

(別紙1)

事業の実施内容及び成果に関する報告書

1 事業名

2025年度 溶液プレドープ法による高性能・高安全性次世代全固体電池の開発 補助事業

2 事業の実施経過

【溶液プレドープ法による高性能・高安全性次世代全固体電池の開発】

令和7年 4月 1日 Liプレドープ溶液の改良と物理物性の評価・最適化の開始

8月 1日 改良型溶液Liプレドープによる全固体電池の作製を開始

9月 1日 第一原理計算等によるアニオンラジカル種の生成と安定性の評価を開始

9月 1日 電気化学会関東支部第43回夏の学校で発表
優秀ポスター賞受賞

9月 5日 2025電気化学秋季大会で発表

9月 9日 第76回ISE国際会議（マインツ、ドイツ）で発表

11月15日 本研究の関連論文（J. Power Sources）を発表

令和8年 3月18日 電気化学会第93回大会で発表

3 実施内容および成果

(1) 実施内容

3-1. 実施内容の概要

本補助事業では、申請者がNEDO RISING2事業にて技術開発を開始し、論文や総説発表など実績も多く積み重ねてきた塗布電極への『溶液法』によるLiプレドープ技術を、全固体電池へ応用すべく、これらの活物質粉末にそのままLiプレドープするための方法論を確立することを目的とする。また、実際に調製したLi合金化Si系負極粉末を用いた次世代全固体電池を開発する。具体的には、溶媒種やアニオンラジカル種の探索とLiプレドープ溶液の平衡電位との関係の調査、Li濃度による平衡電位制御の検討、最低化されたLiプレドープ溶液をSiやSiO活物質粉末へ応用する手法の開発により、全固体電池向けの新規Liプレドープ技術を提案する。また、改良・最適化されたLiプレドープ溶液を用いた全固体電池の作製と性能評価、放電試験後の電極や電極/電解液界面の観察や元素分析、界面生成物の評価等により、高性能・高安全性次世代全固体電池の開発を行う。更に、アニオンラジカ

(別紙1)

ル種の生成と安定性を第一原理計算等にて解析し、その結果のフィードバックによるLiプレドープ溶液の更なる性能向上も試みる。

3-2. 実験方法

(i) Liプレドープ溶液の改良と物理物性の評価・最適化

Ar雰囲気下のグローブボックス内において、0.5 M濃度のビフェニル(BP)/メチルテトラヒドロフラン(MeTHF)およびBP/メチルテトラヒドロピラン(MeTHP)溶液を調製した。Liプレドープ溶液内におけるアニオンラジカル種の生成とそれらの時間変化を確認するため、紫外可視(UV-Vis)分光光度計(V-650、日本分光(株)製)を用いて評価した。また、図1に示すブロック型二極式セルを用いてLiプレドープ溶液の平衡電位までの電位変化を測定した。対極にSUSメッシュ上に圧着したLi金属を用い、1.0 M LiPF₆を含むEC/DMC(1:1, v/v)電解液で満した。一方、作用極側にはNiメッシュを配置し、壁面にLi金属を貼り付け、0.5 M BPまたは比較としてナフタレン(NTL)をMeTHPまたはMeTHFに溶解した計4種類の溶液を注入し、その後300 rpmの一定速度で攪拌することでLiプレドープ溶液を調製し、その際の過渡電位を評価した。これらのLiプレドープ溶液の反応性を調べるために、Si電極とLi金属箔をCelgard #2400セパレータで隔て、各溶液を0.3 mL添加した後、気密セル内で所定時間、すなわち1 h、3 h、24 hのLiプレドープ処理を施した。

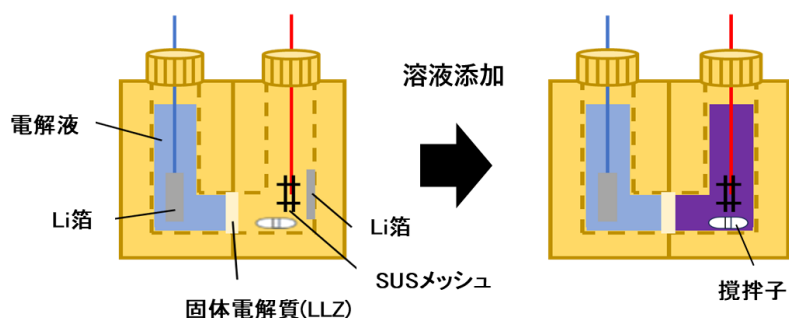


図1. 過渡電位測定法

(ii) 改良型溶液Liプレドープ法による全固体電池の作製

本研究では、溶液Liプレドープ法によりLi合金化したSi粉末を用いた“バルク型”およびSi塗布電極を用いた“塗布電極型”全固体電池を作製し、それらの充放電特性と劣化挙動を評価した。Si粉末のLi合金化では、Liプレドープ溶液にSi粉末0.25 gを添加し、3 h攪拌した。その後、ろ過により粉末を回収し、MeTHFで洗浄する操作を3回繰り返すことで、Li合金化Si粉末を得た。Si塗布電極では、粒径30-50 nmのSiナノ粒子粉末、ケッチンブラック(KB)、ポリイミド(PI)を重量比80:5:15で混合してスラリーを調製し、

(別紙1)

Cu 箔上に塗布した。その後、真空乾燥を行うことで Si 塗布電極を得た。次に、**図 2** に示すように、Li 金属と作製した Si 塗布電極を Celgard #2400 セパレータで隔て、ステンレス製の気密セル内に配置した。そこに 0.5 M Li-MTL プレドープ溶液を 1 mL 添加し、気密セル内で Li プレドープを 3 h 施した。その後、塗布電極を取り出して MeTHF 溶媒にて数回洗浄した。

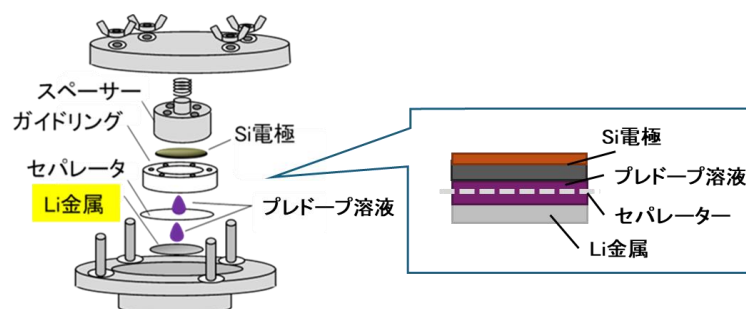


図 2. 溶液 Li プレドープ法

全固体ハーフセルは、**図 3** に示す手順で作製した。まず、アルジェロナイト ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) 粉末 80 mg を秤量し、絶縁管に充填した後、360 MPa で 30 s プレスすることで電解質ペレットを作製した。次に、Si 塗布電極を電解質ペレットが形成された絶縁管内に配置し、再び 360 MPa で 30 s プレスすることで圧着した。さらに、直径 10 mm に打ち抜いた Li 金属を Si 負極とは反対側の面に配置し、80 MPa でプレス圧着した。得られた全固体ハーフセルは、充放電試験機 HJ1001SD8 (明電北斗 (株) 製) を用い、60 °C、電位範囲 0.02-0.70 V にて 0.025 C の定電流モードで評価した。

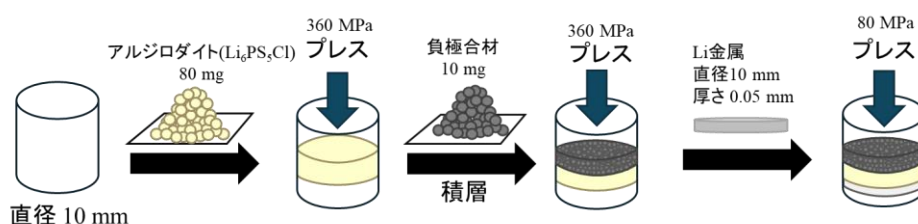


図 3. Si 塗布電極を用いた全固体ハーフセルの作製法

(iii) 第一原理計算等によるアニオンラジカル種の生成と安定性の評価

各アニオンラジカル種の最適化構造を密度汎関数理論 (DFT) 計算にてシミュレーションし、LUMO エネルギーを比較することで、ジアニオン形成のし易さを評価した。計算には Gaussian 16W を用い、交換相関汎関数に B3LYP、基底関数には 6-31+G(d,p) を採用した。また、周囲の溶媒との相互作用を考慮するため、連続誘電体モデルである PCM の一つである CPCM (Conductor-like Polarizable Continuum Model) を適用した。

(別紙1)

3-3. 結果および考察

図4(a)および(b)に、Li-BP/MeTHF と Li-BP/MeTHP 溶液の時間経過に伴う UV-Vis スペクトルを示す。双方の溶液において、645 nm 付近に BP ジアニオンに由来する吸収ピークが現れた。すなわち、いずれの Li プレドープ液においてもジアニオンの生成が確認された。また、348-474 nm 付近の吸収帯は、モノアニオンとジアニオンの双方に由来する吸収のため、モノアニオンの生成も示唆されるが各々の生成量の定量化までは困難であった。また、Li-BP/MeTHF では 645 nm 付近の吸収強度が 3 h まで徐々に増大し、その後 5 h では吸収強度が若干低下した。この挙動は、ジアニオン生成が比較的緩やかに進行し、長時間になるとジアニオンがやや不安定化する可能性を示唆している。一方、Li-BP/MeTHP では反応初期から 645 nm 付近において Li-BP/MeTHF よりも大きな吸収強度が観測され、その後も若干の低下はあるものの Li-BP/MeTHF 溶液よりも比較的大きな吸収強度を維持した。以上の結果より、溶媒による相違が確認され、特に MeTHP 溶媒を用いるとジアニオン生成が促進されることが見出された。この傾向は Li-NTL 系溶液で得られた結果とも同様であり、MeTHP 溶媒が Li プレドープ溶媒におけるジアニオン形成と安定化に有効であることが明らかになった。

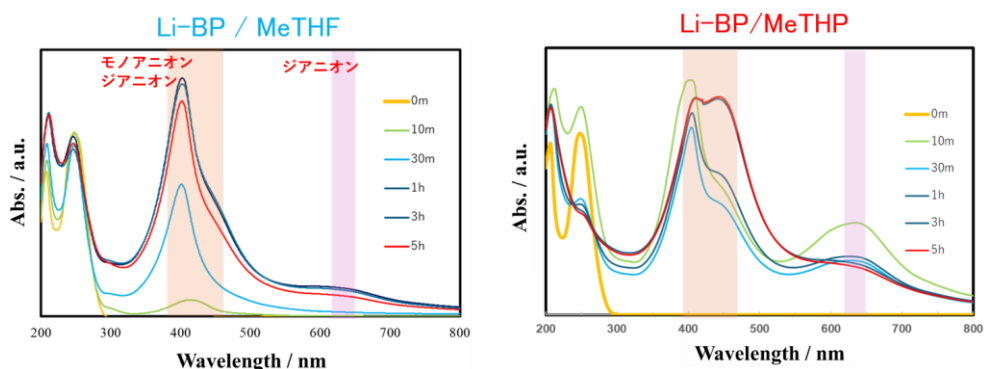


図4. (a) 0.5M Li-BP/MeTHF および (b) 0.5M Li-BP/MeTHP 溶液の UV-Vis スペクトル

図5に、BP/MeTHF および BP/MeTHP 溶液に Li 金属を溶解した際の過渡電位測定の結果を示す。いずれの溶液においても、Li 金属の溶解初期には急激な電位低下が確認され、その後、緩やかになり平衡状態に達した。平衡電位は Li-BP/MeTHF と Li-BP/MeTHP でそれぞれ 0.11 V と 0.14 V を示し、最終的な平衡電位には大きな差は認められなかった。一方、Li 溶解初期における電位低下の速さには比較的大きな差が見られた。MeTHF では約 20 min 程度で電位低下が生じたのに対し、MeTHP では約半分の 10 min でより急激な電位低下を示した。一般的に、アニオンラジカル種が生成することで電位が低下するため、この結果は、MeTHP が MeTHF よりも速やかにアニオンラジカル種を生成する溶媒であることを示唆している。このことは、

(別紙1)

上記のUV-Visスペクトルの結果とも一致する。すなわち、Li合金化を効果的に進行させる観点から、MeTHPはより適した溶媒であると言える。

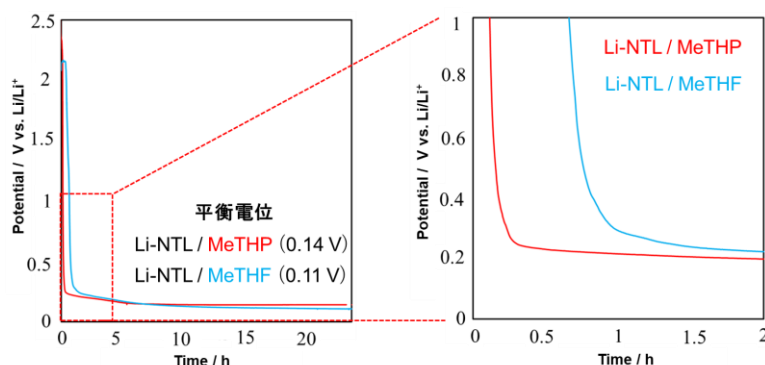


図5. (a) Li-BP/MeTHP および Li-BP/MeTHF 溶液の調製時の過渡電位変化、
(b) (a)の調製初期の拡大図。

図6に、Li-BP/MeTHFおよびLi-BP/MeTHP溶液を用いてLiプレドープを施したSi塗布電極のXRDパターンを示す。Li-BP/MeTHF溶液では、Liプレドープ時間の増加に伴い、Si由来の回折ピークが徐々に減少し、最終的に消失する挙動が確認された。これは、Li合金化によりSiの結晶構造が壊れ、アモルファス化が進行したためであると考えられる。さらに、1 h後以降では、 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 相に由来する回折ピークが確認された。 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ 相は、常温常圧下で形成されるLi-Si合金のうち最もLi含有量の高い結晶相である。すなわち、最深のLi合金化まで到達したSi粒子も存在することが示唆される。一方、Li-BP/MeTHPにおいても同様にSiのLi合金化が進行した。両溶液は概ね同様の傾向を示したが、MeTHPの場合、0.5 hの時点でSi由来ピークの一部が消失しており、より短時間でLi合金化が進行することが判った。すなわち、上記のUV-Visスペクトルや過渡電位測定の結果とも一致しており、実際にLi-BP/MeTHP溶液の方がより短時間で高深度にLi合金化が可能であることが明らかになった。

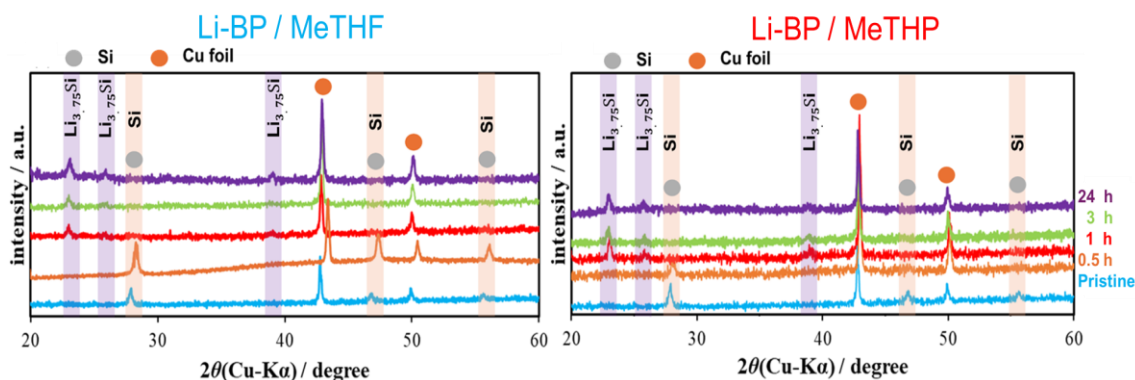


図6. Li-BP/MeTHFおよびLi-BP/MeTHP溶液を用いたLi合金化によるSi結晶相の変化
BPのモノアニオンからジアニオンの形成し易さを評価するため、 Li^+ と溶媒分子2個を含め

(別紙1)

た溶媒和構造についてDFT計算にて構造最適化を行い、その際のモノアニオンのLUMOエネルギーを算出した。図7に、それらの結果を示す。LUMOエネルギーは電子を受け取る際の最低エネルギー準位に対応し、一般にこの値が低いほど外部から電子を受け取り易い。すなわち、LUMOエネルギーの値はLi-BP/MeTHPの方が低く、MeTHP溶媒を用いることでジアニオン形成がより形成し易くなっていることが示唆された。これは、UV-VisスペクトルにおいてLi-BP/MeTHP溶液の方がジアニオン由来のピークが大きかったことや、過渡電位測定でもより速やかに電位低下を示した結果とも一致する。以上より、MeTHPを溶媒として用いると、MeTHFよりもLiプレドープをより効果的且つスムーズに進行するジアニオンをより多く生成するものと示唆された。

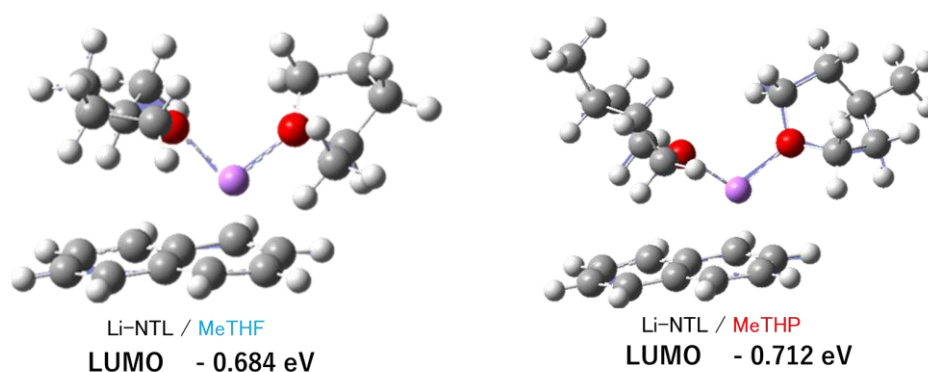


図7. Li-BP/MeTHPおよびLi-BP/MeTHF溶液の最適化された溶媒和構造とLUMOエネルギーの値

図8に、Liプレドープ前(Pristine Si)およびLiプレドープによりLi合金化を施したSi粉末を用いて作製した“バルク型”全固体ハーフセルの充放電曲線を示す。Pristine Si粉末を用いたセルでは約25 mAh cm⁻²の充電容量を達したものの、その後の放電反応は正常に進行しなかった。一方、Liプレドープを施したSi粉末を用いた全固体ハーフセルでは、充放電反応共に進行し、放電容量も大きくはないが4.3 mAh cm⁻²程度を示した。すなわち、溶液Liプレドープ法によりLi合金化することで、充放電反応が進行し易くなったことが示唆された。しかし、充放電容量が小さくサイクル毎の容量劣化も大きいため、これらの改善が課題であることが判った。

(別紙1)

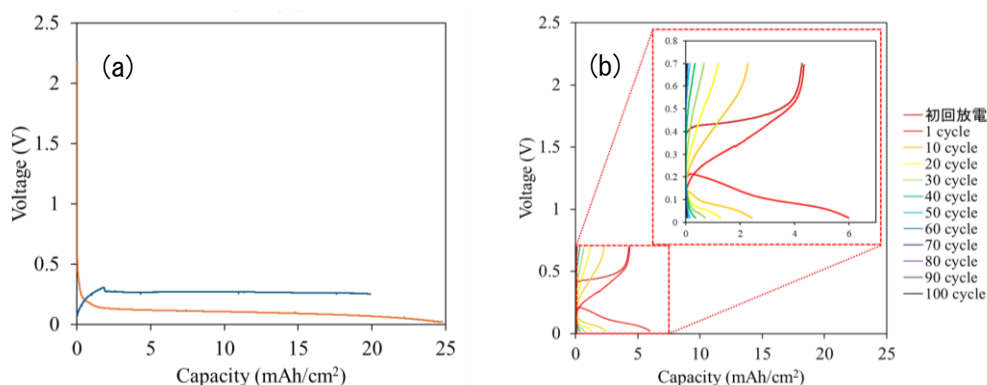


図8. Pristine Si および Li プレドープ Si 粉末で作製した全固体ハーフセルの充放電曲線

図9に、Pristine Si粉末の場合の充放電試験前後における表面および断面SEM像を示す。図より、充放電試験前および充電後のSiペレット電極は比較的緻密な形態である。しかし、放電後では亀裂が生じていることが確認された。これは、充電時のLi合金化によるSi粉末の体積膨張と放電時の脱合金化による収縮により、Si粒子間またはSiと電解質粒子間に空隙が生じたためであると考えられる。実際、断面SEM像を見ると、Siペレット電極の厚みは充放電試験前と充電後で114 μm から224 μm へとほぼ2倍に膨張し、また放電後の脱合金化後も165 μm の厚みがあり、元の厚みには戻っていない。更に、Siペレット電極と電解質との間に空隙が生じていることも確認された。すなわち、Pristine Si粉末の場合、図10に示すように初回充電によるLi合金化とその後の放電反応による脱合金化による大きな体積膨張・収縮により、“バルク型”全固体ハーフセルの負極/電解質界面が断裂し、動作しなくなったものと推測される。一方、Liプレドープ処理を施したSi粉末を用いた全固体ハーフセルでは、すでにこの体積膨張が完了している時点からセル作製を行ったため、このような界面の断裂は比較的抑制されているものと考えられる。しかし、いずれにしても充放電容量が小さく容量劣化も大きいことから、大幅な改善が必須である。

そこで本補助事業では、次に『Si材料』および『電極構造』の両面から改善を試みた。具体的には、材料面ではSiナノ粒子を採用し、電極構造面ではSi粉末をプレスしたペレット電極ではなく、カーボンブラック導電材も含有したSi塗布電極を作製し、これに同様に溶液Liプレドープを施したLi合金化Si電極を用いて全固体ハーフセルを作製して、その充放電特性を評価した。

(別紙1)

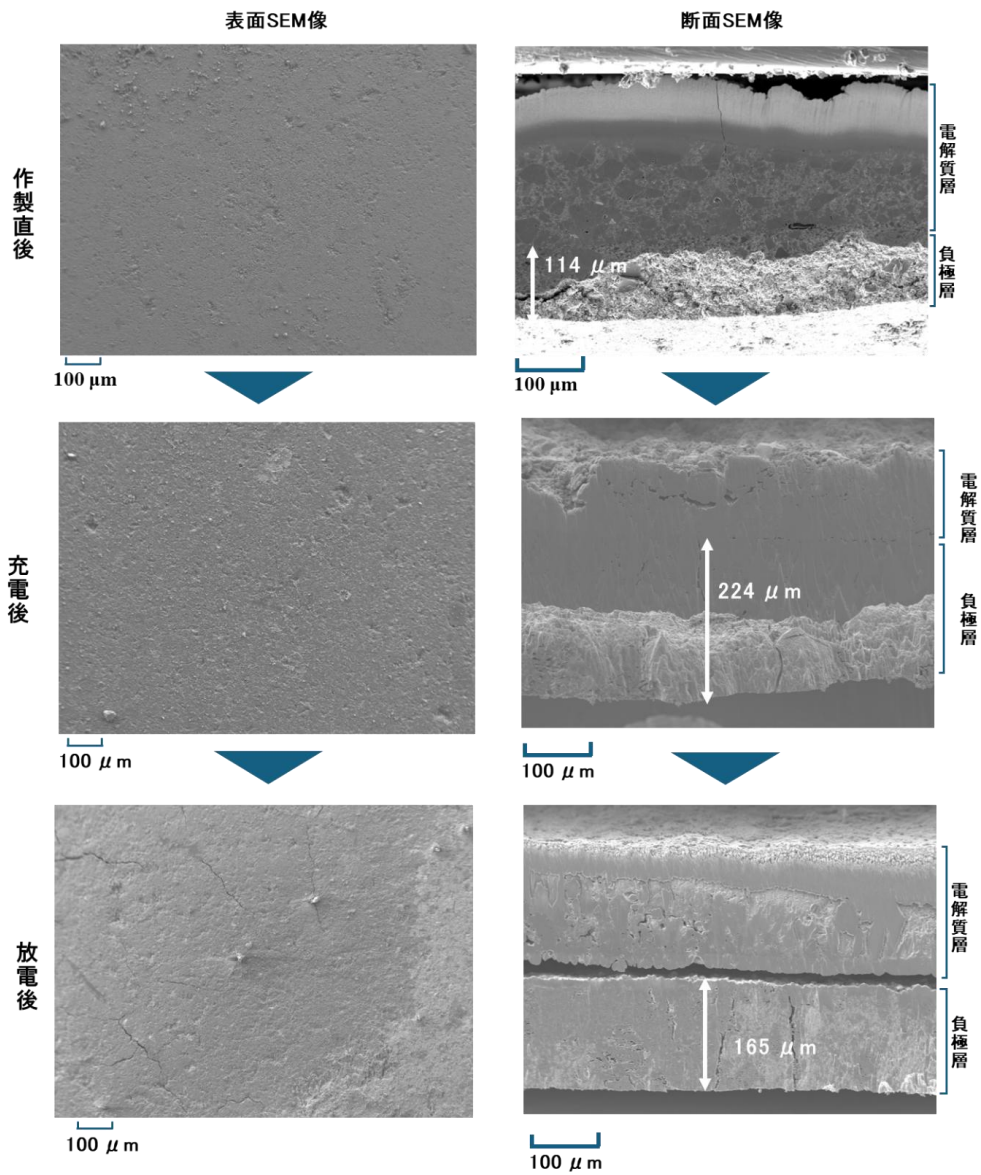


図 9. Pristine Si 粉末の充放電試験前後の表面および断面 SEM 像

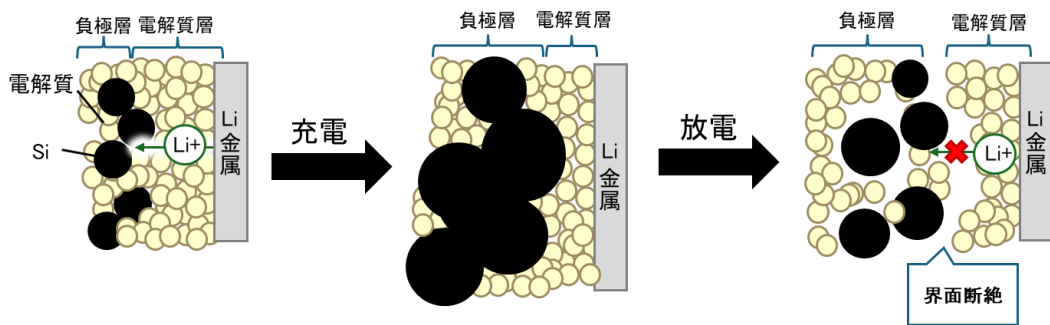


図 10. 体積膨張による界面断裂の概念図

(別紙1)

図11に、Liプレドープ処理前後のSi塗布電極を用いた“塗布電極型”全固体ハーフセルの充放電曲線を示す。処理前では、初回充電および放電容量がそれぞれ1767 mAh g⁻¹と900 mAh g⁻¹程度を示し、その後のサイクルも比較的安定な容量維持を示した。すなわち、Si粉末をそのまま使用した“バルク型”全固体ハーフセルに比べて大幅に充放電反応の可逆性や安定性が改善された。一方で、初回充電時に見られる電解質の還元分解に由来する大きな初回不可逆容量が0.8 V付近に確認された。これに対し、Liプレドープ後のSi塗布電極ではこの初回不可逆容量が消失し、また、初回放電容量も1200 mAh g⁻¹以上まで増大した。更に、サイクル特性も良好なまま維持された(図12)。すなわち、Si塗布電極においてもLiプレドープ処理の効果が確認された。具体的には、初回充電時におけるSi粒子表面での電解質分解の抑制とSi粒子のLi合金化によるアモルファス化で、その後のLi合金・脱合金化反応がスムーズになるSi活物質粒子のアクティベーションが見られた。しかしながら、初期サイクルではクーロン効率が80%程度に留まるという課題も確認された。原因としては、現状のLiプレドープ法ではまだ完全にはアクティベーションが完了していないSi粒子やドメインが残っており、数回の充放電反応を経て反応がスムーズに進行するようになることが考えられる。また、その後のクーロン効率の更なる向上も実用化には必須である。Liプレドープ溶液の更なる改良や処理後の洗浄法の改善など、今後の展開が期待される。

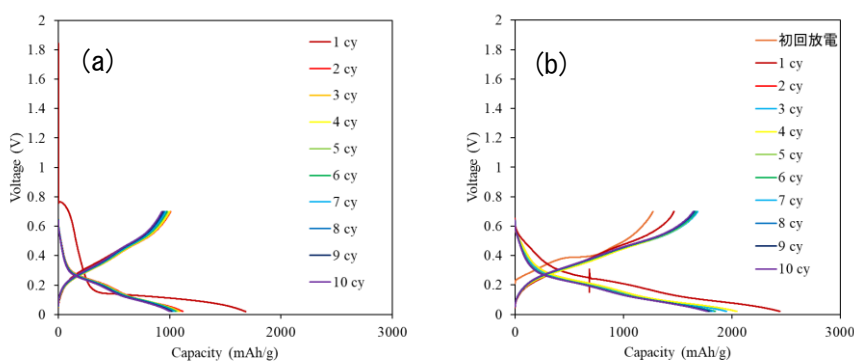


図 11. Li プレドープ処理 (a) 前および (b) 後の塗布電極型全固体ハーフセルの充放電曲線

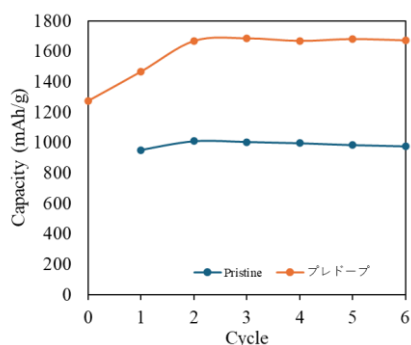


図 12. Li プレドープ処理 (a) 前および (b) 後の塗布電極型全固体ハーフセルの放電容量のサイクル特性

(別紙1)

(2) 成 果

本補助事業では、申請者がNEDO RISING2事業にて技術開発を開始し、論文や総説発表など実績も多く積み重ねてきた塗布電極への『溶液法』によるLiプレドープ技術を、全固体電池へ応用すべく、その方法論を確立することを目的とした。その結果、『Liプレドープ溶液の改良と物理物性の評価・最適化』および『第一原理計算によるアニオンラジカル種の生成と安定性の評価』では、Li-BP/MeTHP溶液はLiプレドープ反応の活性種であるジアニオンをスムーズに且つより多く生成し、より速いLiプレドープが可能であることを見出した。また、『改良型溶液Liプレドープによる全固体電池の作製』では、Si粉末やSi塗布電極へ上記のLiプレドープ溶液を応用し、実際に“バルク型”および“塗布電極型”全固体ハーフセルを作製し、充放電特性を評価した。結果として、いずれのSi電極においてもLiプレドープがセルの動作や充放電反応の可逆性の向上に有用であることを示した。特に、“塗布電極型”では2000~3000 mAh g⁻¹の放電容量を示し、安定して動作することを明らかにし、また初回不可逆容量も削減することに成功した。今後の展開としては、実用化へ向けて初期クーロン効率の向上とサイクル寿命の更なる改善が課題として抽出された。Liプレドープ溶液や処理後の洗浄法なども含めて、『溶液Liプレドープ法』によるSi電極/電解質界面の安定化のための方法論を更に深く追及することで、高容量Si負極を用いた高性能・高安全性次世代全固体電池の開発に貢献していきたい。

(3) 成果を公表している研究室ホームページ上のURL

(<https://acserv.st.seikei.ac.jp/saitolab/index.html>)

(4) JKA補助事業バナーを表示している研究室ホームページ上のURL

(<https://acserv.st.seikei.ac.jp/saitolab/index.html>)

4 事業実施に関して特許権、実用新案権等を申請又は取得したときはその内容

本補助事業による研究の成果は明確に実証できており、今後の研究の継続により詳細な実験データを取得し次第、特許権の申請を行う予定である。

5 今後予想される効果

本技術は、プレドープ種としてLiだけでなく、ポストLiイオン電池の一つであるNaイオン電池やKイオン電池等へも応用が可能であり、幅広い事業への展開が期待できる。また、SiOなどの高容量であるが初回不可逆容量が大きく使用が困難であった負極材料も活用で

(別紙1)

きるようになり、先進Liイオン電池の性能向上にも寄与できる。

6 本事業により作成した印刷物（研究報告等）

論文発表は本補助事業に関連する論文として1件((1))行った。また、研究発表は国際学会で1件((5))、国内学会で6件((2)～(4), (6)～(8))である。それぞれ予稿原稿が各学会から発行されている。また、本補助事業にて実施した内容の未投稿の部分についても追加データを取得し、順次執筆して投稿する予定である。

【論文発表】

- (1) H. Enomoto, F. Ozawa, Y. Himata, S. Azuma, A. Nomura, M. Saito: "Control of the Equilibrium Potential of Lithium Naphthalenide Solutions for Effective Lithium Pre-doping of SiO Negative Electrodes", J. Power Sources (2025. 11).

【学会発表】

- (2) 佐久間鈴花, 齋藤守弘: "Si負極への高速Liプレドープを指向した芳香族系還元媒体に関する研究" 電気化学会関東支部第43回夏の学校(2025年9月1日, 東京理科大学野田キャンパス).
- (3) 戸田玲音, 齋藤守弘: "高容量Si負極への急速Liプレドープを指向した有機ラジカル溶液の設計", 電気化学会関東支部夏の学校(2025年9月1日, 東京理科大学野田キャンパス).
- (4) 佐久間鈴花, 小原三慶, 戸田玲音, 東翔太, 小沢文智, 齋藤守弘: "Si負極への高速Liプレドープを指向した芳香族系還元媒体に関する研究", 2025電気化学秋季大会(2025年9月4-5日, 鳥取大学鳥取キャンパス).
- (5) M. Saito, M. Obara, H. Enomoto, Y. Himata, F. Ozawa, A. Nomura: "Solution Li Pre-doping Technique Toward Si-based Anode for Advanced LIBs and Next-generation Batteries", 76th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (September 7-12, 2025, Mainz, Germany).
- (6) 佐久間鈴花, 戸田玲音, 東翔太, 野村晃敬, 小沢文智, 齋藤守弘: "溶液プレドープ法によるLi合金化Si粉末を活用した全固体電池の開発", 電気化学会第93回大会(2026年3月17-19日, 東京理科大学野田キャンパス).
- (7) 戸田玲音, 佐久間鈴花, 東翔太, 野村晃敬, 小沢文智, 齋藤守弘: "高容量Si負極への高速Liプレドープを指向した有機ラジカルアニオン溶液の設計", 電気化学会第93回大会(2026年3月17-19日, 東京理科大学野田キャンパス).
- (8) 塚原希優, 小沢文智, 齋藤守弘: "溶液法によるハードカーボン負極へのNaプレドープと電極特性へ与える効果の検討", 電気化学会第93回大会(2026年3月17-19日, 東京理科大学野田キャンパス).

(別紙1)

7 その他
無し

以上