

もみ殻から調製した SiO_2/C 負極の XAFS による充放電反応機構の検討Reaction mechanism of SiO_2/C anode prepared from rice husk

喜多條 鮎子^a, 松本 颯太^a, 家路 豊成^b, 折笠 有基^c
Ayuko Kitajou^a, Sota Matsumoto^a, Toyonari Yaji^b, Yuki Orikasa^c

^a 山口大学大学院創成科学研究科, ^b 立命館大学 SR センター, ^c 立命館大学生命科学部
^a Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, ^b The SR Center, Ritsumeikan University, ^c Department of Applied Chemistry, Ritsumeikan University

e-mail: kitajou@yamaguchi-u.ac.jp

もみ殻および、モデル材料として調製したリグニン- SiO_2 複合体を熱処理することで調製した SiO_2/C の充放電サイクル中の Si の価数変化及び、Si 周辺の局所構造変化を明らかにするため、Si K-edge XAS 測定を行った。その結果、籾殻由来 SiO_2/C のスペクトル変化の程度は、モデル材料から調製した SiO_2/C よりも小さいことが明らかになった。

Si K-edge XAS measurements were conducted to elucidate the changes in the valence state of Si and the local structural evolution around Si during charge–discharge cycling of SiO_2/C prepared by heat treatment of rice husks and, as a model material, lignin– SiO_2 composites. The results revealed that the extent of spectral changes in rice-husk-derived SiO_2/C was smaller than that of SiO_2/C prepared from the model material.

Keywords: biomass-based anode material, SiO_2 -carbon composites, Si K-edge XANES

背景と研究目的

次世代リチウムイオン二次電池において、さらなるエネルギー密度の増大が必要とされている。その要求を満たすため、現在用いられているグラファイト負極を超える可逆容量を持つ負極材料開発が必要とされている。その代表例としては、Li イオンと合金化反応をすることで大きな可逆容量を示す Si 負極がある。しかしながら、Li 吸蔵時の体積膨張率は約 400 % と大きく、サイクル安定性が著しく損なわれる。これに対し、Li イオンとのコンバージョン反応と合金化反応の二つの反応が進行する酸化ケイ素負極が注目されている。特に、コンバージョン反応時に生成される非晶質の Li_2SiO_4 や Li_2O は、Si と Li イオンの合金化反応に伴う体積膨張を抑制する効果が報告されており、 SiO (約 150 %) や SiO_2 (約 100 %) の体積膨張率は、Si 負極よりもかなり小さい。そのため、酸化ケイ素負極のサイクル特性は、Si よりも高い。しかしながら、 SiO と SiO_2 は炭素やシリコンよりも電気伝導率が低いため、負極として使用するためには高濃度の導電剤 (例えばカーボンブラック) を使用する必要がある。それゆえ、 SiO または SiO_2 が均一に分散した炭素複合材料を設計することは、全体的な電気化学的性能を向上させるために不可欠であると考えられている。このような負極材料の前駆体として、バイオマスに着目した例も報告され始めている¹⁾。この中で、もみ殻は SiO_2/C の調製に必要なケイ酸塩とセルロース・リグニンなどの有機化合物の複合体であるため、前駆体として有望視されている。しかしながら、その可逆容量は、200 mAh/g ~ 400 mAh/g とグラファイト負極と同程度の容量に留まっている^{2, 3)}。本研究では、もみ殻を用いて調製した SiO_2/C 負極のさらなる特性改善を進めるため、モデル材料による電池特性評価などを進めてきた。その結果を基に、もみ殻を用いた SiO_2/C 負極の調製方法を確立し、その方法を用いて調製したもみ殻由来の SiO_2/C 負極 (SiO_2/C -RH) の SiO_2 と C の重量比は、50 : 50 wt.%であることを TG 分析から明らかにした。また、 SiO_2/C -RH の充放電測定を行った結果、得られた初回りリチウム脱離容量は、約 420 mAh/g となった。しかしながら、 SiO_2 と C の含有量 ($\text{SiO}_2:\text{C}=50:50$ wt.%) が同じになるようにモデル材料から調製した $\text{SiO}_2(50)/\text{C}$ の初回りリチウム脱離容量は、約 500 mAh/g となり、もみ殻から調製した SiO_2/C -RH では十分な可逆容量が得られていないことが示唆された。そのため、もみ殻より得られ

た $\text{SiO}_2/\text{C-RH}$ 中の SiO_2 が充放電に寄与しているのかについて検討を行うため、リチウム挿入後とリチウム脱離後の電極中の Si K-edge XAFS 測定を行い、リチウム挿入脱離時の Si の酸化状態及び、 Si 周辺の局所構造について検討を進め、可逆容量増大に向けた解決策を見出すことを目的とする。

実験

もみ殻由来の $\text{SiO}_2/\text{C-RH}$ は、 80°C で熱水洗浄を行い不要金属などを除去したもみ殻を用いて調製した。その後、揺動ミルを用いて 1 時間粉碎した後、さらに粒子サイズを小さくするため、得られた粉末とアセトンとを 45 mL のジルコニア容器に入れ、直径 3 mm の ZrO_2 ボール (40 g) を加えて、空气中で 500 rpm、6 時間ボールミル粉碎した。粒子サイズを調製した粉末をまず 350°C で 2 時間保持し、その後 $2^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で 1000°C まで加熱し、アルゴン雰囲気中で 5 時間保持した後、急冷し、炭化物を得た。得られた試料の充放電後の電極試料を調製するために、コインセルにて各充放電深度まで電池反応を行った。電極は、活物質 (80 wt%)、アセチレンブラック (AB、10 wt%)、スチレンブタジエンゴムバインダー (SBR、2.5 wt%)、カルボキシメチルセルロースバインダー (CMC、7.5 wt%) を超純水に混合し作製した。2032 型コインセルは、上記で作成した電極と 1 M $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}=1:1$ の非水系電解質とポリプロピレンセパレーター、対極にリチウム金属を用いて作成した。各深度まで充放電反応を行った電極をグローブボックス内で解体・洗浄・乾燥したものを測定サンプルとして用いた。測定は、立命館大学 SR センターの BL-10 において、SDD 検出器を用いた部分蛍光収量 (PFY) モードと、試料ドレイン電流を用いた全電子収量 (TEY) モードで Si K 端 XAFS スペクトルを収集した。

結果及び、考察

図 1 は、図 2 に示す点において (a) PFY モードおよび (b) TEY モードを用いて測定した Si K 端 XANES スペクトルを示す。初期状態では、 1846 eV に明確なピークが観測され、PFY モードと TEY モードの両方において、SOC が 63% になるまでピーク位置は変化しなかった。さらにリチウム化を進めて SOC が 100% になると、ピーク位置は低エネルギー側にシフトした。また、SOC が 100% の時点で約 1840 eV に新たなピークが観測されたが、その強度が比較的低いことから、金属シリコンへの変換反応は限定的であったと考えられる。さらに、脱リチウム化プロセス後も Si K 端 XANES スペクトルのピーク特性と位置は変化しなかった。この結果は、リチウム吸蔵反応時の SiO_2 のコンバージョン反応は本質的に不可逆的であり、脱リチウム化時にリチウム含有酸化物/ケイ酸塩相と金属 Si との再結合は容易には起こらないことを示唆している。さらに、 Si K 端 XANES スペクトルのスペクトル変化の全体的な程度は、以前測定したモデル材料である $\text{SiO}_2(50)/\text{C}$ で観察されたものよりも小さかった。これは、 $\text{SiO}_2/\text{C-RH}$ 複合体中の SiO_2 の電気化学的活性が、モデル材料中の活性よ

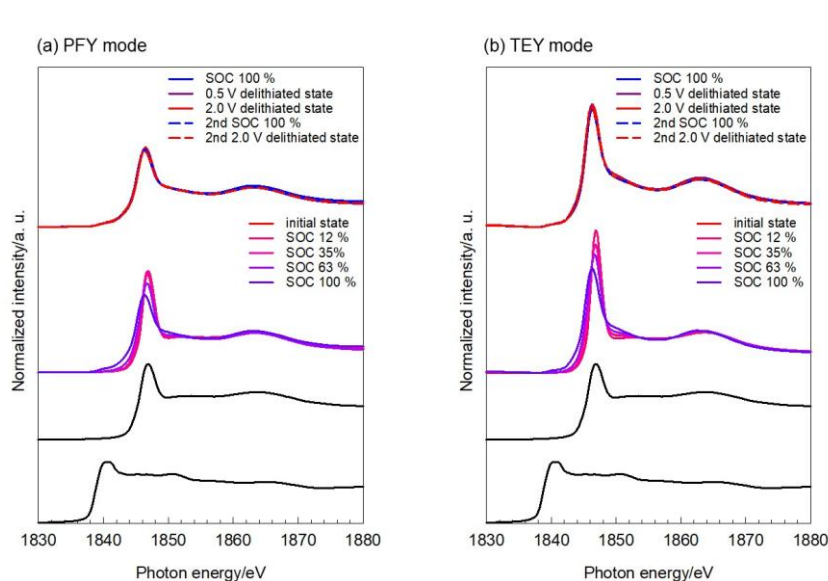


Fig. 1 各充放電深度における電極の XANES スペクトル (a) PFY モード、(b) TEY モード

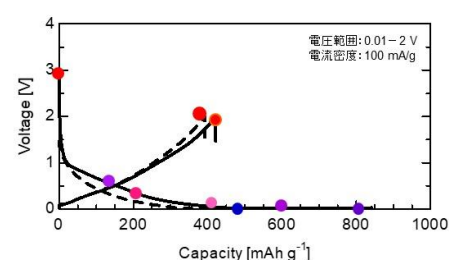


図 2 得られた試料の充放電曲線及び、測定ポイント

りも低くなっていることを示唆している。この電気化学的活性の低下が、可逆容量の減少の原因であると考えられる。

参考文献

- [1] W. Tao, C. Xu, P. Gao, K. Zhang, X. Zhu, D. Wu, and J. Chen, *J. Coll. Interface Sci.*, **669**, 902 (2024).
- [2] Y. Abe, M. Tomimoka, M. Kabir, and S. Kumagai, *Scientific Reports*, **12**, 975 (2022).
- [3] S. Kumagai, Y. Abe, M. Tomioka, and M. Kabir, *Scientific Reports*, **11**(1), 15784 (2021).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

・ Electrochemistry に下記の論文として既にアクセプト済みである。

S. MATSUMOTO, K. OHBAYASHI, T. YAJI, S. KUDO, J. HAYASHI, Y. ORIKASA, and A. KITAJOU, Electrochemical Characteristics of SiO₂/C Prepared from Rice Husk and its Model Materials as Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Electrochemistry*, accepted.