

3次元ケイ素化合物の XAFS 測定

XAFS measurements of the three-dimensional silicon compounds

中野 秀之^a, 丸山 仁^b, 小川 雅裕^c, 関口 章^b, 太田 俊明^c
 Hideyuki Nakano^a, Hitoshi Maruyama^b, Masahiro Ogawa^c, Akira Sekiguchi^b, Toshiaki Ohta^b

^a(株)豊田中央研究所, ^b筑波大学数理物質系・化学域, ^c立命館大学 SR センター

^aTOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC., ^cDepartment of Chemistry, Graduate School of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ^cThe SR Center, Ritsumeikan University

メチル、およびフェニル基で終端された3次元非晶質シリコン（ポリシリコン）は、Li イオン電池の負極材料として平均電位 1.0V、単位ユニット当り 0.45 (225 mAhg⁻¹) および 0.9(180 mAhg⁻¹)の Li 吸蔵量を示す。この電気化学特性の反応機構を調べるために、主成分である Si の K 吸収端 XANES 測定を行い、その局所構造解析を行った。その結果、Li の挿入により Si-Li 結合が形成されていることがわかった。また、Si-Li のピーク強度はフェニル基終端の方が強く、Li の放電容量と良い一致を示した。

By using three-dimensional amorphous silicon polymers, poly(methylsilylene) **1** and poly(phenylsilylene) **2**, for anode materials, these polysilylenes are capable of reacting with 0.45 and 0.9 Li per formula unit at average voltages of approximately 1.0 V, giving reversible capacities of 225 and 180 mAhg⁻¹, respectively. From Si K-edge XANES measurements, the peak intensities of **1** and **2** at 1847 eV were about 1:2, which were in good agreement with the electrochemically Li inserted capacities.

Keywords: polysilylene, Si K-XANES, Li ion battery, Anode

背景と研究目的: Li イオン二次電池はポータブルから車載まで広く普及し始めている。車載用電源としては、高エネルギー密度、高出力密度、寿命、安全性、更にはコストを考慮したバランスが重要である。特に、安全面では、現状に黒鉛負極では、低温動作時、あるいは大電流印加時に、負極表面にデンドライドが形成されることが問題視されている。

そこで、我々は、1V 級の負極活物質を探索した結果、アモルファスシリコン化合物のポリシリコンが有効である事を見出した。この材料は製造コストも安価であり、サイクル特性にも優れている。この材料を負極活物質として用いた場合の反応機構を調べるために、XANES 測定により、局所構造解析をおこなった。

実験: ポリシリコンは、図 1 に示すメチル、及びフェニル基で終端された試料を合成した。負極は、ポリシリコン：導電性炭素：テフロンバインダーを重量比で80:10:10に調整したも

のをSUSメッシュに圧着して作製した。これを作用極として、対極には金属Li、電解液には1M LiPF₆/(EC+DEC)を用い、コイン型電池を作製した。

XAFS測定は、0.05Vまでの放電過程と、3.0Vまでの充電過程の各電位に調整した試料対して立命館大学SRセンター BL-10にて、SiのK吸収端XANESのex-situ測定を行った。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。

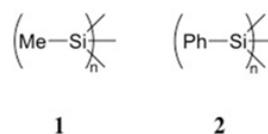


Fig. 1. Schematic structures of Polysilylenes.

結果、および、考察: Fig. 1、2 に化合物 **1**、**2** の各電位での Si K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。両者共に Si-Si 結合由来のピークが 1841eV に観察され^[1]、その他に Si-C 由来のピークが 1842 と 1845eV に観察された^[2]。

放電 (Li 挿入) を行うと、1845eV のピークが徐々に減少し、新たに 1847eV にピークが現れた。引き続き充電 (Li 脱離) を行うと、1847eV のピークは減少し、1845eV のピーク強度が増加した。ポリシリンは、放電・充電と繰り返し行った後も、XANES のピーク形状に変化は無く、電気化学的な可逆性に優れた材料と言える。

Li 挿入時に観察された 1845eV のピークは、 Si_6H_6 の Li 化を行った際に観察されたピークと良く一致しており^[3]、Si-C の結合が一部切断され、Si-Li 結合が形成されていると考えられる。一方、Si-Si 結合由来の 1841eV のピーク強度の変化が、化合物 **1** では Li 挿入に伴い増加し、脱離に伴い減少するが、化合物 **2** では逆の挙動を示した。この現象に関しては現在検討中である。化合物 **1** および **2** は、それぞれのユニット当たり 0.45、0.9 モルの Li を吸蔵する事が電気化学評価より判っている。Si-Li 結合由来の 1845eV のピーク変化に注目するため一つ前の充放電状態との差スペクトルを求めた結果を Fig. 2 および 3 に破線で示した。0.05V の電位まで Li を挿入した際の化合物 **1** と **2** で強度を比較すると、ほぼ 1:2 となっており電気化学評価と良い一致を示した。この Li 吸蔵量の違いは、ポリシリンが形成するケージのサイズが、化合物 **2** の方が **1** より大きい事に起因していると考えている。

今回の結果より、ポリシリンへの Li の吸蔵・脱離は、Si-Li 結合が可逆的に形成・解離していることが明らかとなった。また、ポリシリン以外のケイ素系化合物においても、本手法は Li イオン電池負極の反応機構解析に有効であると考えられる。

文献

- [1] Dahn, J. R., Way, B. M. & Fuller, E., Phys. Rev. B 48(2), (1993) 17872.
 [2] Prado, R. J. et al., Non-Cryst. Solids 330, (2003), 196–215.
 [3] M. Ohashi, H. Nakano, T. Morishita, M. J. S. Spencer, Y. Ikemoto, C. Yogi and T. Ohta, Chem. Commun., 50, (2014), 9761–9764.

論文・学会等発表 (予定)

- [1] H. Okamoto, Y. Sugiyama, K. Nakanishi, T. Ohta, T. Mitsuoka, and H. Nakano, Chem. Mater., 27, (2015) 1292–1298.
 [2] H. Maruyama, H. Nakano, M. Ogawa, M. Nakamoto, T. Ohta, and A. Sekiguchi, Scientific Reports (submitted).
 [3] 丸山仁・中野秀之・中本真晃・関口章, 日本化学会第 95 春季年会プログラム 1F4- 30

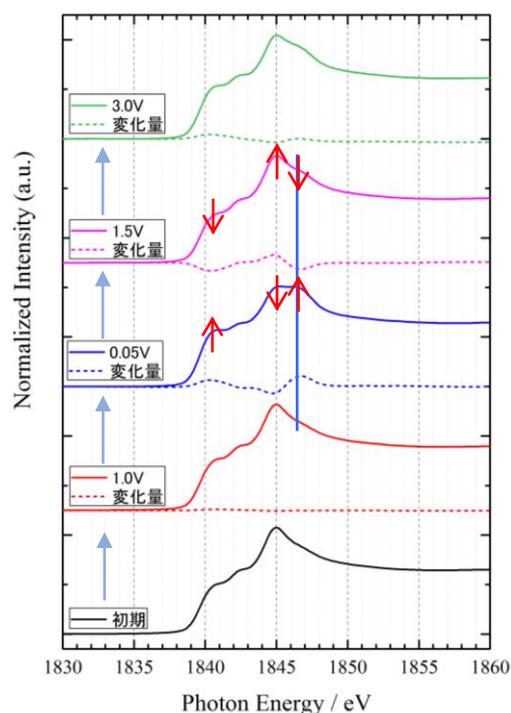


Fig. 2 Si K-edge XAFS spectra of poly(methylsilylyne) **1**. All spectra were measured after adjusting each voltages at 10 mA g^{-1} .

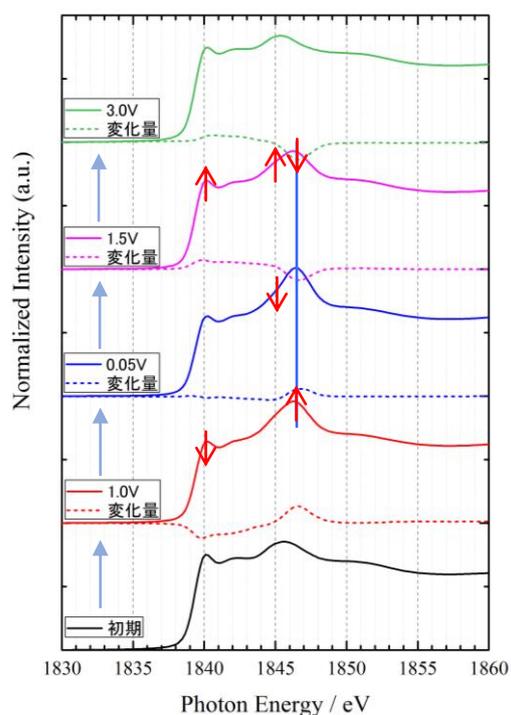


Fig. 3 Si K-edge XAFS spectra of poly(phenylsilylyne) **2**. All spectra were measured after adjusting each voltages at 10 mA g^{-1} .