

# 高エネルギー密度リチウムイオン電池用 SiO 高容量負極の劣化メカニズム

## Deterioration Mechanism of SiO Negative Electrode for Lithium-ion Batteries with High Energy Density

河本 真理子\* 安富 実希\* 尾崎 哲也\*  
人見 周二\* 稲益 徳雄\* 吉田 浩明\*

Mariko Kohmoto Miki Yasutomi Tetsuya Ozaki  
Shuji Hitomi Tokuo Inamasu Hiroaki Yoshida

### Abstract

Deterioration mechanism of SiO negative electrode was investigated in terms of charge–discharge cycleability of a test cell consisting of SiO/Graphite and Li(Ni,Co,Mn)O<sub>2</sub> as negative and positive electrodes, respectively. Discharge capacity of the test cell steadily decreased in a charge–discharge cycle test. A half cell with the negative electrode, however, showed that its discharge capacity slightly increased during initial 50 cycles, and then decreased. In order to investigate morphological change of the SiO particle by the test, cross–section image of the particle was observed by FE–SEM, and formation of fine cracks were observed. These cracks found to increase from surface to internal with growth by repetitious charge–discharge cycles. Furthermore, crystallization of amorphous–Li<sub>x</sub>Si to Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> after 50 cycles was confirmed by XRD measurement. These phenomena suggest increase of reaction site by formation of fine cracks with crystallization during the initial 50 cycles, and electrical isolation by growth of cracks during the following cycles. Therefore, the capacity fading of the test cell during the initial 50 cycles seems to be not due to inactivation of the negative electrode, but irreversible capacity caused by repetitive formation and destruction of SEI layer on SiO particles with increase of reaction site given by the crack formation.

*Key words:* SiO; Lithium–ion battery; Deterioration mechanism

### 1 諸言

近年、車載用電池への需要が高まる中、高エネルギー密度のリチウムイオン電池の開発が加速されている。これまで、正極材料としては種々の高容量材料が

開発され、実用化されてきたが、負極材料としては依然としてグラファイトをはじめとした炭素材料が用いられているのが現状である。しかしながら、近年の正極の高容量化にともなって負極においても高容量化をはかることが重要視されている。高容量の負極活物質としては、Si や Sn のような合金系材料への期待が高まっており、Si 系材料を含む負極を用いた電池も製品

\* 研究開発センター 第二開発部

化されている。しかしながら、このような合金系材料は、充放電における体積変化が大きいために充放電サイクルによる容量低下が大きいという問題を抱えており、この問題を解決する可能性のある材料として、微細なナノサイズの Si クラスタが  $\text{SiO}_x$  マトリックス中に分散した SiO 材料が開発されている<sup>1</sup>。この材料はグラファイトより高容量であり、かつ Si 単体と比較して良好な充放電サイクル特性を示すという特長をもつ。そこで、この材料を負極に用いた高エネルギー密度の電池を試作し、充放電サイクル試験を実施した結果、SiO を用いた場合には、グラファイトを用いた場合と比較して、容量低下が早いことがわかった。本研究では、この容量低下のメカニズムを負極の SiO の変化に着目して調査した。

## 2 実験

### 2.1 充放電サイクル特性の評価

SiO とグラファイトを 4 : 6 で混合した活物質 (SiO/Graphite) を負極に、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$  を正極に、電解液はエチレンカーボネート (EC) およびエチルメチルカーボネート (EMC) を体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、フルオロエチルカーボネート (FEC) を 2 mass% 添加し、 $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させたものを用いた小型角形電池を製作した。なお、比較として、グラファイトを負極に用いた比較電池も合わせて製作した。これらの電池を用いて、25 °C において初期容量確認試験ののちに充放電サイクル試験をおこない、50 および 150 サイクル後に容量確認試験を実施した。それぞれの試験条件をつぎに示す。

#### 2.1.1 25 °C 充放電サイクル

25 °C の環境温度において、 $1.0 \text{ CmA}$  の電流で 4.2 V まで到達後、合計 3 h となるように定電圧で充電したのちに、 $1.0 \text{ CmA}$  の電流で 2.0 V まで放電する操作を繰り返し実施した。なお、グラファイトを負極に用いた比較電池では、2.75 V までの放電とした。

#### 2.1.2 容量確認試験

25 °C の環境温度において、 $0.2 \text{ CmA}$  の電流で 4.2 V まで到達後、合計 8 h となるように充電したのちに、 $0.2 \text{ CmA}$  の電流で 2.0 V まで放電した。なお、グラファイトを負極に用いた比較電池では、2.75 V までの放電とした。

### 2.2 充放電サイクル試験における SiO/Graphite 負極の劣化評価

#### 2.2.1 単極の電気化学的特性評価

2.1 節で実施したサイクル試験において、初期、50 および 150 サイクル後の容量確認試験後、 $0.2 \text{ CmA}$  で 2.0 V まで放電したのちにそれぞれの電池を解体して、正負極板を取り出した。その極板の一部を切り出して製作した単極の電気化学的特性を、対極および参照極に金属リチウムを用いた 3 電極式ビーカーセルによって調べた。正極は、電解液としてエチレンカーボネート (EC) およびエチルメチルカーボネート (EMC) を体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、 $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{LiPF}_6$  を溶解させたものを用い、 $0.2 \text{ CmA}$  の電流で 4.3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  まで到達後、合計 8 h となるように 4.3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の定電圧で充電したのちに、 $0.2 \text{ CmA}$  の電流で 2.0 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  まで放電した。負極は、電解液としてエチレンカーボネート (EC) およびジエチルカーボネート (DEC) を体積比 5 : 5 で混合した溶媒に、 $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  の  $\text{LiClO}_4$  を溶解させたものを用い、 $0.2 \text{ CmA}$  の電流で 0.02 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  まで到達後、合計 8 h となるように 0.02 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の定電圧で充電したのちに、 $0.2 \text{ CmA}$  の電流で 1.5 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  まで放電した。

#### 2.2.2 SiO/Graphite 負極の物性評価

サイクル試験後の SiO/Graphite 負極の状態を、BET 比表面積測定、細孔径分布測定、FE-SEM 観察、および STEM-EELS 観察を用いて調べた。

#### 2.2.3 SiO/Graphite 負極の充電状態の評価

2.2.1 項と同様の 3 電極式ビーカーセルを用いて、 $0.2 \text{ CmA}$  の電流で 4.3 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  まで到達後、合計 8 h となるように 0.02 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  の定電圧で充電した状態の極板を洗浄したのちに合剤のみを回収した。この粉末を用いて非大気暴露の雰囲気下で、XRD 測定および STEM-EELS 観察を実施した。

## 3 結果および考察

### 3.1 SiO/Graphite を負極に用いた電池の容量変化

SiO/Graphite を負極に、 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$  を正極に用いた電池の 25 °C での充放電サイクル試験における容量変化を、グラファイトを負極に用いた場合と比較して Fig. 1 に示す。図から、負極に SiO/Graphite を用いた場合には、グラファイトを用いた場合と比較して、初期では高容量を示すが、充放電サイクルにともなう容量低下速度は早いことがわかる。負極にグラフ

アイトを用いた場合には容量の低下はほとんどみられないのに対して、SiO/Graphiteを用いた場合の容量は、50サイクルまで急激に低下するが、その後、その低下の傾きは緩やかに変化することがわかる。このことは、SiO/Graphiteの場合には多数の劣化モードが存在することを示す。つづいて、これらのセルの初期、

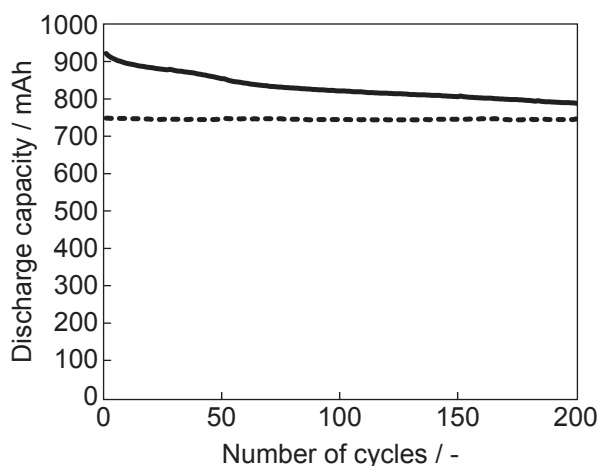


Fig. 1 Change in discharge capacity of test cells consisted of (—) SiO/Graphite and (---) graphite negative electrode and Li(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub> positive electrode at 25 °C.

Charge: At constant current of 1 CmA to 4.2 V followed by retention at the constant voltage of 4.2 V, for 8 h over the entire period.

Discharge: 1 CmA to 2.75 V or 2.0 V.

50 および 150 サイクル後の 0.2 CmA 充放電における放電カーブを比較して Fig. 2 に示す。図から、グラフアイトを負極に用いたセルでは放電容量の低下はほとんどみられないのに対して、SiO/Graphite 負極を用いたセルでは、サイクルの経過にともなって放電容量が大きく低下し、それは放電末期に顕著にあらわれることがわかる。いずれのセルも正極材料は同一であることから、この低下は負極の劣化に起因するものであることを示唆する。その低下理由は、SiO 材料の大きな体積変化にともなう被膜成長によるものと、SiO 材料自体の劣化によるものの2つが考えられる。そこで、これらの劣化挙動を明らかにするために、初期容量確認後、50 および 150 サイクル後の電池を解体し、取り出した負極について詳細に調べた。

### 3.2 SiO/Graphite 負極の外観変化

充放電サイクルの経過にともなう SiO/Graphite 負極の外観の変化を調べた。BET 比表面積の変化を Fig. 3 に示す。図から、BET 比表面積は 50 サイクル経過時までは初期と同程度であるが、その後増大することがわかる。この変化をさらに詳細に調べるために、細孔径分布を測定した結果、サイクル試験前の電極と比較して初期容量確認試験後には全領域の細孔が増加していること、さらに 50 サイクル後には 2 nm 前後の細孔が増加する一方で、3 nm 以上の細孔が若干減少すること、150 サイクル後には 2 nm 前後の細孔は変化しないものの、3 nm 以上の範囲の細孔が増加する

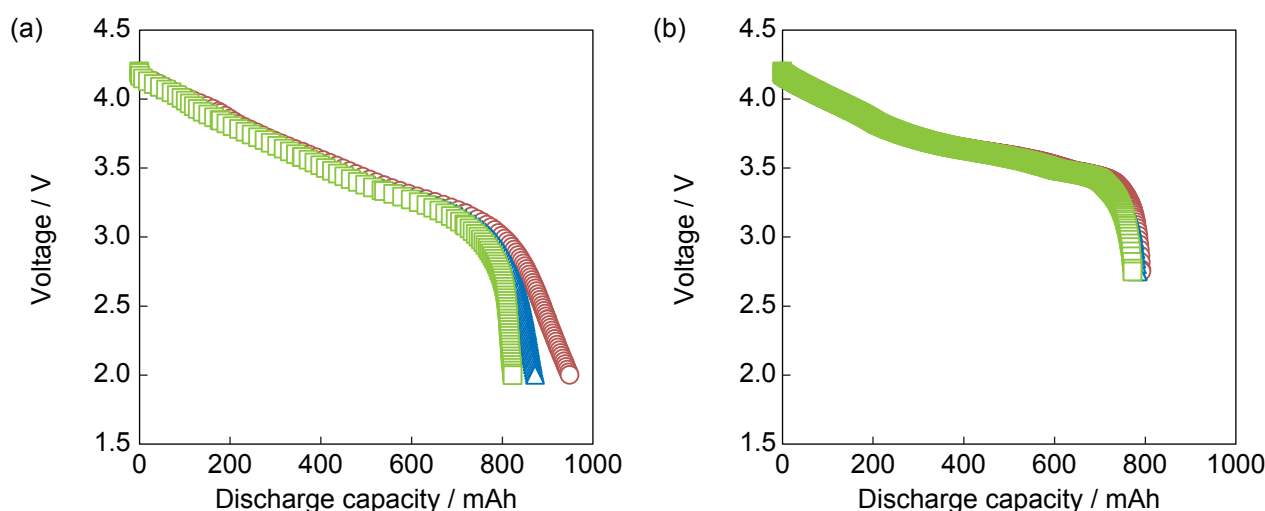


Fig. 2 Change in discharge curves of initial (○), after 50 (△) and 150 (□) cycles during charge–discharge cycles of test cells consisted with SiO/Graphite (a) or graphite (b) negative electrode and Li(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub> positive electrode.

Charge: At constant current of 1 CmA to 4.2 V followed by retention at the constant voltage of 4.2 V, for 8 h over the entire period.

Discharge: 0.2 CmA to (a) 2.75 V or (b) 2.0 V.

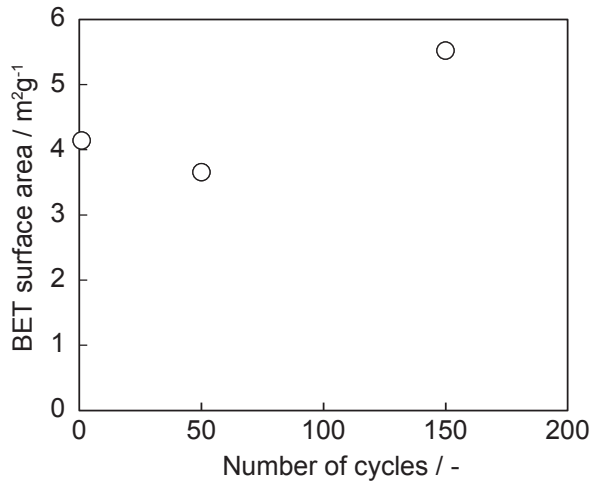


Fig. 3 Change in BET surface area of negative electrode of test cells consisted with SiO/Graphite mixture negative and Li(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub> positive electrode.

ことを確認した。このことは、初期容量確認試験の充放電による体積変化と、それにとまなう被膜形成によって全領域の細孔が増加したのち、50 サイクルでは体積変化の反復により活物質表面に比表面積の増大に関与しない程度の微細な細孔が生じ、150 サイクル後には、その細孔が継続的な体積変化によって活物質表面の‘割れ’の形成に発展した結果、全領域の細孔が増加したものと推察される。これらの粒子の状態を確認するために、サイクル試験後の粒子の断面をFE-SEM 観察によって調べた。比較としての充放電試験前の電極、50 および 150 サイクル後の放電状態の負極の断面写真を Fig. 4 に示す。充放電試験前および 50、150 サイクル試験後のいずれにおいても、5 μm 程度の SiO 粒子の断面を確認できる。この粒子は、充放電試験前では、その内部まで密に詰まっているが、50 サイクル後には粒子の表面から 500 nm 程度の範囲において、nm オーダーの微細な‘割れ’を生じ、さらに 150 サイクル後には粒子の表面から 1 μm 程度の範囲にまで深くその‘割れ’を生じると同時に、より大きい‘割れ’を生じていることが観察される。一方で、粒子の表面近傍に着目すると、被膜とみられる堆積物のサイクル数にとまなう増加と、粒子間の隙間の広がり等を観察した。

以上の結果は、初期 50 サイクルまでに SiO 粒子表面に微細な細孔が形成し、その後、表面から内部にかけて細孔が増加する過程でより大きな‘割れ’が生じることによって、粒子の比表面積が増大すること、その増大によって被膜の形成と合剤中の粒子間の隙間形

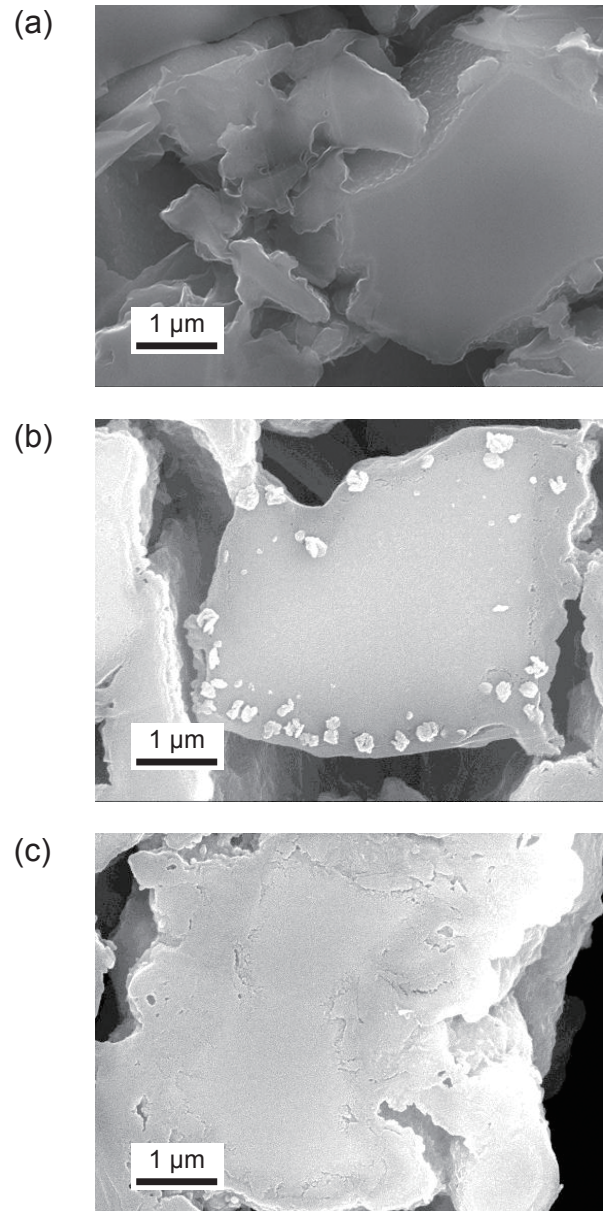


Fig. 4 Cross-section FE-SEM images of SiO/Graphite negative electrodes sampled from test cells consisted of the negative and Li(Ni,Co,Mn)O<sub>2</sub> positive electrodes (a) before test, (b) after 50 and (c) 150 cycles.

成とが進行する結果、粒子内部および粒子間の電子伝導性が低下することを示唆するものである。

### 3.3 SiO/Graphite 負極の電気化学的特性

つづいて、負極の電気化学特性の変化を確認するために、取り出した負極を 3 電極式のビーカーセルを用いて単極試験した際の充放電カーブを Fig. 5 に示す。図から、サイクル数にとまなう 0.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 付近のプラトー領域が広がり、かつ放電末期の電位の立ち上がりが顕著にあらわれる一方で、その放電容量は、50 サイクル経過することによってむしろ増大し、



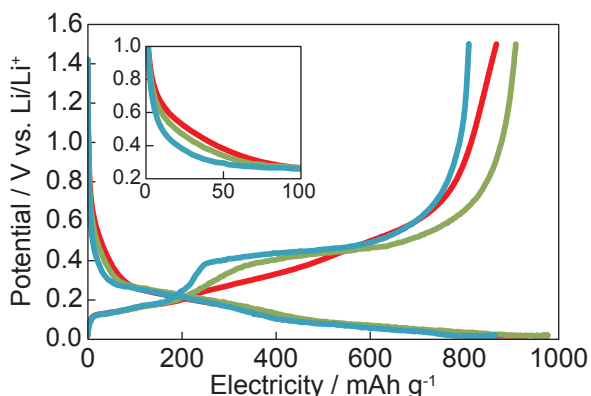


Fig. 5 Charge-discharge profiles of negative electrode obtained from test cells consisted of SiO/Graphite negative and Li(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub> positive electrode during charge-discharge cycling test of (—) initial, (—) after 50 and (—) 150 cycles tests. The inset focuses on the plot up to 100 mAh g<sup>-1</sup> of charge profiles.

Electrolyte: LiClO<sub>4</sub>/ (EC:DEC=1:1)

Charge: At constant current of 1 CmA to 0.02 V vs. Li/Li<sup>+</sup> followed by retention at the constant voltage of 0.02 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, for 8 h over the entire period.

Discharge: 0.2 CmA to 2.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>.

その後 150 サイクルまで経過すると減少する挙動を示すことがわかる。SiO/Graphite 負極では SiO よりもグラファイトからの Li 脱離反応の方が先に生じること<sup>2</sup>、および 50 サイクル以降の放電カーブにおいてプラトーが出現し始める容量は、SiO/Graphite の混合比 4/6 から計算されるグラファイトの理論容量とほぼ一致し、150 サイクル時においても、それ以上の容量領域のカーブのみが変化していることから、充放電サイクルの経過とともに SiO のみが増加したものであると言える。さらに、充電カーブに注目すると、150 サイクル後には、100 mAh g<sup>-1</sup> 以下の容量領域の分極が増大していることがわかる。この領域は、SiO への挿入反応によるものであることから、SiO の変化により、その反応に対する抵抗が増大していることを示す。以上の結果を、3.2 節で述べた負極の外観変化と合わせて考察すると、50 サイクル時点では SiO 粒子内部の微細な ‘割れ’ にもなって Si の反応サイトが増加する活性化反応が生じることによって放電容量が増加し、その後 150 サイクルまでの間に SiO 粒子のさらなる膨張収縮にもなる SiO 粒子と集電体箔、または粒子間での結着力の低下、さらに被膜量の増大による Li 拡散性低下など SiO 粒子外部の変化によって放電容量が低下するものと考えられる。

一方、正極の単極試験をおこなったが、その容量変

化はサイクルにともなって直線的に低下するものの、電池の容量低下と比較して変化量は小さいものであった。前述したように、初期 50 サイクルでは負極の容量劣化は生じていないことから、3.1 節で示した 50 サイクルまでに生じる電池の容量低下は、正負極両極の低下量と比較して大きいことから、正極および負極活物質の容量低下によるものではないと言える。この劣化要因についての詳細は明らかではないが、上述の Si の活性化をともなう微細な ‘割れ’ の発生によって反応サイトが増加することにより、被膜の形成と崩壊とが繰り返し起こり、安定な被膜を形成するまでに消費される不可逆な電気量が生じることによるものと推察される。

### 3.4 SiO 粒子内部の変化

3.3 節で、充放電サイクル数にともなって、SiO/Graphite 負極の容量および放電カーブの形状が著しく変化することを示した。そこで、この変化をともなう SiO 粒子内部の変化について調べた。前述の Fig. 5 に示した放電カーブにみられる 0.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup> 付近のプラトーは、結晶性の高い Si 粒子を充放電した際の放電カーブの特徴と類似している。結晶性の Si 粒子は、充電時の Li 挿入によって、一部がアモルファスの Li<sub>x</sub>Si (a-Li<sub>x</sub>Si) に変化したのち、さらに Li が挿入されることによって、その一部は結晶性の Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> にまで変化することが知られている<sup>3,4</sup>。先に示した 0.4 V vs. Li/Li<sup>+</sup> のプラトーは、その Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> 結晶に起因するものであり、この結晶は 0.05 V vs. Li/Li<sup>+</sup> より卑な電位まで充電した場合にのみ出現することが知られている<sup>3</sup>。そこで、充電状態の XRD 測定により、電池サイクル試験の繰り返しにもなる SiO 中の Si 相の変化を調べた。サイクル試験前の初期容量確認試験後および 50 サイクル試験後に電池を解体して取り出した負極板を 0.02 V vs. Li/Li<sup>+</sup> まで充電したのちに、集電体から剥離した粉末の XRD パターンを Fig. 6 に示す。図から、初期容量確認後と 50 サイクル試験後の充電状態での回折ピークを比較すると、いずれもグラファイトの LiC<sub>6</sub> に起因する 49° 付近の回折ピークは明確にみられるが、50 サイクル試験後のものにも、39.5 および 43° 付近の Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> に帰属できる二本の回折ピークが確認できる<sup>5</sup>。これは、初期には、0.02 V vs. Li/Li<sup>+</sup> の充電状態においては結晶性が低いためにみられなかった Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> 相が、充放電を繰り返すことによって結晶性が向上した結果、出現したことによるものと考えられる。なお、41 および 42° 付近にも未知の結晶性の回折ピークが確認されたが、これらも充

放電サイクル後に出現したことから、充放電にともなう結晶化によるものと推察される。なお、不可逆成分となる  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  の回折ピークは確認されなかった。つづいて、充放電サイクルの経過にともなう Si 合金粒子の状態を調べるために、充電状態における STEM-EELS 測定をおこなった。初期容量確認後および 50 サイクル試験後に電池を解体して得られた負極を 0.02 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  まで充電した状態の  $\text{SiO}$  粒子の明視野 STEM 像を Fig. 7 に示す。図から、いずれの充電状態の粒子からも結晶性の粒子は確認されない。このこ

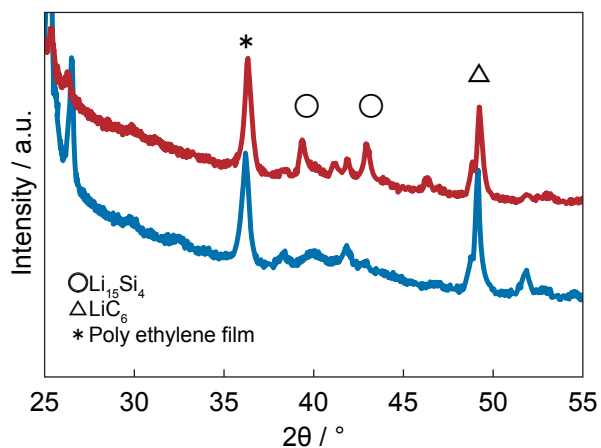
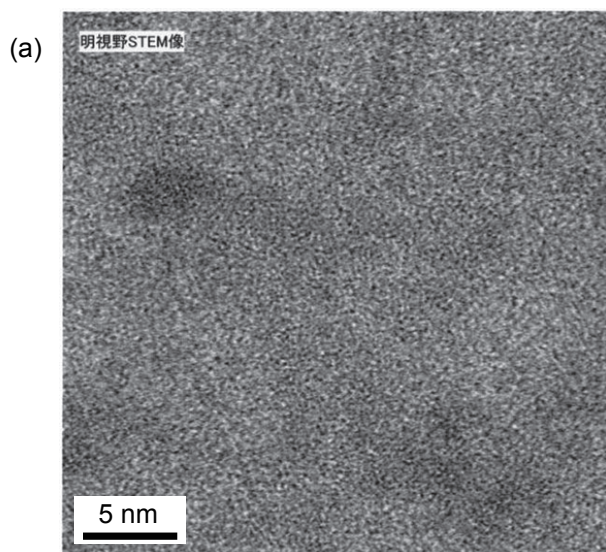


Fig. 6 XRD patterns of  $\text{SiO}/\text{Graphite}$  negative electrode charged at 0.02 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  state obtained from test cell consisted of the negative electrode and  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$  positive electrode of (–) initial and (–) after 50 cycles.



とは、上述した XRD パターンで確認された結晶性の粒子は、局所的に存在することを示唆する。つづいて、Fig. 7 で示した試料の、高倍率による暗視野像と、その一部の領域について EELS 分析により得られた  $\text{Si}_L$  および  $\text{Li}_K$  のマッピングの結果を Fig. 8 に示す。なお、ここで、 $\text{Si}_L$  のマップは、Si および  $\text{SiO}_2$  の標準試料の結果を用いて Si 成分と  $\text{SiO}_2$  成分を分離し、Si 成分 (Si-like) として得られた領域を示すものである。まず、Fig. 8 (a) および (d) の暗視野 STEM 像から、初期容量確認後および 50 サイクル後のいずれの  $\text{SiO}$  においても、網目状のコントラストが確認され、この網目部分は Fig. 8 (b) および (e) のマッピングから、Si-like 成分と一致していることと、Fig. 8 (c) および (f) の  $\text{Li}_K$  のマッピングから、Si と Li の存在箇所もほぼ一致していることがわかる。充放電試験前の  $\text{SiO}$  粒子では、Si の微粒子が分散して存在していることを確認していることから、充電時に  $\text{SiO}$  粒子中の微細な Si 粒子に Li が挿入することによる体積膨張によって、 $\text{a-Li}_x\text{Si}$  が連結した結果、 $\text{a-Li}_x\text{Si}$  の網目構造を形成したものである。さらに、初期容量確認後と 50 サイクル後の Li 分布を比較すると、50 サイクル後には、Si と Li との分布が、より正確に一致していることがわかる。これは、 $\text{a-Li}_x\text{Si}$  の形成領域が、増大していることを示すことから、50 サイクル後の放電容量の増大は、初期に形成された  $\text{a-Li}_x\text{Si}$  の網目構造によって  $\text{SiO}$  粒子内部にイオンおよび電子伝導パスが確保された結果、Si の活性化が進行したことによるものであると推

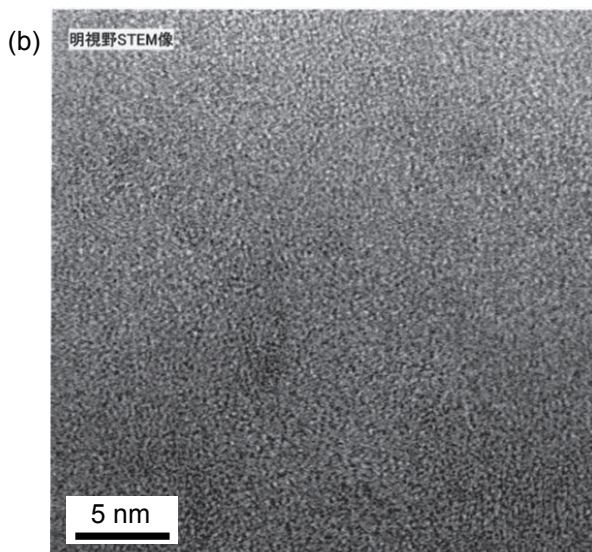


Fig. 7 Cross section STEM images of  $\text{SiO}$  particle charged at 0.02 V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  state obtained from test cell consisted of  $\text{SiO}/\text{Graphite}$  negative and  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$  positive electrode of (a) initial and (b) after 50 cycles.



察される。ここで、50 サイクル後、電池の放電状態での負極中 SiO 粒子に着目して、Fig. 8 と同様の EELS 分析をおこなった。暗視野 STEM 像と、その一部の領域について EELS 分析により得られた Si\_L およ

び Li\_K のマッピングの結果を Fig. 9 に示す。図から、電池の放電状態であっても、Si の網目構造を維持していることと、Li の量としては充電状態と比較して少ないものの、その Si 部分に Li が存在していることと、

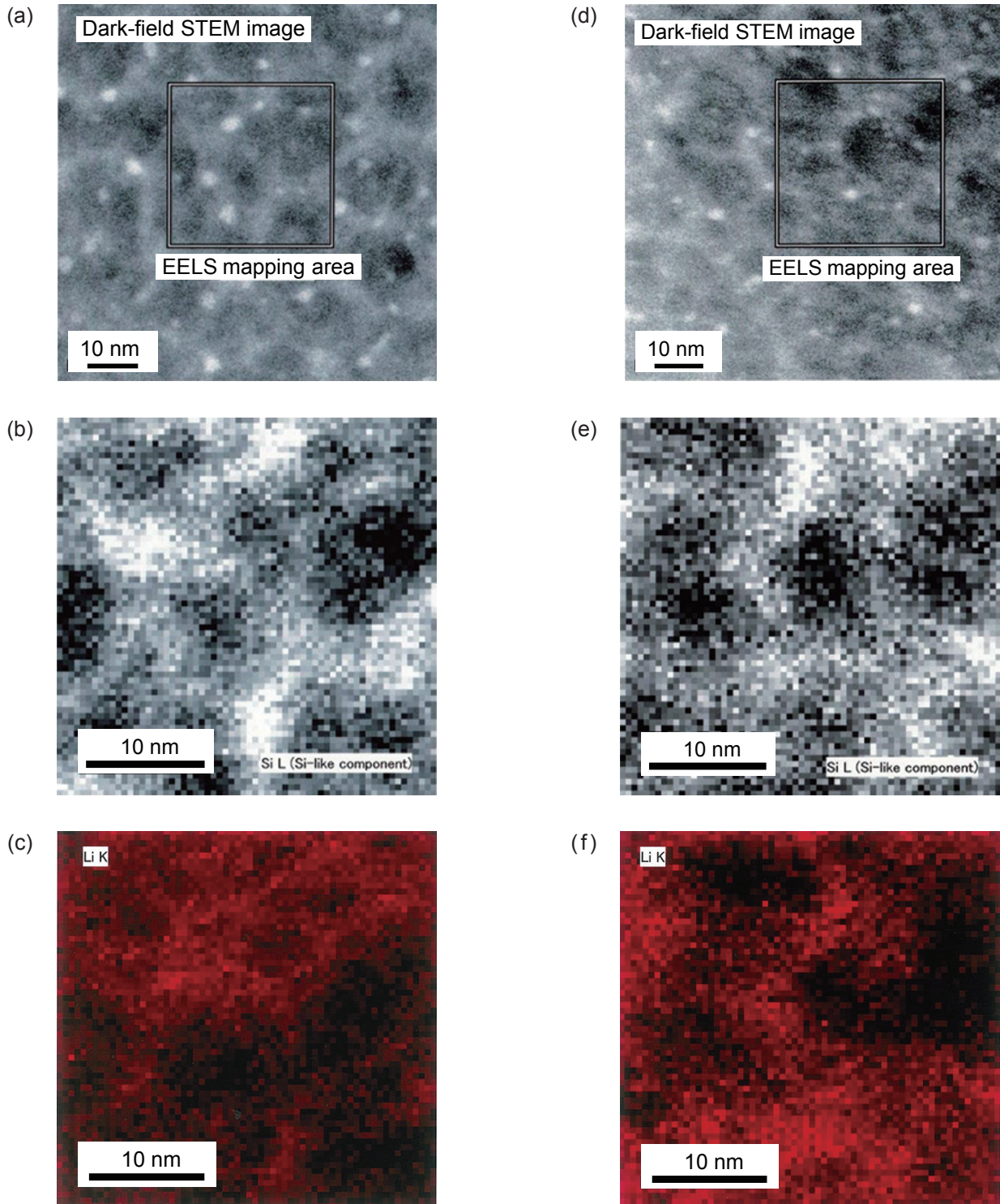


Fig. 8 (a),(d) Dark-field STEM images and EELS maps of SiO particle cross section of (b),(e)Si\_L and (c),(f)Li\_K. The particle is charged at 0.02 V vs. Li/Li<sup>+</sup> state obtained from test cell consisted of SiO/Graphite negative electrode and Li(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub> positive electrodes of (a),(b),(c) initial and (d),(e),(f) after 50 cycles.

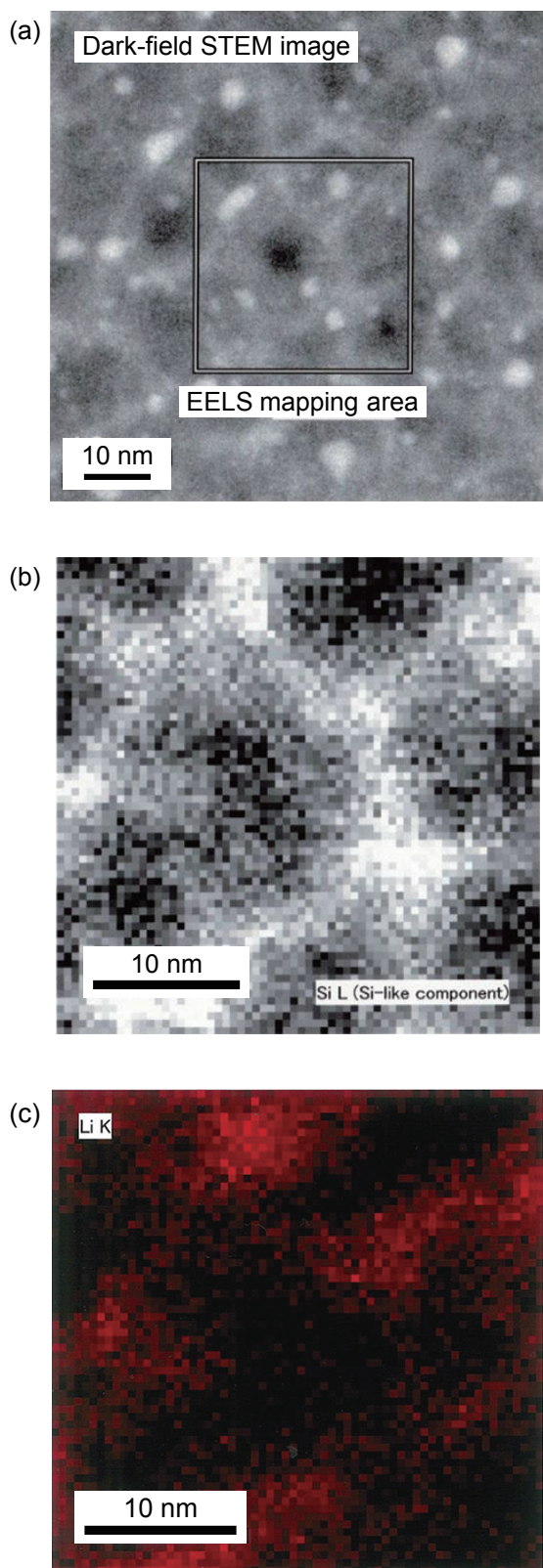


Fig. 9 (a) Dark-field STEM image and EELS maps of SiO particle cross section of (b) Si\_L and (c) Li\_K. The particle is removed from test cell consisted with SiO/Graphite negative electrode and Li(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub> positive electrodes after 50 cycles.

その一方で、網目構造以外の領域には、ほとんどLiが存在していないことがわかる。このことは、充放電サイクル試験における電池の負極では、網目状のSi相にLiが残った状態で充放電を繰り返していることに加えて、初回充電時にSiO<sub>2</sub>部分とLiとが反応して生成する不可逆成分のLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>が、十分に形成されていないことを意味し、Fig. 6のXRDパターンからLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>が検出されなかった結果と一致する。

以上の結果から、充放電サイクルの経過にともなうSiOの変化は、つぎのように進むものと推察される。

1st step: SiO粒子中の微細なSi粒子にLiが挿入することによる体積膨張によって、a-Li<sub>x</sub>Siが連結する結果、その網目構造が形成される。この網目構造の形成によってSiO粒子内のイオンおよび電子伝導パスが形成される。

2nd step: 充放電反応は固-液界面から優先的に生じますが、反応の繰り返しによって、より内部にまで反応が進行し、容量が増大する。

3rd step: 1st stepで形成された網目構造を維持した状態で、充電状態で形成するa-Li<sub>x</sub>SiからLi<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>への結晶化が進行する。

4th step: Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>とa-Li<sub>x</sub>Siの二相反応の界面でひずみが生じることにより微細な‘割れ’が生じる。

5th step: 微細な‘割れ’が大きな亀裂へと発展し、SiO粒子の比表面積の増大を招くとともに、合剤中での粒子の孤立化が生じる。

このようなSiO粒子の変化にともなって、固-液界面での被膜の形成および崩壊の反応が加速的に進行することによって不可逆な電気量を生じ、SiOを負極に用いた電池の容量低下が生じているものと考えられる。すなわち、SiO/Graphite負極における容量低下の直接的な要因は‘割れ’の発生にともなう表面積の増大によって被膜形成が加速的に進行することによるものと言えるが、その‘割れ’発生の原因はSiO中のSiが充放電を繰り返すことによって、結晶化することによるものと結論付けられる。

#### 4 結言

SiOを負極に用いた電池の充放電サイクル試験における劣化要因を明らかにするために、負極にSiO/Graphite、正極にLi(Ni, Co, Mn)O<sub>2</sub>を用いた充放電サイクル数の異なる電池を解体し、取り出した負極について詳細に調べた結果、電池容量は50サイクルまでは急激に減少し、その後穏やかに低下するのに対して、



負極の容量は50サイクル後には微増し、150サイクル後には低下することがわかった。この負極の変化をSiOに着目して調べた結果の概要はつぎのとおりである。

- (1) 充放電サイクル初期における電池容量の低下は、負極容量の低下ではなく、負極の体積変化にともなって、被膜が崩壊しながら形成される不可逆な電気量によるものと考えられる。
- (2) SiO粒子中のSiは、初期の充放電によって $a\text{-Li}_x\text{Si}$ の網目構造を形成する。その構造は、充放電を繰り返すことによっても維持されるが、その充電状態に形成される $a\text{-Li}_x\text{Si}$ は、充放電の繰り返しによって結晶化し、 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ に変化する。
- (3) SiO粒子は、充放電の繰り返しにより、粒子の表面から内部に向けて微細な‘割れ’が生じる結果、粒子表面の大きな亀裂を形成する。
- (4) SiO粒子に生じる‘割れ’の発生はSiO中に $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ が形成されることに起因する。

## 文献

1. T. Morita and N. Takami, *J. Electrochem. Soc.*, **153**(2), A425 (2006).
2. J. Parl, S. S. Park, and Y. S. Won, *Electrochimica Acta.*, **107**, 467 (2013).
3. M. N. Obrovac and L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, **154**(2), A103 (2007).
4. Y. M. Kang, S. M. Lee, S. J. Kim, G. J. Jeong, M. S. Sung, W. U. Choi and S. S. Kim, *Electrochem. Commun.*, **9**, 959 (2007).
5. J. Li and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **154**(3), A156 (2007).