次世代電池 Si 系負極に対する高速 Li プレドープ法の開発

成蹊大学 理工学部理工学科応用化学専攻

小沢 文智

1. はじめに

リチウムイオン電池(LiB)は、2019年のノーベル化学賞の受賞に見られるように、現 代社会を支える必須技術に成長している。しかし、電気自動車や太陽光や風力などの自然エ ネルギーにより発電した電力の平準化などの用途により、より一層のエネルギー密度の向上 が求められている。そのため、世界的にもポスト Li イオン二次電池、すなわち次世代電池へ の期待が高まっている。例えば、Li 空気電池や Li 硫黄電池、全固体電池を含む Li 金属負極 電池などが研究されているが、これらの電池では基本的には Li 金属負極が想定されている。 これは、Li 金属負極が既往の LiB の黒鉛負極の十倍以上の理論容量(3860 mAg⁻¹)を有する ためであるが、実用化には樹枝状 Li (Li デンドライト)生成の抑制が必須であり、安全性に 課題が残る。そこで、これに代わる負極として同様に大きな理論容量を有する Si 負極(3580 mAh⁻¹)が期待されている。しかし、Si 負極はそのままでは Li を含有しておらず、そのため

上記の次世代電池のような 正極に Li を含まず放電スタ ートを基本とする電池では Si 負極に予め Li 合金化(Li プレドープ)しておく必要 がある。(Fig. 1)



Fig. 1. 初回不可逆容量発生機構と Li プレドープの概念

本研究では、これらの課題を解決するために Li ナフタレニド(Li-NTL)溶液によるインター カレーション反応を用いた溶液プレドープ法に注目した。¹⁾ この手法は芳香族化合物であるナ フタレンに Li 金属を反応させることで、芳香族アニオンラジカルと Li⁺との共存溶液である Li-NTL 溶液を調整し、これに Si 負極を浸漬するだけで Si 負極を簡便に Li 合金化することが できる。特徴としては反応種が溶液状であるため、比較的均一に Si 負極全体を Li 合金化しや すい。また、Li 濃度や溶媒種の組合せを変えるだけでプレドープ溶液の平衡電位が変化する ため、Si 負極のみならず SiO 負極や Si/C 混合負極といった他の Si 系負極に対しても Li 合金 化の速度や深度を制御可能である。本研究では、この溶液プレドープ法について Li 高濃度化 における Li 合金化反応への影響とその反応メカニズムを解明することで高速 Li プレドープ法 へと改良するとともに、実際に調製された Li 合金化 Si 系負極を Li 空気電池(LAB)等の次世代 電池へ応用した。

2. 現状の Li プレドープ技術と課題

ここでは、これまで報告されている黒鉛負極や Si 負極への Li プレドープ法について紹介 する。(Fig. 2) Li プレドープ法の主な手法として電気化学プレドープ法と直接プレドープ法の 2 種類があげられる。電気化学プレドープ法 ²⁻⁴⁾は、電気化学的に充電することで Li プレド ープを行う方法であり、電極への Li 挿入反応の均一性に優れている。ただし、Li プレドープ 用として新たに電池の組み立て、解体などの手間がかかる点で産業化が困難である。一方、 直接プレドープ法 ^{5,6)}は、電解液中において電極に Li 金属を直接貼り付ける手法であり、電 池の組み立て作業が不要で簡便に Li プレドープが可能である。だが、電極表面にしか Li イ オンが挿入されず、均一に反応が進まないため電極にムラが発生する課題を抱えている。

したがって、電極へのLi挿入反応の均一性があり、かつ簡便な工程でLiプレドープ可能 な技術が必要であり、本研究で提案する溶液プレドープ法はこれらの問題を解決できる画期

的な手法であり、Li 金属と芳 香族化合物を非プロトン性低 極性溶媒中で反応させ、高還 元性の液体を生成し、有機ラ ジカルイオンの還元反応で電 極にLi⁺を挿入する方法であ る。そのため、プレドープ溶 液にSi系負極を浸漬するだけ でSi系負極を簡便かつ均一に Li 合金化することができる。



Fig. 2. 各プレドープ法の概念と特徴

3. Li-NTL 溶液の調製とSi 電極への Li プレドープ方法

まず、0.5 M ナフタレン/2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)溶液に、Li:ナフタレンが モル比1:1、2:1、Li 飽和となるように Li 金属箔を加え 24 h 撹拌して暗紫色の Li ナフタレ ニド溶液(Li-NTL 溶液)を調製した。

次に、Si 塗布電極を作製した。活物質として結晶性 Si ナノパウダーを用い、導電剤にケッ チェンブラック (KB)、結着剤にポリイミドをそれぞれ用い、この 3 つの電極材料を重量比 80:5:15 で混ぜ合わせ、N-メチル 2-ピロリドンを加えてスラリーを調製した。調製したスラリ ーを 60 µm のドクターブレードを使用し 35 µm 厚の銅箔上に塗布した。これを、80℃で 1 h 大気圧下で予備乾燥を行なった後、200℃で 12 h 真空乾燥し、直径 16 mm の円盤状に打抜い て電極を作製した。活物質重量は約 0.4 mg cm⁻² とし集電体重量は銅箔が打ち抜く場所によっ て少々異なることから塗工部分周辺の銅箔を 10 枚程度打ち抜き、その平均重量を集電体重量 として規定した。

続いて、Si 塗布電極に対して Li プレドープを行った。 Si 塗布電極をステンレス製の機密セルに配置し、そこに 調製した Li-NTL 溶液を 1 mL 加え、機密セル内で 24 h Li プレドープした。プレドープ後、電極をセル内から取り出 し、電極表面のナフタレンを除去するため使用電解液由 来の溶媒である DMC で軽くすすいだ。また、Li プレドー プは1:1、2:1、Li 飽和の濃度の他に 0.5 M ナフタレン 溶液に Li を常に補給する方法も適用した。Li 金属と Si 塗 布電極を、セパレータを隔ててステンレス製の機密セル に配置し、そこに調製した 0.5 M ナフタレン/2-MeTHF 溶 液を 1 mL 加え、機密セル内で 24 h Li プレドープした。



1.0 M LiPF₆ / EC+DMC (1:1,v/v)+10wt%FEC

Fig. 3. 2032 型コインセル (半セル)の作製方法 Li プレドープした後、同様に電極を軽くすすいだ。得られた各電極は X 線回折(XRD)を用い て分析した。

さらに、各 Si 電極、Li 金属箔を対極、1.0 M LiPF6 / EC:DMC (1:1 (v/v)) + 10 wt% FEC 電解 液を用いた 2032 型コインセル(Fig. 3)を作製し、電圧範囲 0.02-1.5 V、電流密度 0.05 mA cm⁻² で 30℃における半セルの定電流放充電試験を行った。加えて、KB 担持カーボンペーパ正極(空 気極)、1.0 M LiNO₃/G4 電解液と組み合わせ LAB フルセルを作製し、電圧範囲 2.0-4.5 V、電流 密度 0.2 mA cm⁻²、最大電気容量 0.5 mAh cm⁻² (500 mAh g⁻¹KB)の定電流放充電試験を行った。

4. Li-NTL 溶液の溶液構造解析と平衡電位の相関性

Fig.4に、種々のLi濃度のLi-NTL 溶液のUV-Vis スペクトルを示す。Li 濃度が低い Li:NTL = 1:1 では、ナフタレンのモノアニオンラジカルとジアオ ニオンの双方のピークが確認され、両者を含む混合 溶液であることがわかる。一方、Li 濃度が上昇する と、次第にモノアニオンラジカルのピークが減少 し、Li 飽和条件下ではジアニオンのピークのみと なった。すなわち、Li 高濃度化によって還元力のよ り強いジアニオンが多く形成し、平衡電位もより低 く制御できることが示唆される。実際、これらの Li-NTL 溶液の平衡電位を測定してみると (Fig. 5)、Li 濃度が上昇するほど Li-NTL 溶液の平衡電位が低下 し、とりわけ常時 Li 箔を浸漬した Li 補給条件下で は、Si 負極の Li 合金化反応が進行する 0.1 V より も低い電位を示した。すなわち、ここで測定される 電位は以下の2つの平衡反応^{7,8)}の混合電位である ことが考えられる。また、この混合電位は Li-NTL 溶液中のジアニオンの割合が高いほど低下するこ とが示唆される。

$2Li + 2NTL \rightleftharpoons 2Li^+[NTL^-]$

 \rightleftharpoons NTL + Li₂⁺[NTL²⁻]

ナフタレンのモノアニオンラジカルとジアニオ ンの各溶媒和構造を DFT 計算によりシミュレ ーションし、構造最適化した(Fig. 6)。これらの HOMO エネルギーを比較してみると、ナフタ レンがモノアニオンラジカルの場合に-1.87 eV なのに対し、ジアニオンは-1.59 eV となり、ジ アニオンの方が HOMO エネルギーが高く、還 元力がより強いことが示唆された。



 Fig. 6. DFT 計算により構造最適化した

 ナフタレンの各溶媒和構造

5. Li-NTL 溶液による Si 負極への Li プレドープ反応のメカニズム解析

Fig. 7 に、各 Li-NTL 溶液にて 24 h Li プレドー プした Si 電極の XRD 分析結果を示す。Si 結晶相 の回折ピークが Li の高濃度化に伴い消失し、Li: NTL = 2:1 や Li 飽和条件下では(111)面の回折ピ ークがわずかにみられる程度になった。さらに、 Li 補給条件下では新たに常温常圧で Si の最も深 い Li 合金化深度である Li_{3.75}Si 相の(220)と(332) のミラー指数面のよる回折ピークが現れることが 確認できた。すなわち、Li-NTL 溶液中で還元力の より強いジアニオンが多く生成し、平衡電位が低下 するほど、Si の Li 合金化反応もより深く進行する と推測できる。

Fig. 8 に、各条件下で Li プレドープ処理を施し た Si 塗布電極を用いた半セルを作製し、初回放電 容量を測定した結果を示す。図より、Li-NTL 溶液の Li 濃度が高いほど放電容量が大きいことが明らか である。特に、Li 補給条件下では約 3000 mAh g⁻¹ の放電容量を示し、XRDの Li_{3.75}Si 結晶相までの深 い Li プレドープが達成できたことと一致する。さ らに、Li 補給条件下でプレドープした Si 塗布電極 を負極として LAB フルセルの放充電試験を行った ところ、Li 金属箔を負極とした場合と同等の良好な 充放電性能を示した(Fig. 9)。これにより、Li プレド ープした Si 負極は Li 金属負極に代替する有用な高 容量負極材料になると期待できる。

以上を鑑みると、Li-NTL 溶液による Si 電極の Li プレドープ反応のメカニズムは Fig. 10 のようになる と考えられる。まず、①ナフタレンが Li により還元 されてモノアニオンラジカル NTL "やジアニオン NTL²⁻を生成する。次に、②これらのアニオンと Li⁺ が溶媒分子とともにそれぞれの溶媒和構造を形成 し、Si 電極表面まで拡散する。その後、③主に NTL²⁻ から Si へ電子 e⁻が移動してそれに伴い Li+と Si が化 学的な酸化還元反応により Li 合金化反応を起こし Li プレドープが進行する。ここで、NTL "や NTL²⁻は一 旦酸化されるが、①の反応で再度還元され Li-NTL 溶 液が再生する。すなわち、①~③の反応が繰り返し起 こることで、最終的に Li_{3.75}Si 相の生成に至るまでの 深い Li 合金化が達成されると考える。





Fig. 10. Li-NTL 溶液を用いた Si 電極への Li プレドープ反応のメカニズム

6. まとめ

本研究では、Li-NTL 溶液を用いた Si 負極への高速 Li プレドープを目的として、Li-NTL 溶 液の Li 高濃度化における Li 合金化反応への影響とその反応メカニズムを解明した。本研究 を通じて、Li-NTL 溶液中のモノアニオンラジカルとジアニオンの割合が平衡電位に大きく寄 与することを見出し、ジアニオンを安定して多く含むプレドープ溶液を設計することで Si 負 極の深い Li 合金化を達成することを示した。今後、ジアニオンをより安定して生成する芳香 族化合物 ⁹⁻¹¹⁾や溶媒 ^{12,13)}を探索することで更なる高速 Li プレドープが達成できると考える。 また、本技術は黒鉛や Si などの負極材料だけでなく、Li 硫黄電池の硫黄電極 ¹⁴⁾などの正極 材料へも応用でき、様々な次世代電池の実現に大きく貢献することが期待できる。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、公益財団法人天野工業技術研究所 2024 年度(前期募集)研究 助成金のご支援を頂きました。ここに記して謝意を示します。

参考文献

- Fukunishi, M.; Ishii, S.; Himata, Y.; Kondo, A.; Ozawa, F.; Saito, M.; "Li Pre-Doping into Si Negative Electrodes Using Li-Naphthalenide Solutions with Various Ether Solvents For Next-Generation Batteries", J. Electrochem. Soc. 2022, 169, 060534.
- 2) Wang, Y.; Satoh, M.; Arao, M.; Matsumoto, M.; Imai, H.; Nishihara, H.; "Long-cycle-life Secondary Battery with Electrochemically Pre-doped Silicon Anode", *Sci. Rep.* 2020, **10**, 3208.
- Liu, X. H.; Wang, J. W.; Huang, S.; Fan, F.: Huang, X.; Liu, Y.; Krylyuk, S.; Yoo, J.; Dayeh, S. A.; Davydov, A. V.; Mao, S. X.; Picraux, S. T.; Zhang, S.; Li, J.; Zhu, T.; Huang, J. Y.; "In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon", *Nat. Nanotechnol.* 2012, 7, 749–756.
- Pharr, M.; Zhao, K.; Wang, X.; Suo, Z.; Vlassak, J. J.; "Kinetics of Initial Lithiation of Crystalline Silicon Electrodes of Lithium-Ion Batteries", *Nano Lett.* 2012, **12**, 5039–5047.
- Domi, Y.; Usui, H.; Iwanari, D.; Sakaguchi, H.; "Advanced Performance of Annealed Ni-P/(Etched Si) Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries", J. Electrochem. Soc. 2017, 164, A1651-A1654.
- Saito, M.; Kato, K.; Ishii, S.; Yoshii, K.; Shikano, M.; Sakaebe, H.; Kiuchi, H.; Fukunaga, T.; Matsubara, E.; "Effective Bulk Activation and Interphase Stabilization of Silicon Negative Electrode by Lithium Pre-Doping for Next-Generation Batteries", J. Electrochem. Soc. 2019, 166, A5174–A5183.
- Hogen-Esch, T. E.; Smid, J.; "Solvent-Separated Ion Pairs of Carbanions", J. Am. Chem. Soc. 1964, 455, 669-670.
- 8) Bondarchuk, S. V.; Carrera, M.; Viuda, M. D. L.; Guijarro, A.; "Spontaneous disproportionation of lithium biphenyl in solution: a combined experimental and theoretical study", *New J. Chem.* 2018, **42**, 5168–5177.
- 9) Wang, G.; Li, F.; Liu, D.; Zheng, D.; Luo, Y.; Qu, D.; Ding, T.; Qu, D.; "Chemical Prelithiation of Negative Electrodes in Ambient Air for Advanced Lithium-Ion Batteries", ACS Appl. Mater. Interfaces 2019, 11, 8699-8703.
- Lunchev, A. V.; Tan, K. S.; Grimsdale, A. C.; Yazami, R.; "Electrical and electrochemical properties of lithium solvated electron solutions derived from 1,3,5-triphenylbenzenes", New J. Chem. 2018, 42, 15678– 15683.

- He, W.; Xu, H.; Chen, Z.; Long, J.; Zhang, J.; Jiang, J.; Dou, H.; Zhang, X; "Regulating the Solvation Structure of Li⁺ Enables Chemical Prelithiation of Silicon-Based Anodes Toward High-Energy Lithium-Ion Batteries", *Nano-Micro Lett.* 2023, 15, 107.
- 12) Choi, J.; Jeong, H.; Jang, J.; Jeon, A.R.; Kang, I.; Kwon, M.; Hong, J.; Lee, M.; "Weakly Solvating Solution Enables Chemical Prelithiation of Graphite-SiOx Anodes for High-Energy Li-Ion Batteries", J. Am. Chem. Soc. 2021, 143, 9169-9176
- 13) Shen, Y.; Shen, X.; Yang, M.; Qian, J.; Cao, Y.; Yang, H.; Luo, Y.; Ai, X.; "Achieving Desirable Initial Coulombic Efficiencies and Full Capacity Utilization of Li-Ion Batteries by Chemical Prelithiation of Graphite Anode", Adv. Funct. Mater. 2021, 31, 1–9.
- 14) Kuroda, M.; Okuno, M.; Matsui, Y.; Ishikawa, M.; "Optimization of the Chemical Li Predoping Process of S-Confined Microporous Activated Carbon Positive Electrodes for Li – S Batteries", *Energy Fuels* 2024, 38, 21535-21543