

S17015

## *operando* Si K-edge XAFS によるリチウムイオン二次電池負極 SiO の 充放電反応機構解析

### *operando* Si K-edge XAFS study of charge-discharge mechanism of SiO anode for lithium ion battery

森 拓弥<sup>a</sup>, 中西 康次<sup>b</sup>, 大園 洋史<sup>a</sup>, 稲葉 雅之<sup>a</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>, 坪田 隆之<sup>a</sup>  
Takuya Mori, Koji Nakanishi, Hiroshi Ozono, Masayuki Inaba, Toshiaki Ohta, Takayuki Tsubota

<sup>a</sup>株式会社 コベルコ科研, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup> KOBELCO Research Institute, Inc., <sup>b</sup> SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: mori.takuya@kki.kobelco.com

リチウムイオン二次電池負極 SiO は高容量の次世代負極であるが、その可逆性は未だ十分でなく、詳細なメカニズムについても明らかとなっていない。本研究では、充放電時の状態変化を観測できるセルを開発し *operando* Si K 吸収端 XAFS により直接追跡することで、実電池動作下での可逆性に関わる因子を解析することを目的とした。Si K 吸収端のエネルギー位置および 1847eV のピーク強度を充放電反応における Si, SiO<sub>2</sub> 各部分の反応の指標とすることで、充放電容量との相関性を可視化した。その結果、初期充放電過程において、初期充電時 Si 部分の反応が遅れ、SiO<sub>2</sub> 部分が優先的に反応したのちに二種の反応が進行すること、放電時 SiO<sub>2</sub> 部分は反応していないことがわかり、実電池動作下での初期充放電反応が不可逆であることが明らかとなった。

Silicon monoxide (SiO) is expected to be an anode material for the next-generation lithium ion battery by higher capacity than graphite one. Although the detailed mechanism is not known, it is reported that SiO<sub>2</sub> domains in the SiO react with lithium and form an electrochemically inactive lithium silicate that causes degradation of the cell capacity. In this study, a spectro-electrochemical cell for X-ray absorption fine structure (XAFS) measurements in the soft X-ray region was fabricated and *operando* Si K-edge XAFS was performed to investigate the reaction mechanisms of the SiO anode during charge-discharge cycling. The reversibility of the SiO anode will be discussed.

**Keywords:** SiO anode, lithium ion battery (LiB), *operando* Si K-edge XAFS

#### 背景と研究目的

リチウムイオン二次電池(LiB)は、電気自動車等の大型デバイスへの用途拡大に伴い、高エネルギー密度化が必要とされている。現行の LiB に用いられる負極材料のグラファイトは、低コストであるが、その理論容量が約 370 mAh g<sup>-1</sup> 程度と低いために、高容量材料が求められている。高容量・低コストの両立が可能な、次世代の負極材料として Si を活性点とした材料が挙げられる。中でも SiO は、Si のナノクラスターがアモルファスの SiO<sub>2</sub> 中に分散した構造を有し 1) Si の単体に比べ高いサイクル特性を有すること、グラファイトよりも高容量を示すことから注目を集めている。しかしながら、SiO のサイクル特性はグラファイトに比べると大きく劣ることから、グラファイトとの複合体を作るなどして利用されている 2)。この SiO の初期劣化機構としては、主として SiO<sub>2</sub> 部分への Li 挿入後の転移相である Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> からの Li 脱離ができないことに由来すると考えられている 3)。この Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 相の可逆性については様々な報告例があるが 2-5)、TEM などの静的で局所的な情報によるものが多く、実際に充放電中に起きている反応については明確でないと考えられる。実際の電池反応が起きている条件下での反応の理解が、二次電池の設計において重要である。特に、SiO 中の Si 部分・SiO<sub>2</sub> 部分の反応の違いを明確に切り分けられるのは、XAFS 測定の利点であり、本研究では *operando* Si K 吸収端 XAFS 法を適用することにより、SiO 負極の実電池動作下における充放電反応の可逆性の因子について解析を行った。

## 実験

*operando* Si K吸収端 XAFSには、開発したX線透過窓を有する二電極式電気化学計測セルを用いた。Fig.1に今回設計した*operando*セルの外観を示す。中心に位置するX線透過用窓としてはポリイミドフィルムを用い、このフィルムに集電体としてCuを成膜した。作用極には、活物質(SiO) : 導電助剤(アセチレンブラック) : 結着剤(ポリイミド) = 75 : 15 : 10 (wt%) の組成比で混合し、N-methyl-2-pyrrolidoneを混ぜて作成したスラリーをポリイミド膜のCu集電体上に塗布・乾燥・200°Cでの真空焼成をすることで得た合剤電極を用いた。対極にはLi箔、電解液には1M LiPF<sub>6</sub> / EC : DEC = 1 : 1 (vol%)を用いた。電流密度は、300 mA g<sup>-1</sup>(充電時)、450 mA g<sup>-1</sup>(放電時)とした。Si K吸収端XAFS測定は立命館大学SRセンターBL-13にて行った。分光結晶にはInSb(111)を用い、測定は部分蛍光収量法(PFY)にて行った。測定時間は1スペクトルあたり約8min.とした。

## 結果、および、考察：

Fig. 2 に SiO 負極の XANES スペクトル (黒線) とその一次微分スペクトル (青線) を示す。SiO はナノクラスター化した Si が非晶質の SiO<sub>2</sub> 中に分散した構造を有するため 1)、XANES スペクトルの特徴として、0 価の Si に該当する 1838 eV での吸収端の立ち上がり、4 価の Si に該当する 1847 eV でのピークが確認できる。低エネルギー側の吸収端の立ち上がりは、Fig. 2 に示すように一次微分することで、ピークとして確認でき、反応量をピークのエネルギーシフトとして確認することができる。このシフト量を指標とすることで充放電時の Si 部分の Li との合金化反応を追跡することにした。

Fig. 3 に充放電試験中の *operando* Si K-edge XAFS 測定の結果を示す。Fig. 3(a) は、1838 eV 付近の一次微分したスペクトルの充放電容量毎の変化と電圧プロファイルを示す。初期 0.2V 付近までにおいては、シフトが確認されず、それ以下の電圧において低エネルギー側へとシフトしていくことが確認できる。一方で、Fig. 3 (b)に示す 1847eV 付近の SiO<sub>2</sub> に由来するとされるピークに着目すると、充電に伴い初期からピーク強度が低下していくことがわかり、SiO<sub>2</sub> は充電初期から反応していることがわかった。放電時は、Si に由来する Fig. 3 (a)の結果については高エネルギー側への急激なシフトが観測されるのに対して、SiO<sub>2</sub> に由来する Fig. 3 (b)の結果ではピーク強度が低下したままであることがわかった。

以上から、SiO 負極は充電初期には SiO<sub>2</sub> と Li の反応が優先的に進行し、ある電圧に到達するとそれ以下の電圧では Si、SiO<sub>2</sub> の両方が Li と反応し充電していた。続く放電反応においては、Si 部分と反応した Li が脱離していくのに対して、SiO<sub>2</sub> 部分と反応した Li は脱離せず変化しなかった。よって SiO<sub>2</sub> との反応生成物が不可逆の要因の一つであることがわかった。今回の試験では、初回の充放電反応について定性的に議論することができたが、TEM 等で議論されているような Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> 等の存在までを議論することはできなかった。今後は、SiO<sub>2</sub> 部分の反応生成物のキャラクタライズおよび高次サイクル時の不可逆反応量の定量的な解析についても調査する。

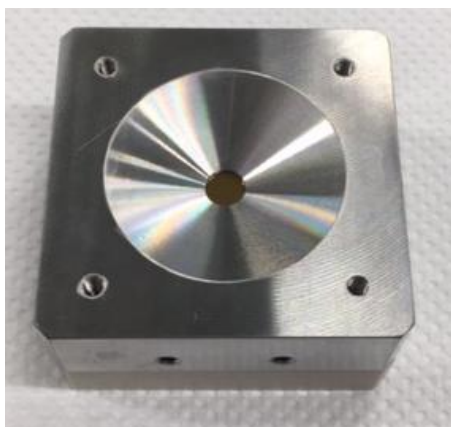


Fig.1. picture of fabricated operando cell.

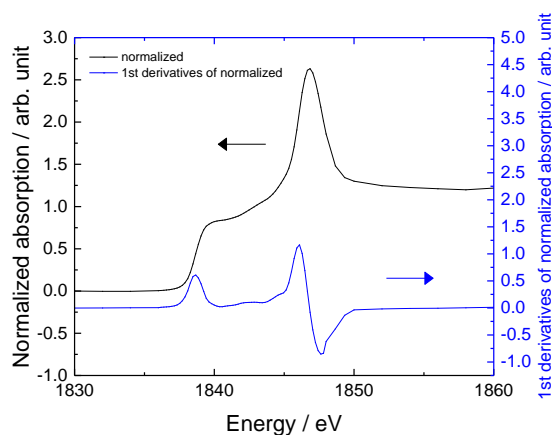
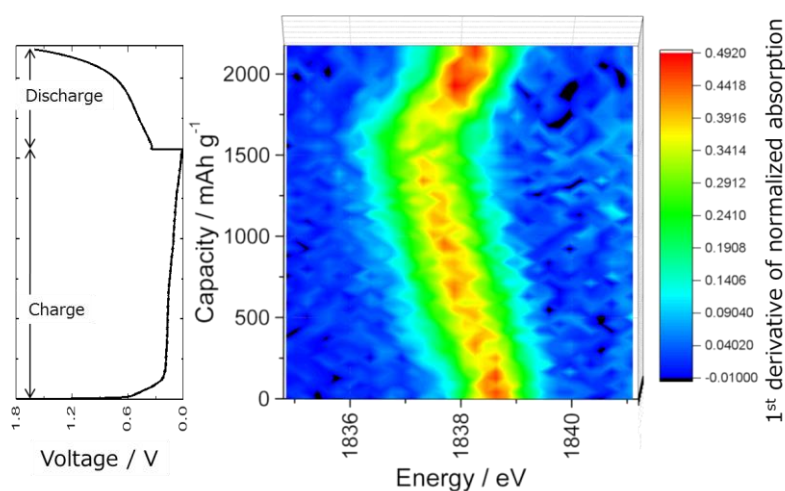


Fig.2. XANES spectra of silicon monoxide

(a)



(b)

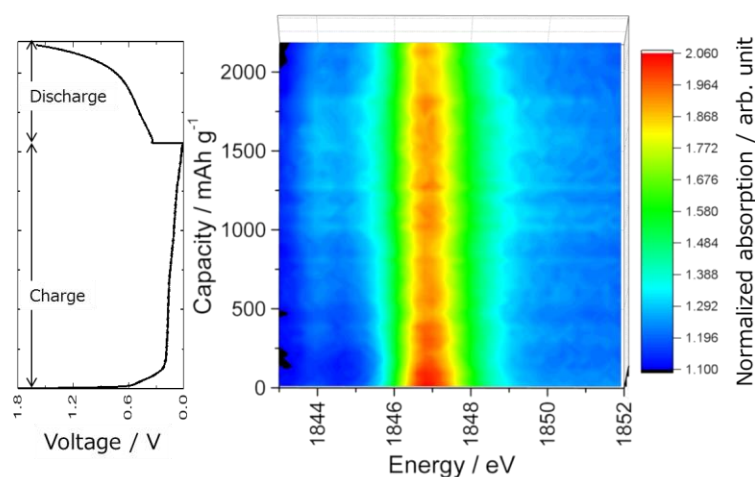


Fig. 3. *operando* Si K-edge XAFS of SiO electrode during charge-discharge.

(a) 1st derivatives of normalized XANES spectra at 1835 eV ~ 1842 eV, (b) normalized XANES spectra at 1843 eV ~ 1852 eV.

#### 参考文献

- 1) A. Hirata et al., Nat. Commun. DOI: 10.1038/ncomms11591 (2016)
- 2) A. Guerfi et al., J. Power Sources, 196, 5667 (2011)
- 3) T. Kim et al., J. Electrochem. Soc., 154(12), A1112 (2007)
- 4) M. Miyachi et al., J. Electrochem. Soc., 152(10) A2089 (2005)
- 5) J. Wang et al., J. Power Sources, 196, 4811 (2011)

#### 研究成果公開方法／産業への応用・展開について

1. 森拓弥、中西康次、稲員嗣記、和田理誠、林良樹、家路豊成、稲葉雅之、大園洋史、坪田隆之、太田俊明、  
第 58 回電池討論会(福岡), 1B21
2. 第 59 回電池討論会(大阪) 発表予定