

S17023

## Li イオン電池における Si 合金負極の劣化解析

### Study of degradation mechanism of Si alloy anode active material

高橋 伊久磨<sup>a</sup>, 与儀 千尋<sup>b</sup>, 家路 豊成<sup>c</sup>, 中西 康次<sup>c</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>  
Ikuma Takahashi<sup>a</sup>, Chihiro Yogi<sup>b</sup>, Toyonari, Yaji<sup>c</sup>, Koji Nakanishi<sup>c</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup>

<sup>a</sup>日産自動車株式会社, <sup>b</sup>株式会社日産アーク, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Nissan Motor Co., Ltd., <sup>b</sup>Nissan ARC Ltd., <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: ikuma-takahashi@mail.nissan.co.jp

Li イオン電池における Si 合金負極の実用化に向けては、充放電サイクルによる容量低下を伴う劣化が課題である。本検討では、劣化時の Si 合金負極の構造と電池特性の関係を調べるために、充放電サイクル前後の Si 合金負極における Si *K* 吸収端の XAS 測定を行なった。その結果、サイクル後の活物質表層数十 nm の領域において、Si は SiO<sub>2</sub>、シリケートに変化していることが分かった。SiO<sub>2</sub> は、充放電中で Li シリケート相に変化していることが想定され、充放電サイクルによる Si 合金負極の劣化要因の一つは、活物質表層における低 Li イオン伝導度の Li シリケート相成長による抵抗上昇と考えている。

A problem for practical use of Si alloy anode active materials is the degradation of capacity drop during charge-discharge cycling. In this study, we measured Si *K*-edge of the Si alloy anode by Soft X-ray absorption spectroscopy (S-XAS) to understand the structure before and after charge-discharge cycles. As a result, the Si phase on surface of active material is changed to SiO<sub>2</sub> phase after cycles. The SiO<sub>2</sub> phase is presumed to change to Li-silicates in charge-discharging, therefore, it is considered that the resistance increase due to lower Li ion diffusion in the Li-silicates results in the capacity drop.

**Keywords:** Li ion battery, Si alloy anode, Si *K*-edge XANES and EXAFS,

#### 背景と研究目的

Si 単体負極の重量あたりの理論容量は、従来の黒鉛負極と比較して 10 倍以上の容量を示すことから、Si 系負極は高エネルギー密度を目指した Li イオン電池負極活物質の一つとして着目されている。他方、この Si 系負極は、充放電サイクルにより、活物質表層の化学状態変化と電解質/活物質界面上の被膜 (SEI: Solid Electrolyte Interphase) 生成を含む表面状態変化、および活物質の構造変化や膨張収縮によるバルク構造の変化による容量低下を伴う劣化が課題である。表面状態と電池劣化の関係性に関しては、電解液分解による SEI の生成・成長による抵抗上昇であることが報告されている[1]。バルク構造変化と電池劣化の関係性に関しては、活物質表層で Si からシリケート相へ変化し、Li の授受可能な Si サイトの減少による容量低下が報告されている[2]。この活物質表層において生成されたシリケート相、またその生成メカニズムについては明らかになっておらず、高寿命 Si 合金負極の材料設計には至っていない。そこで、本実験では、Si 合金負極活物質のバルク構造変化、特に活物質表層に着目し、構造変化と電池劣化の関係について議論することを目的とした。

#### 実験

Si合金活物質 (Si/Sn/Ti = 66:5:29 atom %) :CB: PI=80:5:15 (wt%)となる合材電極を作用極、Li金属を対極、電解液に1.0 M LiClO<sub>4</sub> EC/DEC (1:1)を用いたコインセルを作製した。充放電条件は、電位範囲を0.01 - 2.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>とし、活性化処理として電流値0.1Cで充放電サイクルを1回行なった後に電流値0.3Cで50サイクル行ない、その後0.1Cで容量確認を行なった。S-XASは、立命館大学SRセンターのBL-10にて、充放電サイクル前 (Pristine)、初回充放電後 (Initial)、50サイクル後 (Cycled) の放電状態におけるSi *K*吸収端に対して、活物質表層の数十nm程度の表面情報を得られるTotal Electron Yield (TEY)の検出方法で測定した。

**結果、および、考察：** Fig. 1にサイクル試験による容量維持率を示す。50サイクル後は、0.3Cにおける容量維持率は約50%に低下しているが、0.1Cによる充放電の容量維持率は83%まで上昇しており、容量劣化要因として抵抗上昇が示唆される。次に、各試料のSi K吸収端のXANES 領域のスペクトルとEXAFS 振動構造をフーリエ変換して得た動径分布関数をFig. 2 (a)、(b)に示す。XANES スペクトルにおいて、Pristineの電極にはSiおよびSiO<sub>2</sub>由来のピークがそれぞれ1840 eV、1847 eV付近に観測された。これより、充放電前においてもSi合金活物質表面は酸化されていることが考えられる。続いてInitial、Cycledにおいては、SiO<sub>2</sub>由来のピーク強度はさらに強くなっており、SiO<sub>2</sub>の割合が増加している。加えて、Cycledは、1847 eVピークの低エネルギー側がブロードになっており、シリケートの生成を示唆している。次に、動径分布関数において、充放電サイクルによって、Si-O 結合に対応する1 Å付近のピーク強度は上昇し、Si-Si結合に対応する2 Å付近のピーク強度は低下する。このスペクトル変化は、充放電サイクルによってSiからSiO<sub>2</sub>に変化していることを示しており、XANESスペクトル変化と一致する。これらの結果から、Si合金負極は、充放電サイクルにより、数十nmの活物質表層領域においてSi相からSiO<sub>2</sub>相、シリケート相へ変化することが明らかとなった。

ここで、Si合金負極の構造変化と電池劣化の関係性について考察する。SiO<sub>2</sub>において、Liとの反応によりLi、Si、O組成の異なるLiシリケートが生成されることが報告されている[3-5]。よって、充放電中では、活物質表層領域においてLiシリケート相が多くを占めると想定される。このLiシリケートはLi伝導体ではあるが、そのLiイオン伝導度は一般的な電解液と比較して低い[6, 7]。以上より、充放電サイクルによる劣化要因の一つは、活物質表層に生成された低Liイオン伝導度のLiシリケート相成長による抵抗上昇と考えている。今後は、Liシリケート相の詳細な構造を明らかにし、Li伝導との関係性について検討を行なう。

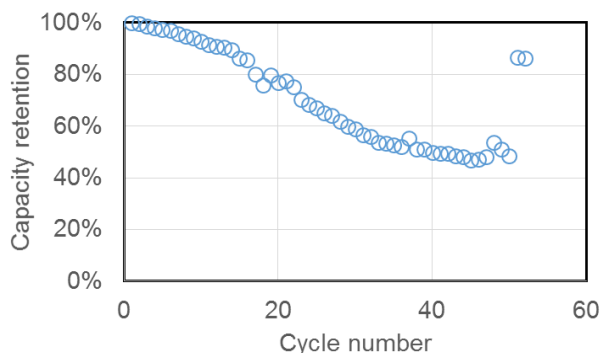


Fig. 1 The retention of discharge capacity of Si alloy anode as a function of cycle number.

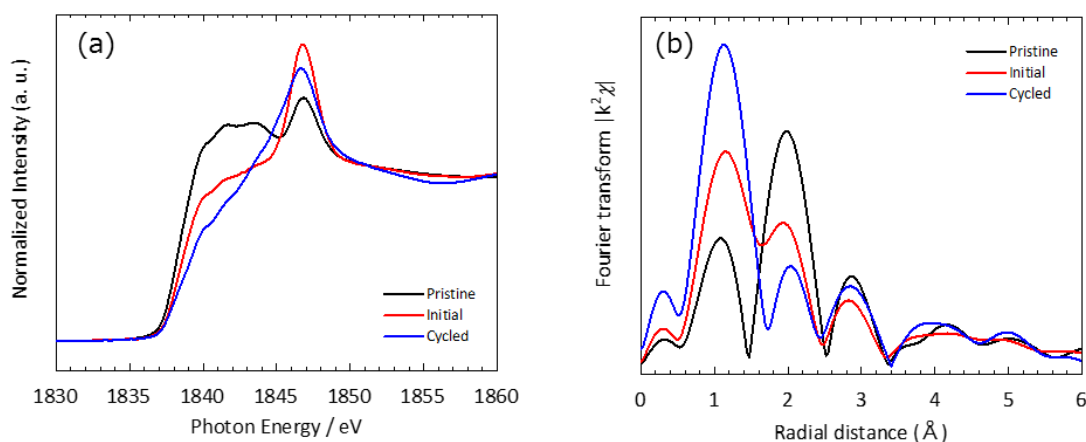


Fig. 2 Si K-edge (a) XANES and (b) FT-EXAFS spectra of Si alloy anodes at pristine, initial and cycled.

**参考文献**

- [1] F. A. Soto, Y. Ma, J. M. Martinez de la Hoz, J. M. Seminario, and P. B. Balbuena, Chem. Mater. 27, 23 (2015) 7990.
- [2] H. Yamamura, K. Nobuhara, S. Nakanishi, H. Iba, S. Okada, J. Ceram. Soc. Jpn. 119 (2011) 855.
- [3] C.C. Nguyen, H. Choi, S.-W. Song, J. Electrochem. Soc. 160 (2013) A906.
- [4] M. Miyachi, H. Yamamoto, H. Kawai, T. Ohta, and M. Shirakata, J. Electrochem. Soc. 152, 10 (2005) A2089.
- [5] T. Kim, S. Park, and S. M. Oh, J. Electrochem. Soc. 154, 12 (2007) A1112.
- [6] S. Furusawa, K. Shimizu, T. Tsurui, J. Phys. Soc. Jpn. 79 Suppl. A (2010) 76.
- [7] X. Lei, J. Wang, and K. Huang, J. Electrochem. Soc., 163, 7 (2016) A1401.

**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、The 19<sup>th</sup> International Meeting on Lithium Batteries で発表予定である。また、論文化も行なう。