

三次元集電体及び無機バインダーを用いた 高目付シリコン負極

High Loading Si Anode with 3D Collector and Inorganic Binder

田 中 俊 充¹
Toshimitsu TANAKA
向 井 孝 志³
Takashi MUKAI

田 名 網 潔¹
Kiyoshi TANAAMI
池 内 勇 太³
Yuta IKEUCHI

磯 谷 祐 二²
Yuji ISOGAI

要 旨

ABSTRACT

リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化を実現すべく、三次元集電体及び無機バインダーのSi負極への適用検討を実施した。試験実施にあたり小型セルでの試算を実施、通常の塗工電極に対しエネルギー密度の観点で優位性があることを確認した。

6.0 mg/cm²程度の目付け量において作製した電極(密度0.05 g/cm³)を用い、無機バインダーの効果を確認したところ、無機バインダー無し品ではエージング工程2サイクル目まで容量維持率が25%以下まで低下してしまう一方、無機バインダー併用品では、50サイクルの時点の容量維持率が78%であった。次に高エネルギー密度化のため電極プレスをおこない、得られた電極(密度0.17 g/cm³, 0.59 g/cm³)を用い同様のサイクル試験を実施したところ、0.17 g/cm³品では未プレス品と容量維持率が同等であった一方、0.59 g/cm³品では容量維持率が46%まで低下した。試験後電極の断面観察の結果、期待通り電極体の膨張収縮が抑制できていた一方、合剤層と集電箔界面間にクラックが存在し、そのクラック量が0.59 g/cm³品の方が多いことを確認した。

The application of three-dimensional collector and inorganic binder for silicon anodes was investigated with a view to raising the energy density of lithium-ion secondary batteries to a high level. In connection with testing, simulations with compact cells were conducted and confirmed the advantage over conventional electrodes in terms of energy density.

The effectiveness of inorganic binder was confirmed using electrodes (density 0.05 g/cm³) fabricated with a loading mass of about 6.0 mg/cm². It was found that the capacity retention of items without inorganic binder diminished to 25% or less up to the second cycle of the aging process, but the capacity retention of items that included inorganic binder was 78% at 50 cycles. Next, electrode pressing was carried out in order to raise the energy density to a high level. The electrodes obtained in this way (density 0.17 g/cm³ and 0.59 g/cm³) were used to perform the same kind of cycle testing, with the result that while the 0.17 g/cm³ item had the same capacity retention as the unpressed item, the capacity retention of the 0.59 g/cm³ item diminished to 46%. The results from cross-sectional observation of the electrode after testing showed that while the expansion and shrinking of the electrode had been successfully suppressed as anticipated, there were cracks between the interfaces of the composite layer and the collector foil, and the amount of that cracking was confirmed to be greater in the 0.59 g/cm³ item.

1. ま え が き

持続可能な社会実現のため官民を挙げた脱炭素社会への取り組みが進められている中、弊社では汎用機器、二輪・四

輪車の電動化を推進している⁽¹⁾。

市場に様々な二次電池が存在する中、特に四輪車ではエネルギー密度の観点からリチウムイオン二次電池(以下、LIB)が多く採用されているが、ガソリンのエネルギー密

¹ 先進技術研究所

E-mail: toshimitsu_tanaka@jp.honda,

kiyoshi_tanaami@jp.honda

² 先進技術研究所, 博士(学術)

³ ATTACCATO 合同会社

度 (12000 Wh/kg まで) に対し, LIB エネルギー密度は高いもので 200 Wh/kg 程度であることから, 同セルを搭載した電動車両はガソリン車に対し航続距離が短いという課題を抱えている^{(2),(3)}. この課題を解決する手段の一つとして LIB の高エネルギー密度化がある. エネルギー密度には, 単位体積あたりの体積エネルギー密度 (Wh/L) または, 単位重量当たりの重量エネルギー密度 (Wh/kg) が存在するが, 今回セルのエネルギー密度を議論する際には車載観点で重要な体積エネルギー密度を用いる.

電池の体積エネルギー密度は, 例えば下記の式で表される.

$$\text{体積エネルギー密度 (Wh/L)} = \text{平均駆動電圧 (V)} \times \text{活物質容量密度 (Ah/g)} \times \text{電極密度 (g/L)}$$

このうち電極密度は, 単位面積あたりに存在する活物質量を表す目付け量 (mg/cm^2) と厚み (μm) に分解できる. すなわち高エネルギー密度化を達成するためには, 平均駆動電圧の高電圧化と高容量密度化, 及び電極の高密度化 (活物質の高目付化, 電極膜厚の薄膜化) が有効である.

これまでに, 三次元網目構造体 (以下, 3D 集電体) を適用し, 電極 (以下, 3D 電極) の目付を増加させることで, セルのエネルギー密度を約 10% 向上できること, 及び目付を増加させる場合の課題である内部抵抗増大やサイクル特性の低下においても通常電極に対し優位であることを確認し, 同技術の高エネルギー密度化への有効性を明らかにしてきた^{(4),(5)}. この 3D 電極技術に対し, 高容量活物質を適用することで更なるエネルギー密度の向上が期待できる.

そこで, 次世代高容量負極として検討されているシリコン (以下, Si) の 3D 集電体への適用検討を実施した.

今回負極活物質として適用する Si は, その理論容量密度が 4200 mAh/g, 実効容量としても 3600 mAh/g 程度まで確認されており⁽⁶⁾, 一般的な LIB の負極に適用されている黒鉛の 372 mAh/g に比べ容量約 10 倍の活物質である. 一方で, 同活物質は充放電時に最大で 4 倍の体積膨張を起こすことから, サイクルを重ねるごとに膨張収縮を繰り返すことで集電箔から Si 活物質を含む合剤が滑落し, サイクル性が極めて低いという課題がある⁽⁷⁾.

2. 電極設計指針

Fig. 1 及び 2 に目付け量 $3.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ の Si 電極のエージング前後の走査型電子顕微鏡 (SEM) による断面画像を示す. エージング後では, 活物質の膨張により, 電極厚さが $25 \mu\text{m}$ から $45 \mu\text{m}$ と 1.8 倍に膨張していることが確認できる. 更に, 電極体の崩壊が確認でき, 電子伝導が断裂されていることがわかる. そのため, Si 系電極のサイクル性確保のためには目付を低くする必要がある. こうした課題に対し, 各部材 (活物質, バインダー, 導電助剤, 電解

液) の改良, 電極仕様, 充放電条件の最適化が進められている⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾. しかしながら, 依然として 100 サイクル以上のサイクル性が確認できているのは $3.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 以下であり, 一般的黒鉛電極に対し半分以下である⁽¹¹⁾⁻⁽¹⁴⁾.

そこで今回, 活物質に Si を使用し, 3D 集電体とケイ酸塩系バインダー (以下, 無機バインダー) を組み合わせることで, セルとして十分なエネルギー密度を提示できる Si 負極について検討した. Fig. 3 に示すように, 3D 集電体の網目状構造によるマイクロメートルサイズの構造保持と, 無機バインダーによる強固なシクロキサン結合によるナノメートルサイズの構造保持を組み合わせることで Si 粒子間, 及び合剤間の剥離を抑制, 目付を向上させた際の課題であるサイクル性の向上を試みた.

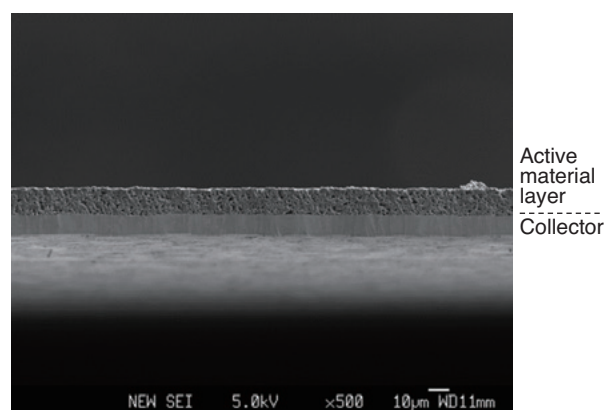


Fig. 1 Cross-section SEM image of Si electrode before aging (magnification: $\times 500$)

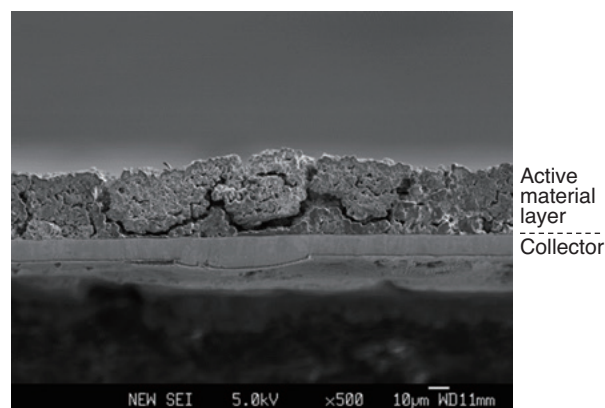


Fig. 2 Cross-section SEM image of Si electrode after aging (magnification: $\times 500$)

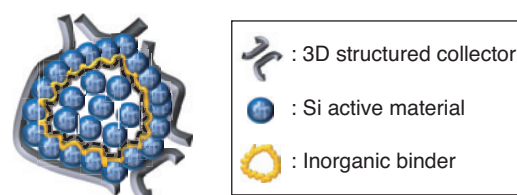


Fig. 3 Image of 3D anode with Si applied

Table 1 Electrode calculation conditions

	Foil coated electrode	3D electrode	3D-Si electrode
Cathode active material	$\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$		
Cathode active material content	94 wt%		
Cathode collector foil	Al 15 μm	Aluminum Celmet	
Cathode 3D-structured collector porosity	-	97%	
Anode active material	Graphite		Silicon
Anode active material content	96.5 wt%		91%
Anode 3D-structured collector porosity	-	97%	
Element ratio	83 vol%		
Anode collector foil	Cu 8 μm	Nickel Celmet	
Separator	15 μm		
Negative/Positive ratio	1.05		
Cell volume	360 mL		

また、こうした部材の組み合わせに加え、電極密度も重要なパラメータである。例えば低密度電極は、極板内にある一定量の空隙を持たせることができるため、膨張収縮による電極体ひずみを抑えることでサイクル性を向上させることができる一方、容量の寄与しない体積が存在することから体積エネルギー密度が減少する。本検討では、高エネルギー密度化を念頭に、プレスによる高密度化検討も合わせて実施した。

2.1. エネルギー密度の算出

セルサイズを 360 mL と仮定し Table 1 の試算条件にて、通常の集電箔を使用した電極（以下、箔電極）、三次元構造集電体を使用した電極（以下、3D 電極）、及び三次元構造集電体に Si 系活物質を使用した電極（以下、3D-Si 電極）について、目付け量を変更させた場合のセルの体積エネルギー密度を試算した。試算結果を Fig. 4 に示す。

箔電極の試算結果を点線として、3D 電極の試算結果を二重線として、3D-Si 電極の試算結果を実線として示す。3D-Si 電極では、電極密度 0.3 及び 0.5 g/cm^3 の条件にて試算した結果を示す。

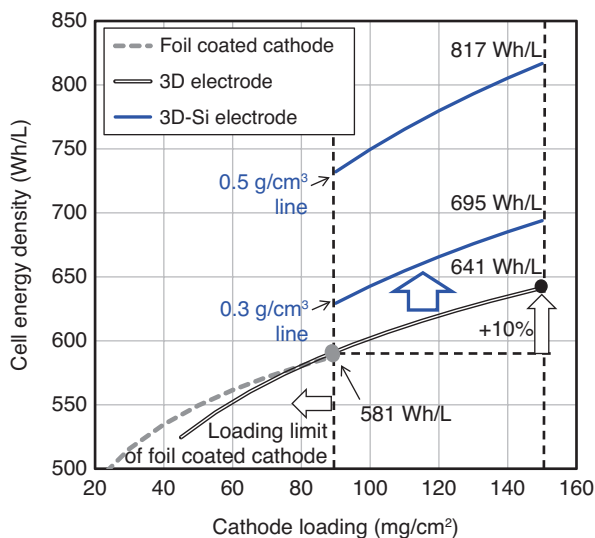


Fig. 4 Relationship between electrode type and cell energy density

箔電極では、主にバインダーの偏在による結着力低下により過去の弊社評価において目付 90 mg/cm^2 程度が塗工限界であったことを踏まえると、セルの体積エネルギー密度は最大で 581 Wh/L であるのに対し、3D 電極では 3D 集電体によるマクロな構造保持により目付上限が増加することでセルの体積エネルギー密度は最大で 641 Wh/L まで向上する。これは、電極の高目付化により、必要な電極の積層数が削減され、容量に寄与しない集電体やセパレータ等の部材使用量が削減された結果、体積エネルギー密度が増加することを示している。

これに加え、Si 活物質を適用した 3D-Si 電極については、正極目付 90 mg/cm^2 での比較において、低密度 (0.3 g/cm^3) で 629 Wh/L、高密度 (0.5 g/cm^3) で 732 Wh/L となる。また、正極目付 150 mg/cm^2 では、低密度 (0.3 g/cm^3) が 695 Wh/L、高密度 (0.5 g/cm^3) が 817 Wh/L となる。以上の結果より、計算上従来の箔電極に対し、最大で 1.4 倍のセル体積エネルギー密度の向上が可能になる。

3. 実験方法

3.1. セル部材

3.1.1. 三次元構造集電体

集電体は住友電気工業株式会社製のセルメットを使用した。正極にはアルミニウムのセルメット、Si 系負極にニッケルのセルメットを使用した。通常、LIB 負極には銅集電箔が用いられるが、Si 活物質の膨張収縮への対策として集電体の機械強度を高める狙いで、より高強度であるニッケルを材質として採用した。

3.1.2. 正極

活物質として三元系層状酸化物 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM)、導電助剤はアセチレンブラック (AB)、結着剤としてポリフッ化ビニリデン (PVDF) を使用し、組成比を NCM/AB/PVDF = 94/4/2 wt% とした。その後、Fig. 5 に示すフローに従い、(a) スラリー調液したのち、(b) 電極の目付け量が 100 mg/cm^2 となるよう電極塗工を実施、その電極に対し (c) 電極密度が 3.2 g/cm^3 になるよう圧延をおこなうことで電極を作製した。

3.1.3. 負極

各電極の仕様を Table 2 に示す。活物質として Si 粉末

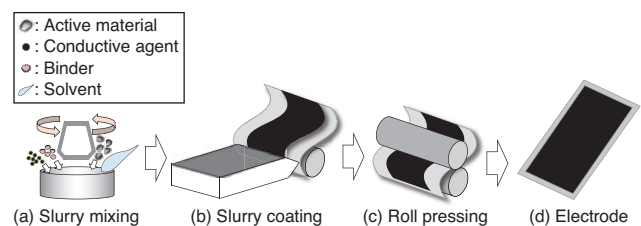


Fig. 5 Lithium-ion battery electrode manufacturing processes

Table 2 Silicon electrode

	Reference	Si-0.05 g/cm ³ (Si-1)	Si-0.17 g/cm ³ (Si-2)	Si-0.59 g/cm ³ (Si-3)
Active material	Silicon			
Active material content	90 wt%			
Electrode loading	6.0 mg/cm ²		5.5 mg/cm ²	5.3 mg/cm ²
Electrode density	0.05 g/cm ³		0.17 g/cm ³	0.59 g/cm ³
Inorganic binder	Not applied	Applied		
Collector	Nickel Celmet			

を、導電助剤としてAB、及び気相法炭素繊維 (VGCF) を、結着剤としてPVDFを使用し、組成比は、Si/AB/VGCF/PVDF = 91/4.2/0.8/4 wt% とした。この組成にて正極同様手順にて、Table 2 に示す目付け量及び密度の無機バインダー塗布前の電極を得た。

得られた電極に対し、過去の文献⁽¹⁰⁾を参考にスプレー法にて無機バインダー溶液 ($K_2O \cdot 3SiO_2$) を目付け量 1.0 mg/cm² になるよう塗布・含浸させた後 120℃ の温度にて加熱処理をおこなうことで所望の電極を得た。

この電極に対しロールプレス (ロール温度 60℃) を実施、Table 2 に示す異なる密度の電極を得た。

3.1.4. セパレータ

厚さ 15 μ m ポリエチレン微多孔膜を使用した。

3.1.5. 電解液

溶媒は、エチレンカーボネート (EC)、ジメチルカーボネート (DMC)、エチルメチルカーボネート (EMC) の混合溶媒とし、比率を EC/DMC/EMC = 30/40/30 wt% とした。混合溶媒に支持塩の六フッ化リン酸リチウム ($LiPF_6$) を 1.2 モル濃度で溶解させて電解液とした。

3.1.6. セル外装体

今回、外装体としては CR2032 型コインセルを使用した。

3.2. 電極の分析

3.2.1. 走査型電子顕微鏡

電極中の活物質と集電体の接触状態を確認する目的で、クロスセクションポリッシャで断面を制作し、Carl Zeiss 社製 ULTRA55 型走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

3.2.2. エネルギー分散型 X 線分析

電極中の活物質、導電助剤、バインダーの分散性を確認する目的で、上述の断面に対し、日本電子社製エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) を用い元素マッピング (C, F, K, Si, Ni) をおこなった。各元素の、C は導電助剤及び結着剤、F は結着剤、K は無機バインダー、Si は活物質、Ni は集電体の存在をそれぞれ表している。

3.3. セル評価方法

セルを 45℃ の恒温槽に設置し、4.2 から 2.5 V の範囲にてそれぞれ 0.1 C の定電流充放電サイクル試験を実施した。なお休止時間は 1 時間として計測した。本試験では、

エージング処理として 0.1 C の定電流充放電を 5 サイクル実施したのち、計 50 サイクル実施した。

4. 結果と考察

Fig. 6 から 8 にサイクル試験前の Si 適用三次元電極、Si-0.05 g/cm³、Si-0.17 g/cm³、Si-0.59 g/cm³ (以下、Si-1、Si-2、Si-3) の各断面 SEM 結果を、Fig. 9 から 11 に EDX

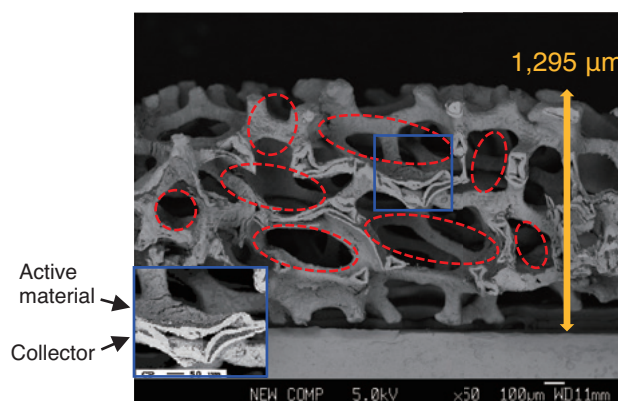


Fig. 6 Cross-section SEM image of Si-1 before test (magnification: $\times 50$)

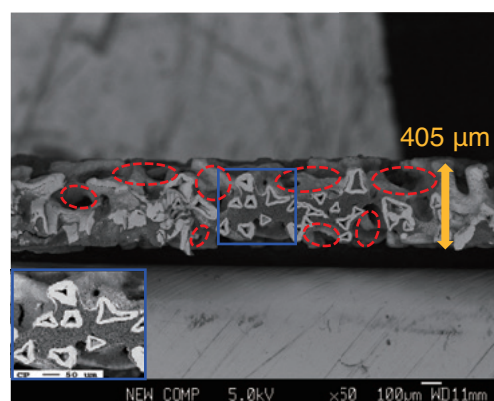


Fig. 7 Cross-section SEM image of Si-2 before test (magnification: $\times 50$)

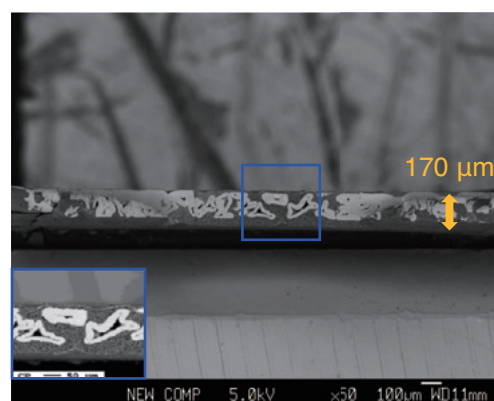


Fig. 8 Cross-section SEM image of Si-3 before test (magnification: $\times 50$)

を用い実施した元素マッピング結果をそれぞれ示す。

塗工後電極である Si-1 では、塗工前の集電体と同様の膜厚、空隙構造 (図中赤枠) を有しているのに対し、Si-1 に対しプレスを実施し、密度をそれぞれ 0.17 g/cm^3 , 0.59 g/cm^3 に調整したサンプルである Si-2, Si-3 については、密度の増加に伴い構造体由来の大きな空隙が減少, Si-3 では断面画像で判断するかぎり存在していないことを確認した。

また、各電極の EDX 結果より、いずれのサンプルも Si 像で示される活物質の部位に、導電助剤 (C 像), バイン

ダー (F 像: PVDF, K 像: 無機バインダー) が存在していることを確認した。しかしながら、Si-3 では電極内外で K 像にコントラストが存在し、電極内部において無機バインダー量が十分ではないことが示唆された。

Fig. 12 に、reference と Si-1 のエージング時 (5 サイクル) における充電容量推移を示す。reference ではエージング 2 サイクル目の時点で初期容量に対し 25% まで容量維持率が低下しているのに対し、Si-1 では 78% であった。この結果より、三次元集電体を適用する系においても無機バインダーによるミクロな構造保持が効果的であることを確認した。

Fig. 13 に密度の異なる各電極 (Si-1, Si-2, Si-3) のサイクルテスト前後の放電容量を、Fig. 14 にサイクル数と容量

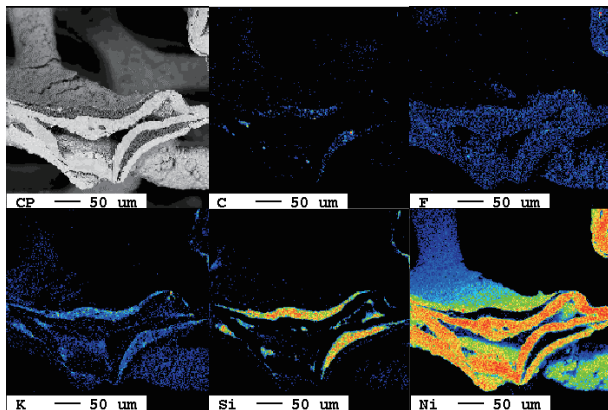


Fig. 9 Cross-section EDX images of Si-1

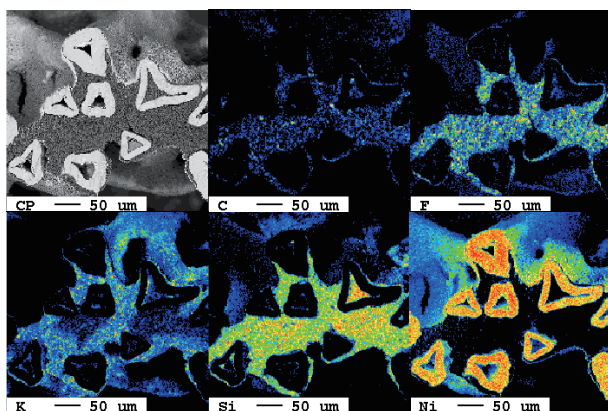


Fig. 10 Cross-section EDX images of Si-2

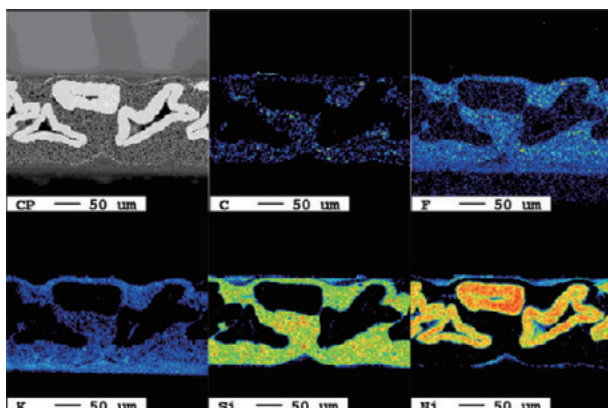


Fig. 11 Cross-section EDX images of Si-3

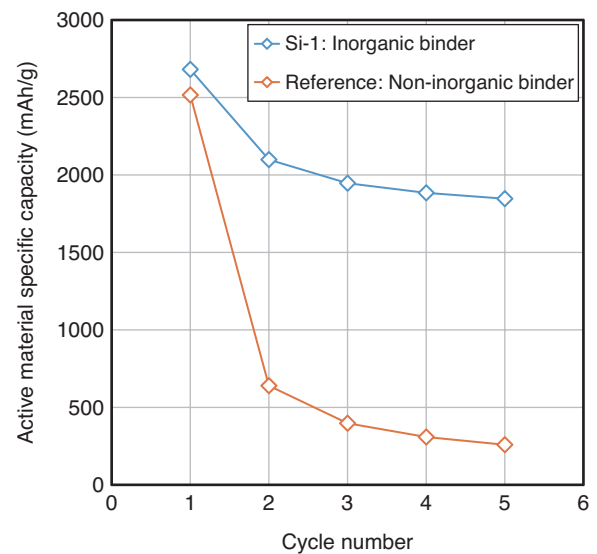


Fig. 12 Charge capacity in aging process of reference item and Si-1

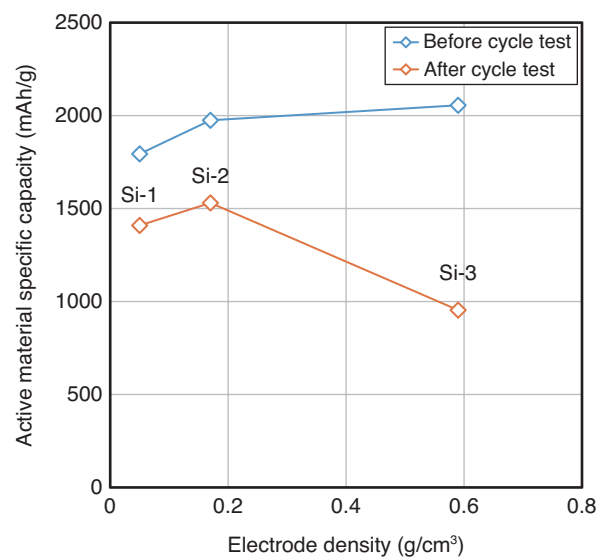


Fig. 13 Discharge capacity of each electrode before and after cycle test

維持率の関係を示す。初期の放電容量は Si-1, Si-2, Si-3 の順に, 1794, 1975, 2055 mAh/g であった。この容量向上は, 高密度化により導電助剤, 活物質, 集電体のコンタクト性が改善されたものと考えている。一方で, 50 サイクル経過後の放電容量は, 上述の順に 1409, 1530, 954 mAh/g であった。また, 容量維持率としては, それぞれ 78, 77, 46% であり, サイクル性の観点では低密度品の方が優位であることが示された。電極中の空隙が Si 活物質の膨張収縮に対する緩衝層として機能したこと, 及び無機バインダーの分散性が主因であると考えている。以上の結果より, 今回の仕様では高目付ながら 50 サイクル時点で 78% の容量維持率が達成できること, 及び放電容量並びに容量維持率は電極密度に依存することが示された。

Fig. 15 から 17 にサイクル試験後に取り出した各電極の低倍率 (倍率:50 倍) 断面 SEM 像を, Fig. 18 から 20 に高倍率 (倍率:2000 倍) 断面 SEM 像を示す。

低倍率 SEM 像より, 各極の膜厚は Si-1, 2, 3 の順に 1057, 487, 200 μm であった。Fig. 6 から 8 の断面 SEM 像よりサイクル試験前の膜厚が, それぞれ 1295, 405, 170 μm であることを踏まえると, サイクル試験前後での電極膨張率は最大で Si-2 の 1.2 倍程度であり, 今回の電極構成によって, 塗工電極系に比べ 1/4 程度まで低減することを確認した。これは, 無機バインダーによる活物質間のミクロな構造保持に加え, 活物質の膨張収縮に対し三次元的な構造保持が期待できる 3D 集電体適用を組み合わせることにより活物質間の剥離や滑落が抑制された結果であると考えている。また, Si-1 についてはむしろ電極膜厚が収縮しているが, これは同電極が未プレス品であることからコインセルの拘束荷重にて収縮した影響によるものと考えている。以上の結果より, 同仕様で Si 系負極による高目付と高

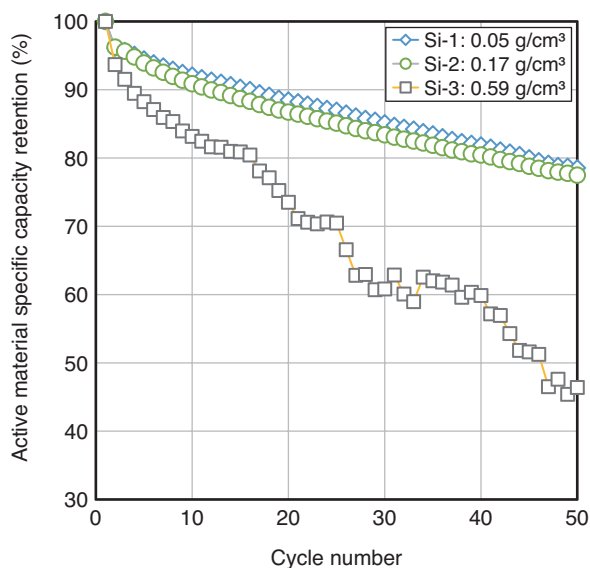


Fig. 14 Capacity retention of Si-1, Si-2, and Si-3

耐久の両立に有効な手段であるということが確認できた。

一方, 高倍率断面 SEM 像より, Si-1 並びに 2 では集電箔及び活物質合剤層間 (Fig. 18, 19 中赤枠) に, Si-3 では集電箔及び活物質合剤層間 (Fig. 20 中赤枠) に加え活物質合

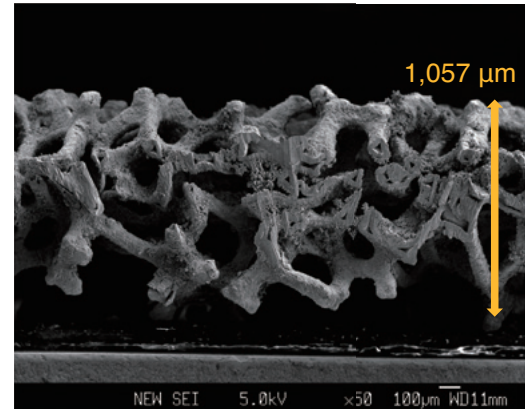


Fig. 15 Cross-section SEM image of Si-1 after test (magnification: ×50)

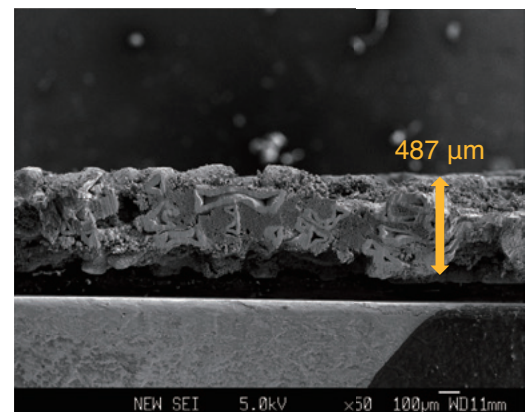


Fig. 16 Cross-section SEM image of Si-2 after test (magnification: ×50)

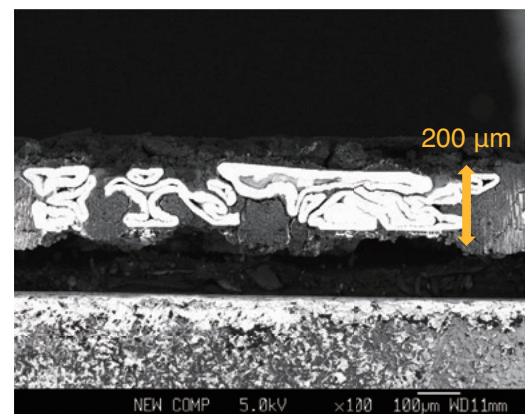


Fig. 17 Cross-section SEM image of Si-3 after test (magnification: ×50)

剤層内 (Fig. 20 中青枠) にクラックが発生していることを確認した。合剤層内のクラックは、導電パス切断に伴う抵抗増加や活物質の孤立化を引き起こすことから、これにより容量維持率が低下したものと考えている。また、Si-1, 2

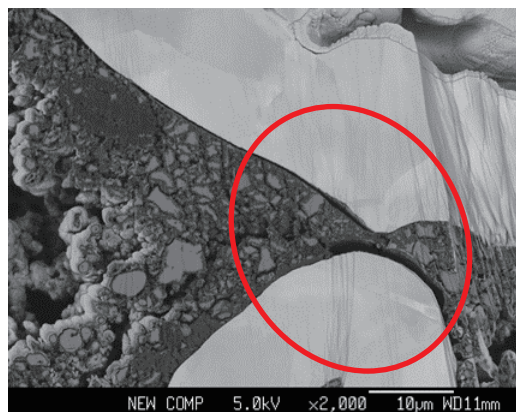


Fig. 18 Cross-section SEM image of Si-1 after test (magnification: $\times 2000$)

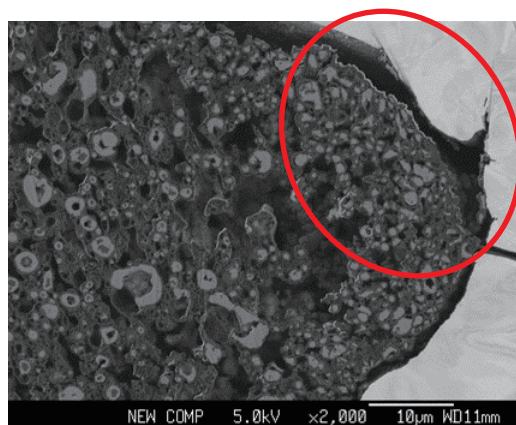


Fig. 19 Cross-section SEM image of Si-2 after test (magnification: $\times 2000$)

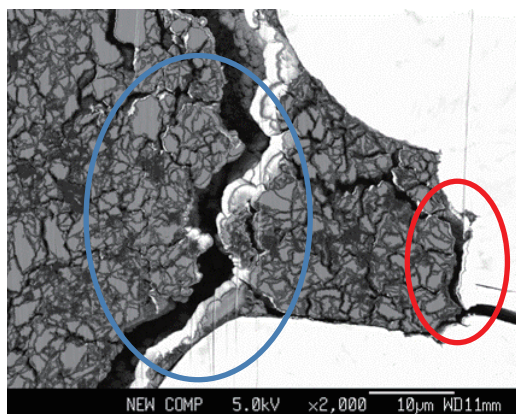


Fig. 20 Cross-section SEM image of Si-3 after test (magnification: $\times 2000$)

では電極内に構造体由来の空隙が存在しており、これらが合剤層の膨張収縮に対し緩衝層として機能するのに対し、Si-3 では空隙がほとんど存在しないことから活物質合剤層並びに集電箔界面に対し力学的負荷が大きく、集電箔及び活物質界面に加え合剤層内にもクラックが生じたことで、容量維持率が低かったものと考えている。

以上の結果より、今回の仕様において高目付ながらサイクル初期における電極体の崩壊を抑制できた一方、集電体界面付近の微細なクラックによる導電パスの切断に起因した容量維持率低下を確認した。今後、実用化に向けた更なるサイクル性向上のため、微細なクラックの抑制を念頭に材料・電極仕様、並びに充放電条件の適正化が必要と考えられた。

5. まとめ

今回、リチウムイオン二次電池の高エネルギー密度化を実現すべく、三次元集電体及び無機バインダーの高目付 Si 負極への適用検討を実施した。

- (1) 三次元集電体に加え無機バインダーを適用することで、 6.0 mg/cm^2 程度の目付け量において、50 サイクルの時点の容量維持率が 78% であった。
- (2) 電極の解体解析の結果、各極の膨張率は最大で 1.2 倍程度であり、今回の仕様が Si 系負極の課題である膨張収縮抑制に寄与していることが示された一方、集電箔及び合剤層間、及び合剤層内にクラックがあることを確認した。

今後、劣化要因と考えられるクラック抑制を念頭に、更なる部材、及び電極仕様の適正化を継続推進してゆく。

参考文献

- (1) 本田技研工業株式会社: Honda サステナビリティレポート 2021, p. 4-9, (2021)
- (2) 西本裕: 電気自動車用二次電池, 特許懇, No. 274, p. 30-37, (2014)
- (3) 経済産業省: 自動車新時代戦略会議 (第 1 回) 資料, (2018)
- (4) 田名網潔, 磯谷祐二, 青柳真太郎, 奥野一樹, 竹林浩, 妹尾菊雄, 細江晃久: 高容量リチウムイオン電池への三次元構造電極の適用検討, Honda R&D Technical Review, Vol. 32, No. 2, p. 115-124
- (5) 田名網潔, 田中俊充, 磯谷祐二, 青柳真太郎, 細江晃久, 竹林浩, 奥野一樹, 山本琢磨: 三次元網目構造電極を適用した高容量リチウムイオン電池の内部抵抗低減, Honda R&D Technical Review, Vol. 33, No. 1, p. 66-77
- (6) Park, M.-H., Kim, M. G., Joo, J., Kim, K., Kim, J.,

- Ahn, S., Cui, Y., Cho, J.: Silicon Nanotube Battery Anodes, *Nano Lett.*, Vol. 9, Issue 11, p. 3844-3847, (2009)
- (7) Zuo, X., Zhu, J., Müller-Buschbaum, P., Cheng, Y.-J.: Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review, *Nano Energy*, Vol. 31, p. 113-143, (2017)
- (8) Wu, H., Cui, Y.: Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *nanotoday*, Vol. 7, p. 414-429, (2012)
- (9) Li, J.-T., Wu, Z.-Y., Lu, Y.-Q., Zhou, Y., Huang, Q.-S., Huang, L., Sun, S.-G.: Water Soluble Binder, an Electrochemical Performance Booster for Electrode Materials with High Energy Density, *Advanced Energy Materials*, Vol. 7, Issue 24, (2017)
- (10) 高橋牧子, 木下智博, 田名網潔, 青柳真太郎, 向井孝志, 池内勇太, 坂本太地, 山下直人: ケイ酸塩系無機バインダを用いた高性能Si負極, *Honda R&D Technical Review*, Vol. 33, No. 1, p. 78-85
- (11) Wang, Y., Xu, H., Chen, X., Jin, H., Wang, J.: Novel constructive self-healing binder for silicon anodes with high mass loading in lithium-ion batteries, *Energy Storage Materials*, Vol. 38, p. 121-129, (2021)
- (12) Haridas, A. K., Nguyen, Q. A., Terlier, T., Blaser, R., Biswal, S. L.: Investigating the Compatibility of TTMSF and FEC Electrolyte Additives for $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC) – Silicon Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 13, Issue 2, p. 2662-2673, (2021)
- (13) Nguyen, C. C., Seo, D. M., Chandrasiri, K. W. D. K., Lucht, B. L.: Improved Cycling Performance of a Si Nanoparticle Anode Utilizing Citric Acid as a Surface-Modifying Agent, *Langmuir*, Vol. 33, Issue 37, p. 9254-9261, (2017)
- (14) Yoon, T., Chapman, N., Seo, D. M., Lucht, B. L.: Lithium Salt Effects on Silicon Electrode Performance and Solid Electrolyte Interphase (SEI) Structure, Role of Solution Structure on SEI Formation, *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, No. 9, A2082-A2088, (2017)

■ 著 者 ■



田中 俊 充



田名網 潔



磯谷 祐二



向井 孝 志



池内 勇 太