

R1568-R1569

軟 X 線 XAFS によるリチウムイオン電池用 SiO 負極材料の充放電挙動解析

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

田野井 昭人^a, 河本 真理子^a, 中川 裕江^a, 稲益 徳雄^a,
山中 恵介^b, 光原 圭^b, 家路 豊成^b, 太田 俊明^b
Akihito Tanoi^a, Mariko Kohmoto^a, Hiroe Nakagawa^a, Tokuo Inamasu^a,
Keisuke Yamanaka^b, Kei Mitsuhashi^b, Toyonari Yaji^b, and Toshiaki Ohta^b

^a株式会社 GS ユアサ, ^b立命館大学 SR センター

^aGS Yuasa International Ltd., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

SiO 系リチウムイオン電池用負極材料について、軟 X 線吸収分光法(XAFS)をもちいて Si K 吸収端近傍構造の充放電サイクル中の挙動を調査した。その結果、SiO 電極の導電助剤量を増やすことにより、放電状態における Si-Si 結合のピークがより低エネルギー側にシフトすることがわかった。したがって、SiO 電極の導電性を上げることで可逆容量が増加する。これは放電時の Li-Si 合金の脱合金化が起こりやすくなるためと考えられる。また、Si-O 結合の領域において Li₄SiO₄ が初回充放電のみでは完全に形成されていないことも確認された。このことから、充放電サイクル中も SiO 負極の不可逆なケイ酸リチウムの形成反応が継続して起こると考えられる。

The local structure of SiO anode material for lithium ion battery was investigated during charge-discharge cycles by Si K-edge through soft X-ray absorption spectroscopy. As increasing of conductive additives in SiO electrode, absorption edge of Si-Si bond at discharge state shifted to low energy. It is thought that reversible capacity of SiO electrode increased by increasing of conductive additive, because de-alloying from Li-Si alloy occurs easily.

It was also found that Li₄SiO₄ could not form completely even after initial charge and discharge. It seemed that irreversible reaction forming lithium silicate on SiO anode occurred continuously during charge-discharge cycles.

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、不可逆容量が大きいことや、充放電サイクルによって継続的な容量減少が起こるといった問題がある。これについて、初期充放電時の挙動は既に報告されている¹⁾。しかしながら、充放電サイクル後の不可逆容量や容量減少の推移の原因については未だ不明な点が多い。

本研究では導電助剤量が異なる SiO 電極について、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、SiO 電極の導電性による充放電サイクル中の挙動の違いを明らかにすることを目的とした。

実験: 導電助剤量が異なる SiO 電極を、Li 電極を対極として、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

LiPF₆を溶解させた電解液中で充放電サイクルをおこなった。その後充電状態および放電状態とした SiO 電極を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、非晶質 SiO₂、Li₂SiO₃、および Li₄SiO₄ と合わせて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-13 にて、Si K 吸収端スペクトルを取得し、部分蛍光収量法(PFY)によりバルクの情報を得た。

結果と考察: 導電助剤量が異なる SiO 電極の充放電サイクルをおこなったところ、導電助剤量を増やすことで、可逆容量が増大する

ことが確認された。これは導電助剤によって SiO 電極内の導電パスが多く形成されるため、より効率的に充放電できるようになったためと考えられる。

SiO は Si-Si 結合からなる局所構造と、Si-O 結合からなる局所構造が混合された構造であり、XAFS スペクトルはそれぞれに由来する 2 つの吸収端をしめすことが知られている^[1]。Fig. 1 に、SiO の Si-Si 結合の領域のスペクトルをしめす。充放電前の SiO 粉末と比較して、充電状態では、いずれの導電助剤量の電極でも吸収端の位置は低エネルギー側にシフトした。これは、Li-Si 合金の形成によるものと考えられる。一方で、放電状態では、導電助剤量が少ない電極ではより低エネルギー側にピーク位置がシフトし、Si-Si 結合の状態に戻っていない。以上の結果から、SiO 電極の導電助剤量の違いによる可逆容量の差は、放電時の Li-Si 合金からの脱リチウム化の起こりやすさに起因していると考えられる。また、SiO 粉末と比較すると、放電状態の電極ではいずれも低エネルギー側にシフトしていた。このことから、放電状態の SiO 電極は、充放電前の状態に戻り切れず、Li が残存していると考えられ、既報^[2]の結果を裏付けている。

Fig. 2 に、SiO 電極の Si-O 結合の領域のスペクトルをしめす。SiO は充電時に、主に Li_4SiO_4 が生成すると報告されている^[3]が、この結果からいずれの SiO 電極も、充放電サイクル後に完全に Li_4SiO_4 のピーク位置までシフトせず、むしろ Li_2SiO_3 に近いピーク位置となっていることがわかった。したがって Li_4SiO_4 は完全に形成されていないと考えられる。また、このケイ酸リチウムに由来するピークも、導電助剤量が多いほうが、より低エネルギー側にシフトした。すなわち、導電性が高い SiO 電極のほうがより Li_4SiO_4 に近い状態が形成されると考えられる。

以上より、SiO 電極の導電性を変えたときに可逆容量が増加する原因を軟 X 線 XAFS によって確認することができた。今後は得られた知見をもとに、より充放電特性に優れ、劣化が少ない電極組成の検討につなげたいと考えている。

文 献

- [1] M. Yamada, A. Inaba, A. Ueda, K. Matsumoto, T. Iwasaki, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, A1630 (2012).
 [2] M. Kohmoto, M. Yasutomi, T. Ozaki, S. Hitomi, T. Inamasu and H. Yoshida, *GS Yuasa technical report*, **11**, 1 (2014).

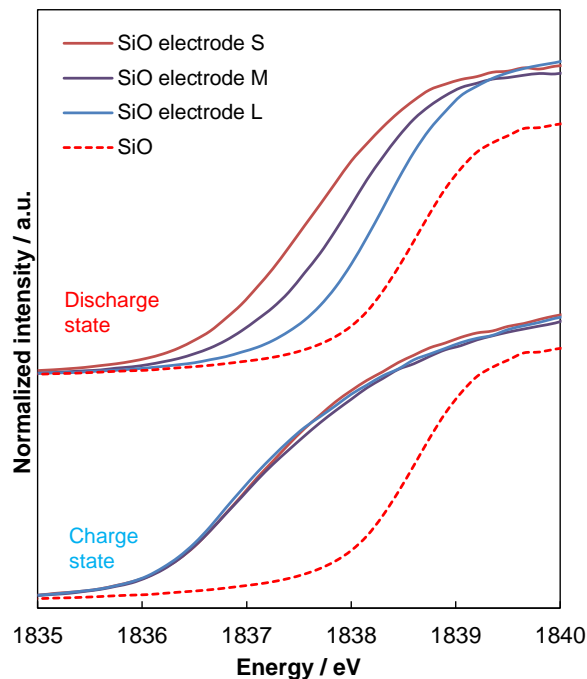


Fig. 1 Si K-edge XANES spectra under PFY mode of each conductive additive amount SiO electrode at charge and discharge state. SiO electrode S, M, and L contain small, medium, and large amount of conductive additive, respectively.

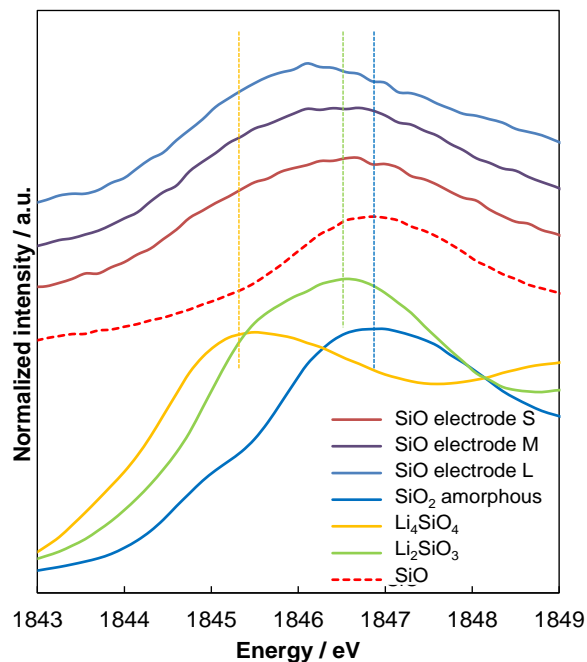


Fig. 2 Si K-edge XANES spectra under PFY mode of each conductive additive amount SiO electrode at charge state. SiO electrode S, M, and L contain small, medium, and large amount of conductive additive, respectively. The spectra of Li_4SiO_4 , Li_2SiO_3 , and amorphous- SiO_2 are also shown as reference materials.