

SiO の熱処理が SiO/ 黒鉛混合電極を備える リチウムイオン電池の充放電サイクル寿命特性に 与える影響

Influence of Heat Treatment for SiO on Charge-discharge Cyclability of Lithium Ion Batteries with SiO/Graphite Mixed Electrode

田野井 昭 人* 西 川 平 祐* 中 川 裕 江** 稲 益 徳 雄***
人 見 周 二**** 奥 村 豊 旗***** 小 林 弘 典*****

Akihito Tanoi Heisuke Nishikawa Hiroe Nakagawa Tokuo Inamasu
Shuji Hitomi Toyoki Okumura Hironori Kobayashi

Abstract

Influence of a heat treatment for SiO on the charge–discharge cyclability of the cell with SiO/Graphite mixed electrode was investigated by using advanced analysis technologies from the viewpoint of a charge–discharge reaction process between Li and SiO. The cell using heat–treated SiO showed higher discharge capacity retention than that of non–treated one. This superior cyclability was derived from the fact that the isolation of the active materials was suppressed due to the decrease of volume expansion of the SiO active material at the first charge process. The difference of the reaction process for the SiO/Graphite electrodes was investigated by Si–K edge soft XAFS and ^6Li –MAS NMR. These analyses revealed that the treatment increased amounts of amorphous SiO_2 components and decreased the intermediate Si oxide (SiO_x), and the formation rate of Li_4SiO_4 as irreversible reaction product was slower during the charge–discharge process. These differences are thought to bring the decrease of volume expansion of SiO active material, resulting in the suppression of the isolation.

Key words: Lithium ion battery, SiO, Heat treatment, Si–K edge soft XAFS, ^6Li –MAS NMR

1 緒言

近年、リチウムイオン電池の高エネルギー密度化のために、負極の高容量化が要求されている。高容量負極としては、Si や Sn といった Li と合金を形成する材料やその酸化物が多く検討されている¹⁾。その中で、SiO は Si と Si 酸化物の領域からなる物質で、この Si

* 研究開発センター 第二開発部

** 知的財産部

*** 研究開発センター 戦略企画室

**** 研究開発センター 第一開発部

***** 国立研究開発法人 産業技術総合研究所

酸化物によって、金属 Si と比較して充放電にともなう体積変化が抑えられることから、約 1700 mAh g⁻¹ という高容量を示しながら比較的良好な充放電サイクル寿命特性を示すことが知られている²⁻⁴。この SiO は 800℃以上の熱処理によって、SiO 中の Si と Si 酸化物の領域の間に存在する Si の中間酸化物 (SiO_x) が不均化し、Si 領域内に金属 Si の微結晶が生成する結果、初回クーロン効率が向上することが報告されている^{5,6}。一方で、充放電サイクル時の容量維持率におよぼす SiO の熱処理の影響については、多くの研究がなされているが、その具体的な違いについては明らかにされていない。そこで、本研究では SiO の熱処理の有無による、SiO と Li との充放電反応過程における挙動の違いを⁶Li MAS-NMR および Si-K 端軟 X 線 XAFS によって解析するとともに、熱処理が充放電サイクル寿命特性におよぼす影響を調査した。

2 実験

Ar 雰囲気下 1000℃で熱処理をした SiO と、熱処理をしていない SiO とをそれぞれ活物質として使用した。SiO を備える試験セルの作製方法、およびその試験条件、また、各種評価方法の詳細は以下のとおりである。

2.1 SiO を備える試験セルの充放電特性の評価

2.1.1 Li ハーフセル

SiO と鱗片状黒鉛、ポリアクリル酸系バインダー水溶液とを質量比 6 : 3 : 1 となるように秤量し、溶媒である水を加えて混合したのちに、集電体である銅箔上に塗布し乾燥することで、SiO/黒鉛混合電極を作製した。この電極を作用極とし、対極に金属 Li、電解液に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 mol dm⁻³ の LiPF₆ を溶解させたものをそれぞれ用いて Li ハーフセルを作製した。充放電試験は、25℃において、0.1 CA の電流で 0.02 V まで到達後、0.02 V の定電圧で充電時間の合計が 16 h となるように充電したのちに、0.2 CA の電流で 1.0 V まで放電した。電池の SOC 調整は、初回の満充電電気量を SOC100% とし、各 SOC の充電状態になるよう、0.1 CA の電流で充電した。なお、本研究では、SiO/黒鉛混合電極に Li が挿入されることを充電とし、脱離されることを放電とする。

2.1.2 フルセル

2.1.1 項で作製した SiO/黒鉛混合電極を負極とし、

正極に LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂ を、電解液にフルオロエチレンカーボネート (FEC) および EMC を体積比 1 : 9 で混合した溶媒に、1.0 mol dm⁻³ の LiPF₆ を溶解させたものを用いてフルセルを作製した。このセルを用いて、25℃における初期容量確認試験および充放電サイクル寿命試験をおこなった。また、50 および 150 サイクル後において容量確認試験をそれぞれ実施した。容量確認試験は、0.2 CA の電流で 4.2 V まで到達後、4.2 V の定電圧で充電時間の合計が 8 h となるように充電したのちに、0.2 CA の電流で 2.5 V まで放電した。充放電サイクル寿命試験は、1.0 CA の電流で 4.2 V まで到達後、電流値が 0.05 CA となるまで 4.2 V の定電圧で充電したのちに、1.0 CA の電流で 2.5 V まで放電する操作を繰り返し実施した。

2.2 SiO/黒鉛混合電極の各種評価

2.2.1 フルセルによる充放電サイクル後の負極の満充電状態への SOC 調整

2.1.2 項で試験を終了したフルセルを Ar 雰囲気下のグローブボックス内で解体して、負極を取りだし、ジメチルカーボネート (DMC) で洗浄、乾燥させたのちに、この負極を作用極とし、対極に金属 Li、電解液に EC および EMC を体積比 3 : 7 で混合した溶媒に、1.0 mol dm⁻³ の LiPF₆ を溶解させたものを用いて Li ハーフセルを作製した。このセルを、25℃において、まず 0.1 CA の電流で 1.0 V まで残存容量を放電したのちに、0.1 CA の電流で 0.02 V まで到達後、0.02 V の定電圧で充電時間の合計が 16 h となるように充電した。

2.2.2 軟 X 線 XAFS 測定

軟 X 線 XAFS 測定は、立命館大学 SR センターのビームライン BL13 にて実施した。2.1 項で充放電試験を実施した Li ハーフセルまたはフルセルを、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で解体して、負極を取り出したのちに、DMC で洗浄、乾燥し測定試料とした。この試料をカーボンテープで試料台に貼りつけたのちに、トランスファーベッセルに封入した。これを Ar 雰囲気を維持した状態でビームラインまで搬送し、測定を実施した。測定には蛍光収量法を用いた。なお、本研究では、Si-K 吸収端のスペクトルデータのうち、規格化後の XANES スペクトルを使用し、比較をおこなった。

2.2.3 ⁶Li MAS-NMR 測定

2.2.2 項と同様にして負極を用意し、Ar 雰囲気下のグローブボックス内で銅箔から負極合剤のみを剥離した。これを試料管に封入し、⁶Li MAS-NMR 測定を実

施した。

2.2.4 負極厚さ測定

2.1.2 項で作製したフルセルを、初回満充電状態において、グローブボックス内で解体して負極を取りだし、DMC で洗浄、乾燥させたのちに、マイクロメーターを用いて負極の厚さを測定した。

2.2.5 断面 SEM 観察

2.2.2 項と同様にして負極を用意し、クロスセクションポリリッシャーを使用して断面加工したのちに、走査型電子顕微鏡を用いて断面 SEM 像の観察をおこなった。

3 結果および考察

3.1 SiO/黒鉛電極の初回充放電時の反応挙動の解析

SiO/黒鉛混合電極を用いて作製した Li ハーフセルの初回充放電曲線を Fig. 1 に示す。図から、SiO/黒鉛混合電極の初回充電曲線は、SiO の熱処理の有無によって形状が異なり、未熱処理品の方がなだらかな曲線形状を示すとともに、初回の充電電気量および放電容量はともに未熱処理品の方が大きいことがわかる。これらから算出される熱処理品の初回クーロン効率⁵は、74%であるのに対して、未熱処理品の場合は69%であることがわかった。これらの要因について考察するために、軟 X 線 XAFS 測定および⁶Li MAS-NMR 測定をおこなった。

熱処理有無の SiO をそれぞれ用いた SiO/黒鉛混合電極の充放電前、満充電状態、および放電後の Si-K 端軟 X 線 XANES スペクトルを Fig. 2 に示す。充放電

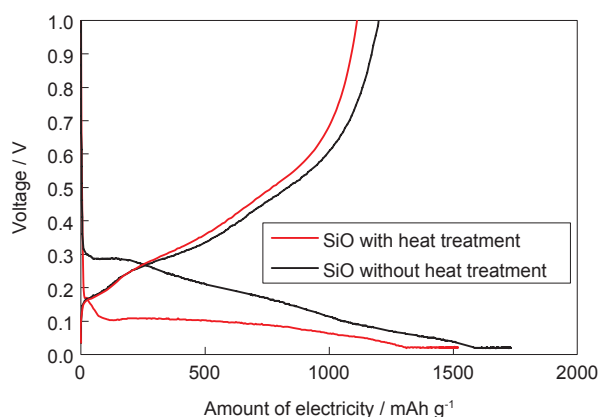


Fig. 1 Charge and discharge curves of Li half cells using SiO with and without heat treatment at 25°C. Charge: 0.1 CA to 0.02 V for 16 hours in total; Discharge: 0.2 CA to 1.0 V.

前のスペクトルから、SiO の内部には 1839 eV 付近のピークに帰属される Si 領域、1843 eV 付近の SiO_x 領域、および 1847 eV 付近の SiO₂ 領域が存在し、熱処理によって SiO_x 領域が減少することがわかる⁵。まず、それらのピークのうち、Si 領域の充放電前後の挙動に着目すると、熱処理の有無によらず、満充電状態で低エネルギー側にシフトし、その後の放電状態で高エネルギー側にシフトするという同様の傾向を示すことがわかる。このことは 1837 eV 付近のピークが Li_xSi に由来することから⁴、充放電による Li_xSi の形成と、それから Li が脱離する反応には、SiO の熱処理の影響が小さいことを意味する。つぎに、SiO₂ 領域の反応に着目すると、充電により SiO₂ に由来する 1847 eV 付近のピークが低エネルギー側にシフトするが、未熱処理品の方がより大きくシフトすることがわかる。低エネルギー側へのシフトは、SiO₂ から電気化学的に不活性な Li₄SiO₄ が形成することを意味しており、未熱処理品の方が初回充電時にこの反応がより進行していることが明らかになった。熱処理をしていない SiO の場合、非晶質かつ歪みや欠陥の多い SiO₂ や中間酸化物 SiO_x が存在するために、これらと Li との反応が比較的進行しやすいものと考えられる^{5,7}。この反応性の差異が、SiO の熱処理の有無における充放電電気量およびクーロン効率の違いの要因であるものと考えられる。

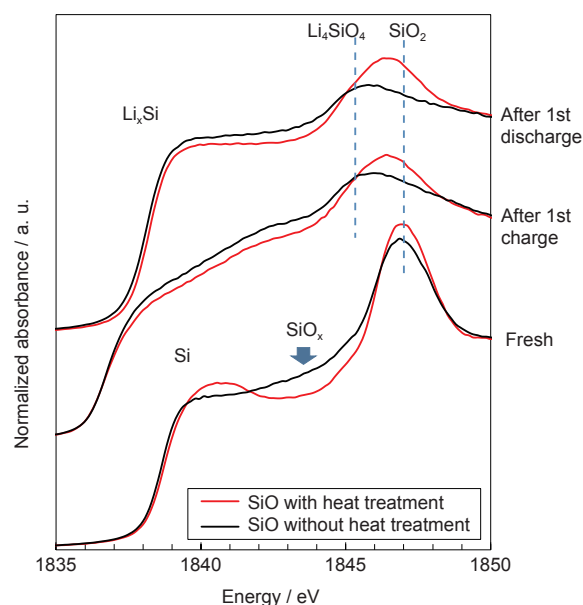


Fig. 2 Si K-edge XANES spectra of SiO/Graphite electrodes using SiO with and without heat treatment for fresh, after 1st charge, and after 1st discharge.

つぎに、SiO/黒鉛混合電極の各SOCにおける ^6Li MAS-NMR スペクトルを Fig. 3 に示す。5-15 ppm 付近に SiO 中に生成した Li_xSi に帰属されるピークが確認できるが、このピークが充電反応の進行により、未熱処理品は低磁場側にシフトするのに対し、熱処理品は高磁場側にシフトすることがわかる。結晶質 Si において、充電時に、非晶質の Li_xSi に由来するピークが、18 ppm 付近に出現した後に、Li 吸蔵量の増加にともなって、そのピークが高磁場側にシフトすることが報告されている⁸。これらのことから、熱処理品は、結晶質 Si に近い充電反応過程を経るものと考えられる。これらの熱処理の有無による反応過程の違いは、

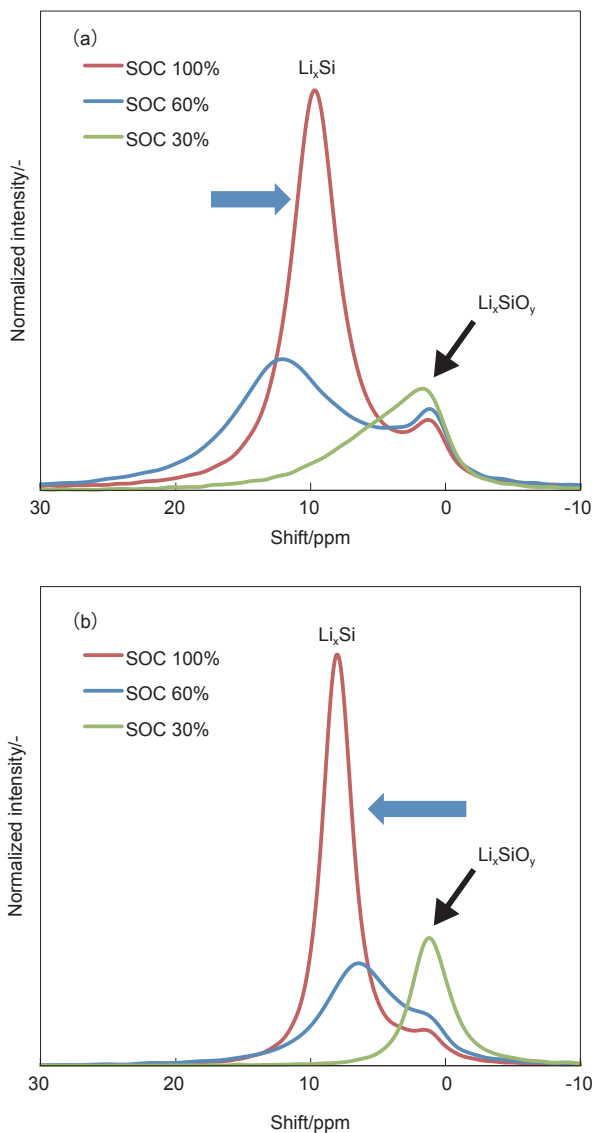


Fig. 3 ^6Li MAS-NMR spectra of SiO/Graphite electrodes using SiO (a) with and (b) without heat treatment at various SOC.

初回充電曲線の形状の差異からも支持される。

3.2 SiO/黒鉛混合電極を備える電池の充放電サイクル寿命特性におよぼす SiO の熱処理の影響

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を正極とし、熱処理有無の SiO をそれぞれ負極に用いたフルセルの充放電サイクル寿命試験結果を Fig. 4 に示す。図から、熱処理品の容量維持率および 1.0 CA / 0.2 CA 放電容量比率は、未熱処理品と比べて高い値で推移することがわかる。この充放電サイクル寿命特性の差異が生じる要因について、つぎのように考察する。まず、初回満充電状態での SiO/黒鉛混合電極の合剤層の厚さを測定した結果を Table 1 に示す。未熱処理品の初回満充電時の合剤層膨張率は、熱処理品に比べて著しく大きいことがわかる。つぎに、150 サイクルの充放電試験後の SiO/黒鉛混合電極の断面 SEM 像を Fig. 5 に示す。図から未熱処理品の場合、放電状態においても、電極合剤層

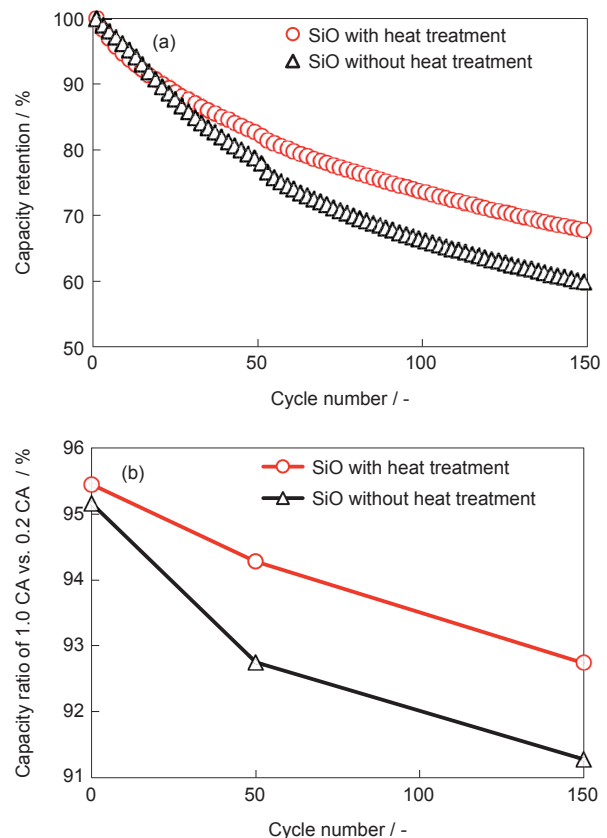


Fig. 4 Changes in (a) discharge capacity retention and (b) Capacity ratio of 1.0 CA / 0.2 CA of full cells assembled with $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ electrode and SiO/Graphite electrode using SiO with and without heat treatment at 25 °C.

Charge: 1.0 CA to 4.2 V until 0.05 CA ; Discharge: 1.0 CA to 2.5 V.

の膨張率は、熱処理品に比べて大きいことに加えて、活物質粒子の周囲に空隙が多く形成されていることがわかる。この空隙の形成は電極中の導電ネットワークの寸断による活物質粒子の孤立化を示唆するものである。そこで、活物質粒子の孤立化の程度を検証するために、1サイクル充放電後（初期）と150サイクル後の放電状態における電極の ^6Li MAS-NMR測定をおこなった。その結果をFig. 6に示す。図から、未熱処理品の場合、150サイクル後において熱処理品では確認できない10 ppm付近の Li_xSi に由来するピークが存在することがわかる。このことは、放電状態にありながら、 SiO 中で反応に関与していない Li が、 Li_xSi の状態に残存すること、すなわち、活物質粒子の孤立化を意味する。以上のことから、 SiO の熱処理の有無

Table 1 Thickness of $\text{SiO}/\text{Graphite}$ electrodes using SiO with and without heat treatment for fresh and after 1st charge in full cell test. This value expresses the thickness except that of Cu current collector.

Heat treatment for SiO	Thickness at fresh / μm	Thickness after 1st charge / μm	Increasing ratio / %
with	23	41	180
without	23	48	207

※ Increasing ratio = (Thickness before charge) / (Thickness after charge) $\times 100$

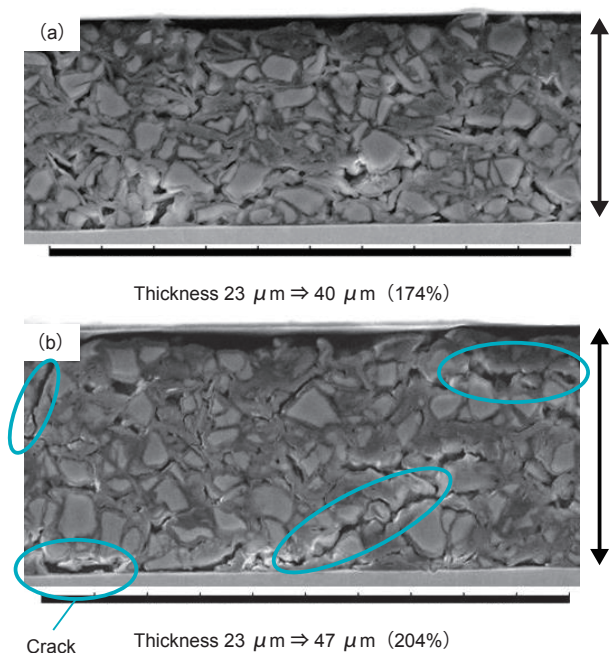


Fig. 5 Cross-sectional SEM images of $\text{SiO}/\text{Graphite}$ electrodes using SiO (a) with and (b) without heat treatment after 150 cycles.

によって、充放電サイクルにおける容量低下の差異が生じる要因は、未熱処理品の方が、活物質粒子の孤立化が熱処理品に比べて顕著なことにあるものと考えられる。

ここで、 SiO の熱処理によって電極合剤層の体積変化が抑制された要因を調査するために、50サイクル後、および150サイクル後の、満充電状態における電極の軟X線XAFS測定をおこなった。それらの結果において、 SiO_2 領域のピークの変化をFig. 2の初回充電時のものと併せてFig. 7に示す。図から、未熱

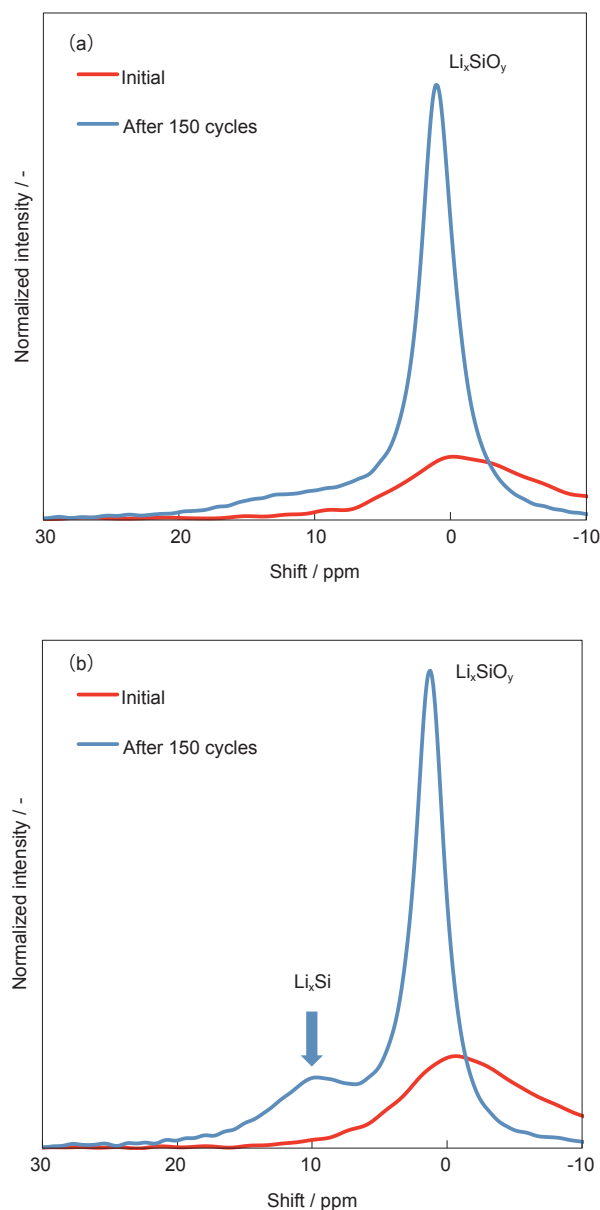


Fig. 6 ^6Li MAS-NMR spectra of $\text{SiO}/\text{Graphite}$ electrodes using SiO (a) with and (b) without heat treatment at discharge state for initial and after 150 charge-discharge cycles.

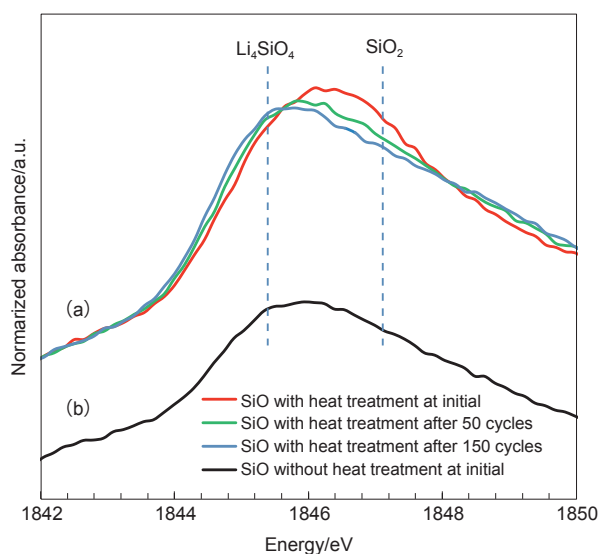


Fig. 7 Si K-edge XANES spectra of SiO/Graphite electrodes (a) using SiO with heat treatment at charge state for initial, after 50 cycles, and after 150 cycles compared to (b) that of SiO without heat treatment at initial charge state.

処理品は、初回充電時において Li_4SiO_4 の形成を意味する 1845 eV 付近の位置にピークが存在するのに対して、熱処理品の場合は、初回充電時のみならず 50 サイクル後においても、1845 eV 付近の位置にピークはなく、150 サイクル経過してはじめて、その位置にまでピークがシフトすることがわかる。このことは、熱処理をした SiO では、 Li_4SiO_4 の形成速度が、熱処理をしていない SiO に比べて遅く、サイクルごとに徐々に Li_4SiO_4 が形成されていることを意味する。この要因は、熱処理をした SiO 中の SiO_x の量や SiO_2 の歪みや欠陥が少ないために、Li がこれらの領域に挿入されにくいことにあるものと考えられる。したがって、熱処理品の場合、このように SiO_x と Li との反応性が低く、初期における Li_4SiO_4 の形成量が、未熱処理品に比べて少ないために、活物質粒子の急激な体積膨張が抑制される結果、電極合剤層の体積変化や活物質間の空隙形成が低減するものと考えられる。

最後に、各サイクル後の電極の満充電状態における ^6Li MAS-NMR スペクトルを Fig. 8 に示す。熱処理品の場合、50 サイクル以降において 2-3 ppm 付近に結晶質 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ に由来する大きなピークが確認できる⁹⁾。一方、未熱処理品の場合、同サイクル後においてあらわれる 2-3 ppm 付近のピークが熱処理品のものよりも小さく、50 サイクル後では、さらに 20 ppm 付近に $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ が結晶化する過程で生成する Li 吸蔵量の少

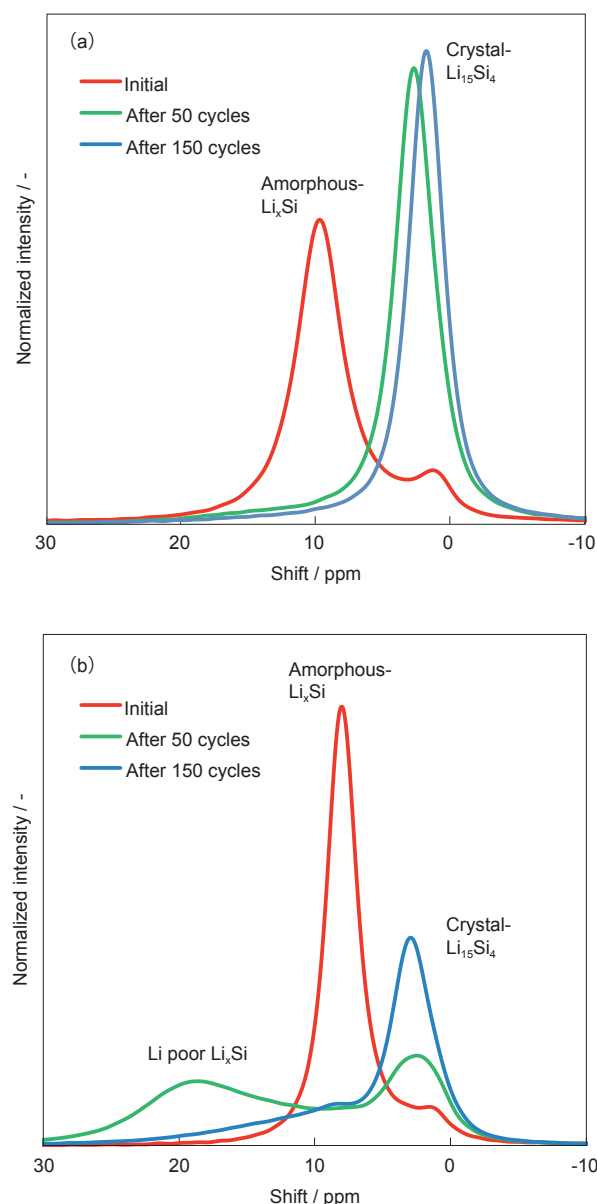


Fig. 8 ^6Li MAS-NMR spectra of SiO/Graphite electrodes using SiO (a) with and (b) without heat treatment at charge state for initial, after 50 cycles, and 150 cycles.

ない Li_xSi に由来するブロードなピークが出現する⁹⁾。150 サイクル後では、このブロードなピークは消失し、2-3 ppm 付近のピーク強度が増大する。これらより、充放電サイクルの進行による結晶質 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ の生成速度が熱処理の有無で異なり、その速度は熱処理品の方が速いことが明らかになった。既報において、結晶質 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ の生成は、その結晶質 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ と非晶質 Li_xSi との間の二相界面の歪みや粒子割れをもたらし、活物質粒子の孤立化や比表面積の増大による電解液分解にともなう Li 消費による劣化加速の原因となることを報

告している¹⁰。本研究では、この結晶質 $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ の生成による劣化に比べて、初期の体積膨張による容量低下の影響の方が大きいと考えられるが、過度の熱処理は、Si 領域の結晶化の進行を促進するとともに、劣化が加速されることが懸念される^{3,6}。今後、初期における Li との反応性を制御し、急激な体積膨張を抑制しながら、Si 領域の結晶化を適度に維持できるような熱処理の最適条件を見出す必要がある。

4 結言

SiO の熱処理の有無による、SiO と Li との充放電反応過程における挙動の違いを、⁶Li MAS-NMR および Si-K 端軟 X 線 XAFS によって詳細に解析した。また、SiO の熱処理が SiO/黒鉛混合電極を備える電池の充放電サイクル寿命特性におよぼす影響を調査した。その結果、SiO の熱処理によって SiO 中の非晶質 SiO_2 成分や中間酸化物 SiO_x 成分が減少することがわかった。また、SiO と Li との不可逆反応成分である Li_4SiO_4 の形成は、未熱処理品では、初回の充電時にほぼ完了するのに対して、熱処理品では、その形成速度が遅く、サイクルごとに徐々に形成されるため、完全に形成するまでに 150 サイクル程度の充放電を必要とすることが明らかになった。このことは、SiO 中の Si 酸化物種によって Li との反応性に差異があることに起因しており、初回のクーロン効率が熱処理品の方が未熱処理品よりも高いことを支持する。また、熱処理品の方が、未熱処理品よりも優れた充放電サイクル寿命特性を示す要因は、SiO 中の構成成分および Li_4SiO_4 の形成速度の違いに起因して、熱処理品の方が SiO 粒子の充放電サイクル初期の体積膨張が低減する結果、活物質粒子の孤立化が抑制されることにあるものと考えられる。

5 謝辞

本研究では、立命館大学 SR センターにて軟 X 線 XAFS を測定しました。測定するにあたって測定手法ならびに解析手法についてご指導いただいた太田俊明センター長、中西康次准教授、山中恵介博士、光原圭博士、吉村真史博士はじめ、立命館大学 SR センター関係者各位に感謝いたします。

文献

1. M. N. Obrovac, and V. L. Chevrier, *Chem. Rev.*, **114**, 11444 (2014).
2. A. Hohl, T. Wieder, P. A. van Aken, T. E. Weirich, G. Denninger, M. Vidal, S. Oswald, C. Deneke, J. Mayer, and H. Fuess, *J. Non-Cryst. Solids*, **320**, 255 (2003).
3. T. Morita, and N. Takami, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A425 (2006).
4. M. Yamada, A. Ueda, K. Matsumoto, and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **158**, A417 (2011).
5. A. Hirata, S. Kohara, T. Asada, M. Arao, C. Yogi, H. Imai, Y. Tan, T. Fujita, and M. Chen, *Nat. Commun.*, **7**, 11591 (2016).
6. C.-M. Park, W. Choi, Y. Hwa, J.-H. Kim, G. Jeong, and H.-J. Sohn, *J. Mater. Chem.*, **20**, 4854 (2010).
7. H. Yamamura, K. Nobuhara, S. Nakanishi, H. Iba, and S. Okada, *J. Ceramic Soc. of Japan*, **119**, 855 (2011).
8. B. Key, R. Bhattacharyya, M. Morcrette, V. Seznéc, J.-M. Tarascon, and C. P. Grey, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 9239 (2009).
9. K. Ogata, E. Salager, C. J. Kerr, A. E. Fraser, C. Ducati, A. J. Morris, S. Hofmann, and C. P. Grey, *Nat. Commun.*, **5**, 3217 (2014).
10. 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, *GS Yuasa Technical Report*, **11**(2), 1 (2014).