

放射光X線吸収分光および小角X線回折実験によるナノポーラスシリカ-カーボン複合体電極のリチウム貯蔵機構の解明とその高機能化

○鈴木 義明・石井 陽祐・川崎 晋司

名古屋工業大学大学院 工学研究科

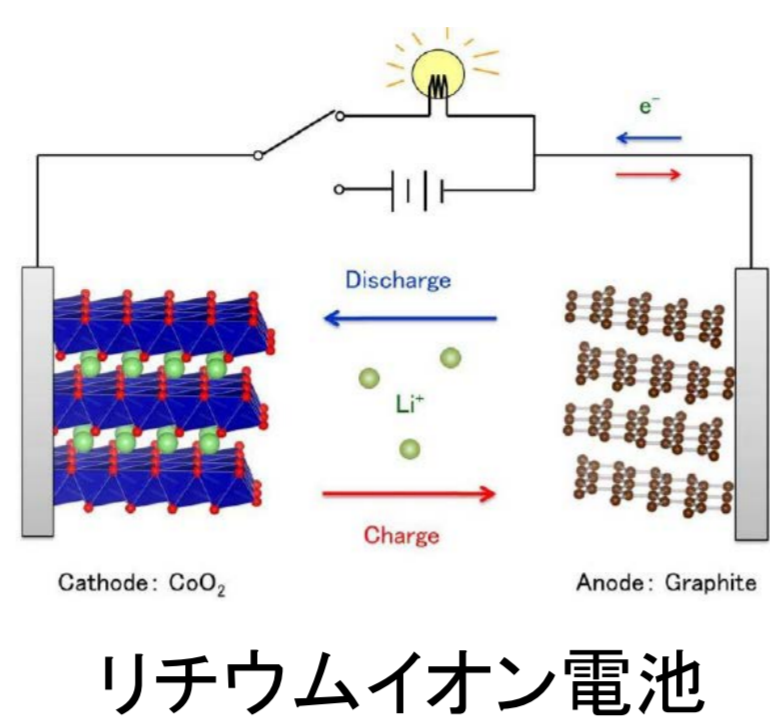
背景・経緯

電気自動車の普及に向けて、リチウムイオン電池の更なる高容量化が求められている。

既存の材料の改良では飛躍的な容量の向上は難しい。

負極材料としてシリカ(SiO_2)に注目

- ・高容量
- ・資源的に豊富で安価



シリカは絶縁体であり電極材料としては利用できないと考えられていた。

しかし、

シリカのナノ構造化と導電性カーボンとの複合化によって、可逆的に充放電可能なことを見出した。

充放電測定試験

・2極式セルを用いて測定

作用極

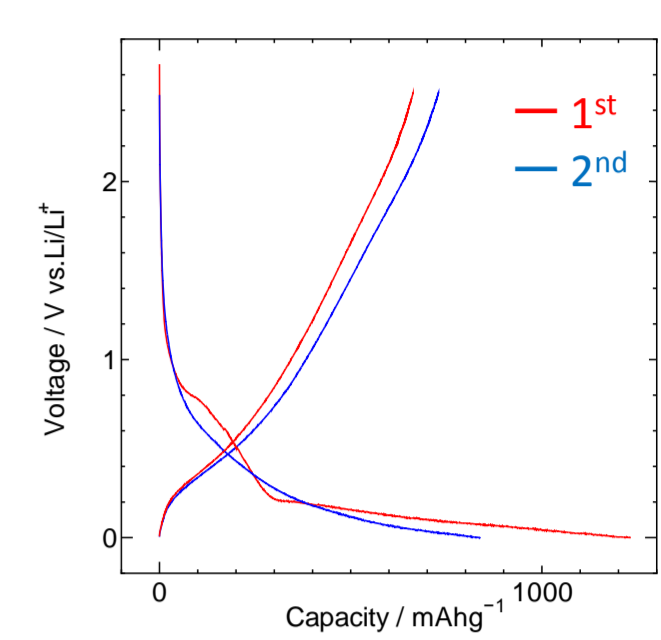
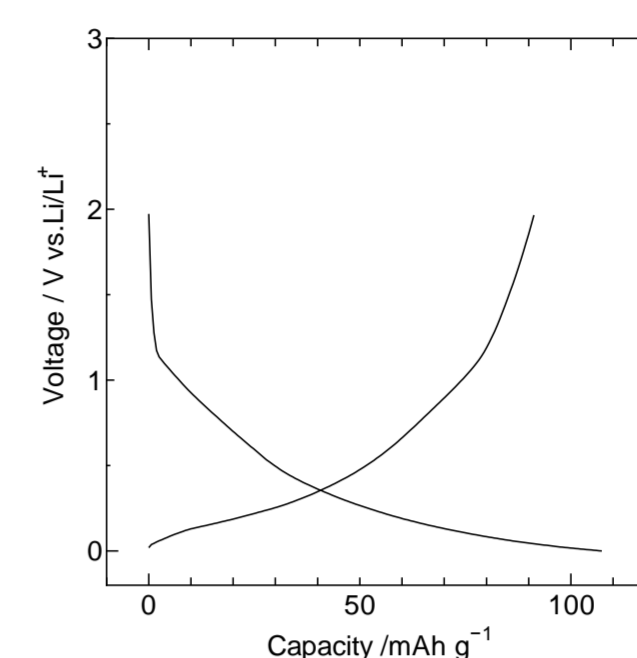
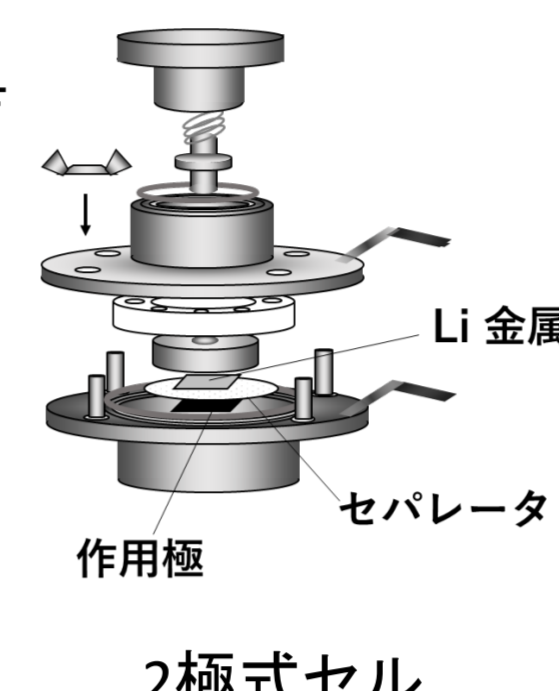
・シリカ/カーボン複合体: ACB: PVDF = 5:3:2

電解液

・1M LiClO_4 (EC:DEC=1:1)

電流密度

・25 mA/g



シリカのみでは容量は得られないが、シリカ/カーボン複合体では、750 mAh/gの容量が得られた。

カーボンとの複合化によって可逆的な充放電が確認された。

カーボンと複合化させることで絶縁体であるシリカを利用できているのか？

もし、シリカとリチウムが反応しているとすると以下のことが起こると想定される。

- ✓リチウム貯蔵により構造の変化が起こるのではないか？
- ✓リチウムとの反応でシリコンの化学状態の変化が起こるのではないか？

これらを調べるために、あいちシンクロトロン光センターの

BL6N1 軟X線XAFS

BL8S3 小角散乱

BL7U 真空紫外分光



以上の3つのビームラインにおいて測定を実施し解析を行った。

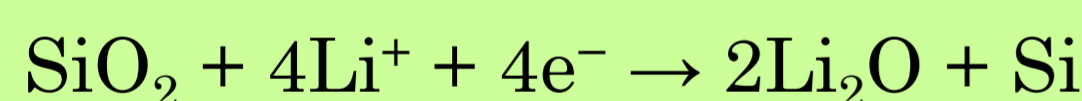
結果

軟X線XAFS



シリカとリチウムの反応は以下のように考えられている。

➤コンバージョン反応



➤合金化・脱合金化反応



[参考] Jiguo Tu et al., J. Phys. Chem. C, 118, 7357-7362 (2014).

シリコンの化学状態が変化するので、XAFS測定をおこなうことで、スペクトルの変化を観測できる。

あいちシンクロトロン光センター BL6N1で測定

- ・測定雰囲気: 真空
- ・検出法: 全電子収量法

リチウムを吸蔵させる前とさせた後で、軟X線XAFS測定を行った。

カーボンとの複合化の後もシリカは炭化ケイ素などにならず、シリカの状態であることが確認された。

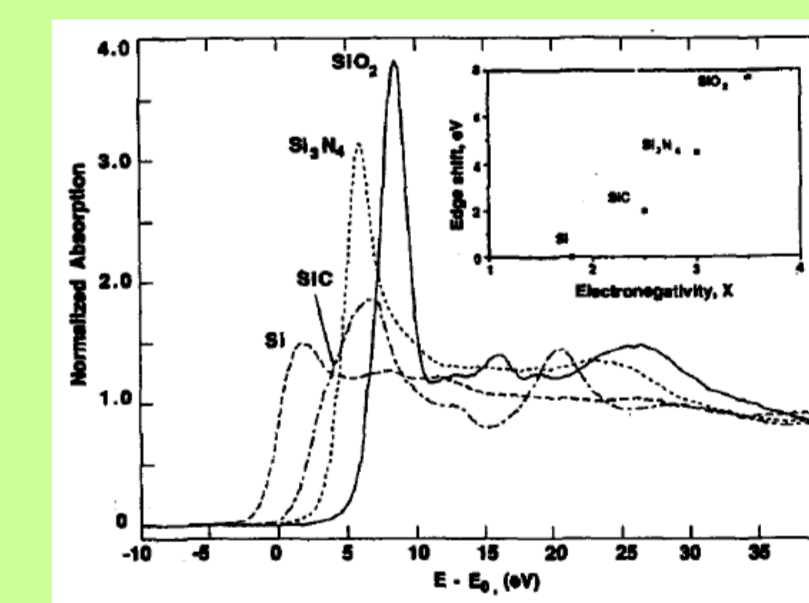
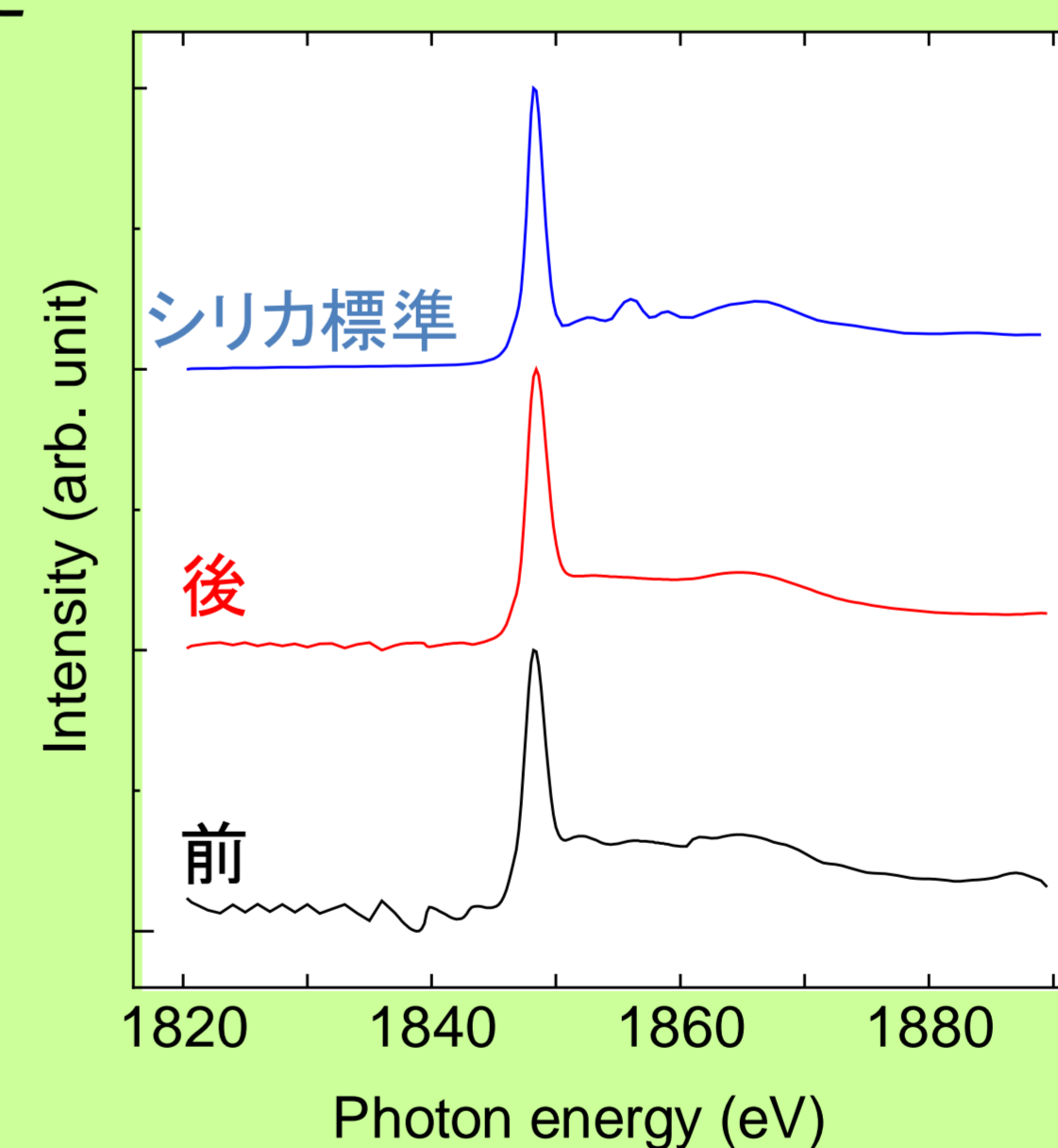


Figure 2. Normalized Si K-edge XANES spectra of crystalline Si, $\alpha\text{-SiC}$, $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ and SiO_2 ($\alpha\text{-quartz}$). Inset is a plot of edge shift vs electronegativity of the nearest neighbor ligand.

[Ref.] J. Wang et al. Solid State Commun. 92, 559-562 (1994).

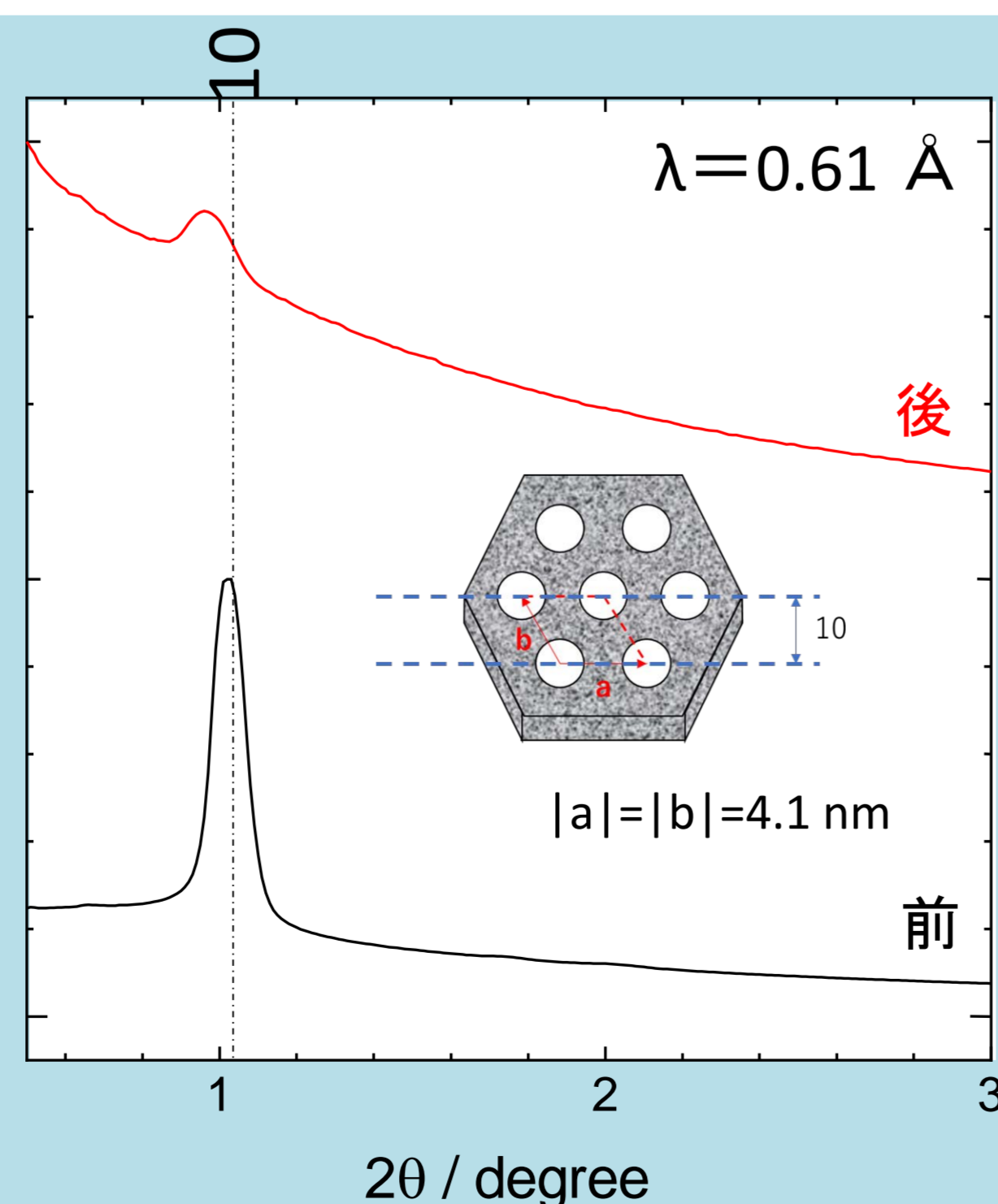
X線回折

- ・BL18Cを利用
- ・20 keV単色光

リチウムを吸蔵させる前とさせた後で、X線回折測定を行った。

10ピークが低角にシフトし、ブロードになった。

リチウムの吸蔵に伴い、細孔の膨張・破壊が起こっている可能性を示唆。



XPS測定

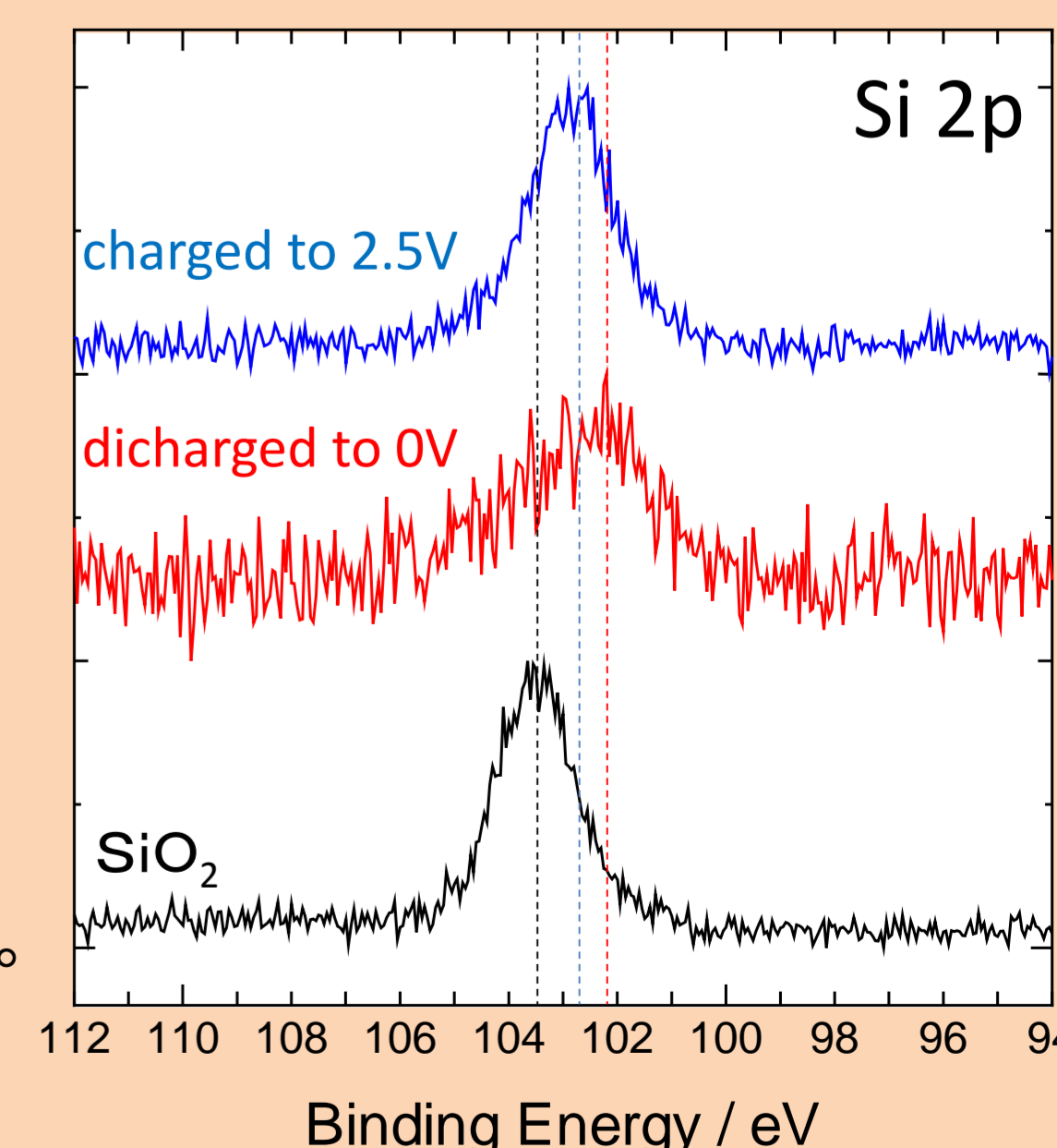
- ・PHI-5000 (ULVAC-PHI社製)
- ・X線源: 単色化Al α ノード (1486.6 eV)
- ・大気非暴露

以下の3つのサンプルについて測定を行った。

- リチウムを吸蔵させる前
- 0Vまで放電させたサンプル
- 0Vまで放電したのち2.5Vに充電したサンプル

低エネルギー側にシフトしたのち高エネルギー側に戻った。

シリコンが還元・酸化されている可能性を示唆。



期待される効果

導電性カーボンと複合化することで、メソポーラスシリカを利用できる可能性があることが確認された。これは、次世代のリチウムイオン電池の高容量負極材料としての利用が期待され、高容量蓄電池の開発につながると考えられる。また、絶縁体を用いるための技術応用への展開も期待される。