



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

1. 測定実施日

2016年9月9日 10時00分 - 14時00分 (1シフト), BL6N1
2016年9月9日 14時30分 - 18時30分 (1シフト), BL8S3
2016年10月6日 10時00分 - 18時30分 (2シフト), BL7U

2. 概要

合成したナノポーラスシリカ・カーボン複合体について XAFS 測定を行うことで、シリコンの化学状態を観察した。得られたスペクトルの結果から、シリカの状態ではリチウムイオンと反応していることが明らかになった。また、リチウムイオンとの反応によって起こると推測される、ナノポーラスシリカ・カーボン複合体の構造変化について調べるため、小角 X 線散乱測定を行った。

3. 背景と研究目的

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・低価格化が求められている。申請者は資源的に安価で豊富な「シリカ (SiO_2)」が次世代高容量負極として有望であると考え、研究を行っている。シリカは絶縁体であるため、従来は電極材料としては利用できないと考えられてきた材料であるが、シリカのナノ構造化と導電性カーボンとの複合化等の工夫により可逆的に充放電可能なことを見出した。リチウムイオン電池負極材料として一般的な黒鉛の 1.5 倍を超えるイオン貯蔵が可能であることを確認している。

しかしながら、「上記材料中でリチウムがどのように貯蔵されているか?」、「シリカの利用率はどの程度か?」、「リチウム貯蔵により材料のナノ構造はどのように変化するのか?」等に関しては全く分かっていないのが現状である。これらを明らかにできれば、電極特性の更なる向上に向けて、材料をどのよう

に改良していけばよいのかについての設計指針が得られる。本研究では、放射光 XAFS 測定と小角散乱測定を組み合わせた解析により、上記メカニズムを明らかにすることを目的とする。

4. 実験内容

Electrochemically assisted-self assembly 法^[1]を用いてメソポーラスシリカを合成した。フルフリルアルコールにメソポーラスシリカを浸漬させて細孔内に真空含浸させたのち、電気炉内で 900°C で 4 時間加熱してフルフリルアルコールを炭化して、ナノポーラスシリカ - カーボン複合体を得た。これを導電助剤のアセチレンブラックと結着剤のポリフッ化ビニリデンと混練することで電極を作製した。作製した電極を用いて電池評価試験 2 極セルを組み立て充放電試験を行った。充放電試験を行いリチウムイオンを吸蔵あるいは吸蔵ののち放出した電極をセルから取り出し、電解液で洗浄して余分な電解質を除いたのち乾燥したものを試料として以下の実験に用いた。

Si 原子の化学状態を確認するために BL6N1 を用いて Si K-edge XAFS 測定を行った。なお測定にはトランスファーベッセルを用いて大気非暴露条件で実験を行った。またリチウムイオン吸蔵の際に起こる体積膨張による構造の破壊を確認するために BL8S3 を用いて小角 X 線散乱測定を行った。

5. 結果および考察

Fig.1 に Si の K-edge の XAFS スペクトルを示す。黒線はナノポーラスシリカで赤線はナノポーラスシリカ - カーボン複合体を示す。黒線および赤線について、シリカ標準と比べて 1850~1855eV 付近のスペクトルの微小な差異が見られるが、これはナノポーラスシリカおよびナノポーラスシリカ - カーボン複合体を合成する際の焼成温度が低いことによる、シリカの結晶性の低さに起因すると考えられる。スペクトルの立ち上がりの値はシリカ標準の値と一致しており、SiC 等の化学状態ではなく、アモルファスシリカあるいはシリカのような状態であると推測される。したがって、複合化させた後もシリカの状態であると考えられる。

また、規則性メソポーラスシリカの 小角 X 線散乱測定では細孔配列の規則性に由来したピークが観察されることが分かっている。^[2]Fig. 2 は直径約 2 nm の

細孔が 2 次元六方晶状に規則配列したメソポーラスシリカの X 線小角散乱測定例を示す。あいち SR BL8S3 を用いることで S/N 比の高い良好な回折図形が得られることを確認した。今回電池測定に用いたメソポーラスシリカ - カーボン複合体は Fig. 3 のような構造を有し、Fig. 2 と類似した回折図形が得られると期待できる。そこで、このピークを解析することで構造の微小な変化を捉えることを試みたが、今回の測定では高次のピークが観測されず解析ができなかった。ナノポーラスシリカ - カーボン複合体合成時の焼成温度が低いことから細孔の配向性が低く、高次のピークが観測されなかったのではないかと考えられる。

6. 今後の課題

あいち SR BL6N1 を用いた XAFS 測定により、電池測定に用いたメソポーラスシリカ - カーボン中の Si は SiO_2 と同様の化学状態であることを確認した。この結果はシリカを電池活物質として利用可能なことを支持するものである。今後は、シリカと炭素の混合比や焼成温度などのパラメータを変えた試料の合成を行い、充放電試験による評価を行って各要因の影響について詳細に検討していく。

7. 参考文献

- [1] A. Walcarius, E. Sibottier, M. Etienne and J. Ghanbaja, *Nat.Mater.*, **6**, 602–608 (2007).
- [2] Yosuke Ishii, Yoshiki Nishiwaki, Ayar Al-zubaidi, and Shinji Kawasaki, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 18120–18130 (2013).

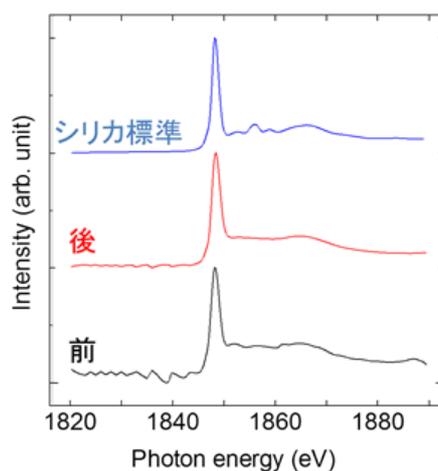


Fig.1 ナノポーラスシリカ - カーボン複合体の Si K-edge XAFS スペクトル

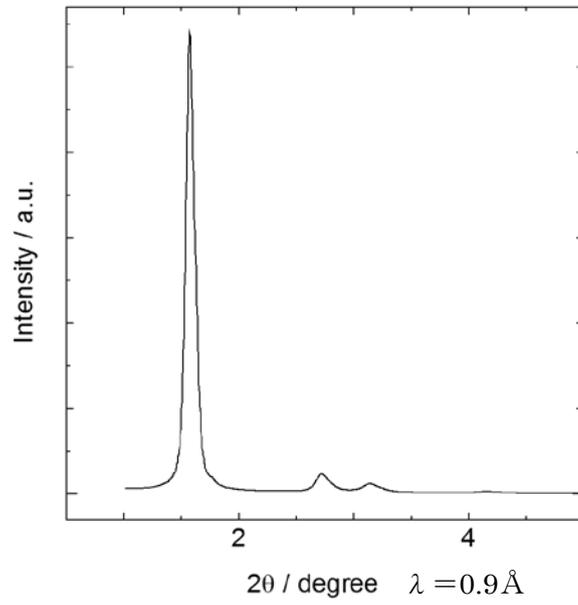


Fig.2 メソポーラスシリカの X 線小角散乱 (BL8S3 にて測定)

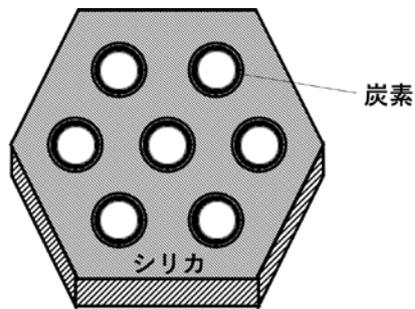


Fig.3 メソポーラスシリカ - カーボン複合体の構造模式図