

S20012

Li イオン二次電池の Si 系負極材料の充放電素過程の解明

Elucidation of charge-discharge elementary process of Si-based negative electrode material for Li-ion secondary battery

西谷 幹彦^a, 家路 豊成^b, 山岸 弘奈^b
Mikihiko Nishitani^a, Toyonari Yaji^b, Hirona Yamagishi^b

^a大阪大学大学院ビジネスエンジニアリング専攻, ^b立命館大学 SR センター

^aManagement of Industry and Technology, Osaka University, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: nishitani@mit.eng.osaka-u.ac.jp

リチウムイオン電池の高容量化技術として、Si 系材料を用いた負極の開発が進んでいる。これらの Si 系負極の充放電に伴う容量低下のメカニズム解明のために、充放電深度の異なる状態の負極中の物質の変化を Li K 吸収端、O K 吸収端、Si K 吸収端の XANES スペクトルによってとらえることを試み、電解液との界面で起こる化学変化で生成する LiF の生成挙動やリチウムシリケート、リチウムシリサイドが生成している様子が明らかになった。

As a technology for increasing the capacity of lithium-ion batteries, the development of negative electrodes using Si-based materials is in progress. In order to elucidate the mechanism of capacity decrease due to charging and discharging of these Si-based negative electrodes, the XANES spectra of Li K edge, O K edge, and Si K edge are shown for changes in substances in the negative electrode with different charging and discharging depths. Both the formation behavior of LiF generated by the chemical change occurring at the interface with the electrolyte solution and the formation of lithium silicate and lithium silicide are clarified.

Keywords: Lithium-ion battery, SiO, Soft X ray absorption spectroscopy

背景と研究目的

モバイルバッテリーのダウンサイジングや1回の充電で500 km以上走行できる電気自動車の実現には、リチウムイオン電池 (LIB) の高容量化が必要である。その手段の一つとして従来のグラファイト負極に替えて約10倍の容量が期待できるSi系負極が研究されている。しかしながら、充放電サイクルとともに容量が低下することから、その機構解明が必要である。結晶Si材料を用いた負極材料は、充電時に $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ を生成することから高容量化が見込まれるが、体積が4倍程度に膨張してその性能が保持できないことがわかっている。先行研究によれば、SiOを負極に用いることで容量低下を抑制できるという報告がある^{[1],[2]}。本研究は、その本質的な素過程に関する知見を得るために、初期状態から充放電サイクルを経て変化する負極の状態の変化をLi、O、SiのXANES測定等によって捉えることを目的とした。

実験

SiOを含む負極を用いたリチウムイオン電池を構成し、50%充電、100%充電、その放電後、300サイクル後の放電した試料を準備した。Ar雰囲気グローブボックス中で、これらの電池を解体し、負極板をジメチルカーボネートで洗浄後、乾燥させた。充放電後の負極では、活物質が銅箔の集電体から剥がれやすかったことから、剥がれたものを直接カーボンテープで試料台に固定した。他にリチウムシリサイド、リチウムシリケートなどの標準物質粉末を試料台にカーボンテープで固定したIn板に埋め込んだ。これらの試料台をトランスファーベッセルに封入し、大気暴露を避けて測定ラインまで移送した。

軟X線XANES測定は立命館大学SRセンターのBL-11にてLi K吸収端とO K吸収端について、同じくBL-10にてSi K吸収端について行い、全電子収量法 (TEY) にて表面の情報を、部分蛍光収量法 (PFY) でバルクの情報を得た。

結果、および、考察

SiOを含む負極を用いた LIB の充放電に伴う Li K 吸収端 XANES スペクトルと Si K 吸収端 XANES のスペクトル(全電子収量法:TEY)を Fig. 1 および Fig. 2 にそれぞれ示した。なお、部分蛍光収量法(PFY)においてもほぼ同じ傾向のスペクトルが得られている。

Fig. 1 に示した Li K 吸収端 XANES スペクトルによると、フッ化リチウムに由来すると考えられる 61.8 eV のピークが、初期の充放電時に増加・減少する様子がとらえられている。また、300 回充放電を繰り返すことで 61.8 eV のピークが放電時にも大きく表れている。また、充電時に 61.8 eV よりも低エネルギー及び高エネルギー領域に 60.4 eV と 66.7 eV のピークがそれぞれ表れており、リチウムオキシド、リチウムシリケートやリチウムシリサイドが生成していることが示唆された。

一方、Fig. 2 に示した Si K 吸収端 XANES スペクトルによると、初期の 1840.7 eV のエッジが、1839.0 eV あたりの低エネルギー側へシフトし、リチウムシリサイドの形成を示唆する結果となった。充電時にさらに低エネルギー側へのシフトが観測される。また、初期の 1846.7 eV のピークが充放電に伴い、1845.6 eV 側へシフトすることで、リチウムシリケートの生成が確認できる結果となった。リチウムシリケートの生成については、O K 吸収端のスペクトルでも確認できており、充放電サイクルを繰り返すことで、これらの生成物がこの電池の不可逆性を増していると考えられ、充放電後の ^{29}Si 固体 NMR の結果とも一致した。

これらの結果は、SiOを含む負極を用いた LIB の充放電サイクルに伴う劣化原因の一つを示していると考えられ、今後詳細なデータを取得し、解明していく予定である。

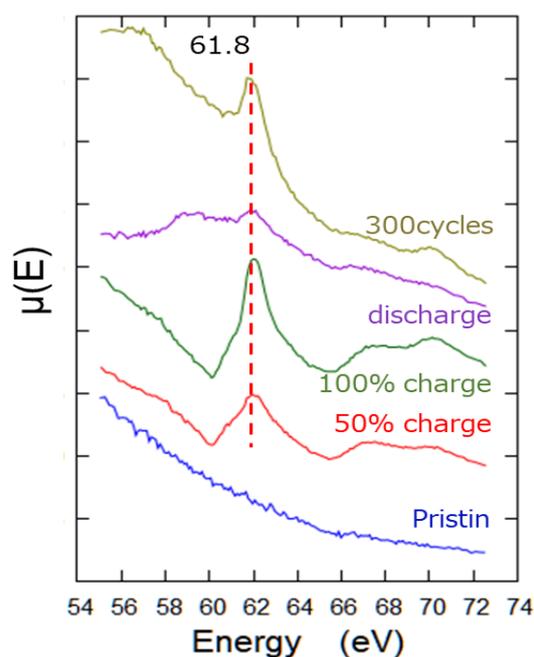


Fig. 1 : XANES spectra of SiO anode at Li K edge.

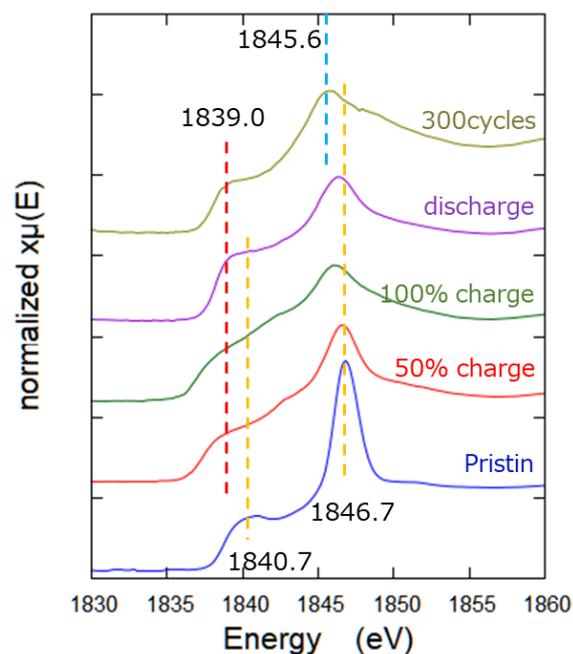


Fig. 2 : XANES spectra of SiO anode at Si K edge.

参考文献

- [1] T. Hirose, M. Morishita, H. Yoshitake, T. Sakai, Solid State Communications, **269** (2018), 39.
- [2] K. Kitada, O. Pecher, P. C. M. M. Magusin, M. F. Groh, R. S. Weatherup, C. P. Grey, J. Am. Chem. Soc., **141** (2019), 7014.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・本研究成果は論文投稿にて成果公開予定である。