



# リチウムイオン二次電池用負極材 SiO-C の充放電に伴う相変化調査

廣瀬 貴一, 森下 正典, 吉武 秀哉  
山形大学工学部

## 1. 背景と研究目的

高エネルギー密度を有する Li イオン二次電池は小型モバイル機器を中心に発展してきた。近年では、車載用への適用も進むと共に、走行距離をより長くするために、電池の小型化、高容量化技術の開発が期待されている。

高エネルギー密度化に対応する 1 つの候補として、スズ、ケイ素などを用いた高容量負極の検討が行われている。

容量負極材の中でより電池サイクル特性にすぐれた SiO-C 材は、炭素活物質材と混合した負極電極を用いた電池として商品化されているが、その充放電メカニズムは明らかにされていない。

そこで本報では、Si K 端の XAFS (X 線吸収微細構造法; x-ray absorption fine structure) 法によって Si の電子状態を評価して、充放電メカニズムに伴う相変化を詳細に調査した。

## 2. 実験内容

SiO-C, ポリアミック酸を重量比率 87.5/12.5 で混合し負極合剤を得た。続いてダイヘッドコーティング装置で集電体に塗布し乾燥した。乾燥後に Ar 雰囲気下で 680 度熱処理を行った。

続いて、ハーフセルを作製、満充電状態を C100% とし、各充電深度別の電極を得た。得られた電極は GB 内で解体後、DMC で洗浄し、トランスファーベッセルに格納した。

## 3. 結果および考察

Fig.1 に未充放電状態の SiO-C と各充電過程の電極から得られた SiO-C の Si K-edge XANES スペクトルを示す。未充電状態の SiO-C は 1841.5 eV 近辺の Si と 1848.5 eV 近辺の SiO<sub>2</sub> から構成されており、これまでに報告されている結果と一致している[1,2]。C20% は SiO<sub>2</sub> に由来する 1848.5 eV のピークがやや低エネルギー側にシフトし、1846 eV 近辺に肩が発現する。また Si に由来する 1841.5 eV のピークも低エネルギー側にシフトすると共に、強いピークを得る。C50% は 1847.9 eV に強いピークを有しており、SiO<sub>2</sub> と Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> が複合されている状態が示唆される。また 1842 eV 近傍が緩やかなカーブとなった。これは SiO<sub>2</sub> の一部が SiO<sub>x</sub>(0<x<2) に変化し Li を吸蔵する活物質に変化したと推測される。C100% は 1847 eV に Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> のピークを有し、より低エネルギー側でなだらかなカーブを有する結果となった。

以上の結果から、SiO-C を構成する SiO<sub>2</sub> は充電の過程で低価数酸化物となり、Li と反応する事が示唆される。

Fig.2 に放電時の Si K-edge XANES スペクトルを示す。放電初期 D20%~D50% について、1841 eV 付近のショルダーが高エネルギー側に 1eV 程度シフトした。次に 1842~1845 eV 近辺のピークを分離した場合、Si-O 化合物 (特に SiO<sub>x</sub>, 1<X<2) に帰属されるピーク強度が減少した。これは Si<sup>2+</sup> より価数の高い Si-O

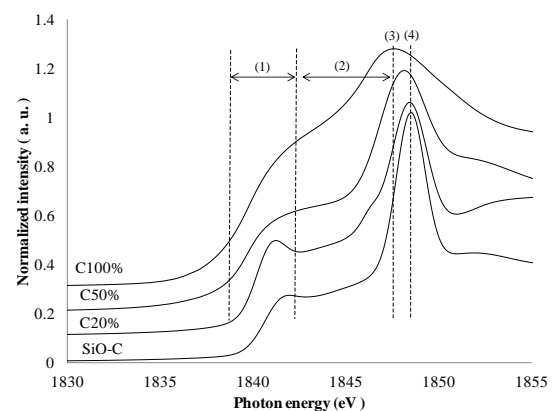


Fig.1 XANES spectra of SiO anodes measured at the each charge state of the 1st cycling. (1) Si-Si bond, (2) Si-O bond (SiO<sub>x</sub> 0<x<2), (3) Si-O bond (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>), (4) Si-O bond (SiO<sub>2</sub>)

化合物 (特に SiO<sub>x</sub>, 1<X<2) に帰属されるピーク強度が減少した。これは Si<sup>2+</sup> より価数の高い Si-O

化合物が Li 放出の主体となる事を示唆する。また放電初期では 1847 eV の  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  ピークがほぼシフトしない。D70%で、1842 eV 近傍のピークが大きく減少し、1844 eV に緩やかな肩と 1841 eV のピークが発現する。放電中期は  $\text{Si}^{2+}$  よりも価数の高い Si-O 結合を有し、より低価数の Si-O 化合物が主体となり Li を放出、一部  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  も Li 放出し高エネルギー側にシフトした事が示唆される。D82.6%は  $\text{Si}^{4+}$  が  $\text{SiO}_2$  と  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  のほぼ中間に位置し、1841.5 eV , 1843.5 eV に小さいピークを有する。

結晶質 Si は一度 Li と合金反応を経ると非晶質化する [3,4]。しかしながら  $\text{Si}^{0+}$  は結晶質 Si に近いエネルギー状態をとっており、これは粒子内の Si 原子のドメインが大きく成長したためであると推測される。一部  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  が分解し、高エネルギー側にシフトしたが、 $\text{SiO}_2$  へ完全に戻らない事から、 $\text{Si}^{4+}$  は混合状態で存在していると推測される。これまで  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  は不可逆成分として SiO-C の低い初期効率となる主原因と考えられてきた [1,5]。しかしながら本結果では一部可逆に動く事が示唆された。

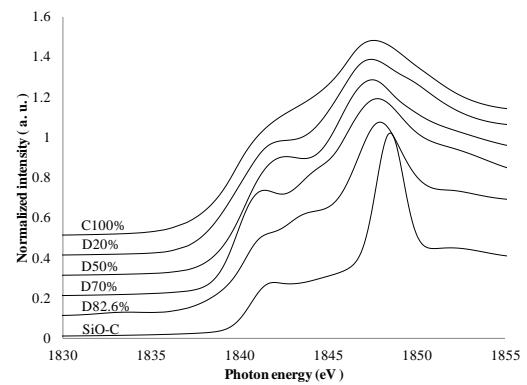


Fig.2 XANES spectra of crystalline SiO anode material measured at the each discharge state of the 1st cycling.

#### 4. 参考文献

- [1] Masayuki Yamada et al., *J. Electrochem. Soc.*, 159(10), (2012), A1630-A1635.
- [2] A. Barranco et al., *J. APPLIED PHYSICS* 97, 113714 (2005).
- [3] J.R. Dahn et al., 216th ECS Meeting, Abstract #415
- [4] Baris Key et al., 216th ECS Meeting, Abstract #651
- [5] Taeahn Kim et al., *J. Electrochem. Soc.*, 154(12), (2007), A1112-A1117.