

先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業
立命館大学SRセンター「放射光軟X線を用いた機能性材料の評価」
利用成果報告書

無償トライアル利用

2015年 6月 19日

所属：DIC株式会社 総合研究所 コア機能開発センター

職名：研究員

氏名：清岡 隆一

所在地：〒285-8668 千葉県佐倉市坂戸 631

Tel/Fax: 043-498-2123

E-mail address: ryuuichi-kiyooka@ma.dic.co.jp

課題番号	R1516
利用課題名	Si系負極材中のLiの状態分析
ビームライン	BL-2, 10, 11
利用期間	2015年 6月 12日 ~ 2015年 6月 30日
背景と利用目的	
<p>リチウムイオン二次電池の高容量化が望まれており、負極材料においては現在使用されている黒鉛よりも高容量であるSiが次世代負極材料として期待されている。しかし、SiはLiの吸蔵、放出に伴う体積変化が大きいいため、黒鉛と比べてサイクル特性の大幅な低下が課題となっている。</p> <p>弊社では課題である充放電にともなうSiの体積変化を抑え、サイクル特性の良いSi系負極材料を目的とし研究を行っている。開発しているSi系負極材料はSiと比べて充放電容量が異なり、Liの吸蔵放出メカニズムが異なると推測される。X線吸収微細構造解析をおこなうことで、Si系材料のLiの吸蔵放出メカニズムを解明したいと考えている。今回、Liの状態を解析する手段としてX線吸収微細構造解析が有効であるかを確認するため、標準試料であるSi含有炭素での充放電挙動を調べたい。</p>	

実験・解析方法

トランスファーベッセルを用いて大気非暴露にて試料をビームラインへ輸送し、真空雰囲気下で蛍光法・電子収量法により Li K 端・Si K 端 XAFS 測定を行う。

成果の概要

Si K 端での XANES 測定結果を図 1 に示す。負極原料から満充電、そして満放電にかけてのスペクトル変化を観察することができている。特に 1840eV に現れている Si 単体のピークが低エネルギー側へのピークシフトを観測することが出来た。このシフトは充電による Si 負極へのリチウム挿入により現れると考えられている。その後の満放電によりそのピークが高エネルギー側へシフトしている、即ちリチウムの脱離を起こしている様子も現れている。

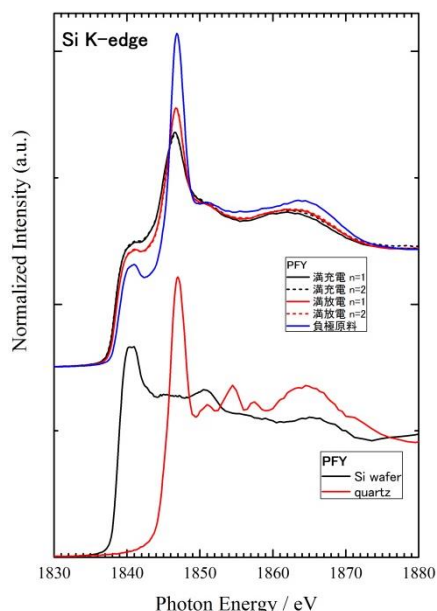


図 1 Si 負極の Si K 端 XANES スペクトル

今回同じ充放電状態の試料をそれぞれ 2 つ準備し XANES 測定を行ったが、スペクトルはぴったり重なっており、実験、そして測定の再現性の良さを確認することができた。

図 2 に Li K 端 XANES の測定結果を示す。なお、負極原料のスペクトルは Li の吸収が見られなかったため割愛している。充放電を行った電極試料において、いずれの試料についてもほぼ同様のスペクトルが得られた。このことは Li K 端 XANES にて観測された化学種は電気化学的に不活性であることを示しており、Si K 端 XANES で得られた結果と対照的な結果である。また、充放電を行った電極試料のスペクトルは LiF のようなイオン性リチウムのスペクトルではなく、炭酸リチウムのスペクトルに類似しており、電解液成分とリチウムイオンとの間の反応生成物を観測していると推察される。

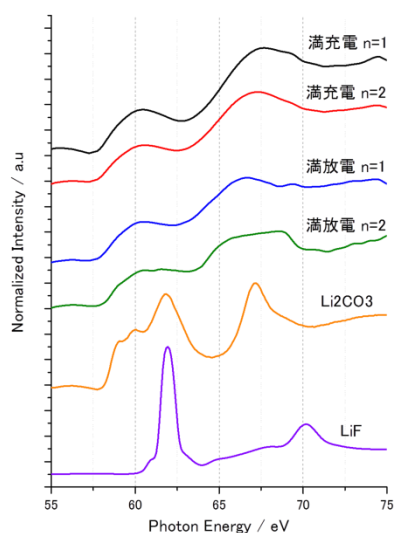


図 2 Si 負極の Li K 端 XANES スペクトル

Li K 端は Si K 端と比べエネルギーが非常に低く、入射 X 線の透過能が低いために表面感度が極めて高い。今回測定を行った二つの吸収端の XANES スペクトルから、電極表面近傍に存在する不活性な反応生成物と、充放電によって電極内部で起こる Si 周りの可逆的な電子状態変化を観測することができたといえる。

社会、経済への波及効果の見通し

次世代負極材料として有力視される Si 含有負極材料を充放電させた試料をトランスファーベッセルを用いて大気非暴露でビームラインへ輸送し、XAFS 測定を行い充放電による Li の挙動を確認することが出来た。この結果により Si 含有負極材料の XAFS による調査を SR センターにて行うことが出来る確証を得ることができたため、材料開発・分析へ大きな影響を与えるであろうと考えられる。

図、表などがありましたら、適当に枠のサイズを変更して貼り付けてください。