

シリコンナノシートの酸化・還元特性評価

Evaluation of Electrochemical Oxidized/Reduced Silicon-nanosheets by XAFS

中野 秀之^a, 杉山 佑介^a, 中西 康次^b, 太田 俊明^b
 Hideyuki Nakano^a, Yusuke Sugiyama^a, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b

^a豊田中央研究所, ^b立命館大学 SR センター

^aTOYOTA Central R&D Labs., Inc., ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

BF₄イオンを担持したイオン化シリコンナノシート(BF₄RSi, Rは有機基)は、電気化学的にBF₄イオンの脱離・吸蔵が可能である。この反応の電荷補償とシリコンナノシートの構造との関係を調べる為、シートを構成するシリコンのK吸収端XAFS測定を行い、その局所構造解析を行った。その結果、初期構造には≡Si-H、≡Si-Rに帰属されるピークが観察されたが、電気化学的に酸化・還元を行うと、BF₄RSiが酸化分解することが判った。

The BF₄ modified ionic silicon nanosheets (BF₄RSi) electrochemically give R⁺Si⁻ upon reduction and oxidation with desorption and absorption of BF₄⁻. To further prove and get deeper insight into the electrical reduction process of the BF₄RSi, we decided to make Si K-edge XANES measurements. From the XANES spectra of the initial BF₄RSi, the peaks which are attributed to ≡Si-H and ≡Si-R were observed. However, after the electrochemical oxidation and the reduction, the BF₄RSi was decomposed to SiO_x.

Keywords: Si nanosheets, oxidation, reduction, Si K-XANES

背景と研究目的: Liイオン二次電池は、その高エネルギー密度から車載用電源として注目されているが、出力に課題があり、実用化には至っていない。一方、キャパシタは出力が高いが、エネルギー密度が低い課題がある。そこで、これらを組み合わせたハイブリッドキャパシタなども提案されているが、車載を満足する性能を有する蓄電デバイスは得られていない。

我々は、これまでに有機化シリコンナノシートの合成に成功しており、この材料がユニークな高次構造をとること[1]、光電流が発現すること[2]、などを報告してきた。そこで、本研究では、BF₄アニオンを担持させたシリコンナノシート(BF₄RSi, Rは有機基)を合成し、この材料の電気化学的な酸化・還元性能を評価した。

BF₄RSiでは、シリコンナノシートが形成するシリコン骨格に電荷を貯蔵できると考えられるため、XAFS測定によりシリコン骨格の局所構造解析を行った。

実験: BF₄RSiの合成は、層状ポリシラン(Si₆H₆)と、BF₄をカウンターアニオンとするイ

オン液体の反応により得た。BF₄RSiに導電助剤(アセチレンブラック)とテフロンバインダーを70:25:5の重量比で混合したものを負極とし、正極に人造黒鉛、電解液にLiBF₄を用いた電気化学セルを試作した。このセルを3Vまで充電、0Vまで放電させることで、BF₄RSiからBF₄を脱離・吸蔵させ、式(1)に示すようにSi骨格を酸化・還元させた試料を調整した。各試料は、プロピレンカーボネートで洗浄し、測定に供した。



XAFS測定は立命館大学SRセンター BL-10にて、BF₄-Siの電荷補償部位と考えられるSiのK吸収端の測定をおこなった。分光結晶はInSb(111)を用い、測定モードは試料電流による全電子収量(TEY)にて行われた。

結果、および、考察: SiRBF₄は大気暴露により、BF₄が脱離し酸化される事が予備実験で確認している。そこで、まず大気暴露時の経時変化に関してSi-K吸収端XANES測定を行い、その結果をFig. 1に示す。1843と1847eV付近に、≡Si-R、および骨格の部分酸化に帰属

されるピークが観察された。大気暴露の時間の増加に伴い、1843eVのピーク強度が弱くなり、一方で1847eVのピーク強度が強くなり、シリコン骨格上の有機基が脱離し、酸化されたことが判った。更に、酸化度が低い試料には1853.5eVにピークが観察された。このピークに関して、現在、帰属されていないが、酸化と共に強度が弱くなることから、Si-Rに起因している事が示唆された。

Fig. 2 に、充電、放電後の電極の結果を示す。初期電極には、1840eV 付近に $\equiv\text{Si-H}$ に帰属されるピークが観察され、シリコンの2次元骨格が保持されていることを確認した。1847eV の Si-O のピークは、電池のセパレータに用いたガラスフィルター由来である。3Vに充電した試料では、1840、1843、および1853.5eVの全てのピーク強度が低下した。更に、0Vまで放電して初期状態に戻した試料では、1847eVのみのピークが観察された。これらの結果より、初回の充電((1)式で BF_4 の脱離反応)により、 BF_4 イオンの脱離だけでなく、Si-R結合が切断され有機部全体がシート表面から脱離していることが考えられた。更に、放電((1)式で BF_4 の吸蔵反応)後、初期に戻らないことより、この反応は可逆的に(1)式が進行せず、 BF_4RSi が電気化学的に酸化分解していることが判った。

今後、酸化・還元に関与する有機部をシリコンナノシート表面に担持させることで、蓄電材料を設計できると考えられた。

文献

- [1] H. Okamoto, Y. Kumai, Y. Sugiyama, T. Mitsuoka, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Nozaki, S. Yamaguchi, S. Shirai, H. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2710.
 [2] Y. Sugiyama, H. Okamoto, T. Mitsuoka, T. Morikawa, K. Nakanishi, T. Ohta, H. Nakano, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 5946.

論文・学会等発表 (予定)

無し

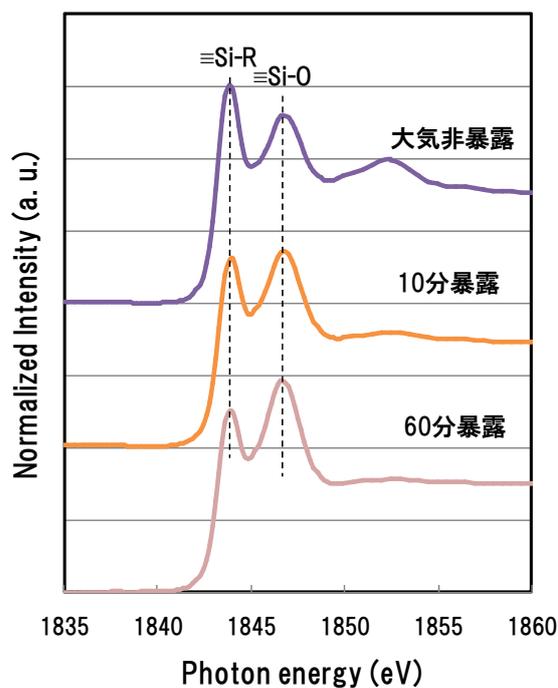


Fig. 1. Observed Si K-edge XANES spectra

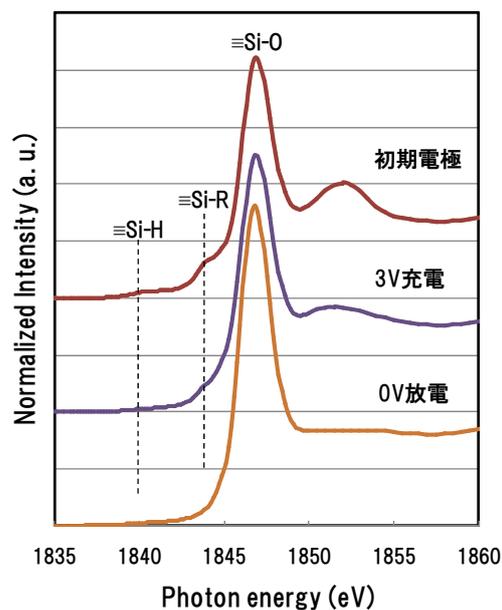


Fig. 2. Observed Si K-edge XANES Spectra