

Li イオン電池用 Si 系負極の放射光を用いたオペランド解析

Operando Analysis of Silicon Anode for Lithium Ion Battery Using Synchrotron Radiation

小川 雅裕 OGAWA Masahiro JFE テクノリサーチ 機能材料ソリューション本部 電池試作・解析センター 主査 (副課長)
大森 滋和 OHMORI Shigekazu JFE テクノリサーチ 機能材料ソリューション本部 電池試作・解析センター 主査 (課長)・博士 (工学)
筋 丈史 AZAMI Takeshi JFE テクノリサーチ 機能材料ソリューション本部 電池試作・解析センター長 (部長)・博士 (工学)
家路 豊成 YAJI Toyonari 立命館大学 総合科学技術研究機構 助教・博士 (理学)
太田 俊明 OHTA Toshiaki 立命館大学 総合科学技術研究機構 上席研究員・理学博士

要旨

Li イオン二次電池 (LIB) の負極活物質候補の一つである Si は、従来用いられてきた黒鉛の約 10 倍の容量を有するため、高容量負極材料として注目されている。JFE テクノリサーチでは、これまで充電時の Si と Li との反応について、電子顕微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscopy) などの手法で明らかにしてきたが¹⁾、解体電極からの分析であるため、デバイス動作時の充電挙動の詳細な議論は十分でなかった。そこで、Si 負極のデバイス動作時の非平衡状態における挙動を観察することを目的として、電池の動作状態 (*Operando*) で軟 X 線吸収分光 (SX-XAS: Soft X-ray - X-ray Absorption Spectroscopy) 測定が可能となる電気化学セルを開発した。このセルを用いて実施した *Operando* Si K 吸収端 XAS 測定により Si と Li の合金化反応を観察し、Si と Li が中間安定相を経て合金化することを分光学的に明らかにした。

Abstract:

Operando soft X-ray absorption structure (XAS) measurement has been developed to observe Li-Si alloying process under battery charge. An electrochemical cell was fabricated for XAS study and a series of XAS spectra of the Si negative electrode during charge process were observed. Changes in Si K-edge XAS spectra indicated that Si was lithiated by the step reaction via the intermediate phase $\text{Li}_{1.6}\text{Si}$ rather than the gradual lithiation. This is the first evidence on the direct visualization of the chemical variation of Si.

1. はじめに

Li イオン二次電池は、その重量当たりのエネルギー密度の高さから、携帯電話やノートパソコンなどのモバイル機器のみならず、電気自動車などの大型かつ高エネルギー密度を要する機械まで幅広く活用されている。現在、高容量化、高出力化、高耐久化、低コスト化を目指した研究開発が、正極活物質、負極活物質、セパレータ、電解液、添加剤等の電池の各部材について進められている²⁾。負極活物質には主に黒鉛が用いられるが、次世代の Li イオン二次電池の高容量化に向けて、黒鉛のおよそ 10 倍の理論容量を持つ Si 系負極活物質が注目されている。しかしながら Si 系負極活物質は、充放電に伴う Li 脱挿入時の膨張収縮により Si の粒子が微細化するため、負極内の導電構造から脱離し容量が低下するという課題があるため、限定的な利用にとどまっている。

Si 系負極活物質の中では結晶 Si が注目されており、負極

として利用するため、微細化した Si 表面に安定な被膜 (SEI: Solid Electrolyte Interphase) を生成する添加剤を電解液に添加する³⁾、あるいは膨張収縮によって微細化しにくいよう結晶 Si をナノ粒子化させて負極として利用するなど、結晶 Si の膨張収縮に対応した工夫がなされてきた。

しかしながら、充電時の反応の解析は、特定の充放電状態で電池を解体し電極を取り出して分析する手法によったため、蓄電デバイスとして動作中の非平衡状態の議論は十分ではなかった。X 線回折法を用いた結晶構造の分析では、電池として動作させながらの分析が可能であるが⁴⁾、結晶 Si が充電に伴って非晶質化するため、非晶質状態での Si の化学状態を特定することはできなかった。電子エネルギー損失分光 (EELS: Electron Energy Loss Spectroscopy) や X 線吸収分光 (XAS: X-ray Absorption Spectroscopy) を用いることにより結晶性に関わらずスペクトルから Si の化学状態を調べることができ、特に XAS は X 線の透過力を生かして電池動作中の負極の化学状態を直接探索することが可能である。しかし、Si のような軽元素の XAS スペクトルの取得には、X 線エネルギーが 2 keV 以下程度の軟 X 線ビーム

2020 年 10 月 15 日受付

での分光が必須となる。遷移元素のK吸収端XAS測定で用いられる硬X線と異なり、軟X線は物質の透過力が大幅に下がるため、*Operando*測定は格段に難しくなる。

そこで、極めて薄いポリイミド膜を窓材とし、その片面に金属をスパッタリングで製膜した電極を集電体とすることで、集電体上に塗布されたSi負極からのSi K吸収端XASスペクトルを背面の集電体を通して取得できるようにした*Operando*充放電セルを開発した。本稿では、*Operando*充放電セルを用いて実施した、初回充電時のSi-Li合金化反応観察について報告する。

2. 実験方法

2.1 電気化学セル

図1および写真1に*Operando* SX-XAS用電気化学セル(以下、電気化学セル)の模式図と外観写真を示す。電気化学セルはSi負極層へX線を透過させるため、ポリイミド膜上に製膜した金属薄膜を集電箔としたもので、電気化学セルとしては、Nakanishiのセルと同様の手法である⁵⁾。電気化学セルを使用したSi負極のXAS測定は、集電箔側からX線を透過させSi負極を測定する方法による。Si負極膜は、活物質にSi単結晶粉末、結着材にポリイミド(PI: Polyimide)、導電助剤にアセチレンブラック(AB: Acetylene Black)を用い、Si:PI:AB=76:12:12 wt%の割合で混合したスラリーを、ポリイミド膜上の集電箔に塗布、焼成し作製した。対向電極としてφ8 mmの金属Li箔を設置した。電解液はLiPF₆濃度を1 mol/l、炭酸エチレン(EC)、炭酸ジエチル(DEC)を体積比EC:DEC=1:1としたものを用いた。

2.2 *Operando* Si K吸収端XAS測定

Operando Si K吸収端XAS測定は、立命館大学SRセンター軟X線ビームラインBL-10で実施した。今回は初回充電時における電池動作中のSi負極の化学状態の解析を行うため、充電しながら連続的にXASスペクトルを収集する、いわゆる*Operando*条件で実施した。電気化学セルは、X線の減衰を低減させるため真空チャンバー内に設置した。充電速度は0.3 Cレートの定電流(CC: Constant Current)モードとし、セル電圧5 mVまで充電した。XASスペクトルは、蛍光X線検出器(SDD: Silicon Drift Detector)を用いた蛍光収量(PFY: Partial Fluorescence Yield)法で1820 eV~1900 eVの入射X線エネルギー範囲を、1スペクトルあたり約244秒で繰り返し測定した。

また、Si K吸収端XASスペクトルを比較するため、比較化合物として、集電体を銅箔として電気化学セルと同材料で構成したラミネート型電池で0.5 mVまで初回充電させたSi負極(Full charged Li₂Si, 以下、充電Si負極)、シリコンウェハ(Crystal Si)および石英粉末(SiO₂)を用い、PFY法でそれぞれSi K吸収端XAS測定しスペクトルを取得した。

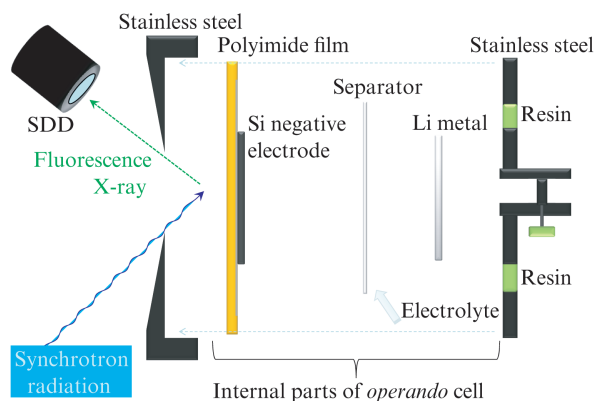


図1 *Operando* SX-XAS用電気化学セル模式図

Fig. 1 Schematic diagram of electrochemical cell for *Operando* SX-XAS

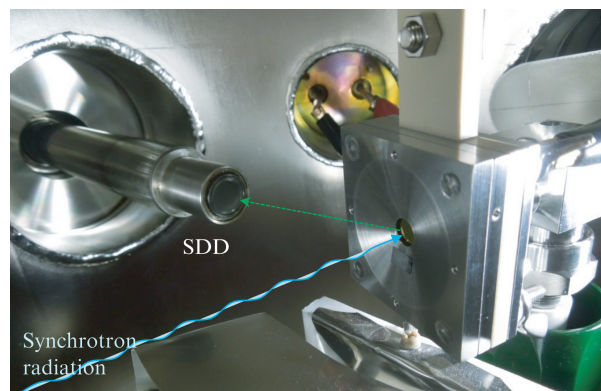


写真1 *Operando* SX-XAS用電気化学セル外観

Photo 1 Appearance of the *Operando* SX-XAS cell

3. 実験結果

図2に初回充電時の*Operando* Si K吸収端XAS測定によって得られた充電曲線を、図3にXASスペクトルを示す。電気化学セル負極の集電が十分取れ、充電が進むに伴いスペクトルが変化し、特に1838 eVの吸収端付近のSiの微細構造が変化していることが確認された。

図4に別途測定した比較化合物のSi K吸収端XASスペクトルを示す。充電Si負極およびCrystal Siのピーク(ホワイトライン)は幅が広く詳細な解析が困難なため、図5にその一次微分スペクトルを示す。

表1に比較化合物の一次微分スペクトルのピークを吸収端としたエネルギーを示す。Si酸化物であるSiO₂は吸収端がCrystal Siより約8 eV高エネルギー側に位置しており、逆にLiが挿入された充電Si負極は吸収端がCrystal Siより約2 eV低エネルギー側に位置していた。これにより、それぞれの化学状態の吸収端を確認することができた。

図6に初回充電の*Operando* Si K吸収端XASで得られたスペクトルから、充電容量0, 610, 920, 1830, 2140, 2440,

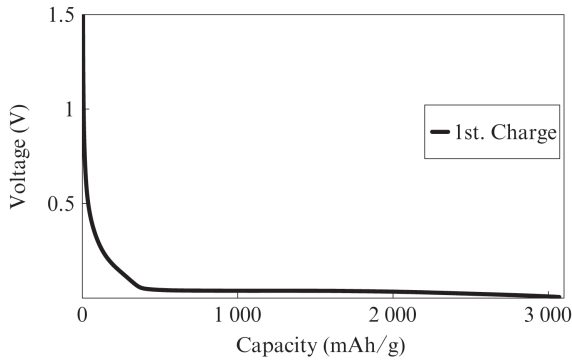


図 2 初回充電時の充電曲線

Fig. 2 Charging curve on first charge

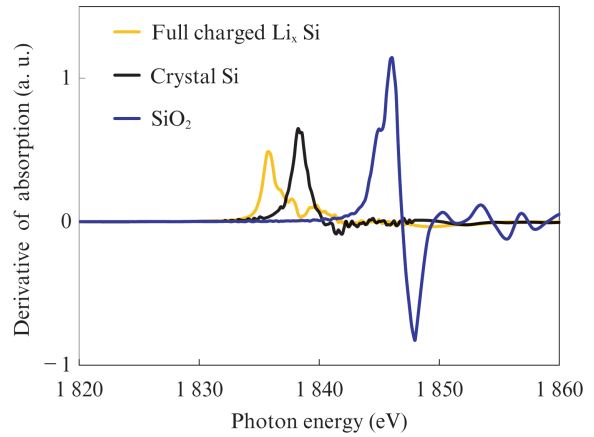


図 5 比較化合物の一次微分 Si K 吸収端 XAS スペクトル

Fig. 5 First derivative Si K-edge XAS spectra of reference compounds

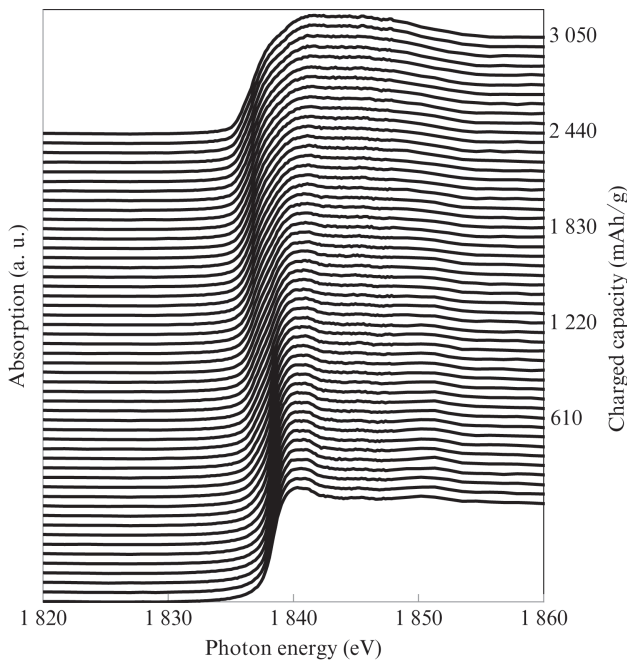


図 3 初回充電時の Operando Si K 吸収端 XAS スペクトル

Fig. 3 Operando Si K-edge XAS spectra on first charge

表 1 比較化合物の一次微分 XAS スペクトルピーク

Table 1 First derivative XAS spectral peak of reference compounds

Reference compounds	Crystal Si	SiO ₂	Full charged Li _x Si
Peak (eV)	1 838.2	1 846.0	1 835.7

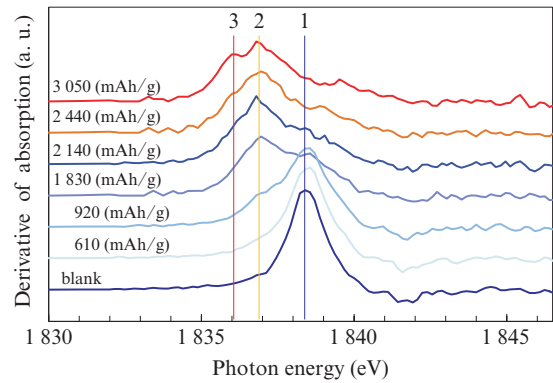


図 6 初回充電時の一次微分 Si K 吸収端 XAS スペクトル

Fig. 6 First derivative Si K-edge XAS spectra on first charge

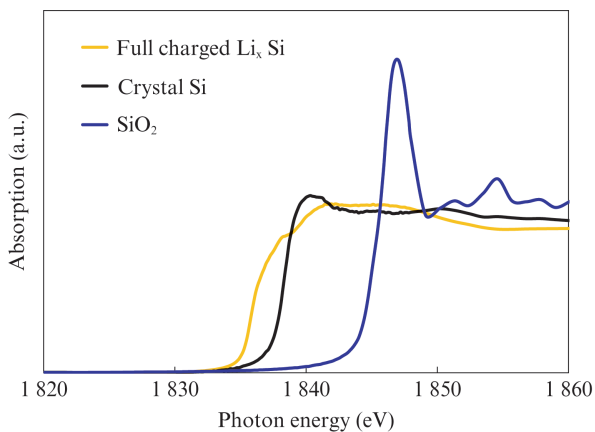


図 4 比較化合物の Si K 吸収端 XAS スペクトル

Fig. 4 Si K-edge XAS spectra of reference compounds

3 050 (mAh/g) の一次微分スペクトル、表 2 にそのピークのエネルギーを示す。一次微分スペクトルより、吸収端は主に 3 つ検出された。

一次微分スペクトルに確認された 3 つのピークをそれぞれピーク 1、ピーク 2、ピーク 3 とする。初回充電の一次微分スペクトルのピークを比較化合物の一次微分スペクトルピークと比較すると、初回充電のピークは、いずれも SiO₂ のピークとは一致しなかった。ピーク 1 は Crystal Si と、ピーク 3 は充電 Si 負極と一致していた。一方ピーク 2 は比較化合物のスペクトルとは一致しなかった。

表 2 初回充電時の Operando Si K 吸収端一次微分 XAS スペクトルピーク
Table 2 Operando Si K-edge first derivative XAS spectral peaks on first charge

Charged capacity (mAh/g)	0	610	920	1 830	2 140	2 440	3 050
Peak1 (eV)	1 838.2	1 838.6	1 838.6	1 838.4	—	—	—
Peak2 (eV)	—	—	(shoulder peak)	1 836.8	1 836.8	1 837.0	1 836.8
Peak3 (eV)	—	—	—	—	—	(shoulder peak)	1 836.0

充電容量 0 および充電容量 610 mAh/g では比較化合物の Crystal Si と一致するピーク 1 のみ検出され、充電容量 920 mAh/g ではさらにピーク 2 の位置にショルダーピークが検出された。充電容量 1 830 mAh/g ではピーク 2 がメインピークとなりピーク 1 の強度は低下した。充電容量 2 140 mAh/g ではピーク 2 のみが検出された。充電容量 2 440 mAh/g ではピーク 2 とピーク 3 の位置にはショルダーピークが確認された。充電容量 3 050 mAh/g ではピーク 3 の強度が充電容量 2 440 mAh/g より高くなった。充電深度の進行に伴って Si の化学状態がピーク 1 からピーク 2、ピーク 3 へとシフトしていく様子が Operando Si K 吸収端 XAS 測定から明らかになった。

4. 考察

結晶 Si を活物質とした Li イオン二次電池では、初回充電時に優先的に結晶 Si 表面領域で電解液の分解反応が進行し SEI が形成されることが知られている。今回の結晶 Si 負極の初回充電の Operando Si K 吸収端 XAS 測定結果より、結晶 Si は充電初期の充電容量 610 mAh/g までは化学状態が変化しておらず、上記 SEI 形成過程と矛盾していない。初回充電時の初期では、充電電流が SEI 精製などの Si への Li 吸蔵以外の反応に消費されていると考えられる。

充電が 920 mAh/g 以上に進行した際には結晶 Si の化学状態に変化が生じていたが、それは最終的に充電が完了した際に結晶 Si がとる Li との合金状態ではなく中間相であった。非結晶 Si は充電時に $\text{Li}_{2.5}\text{Si}$ の中間相があり、最終的に $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ へと合金化反応が進行することが報告されており⁶⁾、本実験の結晶 Si の系でも中間相が発現する可能性がある。この中間相は、本実験時の充電容量 920 mAh/g から 3 050 mAh/g まで観測されたが、920 mAh/g から 2 140 mAh/g では初期状態結晶 Si の化学状態の減少と共に増加しており、初期状態結晶 Si が消失した後の充電容量 2 140 mAh/g から 3 050 mAh/g 時には最終的な化学状態の増加と共に減少していた。このことから、結晶 Si の初回充電時における Li-Si 合金化反応は任意の組成で進行せず、安定な 2 種類の合金状態を形成することが判明した。

次に、これまでの結晶 Si の充電挙動から Li-Si 合金相の組成を推定したものを図 7 に示す。本実験では電気化学セルの充電容量を約 3 050 mAh/g まで初回充電したが、Li と結

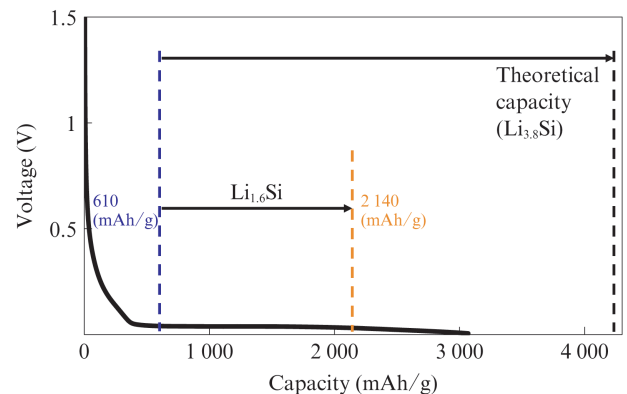


図 7 本実験における結晶 Si に対する Li 挿入量模式図

Fig. 7 Schematic diagram of the amount of Li inserted into crystalline Si in this experiment

晶 Si の合金化が始まる本実験内の 610 mAh/g を Li_0Si として $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ の理論容量 3 600 mAh/g が充電されると推定すると、電池としては 4 210 mAh/g までは充電できた計算となる。充電容量 2 140 mAh/g 時にピーク 1 が消失しピーク 2 のみとなり初期の結晶 Si が消費されつくして中間相のみとなるため、 $\text{Li}_{1.6}\text{Si}$ が中間相の Li-Si 合金状態となることが分かった。Si 中間相の組成や構造については今後の研究課題と考えている。

5. おわりに

JFE テクノリサーチは Operando 条件下で XAS 測定が可能な電気化学セルを開発した。このセルを用いて初回充電時の Si-Li 合金化反応について Operando Si K 吸収端 XAS 測定により観測した。連続的に得られた XAS スペクトルを解析することにより、結晶 Si 負極の初回充電過程で SEI が優先して生成されることを非平衡状態で確認し、Si 単結晶負極で 2 段階の Li-Si 合金化反応があることを分光学的に明らかにした。今後も引き続き次世代負極材料として期待されている Si 系負極活物質における物性を明らかにし、新たな分析手法の開発を進め電気自動車用電池の高容量化に貢献していきたい。

参考文献

- 1) 大森滋和, 島内優, 池本祥. リチウムイオン電池次世代 Si 負極材料の

微細構造解析. JFE 技報. 2016, no. 37, p. 76-79.

- 2) 河本洋. 自動車用高出力・大容量リチウムイオン電池材料の研究開発動向. 科学技術動向. 2010.
- 3) Schroder, K. W.; Colio, H.; Webb, L. J.; Stevenson, K. J. Examining Solid Electrolyte Interphase Formation on Crystalline Silicon Electrodes: Influence of Electrochemical Preparation and Ambient Exposure Conditions. The Journal of Physical Chemistry C. 2012, vol. 116, p. 19737.
- 4) Li, J.; Dahn, R. J. An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. Journal of The Electrochemical Society. 2007, vol. 154, no. 3, p. 156-161.
- 5) Nakanishi, K.; Kato, D.; Arai, H.; Tanida, H.; Mori, T.; Orikasa, Y.; Uchimoto, Y.; Ohta, T.; Ogumi, Z. Novel spectro-electrochemical cell for in situ/Operando observation of common composite electrode with liquid electrolyte by X-ray absorption spectroscopy in the tender X-ray region. Review of Scientific Instruments. 2014, vol. 85, issue 8, 084103, p. 1-6.
- 6) Wang, W. J.; He, Y.; Fan, F.; Liu, H. X.; Xia, S.; Liu, Y.; Harris, T. C.; Li, H.; Huang, Y. J.; Mao, X. S.; Zhu, T. Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon. Nano Letters. 2013, vol. 13, no. 2, p. 709-715.



小川 雅裕



大森 滋和



蒔 丈史



家路 豊成



太田 俊明