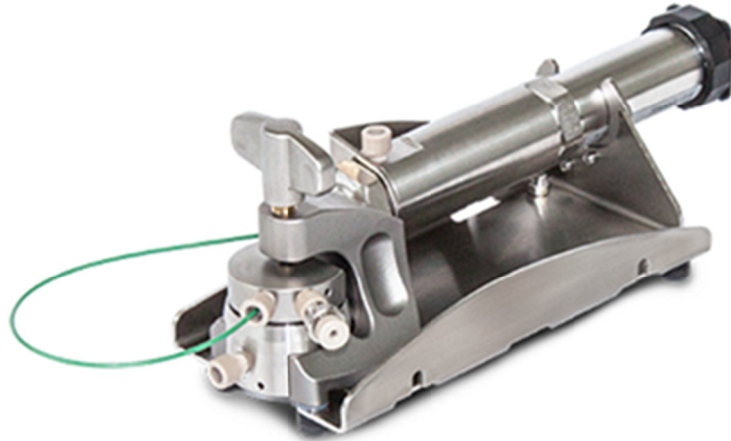


Fig. 5-1 Schematic diagram of coin cell (CR2032). 1: spring washer, 2: spacer, 3: Li metal, 4: separator, 5: working electrode, 6: gasket.

(a)



(b)

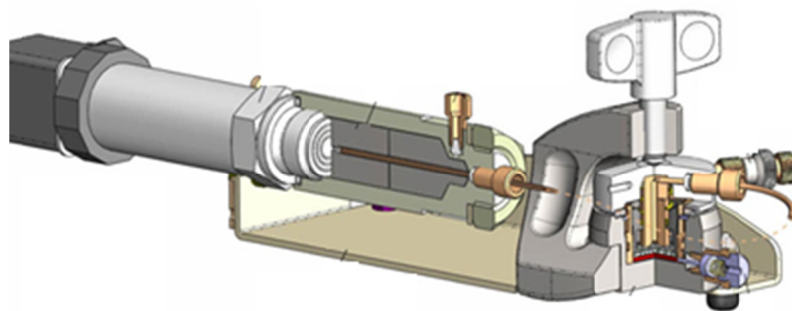


Fig. 5-2 Photo (a) and (b) schematic diagram of *in-situ* gas evaluation cell (ECC-Press-Air-DL) .<sup>[99]</sup>

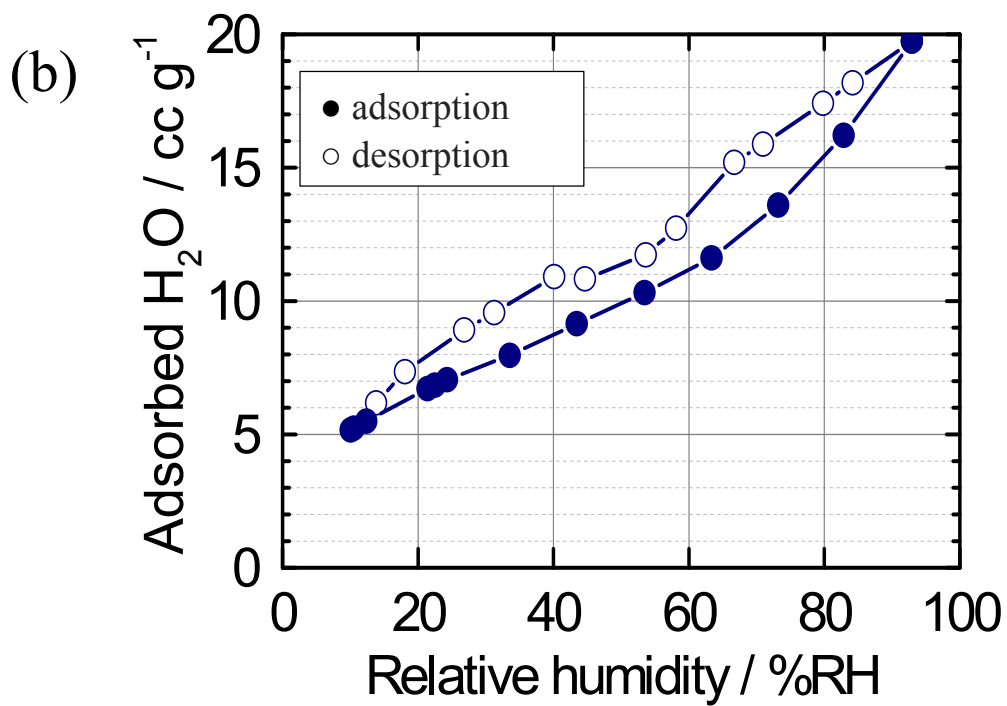
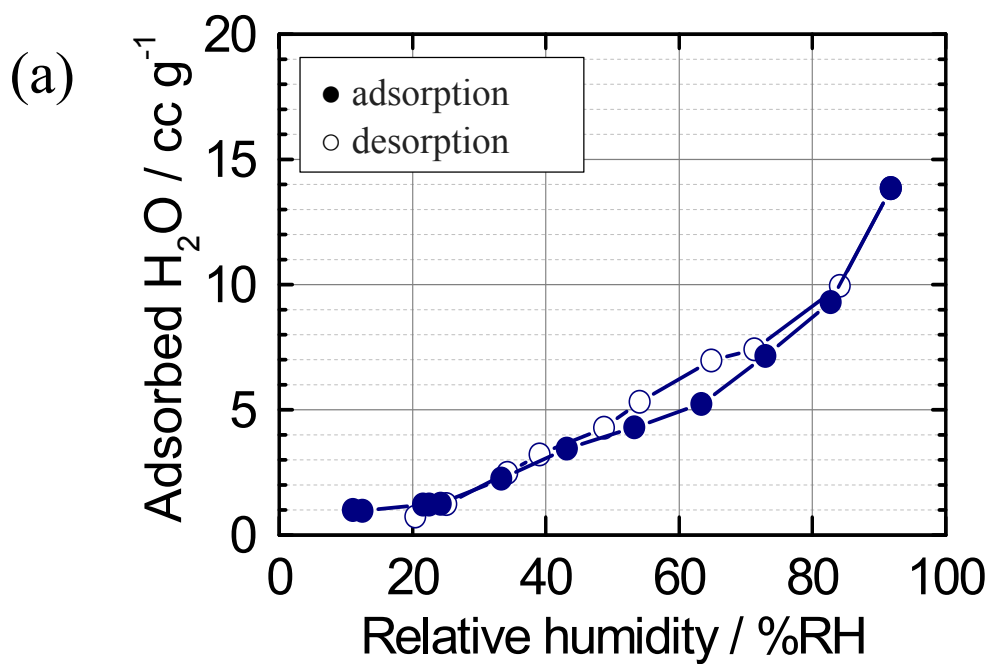


Fig. 5-3 H<sub>2</sub>O adsorption and desorption curves of (a) acetylene black powder and (b) Si-LP powder.

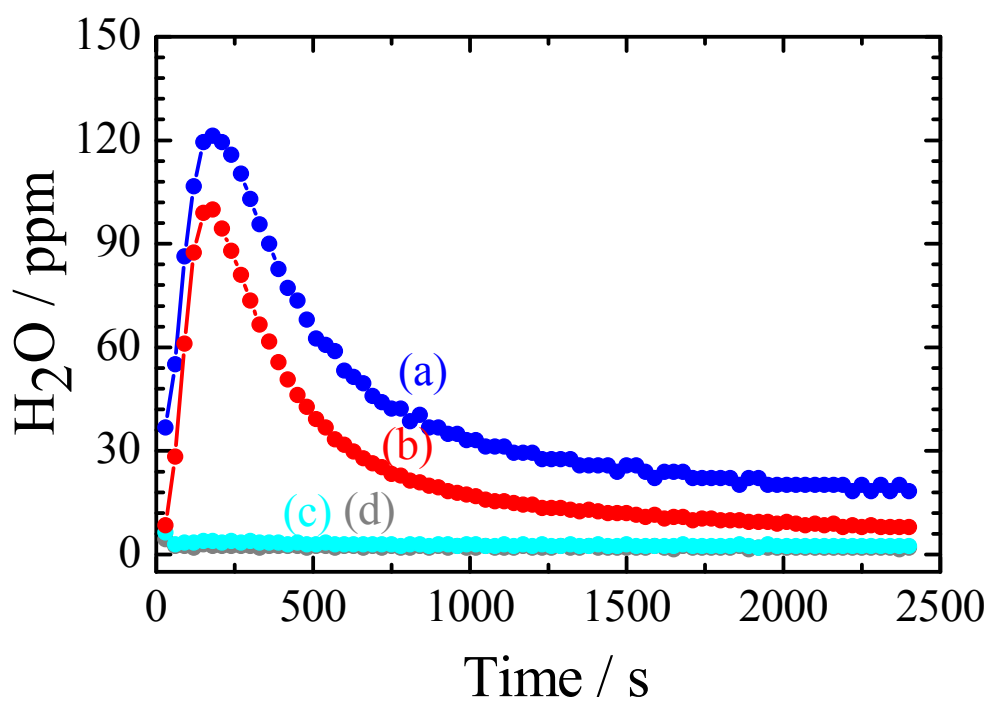


Fig. 5-4 Variation of water released from (a, blue) nano-sized Si, (b, red) Si-LP, (c, azure) micro-sized Si and (d, grey) graphite particles at 250 °C for 40 min under N<sub>2</sub> flow. The samples are pre-dried at 120 °C for 1 h. Released water was measured by Karl Fischer titration.

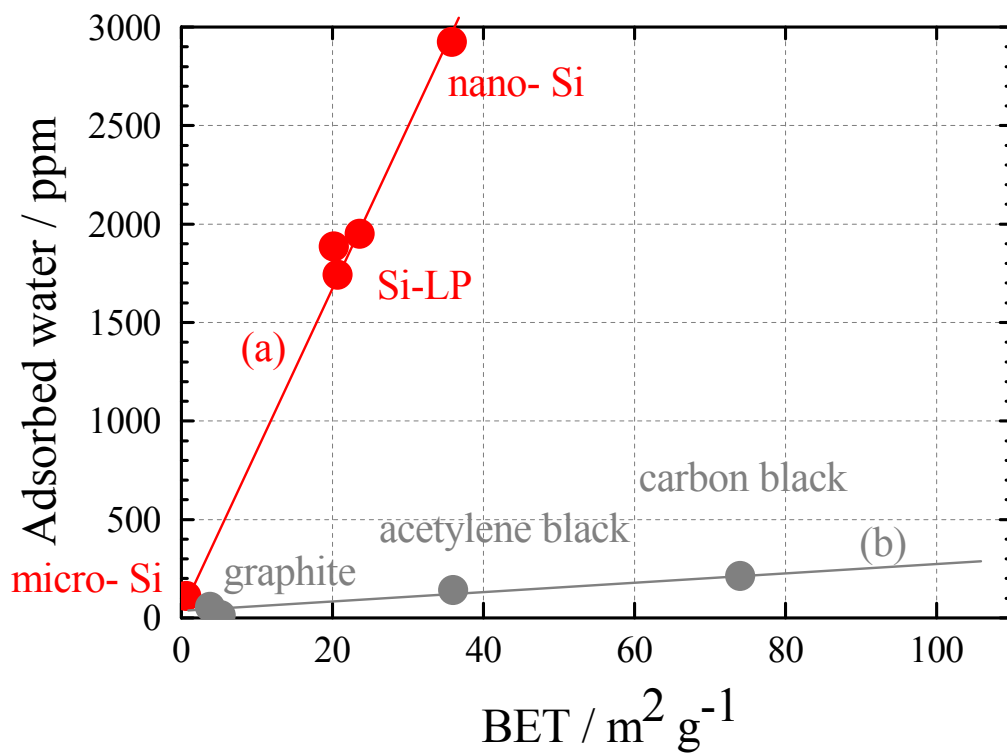


Fig. 5-5 Relationships between the content of adsorbed water and the specific surface areas of various (a) Si and (b) carbon powder materials.



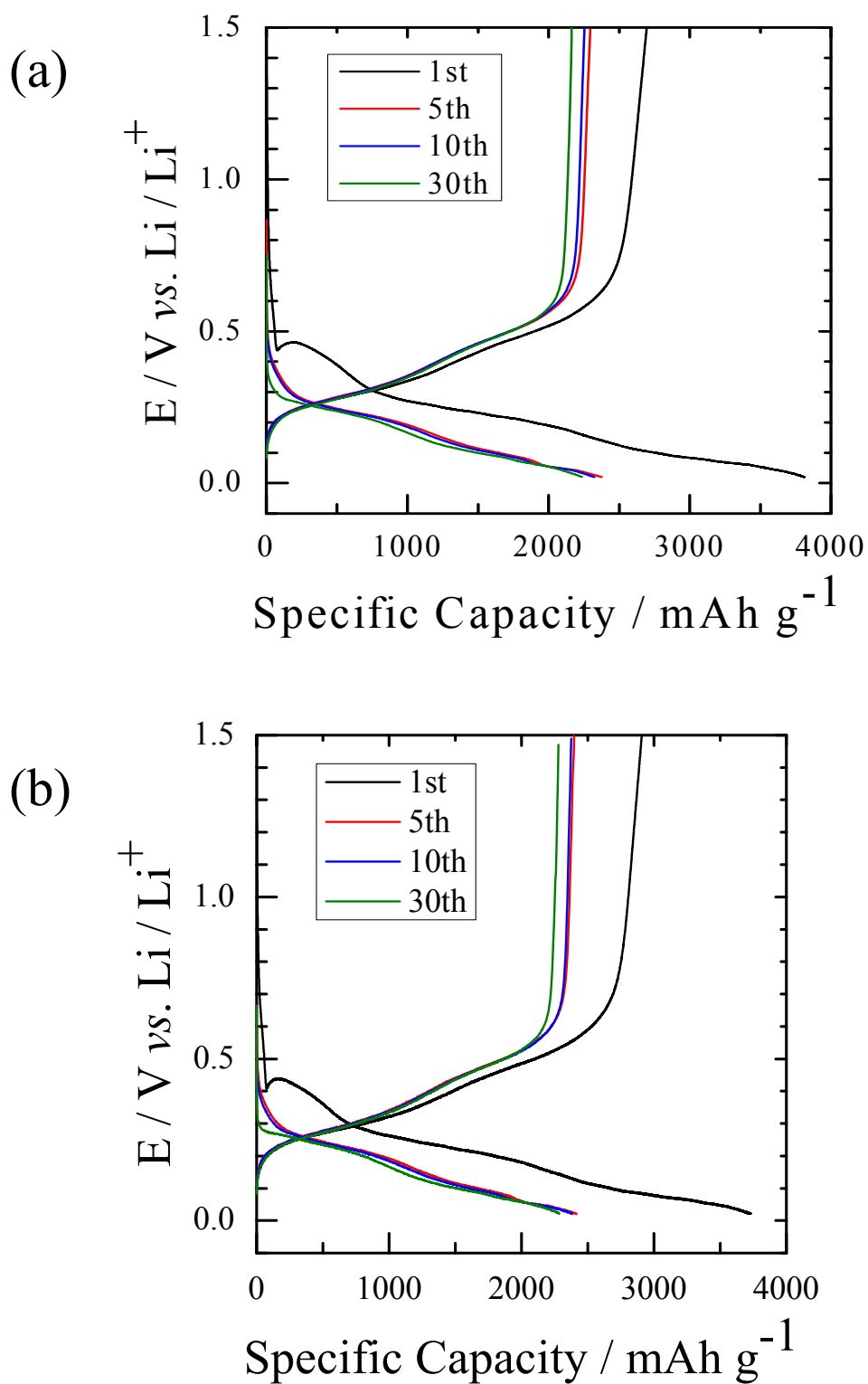


Fig. 5-6 Charge and discharge curves of Si-LP electrodes after dried at (a) 120 °C and (b) 180 °C for 8 h under vacuum of 3 Pa in 1 M LiPF<sub>6</sub>/ EC+DEC (3:7 by volume).

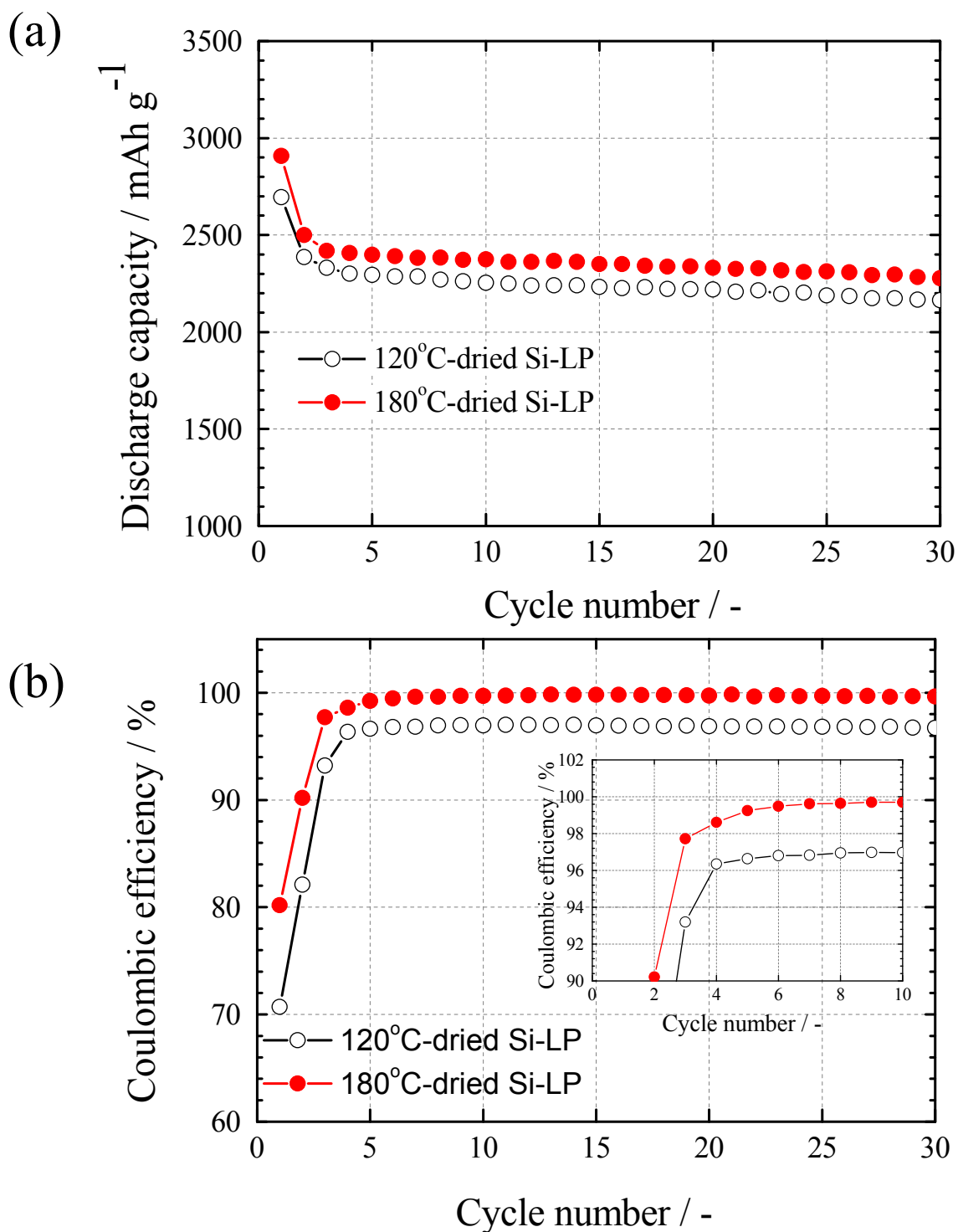


Fig. 5-7 Variations of (a) discharge capacity and (b) Coulombic efficiency of Si-LP electrodes after dried at (in black) 120 °C and (in red) 180 °C for 8 h under vacuum of 3 Pa in 1 M LiPF<sub>6</sub>/ EC+DEC (3:7 by volume).

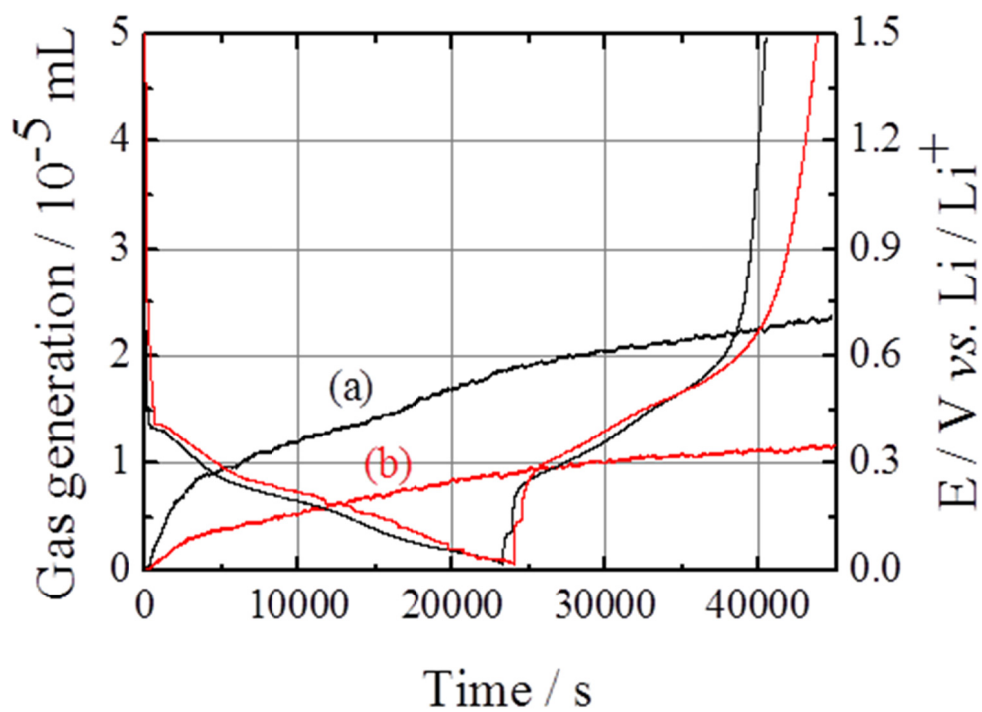


Fig. 5-8 Variations of gas volume evolved from (a) 120 °C and (b) 180 °C-dried Si-LP electrodes during the 1<sup>st</sup> charge and discharge cycle in 1 M  $\text{LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DEC}$  (3:7 by volume). Respective charge and discharge curves are superposed in the figure.

## 第6章 総括

### 第1章

近年、地球温暖化保護の議論が加速され、2016年度中に締結見込みのパリ協定のような法的拘束力の持つ強い協定の合意など、CO<sub>2</sub>排出抑制に対する世界的な取り組みが加速しており、その中で、CO<sub>2</sub>排出量が多い自動車業界におけるCO<sub>2</sub>排出抑制に関わる革新技術開発の必然性が高まっている。

自動車の電動化と二次電池の技術進歩は車の両輪の関係にあり、自動車の電動化の潮流に対応するには、二次電池の高エネルギー密度化に対する技術革新が不可欠であることは明白である。しかし、遷移金属酸化物を正極に炭素材料を負極に用いた現行のリチウムイオン二次電池のエネルギー密度は理論限界に近く、高容量活物質の開発が望まれる。その中で、次世代負極活物質としてSiが最有望であり、炭素負極に代わるSi負極の実用化を見据えた研究が必要である。

しかし、Si負極の実用化には、充放電時の体積変動による微粉化、1000 mAh g<sup>-1</sup> ぐらいある初回不可逆容量、充放電サイクルに伴う電解液の継続的な分解など、実用化に向けた課題を明確にし、それら課題解決のために更なる研究を行う必要がある。

### 第2章

モバイル用途で黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の実用化が進んでおり、将来車載用途に展開される可能性がある。その際、車載用途で求められる大電流充放電要求に対し、黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の課題を明確にする必要があり、複合電極の充電反応進行メカニズムと高レート充放電影響および反応速度の検討を行った。

黒鉛/SiO<sub>x</sub>複合負極（混合比率 = 90:10, 453 mAh g<sup>-1</sup>）の2Cレート（906 mA）充放電サイクルにおいて、放電容量の急激な劣化とSiO<sub>x</sub>部の亀裂を確認した。この要因を明確にするため、まず1/20 Cレート（23 mA g<sup>-1</sup>）充放電挙動を詳細に解析した結果、黒鉛/SiO<sub>x</sub>複合電極では、SiO<sub>x</sub>から充電反応が進行し、黒鉛より先にSiO<sub>x</sub>が満充電に至ることがわかった。特に、高レート充電においては、充電初期にSiO<sub>x</sub>に充電電流の集中がおり、黒鉛への充電反応がほとんど進行しないことがわかった。これは、SiO<sub>x</sub>部の利用率が高い低SOC状態での電荷移動の活性化エネルギーが黒鉛部の利用率が高い高SOC状態よりも低かった結果と合致していた。一方、満充電状態から高レートで放電しても放電容量には差が認められないことがわかった。これらの結果より、複合電極における高レート充放電サイクルの容量劣化は高レートでの充電反応が起点となって発生し、SiO<sub>x</sub>粒子への電流集中により亀裂と微粉化が生じ、複合電極の導通パス切れをもたらしたと考えられる。

以上より、黒鉛/SiO<sub>x</sub>複合電極において、急速充電特性が必要な車載用途で用いた場合に

は、 $\text{SiO}_x$  への電流集中が起こり、 $\text{SiO}_x$  の微粉化による容量劣化が進行するだけでなく、リチウム電析による安全性低下が懸念される。故に、急速充電用途で用いるリチウムイオン二次電池においては、 $\text{SiO}_x$  の混合比率が小さい黒鉛/ $\text{SiO}_x$  複合電極の構成にはこれら懸念点を考慮して電池設計をする必要がある。充電時の  $\text{SiO}_x$  への電流集中を抑制するためには、 $\text{SiO}_x$  混合比率の増加が好ましいが、 $\text{SiO}_x$  混合比率の増加は  $\text{SiO}_x$  の本質的課題であるリチウムシリケート生成による初回不可逆容量の増加を意味している。さらに、黒鉛を用いない純 Si 負極もエネルギー密度の観点から魅力的である。いずれも、初回不可逆容量が共通の課題であり、初回不可逆容量を低減可能な技術を確立することが重要となる。

### 第 3 章

純 Si 負極の実用化で課題となる  $1000 \text{ mAh g}^{-1}$  以上の大きな初回不可逆容量を低減する方法として、Si-LP 電極を用いるリチウム-テトラヒドロフラン (THF)-ナフタレン錯体 (Li-NTL) 溶液によるリチウムプレドープの検討を行った。Li-NTL 溶液はナフタレンと当モルのリチウムの周囲に THF が配位した溶媒和構造で、Si-LP 負極へのリチウムプレドープ反応は Si-LP 電極上での溶媒分解反応に関わる酸化還元反応の定常状態 (混成電位) まで進行することを確認した。そして、プレドープ量はナフタレン濃度とプレドープ時間で、またプレドープ速度はナフタレン濃度で制御可能であり、プレドープ量は OCV により定量可能であることを示した。

0.1 M Li-NTL 溶液で 1 時間プレドープした Si-LP 負極と 1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (3:7) の電解液を用いたコイン型セルにおいて、初回不可逆容量を  $12 \text{ mAh g}^{-1}$  と、リチウムイオン二次電池で実用化されている黒鉛系負極と同等まで不可逆容量を低減することを確認した。また、充放電サイクルによる Li-NTL 溶液の残渣影響がなく、VC や FEC を添加した電解液を用いることで、50 サイクルで  $2200 \text{ mAh g}^{-1}$  と高い放電容量が得られることがわかった。

以上のように Li-NTL 溶液の状態解析や反応機構の解明を通し、従来のリチウムプレドープのリチウム金属貼付法に対し、ナフタレンなどの芳香族炭化水素の濃度やドープ時間によって OCV を調整し、均一かつリチウムドープ量の制御が可能なプレドープ技術を開発するに至った。

しかし、本プレドープ手法により Si-LP 負極の最大の課題の一つである初回不可逆容量を解決することができたが、充放電サイクルに伴う SEI 表面被膜の崩壊と再生による継続的な溶媒分解により、添加剤を用いてもクーロン効率が 96~99% 以上に向上しないという実用化に向けた新たな課題を見出した。Si-LP 負極の実用化には、この充放電サイクル時のクーロン効率の向上が必要不可欠で、原因究明とその対策が重要である。

### 第 4 章

純 Si 負極の実用化において、初期不可逆容量に次いで大きな課題となる継続的な電解液分解について、充放電サイクルの劣化機構を明確にし、クーロン効率の向上手法を探索す

ることを目的に、Si-LP 負極を用いて電解液添加剤による SEI 表面被膜の形成とサイクル特性の温度影響を検討した。

Si-LP 負極は Si-LP 粉末の特徴である鱗片状の形状効果により、30 °C では溶媒のみ（添加剤なし）でも良好なサイクル特性を示した。しかし、60 °C では継続的な溶媒分解と SEI 被膜の成長が確認され、更に Si 内の Li 拡散速度が速くなり、深い充電深度まで充電されることで結晶性  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  相が発現し、容量維持率が急激に低下した。一方、1 M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  系電解液へ VC, FEC, DFEC 添加により、容量維持率およびクーロン効率は向上することが確認された。中でも、VC 添加は 60 °C での効果が大きかった。更に、添加により、60 °C での結晶性  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  相の発現を抑制することがわかった。

充放電サイクルによる Si-LP 負極の容量劣化は、溶媒分解と SEI 表面被膜の成長による Si-LP 粉末間の導通パス切れに起因しており、添加剤により安定な SEI 表面被膜が形成され、溶媒分解と継続的な SEI 被膜成長が抑制されることで容量維持率およびクーロン効率が向上することがわかった。

しかし、いずれの添加剤においても、50 サイクル後のクーロン効率は 100 % に到達しておらず、溶媒分解は継続的に進行していることが示唆された。これは、Si-LP 負極の形態変化や電解液および温度以外にも、SEI 表面被膜の崩壊と再形成を引き起こす不可逆容量要因が存在していることを意味しており、更なる溶媒分解抑制に関する研究が必要である。

## 第 5 章

純 Si 負極の実用化において、初期不可逆容量に次いで大きな課題となる継続的な電解液分解について、Si 活物質の吸着水とその充放電特性について検討を行った。ナノ化された Si 活物質は比表面積が大きく、表面に親水性を有しているため、100 °C 前後では除去することができない強固な水分が吸着していることがわかった。Si-LP 負極を 180 °C 真空乾燥することで吸着水の低減が確認され、1M  $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (3:7) の電解液を用いたコイン型セルにおいて、初回クーロン効率が 80.2 % と不可逆容量の減少と、充放電サイクルにより 99.7 % までクーロン効率が向上することが確認され、30 サイクル時に 2200~2300 mAh  $\text{g}^{-1}$  と極めて高いサイクル特性を確認した。これは、持込み水分を抑制することで、電解液の溶媒分解反応が抑制されたと推察される。また、180 °C の強乾燥により、吸着水の反応と SEI 表面被膜の分解に起因して発生すると考えられる  $\text{H}_2$  および  $\text{CO}_2$  のガス発生的大幅な抑制を確認した。

以上より、ナノ化された Si 系活物質の吸着水が、Si 系負極の充放電サイクル時の収まらない溶媒分解の大きな一因であると推察され、Si 系活物質の実用化には、吸着水の除去が必要不可欠だと考えられる。しかし、現行のリチウムイオン二次電池負極で用いられている CMC バインダーの場合、CMC バインダーの分解温度を考慮すると乾燥上限温度は 180 °C しか上げることができず、新たな検討の必要性が提示された。

Si系負極活物質の吸着水の低減には、Si-LP負極のように形状制御による比表面積の低減と活物質表面への炭素などの疎水性材料の被覆およびポリアミドなどの耐熱バインダーの適用など、実用化に向けて更なる研究が期待される。

残念ながら本研究においてはSi負極を用いた実電池での検証まで至らなかったが、自動車の電動化ニーズに合致した高エネルギー密度二次電池の実現の鍵を握るSi系負極実用化に向けて、車載用途における黒鉛/SiO<sub>x</sub>負極の課題提議と、Si系負極の初期不可逆容量を制御可能なリチウムプレドープ技術を確立することができた。また、Si系負極の充放電サイクルに伴う継続的な溶媒分解に対し、使用環境に応じた電解液添加剤の適用により溶媒分解を抑制しクーロン効率の向上が可能となることを示した。更に、継続的なSEI表面被膜の崩壊と再生にはSi系活物質の吸着水が大きな一因であることを突止め、Si研究のナノ化の潮流に警鐘を鳴らすとともに改良方向性を提示することができた。本研究成果を基に、更なる研究が加速され、Si系負極を用いた蓄電池の実現を期待したい。

## 引用文献

### 第 1 章

- [1] “平成 18 年度エネルギーに関する年次報告”, 経済産業省資源エネルギー庁,  
<http://www.enecho.meti.go.jp/about/whitepaper/2007html/>, (参照 2016-09-09).
- [2] “気候変動の国際交渉”, 気象庁, <http://www.env.go.jp/earth/ondanka/shiryo.html#01>, (参照 2016-09-12).
- [3] “地球温暖化問題に関する国際的な動き”, 独立行政法人 環境再生保機構,  
<https://www.erca.go.jp/erca/ondanka/inter/index.html>, (参照 2016-09-13).
- [4] “気候変動 2007:総合報告書 政策決定者向け要約”, 環境省,  
[https://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th/syr\\_spm.pdf#search=IPCC+4%E6%AC%A1](https://www.env.go.jp/earth/ipcc/4th/syr_spm.pdf#search=IPCC+4%E6%AC%A1), (参照 2016-09-12).
- [5] “World Energy Outlook Special Report (2015)”, International Energy Agency,  
<https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/WEO2015SpecialReportonEnergyandClimateChangeExecutiveSummaryJapaneseversion.pdf>, (参照 2016-09-12).
- [6] “IPCC 第 5 次評価報告書特設ページ”, 全国地球温暖化防止活動推進センター(JCCCA),  
<http://www.jccca.org/ipcc/>, (参照 2016-09-13).
- [7] 杉山大志, “IPCC 第 5 次評価第 3 部会報告書の解説 (速報)”, 電力中央研究所,  
<http://criepi.denken.or.jp/jp/serc/discussion/download/14001dp.pdf#search=%E6%9D%89%E5%B1%B1%E5%A4%A7%E5%BF%97+SERC14001%282014%29>, (参照 2016-09-14).
- [8] “第 21 回締約国会議 (COP21)”, 全国地球温暖化防止活動推進センター(JCCCA),  
[http://jccca.org/trend\\_world/conference\\_report/cop21/](http://jccca.org/trend_world/conference_report/cop21/), (参照 2016-09-12).
- [9] “国連気候変動枠組条約第 21 回締約国会議 (COP21) 及び京都議定書第 11 回締約国会合 (COP/MOP11) の結果について”, 環境省, <http://www.env.go.jp/earth/cop/cop21/index.html>, (参照 2016-09-13).
- [10] 鎌居健一郎, “デンソーにおける環境対応製品開発”, デンソーテクニカルレビュー, **7**, 1 (2002).
- [11] 小林徹也, “デンソーにおける HV/EV 向け製品開発”, デンソーテクニカルレビュー, **16**, 1 (2011).
- [12] “技術部門管理職のための次世代自動車研究講座 (東海地区開催)・公開テキスト”, 一般社団法人 中部産業連盟,  
[http://www.chusanren.or.jp/whatsnew/next\\_vehicle\\_2013/pdf/engineer/engine\\_motor/engine\\_motor\\_05.pdf](http://www.chusanren.or.jp/whatsnew/next_vehicle_2013/pdf/engineer/engine_motor/engine_motor_05.pdf), (参照 2016-09-18).



- [13] “次世代自動車ヒストリー”, 一般社団法人 次世代自動車振興センター,  
<http://www.cev-pc.or.jp/kiso/history.html>, (参照 2016-09-18).
- [14] 古河淳, “自動車用バッテリー (鉛電池) の概要と動向”, 自動車工業 JAMAGAZINE, **50** (2016).
- [15] 小野田邦広, “デンソーの環境技術への取り組み”, デンソーテクニカルレビュー, **19**, 1 (2014).
- [16] 山田学, 田村博志, 田村博志. 電池技術, **27**, 156-163 (2015).
- [17] 小杉伸一郎, 稲垣浩貴, 高見則雄, “安全性に優れた新型二次電池 SCiB”, 東芝レビュー, **63**, 2 (2008).
- [18] M. S. Whittingham, “Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry”, *Science*, **192**, 4244, 1976.
- [19] J. O. Besenhard and G. Eichinger, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **68**,1, 1976.
- [20] G. Eichinger and J. O. Besenhard, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **72**,1, 1976.
- [21] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin*, **15**, 6, 1980.
- [22] 竹原善一郎, “高密度リチウム二次電池-その反応、材料と技術開発”, テクノシステム, 1998.
- [23] 小久見善八, “最新二次電池材料の技術”, シーエムシー, 1997.
- [24] 小久見善八, “リチウム二次電池”, オーム社, 2008.
- [25] 日本国特許第 1769661 号.
- [26] “NEDO 二次電池技術開発ロードマップ 2013”, 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構, 2013.
- [27] D. Howell, B. Cunningham, T. Duong, P. Faguy, “Overview of the DOE VTO Advanced Battery R&D Program”,  
[http://energy.gov/sites/prod/files/2014/09/f18/battery\\_rd\\_amr\\_plenary\\_june\\_2014\\_final.pdf#search=Overview+of+the+DOE+VTO+Advanced+Battery+R%26D+Program](http://energy.gov/sites/prod/files/2014/09/f18/battery_rd_amr_plenary_june_2014_final.pdf#search=Overview+of+the+DOE+VTO+Advanced+Battery+R%26D+Program), (参照 2016-09-12).
- [28] X. Song, X. Wang, Z. Sun, P. Zhang, L. Gao, “Recent Developments in Silicon Anode Materials for High Performance Lithium-Ion Batteries”, Sigma Aldrich,  
<http://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/recent-developments-in-silicon-anode-materials.html#ref>, (参照 2016-09-12).
- [29] M. Migge, *J. Nucl. Mater.*, **167**, 213 (1989).
- [30] O. Gotzmann, *J. Nucl. Mater.*, **167**, 213 (1989).
- [31] M. N. Obrovac, L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A93 (2004).
- [32] T. D. Hatchard, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A838 (2004).

- [33] H. Wu, Y. Cui, *Nano Today*, **7**, 414 (2012).
- [34] H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. McDowell, S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui, *Nature Nanotechnology*, **7**, 310 (2012).
- [35] Y. Nagao, H. Sakaguchi, H. Honda, T. Fukunaga, T. Esaka, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1572 (2004).
- [36] M. Yamada, A. Inaba, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Iwasaki, T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1630 (2012).
- [37] T. Ohzuku, N. Matoba, K. Sawai, *J. Power Sources*, **97**, 73 (2001).
- [38] T. Morita, N. Takami, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A425 (2006).
- [39] M. Yamada, A. Inaba, S. Nagayama, K. Matsumoto, A. Ueda, T. Ohzuku, “The 50th battery symposium in Japan”, 2C12, Nov.30 Kyoto, Japan (2009).
- [40] S. Kouno, “放射光による高容量リチウムイオン電池材料の構造解析と劣化解析”, Spring-8 第5回グリーンエネルギー研究会,  
[http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/11file/green\\_energy-5/kouno.pdf#search=%E6%97%A5%E7%AB%8B%E3%83%9E%E3%82%AF%E3%82%BB%E3%83%AB+%E6%B2%B3%E9%87%8E](http://www.spring8.or.jp/ext/ja/iuss/htm/text/11file/green_energy-5/kouno.pdf#search=%E6%97%A5%E7%AB%8B%E3%83%9E%E3%82%AF%E3%82%BB%E3%83%AB+%E6%B2%B3%E9%87%8E), (参照 2016-09-19).
- [41] T. D. Hatchard, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1628 (2004).
- [42] J. Wolfenstine, *J. Power Sources*, **124**, 241 (2003).
- [43] S. M. Hwang, H. Y. Lee, S. W. Jang, S. M. Lee, S. J. Lee, H. K. Baik, J. Y. Lee, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4**, A97 (2001).
- [44] G. A. Roberts, E. J. Cairns, J. A. Reimer, *J. Power Sources*, **110**, 424 (2002).
- [45] G. X. Wang, J. Yao, H. K. Liu, *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A250 (2004).
- [46] C. K. Chan, H. Pend, G. Liu, K. Mcllwraith, X. F. Zhang, R. A.uggins, Y. Cui, *Nature Nanotechnol.*, **3**, 31 (2008).
- [47] L. F. Cui, Y. Yang, C. M. Hsu, Y. Cui, *Nano Lett.*, **9**, 9, (2009).
- [48] H. Wu, G. Chan, J. W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M. T. Macdowel. S. W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui, *Nature Nanotechnol.*, **7**, 5 (2012).
- [49] N. Liu, H. Wu, M. T. Mcdowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, *Nano Lett.*, **6**, 3315 (2012).
- [50] Y. Ru, D. G. Evans, H. Zhu, W. Yang, *RSC ADVANCES*, **4**, 71 (2014).
- [51] N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, T. M. McDowell, H. Lee, W. Zhao, Y. Cui, *Nature nanotech.*, **9**, 187 (2014).
- [52] Y. Li, K. Yan, H. Lee, Z. Lu, N. Liu, Y. Cui, *Nature energy.*, **1**, 15029 (2016).
- [53] M. Saito, K. Nakai, M. Hagiwara, A. Tasaka, T. Takenaka, M. Hirota, A. Kamei, M. Inaba, *ECS Trans.*, **25**, 101 (2010).
- [54] K. Nakai, I. Tsuchioka, M. Saito, A. Tasaka, T. Takenaka, M. Hirota, A. Kamei, M. Inaba, *Electrochemistry*, **78**, 438 (2010).

- [55] M. Saito, K. Nakai, T. Yamada, T. Takenaka, M. Hirota, A. Kamei, A. Tasaka, M. Inaba, *J. Power Sources*, **196**, 6635 (2011).
- [56] T. Yamada, M. Saito, C. Yodoya, A. Kamei, M. Hirota, T. Takenaka, A. Tasaka, M. Inaba, *ECS Trans.*, **41** (32), 27 (2012).
- [57] M. Saito, T. Yamada, C. Yodoya, A. Kamei, M. Hirota, T. Takenaka, A. Tasaka, M. Inaba, *Solid State Ionics*, **225**, 506 (2012).
- [58] “Oike のコアテクノロジー”, 尾池工業株式会社,  
<http://www.oike-kogyo.co.jp/technical/index.html>, (参照 2016-09-21).
- [59] 亀井明果, 竹中利夫, 廣田真人, 稲葉稔, 中井健太, “鱗片状薄膜微粉末分散液又は鱗片状薄膜微粉末、及びこれを用いたペースト、電池用電極、並びにリチウム二次電池”, 特許第 5181002 号.

## 第 2 章

- [60] M. Mamiya, M. Takei, M. Kikuchi, C. Ueda, *J. Cryst. Growth*, **229**, 157 (2001).
- [61] T. Tabuchi, H. Yasuda, M. Yamachi, *J. Power Sources*, **146**, 507 (2005).
- [62] “シリコンを負極に用いた角型リチウムイオン電池を出荷”, 日立マクセル株式会社,  
[http://www.maxell.co.jp/news/up\\_file/news100422.pdf](http://www.maxell.co.jp/news/up_file/news100422.pdf), (参照 2016-09-21).
- [63] “Test/Review of Panasonic/Sanyo NCR18650GA (3450mAh, 10A), comparison with Samsung INR18650-35E and LG INR18650 MJ1”, BudgetLightForum.com,  
<http://budgetlightforum.com/node/42074>, (参照 2016-09-21).
- [64] A. Guerfi, P. Charest, M. Dontigny, J. Trottier, M. Lagacé, P. Hovington, A. Vijn, K. Zaghbi, *J. Power Sources*, **196**, 5667 (2011).
- [65] Z. Ogumi, M. Inaba, *Bull. Chem. Soc., Japan.*, **71**, 521 (1998).
- [66] J. R. Dahn, *Phy. Rev.*, **B44**, 9170 (1991).
- [67] R. A. Huggins, *J. Power Sources*, **81**, 13 (1999).
- [68] T. Abe, H. Fukuda, Y. Iriyama, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A1120, (2010).
- [69] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *J. Electrochem. Soc.*, **157**, A26, (2010).
- [70] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, *Langmuir*, **25**, 1276 (2009).

## 第 3 章

- [71] T. Okubo, T. Yamada, M. Saito, C. Yodoya, A. Kamei, M. Hirota, T. Takenaka, A. Tasaka, M. Inaba, *Electrochemistry*, **80**, 720 (2012).
- [72] 矢田静邦, *工業材料*, **40**, 5 (1992).
- [73] 矢田静邦, *電気化学*, **65**, 9 (1997).
- [74] 安東信雄, 山口正起, 木下肇, 矢田静邦, “電池又はキャパシタ用リチウム金属箔”, WO98/033227.

- [75] 矢田静邦, “リチウムイオン電池・キャパシタの実践評価技術”, 技術情報協会 (2006).
- [76] T. Okubo, M. Saito, C. Yodoya, A. Kamei, M. Hirota, T. Takenaka, T. Okumura, A. Taksaka, M. Inaba, *Solid State Ionics*, **262**, 39 (2014).
- [77] C. Stein, L. Bonnetain, J. Gole, Bull, *Soc. Chim. Fr.*, **1966**, 3166 (1966).
- [78] M. Nomine, L. Bonnetain, *J. Chim. Phys.*, **66**, 1731 (1969).
- [79] D. Guerard, A. Herold, *Carbon.*, **13**, 337 (1975).
- [80] T. Abe, Y. Mizutani, T. Tabuchi, K. Ikeda, M. Asano, T. Harada, M. Inaba, Z. Ogumi, *J. Power Sources.*, **68**, 216 (1997).
- [81] Y. Mizutani, T. Abe, M. Inaba, Z. Ogumi, *Synthetic Metals.*, **125**, 153 (2001).
- [82] 吉田周平, “溶液法による表面修飾黒鉛へのアルカリ金属の挿入”, 同志社大学工学研究科 修士論文 (2003).
- [83] T. Tabuchi, H. Yasuda, and M. Yamachi, *J. Power Sources*, **146**, 507 (2005).
- [84] E. J. Corey, A. W. Gross, *Org. Synth.*, **65**, 166 (1987).
- [85] E. J. Corey, A. W. Gross, *Org. Synth.*, **8**, 93 (1993).
- [86] M. Yus, R. P. Herrera, A. Guijarro, *Chem. Eur. J.*, **8**, 11 (2002).
- [87] B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznec, J. M. Tarascon, C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9239 (2009).
- [88] 吉田周平, 柴田大輔, “アルカリ金属含有活物質の製造方法および二次電池の製造方法”, 特許第 5888353 号.

#### 第 4 章

- [89] D. Aurbach, B. Markovsky, A. Schechter, Y. Ein-Eli and H. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3809 (1996).
- [90] E. Peled, D. Golodnitsky and G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, **144**, L208 (1997).
- [91] D. Aurbach, B. Markovsky, M.D. Levi, A. Schechter, M. Moshkovich, Y. Cohen, *J. Power Sources*, **81**, 95 (1999).
- [92] D. Aurbach, E. Zinigrad, Y. Cohen, H. Teller, *Solid State Ionics*, **148**, 405 (2002).
- [93] A. Andersson, A. Henningson, H. Siegbahn, U. Jansson, K. Edstrom, *J. Power Sources*, **119**, 522 (2003).
- [94] K. Edstrom, M. Herstedt, D.P. Abraham, *J. Power Sources*, **153**, 380 (2006).
- [95] K. Tasaki, A. Goldberg, J. J. Lian, M. Walker, A. Timmons, S. J. Harris, *J. Electrochem. Soc.*, **156**, A1019 (2009).
- [96] J. Self, C. P. Ailken, R. Petibon, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A796 (2015).
- [97] K. W. Schroder, H. Celio, L. J. Webb, K. J. Stevenson, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 19737 (2012).
- [98] C. K. Chan, R. Ruffob, S. S. Hongc, Y. Cui, *J. Power Sources*, **189**, 1132 (2002).
- [99] L. Chen, K. Wang, X. Xie, J. Xie, *J. Power Sources*, **174**, 538 (2007).

- [100] N. S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim, S. S. Kim, *J. Power Sources*, **161**, 1254 (2006).
- [100] C. K. Chan, R. Ruffo, S. S. Hong, Y. Cui, *J. Power Sources*, **189**, 1132 (2009).
- [101] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, *Langmuir*, **28**, 965 (2012).
- [102] C. C. Nguyen, B. L. Lucht, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, A1933 (2014).
- [103] J. Li, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A156 (2007).
- [104] J. Guo, A. Sun, X. Chen, C. Wang, A. Manivannan, *Electrochimica Acta*, **56**, 3981 (2011).

## 第 5 章

- [105] “ECC-Prss-Air-DL”, EL-CELL,  
<http://el-cell.com/products/test-cells/gas-analysis-test-cells/ecc-press-air-dl>,  
 (参照 2016-10-01).
- [106] “水蒸気吸着等温線による表面特性の評価”, 住化分析センター,  
<https://www.scas.co.jp/analysis/pdf/tn249.pdf#search='%E3%83%99%E3%83%AB%E3%82%BD%E3%83%BC%E3%83%97+%E4%BD%8F%E5%8C%96+%E6%B0%B4%E5%88%86%E5%90%B8%E7%9D%80'>, (参照 2016-10-01).
- [107] H. Ota, Y. Sakata, A. Inoue, S. Yamaguchi, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1659 (2004).
- [108] H. Yoshida, T. Fukunaga, T. Hazama, M. Terasaki, M. Mizutani, M. Yamachi, *J. Power Sources*, **68**, 311 (1997).
- [109] D. Aurbach, A. Zaban, Y. Ein-Eli, I. Weissman, O. Chusid, B. Markovsky, M. Levi, E. Levi, A. Schechter, E. Garnot, *J. Power Sources*, **68**, 91 (1997).
- [110] J. S. Shin, C. H. Han, U. H. Jung, S. I. Lee, H. J. Kim, K. Kim, *J. Power Sources*, **109**, 47 (2002).

## 発表論文リスト

### 第 2 章

“High Rate Charge and Discharge Characteristics of Graphite /SiO<sub>x</sub> Composite Electrodes for Automotive Applications”

Shuhei Yoshida, Takashi Okubo, Yuta Masuo, Yasuyuki Oba, Daisuke Shibata, Masakazu Haruta, Takayuki Doi and Minoru Inaba  
*Electrochemistry*, submitted.

### 第 3 章

“Li Pre-doping of Amorphous Silicon Electrode in Li-Naphthalene Complex Solutions”

Shuhei Yoshida, Yuta Masuo, Daisuke Shibata, Masakazu Haruta, Takayuki Doi and Minoru Inaba  
*Electrochemistry*, **83**(10), 843-845 (2015).

### 第 4 章

“Temperature Effects on SEI Formation and Cyclability of Si Nanoflake Powder Anode in The Presence of SEI-forming Additives”

Masakazu Haruta, Takashi Okubo, Yuta Masuo, Shuhei Yoshida, Akira Tomita, Toshio Takenaka, Takayuki Doi and Minoru Inaba  
*Electrochimica Acta*, **224**, 186-193(2017).

### 第 5 章

“Adsorbed Water on Nano-Silicon Powder and Its Effects on Charge and Discharge Characteristics as Anode in Lithium-Ion Batteries”

Shuhei Yoshida, Yuta Masuo, Daisuke Shibata, Masakazu Haruta, Takayuki Doi and Minoru Inaba  
*Journal of The Electrochemical Society*, **164** (1), A6084-A6087 (2017).

## 謝辞

本研究を遂行するにあたり、多くの方々のご指導並びにご支援ご協力を頂き、ここに深く感謝申し上げます。特に、終始懇切なる御指導と御鞭撻を賜りました同志社大学工学部 教授 稲葉稔先生、また、有用な御助言、御議論を賜りました同志社大学工学部教授 森康維先生、同教授 水谷義先生に厚く御礼申し上げます。また、実験方法等に関して懇切丁寧なる御助言を賜りました同志社大学工学部 准教授 土井貴之先生ならびに同志社大学高等研究教育機構 特定任用研究員 教授 大門英夫先生、同志社大学高等研究教育機構 准教授 春田正和先生、同 准教授 橋之口道宏先生に厚く御礼申し上げます。

また、長きにわたり、実験データ取得など御協力を頂きました、電気化学研究室の皆様へ感謝致します。中でも、大場保幸君、奥坊崇司君、益尾雄大君、森安貴士君、日置龍矢君には多数のサポートを頂きました。感謝申し上げます。大学での事務手続きで御助力を頂きました西村彩様に感謝いたします。

また、本研究の要であるSi-LP材料をご提供頂いた尾池工業株式会社 フロンティアセンターパウダーグループの竹中利夫様、富田明様をはじめとする皆様へ感謝と御礼を申し上げます。

本研究の機会を与えて頂いた株式会社デンソー 山田学様、上嶋啓史様、柴田大輔様に心より感謝申し上げます。また、田中政一様、伊藤みほ様、大木島俊様、鈴木覚様、栗野直実様、清水金満様をはじめ、同僚の皆様には、会社での業務に対して特段のご配慮頂き、感謝いたします。

2017年3月

吉田 周平