リチウムイオン電池用 SiO_x 負極の酸素量に依存した形態変化

Morphology changes of SiO_x film anodes in different oxygen contents for lithium-ion batteries

同志社大学　°春田 正和，土井 貴之，稲葉 稔

Doshisha Univ., °Masakazu Haruta, Takayuki Doi, Minoru Inaba

E-mail: mharuta@mail.doshisha.ac.jp

【はじめに】ハイブリッド・電気自動車の普及拡大により、リチウムイオン電池の大型化が望まれており、大容量負極材料として Si の実用が期待されている。しかし Si は充放電に伴う大きな体積変化により活物質が微粉化し、急激な寿命劣化を招くことが問題である。SiO_x は充電時に Si-Li 合金相に加えて LiO_2 およびケイ酸リチウム(Li_4SiO_4 など)が形成され、これらが体積変化のバッファーとなり寿命特性の改善が期待されている。SiO_x は酸素量に依存してサイクル寿命が変化することが知られているが[1]、本研究ではサイクル経過による SiO_x 電極の形態変化に着目し、酸素量が及ぼす影響とサイクル寿命との関係を調べた。

【実験】RF マグネトロンスパッタにより SiO_x 薄膜を無酸素銅箔上に成膜した。スパッタ時の Ar 流量を固定し、酸素流量を変化させることにより SiO_x 薄膜の酸素含有量を変化させた。成膜時間を一定とすることにより堆積薄膜中の Si 重量を一定とした。酸素量(x)は SEM/EDX により決定した。SiO_x 薄膜を ϕ13mm に打ち抜き作用極とし、Li 箔を対極として CR2032 二極セルを構成した。電解液には 1 M $LiPF_6$/ED+DEC を用いた。サイクル後にセルを解体し、大気非暴露で SiO_x 電極の SEM 観察を行った。

【結果および考察】Fig. 1 に酸素量を変化させた SiO_x 薄膜(x= 0.02, 0.21, 0.48, 1.09, 1.78)の放電容量のサイクル変化を示す。初回放電容量は x= 0.02(純 Si)において~80 μAh/cm^2(~3400 mAh/g)であり、50 サイクル以降に放電容量が急激に低下した。低酸素量(x= 0.21, 0.48)での初回放電容量は純 Si と同量であり、全ての Si 原子が充放電反応に寄与している。一方、高酸素量(x= 1.09, 1.78)では初回放電容量が大きく低下した。充電時に形成された Li_4SiO_4 は不可逆相であり、放電容量に寄与する Si が減少する。高酸素量の SiO_x は放電容量が低下するものの、容量維持率は大幅に向上した。

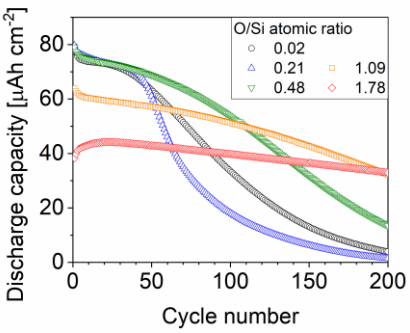

Fig. 1 Variation of discharge capacity of SiO_x films in different oxygen content.

Fig. 2 に x= 0.02 および 0.92 の SiO_x 薄膜を 50 サイクル後に断面加工し SEM 観察した結果を示す。純 Si では、充放電に伴う大きな体積変化による割れが進行し、スポンジ状の多孔構造が形成された。一方、x= 0.92 では形態変化が大幅に抑制されており、初回充電時に形成された Li_4SiO_4 が体積変化のバッファーとして有効に働いていると考えられる。当日は、サイクル経過に伴う形態変化の詳細と、電解液添加剤の効果を合わせて発表する予定である。

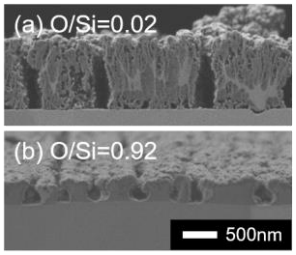

Fig. 2 Cross-sectional SEM images of SiO_x films with (a) x = 0.02 and (b) 0.92 after 50 cycles.

謝辞　本研究の一部は科学研究補助金(No. 16H04649)、および JST ALCA-SPRING の支援を受けて行われた。

参考文献　[1] H. Takezawa, *et al.*, J. Power Sources **244** (2013) 149.