

S19020

***Operando* Si K-edge XAFS によるリチウムイオン電池用 graphite/SiO 混合負極の反応機構解析**

***Operando* Si K-edge XAFS studies of the reaction mechanisms of graphite/SiO composite electrode for lithium ion battery**

森 拓弥^a, 和田 理誠^a, 中西 康次^b, 大園 洋史^a, 坪田 隆之^a
Takuya Mori^a, Risei Wada^a, Koji Nakanishi^b, Hiroshi Ozono^a, Takayuki Tsubota^a

^a株式会社コベルコ科研, ^b兵庫県立大学高度産業科学技術研究所

^aKobelco research institute, Inc.

^bLaboratory of Advanced Sciences and Technology for Industry, University of Hyogo

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

Operando Si K-edge XAFS 測定により、graphite/SiO 混合負極中 SiO の反応機構解析を行った。充電曲線の dQ/dV 線図とスペクトル変化の傾向から、dQ/dV ピークに対応する 3 つの電圧プラトー領域の内、充電初期の 1 つ目のプラトー領域で SiO が、後半の 2 つのプラトー領域では graphite がそれぞれ優先的に Li と反応している可能性があることがわかった。

Electrochemical lithiation of SiO in graphite/SiO composite electrode was directly observed by *operando* Si K-edge XAFS. 3 voltage plateau regions in charge curve were confirmed by dQ/dV analysis. SiO was preferentially reacted with lithium at the 1st voltage plateau region. At the 2nd and 3rd plateau regions, graphite was preferentially reacted with lithium.

Keywords: *operando* Si K-edge XAFS, graphite/SiO composite anode, lithium ion battery

背景と研究目的

リチウムイオン二次電池は電気自動車や定置用電源等への応用が進み、その高エネルギー密度化が望まれている。中でも、構成材料である正・負極材料はエネルギー密度の限界を決める要素であるため重要視されている。負極材料においては、現行の graphite 負極の 5~10 倍の容量が見込める Si 系の負極材料が注目されているが、Si 系材料は Li の挿入・脱離に伴う急激な体積変化に起因する容量劣化があるために単体での利用は困難である¹。そこで、graphite 負極との混合による利用が検討されており、中でも graphite/SiO 混合負極は graphite を超える高容量を実現しつつ比較的高いレート利用可能性があることから、次世代の負極材料として注目されている²。混合負極特性向上のための電極設計指針を得るには、その反応機構の理解は重要であるが、電極内の両活物質の反応を評価することが難しく、充放電曲線の解析による予測や³、XRD を用いた graphite の挙動のみの観察は行われているが⁴、微量でも高容量への寄与を果たす SiO の挙動については明らかでない。本研究では、混合電極中の SiO の充放電反応に関する知見を得るべく、*operando* Si K-edge XAFS を用いた反応機構解析を行った。

実験

Operando Si K-edge XAFS には独自にセルを作製し試験に供した⁵。X線透過用窓としてポリイミドフィルムを用い、フィルム上に集電体として Cu をスパッタリングにより成膜した。作用極として活物質(Graphite : SiO = 70 : 30 (wt%)) : 導電助剤(アセチレンブラック) : 結着剤(ポリイミド) = 80 : 10 : 10 (wt%) の組成比で混合した合剤電極をフィルムの Cu スパッタ面に塗工した。対極には Li 箔、電解液には 1M LiPF₆ / EC : DEC = 1 : 1 (vol%) をそれぞれ用いた。Si K-edge XAFS 測定は立命館大学 SR センター BL-10 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 9 min. とした。

結果、および、考察

図 1 に初期充電過程における graphite/SiO 混合負極材料の *operando* Si K-edge XAFS を示した。図中下部にはその一次微分を示した。SiO は Si および SiO₂ からなる化合物であるために⁶、Si に由来する 1838 eV 付近の吸収の立ち上がりと SiO₂ に由来する 1847 eV 付近のピークを特徴とする。充電が進行するにつれ、前者は低エネルギー側へのシフト、後者はピーク幅の増加と低エネルギー側へのシフトが確認される。吸収の立ち上がりについては、一次微分することによりピークとして変化を捉えられるため、図 1 中の点線の特徴を用いることで Si、SiO₂ の各部分での反応を評価した。

充電曲線及びその充電容量変化を電圧変化で微分した dQ/dV 線図と各スペクトルの特徴との比較結果を図 2 に示した。得られた dQ/dV 線図には大きく 3 つのピーク①-③があることが分かる。dQ/dV 線図のピークは充電曲線における変曲点に対応する。1 つ目のピーク①より前の 100 mAh g⁻¹ 程度までにおいては、図 2 中央の Si 由来のピークの低エネルギー側へのシフトが見られないものの、図 2 右の SiO₂ のピークの幅が広がっていく過程が確認され、SiO₂ のみが Li と反応していた。ピーク①においては、Si 由来の微分ピークの急激な低エネルギー側へのシフト、SiO₂ 由来のピークの幅の広がり、低エネルギー側へのシフトが確認され、Si、SiO₂ 両方が Li と反応していることがわかった。なお、SiO₂ のピークについては、低エネルギー側へシフトしていることから、Li-silicate のような化合物が生成していると推定した。後半の 2 つの dQ/dV ピーク②、③では、Si 由来の微分ピークのエネルギーシフト量が少なくなり、SiO₂ 由来のピークについては、ピークシフトはなく強度が緩やかに低下していく傾向が確認された。よって、SiO と Li との反応も生じている一方で、graphite が優先的に Li と反応していると推定した。

以上から、充電曲線中の 3 つの変曲点の内、1 つ目は SiO が優先的に、後半 2 つでは graphite が優先的に反応していることがわかった。後半の 2 つの違いについては、*operando* XRD により graphite の相転移であることを確認しており、dQ/dV 線図の各ピークで生じている活物質の主要な充電反応の同定に成功した。

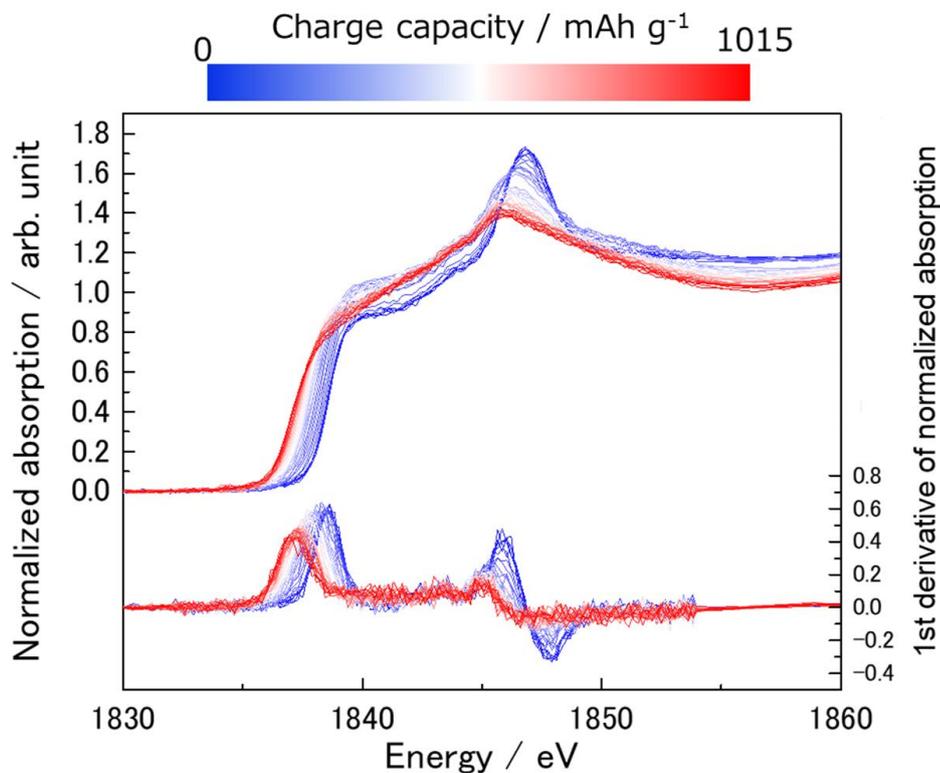


Fig. 1. *operando* Si K-edge XAFS of graphite/SiO electrode at initial charging.

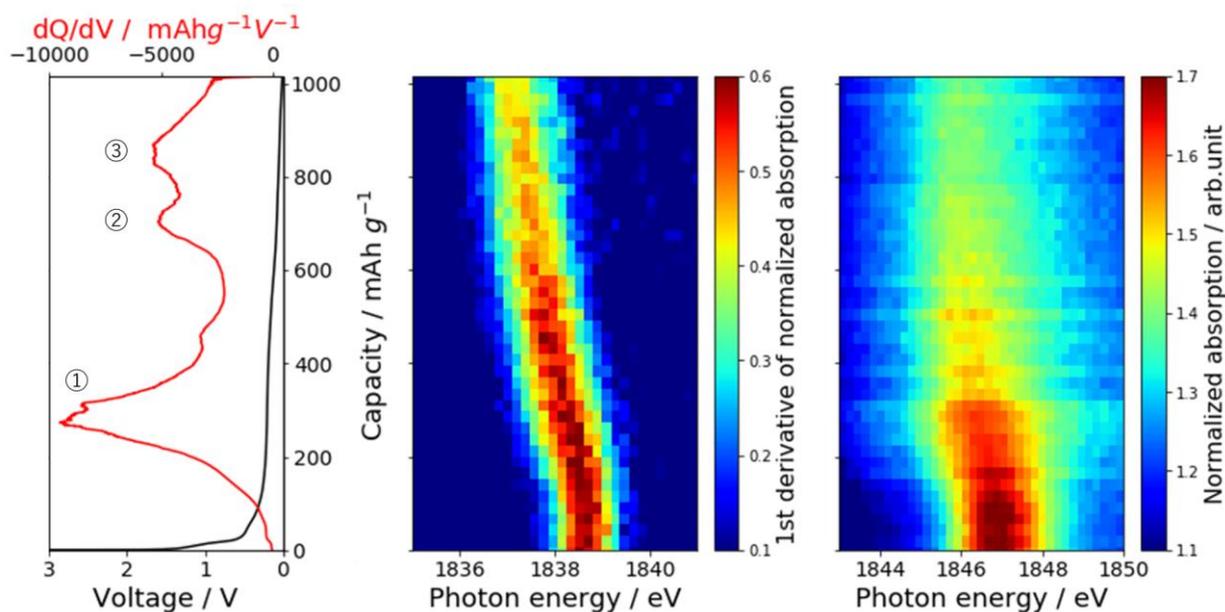


Fig. 2. *Operando* Si K-edge XAFS of graphite/SiO electrode at initial charging (center and right) along with illustration of capacity vs. voltage of the cell (left). Center figure was the 1st derivatives of normalized XANES spectra at 1835 eV \sim 1841 eV, and right figure was the normalized XANES spectra at 1843 eV \sim 1850 eV.

参考文献

1. B. A. Boukamp *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 725–729 (1981).
2. A. Guerfi *et al.*, *J. Power Sources*, **196**, 5667–5673 (2011).
3. S. Yoshida *et al.*, *Electrochemistry*, **85**, 403–408 (2017).
4. J. Park *et al.*, *Electrochim. Acta*, **107**, 467–472 (2013).
5. 森拓弥, 中西康次ら, 立命館大学SRセンター成果報告書, S17015, (2017).
6. A. Hirata *et al.*, *Nat. Commun.* **7**, 11591 (2016).

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 *operando* XRD の結果と合わせて第 60 回電池討論会にて報告した。また、論文投稿の予定である。