

## SiO 系非晶質材料の構造解析 Structure Analysis on Amorphous SiO

浅田 敏広<sup>a</sup>, 平田 秋彦<sup>b</sup>, 小原 真司<sup>c</sup>, 今井 英人<sup>a</sup>  
Toshihiro Asada<sup>a</sup>, Akihiko Hirata<sup>b</sup>, Shinji Kohara<sup>c</sup>, Hideto Imai<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(株)日産アーク, <sup>b</sup>(国)東北大学原子分子材料科学高等研究機構, <sup>c</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Nissan Arc Ltd., <sup>b</sup>AIMR, Tohoku Univ., <sup>c</sup>JASRI

SiO の非晶質構造の詳細を明らかとするため、熱処理条件の異なる試料を高エネルギーX線回折法により測定を実施し、温度変化に伴う局所構造変化を解析した。得られた散乱データを基に還元動径分布関数を解析したところ、主に3 Å以上の相関に変化が認められ、アモルファス中の中距離秩序の発達あるいは結晶化初期過程を捉えたものと思われる。

**キーワード：** SiO、高エネルギーX線回折、非晶質構造解析

### 背景と研究目的：

Li イオン二次電池は、温室効果ガスや有害ガスを排出しない(ゼロエミッション)電気自動車に搭載される蓄電池として、あるいは、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーから生み出された電力を一時的に蓄え、利用状況に応じてエネルギー供給・消費の最適化を行うエネルギーグリッドにおけるキーデバイスとして活用され始めている。

現行の Li イオン電池は、負極活物質としてカーボン、正極活物質として、LiCoO<sub>2</sub> や LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub> などの層状遷移金属酸化物を利用する構成となっているが、それぞれの活物質に貯蔵できる Li 量(容量)が、不足している。電気自動車の航続距離や家庭用蓄電池電力供給時間を考慮するとさらに高容量な活物質の開発が必要である。

カーボン負極の理論容量が 372 mAhg<sup>-1</sup> であるのに対して、高容量負極材料の候補の Si 系負極は 4200 mAhg<sup>-1</sup> であるものの、Li 合金形成時の体積膨張が約 10%と大きく、充放電サイクル(Li の挿入脱離)を繰り返すと、微粉化が進み電極として機能しなくなるなど、耐久性に問題がある。一方、非晶質一酸化珪素(SiO)負極は、1200 mAhg<sup>-1</sup> 以上の可逆容量を持つ。容量こそ少ないが、一部不均一性(Si や SiO<sub>2</sub>)を導入した状態でカーボンと複合化することで、体積変化が Si に比べ低く長寿命化できる可能性が指摘されている。充放電時の SiO の局所構造を理解することでさらに高容量化、長寿命化を狙いたい、現在までに 2 つの構造モデルが提案されているものの結論が出ていない。1 つは、Y. Hwa ら(Electrochem.Soc. 154 (2007) 1765)による一酸化珪素中の Si<sup>2+</sup>と酸素のランダム結合モデル[1]と、W.-S. Chang ら(Energy Environ. Sci. 5 (2012) 6896)による Si(0)と SiO<sub>2</sub>(<sup>4+</sup>)の 2 相混合モデル[2]である。

本研究では、上記の背景の基、合成後の試料を各温度条件下で焼鈍することにより、中距離秩序構造の変化に注目し、構造モデルの妥当性について明らかとすることを目的として、高エネルギーX線回折測定により構造解析を行った。

### 実験：

試料は、SiO 粉末を熱処理温度 400°C、700°C、860°C、880°C、900°C および 920°C でそれぞれ真空中 3 時間保持したものを測定試料とした。なお、試料はリンデマンガラスキャピラリー(φ1.0 mm)に封止したものを実験に用いた。高エネルギーX線回折測定は BL04B2 付属の 2 軸回折計を用いた透過型、入射エネルギーは 61.46 keV を適用し、ビーム径は 0.38 mm である。測定範囲は、0.3°~48°の角度範囲を 8 時間かけ測定を行った。

### 結果および考察：

熱処理を施した 400°C、700°C、860°C、880°C、900°C および 920°C の高エネルギーX線回折チャートを Fig.1 に示す。図より、チャート中の各ピークに鋭い回折ピークは存在せず、幅の広いハローパターンよりなることが分かった。拡大した挿入図より、3.8°付近に注目すると、熱処理温度が上昇すると伴に、ピーク形状が変化し、920°C 試料では明瞭な結晶 Si の 111 ピークとなること

が分かった。

各試料のピーク形状の変化の詳細を明らかとするため、Fig.1 の各データに対し、偏光因子・吸収補正・非干渉性散乱項について考慮したうえで、原子散乱因子で規格化した構造因子  $S(Q)$  を求めた結果を Fig.2(a) に示す。各ピーク共に 920°C 試料を除きほぼ一致しているが、例えば挿入図に示すように  $1.7 \text{ \AA}^{-1}$  のピークでは、温度上昇とともに、徐々にピーク形状が変化し、 $2.0 \text{ \AA}^{-1}$  位置に肩を持ち 920°C では明瞭なピークとなることが分かった。この結果は、結晶 Si 成分が増加していることに対応していると考えられる。さらに、データ処理を行い、規格化した構造因子  $S(Q)$  のフーリエ変換を行い、還元動径分布関数  $G(r)$  を得た結果を Fig.2(b) に示す。アモルファス構造の特徴を掴むため、Si に 2Si と 2O が配位する仮定のもとリバースモンテカルロシミュレーション解析を行ったところ、各ピークは Si-O  $1.62 \text{ \AA}$ 、Si-Si  $2.35 \text{ \AA}$ 、O-O  $2.66 \text{ \AA}$ 、Si-Si  $3.08 \text{ \AA}$ 、Si-O  $3.94 \text{ \AA}$  として説明ができることが分かった。熱処理によって  $3 \text{ \AA}$  までの局所構造には大きな変化はなく、 $3 \text{ \AA}$  以上の領域でピーク形状の変化が認められ、中距離秩序構造の変化が顕著であることが明らかとなった。

#### 今後の課題：

今回の実験によって、アモルファス SiO<sub>2</sub> の熱処理による中距離相関の発達が明らかとなったが、前述のランダム結合モデルか 2 相混合モデルかの判断の決着はついていない。今後、計算機モデリングや TEM など他の手法も併用しながら、局所構造変化の詳細について明らかにしていく必要がある。

#### 参考文献：

- [1] Y. Hwa et al., Electrochem. Soc.154, (2007).
- [2] W.-S. Chang et al., Energy Environ. Sci. 5, (2012).

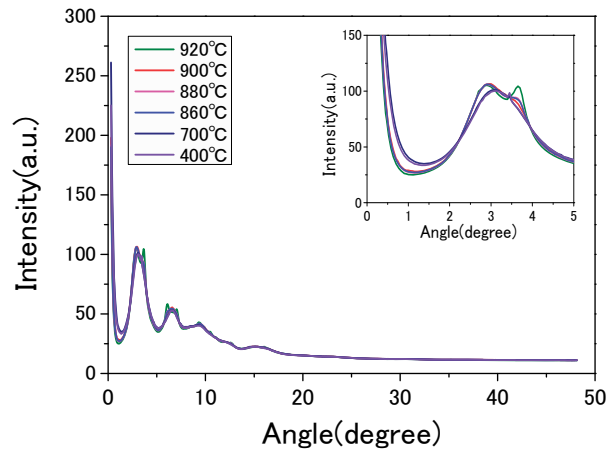


Fig.1. SiO<sub>2</sub> 試料の高エネルギーX線回折強度曲線

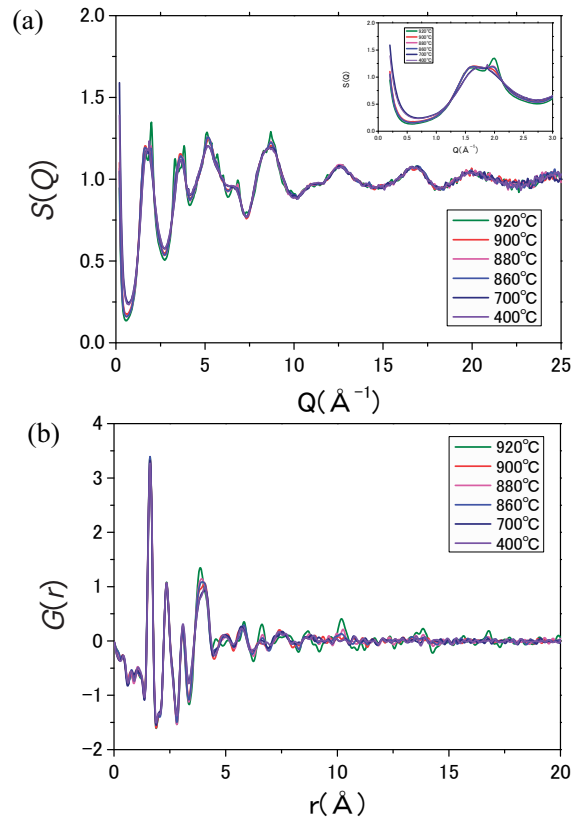


Fig.2. SiO<sub>2</sub> 試料の(a)構造因子  $S(Q)$  と (b) 還元動径分布関数  $G(r)$