

# In-situ 電気化学 AFM による フッ素化環状カーボネートを用いた シリコン負極被膜特性の直接観察

## Direct Observation of Surface Film Characteristics of Silicon Negative Electrode in Fluorinated Cyclic Carbonate Electrolytes by In-situ Electrochemical Atomic Force Microscopy

上 坊 泰 史\* 佐 藤 良 彦\* 佐々木 丈\*

Yasushi Uebou Yoshihiko Sato Takeshi Sasaki

### Abstract

The impact of fluorine substitution of hydrogen atoms in ethylene carbonate in a LiPF<sub>6</sub>-based electrolyte on the surface film formation process and film characteristics of a silicon negative electrode was studied using in-situ electrochemical atomic force microscopy (In-situ AFM). As fluorine substitution increased, AFM revealed improved shape conformability to silicon expansion and contraction, along with enhanced film strength, leading to better capacity retention, and reduced resistance increase during cycling.

*Key words* : Surface film characteristic; Silicon negative electrode; In-situ electrochemical AFM; Li-ion battery

### 1 はじめに

近年、脱炭素社会への世界的な取り組みに対応するため、エネルギー貯蔵システムの需要は急拡大しており、その駆動源であるリチウムイオン電池には高エネルギー密度化のみならず長寿命化が求められている。当社では、従来のグラファイト系負極に比べて高エネルギー密度化が可能となるシリコン系負極の長寿命化を重要な開発項目のひとつとしており、メカニズム解析とそれに基づく技術改良に取り組んでいる。シリコ

ン系負極の寿命改善には、フッ素化環状カーボネート系電解液が特に有効であるが<sup>1-6</sup>、その作用メカニズムには未だ不明点が多い。メカニズムの解析手法としては、電池を解体して構成部材の物性変化を調査するのが一般的であるが、性能に大きく影響を及ぼす電極表面の被膜は非常に不安定であることから、解体時の作業環境によって変化するという課題がある。そこで、本研究では負極上に形成される表面被膜を非破壊かつ直接観察できるその場電気化学原子間力顕微鏡 (In-situ AFM)<sup>7,8</sup>に着目し、長寿命化に有効とされている fluoroethylene carbonate (FEC) および di-fluoroethylene carbonate (DFEC) 系電解液において、フッ

\* 株式会社 GS ユアサ 研究開発センター LIB 開発部

素が被膜の形成過程および特性に与える影響を調査したので報告する。

## 2 実験方法

### 2.1 シリコン負極材料

本研究では、高い平滑性を有し、AFMを用いた表面解析に適しているシリコン薄膜を用いた。薄膜は鏡面加工された銅板(10 mm × 10 mm, 厚さ0.5 mm)上に、RFマグネトロンスパッタリング法を用いて100 nmの厚さで成膜した。薄膜の局所構造はラマン分光法により確認した。ラマンスペクトルは薄膜を不活性雰囲気測定用の密閉容器に封入し、大気非曝露環境下において、50 μmステップのライン分析で取得した。

### 2.2 電気化学測定

電気化学測定は、作用極にシリコン薄膜、対極にリチウム金属、セパレータにポリオレフィン系多孔質膜、電解液として1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / EC + DEC (1 : 1 vol. %), 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / FEC + DEC (1 : 1 vol. %) および 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / DFEC + DEC (1 : 1 vol. %) を用い、Swagelok型二極式セルにて実施した。EC, FEC および DFECの分子構造をFig. 1に示す。セルの作製は水分および酸素濃度が3 ppm以下に管理されたグローブボックス内で実施した。初回充放電電量の確認は、周囲温度25℃にて、0.2 CAで0.05 V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)まで定電流定電圧(CC/CV)充電し、10分間休止した後、0.2 CAで1.5 Vまで定電流(CC)放電を行った。充放電サイクル試験は、周囲温度45℃にて、0.5 CAで0.05 VまでCC/CV充電し、10分間休止した後、0.5 CAで1.5 VまでCC放電、さらに10分間休止する一連のサイクルを25回繰り返した。

### 2.3 In-situ AFM測定

In-situ測定は、作用極にシリコン薄膜、対極および参照極にはリチウム金属、電解液として1 mol

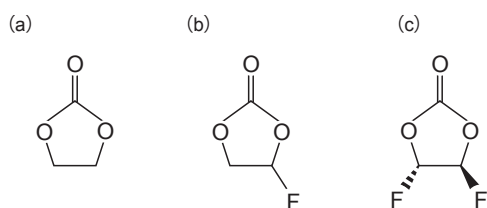


Fig. 1 Molecular structures of cyclic carbonate (a) EC, (b) FEC and (c) DFEC.

dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / EC + DEC (1 : 1 vol. %), 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / FEC + DEC (1 : 1 vol. %) および 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / DFEC + DEC (1 : 1 vol. %) を用い、開放系三極式セルにて実施した。セルの作製は水分および酸素濃度が3 ppm以下に管理されたグローブボックス内で実施した。AFMシステムの概略をFig. 2に示す。In-situ AFM測定には、主に以下の2つの利点がある。1点目は、表面形態と反応電流の経時変化を同時に測定できる点である。2点目は、電極を電解液から取り出すことなく形態を観察できるため、電極表面の酸化や、観察前の予備処理(洗浄・乾燥など)による変質を回避できる点である。本研究では、AFMの動作モードとしてPeak Force Tapping法<sup>8,9</sup>を選択した。Peak Force Tapping法では、AFM探針が周期的に試料表面に軽く接触した際に生じるカンチレバーのたわみをリアルタイムでモニタリングし、探針と試料間の相互作用を測定する。探針が試料に与える最大荷重(Peak Force)を一定に保ち、探針と試料表面の相対的な位置関係を常に調整することで、探針が試料表面に接する際の突入速度と測定荷重を正確に制御することが可能となる。この特徴により、静電的相互作用の影響を軽減できる液中測定においては、数百 pN という極め

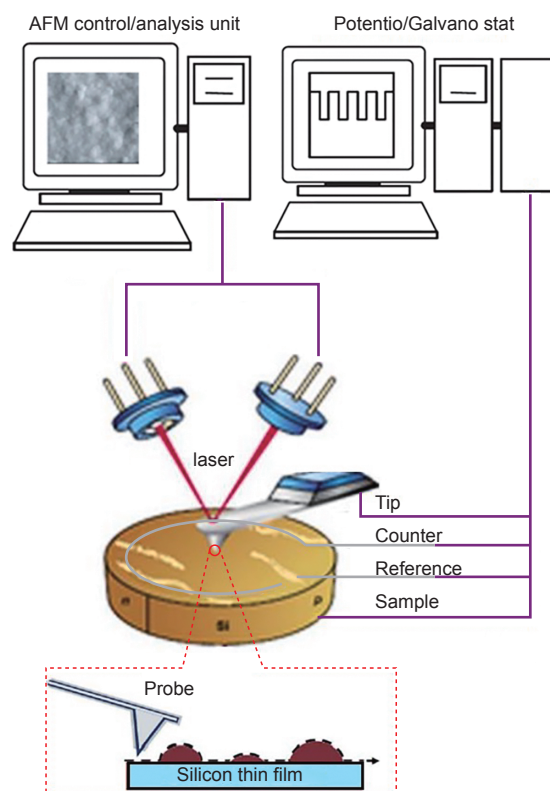


Fig. 2 Schematic diagram of In-situ AFM experimental.

て小さな荷重での測定が可能となる。従来よく用いられてきたカンチレバーを一定の触圧で試料表面を水平に走査する Contact 法では、カンチレバーの先端が表面の凹凸に追従できず、表面が損傷する可能性があったが、Peak Force Tapping 法では、被膜のような柔らかい試料に対しても、探針による試料表面の変形・破損を抑制できるだけでなく、高分解能でのイメージングが可能となる<sup>7,8</sup>。AFM のカンチレバーには窒化シリコン製のもの（バネ定数  $0.7 \text{ N m}^{-1}$ ）を使用し、AFM 像 1 枚の取得時間は 1706 秒（ライン数  $512 \times 512$ ）とした。サイクリックボルタンメトリーは、周囲温度  $25^\circ\text{C}$  にて、走査速度  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$  で開回路電位から  $0.05 \text{ V}$  (vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) まで卑な方向に掃引し、折り返して  $1.5 \text{ V}$  まで掃引した。これらの作業は水分および酸素濃度が  $3 \text{ ppm}$  以下に管理されたグローブボックス内で実施した。サイクリックボルタンメトリーにおける被膜の体積変化は、Bearing 解析法<sup>10,11</sup>を用いて算出した。この解析法では、AFM 測定により  $1.2 \text{ nm}$  間隔で得られた各高さの断面積を積算することで体積を算出する。

### 3 結果と考察

#### 3.1 シリコンの構造

薄膜および単結晶シリコンのラマン分光測定の結果を Fig. 3 に示す。図中の n1 ~ n5 は、 $50 \mu\text{m}$  間隔の測定結果を示している。単結晶では  $520 \text{ cm}^{-1}$  付近に先鋭化したスペクトルが観測されたのに対し、本研究で用いた薄膜はブロードな形状を示した。ラマンスペクトルの  $320 \text{ cm}^{-1}$ ,  $390 \text{ cm}^{-1}$ , および  $460 \text{ cm}^{-1}$  付近のピークは、結晶シリコンの格子振動量子（フォノン）の状態密度を反映している<sup>12</sup>。シリコンネットワークの局所的な秩序性が高いほど、 $460 \text{ cm}^{-1}$  付近のピーク半値幅は狭くなり、ピーク波数は単結晶シリコンの波数に近づく傾向がある。一方、 $320 \text{ cm}^{-1}$  と  $390 \text{ cm}^{-1}$  のフォノンは、もともと結晶シリコンでは観測されず、局所的な秩序性が低いほど  $460 \text{ cm}^{-1}$  付

近のピークに対するこれらの相対強度が強くなる傾向がある。したがって、このシリコン薄膜は局所的な秩序性が低いアモルファス構造を有していると考えられる。

#### 3.2 電気化学特性

初回充放電時の電気量を Table 1 に、初回充放電曲線およびサイクル時の放電容量維持率を Fig. 4 に示す。サイクル時の充放電曲線を Fig. 5 に示す。初回クーロン効率および放電容量維持率は環状カーボネートの水素原子をフッ素原子で置換するほど向上することが確認され、サイクル時の分極の増大が抑制されることが明らかになった。

#### 3.3 環状カーボネートのフッ素置換が被膜の形成過程および特性に与える影響

##### 3.3.1 EC 系電解液

サイクリックボルタモグラムを Fig. 6 (a) に示す。カソード走査時の  $2.2 \text{ V}$  および  $0.1 \text{ V}$  付近に還元ピークが、またアノード走査時の  $0.6 \text{ V}$  付近には酸化ピークが観測された。 $0.15 \text{ V}$  付近から  $0.05 \text{ V}$  の電位領域で観測された還元電流は、リチウムとシリコンの合金

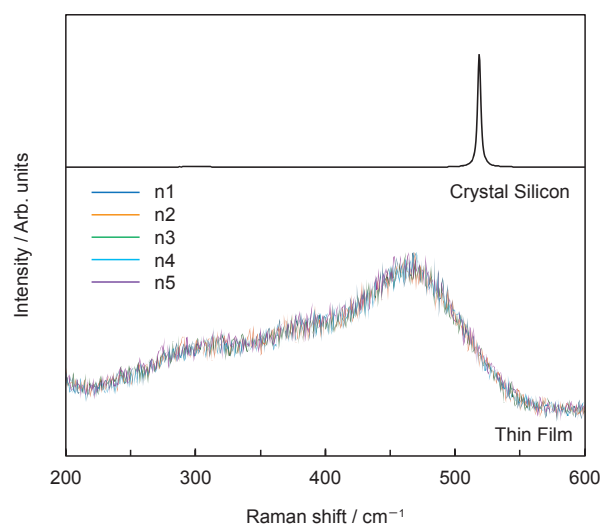


Fig. 3 Raman spectra of silicon thin film and crystal silicon.

Table 1 Charge and discharge capacity and coulombic efficiency of silicon thin films at first cycle using various electrolytes.

Electrolyte	Capacity/ mAh			Coulombic efficiency/ %
	Charge	Discharge	Irreversible	
$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DEC}$	0.172	0.089	0.083	51.7
$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{FEC} + \text{DEC}$	0.142	0.085	0.057	59.9
$1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{DFEC} + \text{DEC}$	0.125	0.084	0.041	67.3

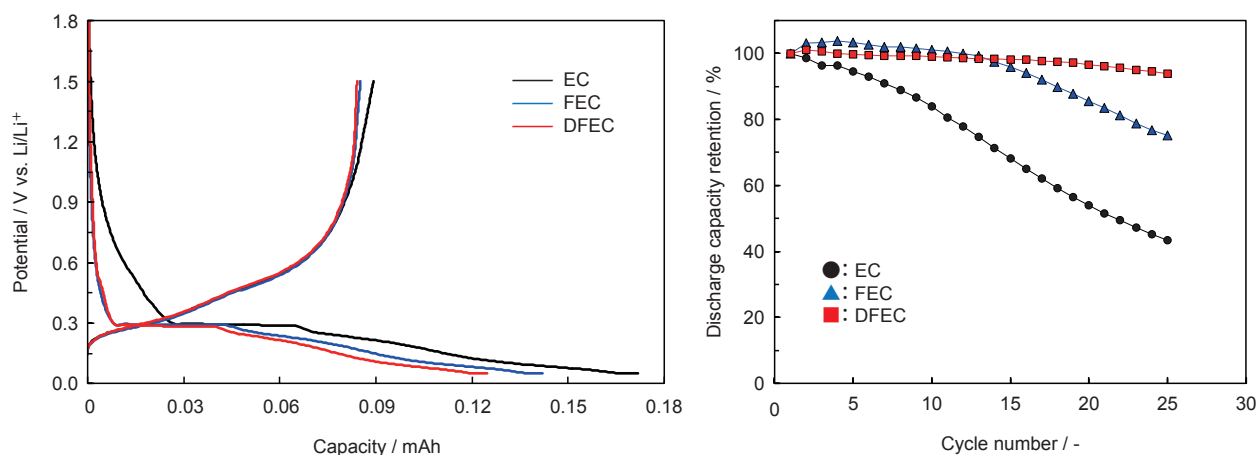


Fig. 4 Capacity and cycle performance of silicon thin film in various electrolytes. (a) Charge and discharge curves at 25°C, (b) Discharge capacity retention at 45°C.

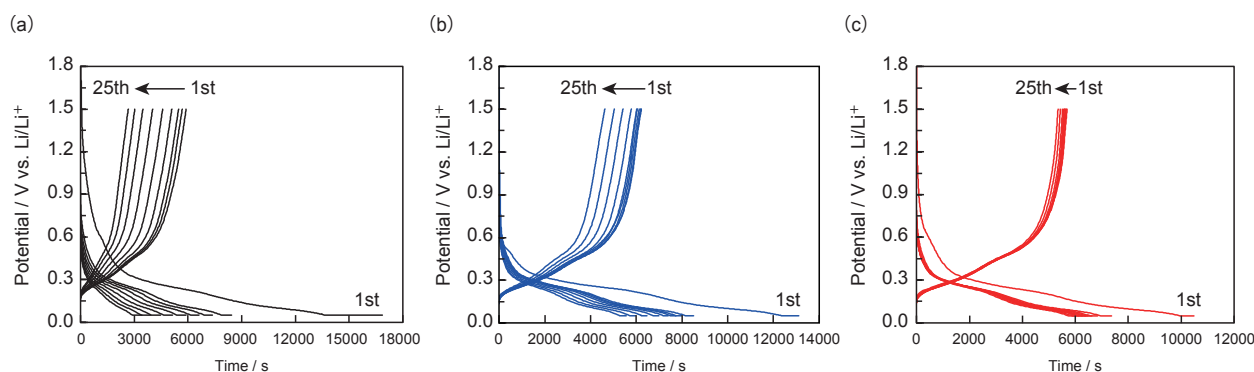


Fig. 5 Charge and discharge curves during cycle in various electrolytes at 45°C. (a) 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / EC + DEC, (b) 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / FEC + DEC, and (c) 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / DFEC + DEC.

化による  $\text{Li}_x\text{Si}$  の形成を示している<sup>13</sup>。その後、アノード走査時の 0.6 V 付近の酸化電流は、 $\text{Li}_x\text{Si}$  合金からリチウムが脱離する反応を示している<sup>13</sup>。2.2 V 付近の還元ピークは、酸素<sup>14</sup>や水分<sup>15</sup>などの不純物によるものと推測される。1 サイクル目のサイクリックボルタンメトリー中の AFM 像を Fig. 7 に示す。カソード走査時に 0.9 V 付近から数十 nm の粒子が生成し始め、その後 0.5 V 付近からは微粒子が全面を覆うことがわかった。次に、サイクリックボルタンメトリーを 3 サイクルした際の AFM 像および 100  $\mu\text{m}^2$  あたりの被膜の体積変化を Fig. 10 および Fig. 13 に示す。サイクル時には、被膜に亀裂が発生し、それに伴い体積も急激に増加することが確認された。これは、被膜がシリコンの膨張収縮による応力に耐え切れず開裂し、新生面で電解液の分解が促進したためと考えられる。なお、4 サイクル以降では、シリコン薄膜が基板から剥離し始め、AFM 装置の高さ計測の許容範囲を超えたため、測定を停止した。

### 3.3.2 FEC 系電解液

サイクリックボルタモグラムを Fig. 6 (b) に示す。カソード走査時には 2.2 V および 0.15 V 付近に還元ピークが、アノード走査時には 0.6 V 付近に酸化ピークが観測された。1 サイクル目の AFM 像を Fig. 8 に示す。カソード走査時に 1.3 V 付近から数十 nm の粒子が形成し始め、その後 0.7 V 付近から全面を覆うことがわかった。EC 系と比較して析出する粒子が大きいことが特徴である。サイクル時の AFM 像を Fig. 11 に示す。被膜は 12 サイクルまで徐々に成長し、EC 系で観察されたような亀裂は認められなかったものの、21 サイクル後には被膜にピンホールが生成し、体積が急激に増加することがわかった。

### 3.3.3 DFEC 系電解液

サイクリックボルタモグラムを Fig. 6 (c) に示す。カソード走査時には 2.2 V および 0.17 V 付近に還元ピークが、アノード走査時には 0.6 V 付近に酸化ピークが観測された。0.6 V 付近のピークが EC 系や FEC

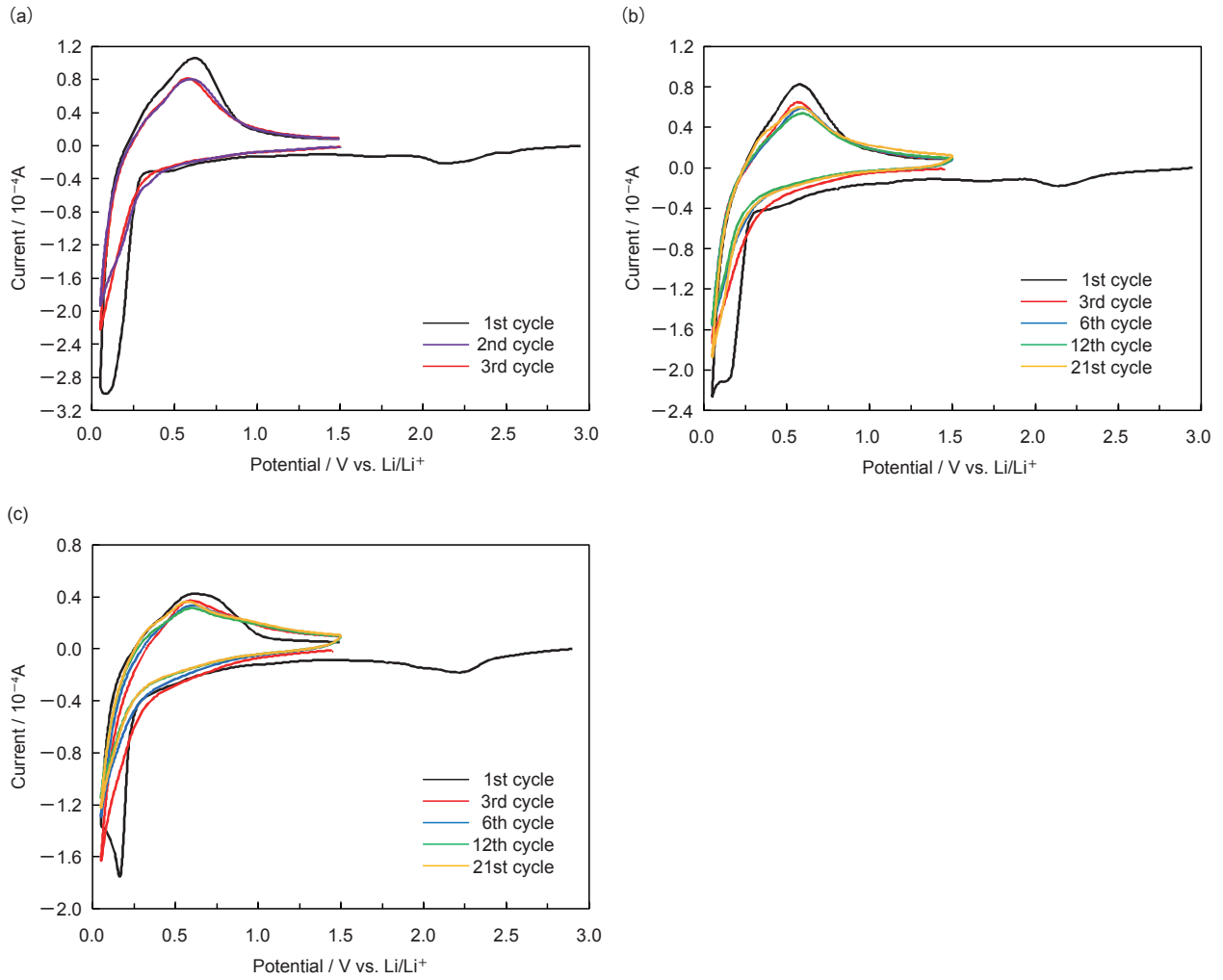


Fig. 6 Cyclic voltammograms of silicon thin film in various electrolytes at 25°C. (a) 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / EC + DEC, (b) 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / FEC + DEC, and (c) 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / DFEC + DEC.

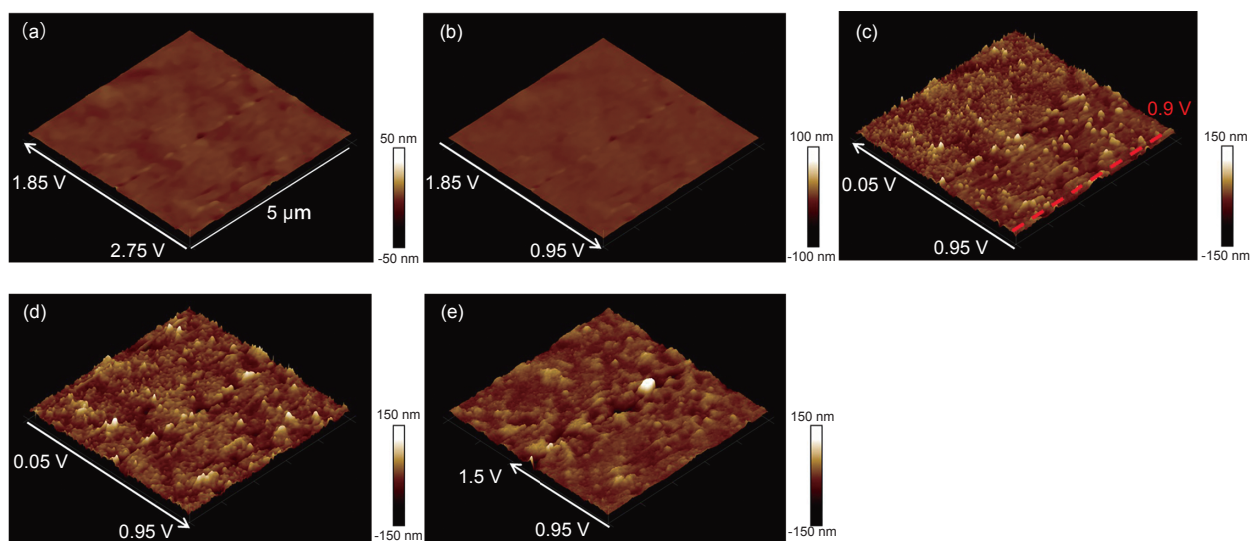


Fig. 7 AFM images of surface films on silicon thin film at various potential range in 1 mol dm<sup>-3</sup> LiPF<sub>6</sub> / EC + DEC. (a) 2.75 V - 1.85 V, (b) 1.85 V - 0.95 V, (c) 0.95 V - 0.05 V, (d) 0.05 V - 0.95 V, and (e) 0.95 V - 1.5 V.

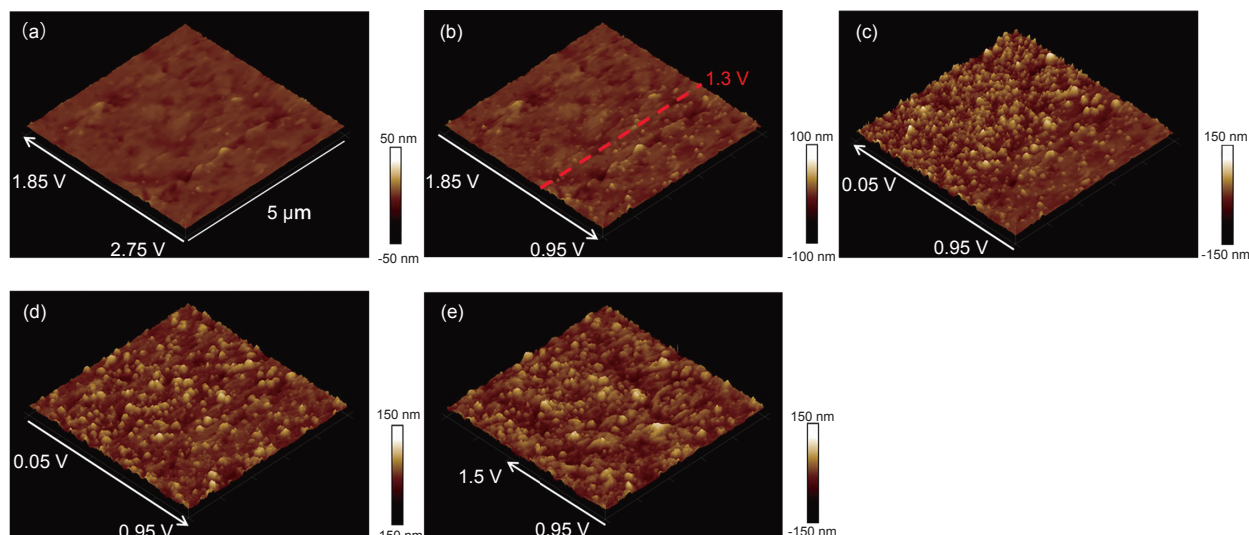


Fig. 8 AFM images of surface films on silicon thin film at various potential range in  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{FEC} + \text{DEC}$ . (a) 2.75 V - 1.85 V, (b) 1.85 V - 0.95 V, (c) 0.95 V - 0.05 V, (d) 0.05 V - 0.95 V, and (e) 0.95 V - 1.5 V

系と比較してブロードであることが特徴的である。1 サイクル目の AFM 像を Fig. 9 に示す。カソード走査時に 1.7 V 付近から数十 nm ~ 数百 nm の粒子が形成され、その後 0.5 V 付近からは一部の粒子が凝集しながら成長することが確認された。析出する粒子は FEC 系と比較してさらに大きく、粒子の一部は凝集し、浮島状となって被膜を形成するのが特徴である。

ここまでの結果から、粒子の形成電位は環状カーボネートの水素原子をフッ素原子で置換するほど貴にシフトし、粒径が大きくなることが明らかになった。EC, FEC および DFEC の LUMO エネルギーは、それ

ぞれ 1.03 eV, 0.62 eV および -0.01 eV である<sup>16</sup>。LUMO エネルギーは環状カーボネートの水素原子をフッ素原子で置換するほど低くなり、より容易に還元されるためと考えられる。また、LUMO 準位に加えて、リチウムイオンと EC, FEC および DFEC との相互作用強度は、それぞれ 1.90 eV, 1.66 eV および 1.44 eV である<sup>17</sup>。溶媒のフッ素原子がリチウムイオンの脱溶媒和エネルギーの低減に寄与したと推測される。FEC および DFEC で観察された被膜は、フッ化リチウムを多く含む架橋ポリマー<sup>3,6</sup>の一部であると示唆される。サイクル時の AFM 像を Fig. 12 に示す。

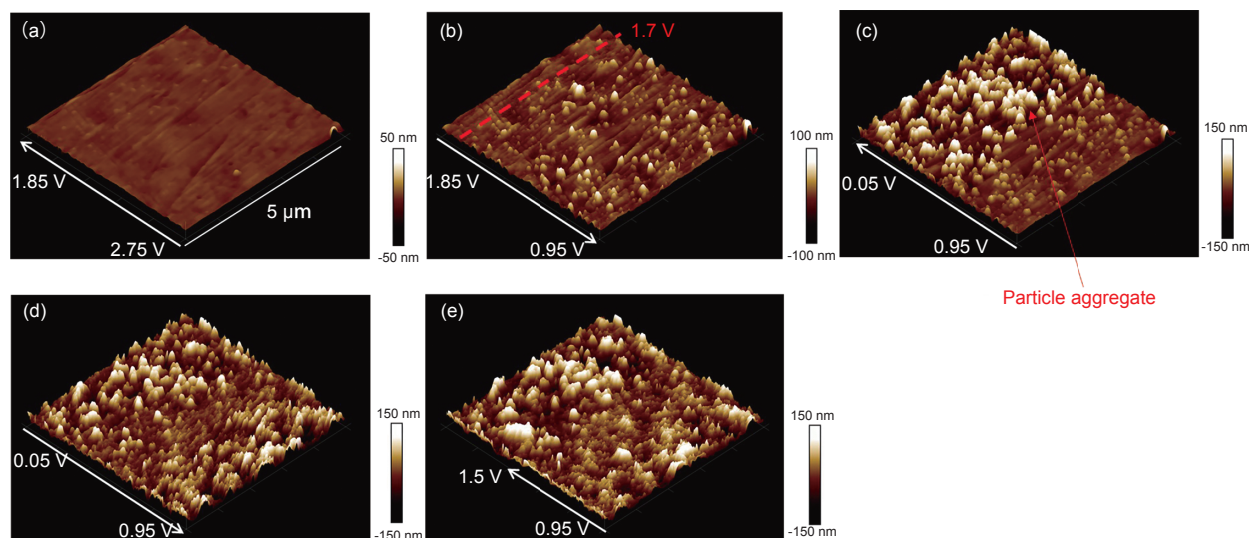


Fig. 9 AFM images of surface films on silicon thin film at various potential range in  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{DFEC} + \text{DEC}$ . (a) 2.75 V - 1.85 V, (b) 1.85 V - 0.95 V, (c) 0.95 V - 0.05 V, (d) 0.05 V - 0.95 V, and (e) 0.95 V - 1.5 V.

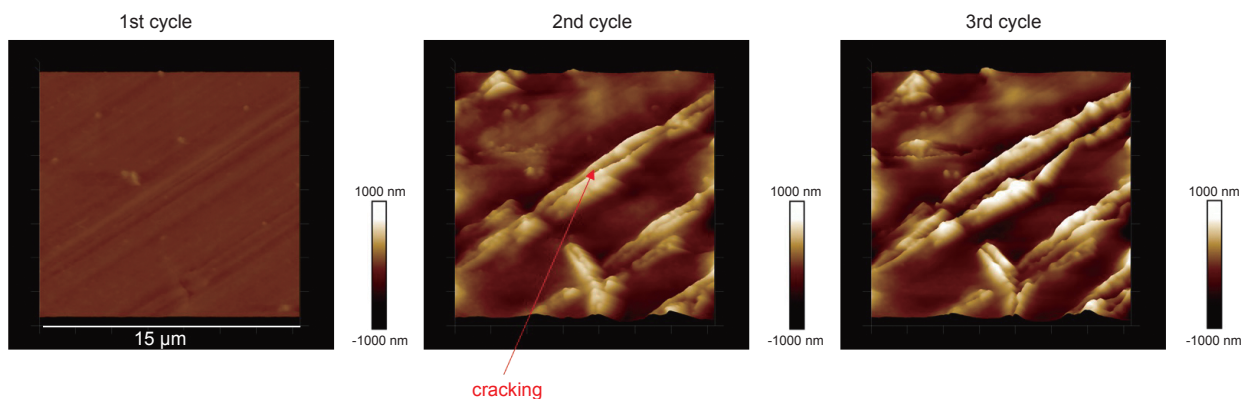


Fig. 10 AFM images of surface films on silicon thin film after cycles in  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{EC} + \text{DEC}$ .

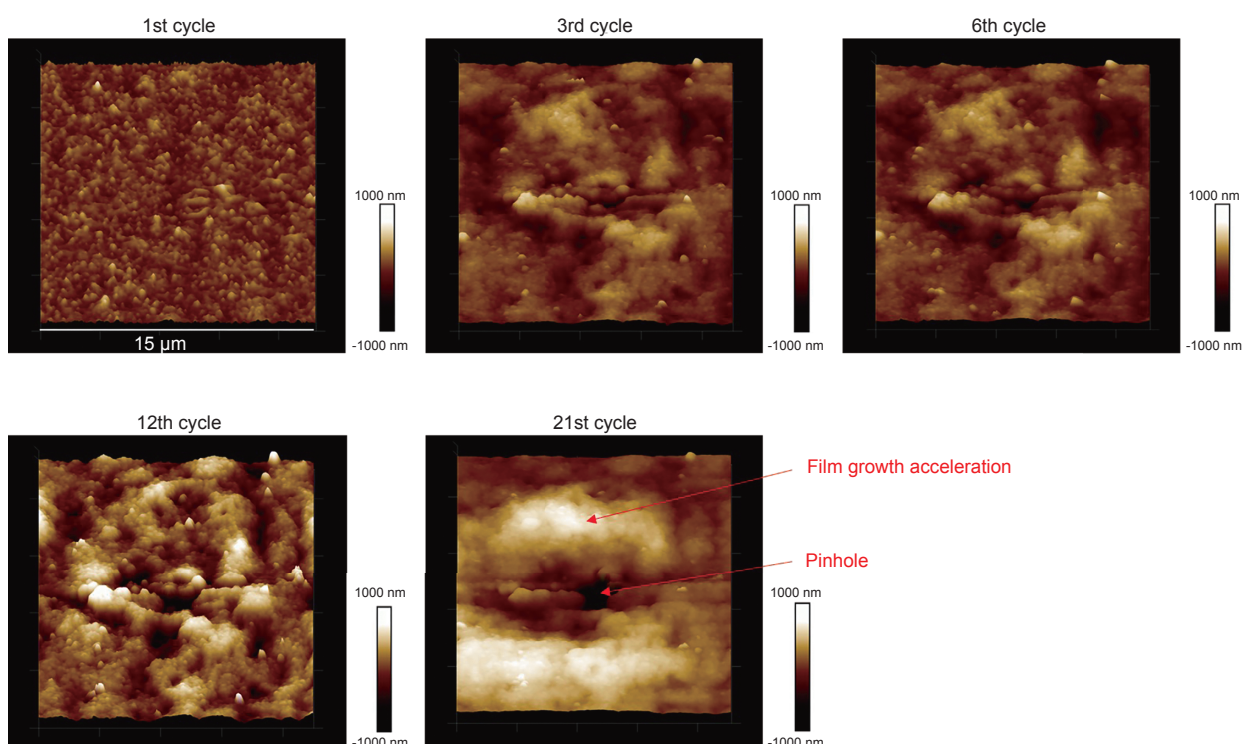


Fig. 11 AFM images of surface films on silicon thin film after cycles in  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{FEC} + \text{DEC}$ .

DFEC系電解液の初回サイクルにおける体積変化は、EC系やFEC系と比較して大きいものの、その後は減衰し、被膜の形状変化も極めて小さいことが確認された。被膜の開裂やピンホールの発生は確認されず、EC系やFEC系の被膜と比較してシリコンの膨張収縮に対して高い追随性と強度を有することが明らかになった。

以上のことから、被膜の柔軟性および強度は、シリコン系負極電池の寿命性能に関連する要因の一つであることが示唆された。

#### 4 おわりに

本稿では、リチウムイオン電池用シリコン負極において、フッ素化環状カーボネート（FEC、DFEC）系電解液を対象に、In-situ AFMによってフッ素化が被膜形成過程およびその特性に与える影響を非破壊で可視化することに成功した。その結果、環状カーボネートの水素原子をフッ素原子に置換するほど、シリコンの形状変化に対して高い追随性と強度を有する被膜が形成されることを明らかにし、この被膜の特性が電池の長寿命化に繋がることが示唆された。さらに、本解

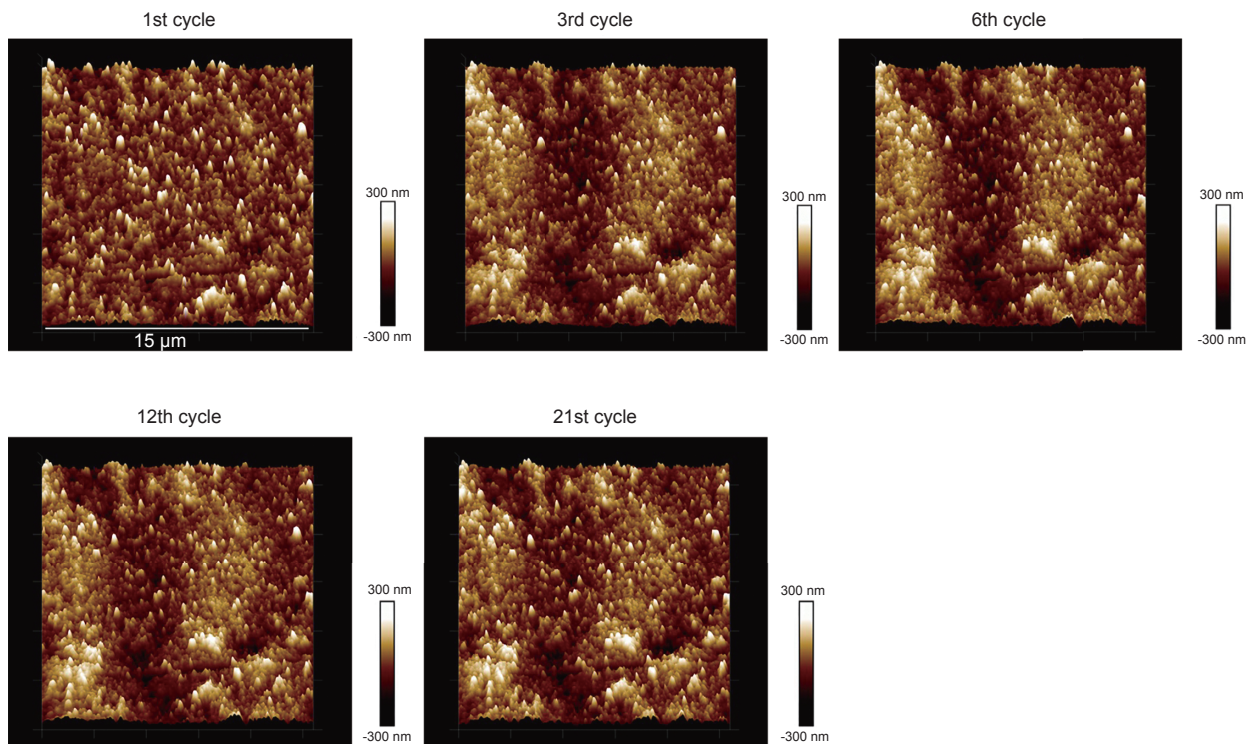


Fig. 12 AFM images of surface films on silicon thin film after cycles in  $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiPF}_6 / \text{DFEC} + \text{DEC}$ .

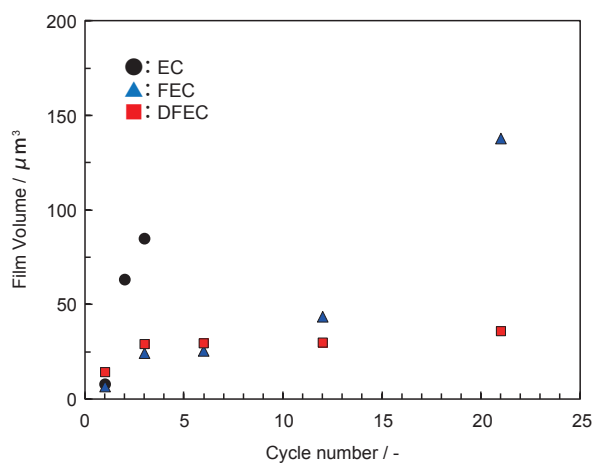


Fig. 13 Change in film volume during cyclic voltammetry in various electrolytes at  $25^\circ\text{C}$ .

析手法を用いることで、短時間で被膜の成長過程ならびに変化を調査することが可能となり、電解液の設計開発に非常に有用であることが見出された。今後、新規電解液の基礎研究に活用し、長寿命電池の開発を目指す。

### 参考文献

1. N. S. Choi, K. H. Yew, K. Y. Lee, M. Sung, H. Kim, and S. S. Kim, *J. Power Sources*, **161**, 1254 (2006).
2. Y. Q. Wang, L. J. Xie, H. Q. Sun, X. Wang, H. L. Zhou, Y. Tang, J. C. Jiang, and A. C. Huang, *Process Safety and Environmental Protection*, **183**, 496 (2024).
3. H. Nakai, T. Kubota, A. Kita, and A. Kawashima, *J. Electrochemical Society*, **158**, A798–A801 (2011).
4. L. B. Huang, G. Li, Z. Y. Lu, J. Y. Li, L. Zhao, Y. Zhang, X. D. Zhang, K. C. Jiang, Q. Xu, and Y. G. Guo, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **13**, 24916 (2021).
5. J. Shen, H. Chen, L. Yu, D. Huang, and Z. Luo, *J. Electroanalytical Chemistry*, **1–7**, 834 (2019).
6. R. Jung, M. Metzger, D. Haering, S. Solchenbach, C. Marino, N. Tsiouvaras, C. Stinner, and H. A. Gasteiger, *J. Electrochem. Soc.* **163**, A1705 (2016).
7. Y. Sato, Y. Uebou, and T. Sasaki, *GS Yuasa Technical Report*, **21**, 18 (2024).
8. Y. Uebou, Y. Sato and T. Sasaki, *Electrochemistry*, **93–6**, 063004 (2025).
9. 横川 雅俊, 九州大学中央分析センターニュース,

- 39 (2022).
10. Nano Scope Analysis Version 1.50, Bruker Corporation.
  11. S. Kayaa, O. Ozturkc and L. Ardad, *Ceramics International*, **46**, 15183 (2020).
  12. M. Cardona, *Light Scattering in Solids I*, 205 (1975).
  13. W. J. Weydanz, *J. Power Sources*, **81**, 237 (1999).
  14. B. Peng, B. Li, A. Ge, C. Xu, K. Inoue, and S. Ye, *J. Physical Chemistry C*, **127**, 12548 (2023).
  15. P. G. Kitz, P. Novák, E. J. Berg, *Applied Materials & Interfaces*, **12**, 15934 (2020).
  16. S. Hu, H. Zhao, Y. Qian, S. Xiang, G. Zhang, W. Huang, G. Luo, J. Wang, Y. Deng, and C. Wang, *J. Energy Storage*, **57**, 106266 (2023).
  17. Z. Wang, Z. Sun, Y. Shi, F. Qi, X. Gao, H. Yang, H. M. Cheng, and F. Li, *Adv. Energy Mater.*, 2100935 (2021).