

R1505-R1513

## リチウムイオン電池用 SiO 負極材料の 軟 X 線 XAFS 測定をもちいた劣化状態解析

### Investigation of degradation mechanism of SiO anode material for lithium ion battery by soft X-ray absorption spectroscopy

田野井 昭人<sup>a</sup>, 河本 真理子<sup>a</sup>, 中川 裕江<sup>a</sup>, 稲益 徳雄<sup>a</sup>, 山中 恵介<sup>b</sup>, 小川 雅裕<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Akihito Tanoi<sup>a</sup>, Mariko Kohmoto<sup>a</sup>, Hiroe Nakagawa<sup>a</sup>, Tokuo Inamasu<sup>a</sup>,  
Keisuke Yamanaka<sup>b</sup>, Masahiro Ogawa<sup>b</sup>, and Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>株式会社 GS ユアサ, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>GS Yuasa International Ltd., <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

リチウムイオン電池用 SiO 負極材料について, 軟 X 線吸収分光法(XAFS)をもちいて Si K 吸収端近傍構造の LiPF<sub>6</sub> 系電解液浸漬による変化を調査した. その結果, SiO 粒子の表面において, Si K 吸収端スペクトルに新たなピークが確認できた. また, XPS 測定の結果から, Si 2p<sub>2/3</sub> スペクトルに新たなピークが確認されたほか, F 1s スペクトルでも強いピークが確認された. これらのことから, SiO 表面が, LiPF<sub>6</sub> 系電解液浸漬によってフッ素化されることが示唆された.

Change of the local structure of SiO anode material for lithium ion battery before and after immersion in LiPF<sub>6</sub>-dissolved electrolyte was investigated by Si K-edge through soft X-ray absorption spectroscopy. Si-K edge XANES spectra showed that a new peak appeared on the surface of SiO after immersion in the electrolyte. XPS spectra showed that a new peak appeared in Si 2p<sub>2/3</sub> spectra and a strength peak also showed in F 1s spectra. These results suggested that the surface of SiO was fluorinated by immersion in the electrolyte.

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

**背景と研究目的:** SiO は次世代のリチウムイオン電池用負極活物質として注目されている. SiO は高いエネルギー密度を持つが, 充放電サイクルによって継続的な容量低下が起こるとい課題がある. このような, SiO の充放電初期の挙動についてはメカニズムが報告がされている<sup>1)</sup>. しかしながら, 充放電サイクルにともなう劣化挙動, およびそのメカニズムの解析はほとんど報告例がない.

本研究では, 劣化状態解析の初期段階として, LiPF<sub>6</sub> 系電解液浸漬前後の SiO について, 軟 X 線 XAFS による Si K 吸収端近傍構造 (XANES) を解析することでその状態の変化を明らかにすることを目的とした.

**実験:** SiO 電極をエチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの混合溶媒に LiPF<sub>6</sub> を溶解させた電解液に 24 時間浸漬した. その後ジメチルカーボネートで洗浄し, 乾燥させた. これを SiO 粉末, ならびに標準試料である, 結晶質 Si, および非晶質 SiO<sub>2</sub> ととも

に Ar 雰囲気グローブボックス内にてカーボンテープで試料台に固定した. これらをトランスファーベッセルに封入し, 大気暴露しないように測定ラインまで移送した.

軟 X 線 XAFS 測定は立命館大学 SR センターの BL-10 にて, Si K 吸収端スペクトルを取得した. また, 部分蛍光収量法 (PFY) によりバルク, 全電子収量法 (TEY) により表面の情報を得た. あわせて, 最表面の物質の情報を確認するために XPS 測定で Si 2p<sub>2/3</sub> スペクトルと F 1s スペクトルを取得した.

**結果と考察:** SiO 粉末, ならびに電解液浸漬後の SiO 電極の PFY による Si K 吸収端 XANES スペクトルを Fig. 1 に, また TEY によるスペクトルを Fig. 2 に示す. また標準試料である結晶質 Si, および非晶質 SiO<sub>2</sub> のスペクトルを合わせてしめす.

SiO 粉末のスペクトルから, SiO は Si と SiO<sub>2</sub> の混合状態であることがわかった. 電解液浸漬後の電極では, SiO<sub>2</sub> のピーク強度が減少す

るかわりに、1851 eV 付近に新たなピークが確認された。このピークは特に TEY で顕著に確認されたことから、SiO の粒子表面で起きている Si 酸化物と電解液成分との反応によって生成したものであると考えられる。

このピークの生成原因を明らかにするために、電解液浸漬前後の SiO 電極の XPS を測定した。Si 2p<sub>2/3</sub> スペクトルでは、Si 酸化物よりも高エネルギー側に強いピークが新たに観測された。これは Si-O 結合よりも強い結合エネルギーを持つ物質が生成していることをしめしている。また、F 1s スペクトルでも、電解液浸漬後にピークが出現した。

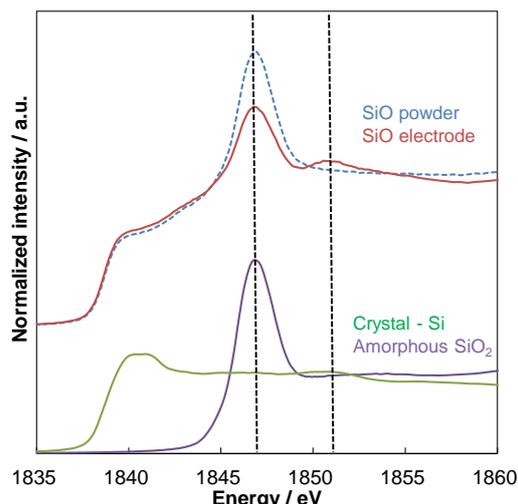
これらの結果から、LiPF<sub>6</sub> 系電解液に SiO 電極を浸漬することで、Si-F 結合を持つ化合物が SiO 表面に形成されていることが考えられる。Si 金属をもちいた負極では、充放電サイクル後や保存後に、LiPF<sub>6</sub> と電解液中の水分から生成した HF と Si 粒子表面に存在する Si 酸化物が反応し、SiO<sub>x</sub>F<sub>y</sub> が表面に生成することが報告されている<sup>[2]</sup>。SiO 負極でもこれと同様の反応が起きていると考えられる。さらに SiO は Si 金属よりも Si 酸化物の存在量が多いため、より Si 酸化物と HF との反応が顕著にあらわれるものと推測される。

以上より、軟 X 線 XAFS 測定を用いることで、LiPF<sub>6</sub> 系電解液浸漬により SiO 負極の表面がフッ素化される挙動が確認できた。

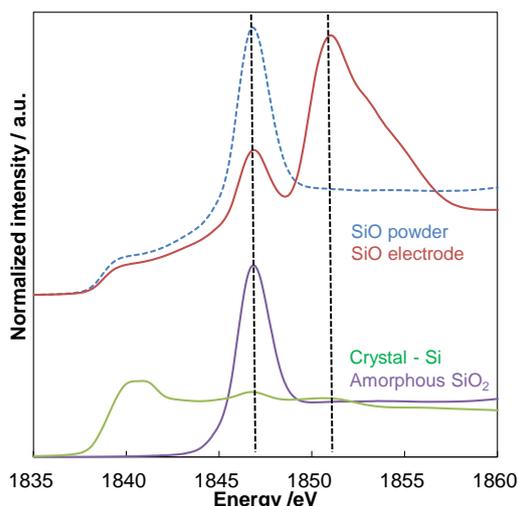
今後は、得られた知見をもとに、充放電サイクル後の挙動を調査することで、SiO の充放電劣化メカニズムを解明したいと考えている。

## 文 献

- [1] M. Yamada, A. Inaba, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Iwasaki, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1630 (2012).  
 [2] B. Philippe, R. Dedryvère, M. Gorgoi, H. Rensmo, D. Gonbeau, and K. Edström, *Chem. Mater.*, **25**(3), 394 (2013).



**Fig. 1** Si K-edge XANES spectra under PFY mode of SiO powder (---) and SiO electrode after immersion in LiPF<sub>6</sub> dissolved electrolyte (—). The spectra of crystal-Si and amorphous-SiO<sub>2</sub> are also shown as reference materials.



**Fig. 2** Si K-edge XANES spectra under TEY mode of SiO powder (---) and SiO electrode after immersion in LiPF<sub>6</sub> dissolved electrolyte (—). The spectra of crystal-Si and amorphous-SiO<sub>2</sub> are also shown as reference materials.