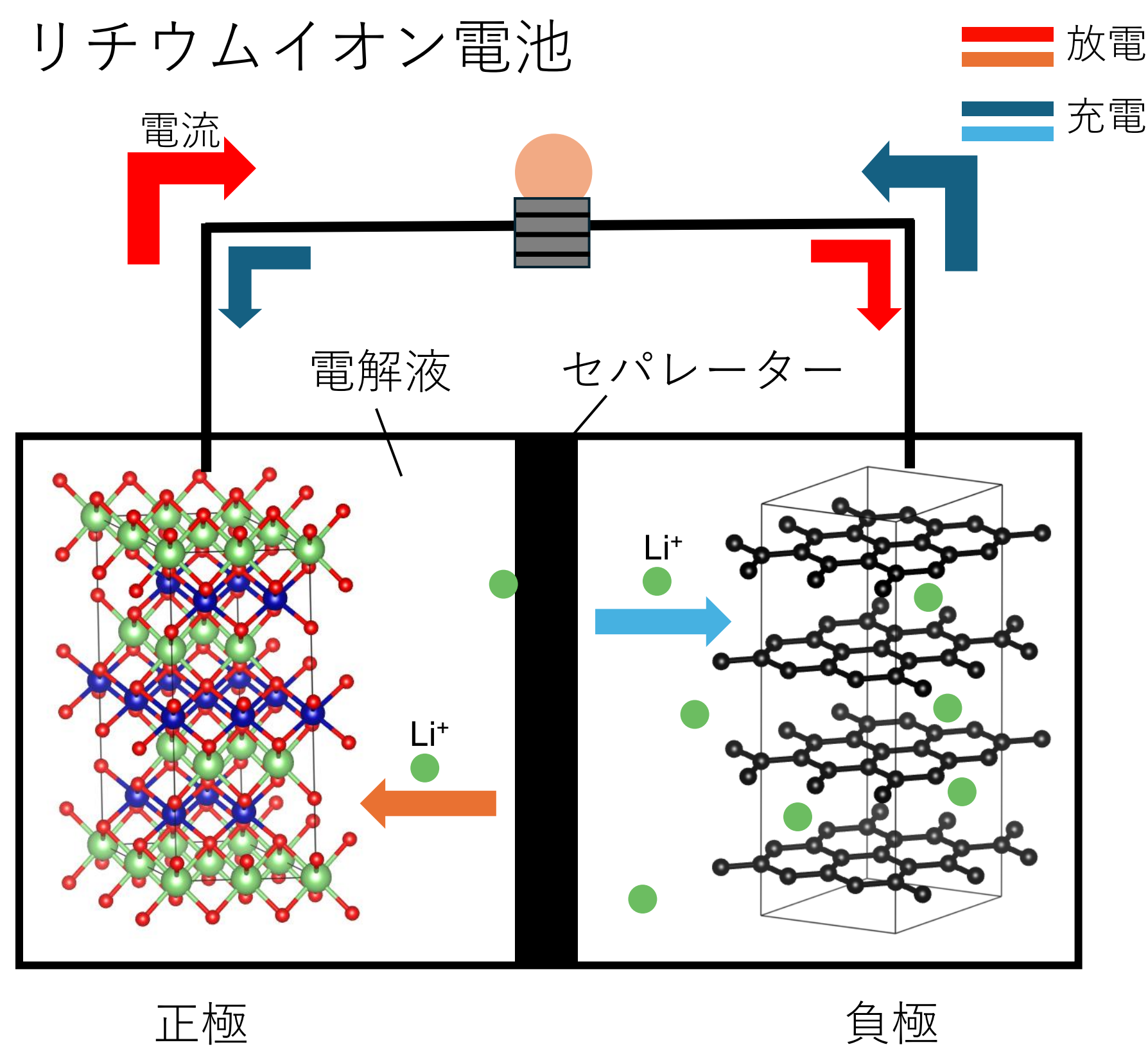


次世代リチウムイオン電池への閃亜鉛鉱型SiCの応用可能性

東北大学工学部 高村・石井研究室 安田 恒輝

背景

◆ リチウムイオン電池

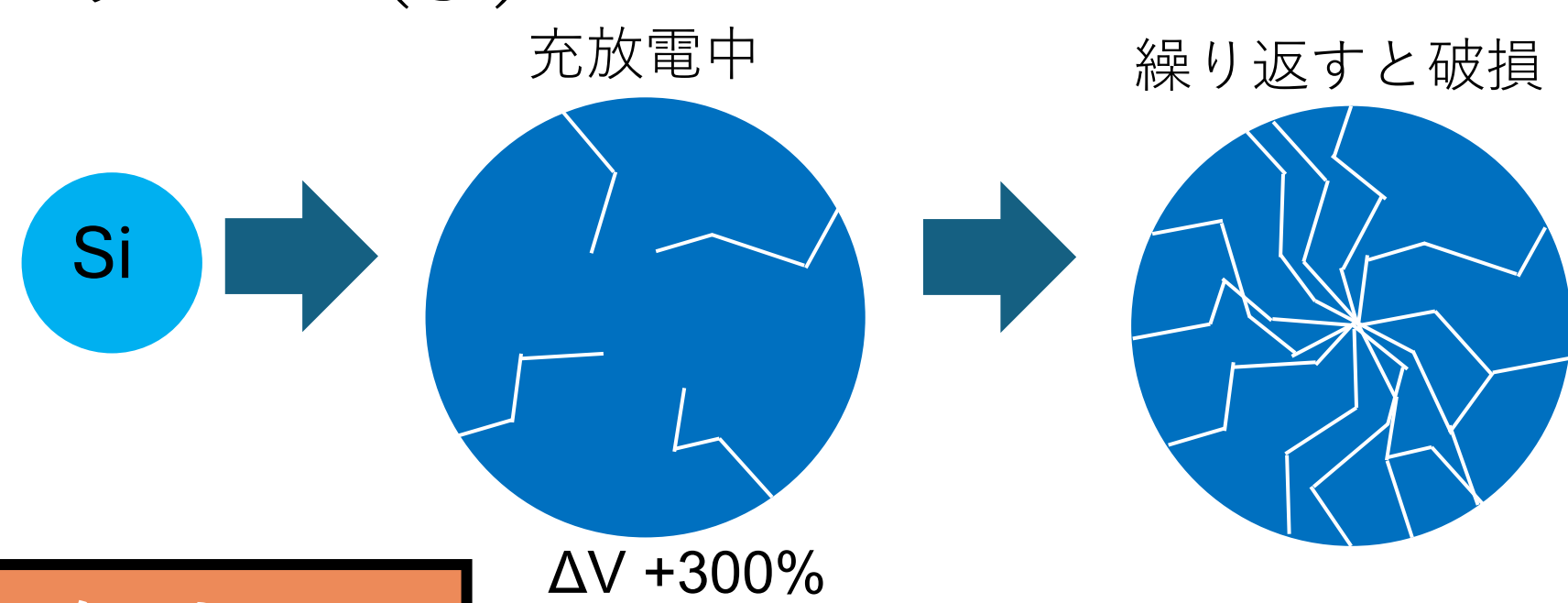


◆ リチウムイオン電池負極

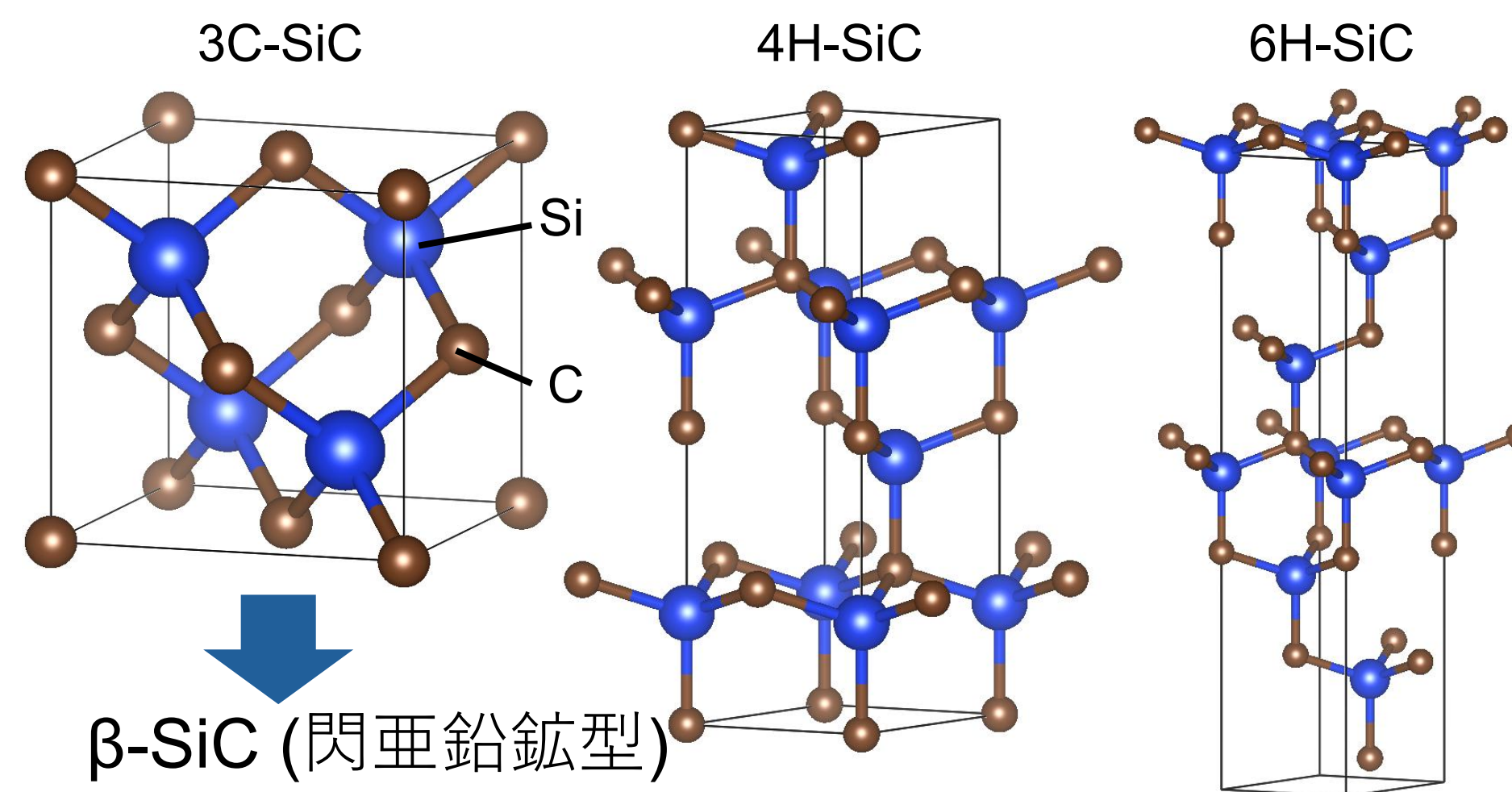
	理論容量 / mAhg ⁻¹	体積膨張率	電気伝導性
C	312	-	高
Si	4200	300 % 超	低
SiC	1250	5.6 %	低

サイクル性 導電助剤

◆ シリコン (Si)

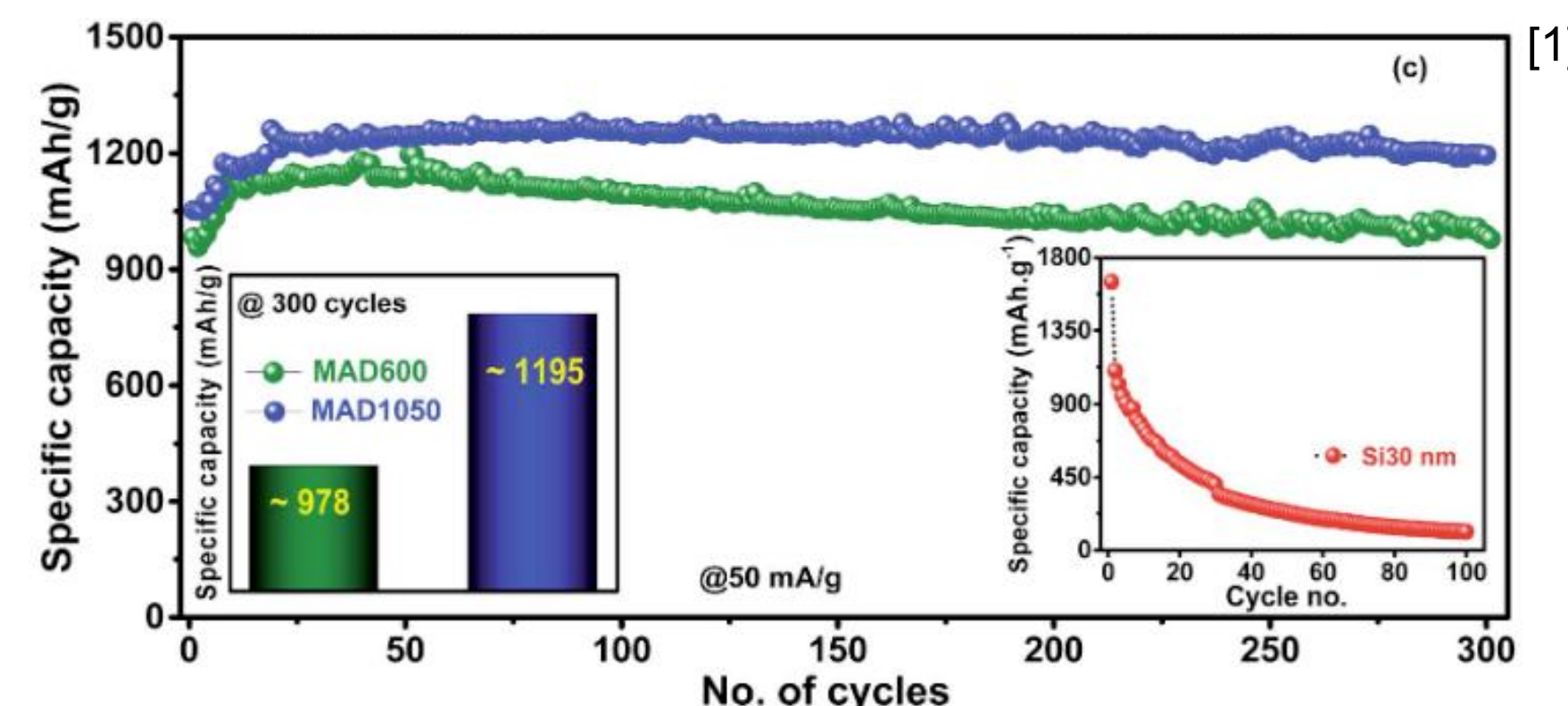


◆ シリコンカーバイド (SiC)



β-SiC (閃亜鉛鉱型)

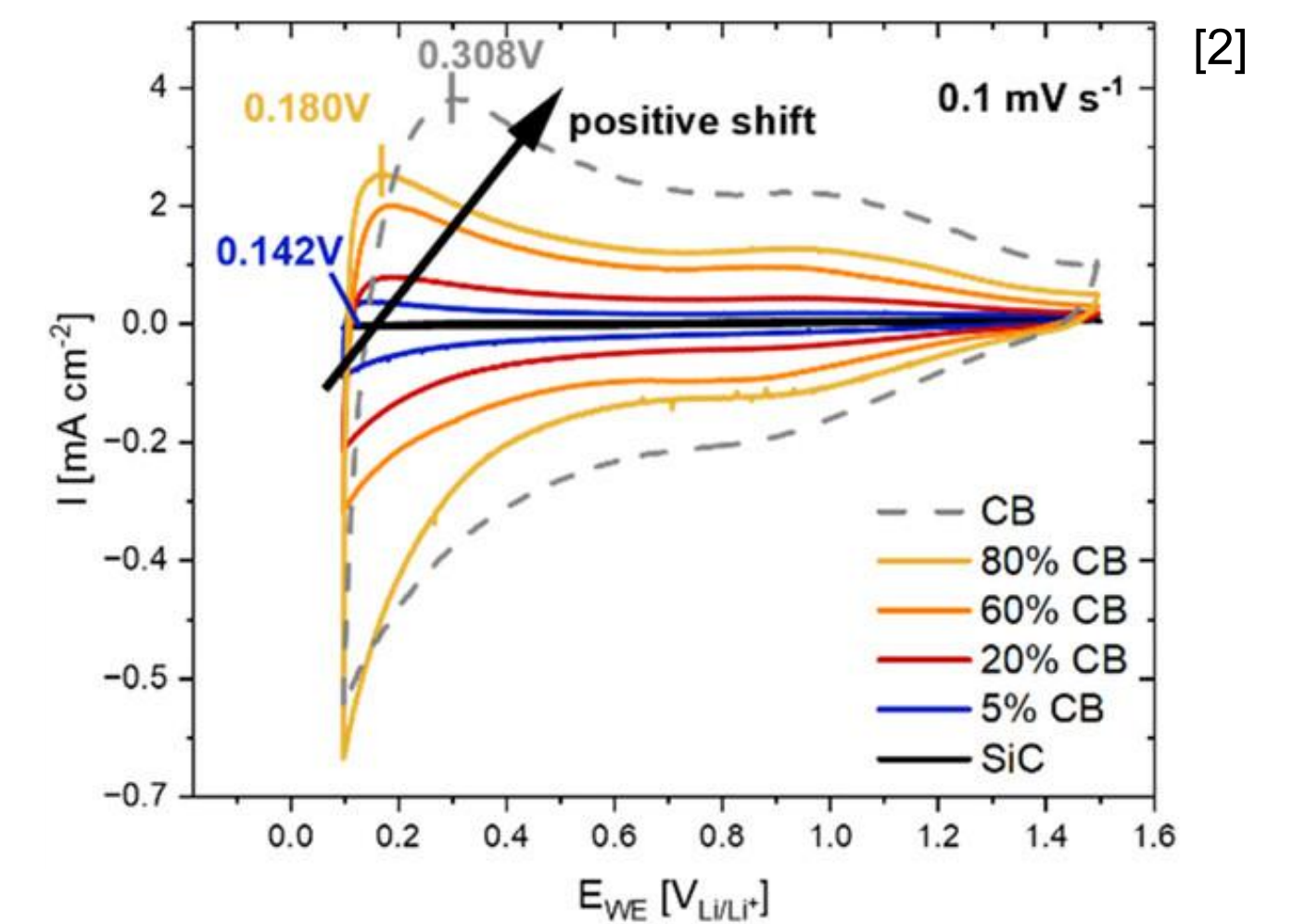
- 高容量(四面体サイトが豊富)
- 低体積膨張率



◆ 導電助剤

	Li挿入電位 / V (vs Li/Li ⁺)
CB (導電助剤)	0.1 - 0.4
SiC	0.1 - 0.2

Li挿入時の電位範囲が重複するため
電気化学的手法では、SiCへのLi挿入の判別が困難

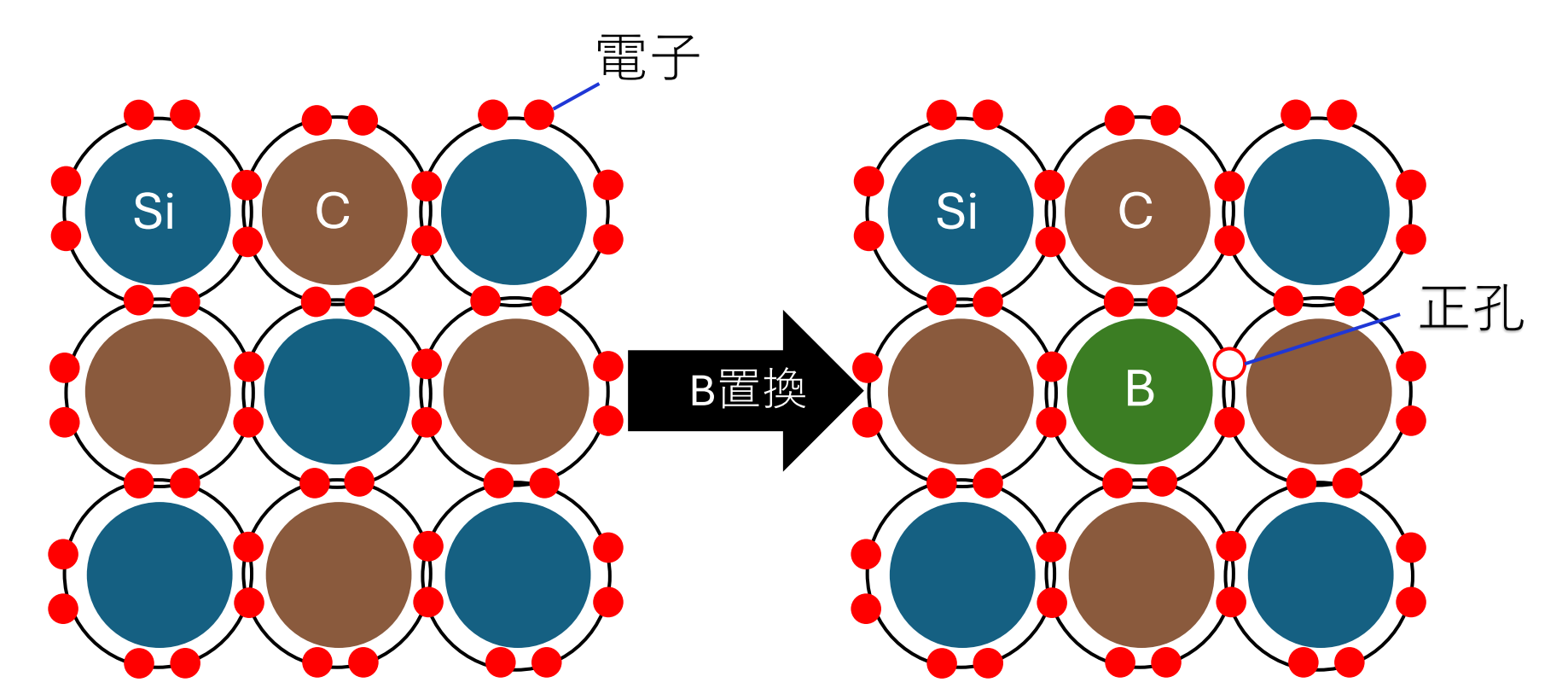


>> 結晶構造や局所構造を解析する
物理化学的手法でSiCへの挿入に注目する

>> SiCの電気伝導度を向上させ、導電助剤を
減らしSiCの寄与を大きくする

◆ ドーピング

- 微量の不純物添加により電気伝導を調整

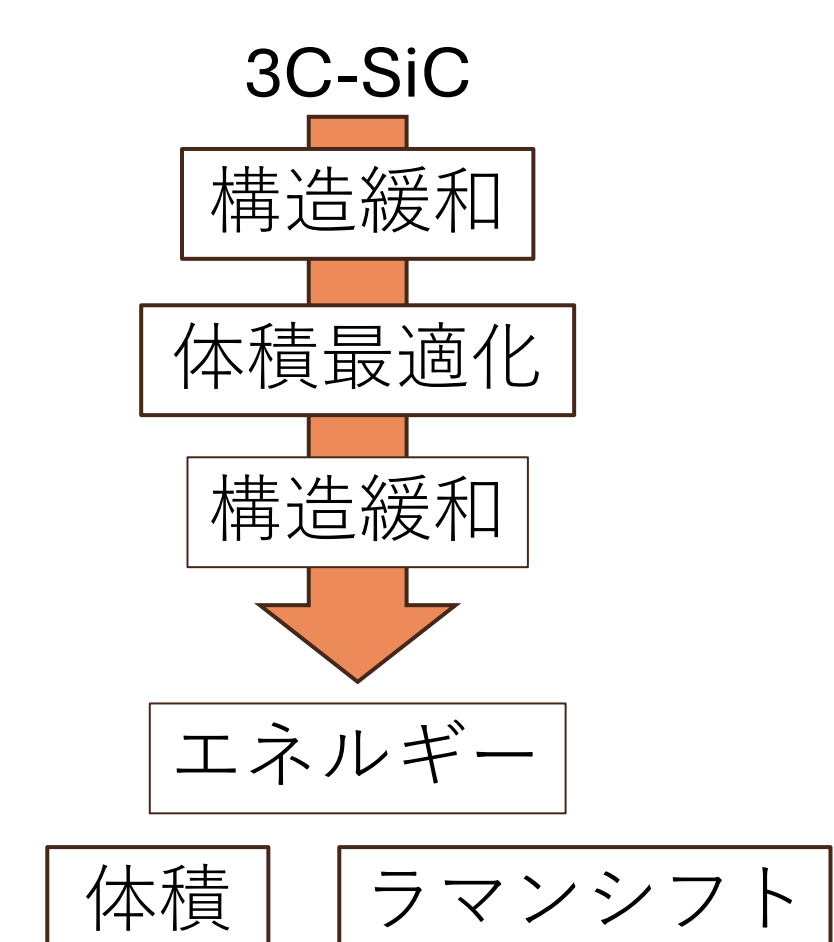


SiCの電気伝導性が低い

>> アクセプター・ドナードーピングで補う

実験方法

◆ 第一原理計算



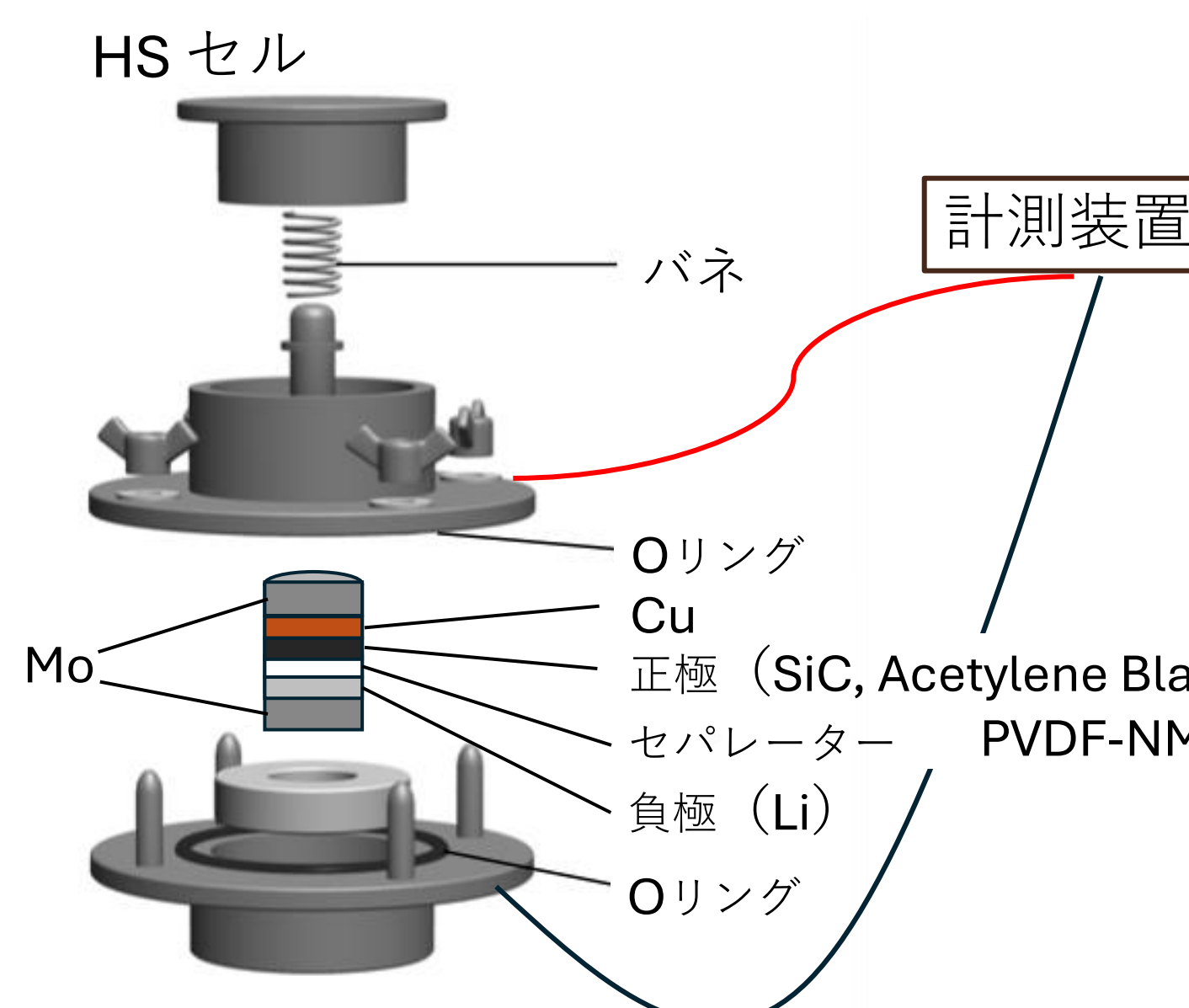
計算条件

- DFT計算: VASP
- 交換相関汎関数: GGA-PBE
- スーパーセル: 2 × 2 × 2
- 平面波カットオフエネルギー: 600 eV
- k-点メッシュ: 4 × 4 × 4
- フォースコンバージェンス: 1.0 × 10⁻⁶ eV/Å以下

目的

SiCへのLiの挿入の確認と負極材料としての可能性の検討

◆ 電気化学測定



◆ 実験・評価方法

結晶構造の同定、格子定数変化

- ▶ X線回折法 (XRD)

局所構造解析

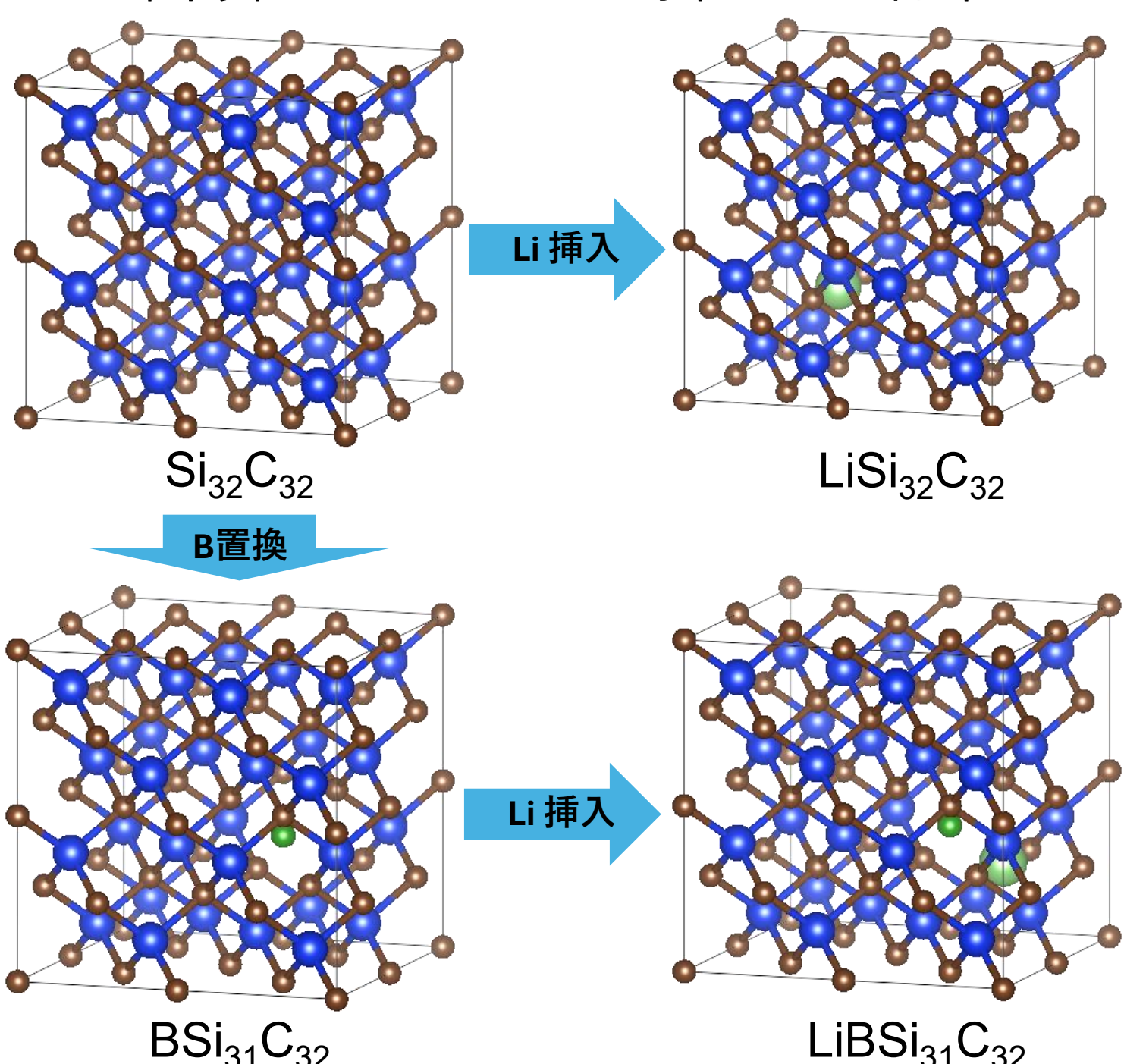
- ▶ ラマン分光

電気化学特性

- ▶ サイクリックボルタンメトリー (CV)
- ▶ 充放電試験

結果・考察

◆ DFT計算による Liの挿入に有利な条件, Li挿入後の結晶構造



➢ 格子定数変化

	Si ₃₂ C ₃₂	Li	LiSi ₃₂ C ₃₂	ΔV / Å
SiC	671.57	20.14	676.21	-15.50
B置換 SiC	664.69	20.14	669.98	-14.85

0.8 % 拡大
Li挿入によりSiCホストの体積が膨張する

	場所	Si-C距離
SiC	一様に	1.896 Å
LiSi ₃₁ C ₃₂	Li付近	1.950 Å
	Li遠方	1.867 Å

PristineなSi-Cと比べ
Liが挿入された領域ではSi-Cが長くなり、
挿入されていない領域ではSi-Cは短くなる

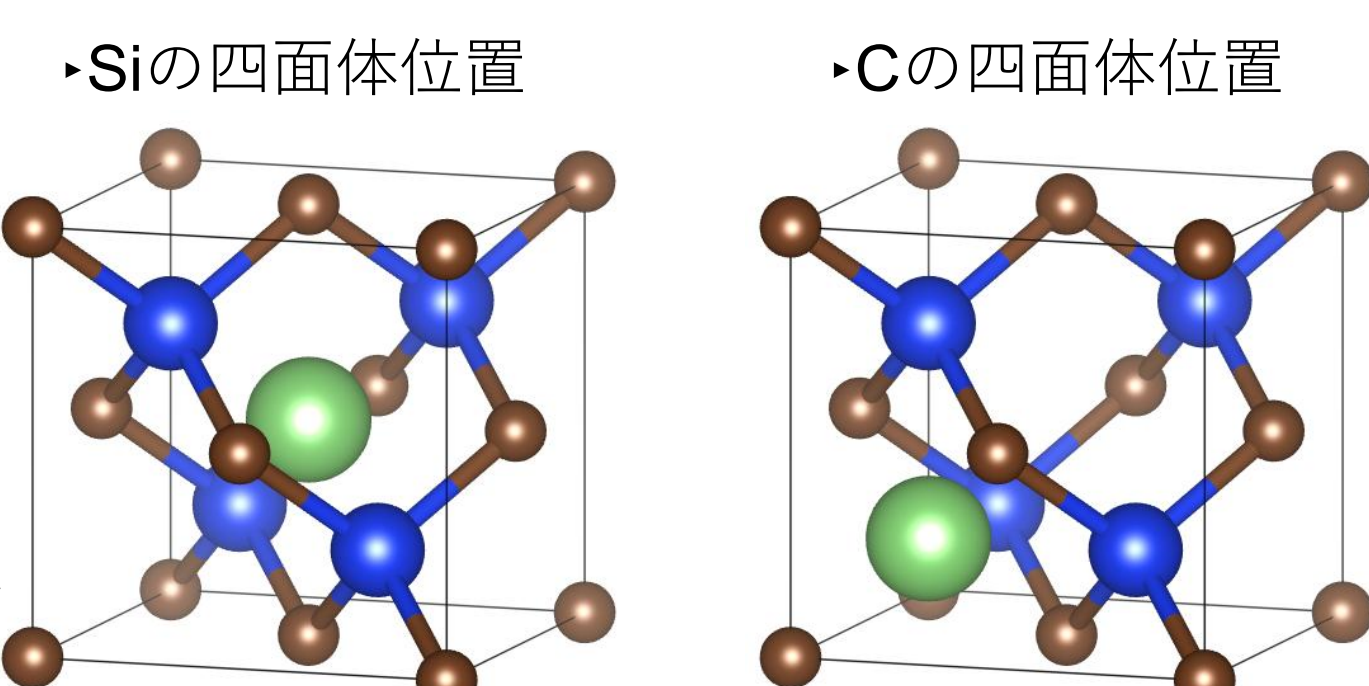
➢ 生成エネルギー

	Si ₃₂ C ₃₂	Li	LiSi ₃₂ C ₃₂	ΔE / eV
SiC	-481.999	-1.903	-482.165	1.738
B置換 SiC	-480.866	-1.903	-483.055	-0.285

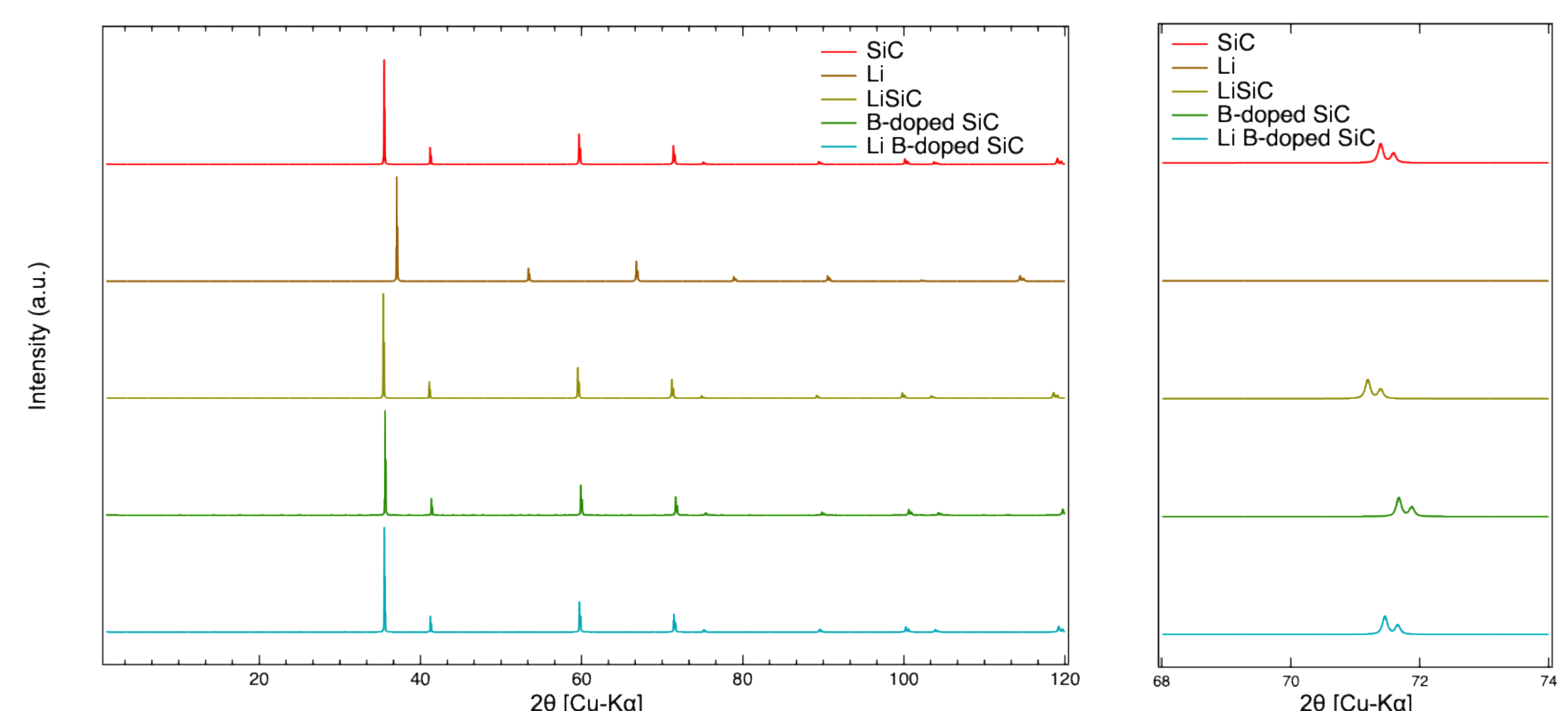
➢ Liの挿入サイト

	LiSi ₃₂ C ₃₂	ΔE / eV
C四面体位置	-482.232	1.670
Si四面体位置	-480.791	3.111

C四面体サイトが安定でLiが挿入されやすい



◆ 構造緩和後のSiCのXRDパターン



Li挿入に伴う、格子の膨張
>> ピークシフトが確認された

今後の方針

◆ 電気化学測定を用いた電極性能評価

◆ NMRやXPSによるLiの挿入サイトの詳細な解析

◆ 添加されたB量, 挿入されたLi量の定量化