

Title	リチウムイオン二次電池用負極活物質・バインダーの最適化によるSi系負極の性能向上
Author(s)	高森, 紀行
Citation	
Issue Date	2024-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/10119/19079
Rights	
Description	supervisor: 松見紀佳, 先端科学技術研究科, 博士

博士論文

リチウムイオン二次電池用負極活物質・バインダーの最適化による

Si系負極の性能向上

高森 紀行

主任研究指導教員 松見 紀佳

北陸先端科学技術大学院大学 金沢大学

融合科学共同専攻

[工学]

令和6年3月

目次

第 1 章 緒言	1
1.1 研究背景.....	1
1.2 リチウムイオン二次電池.....	3
1.3 LIB を構成する諸材料とそれらに関する先行研究	6
1.3.1 正極活物質	6
1.3.2 負極活物質	9
1.3.3 負極バインダー	11
1.3.4 電解質.....	13
1.4 本研究の着眼点と目的	15
第 2 章 β -シリコンカーバイドを活用した新規 LIB 負極活物質の開発	18
2.1 N-doped C/SiC 試料に関する研究概要	18
2.2 N-doped C/SiC 活物質試料の調製および評価方法	20
2.2.1 N-doped C/SiC 試料粉末の調製	20
2.2.2 ボールミル法による N-doped C/SiC 塗布電極の作成	22
2.2.3 N-doped C/SiC 粉末に対するラマン分光測定	24

2.2.4 N-doped C/SiC 粉末および試料電極に対する X 線光電子分光 (XPS)	24
2.2.5 X 線粉末回折 (XRD) を使用した N-doped C/SiC の構造解析	25
2.2.6 示差熱-熱重量分析 (TG-DTA) を用いた試料成分比の分析	26
2.2.7 透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造の観察	26
2.2.8 評価用 CR2025 型コインセルの構築	27
2.2.9 サイクリックボルタンメトリー測定による充放電反応の解析	28
2.2.10 評価用コインセルを用いた電池寿命および高速充放電性能の評価	29
2.2.11 電気化学インピーダンス測定 (EIS) を用いた抵抗成分・リチウムイオン拡散係数の分析	29
2.3 N-doped C/SiC 試料および試料セルの評価と考察	31
2.3.1 ラマン分光測定による N-doped C/SiC 試料粉末の表面分析	31
2.3.2 X 線光電子分光 (XPS) 測定を用いた N-doped C/SiC 試料の分析	32
2.3.3 X 線粉末回折による試料の観察と粒子径の推定	34
2.3.4 示差熱-熱重量分析 (TG-DTA) を用いた試料成分比の分析	35
2.3.5 透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造の観察	36
2.3.6 評価用コインセルを用いた電気化学的評価の実施	38
2.3.7 N-doped C/SiC 試料および試料セルの評価	41

2.3.8 電気化学インピーダンス測定を用いた抵抗成分・リチウムイオン拡散 係数の分析	45
2.3.9 充放電後の試料電極に対する X 線光電子測定を用いた表面分析....	46
2.3.10 他の SiC 系材料との性能比較.....	48
第 3 章 超高強度シェルを有するマイクロ Si 負極活物質 (Si@C@ABG) の創成	51
3.1 Si@C@ABG 試料に関する研究概要.....	51
3.2 Si@C@ABG 活物質試料の調製および評価方法.....	53
3.2.1 Si@C@ABG 試料粉末の調製.....	53
3.2.2 ボールミル法による Si@C@ABG 塗布電極の作成.....	56
3.2.3 Si@C@ABG 粉末に対する X 線光電子分光 (XPS)	57
3.2.4 X 線粉末回折 (XRD) を使用した Si@C@ABG の構造解析	58
3.2.5 走査型電子顕微鏡 (SEM) による試料粉末、電極表面および断面の観 察	58
3.2.6 走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による微細構造の観察.....	59
3.2.7 熱重量分析 (TGA) を用いた試料成分比の分析	60
3.2.8 評価用 CR2025 型コインセルの構築.....	60
3.2.9 評価用コインセルを用いた電池寿命および高速充放電性能の評価.	61

3.2.10 動的インピーダンス測定 (DEIS) を用いた抵抗成分・リチウムイオン拡散係数の分析	62
3.3 Si@C@ABG 試料および試料セルの評価と考察.....	64
3.3.1 X線光電子分光測定 (XPS) による試料分析.....	64
3.3.2 X線構造回折 (XRD) を用いた試料評価.....	65
3.3.3 SEM・EDS を用いた試料粉末に対する観察.....	67
3.3.4 走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による微細構造の観察.....	68
3.3.5 熱重量分析 (TGA) による試料成分比の分析.....	70
3.3.6 2025 型コインセルを用いた種々の電気化学的評価.....	71
3.3.7 SEM による充放電後の Si@C@ABG 負極の観察.....	76
3.3.8 電気化学インピーダンス測定による抵抗成分・リチウム拡散係数の導出	77
3.3.9 他の Si 被覆 (Si@x) 系試料との比較	83
第 4 章 リン酸系ポリマーバインダーによる Micro-SiO/Graphite 負極の性能向上	85
4.1 リン酸系ポリマーバインダーに関する研究概要	85
4.2 リン酸系ポリマーバインダー (PVPA) の調製および評価方法	87
4.2.1 ポリビニルホスホン酸 (PVPA) バインダーの調製.....	87

4.2.2	ボールミル法による SiO/G 系塗布電極の作成	87
4.2.3	第 1 原理計算を用いたエネルギー準位の導出.....	89
4.2.4	180 度剥離試験によるバインダー試料の機械的強度の評価.....	90
4.2.5	評価用 CR2025 型コインセルの構築.....	91
4.2.6	サイクリックボルタンメトリー測定による充放電反応の解析	92
4.2.7	評価用コインセルを用いた電池寿命および高速充放電性能の評価 .	92
4.2.8	電気化学インピーダンス測定を用いた抵抗成分・リチウムイオン拡散 係数の分析	93
4.2.9	充放電後における各試料電極に対する X 線光電子分光 (XPS)	94
4.2.10	走査型電子顕微鏡 (SEM) による充放電後電極表面および断面の観 察	94
4.3	ポリ (ビニルホスホン酸) バインダーに対する分析とそれを用いた負極ハ ーフセルの電気化学的評価.....	95
4.3.1	密度汎関数理論 (DFT) を用いたエネルギー準位の導出	95
4.3.2	180 度剥離試験による機械的強度の評価	96
4.3.3	試料セルに対するサイクリックボルタンメトリー測定.....	97
4.3.4	各バインダーを用いた負極ハーフセル性能の評価.....	99
4.3.5	フルセルを用いた実動作環境における電池性能の評価.....	102

4.3.6 SEM による充放電前後における試料電極の観察.....	103
4.3.7 電気化学インピーダンス測定による抵抗成分の評価	106
4.3.8 X線光電子分光測定 (XPS) を用いた電極表面の観察.....	108
第5章 今後の展望.....	111
5.1 負極活物質材料.....	111
5.2 バインダー材料.....	112
第6章 おわりに	113

1 第1章 緒言

2 1.1 研究背景

3 昨今、これまでに類を見ない酷暑や大雨など異常気象が多発している。2023
4 年の夏には、ドイツやギリシャ、中国、アメリカ、スペインなどの地域で 40℃
5 以上の高温を記録し、我が国においても全国的に酷暑が続いた。この猛暑と並行
6 して、短時間で劇的な降水量をもたらす線状降水帯が日本各地で観測され、河川
7 の氾濫や住宅浸水を引き起こした。これらの異常気象は、人間の健康や生態系に
8 対する脅威となるのみならず、農作物の生産量に悪影響を及ぼし、送電網や鉄道
9 といったインフラストラクチャーに深刻な障害をもたらしかねない。故に、地球
10 温暖化に起因すると考えられるこれらの異常気象は喫緊の課題となりつつある。
11 その解決に向けて炭素中立（カーボンニュートラル）の実現が重要視されている。
12 地球温暖化の原因ともいわれている二酸化炭素の排出量と吸収量を等しくする
13 ことで、更なる気象状況の悪化を防ぐことが目的である。日本政府をはじめ、世
14 界の 120 以上の国や地域が 2050 年以降に達成することを目標に掲げている。
15 図 1 に 2021 年のわが国の部門別二酸化炭素排出量を示す。排出量の 40%を発
16 電部門、25%を運輸部門が占めており、これらの部門から排出される二酸化炭素
17 の大幅な削減に貢献することが期待されている。発電部門において、今日の我が

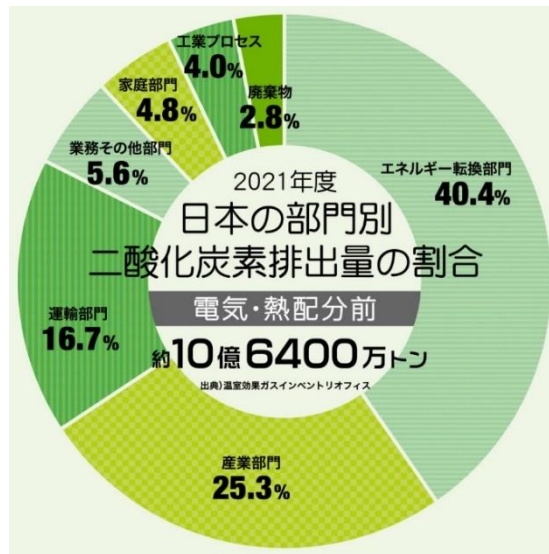


図 1 2021 年度における日本の部門別二酸化炭素排出量

- 1 国の電力供給の 7 割は、主に火力発電によって賄われている (図 2)。しかしな
- 2 がら、2022 年 2 月以降より続いているロシアによるウクライナ侵攻の影響を受
- 3 け、ロシアから輸入される化石燃料に依存していた各国は、天然ガスや石油とい
- 4 った化石燃料のサプライチェーンの大幅な見直しを迫られ、それに伴い光熱費
- 5 を中心とした物価の高騰が続いている。資源に乏しくエネルギー自給率の低い
- 6 我が国において、この問題は深刻である。故に、環境保護と経済安全保障の観点
- 7 から、化石燃料を必要としない太陽光・風力・水力発電をはじめとする再生可能
- 8 エネルギーが重視されている。これらの発電方法は徐々に普及しつつあるが、そ
- 9 の安定的な供給は依然として課題である。他方、流通などの運輸部門における二
- 10 酸化炭素排出量の削減には、電気自動車 (EV) の更なる普及と性能向上が重要
- 11 である。そして、乗用車のみならず長距離輸送を担うトラック等の電動化も不可

- 1 欠である。しかしながら、現状のEVは、ガソリン車・ハイブリッド車と比較し
- 2 て航続距離が短く、充電に30分以上を必要とするため利便性が著しく劣るため、
- 3 更なる性能向上が求められている。

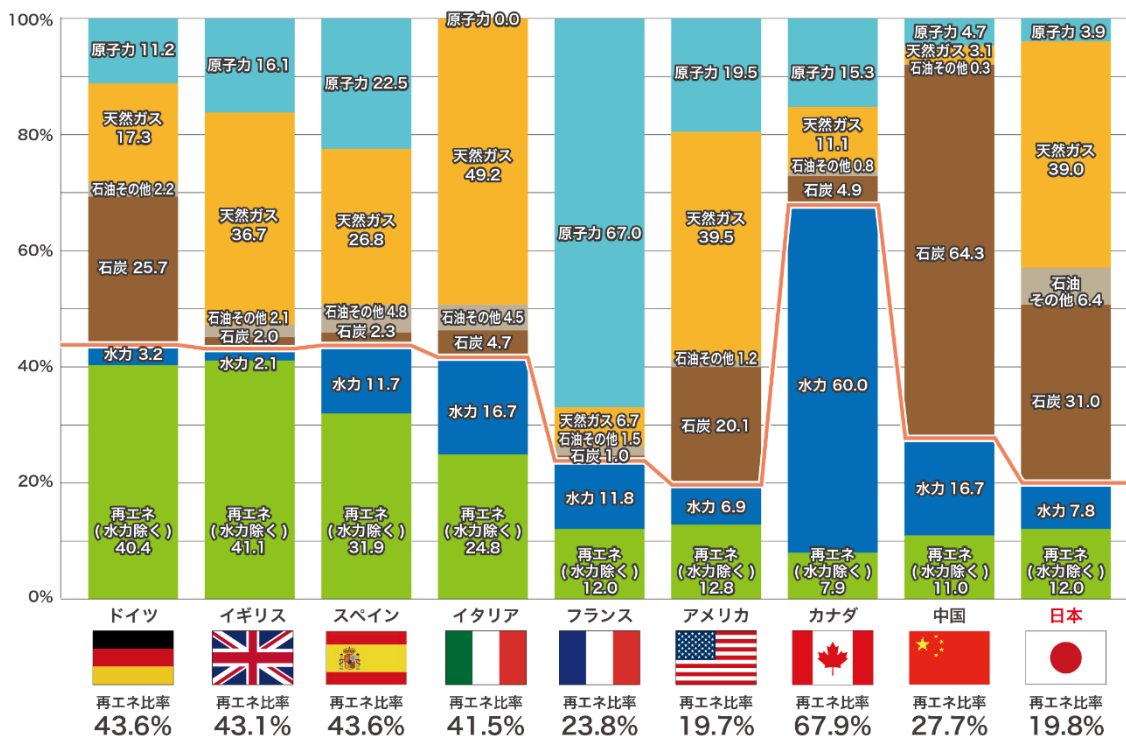


図2 2021年における各国の発電電力量の割合（出典：資源エネルギー庁）

4 1.2 リチウムイオン二次電池

- 5 リチウムイオン二次電池（LIB）は、前述の諸問題の解決に向けて中心的な役
- 6 割を果たすことが期待されている。LIBの基本的な構造を図3に示す。LIBは負
- 7 極と正極の2つの電極と、その間を電解質とセパレータによって隔てる構造を
- 8 している。LIBは、1980年代に吉野彰氏らによって開発されて以降[1]、鉛蓄電
- 9 池等の他の二次電池と比較して高いエネルギー密度を有することから、スマー
- 10 トフォンやノートパソコンをはじめとする携帯電子機器、電気自動車（EV）な

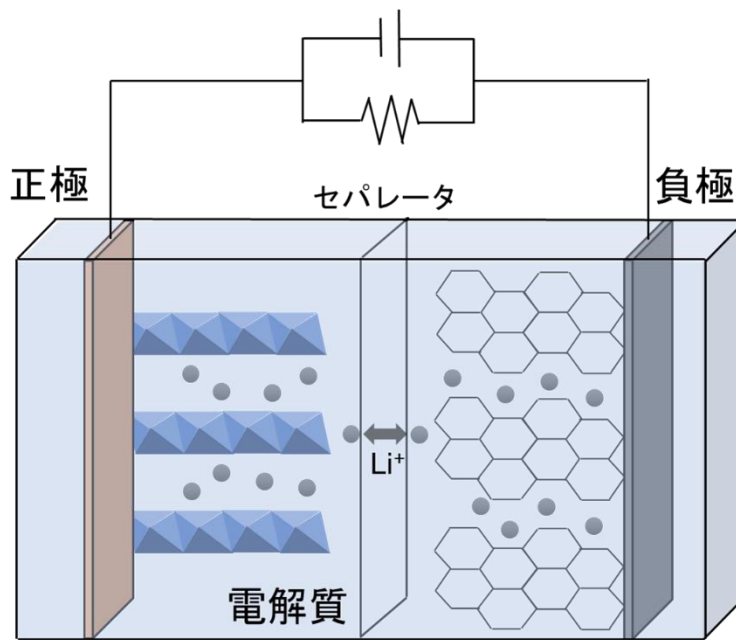


図3 リチウムイオン二次電池の構造

- 1 どの駆動用電源、家庭用・産業用の大型定置用電源に代表される用途を通じて
- 2 我々の生活を支えている。今後は、ガソリン車の置換と並行してEVの更なる普
- 3 及が進むと同時に、車載用LIBの更なるエネルギー密度の向上が重視される。
- 4 加えて、EVの果たす新たな役割として『CASE』と称されるシステムが提唱
- 5 されている。これはConnected（自動車の情報化）、Autonomous（自動車の無人
- 6 化）、Shared & Services（自動車の共有化）、Electric（自動車の電動化）の頭文
- 7 字に由来するものである（図4）。このCASEにおいては、EVは個人が所有す
- 8 る移動手段ではなく社会全体で共有され、個々人の需要や要望に応じて指定さ
- 9 れた位置に呼び出される。これらのEVは自動運転システムによって制御され、
- 10 更に、ネットワークを介して渋滞や事故などの道路状況を常に把握しているた
- 11 め、スムーズに目的地に向かう。使用後は車両に搭載された人工知能による判断

1 で充電を行う。このシステムにより、車両メンテナンス以外で人の手が加わるこ
2 とがない、自律したインフラストラクチャーが構築される。このように、EV が
3 無人タクシーのように社会全体において共有されることで個々人が自動車を保
4 有することが無くなり、環境への負荷を軽減することが出来る。加えて、地震等
5 の大規模災害発生時は、ネットワークから得た道路状況と自動運転による制御
6 に基づいて、電力供給が途絶している、もしくは電力需要がひっ迫している地域
7 へ赴き、臨時の電力供給源としての役割を果たすことが出来る。現時点では、
8 **CASE** の完全な実現には程遠いが、地方自治体と自動車メーカーの間で、この実
9 現に向けた協定が結ばれつつある。これ以外にも **MaaS (Mobility as a Service)**
10 といった概念が提唱されており、EV はこれらの新しい社会システムにおいて不
11 可欠な要素となるだろう。それ故に、EV に搭載される LIB のエネルギー密度と
12 安全性向上の重要性がより一層増している。他方、発電などのエネルギー生産に
13 おいて、火力発電に代わって、より多くの電力供給を求められる風力・太陽光な
14 どの再生可能エネルギーは、その発電量が風速・日照時間などの気象状況に左右
15 されてしまうという欠点を有する。この不安定な供給を補うために、発電施設や
16 各家庭と併設する定置用電源との組み合わせが考えられている。しかしながら、
17 株式会社三菱総合研究所によると、家庭用蓄電池の導入コストは 2019 年度時点
18 で 1 kWh あたり 18.7 万円と高価となっているうえに、経年後の交換コストを含

- 1 めると、経済的負担は更に大きくなってしまうため、全ての家庭や発電施設に蓄
- 2 電池を導入することは困難である。故に、電池の長寿命化によるランニングコス
- 3 トの軽減や利便性の向上が必要である。
- 4 上記のように、LIB は様々な用途において用いられている一方で、更なる高エ
- 5 ネルギー密度化、電池容量の増大、電池寿命の延長が求められており、その達成
- 6 に向けて新たな LIB 材料の研究開発が必要不可欠である。

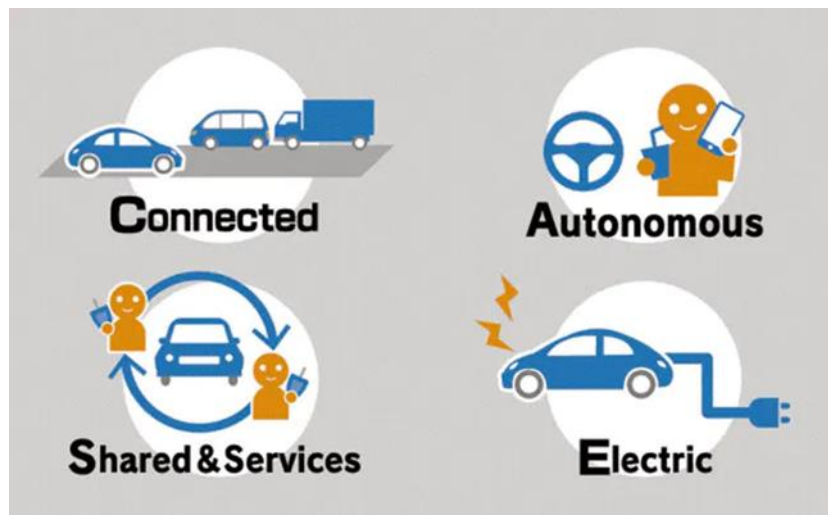


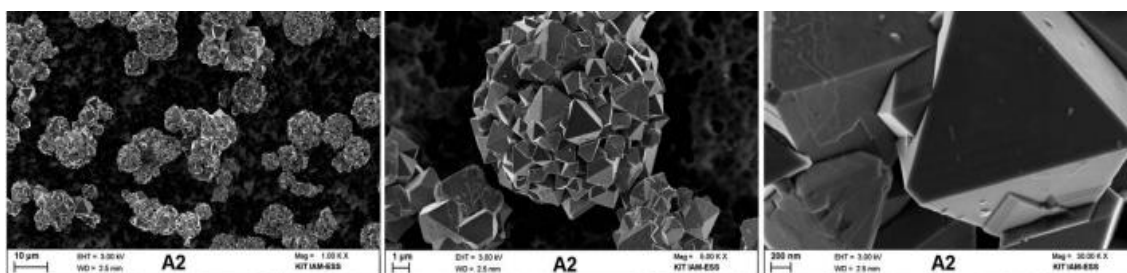
図 4 CASE における EV の新しい役割と概念
(出典) 日本経済新聞

- 7 **1.3 LIB を構成する諸材料とそれらに関する先行研究**
- 8 **1.3.1 正極活物質**
- 9 正極活物質は、正極において Li^+ と反応する重要な材料である。主にコバルト
- 10 酸リチウム (LiCoO_2) やリン酸鉄リチウム (LiFePO_4)、ニッケル・マンガン・
- 11 コバルトを含む三元系材料 (LiNMC) に代表される Li 化合物が挙げられる。層

1 状構造を有する LiCoO_2 は、K. Mizushima らのグループによって開発された、最
2 初の酸化物系正極活物質である[2]。 LiCoO_2 の構造的な要因によって、二次元方
3 向へのリチウムイオンの拡散能や電子伝導性が劇的に改善されたためと報告さ
4 れている。本材料の開発によって電池の起電力が大きく改善され、従来の LiTiS_2
5 正極が 2.2 V 程度であったのに対して、 LiCoO_2 正極では 4.0 V にまで増大した。
6 この結果、LIB のエネルギー密度の大幅な向上が達成された。 LiNMC は、N.
7 Yabuuchi の研究グループが開発した正極材料である[3]。元来、正極材料として
8 注目されていた LiNiO_2 に Co を加えることで構造安定性が顕著に改善された。
9 また、Ni、Mn、Co の組成比を変更することによる更なる性能向上が図られ、今
10 日における主要な正極活物質の 1 つとなっている。 LiFePO_4 は、A. K. Padhi ら
11 によって創製された正極活物質であり、3.0 – 4.0 V の起電力を示す[4]。昨今の
12 蓄電池に幅広く用いられている一方で、後述するようにエネルギー密度に課題
13 を抱えている。これらの材料は、Ni や Co といったレアメタルを含んでおり、電
14 池コストの 25 ~ 50% を占めているため低コスト化が望まれている[5,6]。加えて、
15 これら正極活物質の理論容量は、 LiCoO_2 が 274 mAhg^{-1} 、 LiFePO_4 が 170 mAhg^{-1}
16 と小さく、実際に電池として動作させた場合、容量はさらに減少する。故に、
17 より高い容量を有する正極活物質の開発が必要とされている。いくつかの先行
18 研究を図 5(a)-(b)にまとめる。G. Liang らのグループは、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ に対して

1 アンチモン (Sb) ドープすることで、充放電中に生じる副反応を抑制し 1500 サ
2 イクル後に 127.4 mAhg^{-1} の放電容量を示した[7]。P. Stüble の研究チームは、
3 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.37}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_{3.95}$ (LNMFTO) と呼称される新材料を開発し、10 C の高
4 速充放電条件において 110 mAhg^{-1} の放電容量を得た (図 5(a)) [8]。L. Dou ら
5 は、図 5(b)に示されるような NiCoMn (NCM) 正極を二酸化ケイ素 (SiO_2) に
6 よって被覆することで性能向上を試みた[9]。その結果、100 サイクル後に 127.9
7 mAhg^{-1} の放電容量を示した。上記のように、NMC 正極材料の組成比の変更、表
8 面被覆や不純物元素のドーピングなど既存材料の改善を通じた性能向上が試み
9 られている。

(a)



(b)

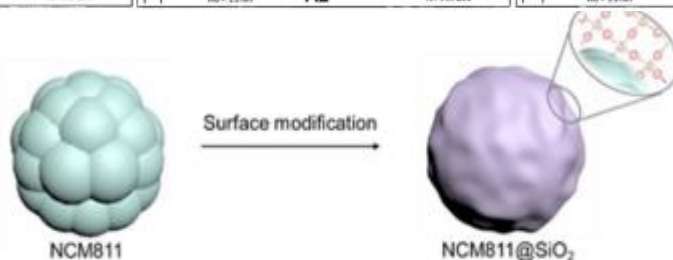


図 5(a) 熱処理後の LNMFTO の走査型電子顕微鏡像、(b) SiO_2 による NCM811 の表面被覆

1 1.3.2 負極活物質

2 負極活物質は、負極において Li^+ と反応することで容量を生じる役割を担う。

3 現在市販されている LIB には、グラファイトやチタン酸リチウム (LTO) が負極

4 活物質として採用されている。グラファイトは、LIB 開発当初から現在に至るま

5 で使用されている負極活物質であり、高い電子伝導性、イオン拡散性を有してい

6 る[1,10]。加えて、 Li^+ と反応する電圧が低いため正極材料と組み合わせて高い起

7 電力を示し、LIB の高エネルギー密度化に貢献してきた。グラファイト負極は、

8 層状のグラファイトに Li^+ が挿入・脱離することで充放電反応が進行するステー

9 ジ構造を有している。この充放電反応は、他の金属系材料にみられる合金化・脱

10 合金化による充放電と比較して体積変化が小さく、グラファイトの場合は 10%

11 程度であるとされ、構造安定性に優れる。LTO は T. Ohzuku らが開発した LIB

12 負極材料である[11,12]。イオン伝導度が $10^{-13} \text{ S cm}^{-2}$ 程度と乏しいものの、 Li^+

13 との反応による体積変化が 1.0 – 2.0% と非常に小さく、優れた安全性と数千回

14 以上の充放電サイクルに渡って電池容量を維持する高い安定性を有している。

15 LTO はこの長寿命と高い安全性を活かして、産業用の定置電源として採用され

16 つつある。これら現行負極材料の理論容量は、グラファイトが 372 mAhg^{-1} 、LTO

17 が 175 mAhg^{-1} 程度であり、実容量はこれを更に下回る。故に、正極活物質と同

18 様に高容量化が求められている。これに対して、多種多様の材料が負極活物質と

1 して研究されている。ケイ素 (Si)、スズ (Sn)、リン (P) などの金属系材料は、
2 その高い理論容量 (Si : 3579 mAhg⁻¹、SiO : 2000 - 3580 mAhg⁻¹、Sn : 994 mAhg⁻¹、
3 P : 2600 mAhg⁻¹) から注目を集めている[13–16]。しかしながら、これらの材
4 料は Li⁺と反応することにより体積が大きく変化するため、電池材料としての寿
5 命が極端に短い。これに加えて、特に Si は電子伝導性が乏しいため、その高い
6 理論容量を十分に活用することが困難である。故に、様々な手法によって、これ
7 らの材料を用いたセルの長寿命化と高容量化が試みられている。R. Cong のグ
8 ループは、Si をカーボンナノファイバーや窒素ドーピングが施されたグラフェンな
9 どと組み合わせることで性能向上を図り、100 サイクルに渡って 1500 mAhg⁻¹
10 の高い放電容量を維持した[17]。W. -J. Jeong らは SiO を水素化リチウム (LiH)
11 で処理したうえで Si と珪化チタン (SiTi₂) によって二重被覆した負極材料を開
12 発した。この取り組みにより、電池性能において最も重要とされる初回充放電効
13 率 (Initial Coulombic Efficiency) を 90%まで改善することに成功した[18]。また、
14 M. -G. Park の研究グループは Co と Sn を組み合わせた CoSn₂を調製し、これ
15 と様々な材料をコンポジット化させ性能向上を試みた[19]。その結果、負極にお
16 ける抵抗成分を改善し、優れた高速充放電性能を実現した。以上のように、高い
17 理論容量を持つ金属系負極材料を様々な方法を用いて改善し、LIB 負極活物質と
18 して適用しようとする試みが数多く行われてきた。

1 1.3.3 負極バインダー

2 バインダーは、電極において活物質や導電助剤といった諸材料を接着する役
3 割を担っており、主にポリフッ化ビニリデン (PVDF) やカルボキシメチルセル
4 ロース (CMC) などの高分子材料が用いられてきた[20]。PVDF は耐腐食性に優
5 れ、電気化学的に高い安定性を有しているため、負極バインダーとして広範に活
6 用されている。CMC は、スチレンブタジエンゴム (SBR) と組み合わせて負極
7 バインダーとして用いられ、高容量負極材料の長寿命化に向けて検討が進めら
8 れている[21]。しかしながら、従来のバインダー材料は接着力が乏しい、有機溶
9 媒を使用するため環境負荷が大きいなどの課題を抱えていた。加えて、先に挙げ
10 た負極活物質の大きな体積変化という問題解決に向けて、バインダーの改善に
11 よるアプローチが多く報告されている。近年のバインダー材料に関する研究で
12 は以下の要素が重視されている[22]。

13 1)増粘剤として役割を果たしつつ、分散剤として活物質、導電助剤などの電極材
14 料を均一に分散させること

15 2)機械的、化学的な結合を介して粒子と集電体間の接着を維持すること

16 3)バインダーが充放電反応における電子伝導、イオン拡散の妨げにならないこと

17 4)バインダーの電気化学的性質により、電極-電解質界面における特性を改善し、

18 充放電反応を促進すること

- 1 S. Komaba のグループは、ポリアクリル酸 (PAA) を Si/Graphite コンポジット
- 2 負極のバインダーに適用することにより、電池寿命の改善に成功した[23–26]。
- 3 この成果を皮切りに、リチウム化、他の高分子バインダーとの Co-polymerization、
- 4 マチュレーション処理など様々な手法による PAA バインダーの高性能化が試み
- 5 られた (図 6(a)) [27,28]。また、JAIST 松見研も、アリルイミダゾリウム型イオ
- 6 ン液体構造と高分子材料を組み合わせた負極バインダーを開発し、グラファイト
- 7 負極の性能向上を達成した (図 6(b)) [29]。この性能向上は、PVBC の電気化
- 8 学的特性が要因となり、電極と電解質の界面における抵抗成分が顕著に改善さ
- 9 れたためと報告されている。PVBC によってグラファイト負極ハーフセルは 500
- 10 サイクルに渡って、 200 mAhg^{-1} の高い放電容量を維持した。このほか、多種多
- 11 様な材料がバインダー材料として研究され、LIB の性能向上に貢献してきた。

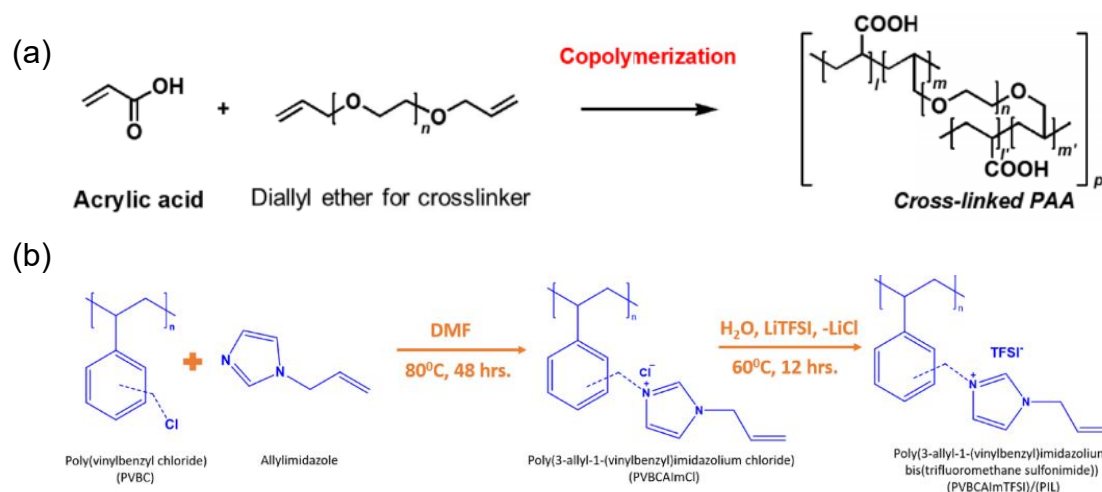


図 6(a) PAA を基にした新材料の調製過程、(b) PVBC とイオン液体から得られる新バインダー材料

1 1.3.4 電解質

2 電解質は、正極と負極の間で Li^+ の移動を橋渡しする役割を担う。現行の LIB
3 においては、有機溶媒であるエチレンカーボネート (EC)、ジエチルカーボネー
4 ト (DEC)、プロピレンカーボネート (PC) 等に Li 塩を溶解させた有機系液体
5 電解質が使用されている。有機溶媒は発火しやすく、揮発性が高いため電池の爆
6 発を引き起こしてしまう。加えて、液系電解質はイオン伝導度が $10^{-3}\sim 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$
7 ¹、イオン輸率 t_{Li^+} が 0.2~0.3 程度であり、改善の余地が大いに残されている。この
8 問題に対して、固体電解質、半固体電解質などの様々な新材料が提唱されている。
9 固体電解質は、酸化物系もしくは硫化物系の材料を使用したもので、液系電解質
10 と比較して高い安全性と Li^+ 輸率を有する上に 5.0 V 以上の高電圧動作が期待さ
11 れる。しかしながら、固体であるが故に、低いイオン伝導度や電極-電解質界面
12 における深刻な抵抗成分が課題となっている。この課題に対して、N. Kayama の
13 研究グループは、 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ を調製し電解質に適用することで、従来の固体電
14 解質とは一線を画すイオン伝導度 ($10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$) を達成した (図 7(a)) [30]。酸
15 化物系電解質では、Polyethylene oxide と $\text{Li}_{0.33}\text{La}_{0.557}\text{TiO}_3$ を組み合わせた材料が
16 T. -Q. Yang らにより報告され、 10^{-4} 程度のイオン伝導度を示し、 LiFePO_4 正極
17 の容量増大と寿命延長に寄与することが確認された (図 7(b)) [31]。一方、半固
18 体電解質はゲル電解質とも呼称され、イオン液体や高分子材料を混合して得ら

- 1 れる粘性の高い電解質である。半固体電解質では、全固体電解質に見られる深刻
- 2 な界面抵抗は発生しにくい一方で、 Li^+ の選択的な輸送に課題を抱えている。J.
- 3 Chai らは、Poly(methylethyl α -cyanoacrylate)と Polytetrafluoroethylene を組み
- 4 合わせることで、優れたイオン輸率と伝導度 ($t_{\text{Li}^+} = 0.63$ 、 $1.24 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) を
- 5 実現した[32]。J. Jie のグループは、PVDF と Hexafluoropropylene (HFP) を共
- 6 重合させた PVDF-HEP をベースに高分子ゲル電解質を作製した(図 7(c)) [33]。
- 7 PVDF-HEP は 5.2 V の高い電位においても正常に動作し、優れたイオン伝導度
- 8 と輸率を示した。以上のように、高分子材料、酸化物・硫化物系材料を中心に様々

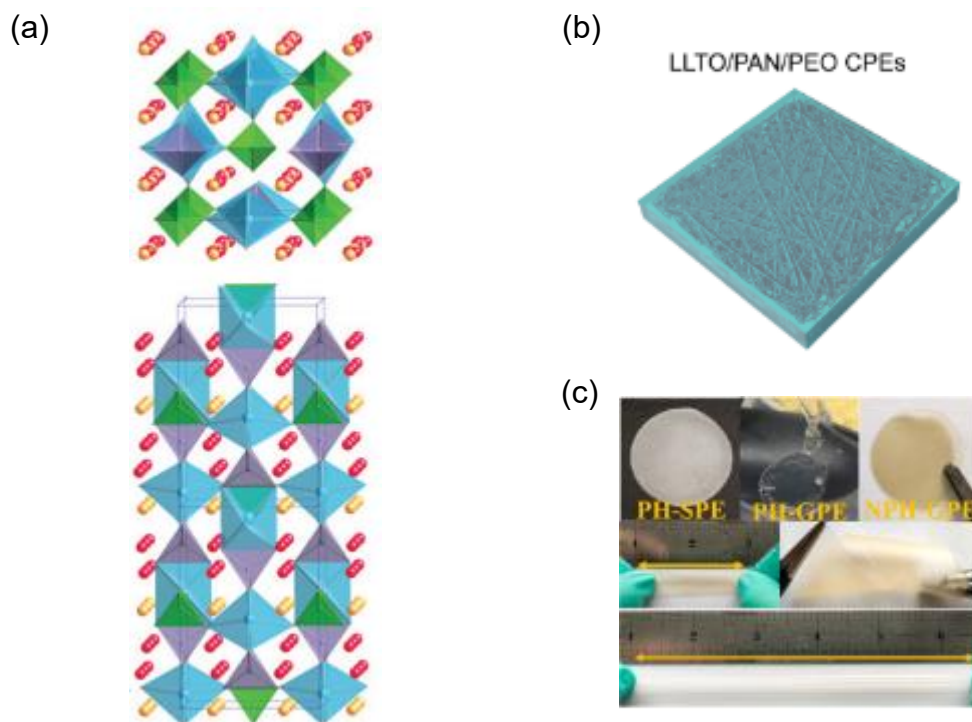


図 7(a) $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ の構造とイオン拡散経路、(b) LLTO と高分子材料を組み合わせた固体電解質、(c) PVDF-HEP のベースとなるポリマー薄膜

- 9 なアプローチによって電解質の改善を通じた電池の安全性改善・エネルギー密

1 度増大が試みられている。

2 1.4 本研究の着眼点と目的

3 本研究では、前項で挙げた諸材料のうち、負極活物質と負極バインダーについ
4 て取り扱った。負極活物質における研究では、M.M. Thackeray らによって、閃
5 亜鉛鋳型の構造を有するインジウムアンチモン (InSb) や Li_2CuSn において、
6 Li との充放電反応による体積膨張が約 1.5% であることが報告された[34,35]。こ
7 の成果に基づいて、高い電池容量と長期に渡る電池寿命を兼ね備える材料を目
8 指して、同じ閃亜鉛鋳型の構造を有する β -シリコンカーバイド (β -SiC) を適
9 用した。従来、SiC は Li^+ と不活性であるため、負極活物質として不適當とされ
10 てきた。そこで、当グループはこの SiC と不純物元素ドーピングを施した炭素材料
11 をコンポジットさせた新材料 (N-doped C/SiC) を調製し、 Li^+ との反応性を担保
12 することに成功した。この N-doped C/SiC 負極ハーフセルは、400 サイクルに
13 渡って 1000 mAhg^{-1} の放電容量を維持する優れた安定性を示した[36]。SiC は Si
14 系材料であるにも関わらず、高い構造的安定性を有していることが示唆されて
15 いる。さらに、この成果を経て、マイクロサイズの Si 粒子 (Micro-Si) を炭素材
16 料と、アセチレンブラックを導入した Acetylene Black Glass (ABG) によって
17 二重被覆した Micro-Si@C@ABG を調製した。マイクロサイズの Si は、先行研
18 究において多く用いられてきたナノサイズの Si と比較してコストが低く、量産

1 性に優れる一方で、電池としての容量が小さくなる傾向がある。これに対して、
2 本試料では電子伝導性に優れる炭素層によって Si 特有の乏しい電子伝導性を改
3 善することが期待される。加えて、ABG 層に含まれるシリコンオキシカーバイ
4 ド (SiC_xO_y) が非常に強固な構造安定性を有しているため、Si の体積膨張によ
5 る悪影響を抑制することが期待される。Micro-Si@C@ABG を適用した負極ハー
6 フセルは、 2000 mAg^{-1} の高速充放電条件下において、 700 mAhg^{-1} の放電容量を
7 示した[37]。動的電気化学インピーダンス測定 (DEIS) の結果から、負極中の Li^+
8 拡散係数が顕著に改善していることが確認され、これにより高速での充放電特
9 性が改善されたと考えられる。

10 負極バインダーについての研究では、リン酸系ポリマーであるポリビニルホ
11 スホン酸 (PVPA) を SiO/Graphite コンポジット負極のバインダーに使用し、そ
12 の性能評価を行った。PVPA は、これまでに燃料電池等の添加剤として研究され
13 た例が報告されている[38]。PVPA を使用した系 (SiO/G-PVPA) は、200 サイク
14 ルに渡って 600 mAhg^{-1} の放電容量を維持した。充放電後に行った電子顕微鏡観
15 察からは、PVPA を用いた試料電極の一体性が保たれ、SiO の体積膨張に起因す
16 る電氣的孤立を抑制していることが確認された。PVPA が有する機械的強度によ
17 って、活物質層と集電体が強力に接着されたためと推察される。更に、PVPA の
18 電気化学的特性により電極表面の固体電解質界面 (SEI) が他の試料電極と異な

- 1 る成分が主体となって構成されることで、電池性能の向上に繋がったことが X
- 2 線光電子分光測定の結果より示唆されている。
- 3 本論文では、以上の成果について詳細に報告する。
- 4

1 第2章 β -シリコンカーバイドを活用した新 2 規 LIB 負極活物質の開発

3 2.1 N-doped C/SiC 試料に関する研究概要

4 Si、SiO をはじめとする Si 系材料は高い理論容量 ($2000\text{-}3600\text{ mAhg}^{-1}$) を有
5 する一方で、充放電反応によって体積が大きく変化するため、電池としての寿命
6 が極端に短いという課題を抱えている。これに対して、充放電による体積変化が
7 非常に小さいことが報告されている閃亜鉛鉱型と同じ結晶構造を有する Si 系材
8 料、 β -SiC に注目した我々は、この β -SiC と不純物元素ドーピングを施した炭素材料
9 をコンポジットさせることで新材料 N-doped C/SiC を創製した (図 8(a)-(b))。

10 N-doped C/SiC 負極ハーフセルは、400 サイクルに渡って 1000 mAhg^{-1} の高い
11 放電容量を維持する優れた特性を示した (図 8(c))。この電池性能は、N-doped
12 C/SiC 試料中の β -SiC の構造的安定性が寄与していると考えられる。加えて、不
13 純物元素をドーピングした炭素材料によって、試料中の電子伝導性・イオン拡散能が
14 大きく改善していることが確認された。本試料は、電池が実際に稼働する条件で
15 あるフルセルを用いた性能評価においても優れた性能を示し、高い実用性を有
16 している。

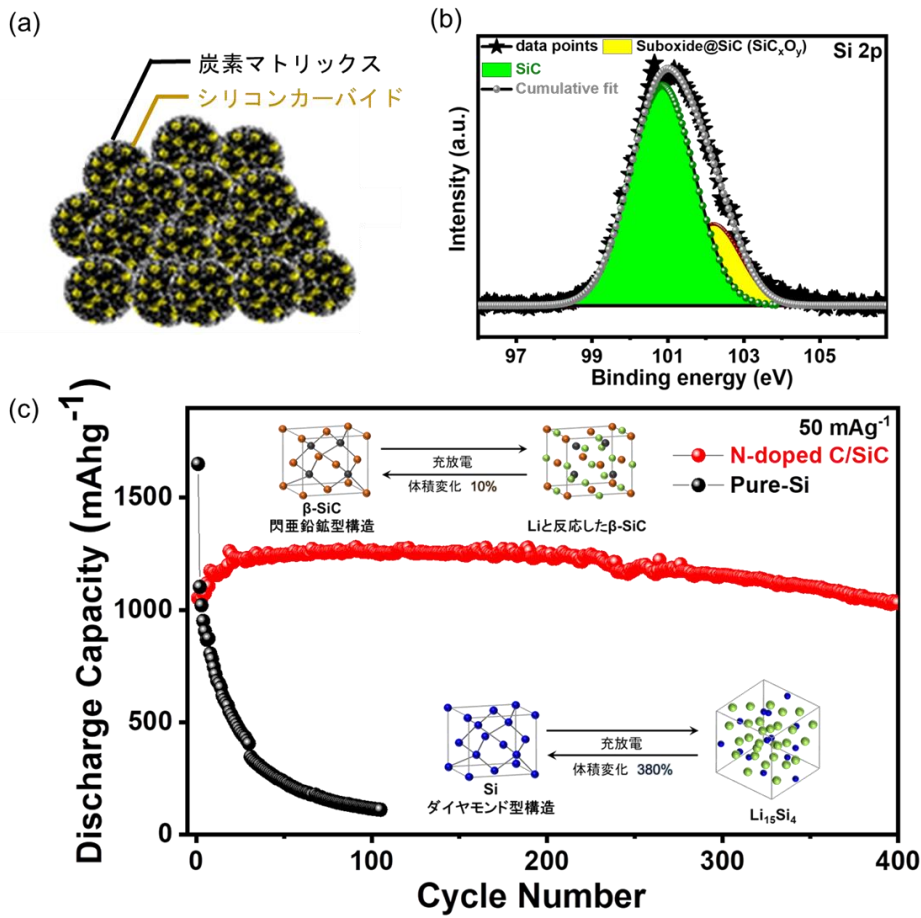


図 8(a) N-doped C/SiC の試料模式図 (b) N-doped C/SiC に対する X 線光電子分光測定 (c) N-doped C/SiC 負極ハーフセルによる充放電試験

1

2

- 1 2.2 N-doped C/SiC 活物質試料の調製および評価方法
- 2 2.2.1 N-doped C/SiC 試料粉末の調製
- 3 本試料の調製は、下記の試薬を用いて実施した。
- 4 3-アミノプロピルトリエトキシシラン ($C_9H_{23}NO_3Si$)
- 5 純度 98.0% 東京化成工業(株)
- 6 0.1M L-アスコルビン酸ナトリウム ($C_6H_7NaO_6$)
- 7 純度 99.0% SIGMA-ALDRICH(株)
- 8 3-ヒドロキシチラミンヒドロクロライド ($C_8H_{11}NO_2 \cdot HCl$ 、ドーパミン)
- 9 純度 98.0% 東京化成工業(株)
- 10 Tris-8.5pH HCl 緩衝液 ニッポン・ジーン(株)
- 11 メラミン ($C_3H_6N_6$) 純度 99.0% SIGMA-ALDRICH(株)
- 12 メタノール (CH_3OH) 純度 99.8% 東京化成工業(株)
- 13 蒸留水
- 14 本試料の調製に用いた装置、器具は以下の通りである。
- 15 分析天秤 GH-120 (株)エー・アンド・デイ
- 16 スリムスターラー KSI-8 アズワン(株)
- 17 磁気攪拌子 8PCS アズワン(株)
- 18 パワータイプスターラー HE-20G (株)小池精密機器製作所

- | | | |
|----|---|--------------------|
| 1 | オイルバス EO-200RD | アズワン(株) |
| 2 | 角形真空乾燥器 ADP200 | ヤマト科学(株) |
| 3 | 超小型簡易雰囲気電気炉 FT-100W | フルテック(株) |
| 4 | 超音波洗浄機 US-4 | (株)エスエヌティ |
| 5 | 真空オイルポンプ RV8 | EDWARDS(株) |
| 6 | 管状電気炉 TMF-300N | アズワン(株) |
| 7 | 遠心分離機 Avanti HP-26XP | BECKMAN COULTER(株) |
| 8 | ・メタノール 10 ml と蒸留水 10 ml を混合させ、メタノール水溶液を調製した。 | |
| 9 | ・これに 3-アミノプロピルトリエトキシシラン 20 ml と 0.1M アスコルビン酸 | |
| 10 | ナトリウム 20 ml を加え、3 時間攪拌し 30 分間超音波処理を行った。 | |
| 11 | ・3-アミノプロピルトリエトキシシランとアスコルビン酸ナトリウムを混合す | |
| 12 | ることで、表面積が大きく多孔質なナノシリコンが形成されることが報告さ | |
| 13 | れている。この特性により、後述する試料表面への炭素被覆が進行しやすくな | |
| 14 | ることが期待される[39,40]。 | |
| 15 | ・次に、pH8.5 緩衝液とドーパミン 2.0 g を加え、室温で 48 時間の攪拌処理を | |
| 16 | 行った。その後、窒素源としてメラミン 2.0 g を加えて 10 時間、攪拌した。 | |
| 17 | ・ドーパミンは、pH8.5 において高分子化し、更に Si をはじめとする金属材料 | |
| 18 | の表面に対して容易に被覆が行われることが報告されている[41,42]。pH8.5 の | |

- 1 環境において、高分子化が進行しやすくなるため、緩衝液を加えた。
- 2 ・攪拌後、遠心分離機を用いて試料を液相と固相に分離した。3 回分離を行い、
- 3 そのうち 2 回はメタノールを、最後の 1 回は蒸留水を溶媒として用いた。
- 4 ・回収した試料を室温、真空下において一晩乾燥させた。
- 5 ・乾燥させた試料を窒素雰囲気下において、管状電気炉を用いて熱処理を行っ
- 6 た。この試料焼結によって、被覆されたポリドーパミンが炭素へと変化する。
- 7 その後、試料を回収し、乳鉢を用いて粉碎した。
- 8 遠心分離の条件を以下に示す。
- 9 回転速度 : 14000 rpm
- 10 処理時間 : 30 min × 3
- 11 管状電気炉による熱処理条件を以下に示す。
- 12 加熱時雰囲気 : 窒素
- 13 昇温速度 : 10 °C / min
- 14 熱処理温度 : 1050 °C
- 15 処理時間 : 4 hours
- 16 **2.2.2 ボールミル法による N-doped C/SiC 塗布電極の作成**
- 17 使用した装置及び試料は以下の通りである。
- 18 電子天秤 MSA125P-000-DU ザルトリウス・ジャパン(株)

- | | | |
|----|---|---------------------------|
| 1 | ロールプレス機 | (株)AOKI Energy Consulting |
| 2 | 電極打ち抜き機 MSK-T-06 | (株)MTI Japan |
| 3 | 遊星型ボールミル装置 PL-7 | (株)フリッチュ |
| 4 | ジルコニア製粉碎容器 容積 45 ml | (株)フリッチュ |
| 5 | ジルコニアビーズ φ3 mm | (株)宝泉 |
| 6 | 角形真空乾燥器 ADP200 | ヤマト科学(株) |
| 7 | アセチレンブラック | デンカ(株) |
| 8 | ポリアクリル酸 | (株)SIGMA-ALDRICH |
| 9 | カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na) | 分子量 250000 |
| 10 | | (株)SIGMA-ALDRICH |
| 11 | 銅箔 | (株)ニラコ |
| 12 | ドクタープレート YD-3 | (株)ヨシミツ精機 |
| 13 | 調製から塗布までの手順 | |
| 14 | ・ N-doped C/SiC : 導電助剤 : ポリアクリル酸 : CMC を重量比 70 : 15 : 7.5 : 7.5 | |
| 15 | となるように電子天秤で秤量し、これと純水 0.5 ml を、ジルコニア製粉碎容器 | |
| 16 | にジルコニアビーズと共に封入した。 | |
| 17 | ・ 作製したスラリーを、銅箔上に滴下後、ドクタープレートを用いて塗布し、 | |
| 18 | 80°C、真空下において一晩乾燥させた。 | |

- 1 ・乾燥後、ロールプレス装置により 80 °C で 3 回のプレス処理を行った。
- 2 スラリー作製条件
- 3 回転速度 : 500 rpm
- 4 回転時間 : 1 hour
- 5
- 6 2.2.3 N-doped C/SiC 粉末に対するラマン分光測定
- 7 ラマン分光測定には以下の装置を使用した。
- 8 ラマン散乱分析装置 HORIBA-JY T64000 (株)堀場製作所
- 9 ・本測定は、N-doped C/SiC 試料の表面に形成された炭素層の観察・分析を目的
- 10 として行った。
- 11 測定条件は以下の通りである。
- 12 励起波長 : 632.5 nm
- 13 2.2.4 N-doped C/SiC 粉末および試料電極に対する X 線光電子分光 (XPS)
- 14 XPS 測定には以下の装置を使用した。
- 15 X 線光電子分光装置 S-Probe™ 2803 (株)FISONS INSTRUMENTS
- 16 ・N-doped C/SiC 試料および電極表面における化学結合状態の観察を目的とし
- 17 て行った。
- 18 ・試料粉末に対する測定では、粉末をカーボンテープ状に分散させ、測定を行う

- 1 ことで、試料成分や構造解析を行った。
- 2 ・試料電極に対する測定では、充放電試験後の試料コインセルを解体し、電極を
- 3 洗浄することで充放電前後における表面状態の変遷を比較した。
- 4 ・得られたピークに対してデータ分析ソフトウェア Origin を用いてピークフィ
- 5 ットを行った。
- 6 測定条件は以下の通りである。
- 7 特性線 : Al-K α 線 (1486.6 eV)
- 8 2.2.5 X 線粉末回折 (XRD) を使用した N-doped C/SiC の構造解析
- 9 XRD 測定では以下の装置を使用した。
- 10 全自動水平型多目的 X 線回折装置 SmartLab (株)リガク
- 11 分析条件は以下の通りである。
- 12 特性源 : Cu-K α 線
- 13 管電圧 : 40.0 kV
- 14 管電流 : 30.0 mA
- 15 走査速度 : 2 deg. (2 θ)/ min
- 16 測定範囲 : 20 – 80 deg. (2 θ)
- 17 ・回折板上に試料粉末を載せ、スライドガラスを用いて上からおさえつけて平ら
- 18 にした。

- 1 ・測定終了後、統合粉末 X 線解析ソフトウェア (PDXL2) を使用して、得られ
- 2 た測定データに対するピーク帰属を行った。
- 3 2.2.6 示差熱-熱重量分析 (TG-DTA) を用いた試料成分比の分析
- 4 TGA による重量分析には以下の装置を使用した。
- 5 示差熱熱重量同時測定装置 STA-7200 (株)日立製作所
- 6 ・ N-doped C/SiC 試料中に含まれる炭素量を分析するために実施した。
- 7 ・試料中の非晶質な炭素は Li^+ と反応せず容量を担わないため、活物質量を明ら
- 8 かにすることで、正確な電池性能の評価が可能となる。
- 9 分析条件は以下の通りである。
- 10 昇温速度 : $5\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$
- 11 上限温度 : $1000\text{ }^\circ\text{C}$
- 12 測定雰囲気ガス : 空気
- 13 測定雰囲気ガス流量 : 200 ml min^{-1}
- 14
- 15 2.2.7 透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造の観察
- 16 TEM 観察では以下の装置を使用した。
- 17 透過型電子顕微鏡 HF-2000 (株)日立製作所
- 18 ・ N-doped C/SiC の微細構造の観察を目的として行った。

1 した。なお、フルセルの構築においては対極にコバルト酸リチウム (LiCoO_2)
2 を用いた。

3 ・ フルセル構築では、それに先駆けて正極・負極をそれぞれハーフセル環境に
4 おいて、数回の充放電を行い、その後それらのハーフセルを解体した。解体
5 したセルの中から電極を取り出し、新しくセルを構築することで、試験用の
6 フルセルとした。ハーフセル、フルセル構築に使用した試薬、試料等を以下
7 に示す。

8 試験極 : N-doped C/SiC 試料電極

9 対極 : 金属 Li、 LiCoO_2

10 セパレータ : Celgard#2500

11 電解液 : 1.0 M LiPF_6 EC : DEC=1 : 1

12

13 2.2.9 サイクリックボルタンメトリー測定による充放電反応の解析

14 本評価には以下の装置を使用した。

15 充放電試験装置 BCS-805 (株)Bio-Logic Sciences Instruments

16 測定電位幅 : 0.010–1.200 V vs. Li^+/Li

17 温度 : 25 °C (298 K)

18 掃引速度 : 0.1 mV s^{-1}

1 ・サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を用いて、充放電反応の解析を行
2 った。

3 2.2.10 評価用コインセルを用いた電池寿命および高速充放電性能の評価

4 本評価には以下の装置を使用した。

5 充放電試験装置 BCS-805 (株)Bio-Logic Sciences Instruments

6 充放電試験装置 ABE-1024-5V (株)エレクトロフィールド

7 ・長期サイクル試験により電池としての寿命を測定し、レート試験により電池と
8 しての出力特性を明らかにした。本評価は下記の条件で実施した。

9 長期サイクル試験

10 測定電位幅 : 0.010–1.200 V vs. Li⁺/Li

11 電流密度 : 50、500、1000 mA_g⁻¹

12 温度 : 25 °C (298 K)

13 レート試験

14 測定電位幅 : 0.010–1.200 V vs. Li⁺/Li

15 電流密度 : 50 - 2000 mA_g⁻¹

16 温度 : 25 °C (298 K)

17

18 2.2.11 電気化学インピーダンス測定 (EIS) を用いた抵抗成分・リチウムイオン

- 1 拡散係数の分析
- 2 本評価には以下の装置を使用した。
- 3 充放電試験装置 BCS-805 (株)Bio-Logic Sciences Instruments
- 4 充放電試験装置 VMP-300 (株)Bio-Logic Sciences Instruments
- 5 ・作製した試料電極における抵抗成分を分析し、性能改善の要因を明らかにする
- 6 ために実施された。
- 7 ・充放電試験の前後において、本測定を行い、得られたデータに対してソフトウ
- 8 ェア Z-Sim を用いてフィッティングし、各抵抗成分を導出した。本測定は下記
- 9 の条件で実施した。
- 10 周波数域 : 0.1 Hz–10 kHz
- 11 温度 : 25 °C (298 K)
- 12 加えて、以下の式から得られたインピーダンスを活用し、Li⁺の拡散係数を以下
- 13 の計算式を基に導出した。
- 14 $Z' = (R_L + R_D) + \sigma\omega^{1/2}$
- 15 $D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2}$
- 16 Z'...インピーダンス (実軸、Ω) D_{Li⁺}...リチウムイオン拡散係数 (cm² s⁻¹)
- 17 R_L...電荷移動抵抗 (Ω) R_D...溶媒和抵抗 (Ω)
- 18 R...気体定数 (8.3145 J K⁻¹ mol⁻¹) T...温度 (K)

1 A...電極表面の面積 (cm^2) n...反応する電子の個数 ($n=1$)

2 F...ファラデー定数 (96485 C mol^{-1}) C...電解質濃度 (1.0 M)

3 σ ...ワームブルグインピーダンス (Ω)

4

5 2.3 N-doped C/SiC 試料および試料セルの評価と考察

6 2.3.1 ラマン分光測定による N-doped C/SiC 試料粉末の表面分析

7 N-doped C/SiC 試料の表面に形成されている炭素層に対してラマン分光測定
8 による結晶性の評価を行った。比較として、純粋な Si 粒子 (Pure-Si、粒径 = 30
9 nm) の測定も併せて行った。それらの結果を図 9(a)-(b) に示す。1354 cm^{-1} と 1587
10 cm^{-1} の領域にピークが確認された一方で、Pure-Si に見られた 520 cm^{-1} におけ
11 るピークは観測されなかった。これは、炭素層によって Si が完全に被覆されて
12 いることを示唆している。確認された 2 つのピークは、それぞれ D バンド、G
13 バンドと呼称される。D バンドは不純物元素のドーピングなどによって発生す
14 る構造の乱れに由来するため[43–45]、N-doped C/SiC に含まれる炭素材料には、
15 企図した窒素ドーピングが行われていることが推察される。加えて、D バンドと G
16 バンドの比率から、N-doped C/SiC 試料中の炭素材料は、空孔を多く備えている
17 うえに、結晶性が乏しいことが推察される。これにより、N-doped C/SiC 試料の
18 電子伝導性が改善され、電池性能の向上に繋がることが期待される。

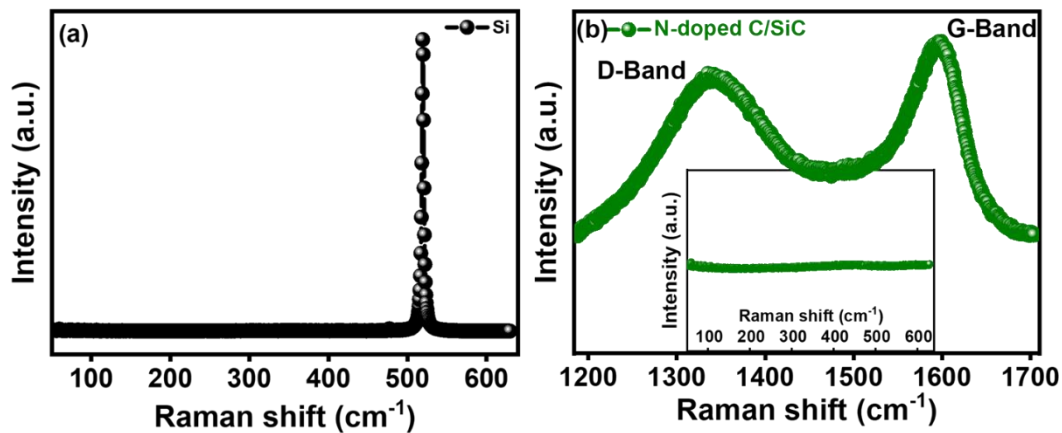


図9 ラマン分光測定による試料表面の分析 (a) Pure-Si 試料、(b) N-doped C/Si 試料

- 1
- 2 2.3.2 X線光電子分光 (XPS) 測定を用いた N-doped C/SiC 試料の分析
- 3 XPS 測定は、N-doped C/SiC 試料における化学結合状態の詳細な観察のため
- 4 に実施された。得られた結果を図 10 に示す。加えて、それぞれのピークに対し
- 5 て詳細な分析と行った結果を図 11(a)-(c)に示す。Si に関係するピークである 99
- 6 – 104 eV においては、SiC とシリコンオキシカーバイド (SiC_xO_y) が観察され
- 7 た。 SiC_xO_y は、試料焼結の過程において一部の SiC が酸化したために生じたと
- 8 推察される。一方、284.6 eV のピークはグラファイトなどの炭素材料 (C-C) に
- 9 由来するもので、試料表面に形成された炭素層に起因すると考えられる。加えて、
- 10 不純物元素としてドーパした窒素に由来するピークが 395 – 402 eV の領域に確
- 11 認された。N 1s のピークは置換された窒素の位置によって変化し、N-doped
- 12 C/SiC 試料中では 3 種類に帰属される。397.8 eV、398.9 eV、400.3 eV の 3 つ

1 のピークは、それぞれピリジンライク (N1)、ピロールライク (N2)、グラファ
2 イトライク (N3) にそれぞれ相当すると考えられる[46–48]。窒素ドーピングは、材
3 料の電子伝導性を向上させるため、様々な材料に対して用いられており、本試料
4 においても同様の効果が期待される。グラファイトライクの窒素ドーピングは、追加
5 の自由電子が生じるため、材料が n 型半導体の特性を帯び、電子伝導性が改善
6 される[49]。他方、ピリジンライク、ピロールライクの窒素ドーピングは材料に新た
7 なアクセプター準位を形成させることで電子を受け入れやすくなり、試料表面
8 において進行する電気二重層に由来する容量を増大させることが報告されてい
9 る。この電気二重層に由来する充放電反応は高速で進行するため、試料電池の更
10 なる高性能化に繋がることが期待される[50]。さらに、ピロールライク、ピリジ
11 ンライクの窒素ドーピングはグラファイトの構造中に欠陥を形成することで、材料
12 の表面積を増大させることも報告されている。

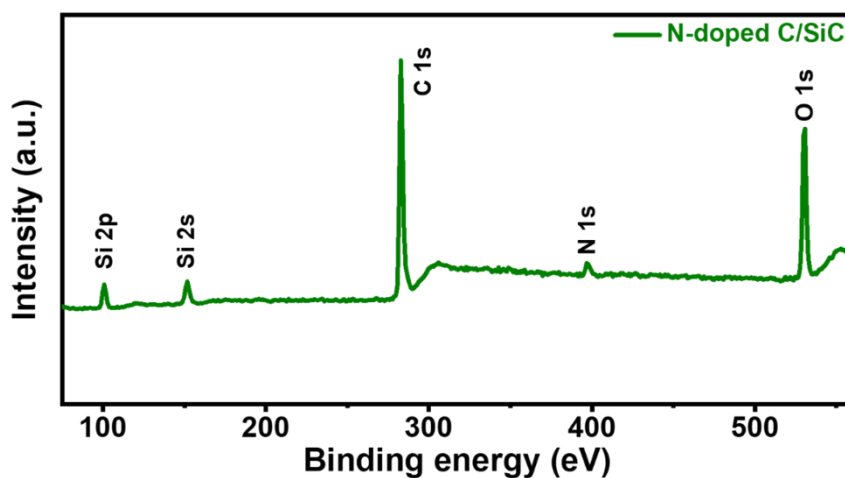


図 10 X 線光電子分光測定による N-doped C/SiC 試料の分析

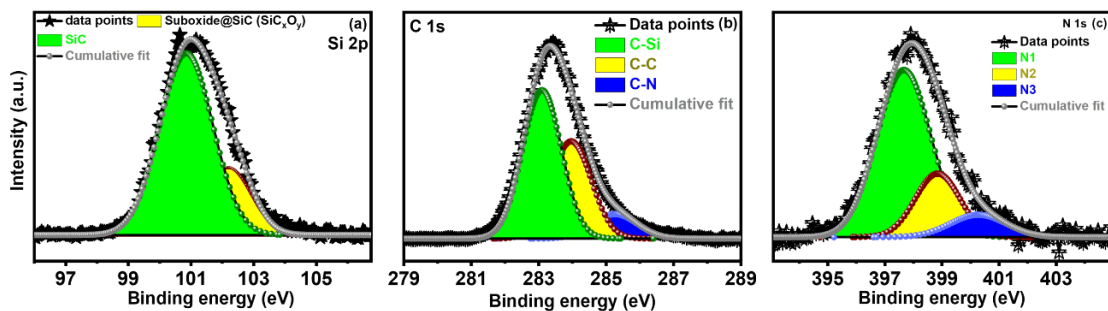


図 11 X 線光電子分光測定から得られた N-doped C/SiC 試料の各ピークの
 詳細な分析 (a) Si 2p (b) C 1s(c) N 1s

2.3.3 線粉末回折による試料の観察と粒子径の推定

図 12 に N-doped C/SiC に対する X 線粉末回折の結果を示す (図 12)。それぞ
 れ C (002)、SiC (111) と SiC (200) に由来するピークが確認された。加えて、
 Scherrer の式に基づいて結晶子サイズ S の導出を行った[51,52]。導出に用いた
 式は以下に示す。

$$S = (K\lambda) / (FWHM \times \cos\theta)$$

シュラハー定数 $K = 0.89$

$\lambda = 0.15406 \text{ nm}$

なお半値幅 (full width at half maximum : FWHM) は SiC(111)および(200)の値を
 使用した。その結果、N-doped C/SiC 中の β -SiC 粒子の結晶子サイズは約 1.7-
 2.3 nm であると確認された。この結晶子サイズは、後述する透過型電子顕微鏡
 像から得られた結果と一致する。さらに、グラファイトに由来するピークが極め
 てブロードに近いことから、N-doped C/SiC 試料に含まれる炭素層は非晶質で
 あり、 Li^+ と反応せず容量を担わないことが示唆されている。

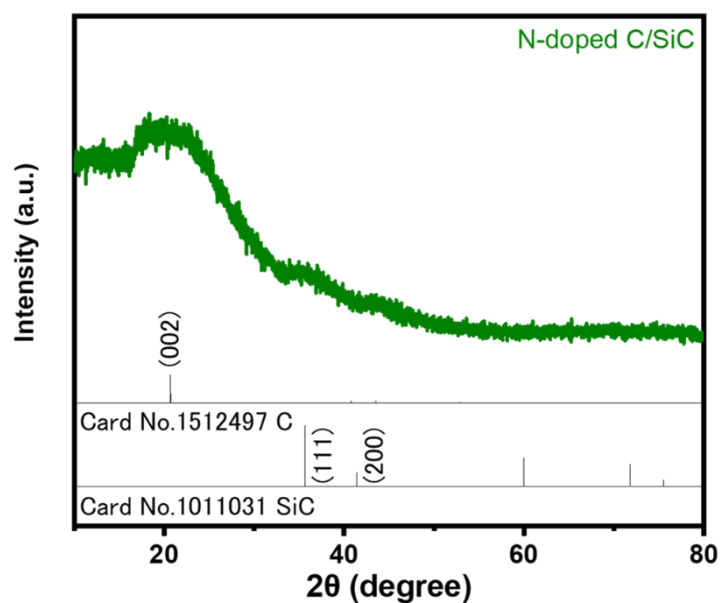


図 12 N-doped C/SiC 試料の XRD 測定スペクトル

- 1
- 2 2.3.4 示差熱-熱重量分析 (TG-DTA) を用いた試料成分比の分析
- 3 示差熱-熱重量分析 (TG-DTA) を活用して、N-doped C/SiC 試料に含まれる炭
- 4 素材料の割合とその重量変化の原因について評価を行った (図 13)。600°C から
- 5 試料重量に変化が見られ、57 %まで減少した。示差熱分析 (DTA) 曲線の挙動
- 6 から、発熱反応が進行していることが示唆されている。故に減少した重量分は、
- 7 試料表面に被覆した炭素層の燃焼に起因するものと推測される。このこ
- 8 とから N-doped C/SiC 試料中は炭素材料 43%と SiC 系材料 57%から構成され
- 9 ていると考えられる。なお、N-doped C/SiC における電池容量・電流密度等の導
- 10 出は、この 57 %を基準として行った。

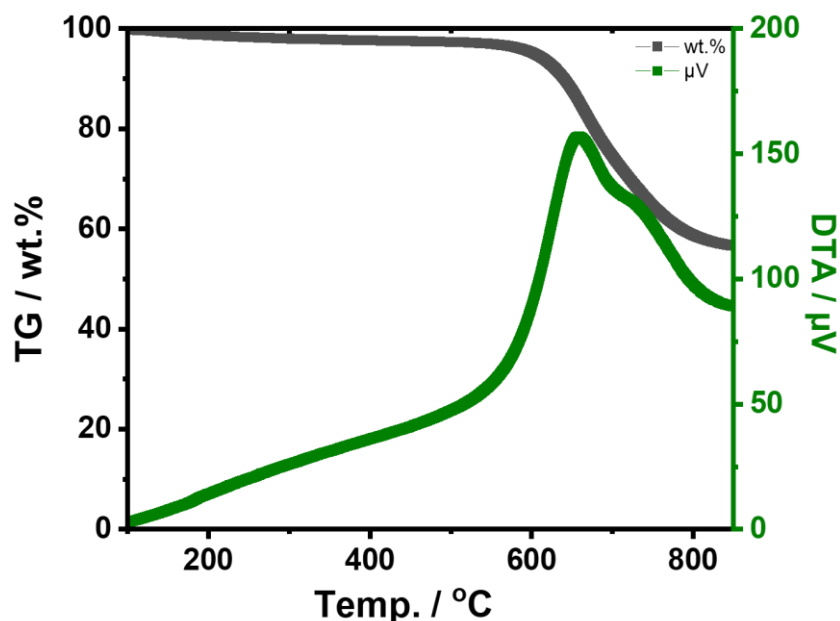


図 13 TG-DTA 測定による N-doped C/SiC 試料の成分比評価

- 1 2.3.5 透過型電子顕微鏡 (TEM) による微細構造の観察
- 2 透過型電子顕微鏡から得られた観察像を図 14 に示す。TEM を用いた観察に
- 3 より炭素マトリックス中にナノサイズ (~5 nm) の β -SiC が分散していることが
- 4 確認された。さらに、観察像に対するフーリエ変換と制限視野電子回折により、
- 5 SiC (111) 面に由来する格子間隔 0.25 nm が観測された (図 15(a)-(h))。したが
- 6 って N-doped C/SiC 試料は、不純物元素がドーピングされた炭素材料中に β -SiC が
- 7 分散した構造を有していることが示唆されている。この N-doped C/SiC 試料の
- 8 構造により、電池性能に関して以下の効果が期待される。
- 9 1) 伝導性の高い炭素層を介して SiC の充放電反応が促進される。
- 10 純粋な SiC は電子伝導性に乏しい上に、 Li^+ とほとんど反応せず、電池としての

1 容量を示さない。しかしながら、炭素などの高い伝導性を有する材料によって表
2 面を被覆することで、 Li^+ との反応を促進し、電池材料としての最適化を図るこ
3 とが可能であると複数の研究グループが報告している[53,54]。

4 2) 炭素被覆と高い構造的安定性を有する SiC が、充放電反応の進行に伴って生
5 じる活物質の体積変化による性能劣化を抑制する。

6 活物質の体積変化は、活物質層のクラック形成や集電体からの孤立などを引き
7 起こし、電池性能に悪影響を及ぼす。これに対して、閃亜鉛鋅型の材料は体積変
8 化が小さく、それに加えて N-doped C/ SiC 試料では炭素材料による被覆を実施
9 しているため、更に試料の安定性が向上することが期待される。これらの特性が
10 体積変化による悪影響を抑制し、電池寿命の改善に繋がる。

11 3) 炭素材料が、電解質と活物質の間において緩衝材として機能し、固体電解質
12 界面 (Solid Electrolyte Inter) の継続的な形成を防ぐ。

13 SEI は充放電反応の進行に伴い、電極表面に形成される被膜である。この被膜は
14 電解質の還元分解によって形成され、活物質と Li^+ の反応を促進する。しかしな
15 がら、上述した活物質の体積変化や副反応などにより、一度形成された SEI が
16 崩壊してしまい、これにより断続的な電解質の還元分解が活物質表面において
17 進行する。その結果、界面抵抗の増大に繋がることが報告されている[55]。N-
18 doped C/ SiC 試料では活物質である SiC と電解質の直接的な接触を防ぐことで、

1 本問題の解決が期待される。

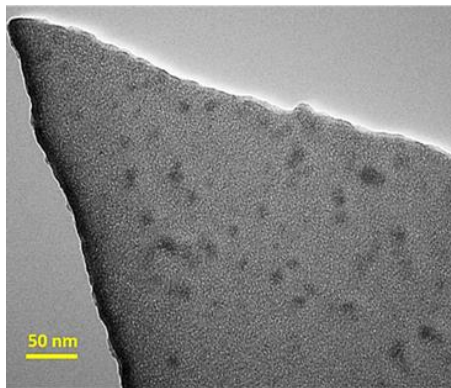


図 14 N-doped C/SiC の TEM 像

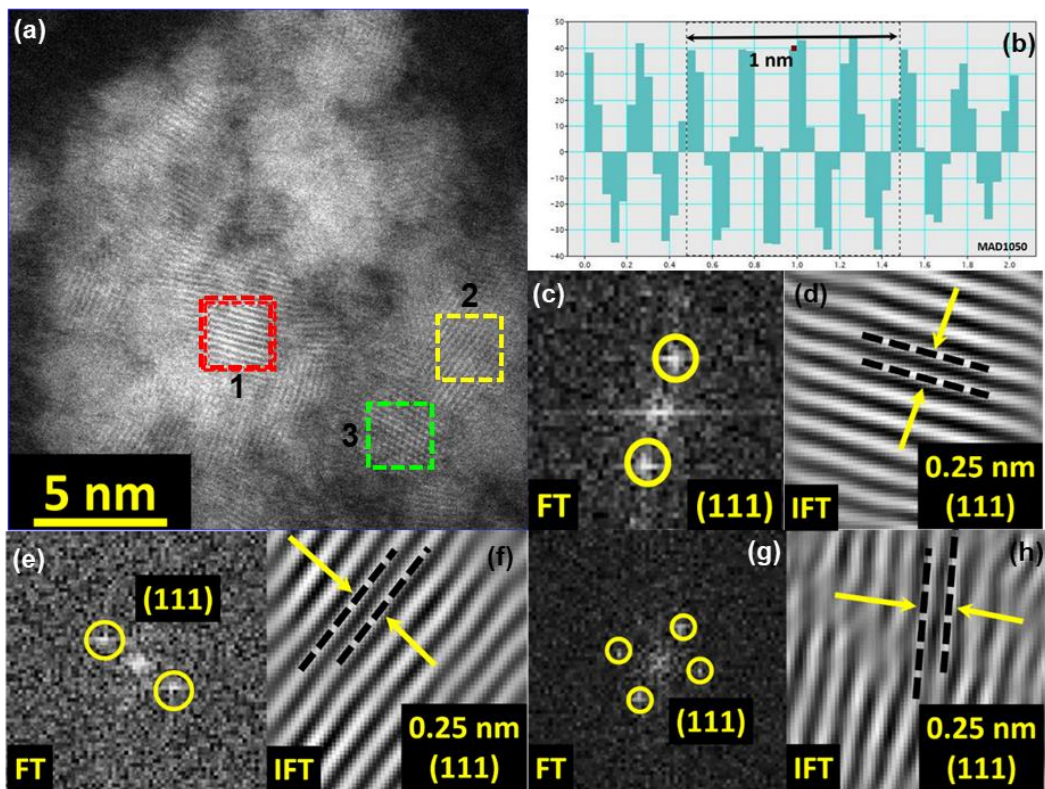


図 15 (a)N-doped C/SiC 試料の HRTEM 像、(b)結晶格子間隔の線形プロファイル、(c)-(h) (a)の 1-3 の領域におけるフーリエ変換、逆フーリエ変換処理後の観察像と格子面間隔

2 2.3.6 評価用コインセルを用いた電気化学的評価の実施

3 2.2.7 項にて説明した方法によって 2025 型コインセルを構築し、サイクリッ

1 クボルタンメトリー測定 (CV) を行った。その結果を図 16 に示す。Pure-Si 単
2 独セルでは、初回サイクルにおいて固体電解質界面の形成と電解質の還元分解
3 に起因する緩やかなブロードピークが充電側 0.5 – 1.0 V に確認された[56]。そ
4 の後、充電側 0.3 V 以下の電位に SiO₂ 相、アモルファス Li_xSi 相、Li₁₅Si₄ 相の形
5 成に伴うピークが観測された[57–59]。他方、放電側においては 0.3–0.5 V にお
6 いて Si の脱リチウム化が進行している[60]。2 サイクル目以降、非晶質の Si が
7 形成され充放電反応が進行しやすくなるため、これらのピークが強く観測され
8 る傾向にある。故に、Pure-Si 負極の 2 サイクル目以降の放電側ピークが 1 サイ
9 クル目と比較して、より顕著に確認されている (図 16(a))。これに対して、N-
10 doped C/SiC 試料セルにおいては、Si 単独負極と同様に充電側 0.5 – 1.0 V にお
11 いて SEI 形成によるブロードピークが確認された。しかしながら、Pure-Si 負極
12 に見られた Si の Li 合金化に伴うピークは確認されなかった一方で、放電側 0.25
13 – 1.0 V の範囲に脱 Li⁺化の幅広いブロードピークが観測された。このことから、
14 N-doped C/SiC 負極は、Pure-Si 負極に見られるような Li の合金化・脱合金化に
15 よる充放電反応ではなく、試料の層状構造への Li⁺の挿入脱離に伴う充放電が進
16 行していると推察される。加えて、試料表面における酸化還元反応や電気二重層
17 によるキャパシタライクな充放電反応が進行していることが推察される。この
18 反応は、合金化・脱合金化による充放電反応と比較して高速での充放電が可能で

1 あり電池の高速充放電性能を大きく向上させること、充放電による体積変化が
 2 小さく電池の寿命を延長することが期待される[61]。

3 さらに、それぞれの試料セルの充放電結果から微分容量プロット (dQ/dV) を
 4 作成し、充放電反応についての分析を行った (図 17(a)-(b))。Pure-Si 試料セル
 5 は 20 サイクル目の充放電曲線、N-doped C/SiC 試料セルは 100、200、300 サ
 6 イクル目の充放電曲線を基にプロットを作成した。この dQ/dV プロットは、電
 7 位の変化に伴って発生する容量を容易に分析することが出来る。Pure-Si 試料セ
 8 ルでは、CV 測定で見られた傾向と同様に、充電側 0.2 V 以下、および放電側 0.3
 9 -0.5 V において、放電反応の進行が観測された。これに対して、N-doped C/SiC
 10 試料セルでは、充電側の 0.11 V と 0.066 V に Si と類似する Li 化のピークが見
 11 られた。一方で、放電側のピークは 0.10 V、0.14 V に観測され、これは Si の脱
 12 リチウム化と比較すると低い電位に位置する。故に、N-doped C/SiC 試料セルで
 13 は、Si とは異なる機構に基づき放電反応が進行していることが示唆されている。

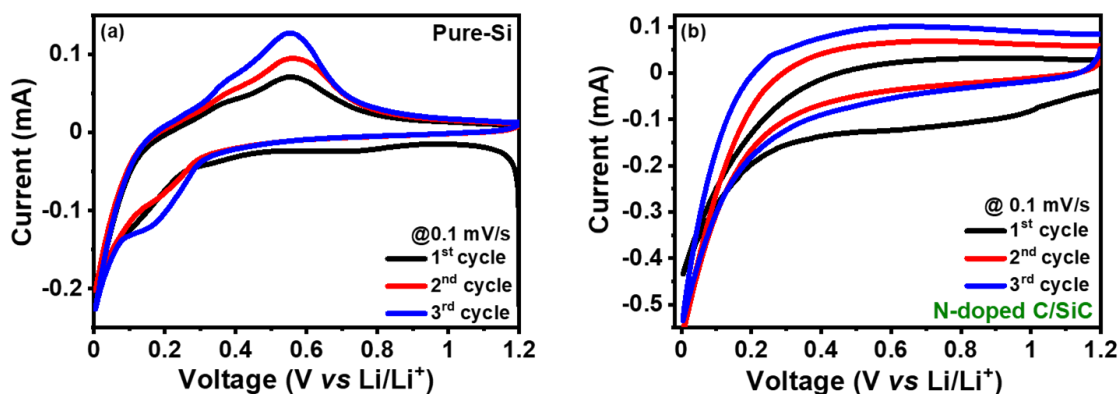


図 16 試料セルのサイクリックボルタンメトリー測定 (a)Pure-Si 試料セル、(b)N-doped C/SiC 試料セル

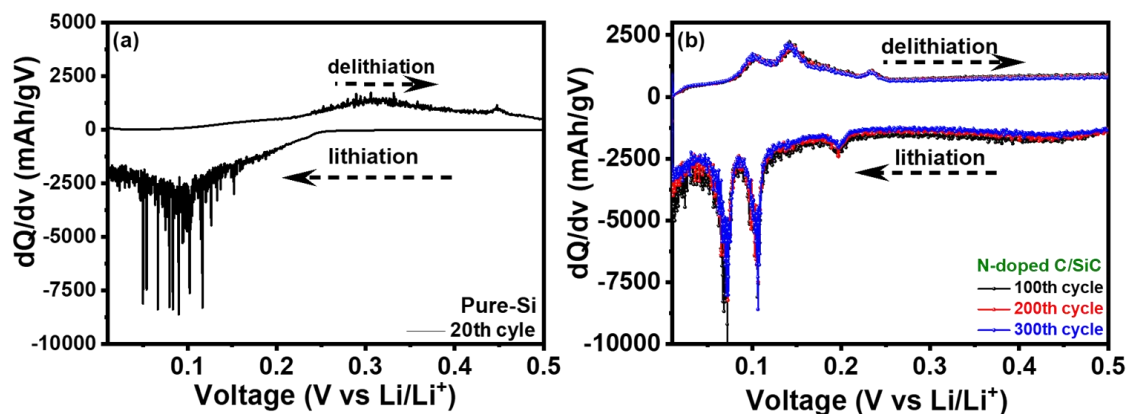


図 17 試料セルの充放電曲線から求めた微分容量プロット (a)Pure-Si 試料セル、(b)N-doped C/SiC 試料セル

- 1 2.3.7 N-doped C/SiC 試料および試料セルの評価
- 2 対極に Li 金属を用いた Si 単独負極ハーフセル (Pure-Si)、N-doped C/SiC 負
- 3 極ハーフセルを用いて長期サイクル試験およびレート試験を行い、電池性能の
- 4 評価を実施した (図 18(a)-(e))。50 mA g^{-1} の電流密度において Pure-Si 試料セル
- 5 は 1800 mA $h g^{-1}$ の初回放電容量が得られたが、その後容量が急速に減少し、100
- 6 サイクル時点では 115 mA $h g^{-1}$ の放電容量を示した。充放電反応の進行に伴って
- 7 Si の体積変化が繰り返されたことにより、電極の構造が崩壊してしまったため
- 8 と推察される [13]。一方、N-doped C/SiC 試料セルは 400 サイクルに渡り、1000
- 9 mA $h g^{-1}$ 以上の放電容量を維持する優れた電池特性を示した。より速い充放電速
- 10 度において実施した長期サイクル試験においても、N-doped C/SiC 試料セルは
- 11 優れた性能を示した (図 18(b))。図 18(a)の条件に対して 10 倍の充放電速度に
- 12 相当する 500 mA g^{-1} での条件では、500 サイクルに渡って約 750 mA $h g^{-1}$ の容量

1 を維持し、 1000 mAg^{-1} の電流密度におけるサイクル試験では、1000 回の充放電
2 を経て、約 600 mAhg^{-1} の放電容量を示した。このサイクル試験の間、平均充放
3 電効率 99% 以上を保持しており、傑出した負極特性であるといえる。続いて、
4 レート試験では $50 - 2000 \text{ mAg}^{-1}$ の異なる電流密度において電池の高速充放電
5 特性の評価を行った (図 18(c))。その結果、N-doped C/SiC 試料セルは 2000
6 mAg^{-1} の高速充放電条件下で 500 mAhg^{-1} の容量を示した。本条件では約 15 分
7 で充電が完了するため、N-doped C/SiC によって従来の EV において大きな課題
8 とされてきた充電時間の短縮に貢献することが期待される。これらの優れた電
9 池特性は、N-doped C/SiC の不純物元素ドーピングによる伝導性向上、 β -SiC と炭
10 素被覆による試料構造の安定化が寄与していると推察される。しかしながら、初
11 回充放電効率 (Initial Coulombic Efficiency : ICE) は、Pure-Si 試料セルが 37%
12 であったことに対して、N-doped C/SiC 試料セルのそれは 28% であった (図
13 18(d))。ICE は、電池の実用性を測る重要な指標である。特に、セル内に存在す
14 る Li 量が限られているフルセルにおいては、ICE が極端に低い場合瞬く間に容
15 量衰退を引き起こしてしまう。また、市販電池は出荷前にあらかじめ充放電を行
16 うエイジング処理が施されており、ICE が低い材料を用いたセルの場合、この工
17 程に長期の時間を要する [62,63]。今後、試料構造・成分比の最適化などを通じた
18 改善が必要とされる。

1 続いて対極に市販正極であるコバルト酸リチウム (LiCoO_2) を用いたフルセ
2 ルを構築し、試料セルの実動作環境における性能を評価した (図 18(e))。試料セ
3 ルは 0.9 mAh の放電容量を示し、N-doped C/SiC 負極材料はフルセルにおいて
4 可逆的に充放電することが確認された。しかしながら、ハーフセル評価の場合と
5 は異なり、徐々に容量が失われ 50 サイクル後には 0.4 mAh 程度にまで減少して
6 しまった。前項で述べた懸念通り、フルセル条件下においては、セル内の Li 量
7 が限られるため充放電反応の効率的な進行が重要であり、試料の粒径や微細構
8 造などの最適化が必要であると考えられる。

9 以上の事から N-doped C/SiC は長期に渡る電池寿命と優れた高速充放電特性
10 を有するが、フルセルとしての特性に改善の余地が見られる。

11

12

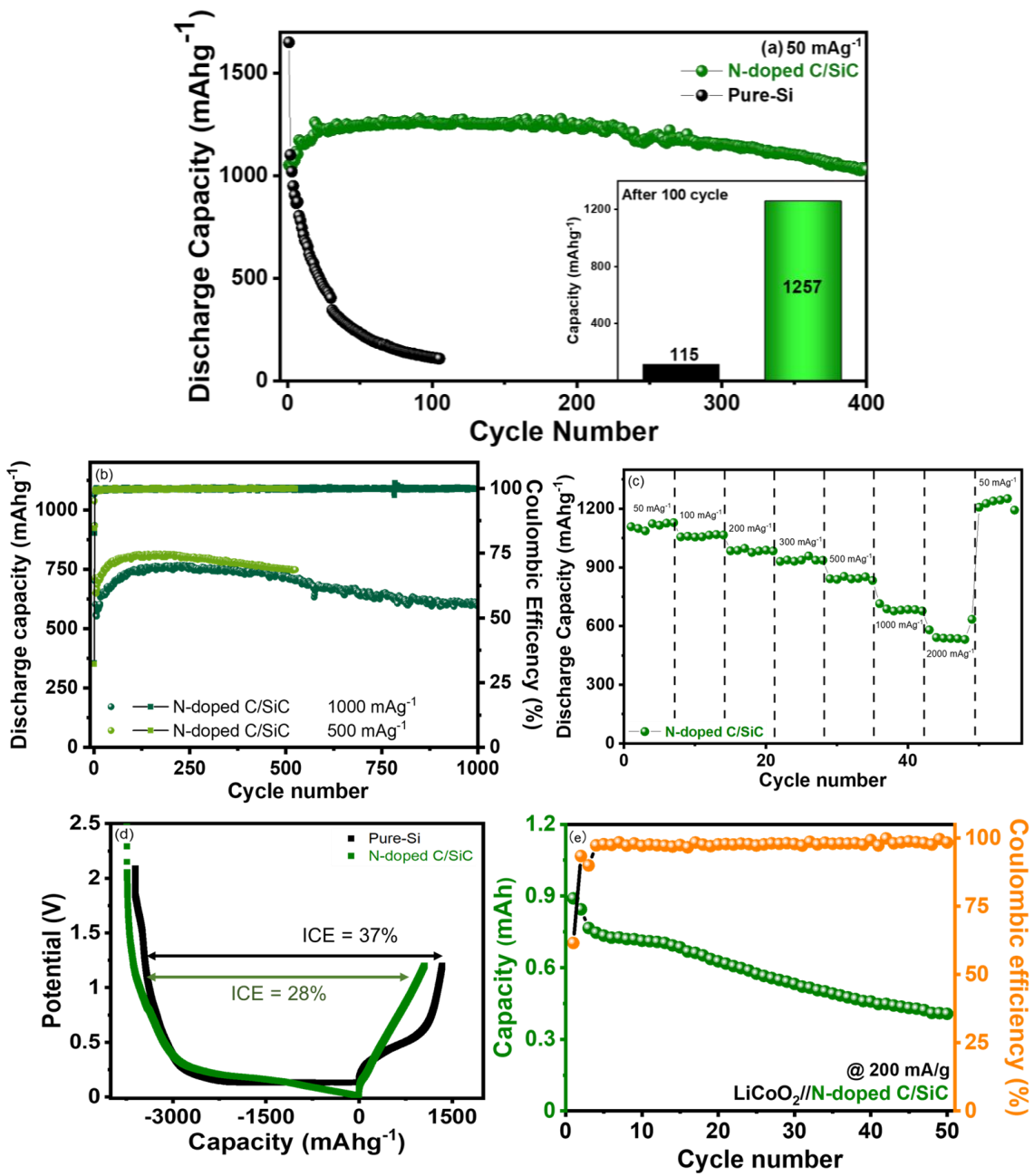


図 18 試料セルに対する種々の電気化学的評価 (a)50 mA^g⁻¹での長期サイクル試験、(b)500-1000 mA^g⁻¹での長期サイクル試験、(c)50-2000 mA^g⁻¹におけるレート試験、(d)各試料セルの初回充放電曲線、(e)フルセルでの充放電試験

1
2

1 2.3.8 電気化学インピーダンス測定を用いた抵抗成分・リチウムイオン拡散係数
2 の分析

3 N-doped C/SiC 負極の性能向上の要因を明らかにするために、充放電試験後
4 に電気化学インピーダンス測定 (EIS) を行い、抵抗成分や Li^+ 拡散係数の導出を
5 行った。図 19(a)-(b)には、CV 測定後に実施した EIS 測定の結果とフィッティン
6 グに用いた等価回路を示す。N-doped C/SiC 負極では Si 負極と比較して電極-電
7 解質界面における抵抗 (Resistance of electrode surface : R_{sf}) が著しく改善さ
8 れていることが確認された。Pure-Si 試料セルでは、Si の体積変化によって SEI
9 層が崩壊してしまった一方、N-doped C/SiC 試料セルでは、 β -SiC の優れた構
10 造的安定性によって、電極表面の SEI 形成が効率的に進行したためと推察され
11 る。加えて、この EIS 測定の結果を基に Li^+ 拡散係数 (D_{Li^+}) の導出を行った (図
12 19(c))。その結果、Pure-Si 試料負極における拡散係数は $3.9 \times 10^{-12} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であ
13 ったことに対して、N-doped C/SiC は $2.62 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ と約 60 倍のイオン拡
14 散能を示した。この優れたイオン拡散性は、不純物元素ドーパされた炭素によっ
15 て、イオン拡散能に乏しい SiC の特性が改善されたためと考えられる。その結
16 果、 Li^+ と活物質の反応性を向上させ、前項の高速充放電性能の改善につながっ
17 たと推察される。

18
19

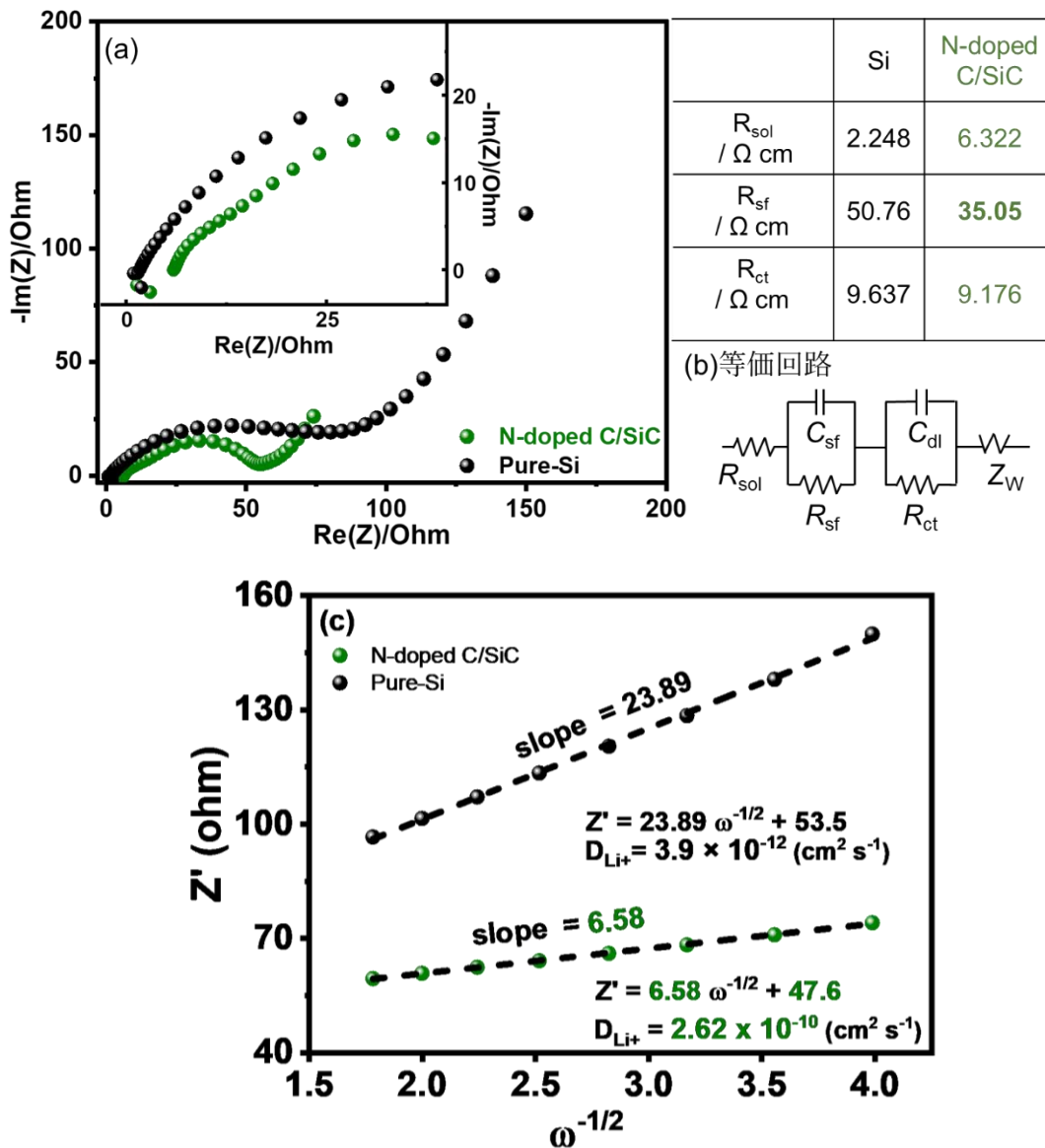


図 19 (a)試料セルの電気化学インピーダンス測定から得られたナイキストプロットと抵抗成分、(b)フィッティングに使用した等価回路、(c)測定結果を基に導出した Li^+ 拡散係数

- 1 2.3.9 充放電後の試料電極に対する X 線光電子測定を用いた表面分析
- 2 2.2.4 項に記載した手法に基づいて、充放電試験を行った後に試料セルを解体
- 3 し、試料負極を洗浄・乾燥させ、XPS による表面分析を行った。その結果を図
- 4 20(a)-(d)に示す。C 1s のピークは、活物質に含まれる SiC や炭素マトリックス、

1 その他に PAA バインダーが変化して生成されたと考えられるポリエチレンオキ
2 シド (PEO) に起因する成分が観察された。加えて、CV 測定 (2.3.6 項) で確
3 認されたように、充放電試験の過程において形成された Li_2CO_3 などの電解質の
4 還元分解成分が確認された。電解質由来の成分は、Li 1s や F 1s の領域において
5 も同様に確認され、N-doped C/SiC 試料負極の SEI 成分は、フッ化リチウム (LiF)
6 や Li_2O が支配的に形成されている可能性が高い。LiF や Li_2CO_3 などの電解
7 質に不溶な成分で形成された SEI は、電極表面を保護し Li イオンの拡散を促進
8 することが報告されている [64]。従来の Si 材料では、その体積変化によって SEI
9 層が破壊と再形成を繰り返し電池性能の劣化に繋がっていたが、N-doped C/SiC
10 ではその高い構造的安定性によって、SEI 層が長期サイクルに渡って Li^+ の拡散
11 を促した結果、充放電試験 (2.3.7 項) で見られた性能向上の要因になったと考
12 えられる。また、F 1s ピークの一部に確認されたフッ化ナトリウム (NaF) は、
13 CMC-Na に起因するものと推察される。Si 2p においては SiC、 SiC_xO_y が確認さ
14 れた一方、リチウム化された Si である Li_xSi 、 Li_xSiO_y 等のピークが検出されな
15 った [65]。故に、従来の Si 系材料の合金化・脱合金化による充放電反応と異な
16 り、N-doped C/SiC のそれは Li^+ の挿入・脱離によるものであると推察される。
17 この仕組みに基づく充放電反応は、反応前後における体積変化が小さく安定し
18 た負極材料であるとされている [54]。

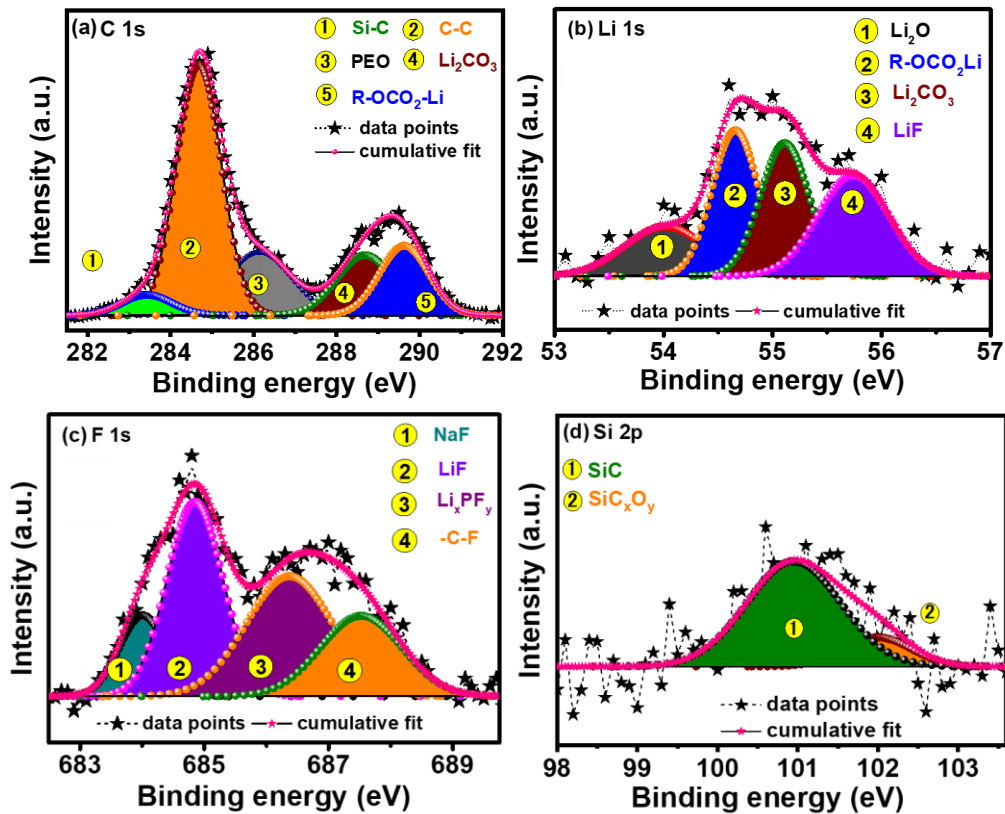


図 20 充放電後の N-doped C/SiC 試料負極に対する XPS 測定 (a) C 1s、(b) Li 1s、(c) F 1s、(d) Si 2p

1

2 2.3.10 他の SiC 系材料との性能比較

3 最後に、N-doped C/SiC と他の SiC 系負極材料との性能比較を表にまとめた

4 (表 1) [66–70]。N-doped graphene on SiC (NG@SiC) は C. Sun らのグルー

5 プによって調製された、窒素をドーピングしたグラフェンによって SiC 表面を被覆

6 した SiC 系負極材料である。N-doped C/SiC 試料と同様に、不純物元素をドー

7 プすることで電子伝導性の改善を図った材料であり、 10000 mAg^{-1} の大電流化に

8 において 1000 回の充放電に渡って、 400 mAhg^{-1} の容量を維持した。この充放電

1 条件は、わずか 2-3 分間で充電が完了するため、非常に優れた高速充放電特性を
2 有している。P. Naveenkumar らが調製した N-graphene/Silicon oxycarbide (N-
3 graphene/SiOC) も同様の不純物元素ドーピングを施された新材料である。その調製
4 法によって $34.42 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ の高い表面積を有しており、1000 サイクル後に 400
5 mAhg^{-1} の容量を示したが、電流密度が 100 mAg^{-1} と小さいため、高速での充放
6 電特性が N-doped C/SiC 試料と比較して不十分であるといえる。Fe₂O₃@SiC
7 nanowires (Fe₂O₃@SiC-NW) は、Fe₂O₃ を SiC-NW によって被覆した試料で、
8 Si と同じくその体積変化による性能劣化が問題となっている Fe₂O₃ を SiC-NW
9 によって改善する試みである。N-doped C/SiC 試料と同じ充放電速度において
10 700 mAhg^{-1} の放電容量を 500 サイクルに渡って維持する優れた特性を示した。
11 しかしながら、 2000 mAg^{-1} の条件では容量が 350 mAhg^{-1} と N-doped C/SiC 試
12 料の 70%程度の容量まで減少している。Y. Su らの研究グループが開発した
13 Si@SiC@Phenolic resin (Si@SiC@PF) も Fe₂O₃@SiC-NW と同じように、優
14 れたサイクル安定性を有しながらも、大電流下における特性に乏しく 2000 mAg^{-1}
15 の条件ではわずか 200 mAhg^{-1} 程度の容量しか示さなかった。Z. Chen らは、Si
16 粒子を中心としたヨークシェル構造を持つ試料 C@SiC@Si@SiC@C を創製し
17 た。その構造によって Si の体積膨張による悪影響を抑制しつつ、Li⁺の拡散経路
18 を確保することに成功した C@SiC@Si@SiC@C は、1000 回の充放電に渡り、

- 1 600 mAhg⁻¹の放電容量を維持した。このヨークシェル構造は優れた LIB 負極特性を示す傾向にあるため、N-doped C/SiC 試料においても単純なコンポジットに留まらず、試料構造の最適化によって更なる性能向上を目指すことが可能であると考えられる。

表 1 N-doped C/SiC と他の Si 系負極活物質の特性比較

負極活物質	放電容量 (mAhg ⁻¹)	充放電速度 (mA g ⁻¹)	充放電回数	Ref
N-doped C/SiC (this work)	600	1000	1000	
	700	500	600	
NG@SiC	400	10000	1000	66
N-graphene/SiOC	400	100	1000	67
Fe ₂ O ₃ @SiC-NW	700	1000	500	68
Si@SiC:PF=1:5	1200	200	300	69
C@SiC@Si@SiC@C	600	840	1000	70

5

1 第3章 超高強度シェルを有するマイクロ Si 2 負極活物質 (Si@C@ABG) の創成

3 3.1 Si@C@ABG 試料に関する研究概要

4 我々は、更なる成果を創出すべくマイクロ-ケイ素 (Micro-Si) を活用した新材
5 料の創製を試みた。Micro-Si ($\sim 1 \mu\text{m}$) は、ナノオーダー ($\sim 100 \text{ nm}$) である従
6 来の Si 材料と比較してコストが低く量産性に優れる。一方で、粒径の増大が原
7 因となり、 Li^+ と反応する Si 量が減少し、充放電反応が非効率的に進行すること
8 に加えて、Li 合金化・脱合金化後に発生する体積変化による悪影響がナノオーダ
9 ーの Si のそれと比較して、より深刻になってしまうという欠点を抱えている。

10 この Micro-Si に対して、第一層としての炭素層、第二層としてのアセチレンブ
11 ラックを含有する Silicon-oxycarbide 層 (Acetylene Black Glass : ABG) による
12 2重被覆を施すことで、新規負極材料 Silicon@Carbon@Acetylene Black Glass
13 (Si@C@ABG) を作製し、Micro-Si 系材料の電気化学的特性を大きく改善する
14 ことに成功した (図 21(a))。Si@C@ABG 負極ハーフセルは、 4000 mAg^{-1} の高
15 速充放電環境において 900 mAhg^{-1} の放電容量を有する優れた電池性能を達成し
16 た (図 21(b))。これは、Micro-Si の体積膨張が被覆層であるシリコンオキシカー

- 1 バイド (SiC_xO_y) によって抑制されることで電極の一体性が保たれつつ、その層
- 2 に含まれるアセチレンブラックと更に内側の炭素層によって Li^+ の拡散経路が確
- 3 保され、 Si の充放電反応が迅速に進行したことも性能向上の要因であると考え
- 4 られる。本試料により、電池材料特性と量産性を両立した新規負極材料の開発に
- 5 繋がることが期待される。
- 6

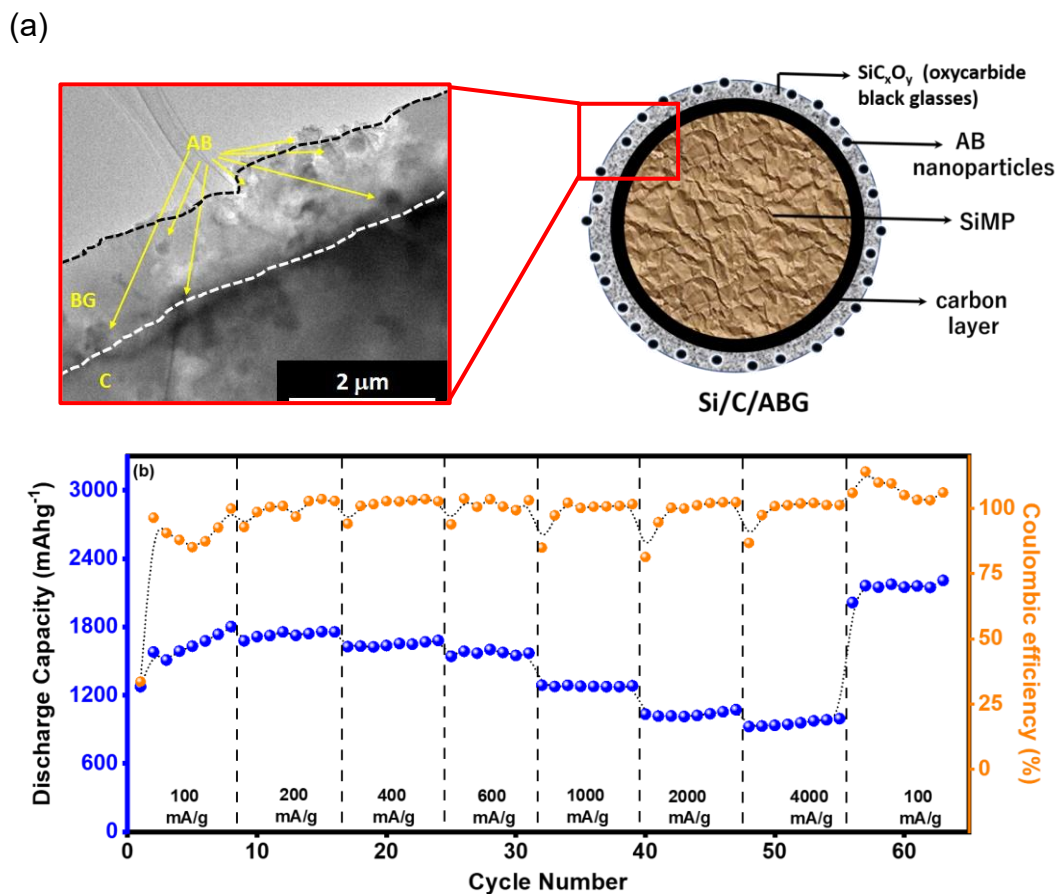


図 21 (a)Si@C@ABG の試料模式図と TEM 像、(b) Si@C@ABG 負極ハーフセルによる充放電試験

7

1 3.2 Si@C@ABG 活物質試料の調製および評価方法

2 3.2.1 Si@C@ABG 試料粉末の調製

3 本試料の調製は、下記の試薬・装置を用いて実施した。

4	Si 粒子 (~1 μm、99%)	SkySpring Nanomaterials, Inc.
5	メタノール (CH ₃ OH)	純度 99.8% 東京化成工業(株)
6	Tris-8.5pH HCl 緩衝液	ニッポン・ジーン(株)
7	3-ヒドロキシチラミンヒドロクロライド (C ₈ H ₁₁ NO ₂ ·HCl、ドーパミン)	
8		純度 98.0% 東京化成工業(株)
9	アセチレンブラック	デンカ(株)
10	3-アミノプロピルトリエトキシシラン (C ₉ H ₂₃ NO ₃ Si、APTES)	
11		純度 98.0% 東京化成工業(株)
12	蒸留水	
13	分析天秤 GH-120	(株)エー・アンド・デイ
14	スリムスターラー KSI-8	アズワン(株)
15	磁気攪拌子 8PCS	アズワン(株)
16	パワータイプスターラー HE-20G	(株)小池精密機器製作所
17	オイルバス EO-200RD	アズワン(株)
18	角形真空乾燥器 ADP200	ヤマト科学(株)

- 1 超小型簡易雰囲気電気炉 FT-100W フルテック(株)
- 2 凍結乾燥機 FDM-1000 東京理化工機(株)
- 3 超音波洗浄機 US-4 (株)エヌエヌティ
- 4 真空オイルポンプ RV8 EDWARDS(株)
- 5 管状電気炉 TMF-300N アズワン(株)
- 6 ・4.0 g の Micro-Si をメタノール 200ml に加え、15 分間超音波処理を行った。
- 7 ・純水 200 ml を加え、更に 15 分間の超音波処理を実施した。
- 8 ・Tris-8.5pH HCl 緩衝液を 200 ml 加え、一晩攪拌を行った。
- 9 ・その後、ドーパミンを 1.0 g 加え、15 分間の超音波処理の後、2-3 日間攪拌を
- 10 行った。
- 11 ・次に、攪拌された試料溶液を-30°C の冷凍庫において凍結させ、凍結乾燥器を
- 12 用いた凍結乾燥により溶媒を除去し、固相は管状電気炉にて 1 回目の熱処理を
- 13 施した。なお、試料溶液が凍結しない場合は、溶液を小分けにした上で液体窒素
- 14 を用いて凍結させた。管状電気炉による加熱条件を以下に記す。
- 15 加熱時雰囲気：窒素
- 16 昇温速度 : 10 °C / min
- 17 熱処理温度 : 800 °C
- 18 処理時間 : 2 hours

- 1 ・熱処理した粉末 2.0 g を 200 ml のメタノールに加え、溶液 1 とした。
- 2 ・これに並行して、アセチレンブラック 2.0 g を分散させた 100 ml メタノール
- 3 溶液（溶液 2）、200 ml の純水に APTES 200 ml を加えた水溶液（溶液 3）をそ
- 4 れぞれ用意した。
- 5 ・それぞれの溶液に対して、別々に超音波処理を施した後、溶液 1 に対して 200
- 6 ml の純水を加え、15 分程度の超音波処理を施した。
- 7 ・1-3 の溶液全てを混合し、一晩の間攪拌を行った。
- 8 ・攪拌後、-30°C の冷凍庫において試料溶液を凍結させた。溶液が凍結しない場
- 9 合は、小分けにした上で液体窒素を用いて凍結させた。
- 10 ・フリーズドライ装置により溶媒を除去し、得られた固相を軽く粉碎し、管状電
- 11 気炉にて 2 回目の熱処理を施した。この焼結により前項の N-doped C/SiC と同
- 12 様のメカニズムに基づいて SiC が形成され、更に 10 時間の焼結によってシリコ
- 13 ンオキシカーバイドが生成されたと推察される。その条件を以下に記す。
- 14 加熱時雰囲気：窒素
- 15 昇温速度 : 10 °C / min
- 16 熱処理温度 : 1000 °C
- 17 処理時間 : 10 hours
- 18 ・上記の方法によって、Micro-Si に炭素と SiC_xO_y による二重被覆を行った負極

- 1 材料 Si@C@ABG を調製した。
- 2 ・比較用として Micro-Si に SiC_xO_y 被覆のみを行った試料 (Si@BG) も調製し
- 3 た。

4 3.2.2 ボールミル法による Si@C@ABG 塗布電極の作成

5 使用した装置及び試料は以下の通りである。

- | | | |
|----|-------------------------------------|---------------------------|
| 6 | 電子天秤 MSA125P-000-DU | ザルトリウス・ジャパン(株) |
| 7 | ロールプレス機 | (株)AOKI Energy Consulting |
| 8 | 電極打ち抜き機 MSK-T-06 | (株)MTI Japan |
| 9 | 遊星型ボールミル装置 PL-7 | (株)フリッチュ |
| 10 | ジルコニア製粉碎容器 容積 45 ml | (株)フリッチュ |
| 11 | ジルコニアビーズ φ3 mm | (株)宝泉 |
| 12 | 角形真空乾燥器 ADP200 | ヤマト科学(株) |
| 13 | アセチレンブラック | デンカ(株) |
| 14 | ポリアクリル酸 | (株)SIGMA-ALDRICH |
| 15 | カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC) 分子量 250000 | |
| 16 | | (株)SIGMA-ALDRICH |
| 17 | 銅箔 | (株)ニラコ |
| 18 | ドクタープレート YD-3 | (株)ヨシミツ精機 |

- 1 調製から塗布までの手順
- 2 ・活物質：導電助剤：ポリアクリル酸：CMC を重量比 70：15：7.5：7.5 となる
- 3 ように電子天秤で秤量し、これと純水 0.5 ml を、ジルコニア製粉碎容器にジル
- 4 コニアビーズと共に封入した。
- 5 ・作製したスラリーを、銅箔上に滴下後、ドクタープレートを用いて塗布し、
- 6 80℃、真空下において一晩乾燥させた。
- 7 ・乾燥後、ロールプレス装置により 80℃ で 3 回のプレス処理を行った。
- 8 スラリー作製条件
- 9 回転速度 : 500 rpm
- 10 回転時間 : 1 hour
- 11 3.2.3 Si@C@ABG 粉末に対する X 線光電子分光 (XPS)
- 12 XPS 測定には以下の装置を使用した。
- 13 X 線光電子分光装置 S-Probe™ 2803 (株)FISONS INSTRUMENTS
- 14 ・調製された試料の化学結合状態の観察を目的として行った。
- 15 ・試料は水溶液中に分散させた後、銅箔上に滴下し、これを乾燥させることで測
- 16 定を実施した。
- 17 ・得られたピークに対してデータ分析ソフトウェア Origin を用いてピークフィ
- 18 ットを行った。

- 1 測定条件は以下の通りである。
- 2 特性線 : Al-K α 線 (1486.6 eV)
- 3 3.2.4 X 線粉末回折 (XRD) を使用した Si@C@ABG の構造解析
- 4 XRD 測定では以下の装置を使用した。
- 5 X 線回折装置 SmartLab (株)リガク
- 6 分析条件は以下の通りである。
- 7 特性源 : Cu-K α 線
- 8 管電圧 : 40.0 kV
- 9 管電流 : 30.0 mA
- 10 走査速度 : 2 deg. (2 θ)/ min
- 11 測定範囲 : 20 – 80 deg. (2 θ)
- 12 ・回折板上に試料粉末を載せ、スライドガラスを用いて上からおさえつけて平ら
- 13 にした。
- 14 ・測定終了後、統合粉末 X 線解析ソフトウェア (PDXL2) を使用して、得られ
- 15 た測定データに対するピーク帰属を行った。
- 16 3.2.5 走査型電子顕微鏡 (SEM) による試料粉末、電極表面および断面の観察
- 17 SEM 観察では以下の装置を使用した。
- 18 卓上走査型電子顕微鏡 TM3030 plus (株)日立製作所

- 1 ・ Si@C@ABG 試料粉末に対して、SEM 観察を行うことで試料の微細構造を分
2 析した。
- 3 ・ 試料粉末の観察では、純水中に分散させた Si@C@ABG 粒子を銅箔上に滴下
4 後、乾燥させることで観察を実施した。併せて、エネルギー分散型分光法 (EDS)
5 による元素マッピングを行った。
- 6 ・ 試料電極に対する観察では、充放電試験を実施したコインセルを解体し、電極
7 を裁断・洗浄することで観察用電極とした。これを用いて、充放電後電極の表面
8 および断面における微細構造の変化を追跡した。
- 9 測定条件は以下の通りである。

10 加速電圧 : 15.0 kV

11 3.2.6 走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による微細構造の観察

12 STEM 観察では以下の装置を使用した。

13 透過型電子顕微鏡 HF-2000 (株)日立製作所

14 ・ Si@C@ABG 試料の微細構造の観察を目的として行った。

15 ・ 粉末試料を超音波処理により純水中に分散させ、これを TEM 観察用の銅グリ
16 ッド (アモルファスカーボン支持膜付き) の上にピペットを用いて数滴滴下さ
17 せ、真空卓上乾燥機を用いて乾燥させることで、観察用サンプルを作製した。

18 測定条件は以下の通りである。

- 1 加速電圧 : 200.0 kV
- 2 3.2.7 熱重量分析 (TGA) を用いた試料成分比の分析
- 3 TGA による重量分析には以下の装置を使用した。
- 4 示唆熱熱重量同時測定装置 STA-7200 (株)日立製作所
- 5 ・試料中に含まれる炭素量を分析するために実施した。
- 6 ・非晶質の炭素は Li^+ と反応しないため容量を担わず、500 – 600 °C において燃
- 7 焼するため、この減少した重量分を測定することで、活物質量を明らかにするこ
- 8 とにつながり、電池性能の評価をより正確に行うことが可能となる。
- 9 分析条件は以下の通りである。
- 10 昇温速度 : 5 °C min⁻¹
- 11 上限温度 : 1000 °C
- 12 測定雰囲気ガス : 空気
- 13 測定雰囲気ガス流量 : 200 ml min⁻¹
- 14
- 15 3.2.8 評価用 CR2025 型コインセルの構築
- 16 電池性能評価および電気化学的評価に使用するコインセルは、以下の装置お
- 17 よび試薬を用いて構築された。
- 18 Li 金属 (株)本荘ケミカル

- 1 ニッケル酸リチウム (LiNiCoAlO₂ : LiNCA) (株)PIOTREK
- 2 グローブボックス LAB Star (株)BRIGHT., LTD
- 3 試験極 : 作製した試料電極
- 4 対極 : 金属 Li、LiNiCoAlO₂
- 5 セパレータ : Celgard#2500
- 6 電解液 : 1.0 M LiPF₆ EC : DEC = 1 : 1
- 7
- 8 ・ コインセルは 2025 タイプ (直径 : 20 mm、厚さ : 2.5 mm) を使用した。
- 9 ・ グローブボックスの水分値が 0.5 ppm、酸素値が 5 ppm 以下の環境下にお
- 10 いてセル構築を行った。
- 11 ・ Li シートを直径が 15 mm 程度の円形になるように打ち抜き、これを対極と
- 12 した。なお、フルセルの構築においては対極に LiNCA を用いた。
- 13 ・ フルセル構築では、それに先駆けて正極・負極をそれぞれハーフセル環境に
- 14 において、数回の充放電を行い、その後それらのハーフセルを解体した。解体
- 15 したセルの中から電極を取り出し、新しくセルを構築することで、試験用の
- 16 フルセルとした。
- 17 **3.2.9 評価用コインセルを用いた電池寿命および高速充放電性能の評価**
- 18 本評価には以下の装置を使用した。

- 1 充放電試験装置 BCS-805 (株)Bio-Logic Sciences Instruments
- 2 充放電試験装置 ABE-1024-5V (株)エレクトロフィールド
- 3 定電流充放電試験により電池としての寿命を測定し、高速充放電試験により電
- 4 池としての出力特性を明らかにした。本評価は下記の条件で実施した。
- 5 測定電位幅 : 0.010 – 1.200 V vs. Li⁺/Li
- 6 電流密度 : 100 - 4000 mA_g⁻¹
- 7 温度 : 25 °C (298 K)
- 8 3.2.10 動的インピーダンス測定 (DEIS) を用いた抵抗成分・リチウムイオン拡
- 9 散係数の分析
- 10 本評価には以下の装置を使用した。
- 11 充放電試験装置 BCS-805 (株)Bio-Logic Sciences Instruments
- 12 充放電試験装置 VMP-300 (株)Bio-Logic Sciences Instruments
- 13 ・作製した試料電極における抵抗成分を分析し、性能改善の要因を明らかにする
- 14 ために実施された。
- 15 ・充放電試験を行う前の試料セルを用いて、評価を行った。本測定では、充放電
- 16 試験を行う電位を 21 点に分割して、それぞれの電位において EIS 測定を行っ
- 17 た。
- 18 ・得られたデータに対してソフトウェア Z-Sim を用いてフィッティングし、各

- 1 抵抗成分を導出した。本測定は下記の条件で実施した。
- 2 測定電位 : 0.01 – 1.2 V 間で 21 点
- 3 周波数域 : 0.1 Hz–10 kHz
- 4 温度 : 25 °C (298 K)
- 5 加えて、以下の式から得られたインピーダンスを活用し、Li⁺の拡散係数を以下
- 6 の計算式を基に導出した。
- 7 $Z' = (R_L + R_D) + \sigma \omega^{1/2}$
- 8 $D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2}$
- 9 Z'...インピーダンス (実軸、Ω) D_{Li⁺}...リチウムイオン拡散係数 (cm² s⁻¹)
- 10 R_L...電荷移動抵抗 (Ω) R_D...溶媒和抵抗 (Ω)
- 11 R...気体定数 (8.3145 J K⁻¹ mol⁻¹) T...温度 (K)
- 12 A...電極表面の面積 (cm²) n...反応する電子の個数 (n=1)
- 13 F...ファラデー定数 (96485 C mol⁻¹) C...電解質濃度 (1.0 M)
- 14 σ...ワームブルグインピーダンス (Ω)
- 15

1 3.3 Si@C@ABG 試料および試料セルの評価と考察

2 3.3.1 X線光電子分光測定 (XPS) による試料分析

3 XPS 測定から得られたスペクトルピークを図 22(a)に示す。加えて、C 1s、Si

4 2p、N 1s のピークを拡大したものを図 22(b)-(e)に表す。C 1s のピークからは被

5 覆した炭素層に由来すると考えられる様々なピークが確認され、それぞれ -C-

6 Si- (283.2 eV)、-C=C- (284.6 eV)、-C-C-(285.6 eV)、-C-O-C-(286.5 eV)、-C-N-

7 (287.1 eV)、-C-O-(288.2 eV)に帰属された[71–74]。-C-N-結合の存在より本試料

8 においても不純物元素としての窒素ドーピングが炭素層に対して行われていると推

9 察される。Si 2p のスペクトルデータには、SiC もしくはシリコンオキシカーバ

10 イド (SiC_xO_y) に関係するピークが複数確認された。これらの SiC 系材料は非

11 常に優れた機械的強度を有しているため、充放電反応によって発生する Micro-

12 Si 粒子の大きな体積変化に対応し、電極の安定性向上に寄与することが考えら

13 れる。続いて、N 1s のピークからは炭素層にドーピングされた窒素原子に関する考

14 察を行った。Si@C@ABG において窒素はピロールライク、ピリジンライクと第

15 4 級窒素に相当する位置にドーピングされていると推察される[75]。故に、前項の N-

16 doped C/SiC 試料と同様に、試料中における電子伝導性を改善することが期待

17 される[50,76]。

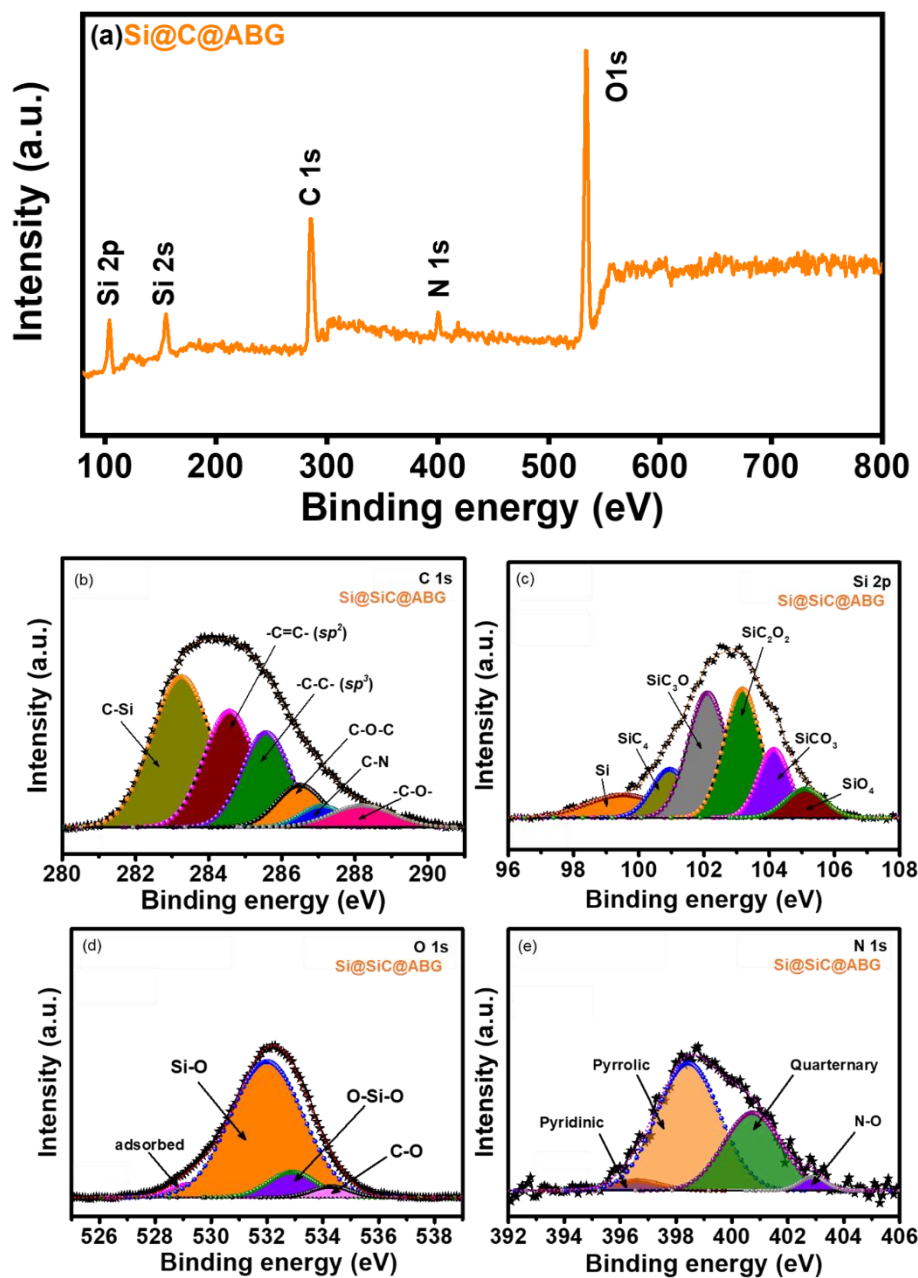


図 22 Si@C@ABG 試料粉末に対する XPS 測定、(a)得られた XPS スペクトルの全体図、(b)C 1s、(c)Si 2p、(d)O 1s、(e)N 1s

- 1 3.3.2 X 線構造回折 (XRD) を用いた試料評価
- 2 XRD 測定より得られた Si@C@ABG のスペクトルを図 23 に示す。さらに、
- 3 Si@C@ABG 試料の中間生成物である炭素被覆のみが行われている Si 系試料

1 (Si/C) およびマイクロサイズ Si 粒子 (Si-MP) のスペクトル併せて示す。それ
2 ぞれのピークは粉末回折データベース (JCPDS) を基に帰属を行った。その結
3 果、Si(111)、(220)、(311)、(400)に起因するピークが確認された[77,78]。これら
4 のピークは、中間生成物である Si/C と最終生成物である Si@C@ABG の双方に
5 おいて確認され、Si の結晶性は維持されていることが示唆されている。この Si
6 に由来するピークが顕著に観測された一方で、被覆された炭素や SiC_xO_y に起因
7 するピークが見られなかったため、被覆層は非晶質であることが推察される。炭
8 素層によって、Li⁺の輸送が素早く橋渡しされることで、Si@C@ABG 試料に含
9 まれる Si は高い放電容量を発揮することが期待される。

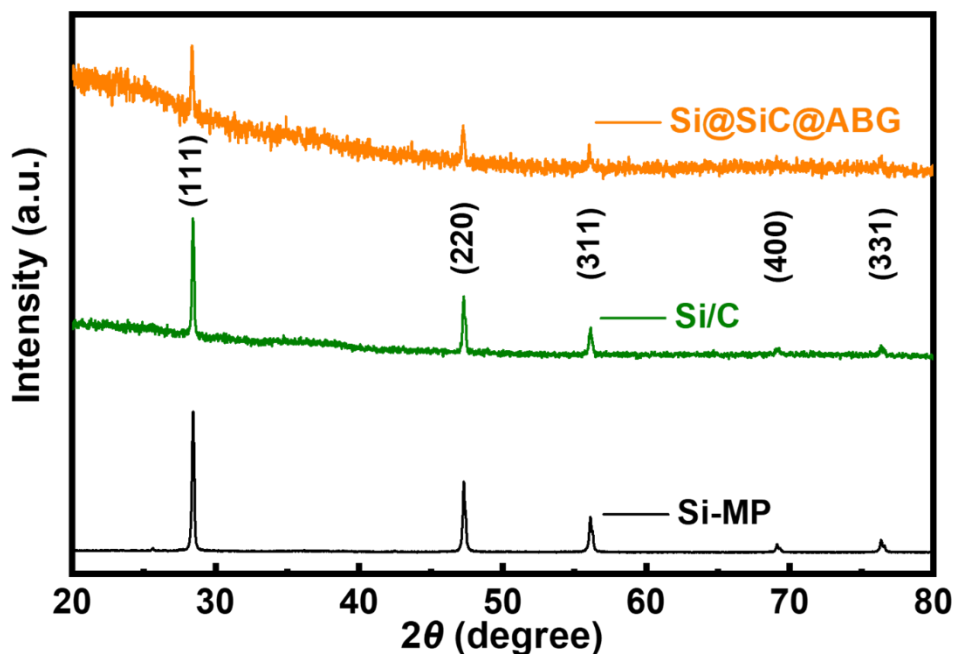


図 23 得られた試料に対する XRD 測定の結果

1 3.3.3 SEM・EDS を用いた試料粉末に対する観察

2 SEM を使用して、**Si@C@ABG** 試料粉末に対する観察を行い、図 24(a)に示
3 す観察像が得られた。加えて、EDS による元素マッピングを実施し、その結果
4 を図 24 ((b)-(e)) にまとめた。粒子の表面における元素分布は、Si (26.73 wt.%)、
5 O (47.73 wt.%)、C (25.55 wt.%) がそれぞれ確認された。このことから、マイ
6 クロオーダーの Si 粒子表面が、ABG 層の SiC_xO_y によって被覆されていること
7 が示唆されている。また、この ABG 層にはイオン拡散性に優れるアセチレンブ
8 ラックが含まれているため、SiC による単独被覆と比較して Li^+ の拡散が円滑に
9 進行することが期待される [79]。この特性は、活物質の反応性を改善し、試料セ
10 ルの高速での充放電特性の向上に寄与する可能性が高い。一方で、不純物元素と
11 して用いた窒素 N に由来するピークはわずかに検出された程度であった。これ
12 は、不純物元素がドーピングされている炭素層が、**SiC@C@ABG** 試料における二重
13 被覆の内側に位置しているため、試料表面にほとんど露出していないことが推
14 察される。この電子伝導性に優れる炭素層を介して、ABG 層のアセチレンブ
15 ラックから試料粒子内部へと拡散された Li^+ が、Micro-Si へと迅速に橋渡しする役
16 割が期待される。

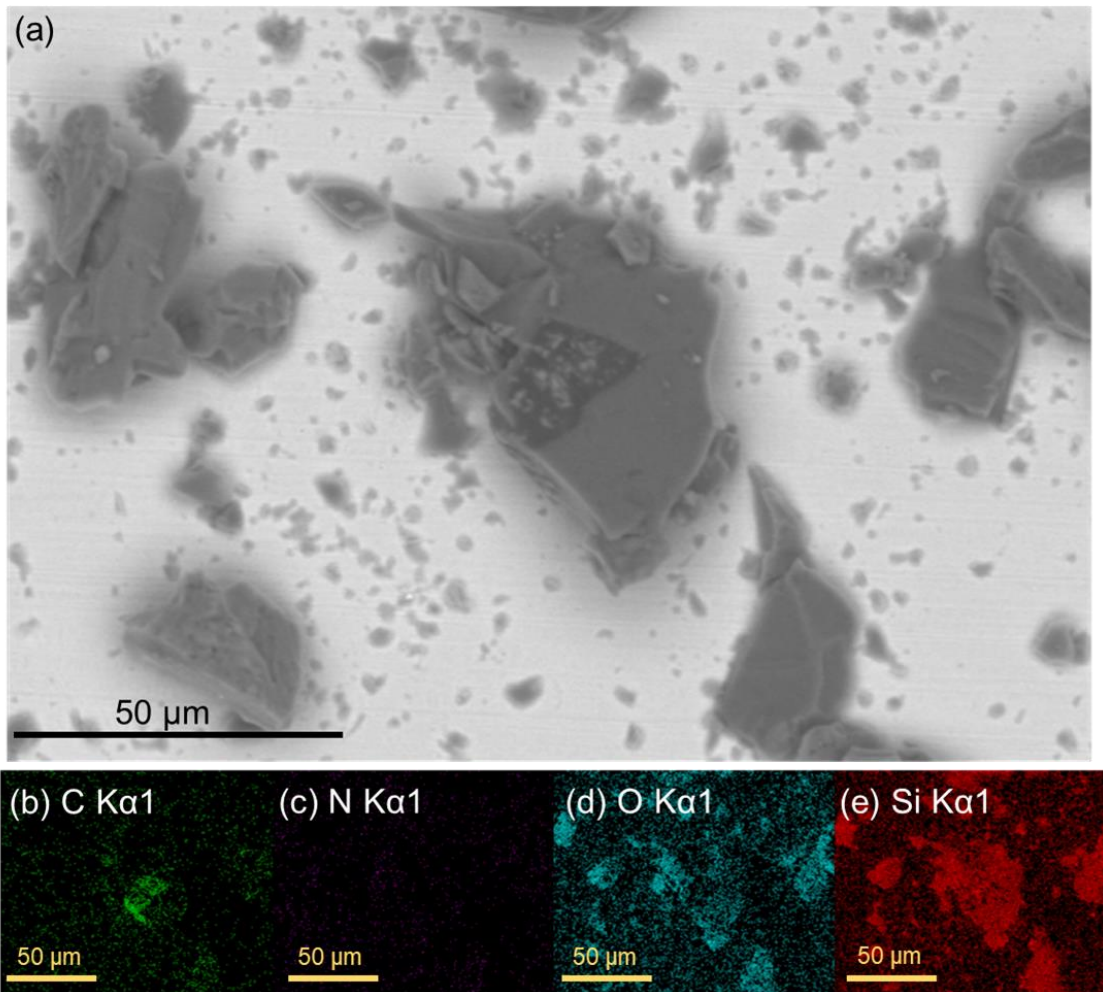


図 24 Si@C@ABG 試料粒子の SEM・EDS 観察から得られた像 (a)二次電子像、(b)C K α 1、(c)N K α 1、(d)O K α 1、(e)Si K α 1

- 1 3.3.4 走査透過型電子顕微鏡 (STEM) による微細構造の観察
- 2 STEM を用いて観察した Si@C@ABG 試料を図 25(a)-(f)に示す。高角度散乱
- 3 暗視野法 (HAADF-STEM) を活用して試料に対する元素マッピングも行った。
- 4 これらの観察像より、本試料はマイクロサイズの Si 粒子の表面に、それぞれ数
- 5 百 nm 程度の厚さの、炭素層と SiC 層の 2 層によって被覆した構造を有してい
- 6 ることが確認された。この二重被覆は内側に炭素層、外側に SiC_xO_y 層が位置し

1 ている。更に、被覆された SiC_xO_y 層の一部に、アセチレンブラックが含まれて
 2 いることが、得られた像より見てとれる (図 25(b))。これらの傾向は、前項の
 3 SEM 像および EDS の元素分布と一致する。 SiC_xO_y 単独での表面被覆を行った
 4 場合、非常に優れた機械的特性を有する一方で、高速充放電性能の低下を引き起
 5 こしてしまう。これは、 SiC_xO_y 単独では電子伝導性とイオン拡散能が非常に乏
 6 しいためである。故に、 SiC_xO_y 層中に ABG が存在することで、 Li^+ の拡散経路を
 7 確保することが可能となる [79]。加えて、前項の XPS および EDS 分析の結果と
 8 同様に、不純物元素のドーピングが行われていることが確認された (図 25(e))。
 9 以上のことから、 Si@C@ABG 試料は SiC_xO_y に由来する高い安定性と、ABG を
 10 含む炭素材料による優れたイオン拡散能を有していることが期待される。

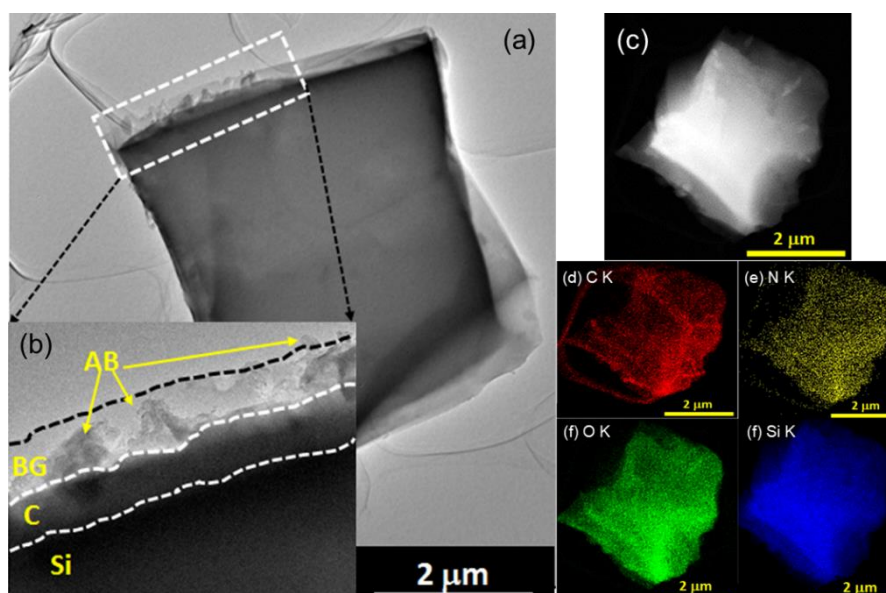


図 25 Si@C@ABG 試料の TEM 像 (a)-(b)試料粒子の明視野像と粒子表面の拡大像、(c)HAADF-STEM 像、(d)-(f)HAADF-STEM 像を基にした元素マッピング

- 1 3.3.5 熱重量分析（TGA）による試料成分比の分析
- 2 TGA 分析より得られた温度上昇に伴う試料の重量変化を図 26 に示す。
- 3 Si@C@ABG では約 600°C から 15 wt.%の重量減少が確認され、被覆された炭
- 4 素層の燃焼が原因と推察される。測定後に残存した Si や SiC_xO_y を含む 85 wt.%
- 5 を活物質として次項以降における電気化学測定の容量、電流密度等を導出した。
- 6 Si@C@ABG 試料における成分比は出発物質であるシラン溶液である APTES の
- 7 分子量や含まれる官能基、または管状電気炉による焼成条件を変更することで、
- 8 最適化が可能である。一方、中間生成物である Si/C では 56 wt.%の重量減少が
- 9 確認されたため、Si@C@ABG 試料は 2 回目の焼成過程において、熱的安定性
- 10 が高い SiC、SiC_xO_y が形成されていることが示唆されている。

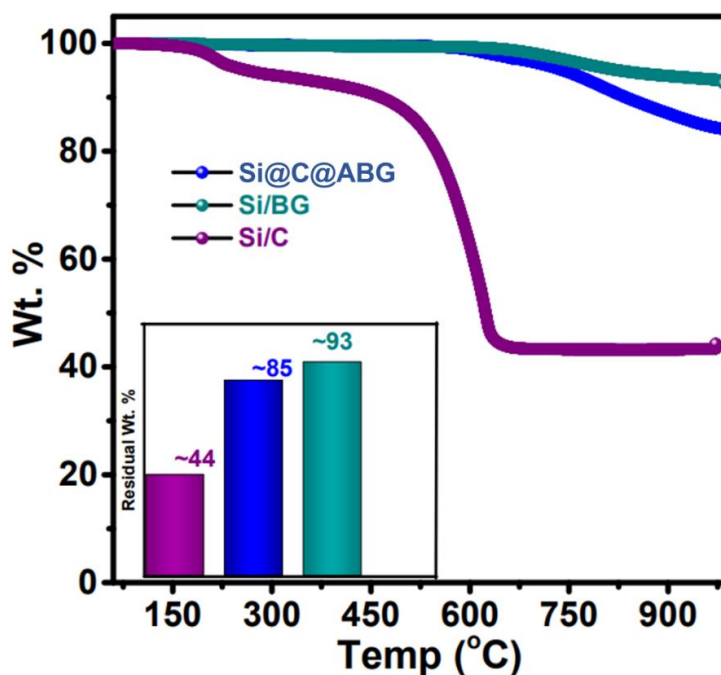


図 26 TGA 分析による Si@C@ABG 系試料の成分比分析

1 3.3.6 2025 型コインセルを用いた種々の電気化学的評価

2 3.2.9 項で述べた方法により、2025 型コインセルを構築し、LIB 負極性能の評
3 価を実施した。その結果を図 27(a)-(f)に示す。Si@C@ABG 負極ハーフセルの充
4 放電曲線からは、充電側 0.5 V 付近に電解質の還元分解と SEI 形成に由来する
5 ピークが確認された。さらに、0.2 V 以下の電位においては試料中の Si のアモ
6 ルファス化とその Li 合金化に起因するピークが確認された[80]。また、放電側
7 0.2 - 0.4 V 付近に 2 つのピークが確認され、アモルファス Li_xSi の脱合金化によ
8 る放電反応に由来すると推察される[81]。Si-MP 負極ハーフセルにおいても同様
9 の傾向が確認され、Si@C@ABG 試料セルと同じく Si が Li^+ と合金化・脱合金化
10 していることを意味している。一方、Si/BG 負極ハーフセルではアモルファス Si
11 の Li 合金化、および 0.2 V における脱 Li 合金化によるピークが、他の試料セル
12 と比較して微弱に観測された。これは、純粋な SiC_xO_y の被覆によって内側の Si
13 への Li^+ 拡散が阻害されてしまったためと推察される。Si@C@ABG 試料セルの
14 初回放電容量は 957 mAhg^{-1} 、33.6%の初回充放電効率を示した。図 27(a)の
15 dQ/dV 曲線からも、CV 測定と同様に充電側 0.2 V 以下と放電側 0.2 - 0.4 V にお
16 ける Si 由来の充放電反応の進行が顕著であることが見て取れる。Si/BG 負極ハ
17 ーフセルは、初回に 720 mAhg^{-1} の放電容量を示した。また、 dQ/dV 曲線では
18 Si@C@ABG 試料セルに類似したピークが確認され、上述の通り試料に対する

1 SiC_xO_y 被覆によって、充放電反応が変化していることが示唆されている。一方、
2 Si-MP 負極ハーフセルは初回に 1544 mAhg^{-1} の高容量を示した。充放電曲線、
3 dQ/dV 曲線の双方から、Si の非晶質化と充放電反応に起因するピークがそれぞ
4 れ確認された。レート性能の評価において、Si@C@ABG 試料セルは優れた性能
5 を示し、 $4000 \text{ mA}g^{-1}$ の高い電流密度において約 800 mAhg^{-1} の放電容量が得ら
6 れた (図 28(a))。さらに、電流密度が $100 \text{ mA}g^{-1}$ に戻る 56 サイクル後において
7 も 2000 mAhg^{-1} の容量を示し、様々な充放電速度において優れた性能を示すこと
8 が確認された。この性能改善の要因は SiC_xO_y 層に存在するアセチレンブラック
9 を介して、 Li^+ との反応が促進されていることが考えられる。一方で、Micro-Si 単
10 独負極ハーフセル(Si-MP)は、初期容量こそ 1600 mAhg^{-1} と高い値を示したもの
11 の、瞬く間に容量が衰退してしまった。Si 特有の乏しい電子伝導性と充放電反
12 応による生じる大きな体積変化によって電極構造が崩壊したためと考えられる。
13 故に、Si@C@ABG 試料はマイクロサイズの Si 負極材料として傑出した特性を
14 有していることが確認された。レート試験において優れた特性が確認された
15 Si@C@ABG 試料セルは、長期サイクル試験においても 1000 mAhg^{-1} の容量を
16 700 サイクルに渡って維持する優れた特性を示し、775 サイクル後における容量
17 維持率は 92.7%に達した (図 28(b))。前述のとおり、Si@C@ABG 試料の構造
18 に起因した特性改善だと考えられる。しかしながら、Si@C@ABG 試料セルの初

1 回充放電効率は 33.6%であり、Si-MP の 86%と比較して著しく低い。これは、
2 被覆構造によって Si@C@ABG の表面における電解質の還元分解が激しく進行
3 している可能性が推察される。この課題に対しては、過去に当研究室が取り組ん
4 できた SEI の最適化による改善が効果的であると予想される[82]。

5 続いて Si@C@ABG 負極材料のフルセル条件下における性能評価を実施した
6 (図 28(c))。Si@C@ABG 試料は、実動作環境においても高い電池特性が確認
7 され、最大で 2.3 mAh の放電容量を示した。更に、1000 mA g^{-1} の高い電流密度
8 下で 1.0 mAh の容量を示し、その後 50 mA g^{-1} の条件下で容量が 1.8 mAh まで
9 向上している。故に、Si@C@ABG 試料セルは、フルセルにおいて様々な充放電
10 速度に対応できることを示唆している。更に、試料セルを用いた懐中電灯が動作
11 することが確認された。以上のことから、Si@C@ABG 負極材料は実際の動作環
12 境においても優れた特性を発揮し、高い実用性を有していることが示唆されて
13 いる。
14

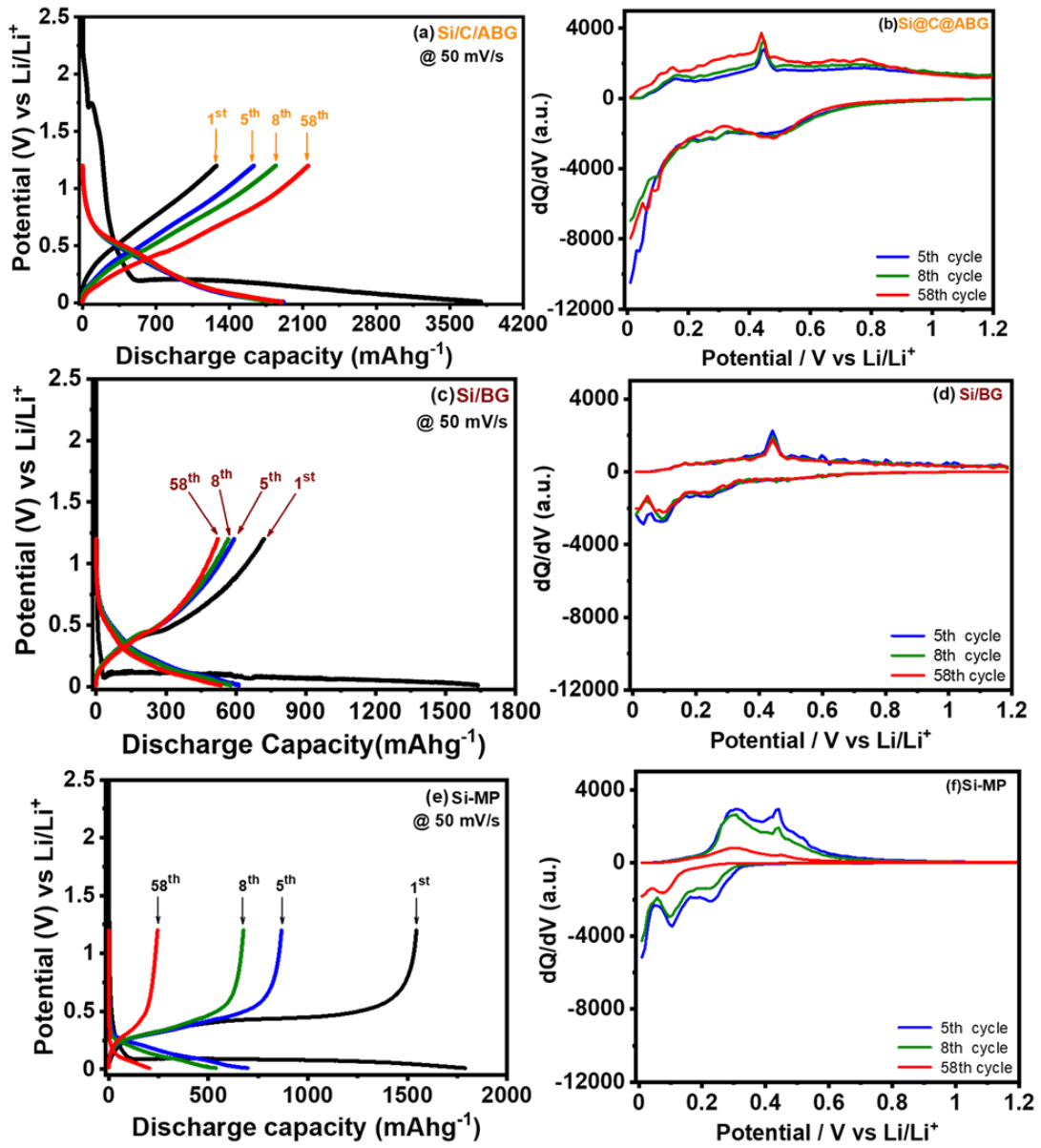


図 27(a)-(f) 各試料セルの充放電曲線と微分容量 (dQ/dV) プロット

1

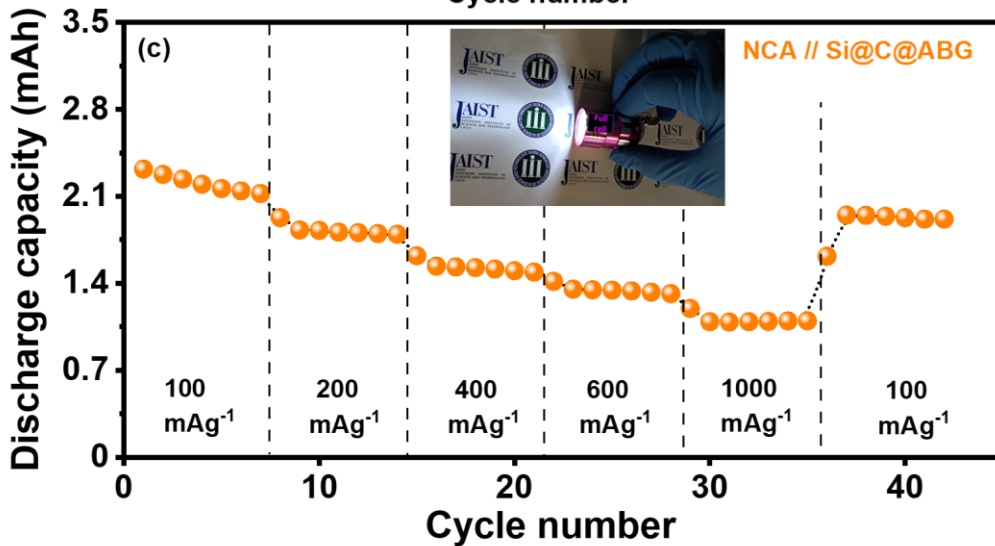
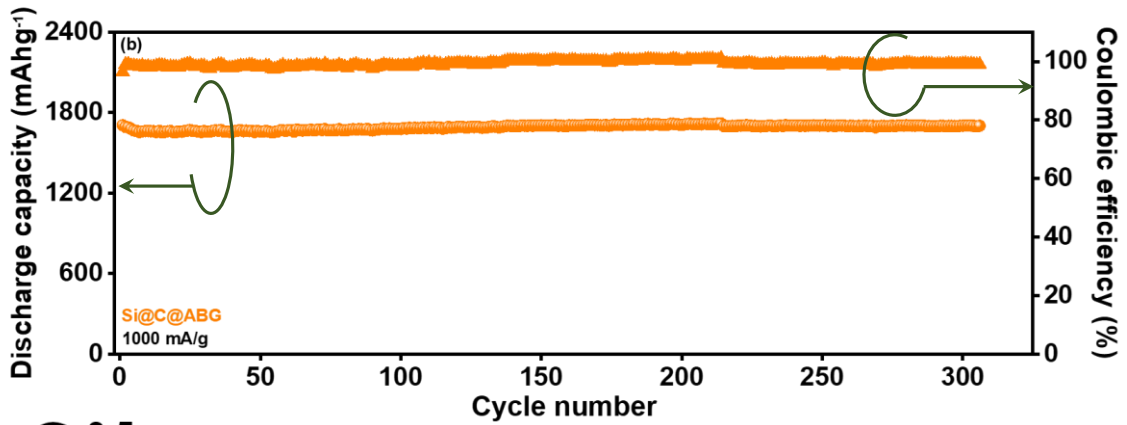
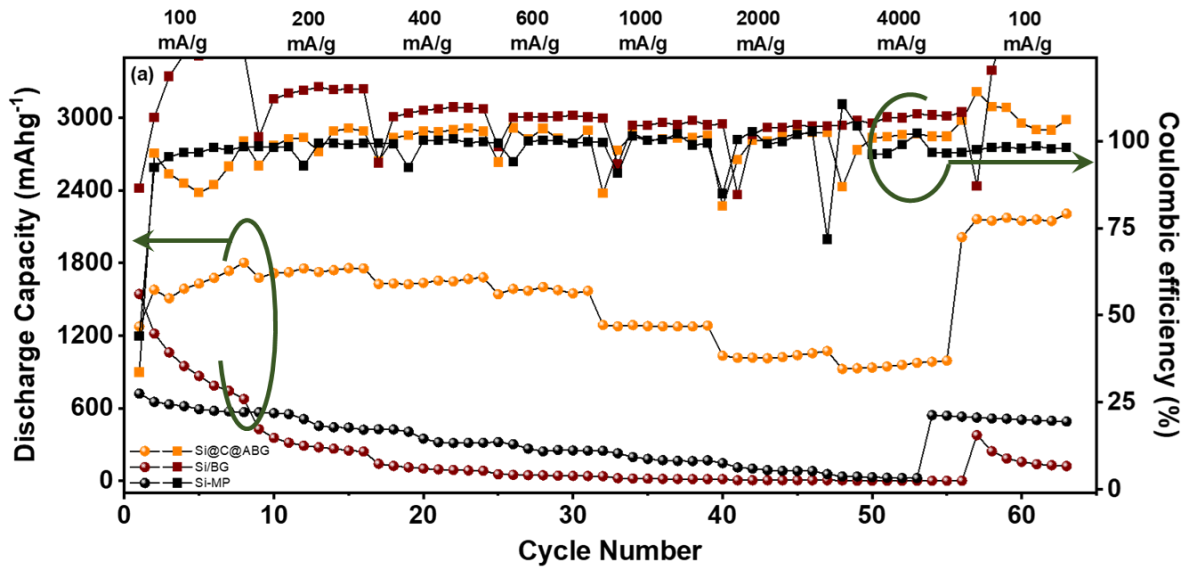


図 28(a)各試料セルのレート試験による高速充放電特性の評価、(b)Si@C@ABG 試料セルの長期サイクル試験、(c)フルセル条件における Si@C@ABG 試料セルの評価とそれを用いた懐中電灯

1 3.3.7 SEM による充放電後の Si@C@ABG 負極の観察

2 Si@C@ABG 負極の詳細な分析に向けて、充放電試験を行った試料負極に対
3 して SEM による観察を行った (図 29(a)-(f))。Si@C@ABG 負極は、充放電後に
4 おいても活物質層の孤立を未然に防いでいることが像から確認された(図 8(c))。
5 我々の狙い通り、SiC_xO_y の強固な被覆層によって、Si の体積変化による悪影響
6 を緩和することに成功した。この高い構造的安定性が、前項の充放電試験におけ
7 る Si@C@ABG 試料セルの優位性に繋がったと推察される。これに対して、Si-
8 MP 負極は、充放電反応の進行に伴う活物質の体積変化により大きくひび割れて
9 いることが確認された (図 29(d))。マイクロサイズの Si 粒子は、体積変化によ
10 る悪影響がナノサイズ Si のそれと比較して顕著である。このひび割れが原因と
11 なり、集電体から活物質が孤立してしまい、充放電反応が進行しにくくなってし
12 まった結果、電池の容量衰退に繋がったと考えられる。Si@C@ABG 負極は、電
13 極表面からの像においても優れた構造的特性がみられ、充放電試験後において
14 も Si@C@ABG 負極の表面にはクラックが形成されておらず、負極における導
15 通が保持されていることが観察された (図 29(e)-(f))。この安定した特性が要因
16 となり、マイクロサイズ Si の利点を長期サイクルに渡って維持されていること
17 が示唆された。
18

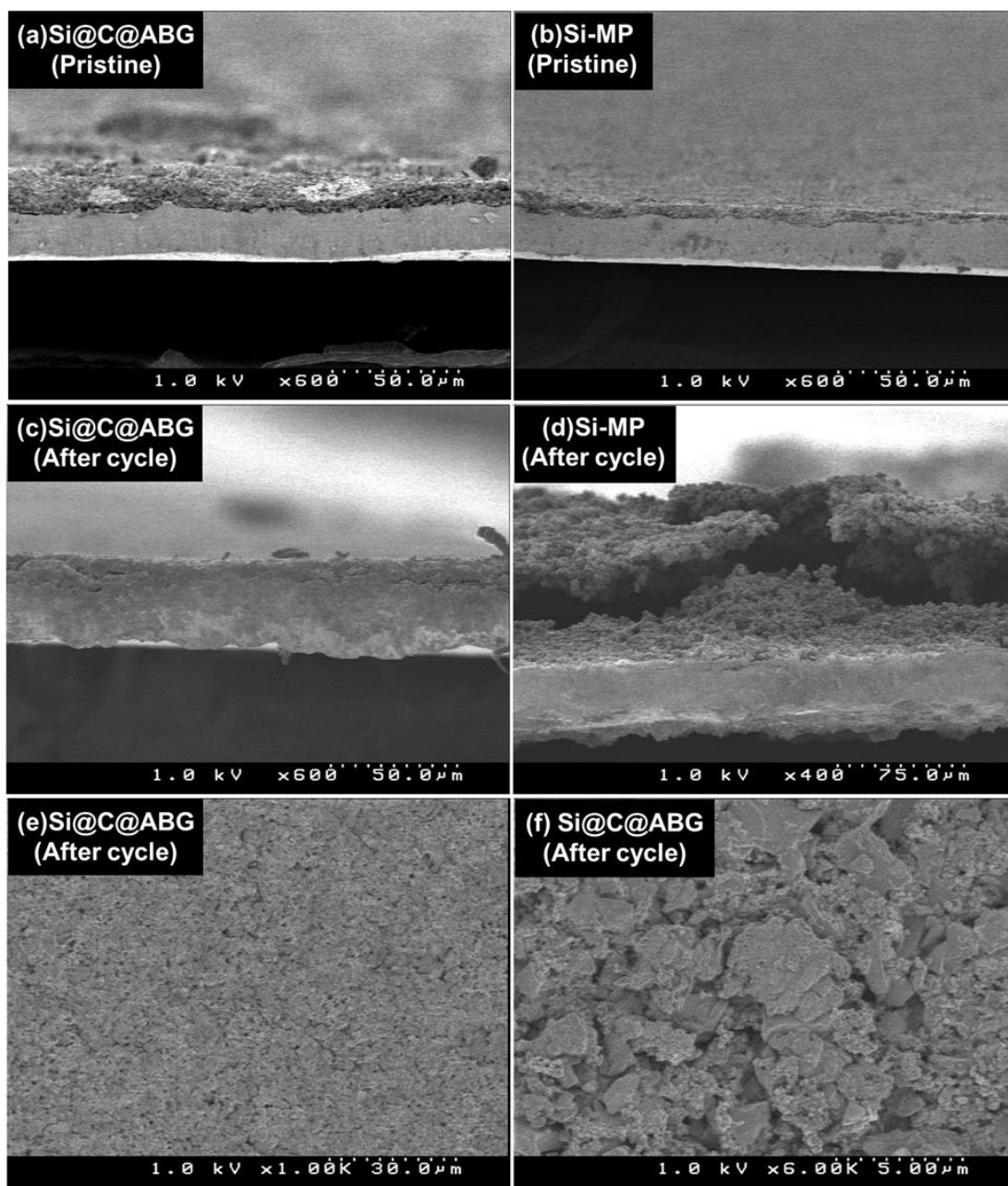


図 29 試料負極に対する SEM 観察(a)-(b)充放電前試料負極断面、(c)-(d)充放電後試料負極断面、(e)-(f)充放電後 Si@C@ABG 負極表面

- 1 3.3.8 電気化学インピーダンス測定による抵抗成分・リチウム拡散係数の導出
- 2 続いて、動的電気化学インピーダンス測定 (DEIS) を充放電試験の実施電位
- 3 に基づいて行い、その結果を基にした Li^+ 拡散係数の導出を行った。測定より得

1 られたナイキストプロットを図 30 に示す。この DEIS 測定では、0.01 – 1.2 V
2 間の 21 点においてインピーダンス測定を実施することで、通常の EIS 測定より
3 も詳細な抵抗成分の分析が可能となる。また、Li⁺拡散係数の導出は、DEIS 測定
4 (図 30(a)-(f)) から得られた低周波数側のワームブルグインピーダンスを用いて
5 導出した(図 31-33)。これらのワームブルグインピーダンスの値が小さいほど、
6 試料セルにおけるイオン拡散能が優れていることを意味している。導出された
7 Li⁺拡散係数を図 34 にまとめる。各試料電極における Li⁺イオン拡散能は、充放
8 電反応が進行する前の高い電位 (0.6-1.2 V) では顕著な差は確認されなかった。
9 しかしながら、試料のリチウム化が進行する電位が進行する 0.01-0.6 V におい
10 ては、Si@C@ABG の試料負極における拡散係数は大きく改善され、Si-MP 試料
11 のそれと比較して約 36 倍にまで向上した。これは、試料のリチウム化によって
12 Si@C@ABG 内における Si が膨張し、試料内の密着性が向上したためと推察さ
13 れる。Si@C@ABG 試料ではその体積膨張に耐える構造的安定性を有している
14 一方で、Si-MP 試料は体積膨張により電極構造が崩壊したために、拡散係数の改
15 善が見られなかったと考えられる。また、Si/BG 試料は純粋な SiC_xO_y 層のイオ
16 ン伝導性が乏しいため、試料全体の拡散性が悪化してしまったと考えられる。上
17 記のように、Si@C@ABG 試料でのみ、Li⁺の拡散が促進された結果、サイクル
18 安定性に加えて、高速での充放電特性の顕著な向上に繋がったと推察される。
19

1
2

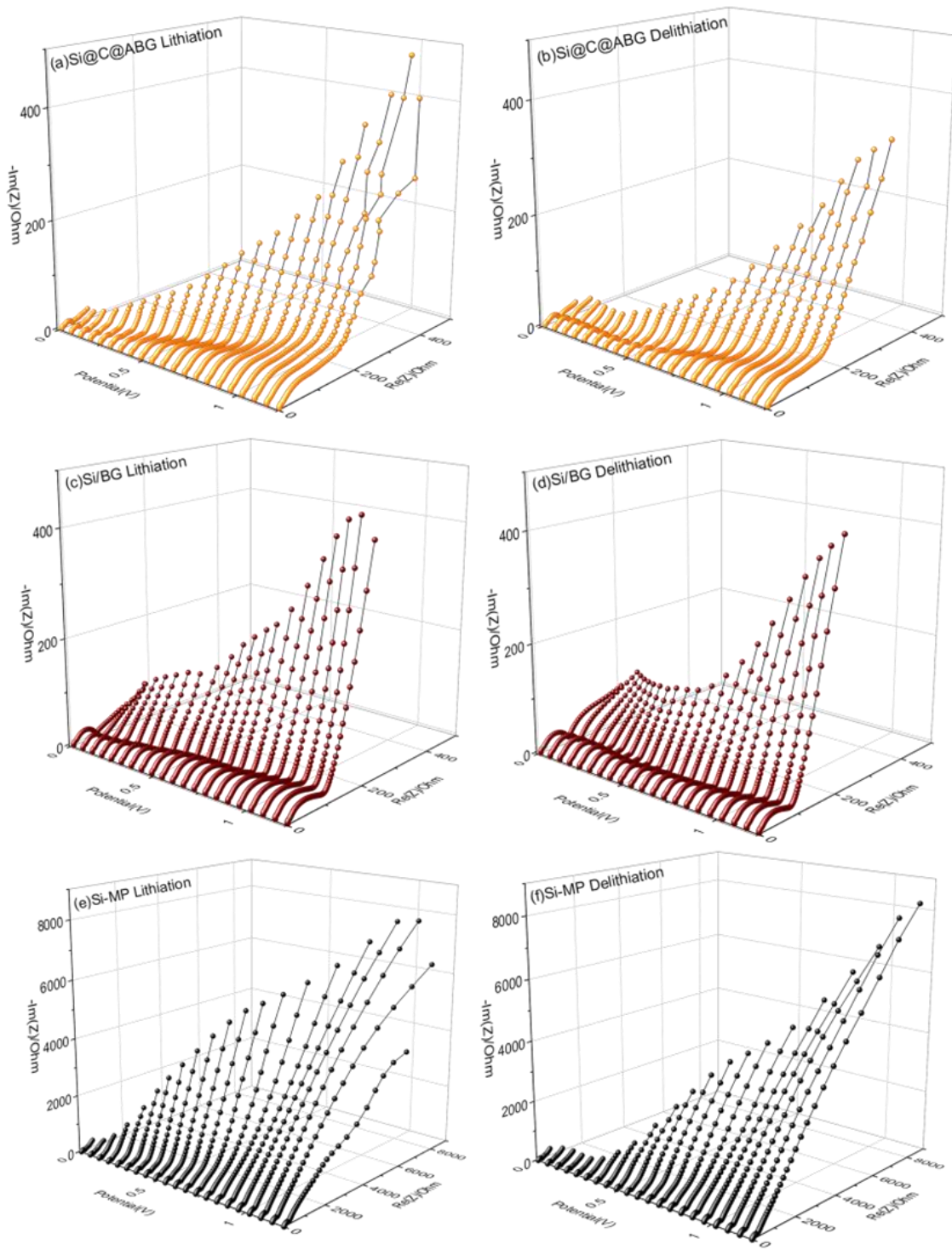


図 30 DEIS 測定より得られた各電位におけるナイキストプロット (a)-(b)Si@C@ABG 試料セル、(c)-(d)Si/BG 試料セル、(e)-(f)Si-MP 試料セル

1
2

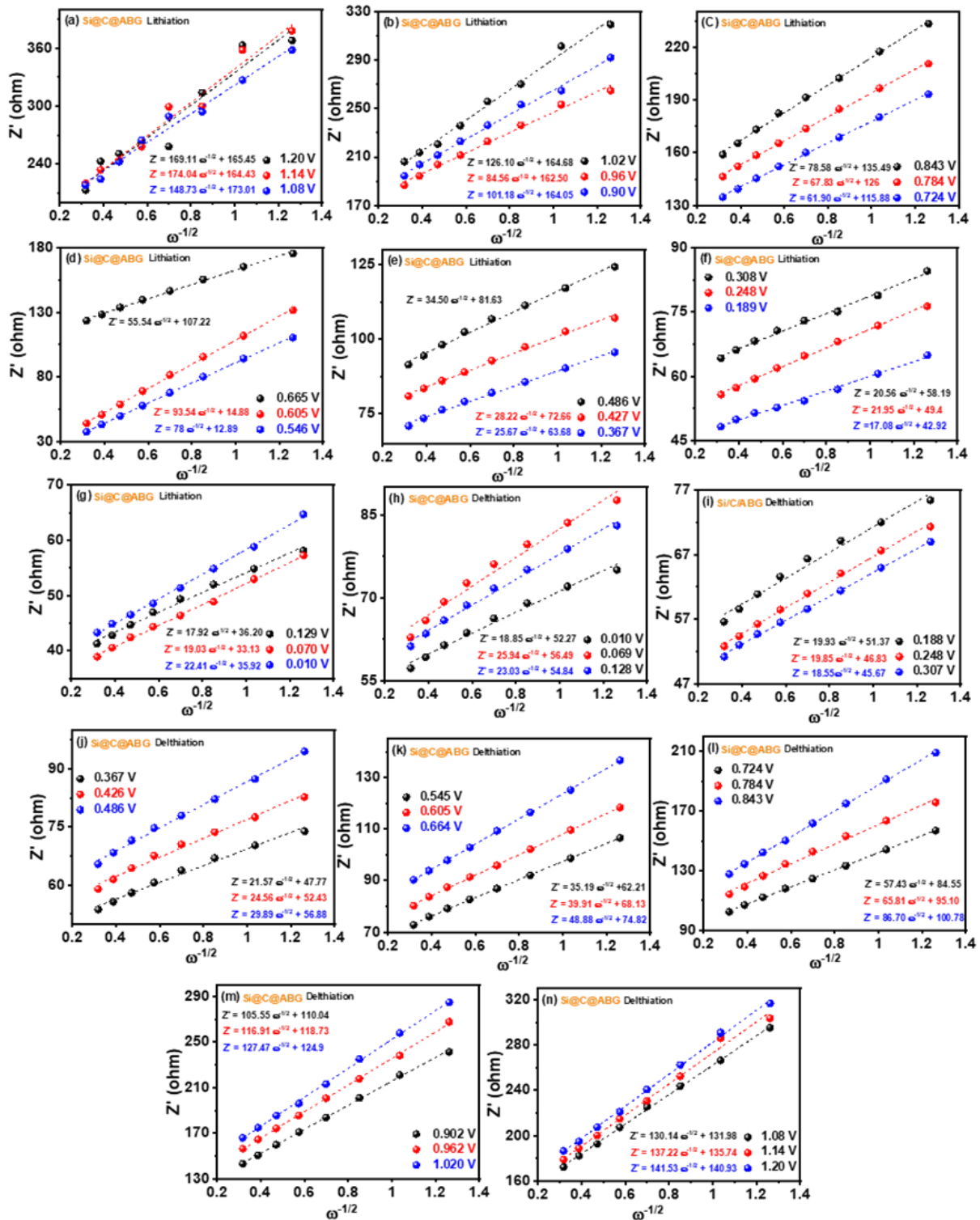


図 31(a)-(n) Si@C@ABG 試料セルにおける Li^+ 拡散係数の導出

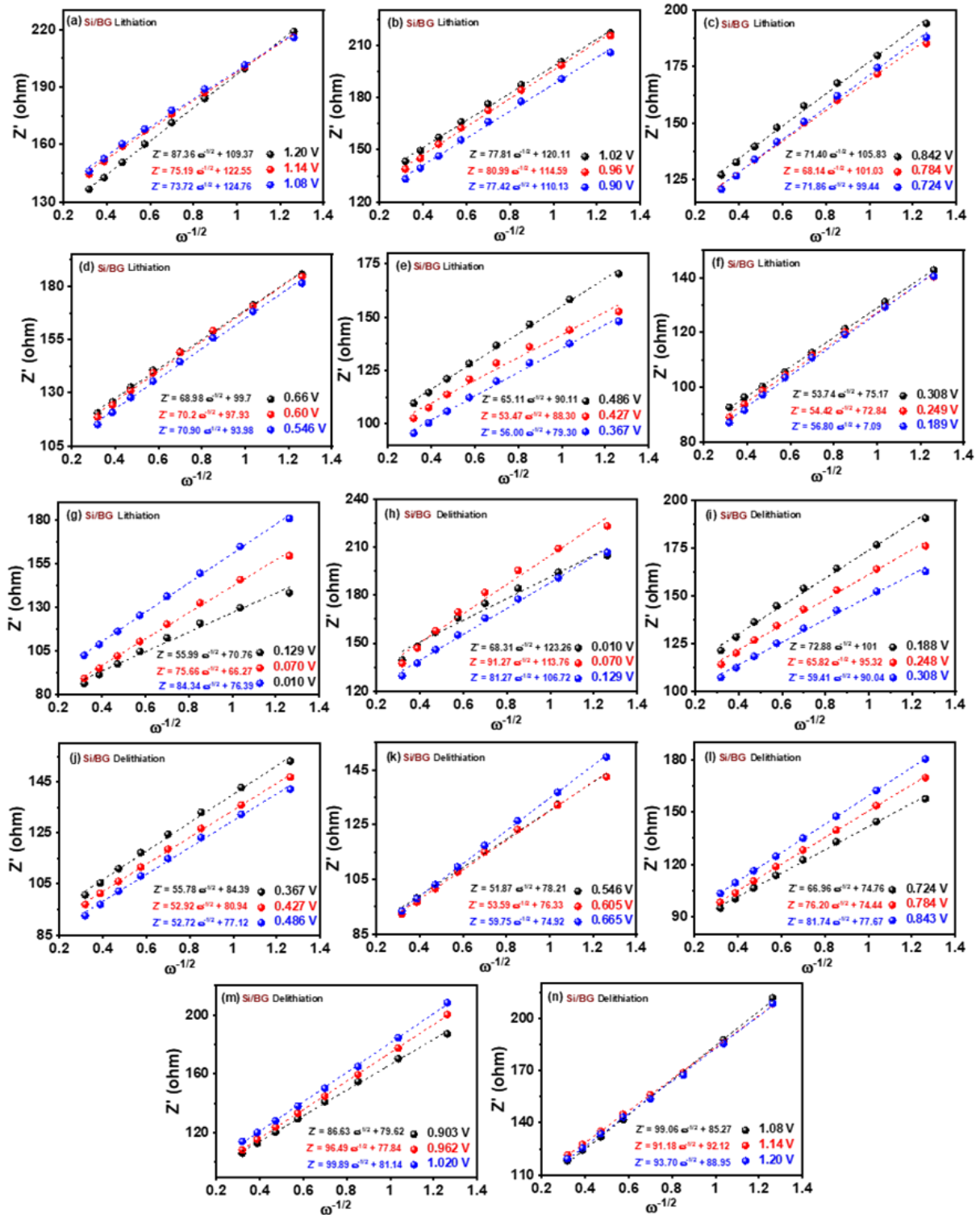


図 32(a)-(n) Si/BG 試料セルにおける Li⁺拡散係数の導出

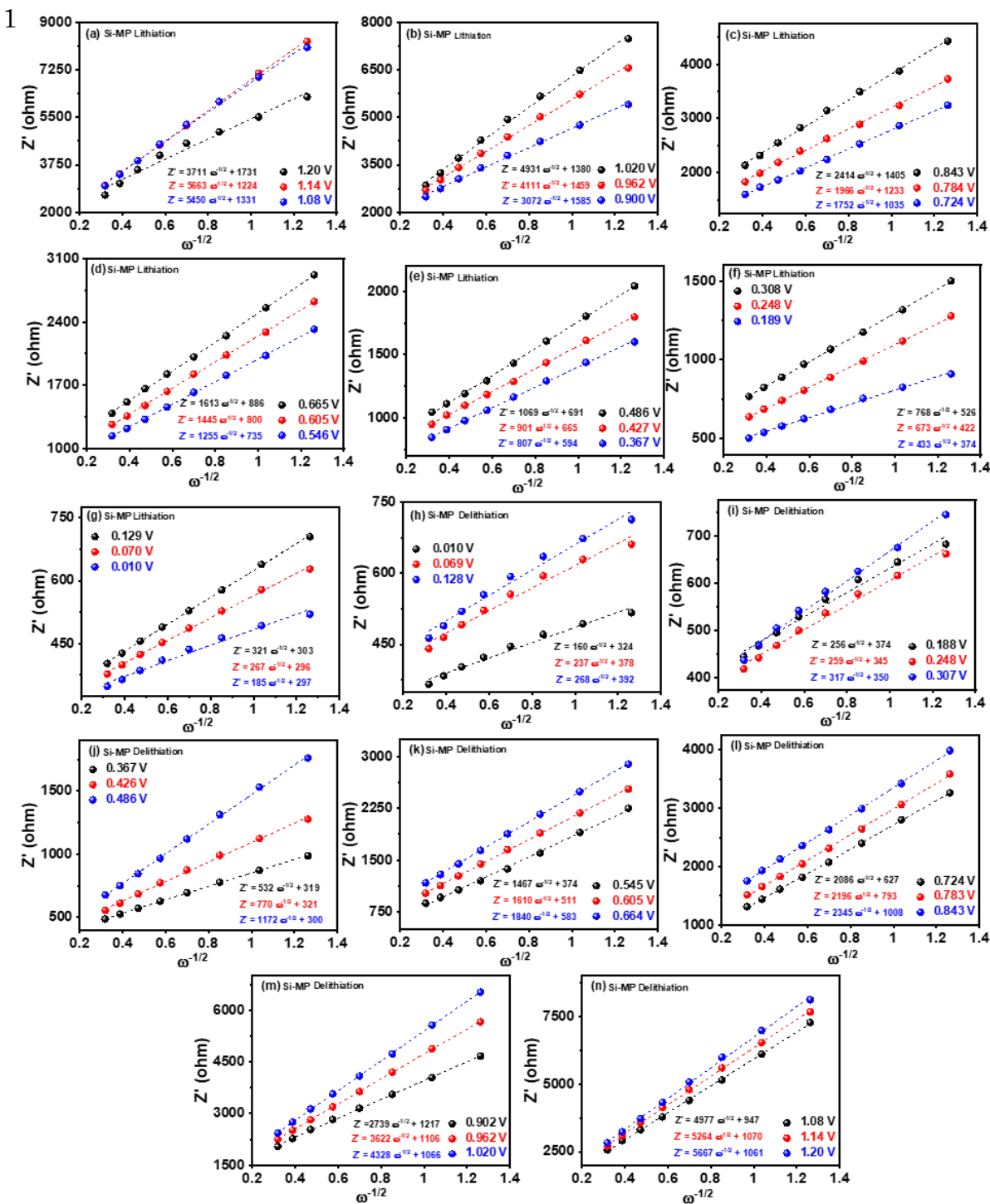


図 33(a)-(n) Si-MP 試料セルにおける Li^+ 拡散係数の導出

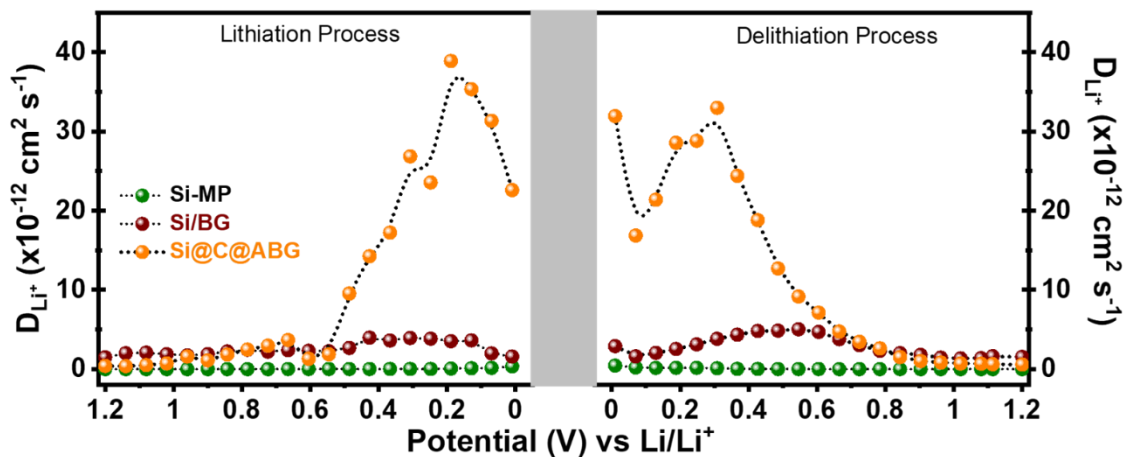


図 34 各試料セルの測定電位 0.01 - 1.2 V における Li^+ 拡散係数の変化

3.3.9 他の Si 被覆 ($\text{Si}@x$) 系試料との比較

下表に $\text{Si}@C@ABG$ と Si を何らかの材料により被覆した $\text{Si}@x$ 系負極材料の性能比較を示す (表 2) [83–86]。 $\text{Si}@NiO@SENBIOM-5$ は、C. Sun のグループが開発した新材料で Si (100 nm) を Nickel oxide と植物由来の炭素材料で二重被覆した構造を有する。 $\text{Si}@C@ABG$ と同じ条件において、1000 サイクル後に 1000 mAhg^{-1} の容量を示したが、試料中の Si がナノオーダーであるため、試料の大量合成の実現性は $\text{Si}@C@ABG$ と比較して劣ると言わざるを得ない。

$\text{SiO}@Nb_2O_5@NC-3$ は酸化ニオブと N-doped Carbon (NC) を用いて SiO を被覆した負極材料である。200 サイクル後における放電容量は約 850 mAhg^{-1} でありサイクル安定性は $\text{Si}@C@ABG$ に見劣りするが、 3000 mAg^{-1} の充放電環境下で 650 mAhg^{-1} の容量が得られ、優れた高速充放電特性を有していることが推察される。 $\text{Si}@C@ABG$ 試料においても Si を SiO へ変更することによる性能改善

1 が示唆されている。J. Huang らによって調製された SiO@CNT/PMMA は、マイ
 2 クロサイズの SiO 粒子を、カーボンナノチューブ (CNT) と polymethyl
 3 methacrylate (PMMA) からなるカプセルの中に取めたヨークシェル型の構造で
 4 ある。当グループの試料と比較して、電池特性は乏しい一方で、初回充放電効率
 5 は約 80% であり、Li⁺と活物質の反応が円滑に進行していることが推察される。
 6 H. Xie のグループも同様にマイクロサイズの SiO に注目し、これを CNT や酸化
 7 グラフェン (rGO) などで二重被覆した N-SiO_x/C@C を調製し、LIB 負極材料と
 8 しての特性を評価した。これにより、500 サイクル後に 600 mAhg⁻¹ の放電容量
 9 を維持する優れたサイクル安定性が確認された。

10 以上のように、Si@C@ABG は他の負極材料と比較して高い放電容量と優れ
 11 た高速充放電特性を示す一方で、充放電効率に問題を抱えている。Si から SiO
 12 への材料変更や試料成分比の最適化による改善が期待される。

13 表 2 Si@SiC@ABG と他の Si@x 系試料の性能比較

14

負極活物質	放電容量 (mAhg ⁻¹)	充放電速度 (mA g ⁻¹)	充放電回数	Ref
Si@C@ABG (this work)	1700	1000	300	
Si@NiO@SENBIM-5	1000	1000	1000	83
SiO@Nb ₂ O ₅ @NC-3	850	200	200	84
SiO@CNT/PMMA	720	2200	200	85
N-SiO _x /C@C	600	500	500	86

1 第4章 リン酸系ポリマーバインダーによる

2 Micro-SiO/Graphite 負極の性能向上

3 4.1 リン酸系ポリマーバインダーに関する研究概要

4 バインダーは電極において、様々な材料を結合する接着剤の役割を果たす。従
5 来は、高分子材料であるポリフッ化ビニリデン (PVDF) やスチレンブタジエン
6 ゴム (SBR) が用いられてきた。しかしながら、これらの材料は電子伝導性が乏
7 しい上に、接着力が貧弱であるために活物質の体積変化によって容易に電池の
8 性能劣化を引き起こしてしまう。そこで、LIB の更なる性能向上に向けて新しい
9 バインダー材料が求められている。これに対して、本研究では従来燃料電池など
10 の添加剤として研究されてきたリン酸系高分子であるポリビニルホスホン酸
11 (PVPA) をマイクロサイズ酸化ケイ素/グラファイトコンポジット負極 (SiO/G-
12 PVPA) のバインダーに適用し、その性能評価を行った。その結果、200 サイク
13 ル後に 600 mAhg^{-1} の放電容量を示す優れた特性が得られた。加えて、 1.84 mg
14 cm^{-2} の高塗工量負極を用いたセルにおいても、 1.5 mAh cm^{-2} の高い放電容量が
15 確認された。これらの性能改善は、PVPA の強固な機械的特性と安定した電気化
16 学的特性によるものだと推察される。本試料によって、バインダー材料の改善を

1 通じた電池の高エネルギー密度化が期待される。

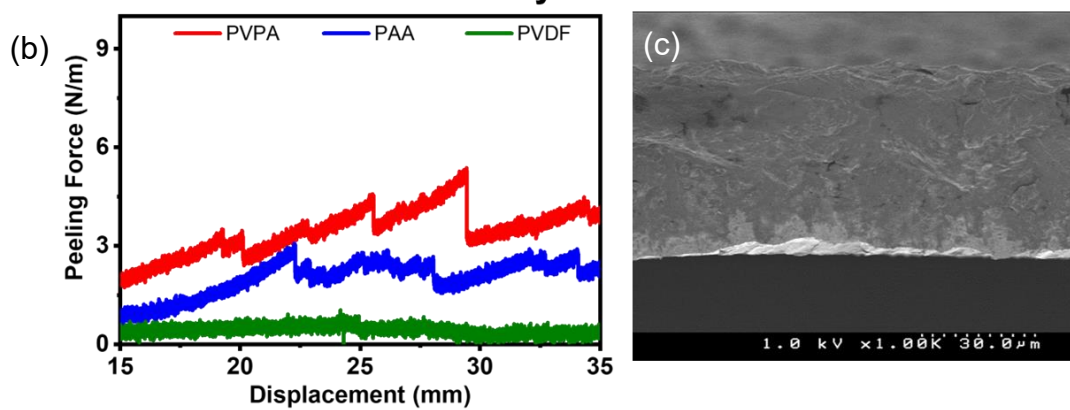
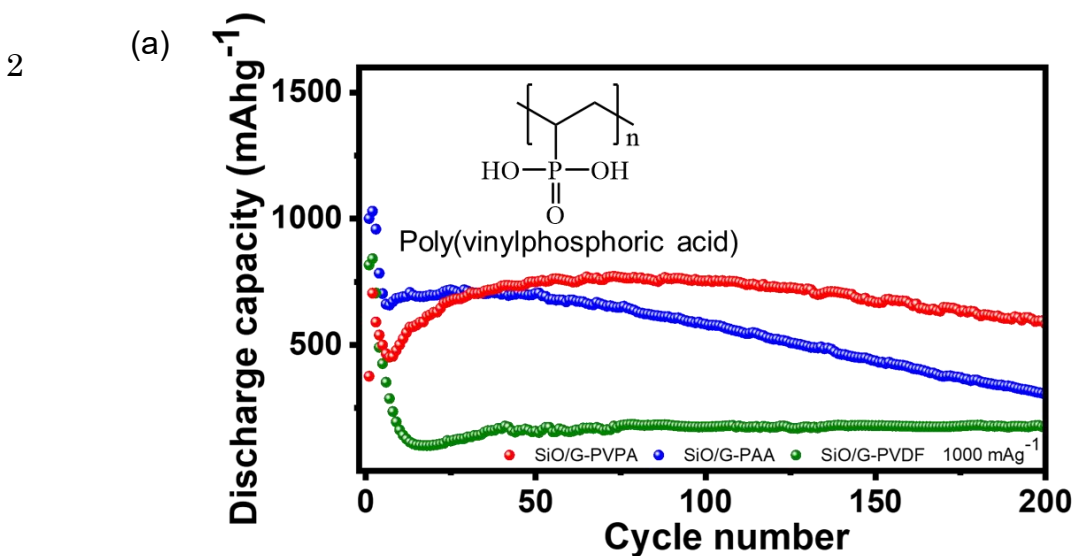


図 35(a) ポリ (ビニルホスホン酸) の構造式と各バインダー試料負極ハーフセルの充放電試験、(b) 剥離試験によるバインダー試料の機械的強度評価、(c) 充放電試験後の SiO/G-PVPA 試料負極の断面 SEM 像

1 4.2 リン酸系ポリマーバインダー (PVPA) の調製および評価

2 方法

3 4.2.1 ポリビニルホスホン酸 (PVPA) バインダーの調製

4 本研究にて使用した PVPA は丸善石油化学株式会社より提供されたものを使用
5 した。以下に公開特許を基にした、その調製方法を記す。

6 ・ビニルホスホン酸 12.5 g、アゾビスイソブチロニトリル (AIBN) 0.392 g、無
7 水酢酸 5.60 g 及び酢酸エチル 44.4 g をフラスコ内にて AIBN が溶解するまで攪
8 拌した。

9 ・フラスコを 60°C のウォーターバス内に移し、8 時間にわたり攪拌することで
10 重合させた。

11 ・重合終了後、氷浴でフラスコを冷却し、ポリビニルホスホン酸 (PVPA) が得
12 られた。

13 4.2.2 ボールミル法による SiO/G 系塗布電極の作成

14 使用した装置及び試料は以下の通りである。

15 電子天秤 MSA125P-000-DU ザルトリウス・ジャパン(株)

16 ロールプレス機 (株)AOKI Energy Consulting

17 電極打ち抜き機 MSK-T-06 (株)MTI Japan

18 遊星型ボールミル装置 PL-7 (株)フリッチュ

- 1 ジルコニア製粉碎容器 容積 45 ml (株)フリッチュ
- 2 ジルコニアビーズ $\phi 3$ nm (株)宝泉
- 3 角形真空乾燥器 ADP200 ヤマト科学(株)
- 4 アセチレンブラック デンカ(株)
- 5 ポリアクリル酸 (株)SIGMA-ALDRICH
- 6 ポリフッ化ビニリデン (株)SIGMA-ALDRICH
- 7 カルボキシメチルセルロースナトリウム (CMC-Na) 分子量 250000
- 8 (株)SIGMA-ALDRICH
- 9 銅箔 (株)ニラコ
- 10 ドクタープレート YD-3 (株)ヨシミツ精機
- 11 調製から塗布までの手順
- 12 ・SiO : Graphite : 試料バインダー : 導電助剤 : CMC を重量比 30 : 30 : 20 : 15 :
- 13 5 となるように電子天秤で秤量し、これと純水 0.5 ml を、ジルコニア製粉碎容
- 14 器にジルコニアビーズと共に封入した。
- 15 ・作製したスラリーを、銅箔上に滴下後、ドクタープレートを用いて塗布し、
- 16 80°C、真空下において一晩乾燥させた。
- 17 ・乾燥後、ロールプレス装置により 80 °C で 3 回のプレス処理を行った。
- 18 ・比較のため、PVPA の他にポリアクリル酸 (PAA)、ポリフッ化ビニリデン

- 1 (PVDF) を使用した電極を作製した。
- 2 スラリー作製条件
- 3 回転速度 : 500 rpm
- 4 回転時間 : 1 hour
- 5 4.2.3 密度汎関数理論を用いたエネルギー準位の導出
- 6 バインダー材料の最低空軌道 (Lowest Unoccupied Molecular Orbital : LUMO)
- 7 と最高被占軌道 (Highest Occupied Molecular Orbital : HOMO) は、電池特性に
- 8 大きな影響を与える[87,88]。特に材料はその LUMO が負に大きいほど還元され
- 9 やすいという性質を有しており、負極バインダーとして低い LUMO を有するこ
- 10 とで性能改善に繋がると報告されている[89]。故に、密度汎関数理論 (Density
- 11 Functional Theory : DFT) を活用して、それらの導出と比較を行った。計算は、
- 12 以下のソフトウェアと条件で実施した。
- 13 Material Studio Dmol3 ダイキン工業株式会社
- 14 Task : Geometry Optimization
- 15 Functional : GGA-PBE
- 16 Spin unrestricted : 有 Use symmetry : 有
- 17 Use formal spin as initial : 有 Use solvation mode : 有
- 18 Integration Accuracy : Medium

- 1 SCF tolerance : Medium
- 2 Core treatment : Effective Core Potential
- 3 Basis set : DNP+

4 4.2.4 180 度剥離試験によるバインダー試料の機械的強度の評価

5 機械的強度の評価では以下の装置および試薬を使用した。

- 6 万能材料試験機 (インストロン 3342 型試験機) (株)インストロン
- 7 銅箔 (株)ニラコ

- 8 ・バインダーの接着力の評価を目的として行った。
- 9 ・剥離試験に使用するサンプルは、10 cm × 1 cm の銅箔で 0.1 ml の試料バイン
- 10 ダー溶液を挟み、室温で乾燥させることで作製した。
- 11 ・上記の方法で作製したサンプルを図 36 に示す方法で、引き剥がしを行うこと

12 でその機械的強度を評価した。

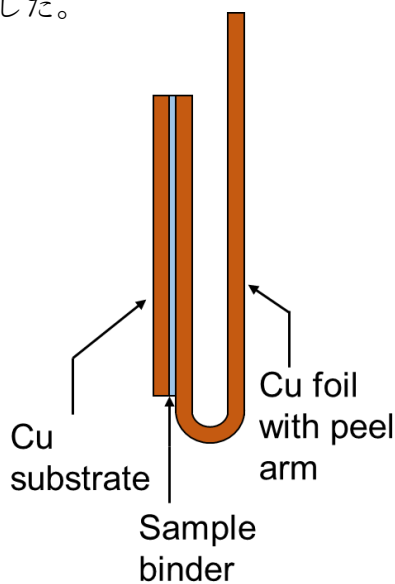


図 36 引張試験によるバインダー試料の機械的強度の評価

1 4.2.5 評価用 CR2025 型コインセルの構築

2 電池性能評価および電気化学的評価に使用するコインセルは、以下の装置お
3 よび試薬を用いて構築された。

4 Li 金属 (株)本荘ケミカル

5 リン酸鉄リチウム (LiFePO₄) (株)PIOTREK

6 グローブボックス LAB Star (株)BRIGHT., LTD

7 試験極 : 作製した各試料電極 (SiO/G-PVPA、PAA、PVDF)

8 対極 : 金属 Li、リン酸鉄リチウム (LiFePO₄)

9 セパレータ : Celgard#2500

10 電解液 : 1.0 M LiPF₆ EC : DEC=1 : 1

- 11 ・ コインセルは 2025 タイプ (直径 : 20 mm、厚さ : 2.5 mm) を用した。
- 12 ・ グローブボックスの水分値が 0.5 ppm、酸素値が 5 ppm 以下の環境下にお
13 いてセル構築を行った。
- 14 ・ Li シートを直径が 15 mm 程度の円形になるように打ち抜き、これを対極と
15 した。なお、フルセルの構築においては対極にリン酸鉄リチウム (LiFePO₄)
16 を用いた。
- 17 ・ フルセル構築では、それに先駆けて正極・負極をそれぞれハーフセル環境に
18 において、数回の充放電を行い、その後それらのハーフセルを解体した。解体

1 したセルの中から電極を取り出し、新しくセルを構築することで、試験用の
2 フルセルとした。

3 4.2.6 サイクリックボルタンメトリー測定による充放電反応の解析

4 本評価には以下の装置を使用した。

5 充放電試験装置 BCS-805 (株)Bio-Logic Sciences Instruments

6 測定電位幅 : 0.010 – 1.200 V vs. Li⁺/Li

7 温度 : 25 °C (298 K)

8 掃引速度 : 0.3 mV s⁻¹

9 ・サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定を用いて、充放電反応の解析を行
10 った。

11 4.2.7 評価用コインセルを用いた電池寿命および高速充放電性能の評価

12 本評価には以下の装置を使用した。

13 充放電試験装置 BCS-805 (株)Bio-Logic Sciences Instruments

14 充放電試験装置 ABE-1024-5V (株)エレクトロフィールド

15 定電流充放電試験により電池としての寿命を測定し、高速充放電試験により電
16 池としての出力特性を明らかにした。本評価は下記の条件で実施した。

17 測定電位幅 : 0.010 – 1.200 V vs. Li⁺/Li

18 電流密度 : 100 - 5000 mA g⁻¹

- 1 温度 : 25 °C (298 K)
- 2 4.2.8 電気化学インピーダンス測定を用いた抵抗成分・リチウムイオン拡散係数
- 3 の分析
- 4 本評価には以下の装置を使用した。
- 5 充放電試験装置 BCS-805 (株)Bio-Logic Sciences Instruments
- 6 充放電試験装置 VMP-300 (株)Bio-Logic Sciences Instruments
- 7 ・作製した試料電極における抵抗成分を分析し、性能改善の要因を明らかにする
- 8 ために実施された。
- 9 ・充放電試験の前後において、本測定を行い、得られたデータに対してソフトウ
- 10 ェア Z-Sim を用いてフィッティングし、各抵抗成分を導出した。本測定は下記
- 11 の条件で実施した。
- 12 周波数域 : 0.1 Hz–10 kHz
- 13 温度 : 25 °C (298 K)
- 14 加えて、以下の式から得られたインピーダンスを活用し、Li⁺の拡散係数を以下
- 15 の計算式を基に導出した。
- 16 $Z' = (R_L + R_D) + \sigma\omega^{1/2}$
- 17 $D_{Li^+} = \frac{R^2 T^2}{2A^2 n^4 F^4 C^2 \sigma^2}$
- 18 Z'...インピーダンス (実軸、Ω) D_{Li⁺}...リチウムイオン拡散係数 (cm² s⁻¹)

- 1 R_L ...電荷移動抵抗 (Ω) R_D ...溶媒和抵抗 (Ω)
- 2 R ...気体定数 ($8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$) T ...温度 (K)
- 3 A ...電極表面の面積 (cm^2) n ...反応する電子の個数 ($n=1$)
- 4 F ...ファラデー定数 (96485 C mol^{-1}) C ...電解質濃度 (1.0 M)
- 5 σ ...ワームブルグインピーダンス (Ω)
- 6
- 7 4.2.9 充放電後における各試料電極に対する X 線光電子分光 (XPS)
- 8 XPS 測定には以下の装置を使用した。
- 9 X 線光電子分光装置 S-Probe™ 2803 (株)FISONS INSTRUMENTS
- 10 ・各バインダー試料電極表面における化学結合状態の観察を目的として行った。
- 11 ・充放電試験後の試料コインセルを解体し、電極を洗浄することで充放電前後に
- 12 おける表面状態の変遷を比較した。
- 13 ・得られたピークに対してデータ分析ソフトウェア Origin を用いてピークフィ
- 14 ットを行った。
- 15 測定条件は以下の通りである。
- 16 特性線 : Al-K α 線 (1486.6 eV)
- 17 4.2.10 走査型電子顕微鏡 (SEM) による充放電後電極表面および断面の観察
- 18 SEM 観察では以下の装置を使用した。

1 走査型電子顕微鏡 S-4500 (株)日立製作所

2 ・各試料電極に対して、SEM 観察を行うことで試料の微細構造を分析した。

3 ・充放電試験を実施したコインセルを解体し、電極を裁断・洗浄することで観察

4 用電極とした。これを用いて、充放電後電極の表面および断面における微細構造

5 の変化を追跡した。

6 測定条件は以下のとおりである。

7 加速電圧 : 1.0 kV

8

9 4.3 ポリ（ビニルホスホン酸）バインダーに対する分析とそ 10 れを用いた負極ハーフセルの電気化学的評価

11 4.3.1 密度汎関数理論（DFT）を用いたエネルギー準位の導出

12 導出したバインダー試料の HOMO、LUMO のエネルギー準位を表 3 に示す。

13 PVPA の LUMO は-1.92 eV であり、PAA や PVDF といった他のバインダー材料

14 と比較して負に大きいことが確認された。加えて、PVPA の LUMO は、電解質

15 溶媒である EC や DEC のそれを下回っている。前述の通り、負極材料は LUMO

16 が負に大きいほど、還元されやすくなる傾向を示す。故に、PVDF をバインダー

17 に用いた系では、電解質溶媒である EC や DEC が還元されやすい一方で、PVPA

18 を用いた系では、PVPA が優先して還元されるため、電解質溶媒の還元分解を抑

- 1 制し、形成される SEI 層の最適化に寄与することが期待される。他方、PAA バ
- 2 インダーも電解質溶媒と比較して、小さい LUMO を示している。しかしながら、
- 3 PAA バインダーによる電解質溶媒の還元分解の抑制は報告されておらず、電池
- 4 性能の改善に寄与する可能性は低い[90]。

	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)
PVPA	-6.65	-1.92
PAA	-6.27	-1.16
PVDF	-7.30	-0.17
EC	-6.85	-0.31
DEC	-6.50	-0.01

表 3 DFT 計算によるバインダー試料のエネルギー準位の計算

- 5
- 6 4.3.2 180 度剥離試験による機械的強度の評価
- 7 180 度剥離試験によるバインダー試料の機械的強度の評価を行った。その結
- 8 果と平均強度を図 37 に示す。PVDF は 0.439 N m^{-1} 、PAA を 2.03 N m^{-1} の強度
- 9 が確認された。これに対して、PVPA は 3.44 N m^{-1} の強度を示し、PAA の約 1.7
- 10 倍、PVDF の約 8 倍に相当する接着力が示された。一部の酸性バインダーは、銅
- 11 箔を部分的に腐食させることで、バインダーと銅箔間の決着を強固にすること
- 12 が報告されており、PVPA バインダーでも同様の効果が期待される[91]。この強
- 13 力な接着性は、活物質である SiO やグラファイトと集電体である銅箔間におけ
- 14 る接着性と安定性を向上させ、電池の寿命延長に貢献することが期待される。特

- 1 に、SiO は充放電に伴う体積変化が約 200%と非常に大きいため、バインダーの
- 2 接着性は重要な役割を果たす[41]。加えて、強靱なバインダーの特性により、電
- 3 極における面積当たり塗工量を増大させ、電池のエネルギー密度向上に繋がる
- 4 ことも期待される。

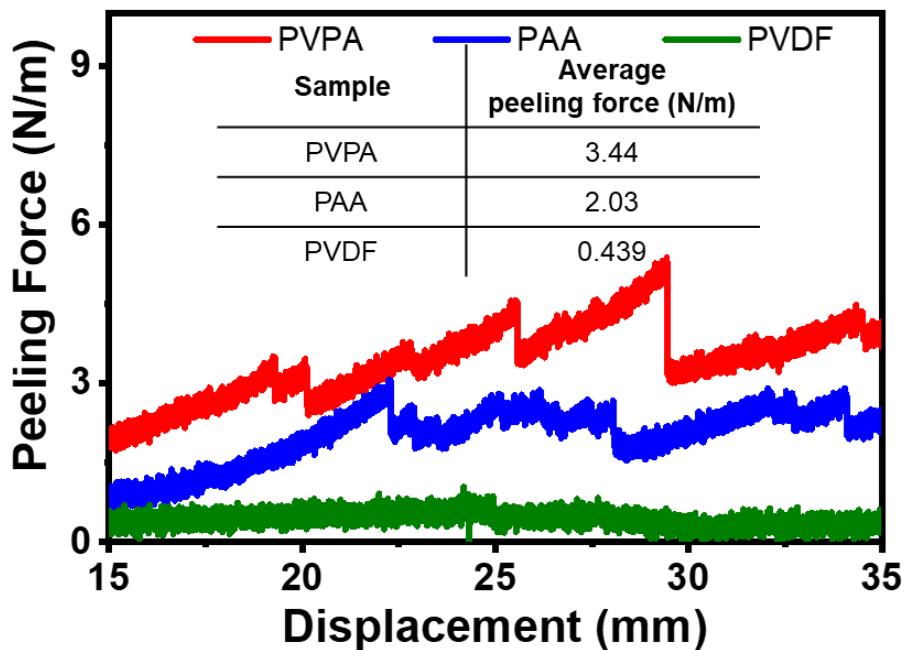


図 37 引張試験によるバインダー試料の機械的強度の評価

- 5 4.3.3 試料セルに対するサイクリックボルタンメトリー測定
- 6 作製した試料セル (SiO/G-PVPA、SiO/G-PAA、SiO/G-PVDF 負極ハーフセル)
- 7 に対して、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定による充放電反応の観察
- 8 を行った (図 38(a)-(c))。市販バインダー材料を用いた SiO/G-PVDF 試料セルで
- 9 は、充電側 0.4-0.6 V 以下の電位において電解質溶媒であるエチレンカーボネー
- 10 ト (EC)、ジエチルカーボネート (DEC) の還元分解と SEI 被膜の形成に伴うピ

1 ークが確認された。さらに、0.2 V 以下の電位では、SiO に含まれる SiO₂ 相が不
2 可逆にリチウム化し、Li₂O、Li₄SiO₄、アモルファスな Li_xSi 相を形成しているほ
3 か、0.05 V では Li₁₅Si₄ 相の可逆的な Li 化によるピークが含まれていると考えら
4 れる[57–59]。SiO/G-PAA 試料セルにおいても PVDF 試料セルと同様の傾向が確
5 認され、0.4-0.6 V、そして 0.2 V 以下の電位において SEI の形成と活物質であ
6 る SiO に起因する還元ピークが見られた。PVDF、PAA 試料セルは、放電側にお
7 いて Si 系材料に特有の放電ピークが 0.29 V と 0.55V に観測されており、前者
8 は Li₁₅Si₄ 相の脱リチウム化、後者はアモルファス Li_xSi 相の脱リチウム化にそれ
9 ぞれ起因する。一方、SiO/G-PVPA 試料セルでは充電側 1.7 V の高電位において
10 顕著な還元ピークが確認された。4.3.1 項で述べたように、PVPA の還元されや
11 すい性質によって電解質のそれに先駆けて反応が進行していると推察される。
12 この特性によって、負極表面に形成される固体電解質界面 (SEI) の過剰な形成
13 の抑制に繋がることが予想される。

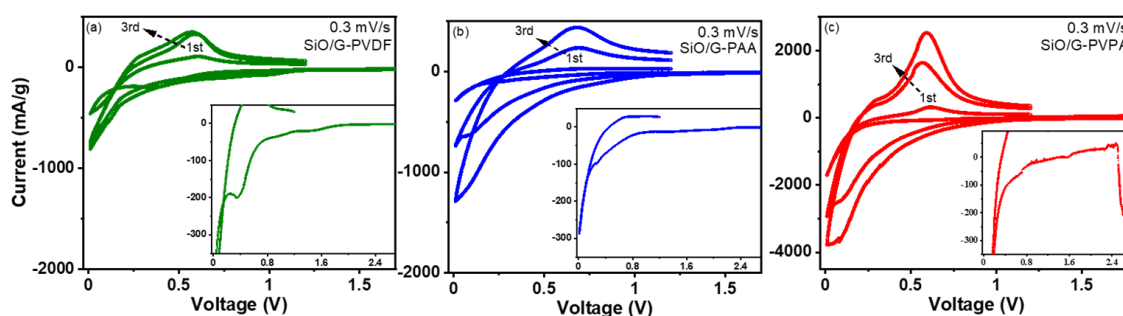


図 38 各試料セルの CV 測定 (a)SiO/G-PVDF、(b)SiO/G-PAA、(c)SiO/G-PVPA

1 4.3.4 各バインダーを用いた負極ハーフセル性能の評価

2 前項の CV 測定で見られた特性が電池性能に与える影響を評価するために、
3 コインセルを用いた長期サイクル試験および高速充放電試験を行った。初めに、
4 長期サイクル試験の結果を図 39(a)に示す。PVPA をバインダーに適用した系
5 SiO/G-PVPA 負極ハーフセルは、試験開始から容量が徐々に増大し、200 サイク
6 ルに渡って 650 mAhg^{-1} 以上の高い放電容量を維持した。このサイクルを経るに
7 つれて容量が増大する挙動は、活性化過程と呼ばれている[92,93]。後述する SiO
8 単独試料セルでは、この傾向が確認されなかったことから、グラファイトと
9 PVPA 間における相互作用に原因があると推察される。一方で、SiO/G-PAA と
10 SiO/G-PVDF を負極に適用したハーフセルは、充放電回数を重ねるにつれて容
11 量が減少し、200 サイクル時点における容量はそれぞれ約 300 mAhg^{-1} 、 100
12 mAhg^{-1} を示した。SiO/G-PVPA 負極ハーフセルの充放電効率 (Coulombic
13 efficiency) は、初回充放電では 40%程度に留まっていたが、3 サイクル目に 98%
14 まで改善され、他の負極ハーフセルを上回る特性が確認された。続いて各試料セ
15 ルの性能を $100 - 5000 \text{ mAg}^{-1}$ の条件下で評価した高速充放電試験の結果を図
16 39(b)に示す。SiO/G-PVPA 試料セルは、 3000 mAg^{-1} の高速充放電後に、グラフ
17 ィイト負極の 2 倍に相当する約 500 mAhg^{-1} の放電容量を示した。これは、約 10
18 分で充電が完了する充電速度であり、CV 測定で見られた PVPA の電気化学的特

1 性が要因となり、電解質溶媒の継続的な還元分解が抑制された結果、電池性能の
2 向上に繋がったと考えられる。更に、PVPA の優れた機械的強度によって活物質
3 中の SiO とグラファイトの双方が Li⁺ と長期サイクルに渡り反応することが可能
4 となったと推察される。以上の事から、PVPA バインダーの適用による電池の高
5 速充放電性能と電池寿命の改善が期待される。

6 さらに、PVPA 試料負極における SiO 塗工量を増大させ、高塗工量負極ハー
7 フセル (SiO-PVPA) を作製した。負極における SiO 塗工量を増大させることで、
8 電池のエネルギー密度を向上させることが出来る反面、活物質の体積変化によ
9 る電池特性への悪影響が懸念される。塗工量 0.21 mg cm⁻²、0.85 mg cm⁻²、1.84
10 mg cm⁻² において SiO-PVPA 負極ハーフセルの性能を評価したところ、全ての試
11 料セルは安定したサイクル特性を示し、100 サイクル後における容量維持率は
12 60 – 90%であった (図 39(c))。特に、1.84 mg cm⁻² の PVPA 試料セルは最大で
13 2.0 mAh cm⁻² の高い放電容量を示した。PVPA の優れた機械的強度と電気化学
14 的特性は、より負荷が大きくなる条件においても発揮され、電池の性能向上に貢
15 献することが示唆されている。

1

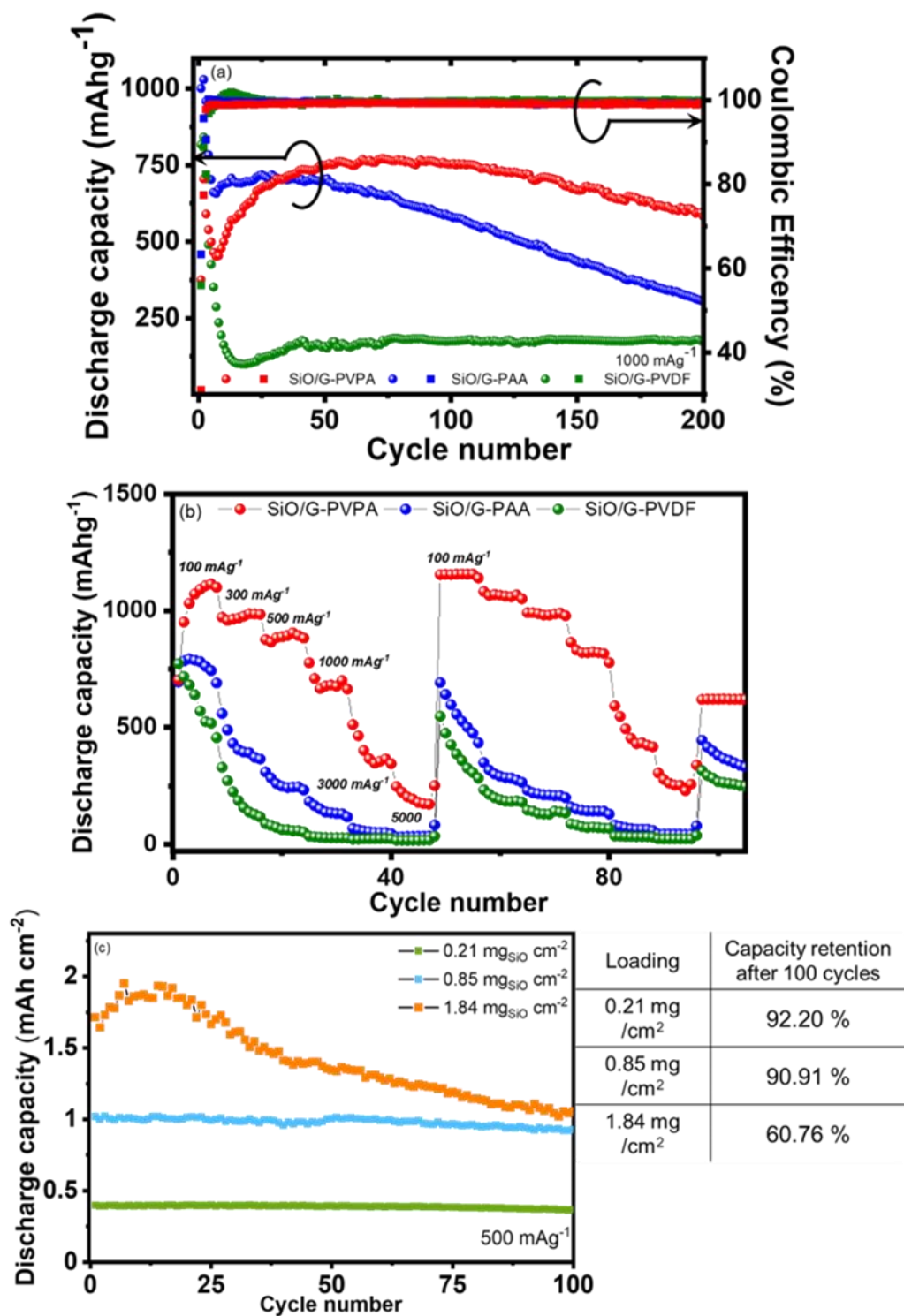


図 39 試料セルの電気化学的評価 (a)長期サイクル試験による電池寿命の評価、(b)レート試験による高速充放電特性評価、(c)塗工量を増大させた SiO-PVPA 試料セルにおける充放電試験

1 4.3.5 フルセルを用いた実動作環境における電池性能の評価

2 PVPA バインダーを用いた系における電池性能を実践的に評価するためにフ

3 ルセルを構築し、充放電試験を行った。正極には市販材料であるリン酸鉄リチウ

4 ム (LiFePO_4) を使用した。その充放電試験の結果を図 40(a)-(b)に示す。充放電

5 曲線から、 SiO/G-PVPA 負極はフルセル条件下においても可逆的に充放電するこ

6 とが確認された (図 40(a))。更に、最大で 2.0 mAh の放電容量が得られ、150 回

7 の充放電を経た時点で 1.6 mAh の容量を維持した (図 40(b))。更に、0.1 - 1.0C

8 の様々な充放電速度においても高い放電容量を示し、 SiO/G-PVPA 負極を組み合

9 わせたフルセルが優れた実用性を有していることが示唆されている。充放電効

10 率は 20 サイクル目以降、99%以上の安定した特性を示した。一方、PAA、PVDF

11 をバインダーとして用いた系では放電容量が徐々に減少し、100 サイクル後の

12 放電容量はそれぞれ 0.96 mAh、0.31 mAh となった。また、1-100 サイクルにお

13 ける PAA、PVDF 試料セルの平均充放電効率、97-98%であり、市販バインダ

14 ーを用いたフルセルでは効率的な充放電反応の進行に課題を抱えていることが

15 推察される。フルセルではセル内の Li 量に限りがあるため、ハーフセルと比較

16 して充放電効率による性能差がより顕著に表れる傾向がある。以上の事から、

17 PVPA を用いた負極がフルセルとしても非常に高い電池性能を示すことが確認

18 された。

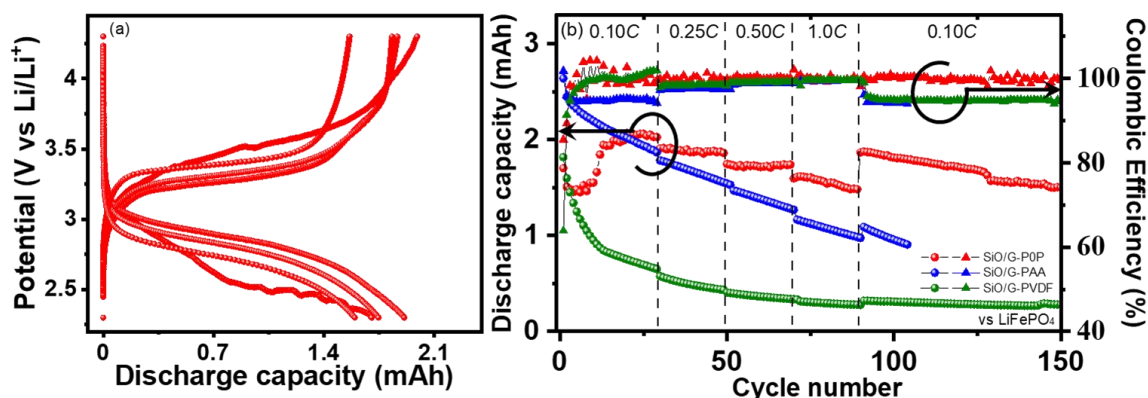


図 40 フルセル条件での性能評価 (a)SiO/G-PVPA 試料フルセルの充放電曲線、(b)各試料セルのフルセルによる性能比較

4.3.6 SEM による充放電前後における試料電極の観察

4.3.4 項において実施した充放電試験の後にハーフセルを解体した。その中か

ら取り出した試料負極を洗浄・乾燥させることで、SEM 観察用のサンプルを作

製した。この断面観察は、充放電前、50 サイクル後、200 サイクル後の 3 点に

おいて実施された。得られた電極断面の SEM 像を図 41(a)-(i)に併せて示す。加

えて、各試料負極の体積膨張率を表 4 にまとめた。SiO-G/PVDF 負極は 50 サイ

クル後時点において、活物質層と集電体の間に大きな間隙が生じていることが

確認された。この時点で、SiO/G-PVDF 負極ハーフセルの放電容量が 150 mAhg⁻¹

程度まで減少しているため、活物質層の孤立により容量の減少を招いたことが

推察される (図 41(b))。この傾向は、200 サイクル後においても同様であり、

PVDF の貧弱な機械的強度では、充放電反応に伴う活物質の体積変化に耐えき

れないことを示唆している (図 41(c))。SiO/G-PAA 負極は、50 サイクル後にお

いては活物質層の剥離は確認されず、約 700 mAhg⁻¹ の放電容量を維持していた

1 (図 41(e))。しかしながら、200 サイクル時点では活物質層の体積が従来の約
2 2.4 倍まで膨張し、放電容量の減少と負極断面における空隙の形成が確認された
3 (図 41(f))。PAA も PVDF と同様に、長期サイクルに渡って活物質層の膨張・
4 収縮に対応する機械的強度を有していないことが考えられる。一方、SiO-
5 G/PVPA 負極は、50 サイクル後において活物質層と集電体の導通を維持してい
6 ることが確認された (図 41(h))。さらに、200 サイクル後における断面 SEM 像
7 も目立ったクラック形成や剥離が生じておらず、高い安定性を有していること
8 が推察される (図 41(i))。更に、PVPA 試料セルにおける活物質層の体積膨張率
9 が 1.4 倍程度であり、PAA 試料セルのそれと比較して抑制されていることが明
10 らかとなった。以上の結果から、PVPA バインダーが活物質の体積変化に適応し、
11 長期サイクルに渡って電池性能を維持していることが示唆されている。

12 200 サイクル後の試料電極表面についても同様の観察を行った (図 42(a)-(c))。
13 SiO/G-PVDF 負極は、活物質の体積変化によって生じたクラックや活物質の凝
14 集が確認された。SiO/G-PAA 負極も同様の傾向がみられ、SiO の体積膨張が原
15 因となり表面でのひび割れなどが生じた結果、電池容量の衰退につながったと
16 考えられる。他方、SiO/G-PVPA 試料電極の表面においても一部にクラックが形
17 成され、電池容量の減少が進みつつあることが示唆されており、より長期サイク
18 ルに渡って高容量を発揮するためには、更なる取り組みが必要である。

1
2
3
4

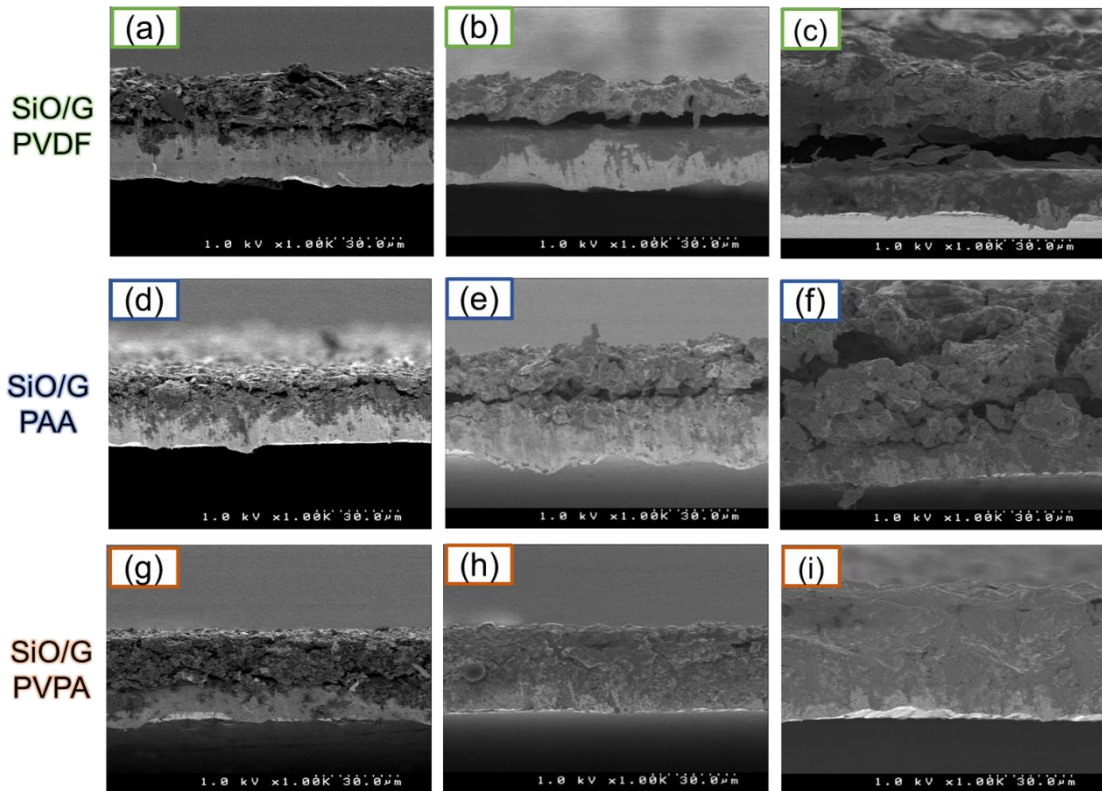


図 41 試料電極断面に対する観察 (a)-(c)充放電前、50 サイクル後、200 サイクル後の SiO/G-PVDF、(d)-(f)充放電前、50 サイクル後、200 サイクル後の SiO/G-PAA、(g)-(i)充放電前、50 サイクル後、200 サイクル後の SiO/G-PVPA

表 4 200 サイクル後における各試料電極の体積膨張率

Sample	Volume expansion after 200 cycles
SiO/G-PVPA	141.9%
SiO/G-PAA	236.8%
SiO/G-PVDF	143.1%

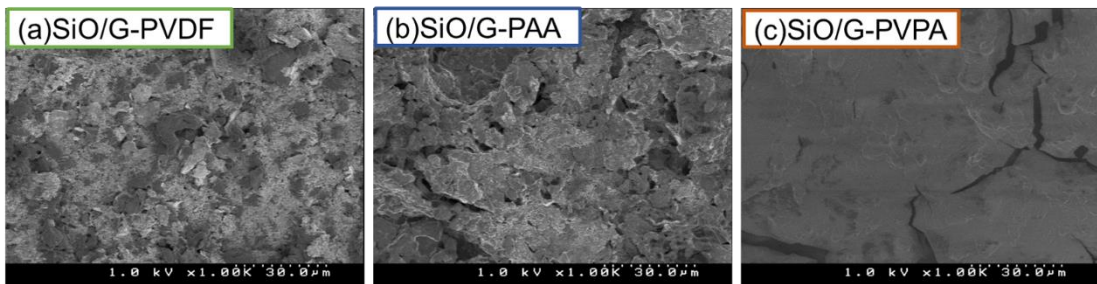


図 42 200 サイクル後の試料電極表面に対する観察 (a)SiO/G-PVDF、(b)SiO/G-PAA、(c)SiO/G-PVPA

1 4.3.7 電気化学インピーダンス測定による抵抗成分の評価

2 充放電前後の試料セルに対して EIS 測定から得られたナイキストプロットと
3 それに使用した等価回路をまとめた (図 43、表 5)。100 サイクル後における測
4 定では、SiO/G-PVPA 負極の電極-電解質界面における抵抗成分 (resistance of
5 electrode surface : R_{sf}) と電極内における電荷移動抵抗 (resistance of charge
6 transfer : R_{ct}) が、SiO/G-PAA 負極、SiO/G-PVDF 負極と比較して顕著に改善し
7 ていることが確認された。PVPA バインダーによって SEI の継続的な形成が抑
8 制された結果、抵抗成分の減少に貢献したと考えられる。これにより、前述の高
9 速充放電性能の向上に関係していると推察される。更に、得られたナイキストプ
10 ロットを基に、 Li^+ 拡散係数の導出を行った (図 44)。その結果、等価回路フィッ
11 ティングから得た抵抗成分と同じく SiO/G-PVPA の優位性が確認され、SiO/G-
12 PAA 負極における拡散係数は、 $1.49 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であったのに対して、SiO/G-
13 PVPA 負極におけるそれは $2.55 \times 10^{-10} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ であり、2 倍程度にまで、イオン
14 拡散能が向上していることが確認された。充放電後においても PVPA バインダ
15 ーの特性によって、電極の密着性が保たれたため Li^+ の拡散がスムーズに進行し
16 たと推察される。このような高いイオン拡散性は活物質と Li^+ の充放電反応を推
17 進し、電池の性能向上に寄与することが期待される。
18

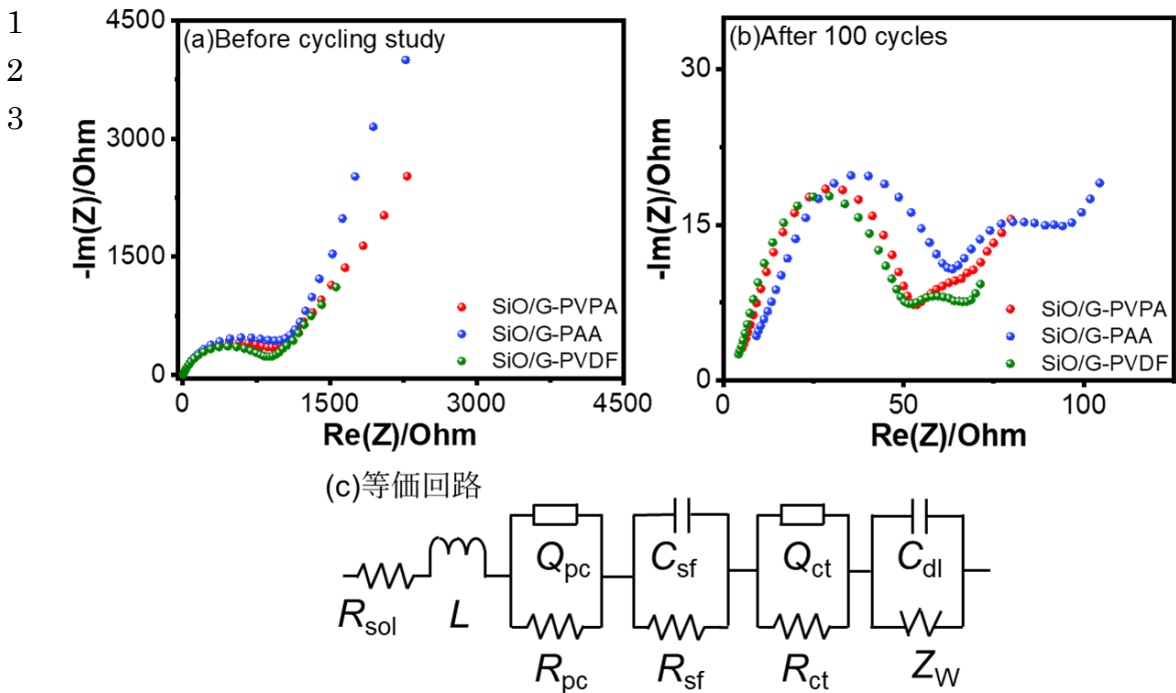


図 43 EIS 測定から得られたナイキストプロット (a)充放電試験前、(b)100 サイクル後、(c)フィッティングに用いた等価回路

表 5 フィッティングにから得られた各試料電極の抵抗成分

	SiO/G-PVPA	SiO/G-PAA	SiO/G-PVDF
100 th $R_{sf} / \Omega\text{cm}$	8.58	23.26	4.88
100 th $R_{ct} / \Omega\text{cm}$	13.33	14.58	44.61

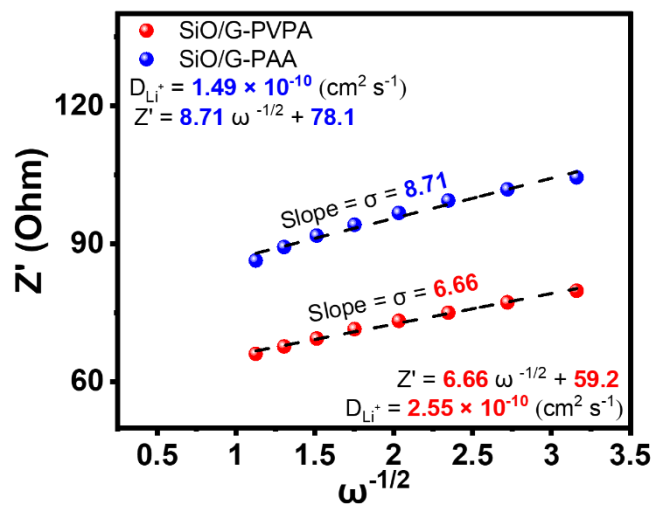


図 44 EIS 測定より導出した試料電極における Li^+ 拡散係数

1 4.3.8 X線光電子分光測定 (XPS) を用いた電極表面の観察

2 SEM 観察と同様に充放電後の試料セルを解体し、XPS による電極表面の観察

3 を行い、それぞれ炭素 C 1s、酸素 O 1s、フッ素 F 1s のピークにそれぞれ帰属

4 した (図 45(a)-(i))。放電後の SiO/G-PAA 負極は、活物質であるグラファイト

5 (284.6 eV) や電解質の還元分解によって生成された炭酸リチウム (Li_2CO_3) に

6 起因するピークが確認された。SiO/G-PVPA 負極においても同様のピークが観測

7 された。本試料負極ではグラファイトに由来する C-C ピークが SiO/G-PAA 負極

8 のそれと比較して明瞭に確認された (図 45(a)-(b)、表 6)。このことから、SiO/G-

9 PVPA 負極では、PVPA により SEI が薄く形成され、前項の界面抵抗成分の改善

10 につながったと推察される[94]。同様に SiO/G-PVDF 負極においても C-C ピー

11 クが明瞭に観測されていると推察されるが、これは活物質の体積変化によって

12 電極表面にクラックやひび割れが多く形成されていることから、SEI 層が崩壊し

13 活物質層が露出しているためだと考えられる (図 45(c))。PVDF 負極の F 1s に

14 て、PVDF バインダーに由来するピークが含まれていることから SEI 層が崩

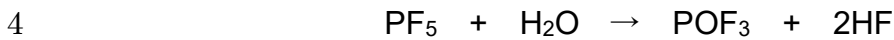
15 壊していることが推察される (図 45(f))。他方、PVPA、PAA を用いた系の O 1s

16 および F 1s ピークからは、フッ化リチウム (LiF)、リン酸リチウム (Li_3PO_4)

17 と C 1s ピークにおいても確認された Li_2CO_3 のピークが得られた (図 45(d)-(e)、

18 (g)-(h))。これら SEI を構成する成分のうち、LiF は、電解質に含まれる LiPF_6 が

1 LiF と PF₅ に分解されることで生成される。この PF₅ は試料セルに含まれるわず
2 かな水分と反応し、フッ化水素 (HF) の生成を引き起こす[94,95]。



5 このようにして生成された HF は、セルの爆発・発火を引き起こしてしまう。

6 PVPA 試料負極の F 1s ピークでは、LiF に起因するピークが、他の試料負極より
7 も微弱に観測されたことから、HF の発生を防ぎ、LIB の安全性を改善すること
8 が期待される。一方で、Li₂CO₃、Li_xPO_y などの無機成分は電解質に不溶であり、
9 SEI の安定化に寄与することが報告されている[64]。さらに、リン酸系の成分を
10 含む SEI は高いイオン拡散能を有しているため、電極の性能向上に寄与するこ
11 とが期待される[96]。PVPA を用いた系では PAA を用いた場合と比較して、
12 Li_xPO_y、Li_xPO_yF などのピークが、より鮮明に確認された。従って、SiO/G-PVPA
13 負極においては、PVPA により SEI 層の厚さと構成成分を改善したことで、Li⁺
14 の拡散を促し、電池性能の向上に繋がったと推察される。

15

1

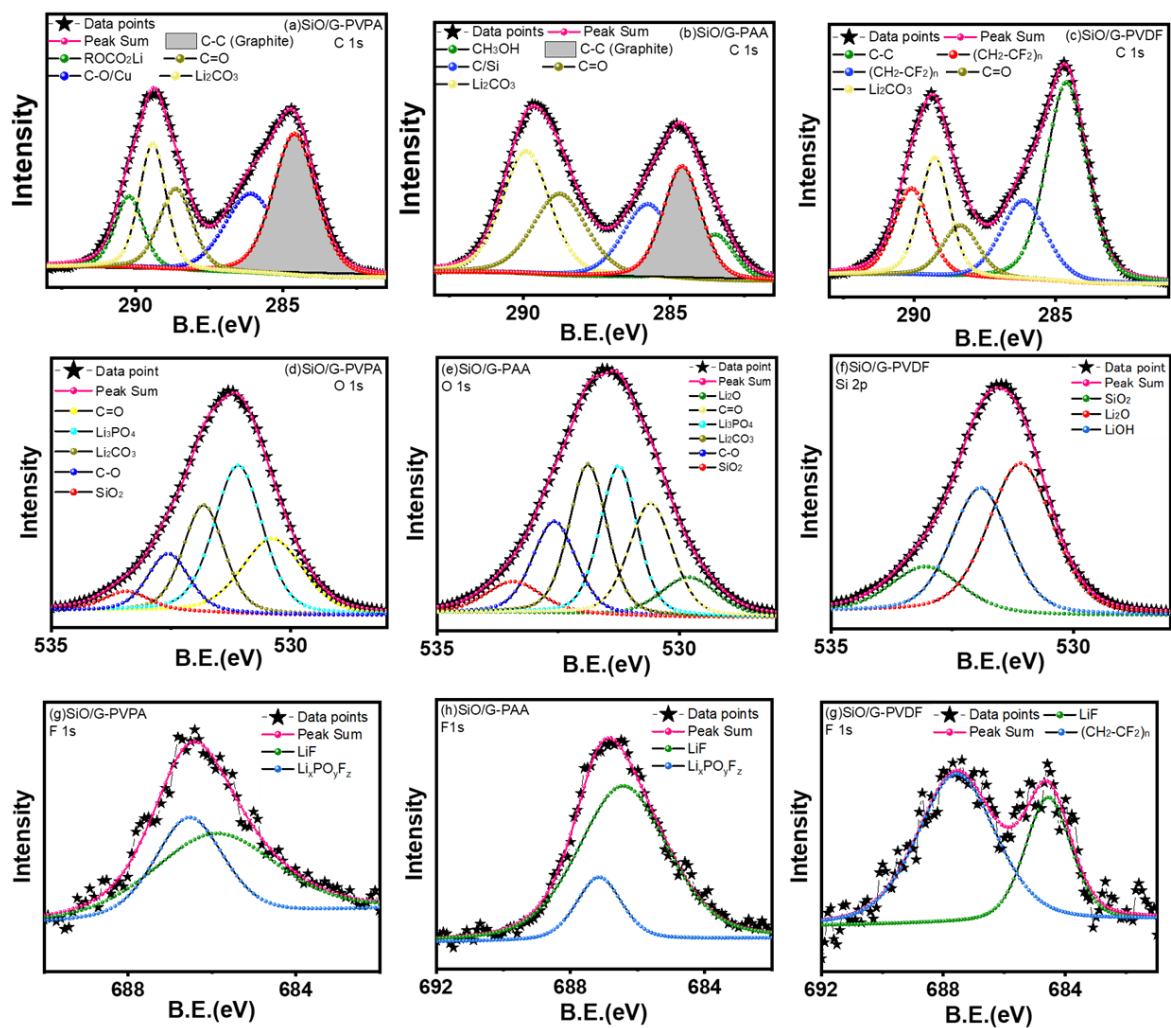


図 45 充放電後の試料電極に対する XPS 測定 (a)-(c) C 1s、(d)-(f) O 1s、(g)-(i) F 1s

表 6 SiO-G/PVPA と SiO-G-PAA における C 1s ピークの強度比較

Sample electrode	C-C peak intensity
SiO/G-PVPA	4513 / 32.8%
SiO/G-PAA	3239 / 22.3%

1 第5章 今後の展望

2 5.1 負極活物質材料

3 SiC 系材料の優れた特性を着目したことで、我々は従来の Si 負極の欠点を克
4 服しつつ、高速での充放電性能に優れる新材料の開発に成功した。 β -SiC と炭素
5 材料をコンポジットさせた N-doped C/SiC 試料セルは、 1000 mAhg^{-1} の放電容
6 量を 400 回の充放電に渡って維持する優れた特性を示し、15 分の高速充放電条
7 件において 500 mAhg^{-1} の容量が得られた。これは、 β -SiC の優れた構造安定性
8 と炭素材料の高い電子伝導性により、電極構造の崩壊が未然に防がれたためと
9 推察される。

10 N-doped C/SiC 負極材料から得られた知見を基に新たに調製された
11 Si@C@ABG 試料セルは、N-doped C/SiC 試料セルよりもさらに高い放電容量
12 1600 mAhg^{-1} を 300 サイクルの間維持した。更に、フルセル試験において最大
13 で 2.3 mAh の高容量を示し、実際の動作環境においても優れた性能を示すこと
14 が確認された。純粋な Si 粒子を試料に組み込みつつ、アセチレンブラックを含
15 む SiC_xO_y を用いた試料被覆により、サイクル安定性と高い放電容量の両立に繋
16 がつたと推察される。

17 上記の新負極材料は、優れた特性を示したが、改善の余地が残されている。電

1 池において最も重要な指標の一つとされる初回充放電効率（ICE：Initial
2 Coulombic Efficiency）がそれぞれ約 30%と低い。これに対しては、負極材料表
3 面への充放電前段階における pre-SEI 形成、ポリマーゲル電解質の適用といっ
4 た電解質材料の最適化などにより性能改善を目指したい。

5 5.2 バインダー材料

6 ポリビニルホスホン酸（PVPA）を、SiO/G コンポジット負極に適用すること
7 で、200 サイクルに渡って 600 mAhg^{-1} の放電容量を達成した。機械的強度の評
8 価と電気化学インピーダンス測定、電極断面に対する電子顕微鏡観察等から、
9 PVPA の特性により活物質の体積変化に対応しつつ、SEI 層の最適化が果たされ
10 たためと考えられる。加えて、フルセル条件においても従来の負極バインダーを
11 用いた試料セルと比較して、高い放電容量（2.1 mAh）を示した。今後は、これ
12 まで他のバインダー材料において試みられている、バインダーを Li 系試料によ
13 って中和することで Li 化する Pre-Lithiation、作製した試料電極を高湿度化にお
14 いて放置することで性能改善を試みるマチュレーション処理、当研究室独自の
15 材料である Bis-imino-acenaphthenequinone（BIAN）をはじめとする他の高分子
16 ポリマーとのコンポジット化を念頭において更なる性能向上を目指していき
17 たい。

18
19

1 第6章 おわりに

2 本研究を遂行するにあたって、博士前期課程より5年間に渡り丁寧なご指導、
3 ご助言を賜り、様々な経験をさせていただいた松見紀佳教授に心より御礼申し
4 上げます。就職後も学会等でお会いできるのを楽しみにしております。

5 様々な評価・測定においてご助力を賜りました **Rajashekar Badam** 講師に御
6 礼申し上げます。インドでの更なる活躍をお祈りしております。

7 直属の上司として、研究活動にご指導いただいた **Ravi Nandan** 博士に御礼申
8 し上げます。

9 副指導教員として異なる分野にも関わらず、実りあるご指導を賜りました金
10 沢大学の水野元博教授、當摩哲也教授に御礼申し上げます。定期的な面談を通し
11 て研究内容を深めることが出来ました。

12 インターンシップ活動を受け入れて下さった東京農工大学、一川尚広准教授
13 に御礼申し上げます。インターンシップでの研究を通して自分の経験を広げる
14 ことが出来ました。

15 大変ご多忙の中、事前審査および公聴会にご臨席を賜りました大島義文教授、
16 西村俊准教授に御礼申し上げます。

17 先輩博士として研究活動の方針についてご助言を頂きました、**Maryala Sai**

- 1 Kiran 博士、Anusha Pradhan 博士、Gannavarapu Krishna Prasad 博士、Tejkiran
- 2 Pindi Jayakumar 博士、Agman Gupta 博士に御礼申し上げます。
- 3 研究補助員として物品発注等で様々な業務でご助力いただきました中山慶子
- 4 氏に御礼申し上げます。
- 5 博士前期課程から 5 年間苦楽を共にした浅井優作氏に御礼申し上げます。来
- 6 年から、新たな任地での更なる飛躍をお祈り申し上げます。
- 7

- 1 業績リスト
- 2 主論文
- 3 1) R. Nandan, **N. Takamori**, K. Higashimine, R. Badam, and N. Matsumi, *J.*
4 *Mater. Chem. A*, **10** (2022) 5230-5243. (IF: 14.5)
- 5 2) R. Nandan, **N. Takamori**, K. Higashimine, R. Badam, and N. Matsumi, *J.*
6 *Mater. Chem. A*, **10** (2022) 15960-15974. (IF: 14.5)
- 7 3) **N. Takamori**, T. Yamazaki, T. Furukawa, T.-P. Jayakumar, R. Badam, and N.
8 Matsumi, *ACS. Appl. Energy Mater.*, in press. (IF: 6.96)
- 9 参考論文
- 10 4) H. Usui, Y. Domi, S. Ohnishi, **N. Takamori**, and H. Sakaguchi, *ACS Materials*
11 *Lett.*, **3** 4 (2021) 372-378. (IF: 11.17)
- 12 5) A. Gupta, R. Badam, N. Takamori, H. Minakawa, S. Masuo, N. Takaya, and N.
13 Matsumi, *Sci. Rep.*, **12** (2022) 19888. (IF: 5.0)
- 14 6) A. Pradhan, R. Badam, R. Miyairi, **N. Takamori**, and N. Matsumi, *ACS*
15 *Materials Lett.*, **5** 2 (2023) 413-420. (IF: 11.17)
- 16 国際会議における発表(口頭)
- 17 7) **N. Takamori**, T. Yamazaki, T. Furukawa, N. Matsumi, 「Effect of
18 Poly(vinylphosphoric acid) Binder on Improved Performance of Micro-
19 SiO/Graphite Anode Based Lithium-ion Secondary Battery」, 『13th
20 international congress on membranes and membrane processes』, Chiba,
21 July 2023.
- 22 国際会議における発表(ポスター)
- 23 8) **N. Takamori**, R. Nandan, R. Badam, N. Matsumi, 「Highly Durable Lithium-
24 Ion Secondary Battery Using Silicon Carbide Anode」, 『JAIST world
25 conference』, JAIST, November 2020.
- 26 特許
- 27 9) 特願 2020-145209 号、「リチウムイオン二次電池用活物質」、松見紀佳、バ
28 ダム ラジャシェーカル、ラビ ナンダン、東嶺孝一、高森紀行、2020 年 8
29 月

- 1 10)特願 2021-041799 号「リチウムイオン二次電池負極用バインダー組成物、
2 リチウムイオン二次電池用負極、およびリチウムイオン二次電池」、松見紀佳、
3 山崎忠、高森紀行、2021年3月
- 4 国内学会・シンポジウム等における発表（口頭）
- 5 11)高森紀行、山崎忠、バダム ラジャシェーカル、松見紀佳、「リン系高分子バ
6 インダーを用いたシリコン系負極を有するリチウムイオン二次電池」、『日本
7 化学会第 101 回春季年会』、Online、2021年3月
- 8 12)高森紀行、山崎忠、バダム ラジャシェーカル、松見紀佳、「SiO₂/グラファイト
9 負極におけるポリ（ビニルホスホン酸）バインダーの効果」、『第 62 回電
10 池討論会』、Online、2021年12月
- 11 国内学会・シンポジウム等における発表（ポスター）
- 12 13)高森紀行、ラビ ナンダン、バダム ラジャシェーカル、松見紀佳、「シリコ
13 ンカーバインド負極活物質を用いた高耐久性リチウムイオン二次電池」、『第 69
14 回高分子討論会』、PC0319、Online、2020年9月
- 15 14)高森紀行、山崎忠、バダム ラジャシェーカル、松見紀佳、「ポリ（ビニルホ
16 スホン酸）をバインダーとして用いたリチウムイオン二次電池用シリコン系
17 負極の評価」、『第 70 回高分子学会年次大会』、Online、2021年5月
- 18 15)高森紀行、山崎忠、バダム ラジャシェーカル、松見紀佳、「リン酸系ポリマ
19 ーバインダーによる SiO₂ 負極の長寿命化」、『第 70 回高分子討論会』、Online、
20 2021年9月
21

- 1 [1] A. Yoshino, The birth of the lithium-ion battery, *Angew. Chem. Int.*
2 *Ed.*, **51** (2012) 5798. <https://doi.org/10.1002/anie.201105006>.
- 3 [2] K. Mizushima, P.-C. Jones, P.-J. Wiseman, J.-B. Goodenough,
4 Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high
5 energy density, *Solid State Ion.*, **3/4**, (1981) 171.
6 [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4).
- 7 [3] N. Yabuuchi, T. Ohzuku, Novel lithium insertion material of
8 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries, *J. Power*
9 *Sources*, **119-121**, (2003) 171. [https://doi.org/10.1016/S0378-](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00173-3)
10 [7753\(03\)00173-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(03)00173-3).
- 11 [4] A.-K. Padhi, J.-B. Goodenough, Phospho-olivines as positive-
12 electrode materials for rechargeable lithium batteries, *J. Electrochem.*
13 *Soc.*, **144** (1997) 1188.
14 <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1837571>.
- 15 [5] M. Ue, K. Sakaushi, K. Uosaki, Basic knowledge in battery research
16 bridging the gap between academia and industry, *Mater. Horiz.*, **7**
17 (2020) 1937. <https://doi.org/10.1039/d0mh00067a>.
- 18 [6] R. Schmuch, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke, M. Winter,
19 Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable
20 automotive batteries, *Nat. Energy*, **3** (2018) 267.
21 <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>.
- 22 [7] G. Liang, V.-K. Peterson, Z. Wu, S. Zhang, J. Hao, C.-Z. Lu, C.-H.
23 Chuang, J.-F. Lee, J. Liu, G. Leniec, S.-M. Kaczmarek, A.-M.
24 D'Angelo, B. Johannessen, L. Thomsen, W.-K. Pang, Z. Guo,
25 Crystallographic-site-specific structural engineering enables
26 extraordinary electrochemical performance of high-voltage
27 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ spinel cathodes for lithium-ion batteries, *Adv. Mater.*,
28 **33** (2021) 2101413. <https://doi.org/10.1002/adma.202101413>.
- 29 [8] P. Stüble, H. Geßwein, S. Indris, M. Müller, J.-R. Binder, On the
30 electrochemical properties of the Fe-Ti doped LNMO material
31 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.37}\text{Fe}_{0.1}\text{Ti}_{0.03}\text{O}_{3.95}$, *J. Mater. Chem. A*, (2022) 9010.
32 <https://doi.org/10.1039/d2ta00299j>.
- 33 [9] L. Dou, P. Hu, C. Shang, H. Wang, D. Xiao, U. Ahuja, K. Aifantis, Z.
34 Zhang, Z. Huang, Enhanced electrochemical performance of
35 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ with SiO_2 surface coating via homogeneous
36 precipitation, *ChemElectroChem.*, **8** (2021) 4321.

- 1 <https://doi.org/10.1002/celc.202101230>.
- 2 [10] M. Winter, J.-O. Besenhard, M.-E. Spahr, P. Novák, Insertion
3 electrode materials for rechargeable lithium batteries, *Adv. Mater.*,
4 **10** (1998) 725. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z)
5 [4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z).
- 6 [11] E. Ferg, R.-J. Gummow, A. de Kock, Spinel anodes for lithium-ion
7 batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) L147.
8 <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2059324>.
- 9 [12] N. Pereira, C. Matthias, K. Bell, A.-H. Whitehead, M. Schreiber, K.
10 Ariyoshi, Y. Iwakoshi, T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamota, Zero-strain
11 insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$ for rechargeable lithium cells, *J.*
12 *Electrochem. Soc.*, **141** (1995) 1431.
13 <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.2048592>.
- 14 [13] X. Kong, Z. Xi, L. Wang, Y. Zhou, Y. Liu, L. Wang, S. Li, X. Chen, Z.
15 Wan, Recent progress in silicon-based materials for
16 performance-enhanced lithium-ion batteries, *Molecules*, **28** (2023)
17 2079. <https://doi.org/10.3390/molecules28052079>.
- 18 [14] H. Mou, W. Xiao, C. Miao, R. Li, L. Yu, Tin and tin compound
19 materials as anodes in lithium-ion and sodium-ion batteries: A review,
20 *Front Chem.*, **8** (2020) 141.
21 <https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00141>.
- 22 [15] X. Zhou, Z. Qi, Q. Liu, J. Tian, M. Liu, K. Dong, Z. Lei, Research
23 progress of silicon suboxide-based anodes for lithium-ion batteries,
24 *Front Mater.*, **7** (2021) 628233.
25 <https://doi.org/10.3389/fmats.2020.628233>.
- 26 [16] J. Zhong, T. Wang, L. Wang, L. Peng, S. Fu, M. Zhang, J. Cao, X. Xu,
27 J. Liang, H. Fei, X. Duan, B. Lu, Y. Wang, J. Zhu, X. Duan, A silicon
28 monoxide lithium-ion battery anode with ultrahigh areal capacity,
29 *Nanomicro Lett.*, **14** (2022) 49. [https://doi.org/10.1007/s40820-022-](https://doi.org/10.1007/s40820-022-00790-z)
30 [00790-z](https://doi.org/10.1007/s40820-022-00790-z).
- 31 [17] R. Cong, M. Jo, A. Martino, H.-H. Park, H. Lee, C.-S. Lee, Three-
32 dimensional network of nitrogen-doped carbon matrix-encapsulated
33 Si nanoparticles/carbon nanofibers hybrids for lithium-ion battery
34 anodes with excellent capability, *Sci Rep.*, **12** (2022) 16002.
35 <https://doi.org/10.1038/s41598-022-20026-9>.
- 36 [18] W.-J. Jeong, D.-J. Chung, D. Youn, N.-G. Kim, H. Kim, Double-buffer-

- 1 phase embedded Si/TiSi₂/Li₂SiO₃ nanocomposite lithium storage
2 materials by phase-selective reaction of SiO with metal hydrides,
3 *Energy Stor. Mater.*, **50** (2022) 740.
4 <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.06.023>.
- 5 [19] M.-G. Park, D.-H. Lee, H. Jung, J.-H. Choi, C.-M. Park, Sn-based
6 nanocomposite for Li-Ion battery anode with high energy density, rate
7 capability, and reversibility, *ACS Nano*, **12** (2018) 2955.
8 <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b00586>.
- 9 [20] Y. Ma, J. Ma, G. Cui, Small things make big deal: Powerful binders
10 of lithium batteries and post-lithium batteries, *Energy Stor. Mater.*, **20**
11 (2019) 146. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.11.013>.
- 12 [21] J. Li, R.-B. Lewis, J.-R. Dahn, Sodium carboxymethyl cellulose: a
13 potential binder for Si negative electrode for Li-Ion batteries,
14 *Electrochemical, Solid-State Lett.*, **10** (2007) A17.
15 <https://doi.org/10.1149/1.2398725>.
- 16 [22] H. Chen, M. Ling, L. Hencz, H.-Y. Ling, G. Li, Z. Lin, G. Liu, S. Zhang,
17 Exploring chemical, mechanical, and electrical functionalities of
18 binders for advanced energy-storage devices, *Chem. Rev.*, **118**
19 (2018) 8936. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00241>.
- 20 [23] Z.-J. Han, K. Yamagiwa, N. Yabuuchi, J.-Y. Son, Y.-T. Cui, H. Oji, A.
21 Kogure, T. Harada, S. Ishikawa, Y. Aoki, S. Komaba, Electrochemical
22 lithiation performance and characterization of silicon-graphite
23 composites with lithium, sodium, potassium, and ammonium
24 polyacrylate binders, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **17** (2015) 3783.
25 <https://doi.org/10.1039/c4cp04939j>.
- 26 [24] S. Aoki, Z.-J. Han, K. Yamagiwa, N. Yabuuchi, M. Murase, K.
27 Okamoto, T. Kiyosu, M. Satoh, S. Komaba, Acrylic acid-based
28 copolymers as functional binder for silicon/graphite composite
29 electrode in lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **162** (2015)
30 A2245. <https://doi.org/10.1149/2.0171512jes>.
- 31 [25] S. Hitomi, K. Kubota, T. Horiba, K. Hida, T. Matsuyama, H. Oji, S.
32 Yasuno, S. Komaba, Application of acrylic-rubber-based latex binder
33 to high-voltage spinel electrodes of lithium-ion batteries,
34 *ChemElectroChem.*, **6** (2019) 5070.
35 <https://doi.org/10.1002/celc.201901227>.
- 36 [26] S. Komaba, T. Ozeki, N. Yabuuchi, K. Shimomura, Polyacrylate as

- 1 functional binder for silicon and graphite composite electrode in
2 lithium-ion batteries, *Electrochemistry*, **79** (2011) 6.
3 <https://doi.org/10.5796/electrochemistry.79.6>.
- 4 [27] H. Liu, T. Chen, Z. Xu, Z. Liu, J. Yang, J. Chen, High-safety and long-
5 life silicon-based lithium-ion batteries via a multifunctional binder,
6 *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** (2020) 54842.
7 <https://doi.org/10.1021/acsami.0c17563>.
- 8 [28] J. Son, T.-N. Vo, S. Cho, A.-N. Preman, I.-T. Kim, S.-K. Ahn, Acrylic
9 random copolymer and network binders for silicon anodes in lithium-
10 ion batteries, *J. Power Sources*, **458** (2020) 228054.
11 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228054>.
- 12 [29] T.-P. Jayakumar, R. Badam, N. Matsumi, Allylimidazolium-based
13 poly(ionic liquid) anodic binder for lithium-ion batteries with enhanced
14 cyclability, *ACS Appl. Energy Mater.*, **3** (2020) 3337.
15 <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b02376>.
- 16 [30] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M.
17 Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui,
18 A lithium superionic conductor, *Nat. Mater.*, **10** (2011) 682.
19 <https://doi.org/10.1038/nmat3066>.
- 20 [31] T.-Q. Yang, C. Wang, W.-K. Zhang, Y. Xia, Y.-P. Gan, H. Huang, X.-P.
21 He, J. Zhang, Composite polymer electrolytes reinforced by a three-
22 dimensional polyacrylonitrile/Li_{0.33}La_{0.557}TiO₃ nanofiber framework
23 for room-temperature dendrite-free all-solid-state lithium metal
24 battery, *Rare Met.*, **41** (2022) 1870. <https://doi.org/10.1007/s12598>.
- 25 [32] J. Chai, J. Zhang, P. Hu, J. Ma, H. Du, L. Yue, J. Zhao, H. Wen, Z.
26 Liu, G. Cui, L. Chen, A high-voltage poly(methylethyl α -
27 cyanoacrylate) composite polymer electrolyte for 5 V lithium batteries,
28 *J. Mater. Chem. A*, **4** (2016) 5191.
29 <https://doi.org/10.1039/c6ta00828c>.
- 30 [33] J. Jie, Y. Liu, L. Cong, B. Zhang, W. Lu, X. Zhang, J. Liu, H. Xie, L.
31 Sun, High-performance PVDF-HFP based gel polymer electrolyte
32 with a safe solvent in Li metal polymer battery, *J. Energy Chem.*, **49**
33 (2020) 80. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.01.019>.
- 34 [34] J.-T. Vaughey, J. O'hara, M.-M. Thackeray, Intermetallic insertion
35 electrodes with a zinc blende-type structure for Li batteries: A study
36 of Li_x InSb (0 ≤ x ≤ 3), *Electrochem. Solid-State Lett.*, **3** (2000) 13.

- 1 <https://iopscience.iop.org/article/10.1149/1.1390944>.
- 2 [35] M.-M. Thackeray, J.-T. Vaughey, L.-M.-L. Fransson, Recent
3 developments in anode materials for lithium batteries, *JOM*, **54**
4 (2002) 20. <https://link.springer.com/article/10.1007/BF02822613>.
- 5 [36] R. Nandan, N. Takamori, R. Badam, N. Matsumi, Zinc blende inspired
6 rational design of β -SiC based resilient, *J. Mater. Chem. A*, **10** (2022)
7 5230. <https://doi.org/10.1039/D1TA08516F>.
- 8 [37] R. Nandan, N. Takamori, K. Higashimine, R. Badam, N. Matsumi,
9 Black glasses grafted micron silicon: A resilient anode material for
10 high-performance lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **10** (2022)
11 15960. <https://doi.org/10.1039/d2ta03068c>.
- 12 [38] D.-H. Kim, C.-M. Min, E. Lee, J.-S. Lee, C. Pak, Effect of
13 vinylphosphonic acid and polymer binders with phosphate groups on
14 performance of high-temperature polymer electrolyte membrane fuel
15 cell, *Catal. Today*, **358** (2020) 333.
16 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.046>.
- 17 [39] R.-R. Mukti, H. Hirahara, A. Sugawara, A. Shimojima, T. Okubo,
18 Direct hydrothermal synthesis of hierarchically porous siliceous
19 zeolite by using alkoxysilylated nonionic surfactant, *Langmuir*, **26**
20 (2010) 2731–2735. <https://doi.org/10.1021/la902764s>.
- 21 [40] A.-H. Karim, A.-A. Jalil, S. Triwahyono, S.-M. Sidik, N.-H.-N.
22 Kamarudin, R. Jusoh, N.-W.-C. Jusoh, B.-H. Hameed, Amino
23 modified mesostructured silica nanoparticles for efficient adsorption
24 of methylene blue, *J. Colloid Interface Sci.*, **386** (2012) 307–314.
25 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.07.043>.
- 26 [41] M.-H. Ryou, J. Kim, I. Lee, S. Kim, Y.-K. Jeong, S. Hong, J.-H. Ryu,
27 T.-S. Kim, J.-K. Park, H. Lee, J.-W. Choi, Mussel-inspired adhesive
28 binders for high-performance silicon nanoparticle anodes in lithium-
29 ion batteries, *Adv. Mater.*, **25** (2013) 1571–1576.
30 <https://doi.org/10.1002/adma.201203981>.
- 31 [42] S. Hong, Y.-S. Na, S. Choi, I.-T. Song, W.-Y. Kim, H. Lee, Non-
32 covalent self-assembly and covalent polymerization co-contribute to
33 polydopamine formation, *Adv. Funct. Mater.*, **22** (2012) 4711–4717.
34 <https://doi.org/10.1002/adfm.201201156>.
- 35 [43] M.-S. Dresselhaus, A. Jorio, R. Saito, Characterizing graphene,
36 graphite, and carbon nanotubes by raman spectroscopy, *Annu. Rev.*

- 1 *Condens. Matter Phys.*, **1** (2010) 89. [https://doi.org/10.1146/annurev-](https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919)
2 [conmatphys-070909-103919](https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-070909-103919).
- 3 [44] R. Lv, Q. Li, A.-R. Botello-Méndez, T. Hayashi, B. Wang, A. Berkdemir,
4 Q. Hao, A.-L. Eléas, R. Cruz-Silva, H.-R. Gutiérrez, Y.-A. Kim, H.
5 Muramatsu, J. Zhu, M. Endo, H. Terrones, J.-C. Charlier, M. Pan, M.
6 Terrones, Nitrogen-doped graphene: Beyond single substitution and
7 enhanced molecular sensing, *Sci. Rep.*, **2** (2012) 586.
8 <https://doi.org/10.1038/srep00586>.
- 9 [45] A.-L.-M. Reddy, A. Srivastava, S.-R. Gowda, H. Gullapalli, M. Dubey,
10 P.-M. Ajayan, Synthesis of nitrogen-doped graphene films for lithium
11 battery application, *ACS Nano*, **4** (2010) 6337.
12 <https://doi.org/10.1021/nn101926g>.
- 13 [46] B. Wang, Y. Qin, W. Tan, Y. Tao, Y. Kong, Smartly designed 3D N-
14 doped mesoporous graphene for high-performance supercapacitor
15 electrodes, *Electrochim. Acta*, **241** (2017) 1.
16 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.120>.
- 17 [47] Y. Mao, H. Duan, B. Xu, L. Zhang, Y. Hu, C. Zhao, Z. Wang, L. Chen,
18 Y. Yang, Lithium storage in nitrogen-rich mesoporous carbon
19 materials, *Energy Environ. Sci.*, **5** (2012) 7950.
20 <https://doi.org/10.1039/c2ee21817h>.
- 21 [48] S. Maldonado, S. Morin, K.-J. Stevenson, Structure, composition,
22 and chemical reactivity of carbon nanotubes by selective nitrogen
23 doping, *Carbon*, **44** (2006) 1429.
24 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.11.027>.
- 25 [49] O.-Y. Podyacheva, Z.-R. Ismagilov, Nitrogen-doped carbon
26 nanomaterials: To the mechanism of growth, electrical conductivity
27 and application in catalysis, *Catal. Today*, **249** (2015) 12–22.
28 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.033>.
- 29 [50] S.-M. Li, S.-Y. Yang, Y.-S. Wang, H.-P. Tsai, H.-W. Tien, S.-T. Hsiao,
30 W.-H. Liao, C.-L. Chang, C.-C.-M. Ma, C.-C. Hu, N-doped structures
31 and surface functional groups of reduced graphene oxide and their
32 effect on the electrochemical performance of supercapacitor with
33 organic electrolyte, *J. Power Sources*, **278** (2015) 218.
34 <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.025>.
- 35 [51] A.-L. Patterson, The scherrer formula for X-ray particle size
36 determination, *Phys. Rev.*, **56** (1939) 978.

- 1 <https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>.
- 2 [52] A.-A. Al-Tabbakh, N. Karatepe, A.-B. Al-Zubaidi, A. Benchaabane, N.-
3 B. Mahmood, Crystallite size and lattice strain of lithiated spinel
4 material for rechargeable battery by X-ray diffraction peak-
5 broadening analysis, *Int. J. Energy Res.*, **43** (2019) 1903.
6 <https://doi.org/10.1002/er.4390>.
- 7 [53] A.-J. Carr, S.-S. Lee, A. Uysal, Trivalent ion overcharging on
8 electrified graphene, *J. Phys.: Condens. Matter*, **34** (2022) 144001.
9 <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/ac4a58>.
- 10 [54] C. Sun, Y.-J. Wang, H. Gu, H. Fan, G. Yang, A. Ignaszak, X. Tang, D.
11 Liu, J. Zhang, Interfacial coupled design of epitaxial Graphene@SiC
12 schottky junction with built-in electric field for high-performance
13 anodes of lithium ion batteries, *Nano Energy*, **77** (2020) 105092.
14 <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105092>.
- 15 [55] L. Sun, Y. Liu, R. Shao, J. Wu, R. Jiang, Z. Jin, Recent progress and
16 future perspective on practical silicon anode-based lithium ion
17 batteries, *Energy Storage Mater.*, **46** (2022) 482.
18 <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.01.042>.
- 19 [56] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, Y. Qi, Review on modeling of the
20 anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, *NPJ*
21 *Comput. Mater.*, **4** (2018) 15. [https://doi.org/10.1038/s41524-018-](https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0)
22 [0064-0](https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0).
- 23 [57] R. Endo, T. Ohnishi, K. Takada, T. Masuda, Electrochemical lithiation
24 and delithiation in amorphous Si thin film electrodes studied by
25 operando X-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. Chem. Lett.*, **13**
26 (2022) 7363. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcllett.2c01312>.
- 27 [58] J.-K. Lee, W.-Y. Yoon, B.-K. Kim, Kinetics of reaction products of
28 silicon monoxide with controlled amount of Li-ion insertion at various
29 current densities for Li-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.*, **161**
30 (2014) A927. <https://doi.org/10.1149/2.040406jes>.
- 31 [59] H. Yamamura, K. Nobuhara, S. Nakanishi, H. Iba, S. Okada,
32 Investigation of the irreversible reaction mechanism and the reactive
33 trigger on SiO anode material for lithium-ion battery, *J. Ceram. Soc.*
34 *Japan*, **119** (2011) 850. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.119.855>.
- 35 [60] H.-F. Andersen, C.-E.-L. Foss, J. Voje, R. Tronstad, T. Møkkelbost,
36 P.-E. Vullum, A. Ulvestad, M. Kirkengen, J.-P. Mæhlen, Silicon-

- 1 carbon composite anodes from industrial battery grade silicon, *Sci.*
2 *Rep.*, **9** (2019) 14814. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-51324-4>.
- 3 [61] J. Lu, Z. Chen, F. Pan, Y. Cui, K. Amine, High-Performance Anode
4 Materials for Rechargeable Lithium-Ion Batteries, *Electrochemical*
5 *Energy Reviews*, **1** (2018) 35–53. [https://doi.org/10.1007/s41918-](https://doi.org/10.1007/s41918-018-0001-4)
6 018-0001-4.
- 7 [62] H.-J. Kim, S. Choi, S.-J. Lee, M.-W. Seo, J.-G. Lee, E. Deniz, Y.-J.
8 Lee, E.-K. Kim, J.-W. Choi, Controlled Prelithiation of Silicon
9 Monoxide for High Performance Lithium-Ion Rechargeable Full Cells,
10 *Nano Lett.*, **16** (2016) 282–288.
11 <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03776>.
- 12 [63] Y. Li, S. Xu, X. Wu, J. Yu, Y. Wang, Y.-S. Hu, H. Li, L. Chen, X. Huang,
13 Amorphous monodispersed hard carbon micro-spherules derived
14 from biomass as a high performance negative electrode material for
15 sodium-ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **3** (2015) 71.
16 <https://doi.org/10.1039/c4ta05451b>.
- 17 [64] S.-K. Heiskanen, J. Kim, B.-L. Lucht, Generation and evolution of the
18 solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries, *Joule*, **3** (2019)
19 2322. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.018>.
- 20 [65] E. Radvanyi, W. Porcher, E. De Vito, A. Montani, S. Franger, S.
21 Jouanneau, S. Larbi, Failure mechanisms of nano silicon anodes
22 upon cycling: an electrode porosity evolution model, *Phys. Chem.*
23 *Chem. Phys.*, **16** (2014) 17142.
24 <https://doi.org/10.1039/C4CP02324B>.
- 25 [66] Z. Zhang, C. Fang, J. Muhammad, J. Liang, W. Yang, X. Zhang, Z.
26 Rong, X. Guo, Y. Jung, X. Dong, Fe₂O₃-encapsulated SiC nanowires
27 with superior electrochemical properties as anode materials for the
28 lithium-ion batteries, *Ionics*, **27** (2021) 2431.
29 <https://link.springer.com/article/10.1007/s11581-021-04027-8>.
- 30 [67] P. Naveenkumar, M. Maniyazagan, H.-W. Yang, W.-S. Kang, S.-J.
31 Kim, Nitrogen-doped graphene/silicon-oxycarbide nanosphere as
32 composite anode for high-performance lithium-ion batteries, *J.*
33 *Energy Storage*, **59** (2023) 106572.
34 <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.106572>.
- 35 [68] C. Sun, X. Xu, C. Gui, F. Chen, Y. Wang, S. Chen, M. Shao, J. Wang,
36 High-quality epitaxial N doped graphene on SiC with tunable

- 1 interfacial interactions via electron/ion bridges for stable lithium-ion
2 storage, *Nanomicro Lett.*, **15** (2023) 202.
3 <https://doi.org/10.1007/s40820-023-01175-6>.
- 4 [69] Y. Su, S. Yu, X. Lang, T. Wang, T. Qu, Q. Wang, L. Li, C. Yao, Z. Bai,
5 Y. Zhao, K. Cai, Cross-linked Si@SiC nanowires prepared by
6 vacuum DC arc method embedded in phenolic resin as high
7 electrochemical performance anode active materials for lithium-ion
8 batteries, *Electrochim. Acta*, **463** (2023) 142808.
9 <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142808>.
- 10 [70] Z. Chen, H. Jia, S. Hoepfener, C. Friebe, J. Wang, G. Chanteux, D.
11 Xie, Y. Lu, A. Vlad, U.-S. Schubert, J.-F. Gohy, Hollow porous silicon
12 nanospheres with 3D SiC@C coating as high-performance anodes,
13 *Mater. Des.*, **226** (2023) 111624.
14 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2023.111624>.
- 15 [71] R. Nandan, G. Raj, K.-K. Nanda, FeCoNiMnCr high-entropy alloy
16 nanoparticle-grafted NCNTs with promising performance in the ohmic
17 polarization region of fuel cells, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**
18 (2022) 16108. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c21336>.
- 19 [72] R. Nandan, H.-R. Devi, R. Kumar, A.-K. Singh, C. Srivastava, K.-K.
20 Nanda, Inner sphere electron transfer promotion on homogeneously
21 dispersed Fe-N_x centers for energy-efficient oxygen reduction
22 reaction, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **12** (2020) 36026.
23 <https://doi.org/10.1021/acsami.0c08086>.
- 24 [73] R. Nandan, A. Gautam, K.-K. Nanda, Anthocephalus cadamba
25 shaped FeNi encapsulated carbon nanostructures for metal-air
26 batteries as a resilient bifunctional oxygen electrocatalyst, *J. Mater.*
27 *Chem. A*, **6** (2018) 20411. <https://doi.org/10.1039/c8ta05822a>.
- 28 [74] R. Nandan, A. Gautam, K.-K. Nanda, Maximizing the utilization of Fe-
29 N_xC/CN_x centres for an air-cathode material and practical
30 demonstration of metal-air batteries, *J. Mater. Chem. A*, **5** (2017)
31 20252. <https://doi.org/10.1039/c7ta06254k>.
- 32 [75] W. Shen, C. Wang, Q. Xu, H. Liu, Y. Wang, Nitrogen-doping-induced
33 defects of a carbon coating layer facilitate Na-storage in electrode
34 materials, *Adv. Energy Mater.*, **5** (2015) 1400982.
35 <https://doi.org/10.1002/aenm.201400982>.
- 36 [76] W. Guo, W. Si, T. Zhang, Y. Han, L. Wang, Z. Zhou, P. Lu, F. Hou, J.

- 1 Liang, Ultrathin Ni_xCo_y-silicate nanosheets natively anchored on
2 CNTs films for flexible lithium ion batteries, *J. Energy Chem.*, **54**
3 (2021) 746. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.06.026>.
- 4 [77] Y. Lv, M. Shang, X. Chen, P.-S. Nezhad, J. Niu, Largely improved
5 battery performance using a microsized silicon skeleton caged by
6 polypyrrole as anode, *ACS Nano*, **13** (2019) 12032.
7 <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b06301>.
- 8 [78] H. Sun, G. Xin, T. Hu, M. Yu, D. Shao, X. Sun, J. Lian, High-rate
9 lithiation-induced reactivation of mesoporous hollow spheres for
10 long-lived lithium-ion batteries, *Nat. Commun.*, **5** (2014) 4526.
11 <https://doi.org/10.1038/ncomms5526>.
- 12 [79] Y. Sakai, A. Oshiyama, Electron doping through lithium intercalation
13 to interstitial channels in tetrahedrally bonded SiC, *J. Appl. Phys.*, **118**
14 (2015) 175704. <https://doi.org/10.1063/1.4934865>.
- 15 [80] S. Chen, Z. Chen, X. Xu, C. Cao, M. Xia, Y. Luo, Scalable 2D
16 mesoporous silicon nanosheets for high-performance lithium-ion
17 battery anode, *Small*, **14** (2018) 1703361.
18 <https://doi.org/10.1002/smll.201703361>.
- 19 [81] D. Wang, C. Zhou, B. Cao, Y. Xu, D. Zhang, A. Li, J. Zhou, Z. Ma, X.
20 Chen, H. Song, One-step synthesis of spherical Si/C composites with
21 onion-like buffer structure as high-performance anodes for lithium-
22 ion batteries, *Energy Storage Mater.*, **24** (2020) 312.
23 <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.07.045>.
- 24 [82] P. Joshi, K. Iwai, S.-G. Patnaik, R. Vedarajan, N. Matsumi, Reduction
25 of charge-transfer resistance via artificial SEI formation using
26 electropolymerization of borylated thiophene monomer on graphite
27 anodes, *J. Electrochem. Soc.*, **165** (2018) A493.
28 <https://doi.org/10.1149/2.0141803jes>.
- 29 [83] C. Sun, J. Pan, X. Zhao, C. Jiao, W. Yao, C. Wang, X. Fu, D. Ma, H.
30 Xue, J. Liu, L. Cui, M. Li, A. Du, Q. Wang, Effective coating of Si@NiO
31 nanoflowers with nitrogen-doped wheat protein-derived biochar for
32 efficient lithium-ion and lithium-sulfur batteries anode materials, *J.*
33 *Alloys Compd.*, **968** (2023) 171922.
34 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171922>.
- 35 [84] H. Xie, C. Hou, Y. Qu, H. Tian, H. Lu, J. Wu, S. Yang, Y. Ma, N-
36 SiO_x/graphite/rGO-CNTs@C composite with dense structure for high

- 1 performance lithium-ion battery anode, *J. Energy Storage*, **72** (2023)
2 108452. <https://doi.org/10.1016/j.est.2023.108452>.
- 3 [85] Y. Lu, Z. Zou, Y. Bai, C. Jiang, SiO@Nb₂O₅@NC composite anodes
4 with enhanced rate and cycle performance for Li-ion batteries, *Appl.*
5 *Surf. Sci.*, **642** (2024) 158593.
6 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2023.158593>.
- 7 [86] J. Huang, Z. Li, F. Liu, W. Wei, X. Xu, Z. Liu, Preparation of micron-
8 sized silicon monoxide (SiO_x)@carbon nanotube (CNT)/polymethyl
9 methacrylate (PMMA) composite capsules as Li-ion battery anodes
10 via a novel pickering emulsion template method, *Powder Technol.*,
11 **430** (2023) 118911. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2023.118911>.
- 12 [87] N.-S. Choi, S.-Y. Ha, Y. Lee, J.-Y. Jang, M.-H. Jeong, W.-C. Shin, M.
13 Ue, Recent progress on polymeric binders for silicon anodes in
14 lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Sci. Technol.*, **6** (2015) 35.
15 <https://doi.org/10.5229/JECST.2015.6.2.35>.
- 16 [88] J. Huang, H. Ge, Z. Li, J. Zhang, Dynamic electrochemical
17 impedance spectroscopy of a three-electrode lithium-ion battery
18 during pulse charge and discharge, *Electrochim. Acta*, **176** (2015)
19 311. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.017>.
- 20 [89] S.-G. Patnaik, R. Vedarajan, N. Matsumi, BIAN based functional
21 diimine polymer binder for high performance Li ion batteries, *J. Mater.*
22 *Chem. A*, **5** (2017) 17909. <https://doi.org/10.1039/c7ta03843g>.
- 23 [90] N. Lingappan, L. Kong, M. Pecht, The significance of aqueous
24 binders in lithium-ion batteries, *Renew. Sust. Energ.*, **147** (2021)
25 111227. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111227>.
- 26 [91] Z. Karkar, T. Jaouhari, A. Tranchot, D. Mazouzi, D. Guyomard, B.
27 Lestriez, L. Roué, How silicon electrodes can be calendered without
28 altering their mechanical strength and cycle life, *J. Power Sources*,
29 **371** (2017) 136. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.042>.
- 30 [92] Z. Lei, Q. Yang, Y. Xu, S. Guo, W. Sun, H. Liu, L.P. Lv, Y. Zhang, Y.
31 Wang, Boosting lithium storage in covalent organic framework via
32 activation of 14-electron redox chemistry, *Nat. Commun.*, **9** (2018)
33 576. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-02889-7>.
- 34 [93] Z. Li, Y. Zhang, T. Liu, X. Gao, S. Li, M. Ling, C. Liang, J. Zheng, Z.
35 Lin, Silicon anode with high initial coulombic efficiency by modulated
36 trifunctional binder for high-areal-capacity lithium-ion batteries, *Adv.*

- 1 *Energy Mater.*, **10** (2020) 1903110.
2 <https://doi.org/10.1002/aenm.201903110>.
- 3 [94] C. Xu, F. Lindgren, B. Philippe, M. Gorgoi, F. Björefors, K. Edström,
4 T. Gustafsson, Improved performance of the silicon anode for li-ion
5 batteries: Understanding the surface modification mechanism of
6 fluoroethylene carbonate as an effective electrolyte additive, *Chem.*
7 *Mater.*, **27** (2015) 2591.
8 <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00339>.
- 9 [95] F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist, B.E. Mellander, Toxic fluoride
10 gas emissions from lithium-ion battery fires, *Sci. Rep.*, **7** (2017)
11 10018. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-09784-z>.
- 12 [96] S. Liu, J. Vongsvivut, Y. Wang, R. Zhang, F. Yang, S. Zhang, K. Davey,
13 J. Mao, Z. Guo, Monolithic phosphate interphase for highly reversible
14 and stable Zn metal anode, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **62** (2023)
15 e202215600. <https://doi.org/10.1002/anie.202215600>.
- 16