

次世代電池用Si負極の創製へ向けた Li-ナフタレニド溶液によるLiプレドーピング技術の開発

Development of Li Pre-Doping Technique by Li-Naphthalenide Solutions for Si Negative Electrodes of Next-Generation Batteries

齋藤 守弘*
Morihiro Saito

Abstract

In recent years, new-generation batteries such as Li-S and Li-O₂ systems, have been strongly demanded for the power source of electric vehicles (EVs). These systems possess excellent potentials for higher energy densities beyond the conventional Li-ion batteries. However, Li metal was basically used as the negative electrode (NE) because of not only the achievement of high energy density but also non-containing of Li in the positive electrodes. However, this causes to the risk of short-circuit by Li dendrite growth during charge/discharge cycling. On the contrary, Si is a good alternative to Li metal NE because of the high theoretical energy capacity (3580 mAh g⁻¹) and difficulty of Li dendrite growth. To apply the Si NEs to next-generation batteries, it is necessary to Li pre-dope, i.e. Li-Si alloying, in advance to practical use. In this study, two different approaches: (1) direct pre-doping (DP) method by contacting Li metal foil in electrolyte solutions and (2) solution pre-doping (SP) method using Li-naphthalenide (Li-NTL) solutions were introduced especially for the effects on the homogeneity and depth of Li alloying of Si NE and the following charge/discharge properties. The DP method using fluoroethylene carbonate (FEC) additive clarified the importance of the interphase stabilization of Si NE to improve the cycle performance. For the practical use, the SP method using 2-methyltetrahydrofuran (MeTHF) solvent also found to achieve an excellent homogeneity and depth owing the lowest equilibrium potential relating the solution structure.

背景

環境エネルギー問題は各国の最重要課題の一つとして取り上げられて久しく、人類の発展と競争はまさにこれらの課題の上に成り立ち、表裏一体なものとして進められてきた。昨今では、2015年9月に国連総会で採択された『持続可能な開発目標：Sustainable Development Goals (SDGs)』の一つにも組み込まれ、世界的に企業や大学、各研究機関をはじめ更に広範な取り組み

* 成蹊大学理工学部 Faculty of Science and Technology, Seikei University

みが続けられている。とりわけ、科学技術としては電気自動車用あるいは風力や太陽光発電など再生可能エネルギーから発電した電気エネルギーを貯蔵しておくための大型蓄電池や、これらの電力を用いて水の電気分解により二次エネルギーとしての水素に変換して貯蔵・運搬して燃料電池に利用する一連の技術、さらには空気中の二酸化炭素から有機分子やポリマー、比較的低分子量の燃料化合物を合成する、カーボンニュートラル関連技術など新しい技術が次々に各国の大型プロジェクトとして立ち上げられている。とりわけ、次世代蓄電池開発としてはNEDOの革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発(RISING)事業や全固体電池開発に特化したSOLiD-EV事業、JSTの先端的低炭素化技術－次世代蓄電池(ALCA SPRING)事業など、我が国としても重点課題の一つとして様々な形でオールジャパン体制の大型研究開発事業が精力的に行われている。

当研究室としても、これまでこれらの大型事業に参画し次世代蓄電池の開発に尽力してきているが、本稿では特にそのなかでも第2期RISING(RISING2)事業にも関連し、かつアジア太平洋研究センターの当該パイロット研究の一環でもある、次世代蓄電池用シリコン(Si)負極材料の研究について紹介する。すなわち、既往のリチウム(Li)イオン電池では基本的な電池構成としてプラス極の正極材料に Li^+ イオンを含有し、マイナス極の負極材料には含有しないが、昨今話題の次世代蓄電池ではリチウム硫黄電池やリチウム空気電池、全固体電池など多くの電池系で正極材料に Li^+ イオンを含有しないため、一般的に負極材料としてLi金属が使用される。しかし、Li金属負極は充放電サイクルを繰り返すと、Li金属表面の溶解析出反応が不均一に生じて樹枝状(デンドライト)に析出し、電池短絡の原因となるため安全性に課題が残る。そこで、理論電気容量が現行の黒鉛負極の10倍以上で、Li金属負極にも匹敵し得るSi負極(3580 mAh g^{-1})の利用が期待されている。Si負極は Li^+ イオンと反応し様々な組成でLi-Si合金を生成することで充放電反応が進行するためLiデンドライト析出が生じ難く、また黒鉛負極と同様に電極活物質スラリーを金属集電体に塗布する方法で電極作製が可能のため、従来の電池製造工程を大きく変えずに取り扱うことができる。ただし、Si負極はLiを含有しないため、事前にLiブレード(Li合金化)しておく必要があり、実用化には簡便かつ均一で高深度にLi合金化する技術の確立が重要となっている。これに対し、当研究室では当該課題を解決すべく、以下の2つの戦略で新規Liブレード技術の探索と開発を検討している。

- 1) 簡易的な従来法である『直接ブレード法』によるLi合金化反応の効果とメカニズム解析
- 2) 実用化に向けたLi-ナフタレニド溶液を用いた新規ブレード技術『溶液ブレード法』の開発

すなわち、1)の『直接ブレード法』によりLiブレードがSi負極へ与える効果とその反応メカニズムの調査を行い、2)の実用化に適した『溶液ブレード法』にて1)で得られた効果を再現する方法論を確立するという2段階の戦略にて検討を行った。本稿では1)の『直接ブレード法』の研究成果について概要を紹介すると共に、当該パイロット研究で進展させた2)の『溶液ブレード法』によるLiブレード技術について、その効果と反応メカニズムを解析した結果を報告する。

実験方法

Si塗布電極の作製

本研究で用いたSi塗布電極は、粒径30～50 nmのSi粉末(Nanostructured & Amorphous

Materials, Inc.社製)、ケッチェンブラック (KB; Lion社製 EC600JD)、ポリイミドバイнда (I.S.T Corporation社製 Dream bond) を重量比 80 : 5 : 15 で秤量し、N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶媒で混練してスラリーを調製し、これを種々の塗布膜の厚みに調整すべくドクターブレードを用いて銅箔に均一に塗布・乾燥して得た。

Liブレドープ (Li合金化) 法

作製したSi塗布電極への直接ブレドープは、アルゴンガス雰囲気グローブボックス内でSi塗布電極を 1.0 M LiPF_6 /エチレンカーボネート (EC)+ジエチルカーボネート (DMC) (体積比 3 : 7) 電解液に浸漬・真空含浸し、その後、その表面にLi箔を貼り合わせて再度電解液に3時間浸漬することでLi合金化を施した (直接ブレドープ (DP))。また、比較としてSi|Li半セルを作製し、印加電流 700 mA $\text{g}(\text{Si})^{-1}$ の定電流 (CC) モードで 0.02 V まで電気化学的に充電してLi合金化したSi電極も調製した (電気化学ブレドープ (EP))。更に、Liブレドープ時における添加剤の効果を調べるため、いずれのブレドープ法においても電解液に 10 wt% FEC 添加した場合も同様に検討した。加えて、DP法ではLiブレドープ後の2032型コインセル作製時に 10 wt% FEC 添加した場合も検討した。

一方、溶液ブレドープ (SP) では 0.5 M ナフタレン/エーテル系溶媒に Li : ナフタレンがモル比で 1 : 1、または 2 : 1 となるようにLi金属箔を加え24時間攪拌することで、Li-ナフタレニド (Li-NTL) 溶液を調製した。その後、ステンレス製の密閉セル内でセパレータをSi電極とLi金属箔とで挟み込み、Li-NTL溶液を添加し、所定の時間浸漬することでLiブレドープを施した。

LiブレドープSi負極のキャラクタリゼーションと充放電特性の評価

各ブレドープ処理後のLi-Si合金電極のキャラクタリゼーションは、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X線回折 (XRD) 分析、走査型プローブ顕微鏡 (SPM)、硬X線光電子分光 (HAXPES) にて、それぞれ形態、バルク結晶構造、Si活物質表面に形成されるSEI皮膜等の差異を評価した。更に、Li-Si合金電極、Li金属対極、1.0 M LiPF_6 /EC+DMC (体積比 1 : 1) 電解液、または、これに 10 wt% FEC 添加した電解液を用いた2032型コインセルを作製し、電位範囲 0.02 V ~ 1.5 V、電流密度 700 mA $\text{g}(\text{Si})^{-1}$ の CC モードで 2000 mAh $\text{g}(\text{Si})^{-1}$ 規制、または容量規制なく 30℃ における定電流充放電試験を行うことで、これらのブレドープ法がSi塗布電極の充放電特性へ与える効果やLi合金化量を評価した。また、交流インピーダンス測定により皮膜抵抗や電荷移動抵抗の評価を行った。一方、溶液法にてLiブレドープしたSi塗布電極では固体電解質を用いた二極式ブロックセルを用いてLi参照極に対するLi-NTL溶液の平衡電位の測定も行った。

結果と考察

直接ブレドープの効果とメカニズム解析

図1に、各ブレドープ法にてLi合金化したSi塗布電極のSEM像および写真を示す。EP法およびDP法のいずれもLiブレドープ法に依らず、FEC未添加ではSi塗布電極の表面が均一に黒色に変化せず、一部Liブレドープが不十分な部分が残ることが確認された。SEM観察してみると、この部分はSi塗布電極全体に割れが生じていた。すなわち、添加剤なしでLiブレドープを行うと、SiへのLi合金化が不均一に進行し、その際のSi活物質粒子の体積膨張も不均一になり、その結果、応力が集中した場所に亀裂が生じたものと示唆された。これに対し、FEC添加した

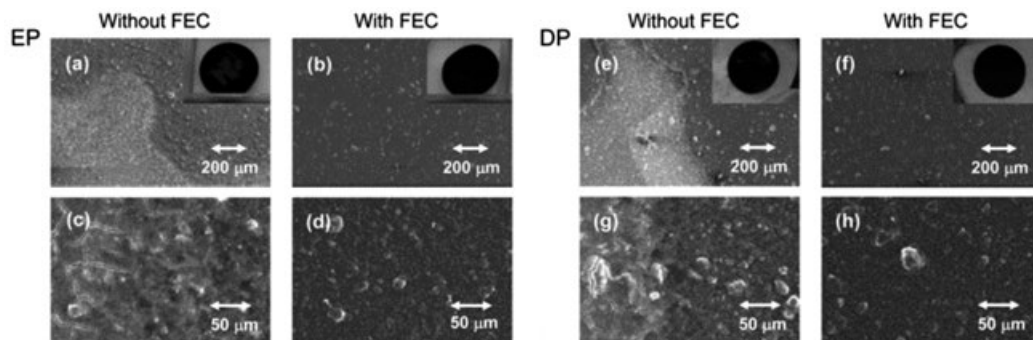


図1 Li プレドープ後のSi塗布電極のSEM像

(a)・(d) : EP法, (e)・(h) : DP法

場合ではいずれも電極全体が均一に黒色化し、割れもなく、均一にLi合金化された。また、DP法ではEP法よりもSi活物質粒子の凝集体のサイズが比較的大きく、より高深度にLi合金化反応が進行していることが示唆された。実際、XRD分析よりこれらのLi-Si合金電極のバルクの結晶構造を比較してみると（図2）、DP法では常温常圧下で最深のLi合金化層である $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ 合金（電気容量換算： 3580 mAh g^{-1} ）の結晶相が確認された。すなわち、DP法ではより深くLi合金化が進行することが明らかになった。図3に、これらのLi-Si合金電極の充放電試験（ $2000 \text{ mAh g}(\text{Si})^{-1}$ 規制）の結果をサイクル特性の形で纏める。いずれのLi-Si合金電極においてもFEC添加にてサイクル寿命が延伸し、更にDP法では電池作製時の電解液へもFEC添加することで最も良好なサイクル特性を示し、 $2000 \text{ mAh g}(\text{Si})^{-1}$ の高容量作動を230サイクルまで維持できることが見出された。

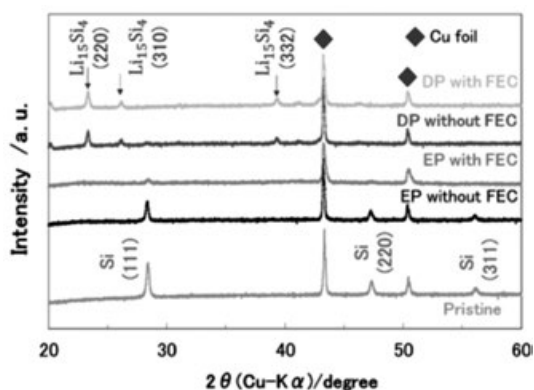
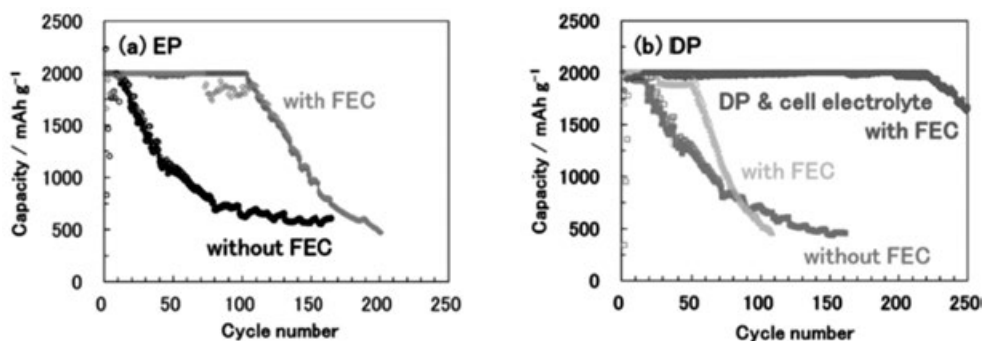
図2 Li プレドープ後の
Si塗布電極のXRDパターン

図3 Li プレドープ後のSi塗布電極の充放電曲線（30℃）

(a), (b) : EP法, (c), (d) : DP法

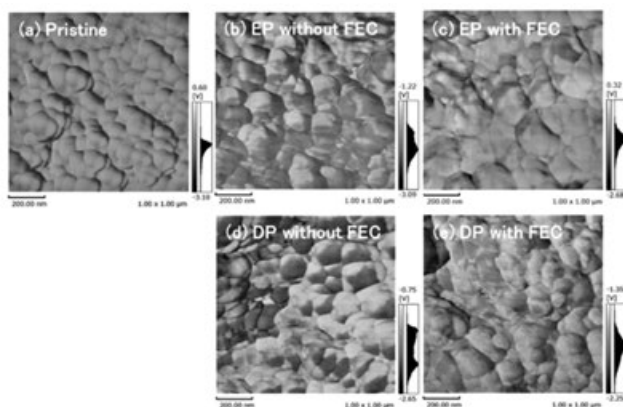


図4 Li プレドープ後のSi塗布電極のSPM像（弾性像）
(a) : Li プレドープ前,
(b), (c) : EP法,
(d), (e) : DP法

そこで、FEC添加を複合したDP法の効果とその反応メカニズムについて調査すべく、SPMによるSi活物質粒子の粒径およびその表面に形成したSEI皮膜の弾性の評価を行った。その結果、Liプレドープ後のSi活物質粒子は凝集体を形成しているが、よく見ると未処理のSi活物質粒子よりもより小さな粒子が数多く確認できた。すなわち、DP法による急激かつ高深度なLi合金化により、Si活物質粒子が更に小粒子化したものと考えられる。このことは、特にFEC添加した場合に顕著であり、Li合金化反応の際に Li^+ イオンの拡散距離が短縮されたため、より深いLiプレドープが可能になったことが示唆される。実際、容量規制なしの定電流充放電試験からも、DP法ではEP法よりもLiプレドープ化後の初回放電容量が大きく、FEC添加では電気容量にして 3200 mAh g^{-1} 程度Li合金化できていることが確認された。一方、SPMによる弾性像（図4）では、FEC添加前は異なる2つの弾性を有する表面状態を示すが、FEC添加後ではいずれのプレドープ法においてもその分布が1つになり、すなわち、組成ムラの少ないより均一なSEI皮膜が形成されることが明らかになった。HAXPESによるSi塗布電極の表面分析の結果、DP法ではSi活物質粒子の最表面にはSi-F結合が形成され、その上にLiFリッチ層、更にその上にFEC由来の重合度の高いポリマー層が覆っており、この三層構造のSEI皮膜により、充放電中もSi活物質粒子の大きな体積変化に耐え、サイクル寿命が大幅に向上したものと示唆された（図5）。このことは、交流インピーダンス解析からSEI皮膜の抵抗値としては比較的大き

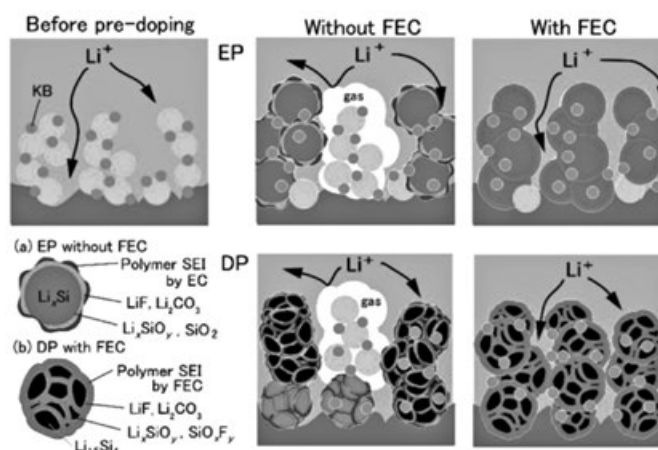


図5 Liプレドープ後のSi塗布電極の模式図

いものの、Si塗布電極の充放電反応に関わる電荷移動抵抗が大きく低減されたことから支持された。また、これらの複合的な効果は従来法のEP法では得られないことから、FEC添加DP法では単にSi塗布電極にLi合金化を施すだけでなく、後続する充放電反応をよりスムーズに進行し易い状態に改質する効果も有することが明らかになった。すなわち、戦略の一つ目の1) 簡易的な従来法である『直接プレドープ法』によるLi合金化反応の効果とメカニズム解析では、急激なLi合金化によるSi活物質粒子の小粒子化とその粒子表面への良好なSEI皮膜の形成の双方が、得られるLi-Si合金負極の性能向上の鍵であると示唆された。

しかし、DP法はLi金属箔をSi塗布電極全面に貼り付ける必要があるため、実用的なLiプレドープ法としては適さない。また、図6はSi塗布電極の電極面積あたりのSi塗布量を種々のドクターブレードを用いて調整して作製したSi塗布電極の充放電サイクル試験（容量規制なし）の結果であるが、Si塗布量が増加するほど充放電特性が安定せず、サイクル寿命も短いことがわかる。すなわち、図7に示すDP法の模式図や、実際のLiプレドープ後のSi塗布電極の断面ラマンマッピング像からもわかるように、DP法ではLi源であるLi金属箔に近いSi活物質粒子からLi合金化反応が進行するため、塗布膜の厚さ方向にLi合金化度の不均一性が生じる。これはSi塗布量が増加するほど顕著になり、結果として後続する充放電サイクルの不安定化も大きくなる。以下では、実用化に向けたこのようなSi塗布量の増加に影響を受け難い新規プレドープ法の一つとして当研究室で開発を進めている『溶液プレドープ』について、その研究成果の一端を報告する。

溶液プレドープの探索と反応メカニズム

前節では、DP法によるLiプレドープのSi塗布電極へ与える効果とそのメカニズムを概説したが、同時にDP法は実用化には適さないことも説明した。すなわち、実用化に向けてはより簡便かつ安全にSi塗布量が増加しても均一かつ高深度にLi合金化を達成し得る手法の開発が急務である。そこで当研究室でも2つ目の戦略として研究を進めているのが、Li-NTL溶液を用いたプレドープ技術、すなわち『溶液プレドープ法』の開発である。図8は、溶液法の模式図とこれによるLiプレドープ後のSi塗布電極の断面ラマンマッピング像であるが、塗布膜

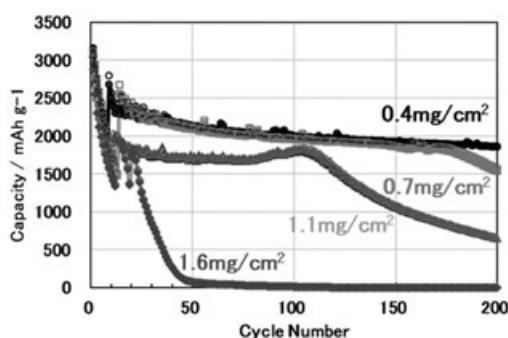


図6 Liプレドープ後のSi塗布電極の充放電曲線（30℃） Si塗布量による影響

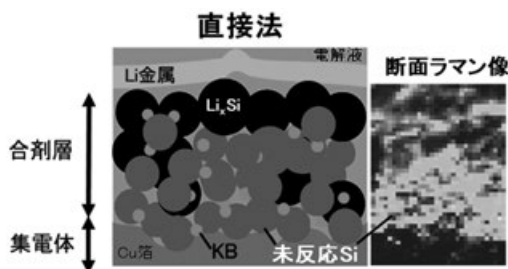


図7 DP法の模式図およびLiプレドープ後のSi塗布電極の断面ラマンマッピング像の一例

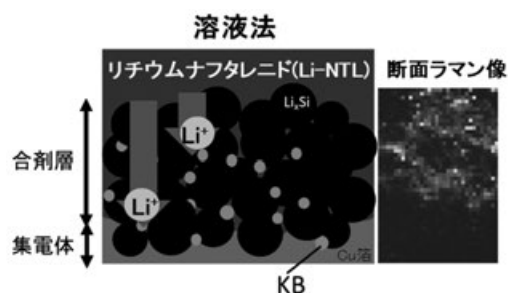


図8 SP法の模式図およびLiプレドープ後のSi塗布電極の断面ラマンマッピング像の一例

の厚み方向でよりムラが少なく、かつ高深度にLi合金化ができていくことがわかる。

図9は、種々のエーテル溶媒を用いたLi-NTL溶液に所定の時間浸漬したSi塗布電極について、Li合金化量を定電流試験による初回放電容量から求めた結果である。図より、基本的にトリグリム(G3)やモノグリム(G1)のような鎖状エーテルの溶媒よりも、メチルテトラヒドロフラン(MeTHF)のような環状エーテルの方がより短時間で高深度なLi合金化が進行していることがわかる。また、テトラヒドロフラン(THF)やG1では鎖状・環状に関係なく、Li合金化は進行するものの、Li合金化の進行に伴い却ってLi合金化深度が低下する傾向が確認された。第一原理計算で各エーテル溶媒の最低空軌道(LUMO)を計算すると、これらの溶媒は還元し易く、Li合金化が進行するほどLi-Si合金電極表面で還元分解を受け、その結果、Si塗布電極のLi合金化の深度も低下することが明らかになった。実際に、各Li-NTL溶液の平衡電位を測定してみると(図10)、より高深度にLi合金化が進行するエーテル溶媒ほど、Li-NTL溶液の平衡電位も低いことが明らかとなり、溶液法では溶媒種の選択が極めて重要であることが示唆された。

更に、このようなLi-NTL溶液の平衡電位の差異について考察するために、Li-THFおよびLi-MeTHF溶液についてUV-Visスペクトルを測定した。図11に、その図を示す。MeTHFでは、318 nm付近の接触イオン対(CIP)に由来するピークが比較的大きく現れ、Li-NTL溶液内の Li^+ と $\text{NTL}^{\cdot-}$ のイオン対がより安定に存在していることが示唆された。このことは各Li-NTL溶液について粘度とイオン導電率を測定し、その値から得られたワルデンプロット(図12)からも支持された。すなわち、MeTHF溶媒を用いたLi-NTL溶液では Li^+ と $\text{NTL}^{\cdot-}$ の解離が最も進んでおらず、その結果、イオン導電率が低い。これは言い換えると、Li-NTL溶液の平衡電位を決定しているのは $\text{NTL}^{\cdot-}$ であり、MeTHF溶媒では Li^+ への溶媒和エネルギーがTHFや鎖状エーテルよりも小さいため、 $\text{NTL}^{\cdot-}$ が Li^+ と

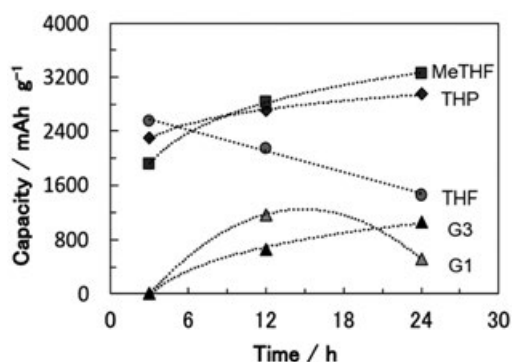


図9 SP法によるSi塗布電極へのLi合金化量のLiプレドープ時間との関係

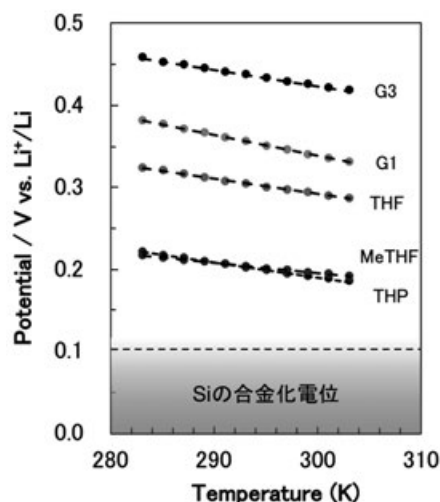


図10 Li-NTL溶液の平衡電位の温度との関係

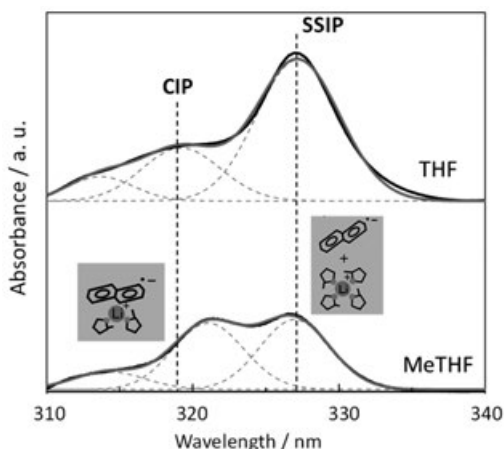


図11 SP法にてLiプレドープ後のSi塗布電極のUV-Visスペクトル

イオン対を形成したまま安定化してその濃度が高くなり、結果としてLi-NTL溶液の平衡電位が低く維持されているものと推測される。更に、Li濃度を1:1から2:1に上昇すると、全ての温度範囲で平衡電位が大幅に低下し、温度依存性も小さくなった。すなわち、1:1濃度ではNTLはLi金属と反応して一電子還元されて Li^+ と $\text{NTL}^{\cdot-}$ の2つのイオンからなるエーテル溶液となるが、Li金属が2倍量の場合は二電子還元までNTLが反応することで2つの Li^+ イオンと NTL^{2-} アニオンが生成してイオン対を形成するため、平衡電位もそのRedox電位にシフトしたものと考えられる。

SP法ではブレドープの際に、実際にはLi-NTL内における以下の反応サイクル（図13）を継続して進行するため、反応場近傍にLi金属を必要量だけ浸漬して行う。すなわち、Li-NTL溶液の平衡電位は基本的には少なくともこのジアニオン生成による平衡電位に到達しており、Si活物質粒子のLi合金化反応が進行しているものと考えられる。すなわち、反応容器内ではNTLのモノアニオン（②～③）とジアニオン（③'～⑤）の2種類の反応種が生成と消費を繰り返すことで、Si塗布電極の逐次的かつスムーズなLi合金化に寄与しているものと示唆される。また、このような反応系に対して溶媒種の影響は大きく、Liブレドープ溶液であるLi-NTL溶液内でNTLのモノアニオンやジアニオンを安定化しつつ、自身は還元分解を受け難い分子構造や電子構造を有することが重要となる。現在は、赤外分光や核磁気共鳴分光も含めた更なる溶液構造の分析や、これまでの知見を踏まえた新規溶媒の探索、NTLに替わるアニオンラジカル生成種の適用等を開始したところであるが、これらの研究成果についてはまた改めて別の機会に報告できれば幸いである。

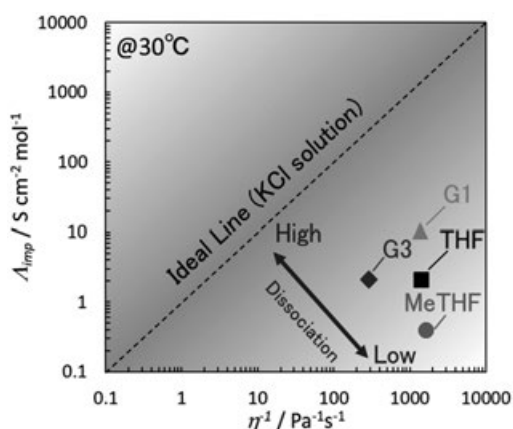


図12 Li-NTL溶液のワルデンプロット 溶媒種による影響

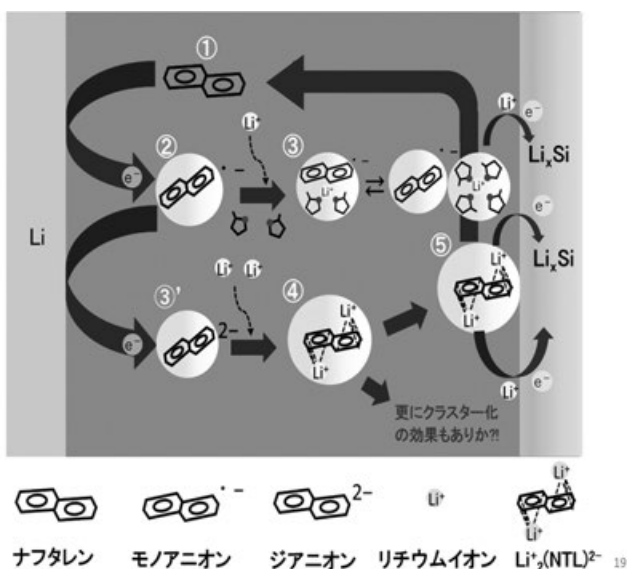


図13 SP法によるSi塗布電極へのLiブレドープ反応の模式図

謝辞

本稿の一部は、NEDO「革新型蓄電池実用化促進基盤技術開発（RISING2）」において実施されたものである。関係各位に深く感謝いたします。

参考文献

<日本語文献>

- 齋藤守弘 2019年「Liプレドーピング法によるSi負極の効果的アクティベーションと界面安定化」『リチウムイオン二次電池用シリコン系負極材の開発動向』シーエムシー出版 第8章：71-86
- 齋藤守弘、稲葉稔 2015年「鱗片状シリコン粉末へのリチウムプレドーピングの検討」『電池技術』（公社）電気化学会 電池技術委員会 第27巻：41-48

<外国語文献>

- Bruce, P. G., Freunberger, S. A., Hardwick, L. J., Tarascon, J. M. 2011. "Li-O₂ and Li-S batteries with high energy storage." *Nat. Mater.*, Vol. 11 No. 1: 19-29
- Huggins, R. A. 1999. "Lithium alloy negative electrodes." *J. Power Sources*, Vol. 81-82: 13-19
- Cao, W. J., Zheng, J. P. 2013. "The effect of cathode and anode potentials on the cycling performance of Li-ion capacitors." *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 160 No. 9: A1572-A1576
- Yata, S., Hato, Y., Kinoshita, H., Ando, N., Anekawa, A., Hashimoto, T., Yamaguchi, M., Tanaka, K., Yamabe, T. 1995. "Characteristics of deeply Li-doped polyacenic semiconductor material and fabrication of a Li secondary battery." *Synth. Met.*, Vol. 73 No. 3: 273-277
- Yata, S., Mori, S., Satake, H., Kinoshita, H. 2007. "Study on High Power Electric Energy Storage Devices Using Polyacenic Semiconductor Material" *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154, A221-A227
- Abe, T., Mizutani, Y., Tabuchi, T., Ikeda, K., Asano, M., Harada, T., Inaba, M., Ogumi, Z. 1997. "Intercalation of lithium into natural graphite flakes and heat-treated polyimide films in ether-type solvents by chemical method." *J. Power Sources*, Vol. 68 No. 2: 216-220.
- Saito, M., Kato, K., Ishii, S., Yoshii, K., Shikano, M., Sakaebe, H., Kikuchi, H., Fukunaga, T., Matsubara, E. 2019. "Effective Bulk Activation and Interphase Stabilization of Silicon Negative Electrode by Lithium Pre-doping for Next-Generation Batteries." *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 166 No. 3: A5174-A5183
- Okubo, T., Saito, M., Yodoya, C., Kamei, A., Hirota, M., Takenaka, T., Okumura, T., Tasaka, A., Inaba, M. 2014. "Effects of Li pre-doping on charge/discharge properties of Si thin flakes as a negative electrode for Li-ion batteries." *Solid State Ionics*, Vol. 262: 39-42
- Saito, M., Takahashi, K., Ueno, K., Seki, S., 2016. "Electrochemical Charge/Discharge Properties of Li Pre-doped Si Nanoparticles for Use in Hybrid Capacitor Systems." *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 163 No. 14: A3240-A3145
- Yoshida, S., Masuo, Y., Shibata, D., Haruta, M., Doi, T., Inaba, M. 2015. "Li Pre-doping of Amorphous Silicon Electrode in Li-Naphthalene Complex Solutions." *Electrochemistry*, Vol. 83 No. 10: 843-845

- Tabuchi, T., Yasuda, H., Yamachi, M. 2005. "Li-doping process for Li_xSiO -negative active material synthesized by chemical method for lithium-ion cells." *J. Power Sources*, Vol. 146 No. 507-509
- Li, J., Dahn, J. R., 2007. "An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si." *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 154 No. 3: A156-A161
- Veith, G. M., Doucet, M., Sacci, R. L., Vacaliuc, B., Baldwin, J. K., Browning, J. F., 2017. "Determination of the Solid Electrolyte Interphase Structure Grown on a Silicon Electrode Using a Fluoroethylene Carbonate Additive." *Sci. Rep.*, Vol. 7: 6326
- Young, B. T., Heskett, D. R., Nguyen, C. C., Nie, M., Woicik, J. C., Lucht, B.L. 2015. "Hard X-ray photoelectron spectroscopy (HAXPES) investigation of the silicon solid electrolyte interphase (SEI) in lithium-ion batteries." *ACS Appl. Mater. Interfaces*, Vol. 7: 20004-20011
- Jeschull, F., Lindgren, F., Lacey, M. J., Björefors, F., Edström, K., Brandell, D. 2016. "Influence of inactive electrode components on degradation phenomena in nano-Si electrodes for Li-ion batteries." *J. Power Sources*, Vol. 325: 513-524