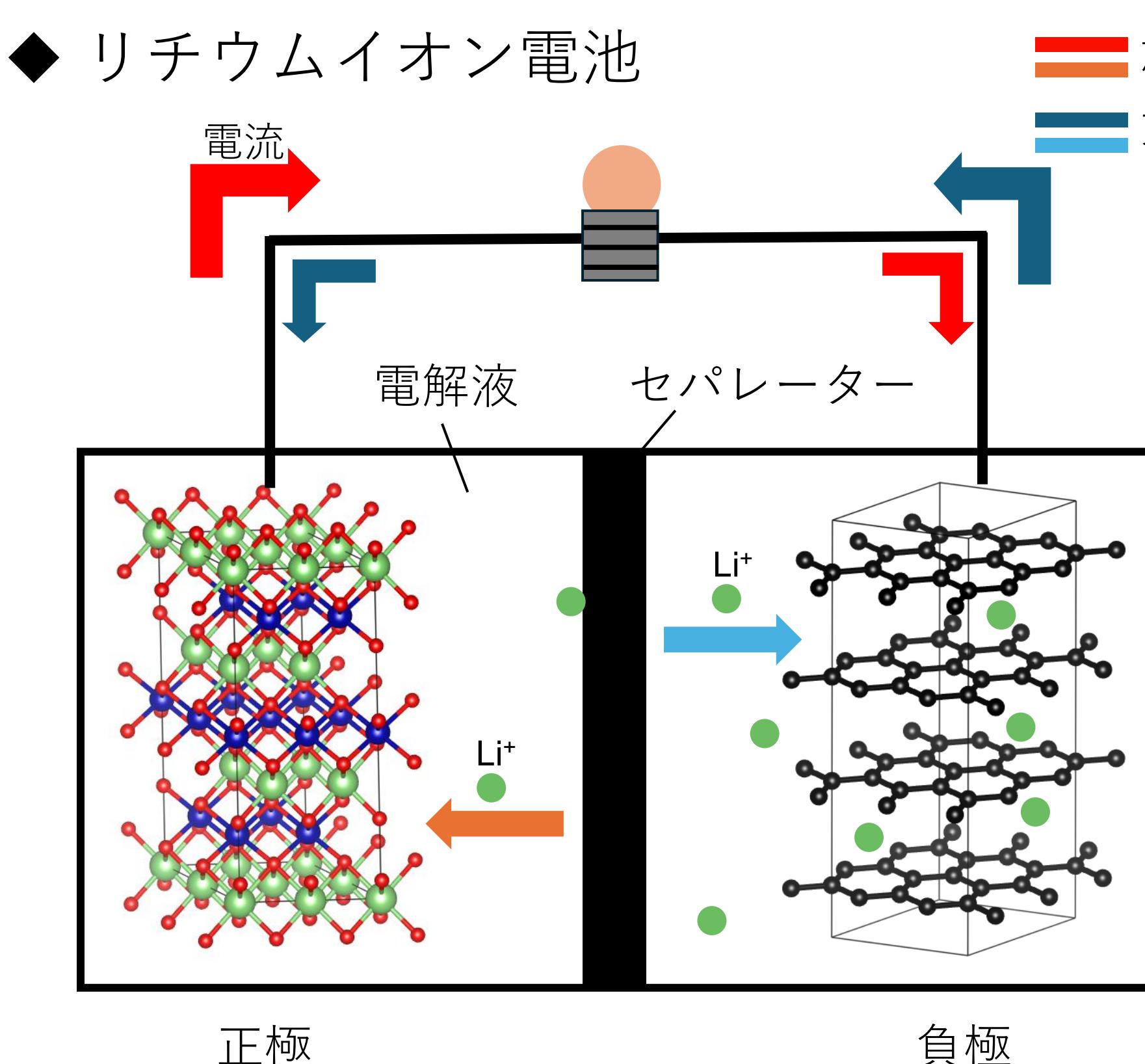


次世代リチウムイオン電池への閃亜鉛鉱型SiCの応用可能性

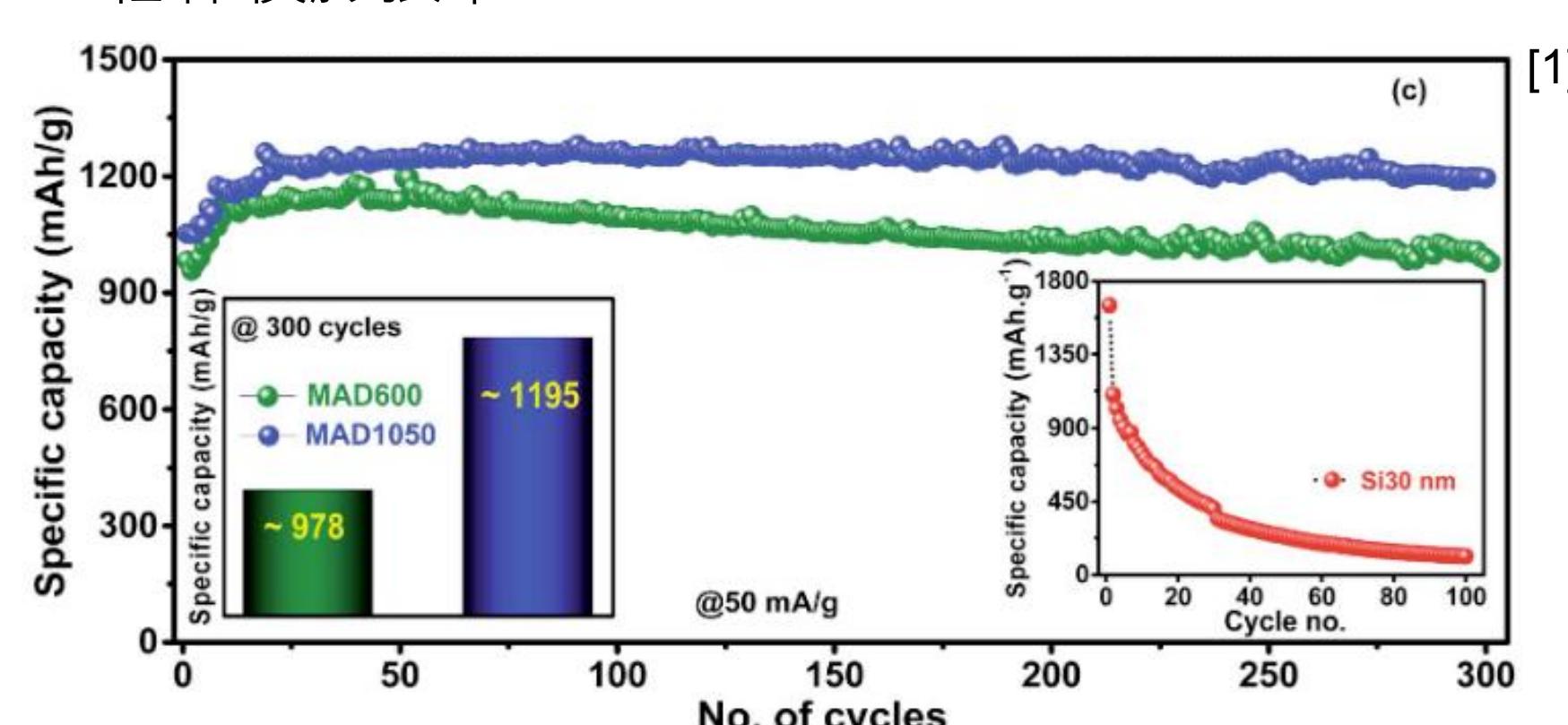
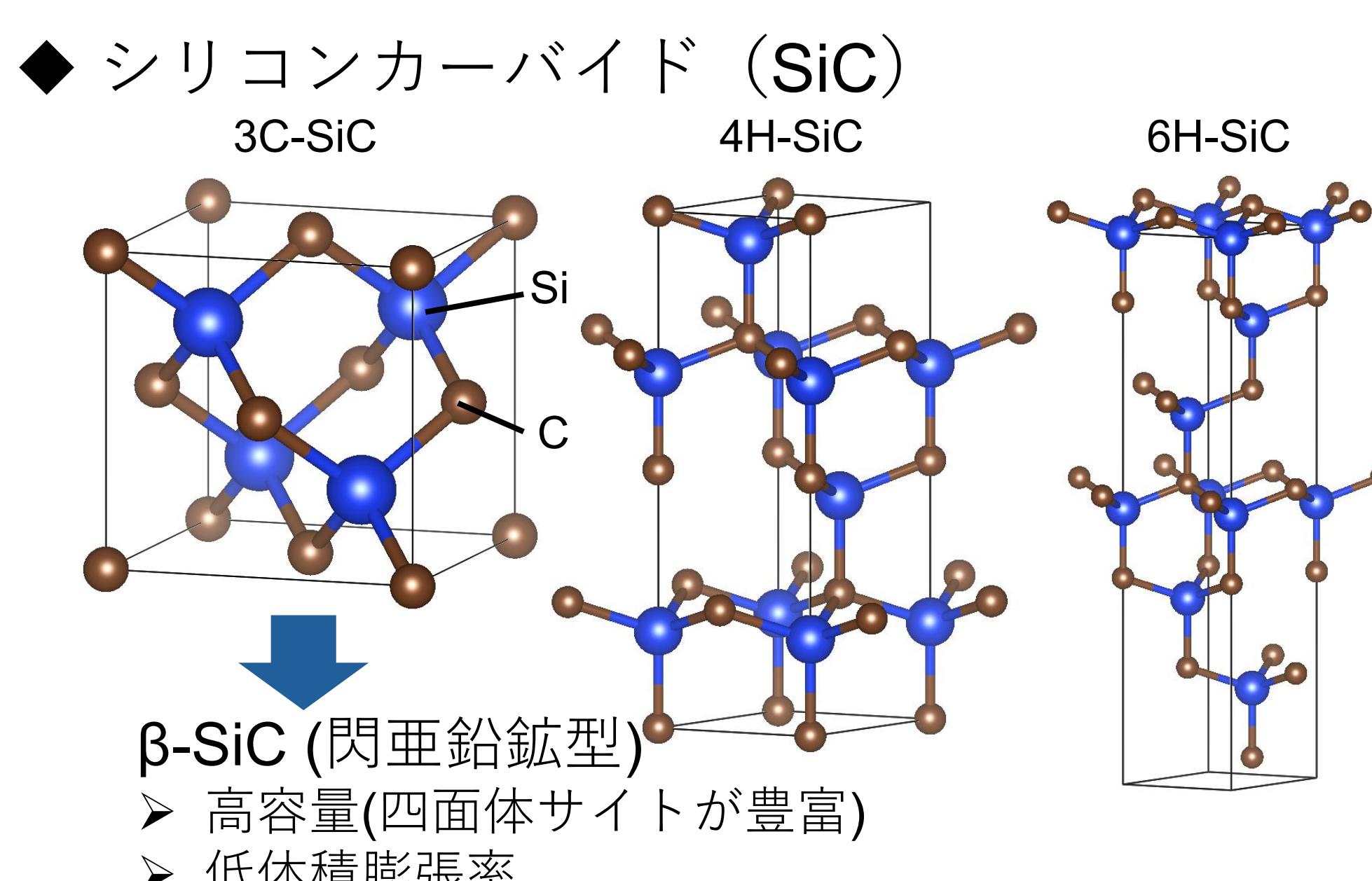
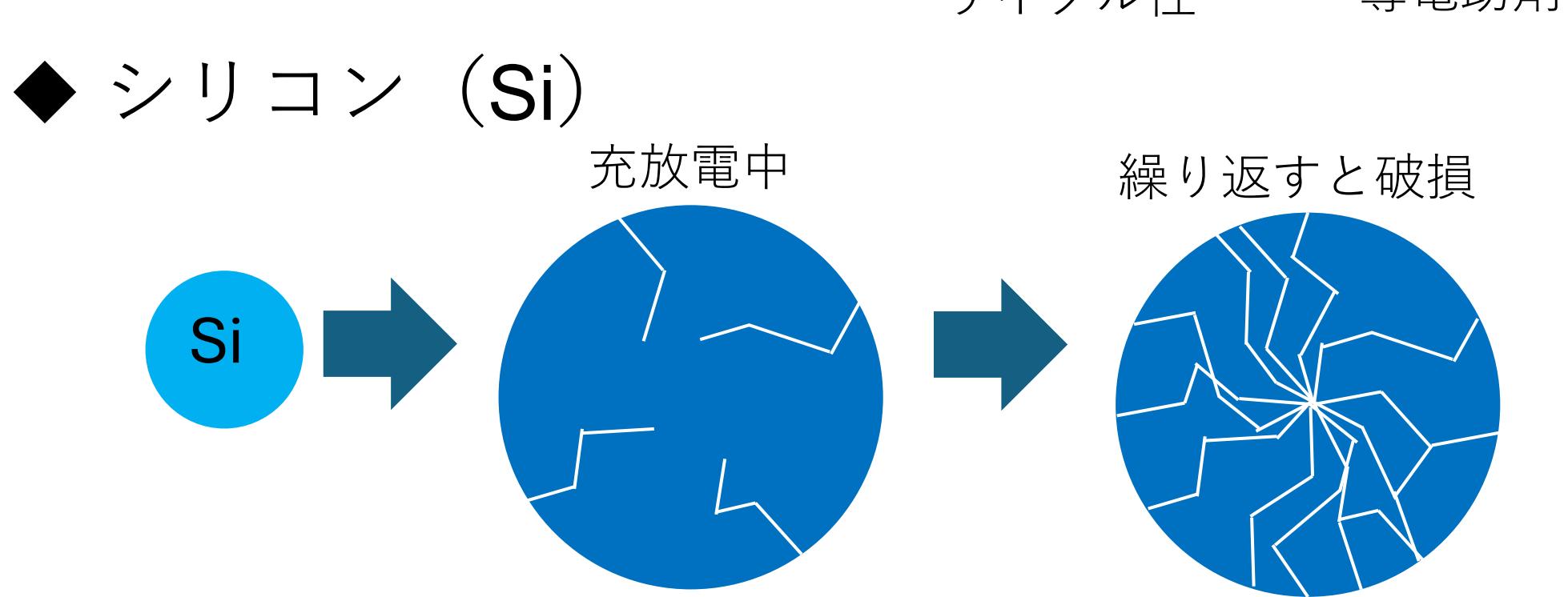
東北大学工学部 高村・石井研究室 安田 恒輝

背景



◆ リチウムイオン電池負極

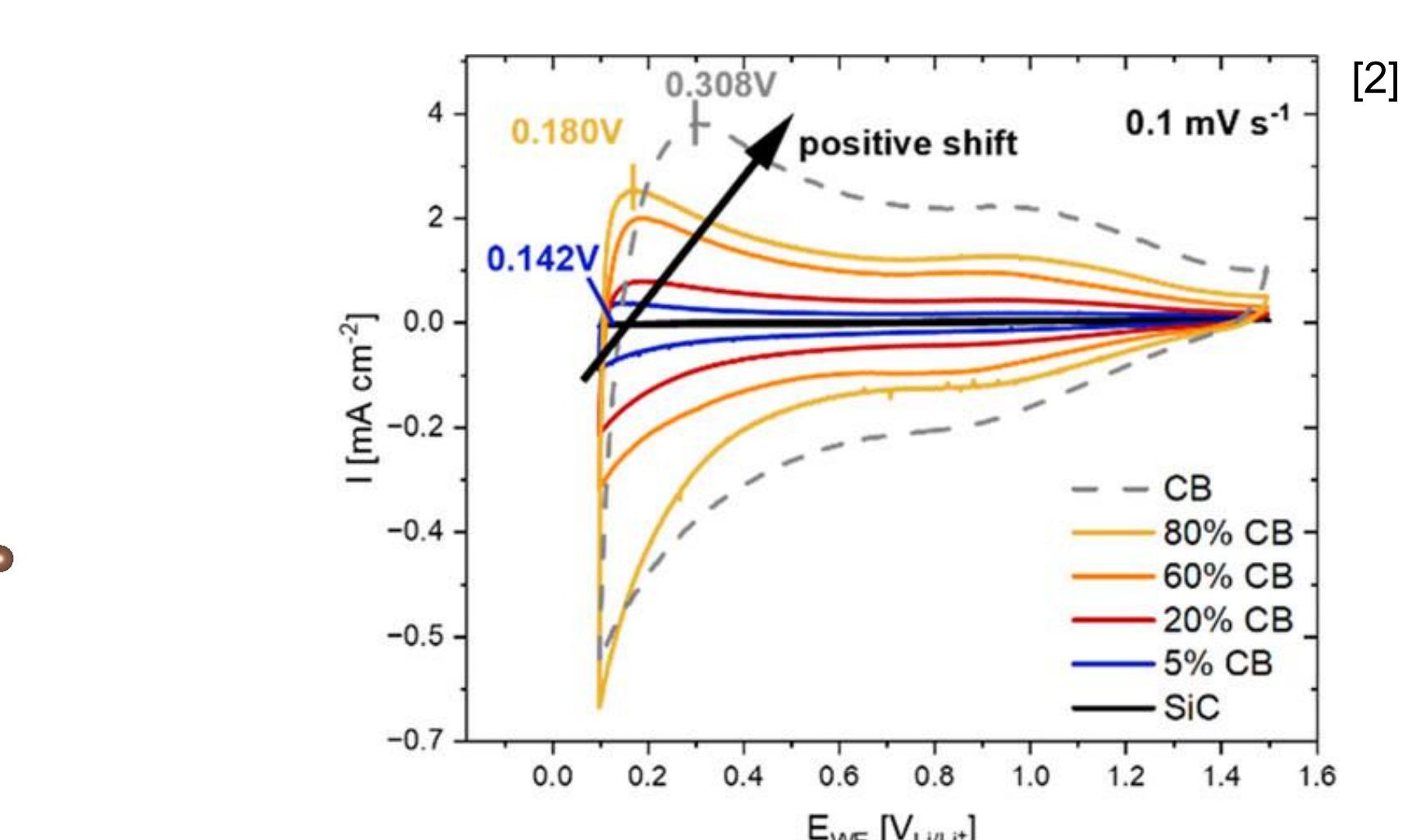
	理論容量 /mAhg ⁻¹	体積膨張率	電気伝導性
C	312	-	高
Si	4200	300 % 超	低
SiC	1250	5.6 %	低



◆ 導電助剤

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

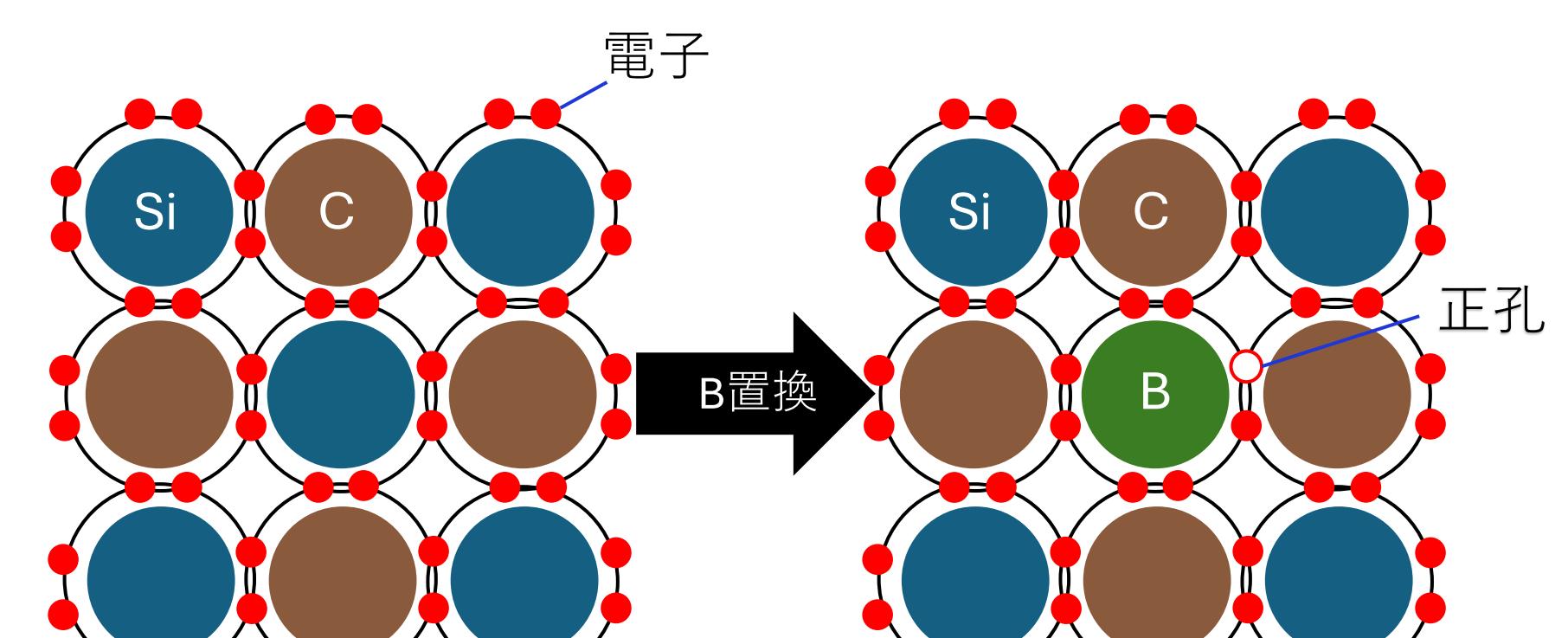


>> 結晶構造や局所構造を解析する物理化学的手法でSiCへの挿入に注目する

>> 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

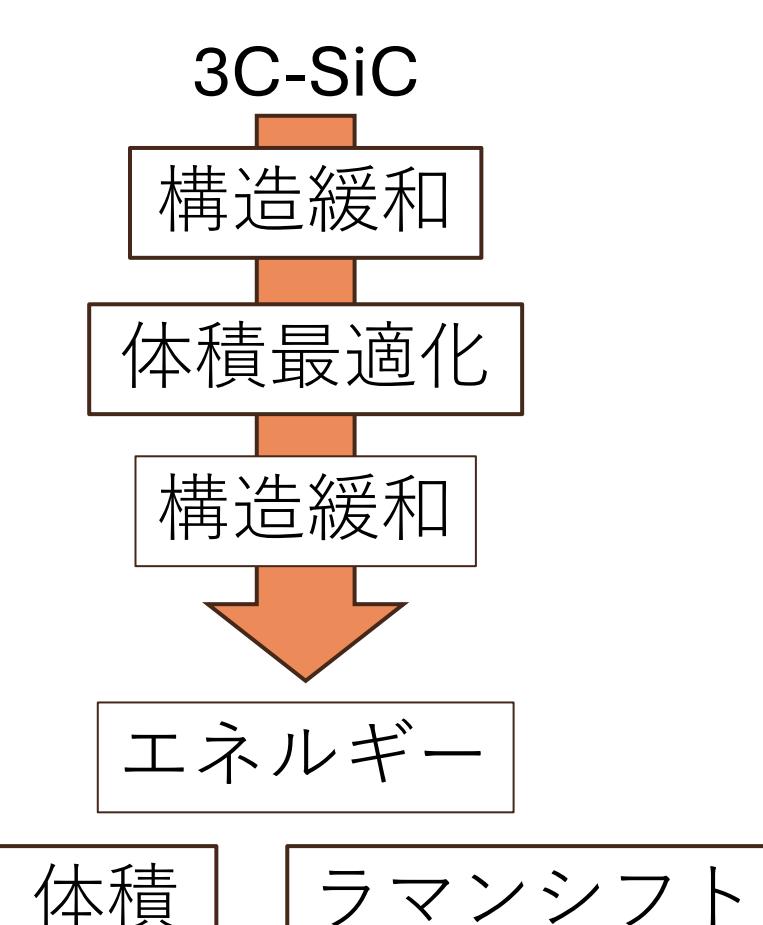
>> アクセプター・ドナードープで補う

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

実験方法

◆ 第一原理計算

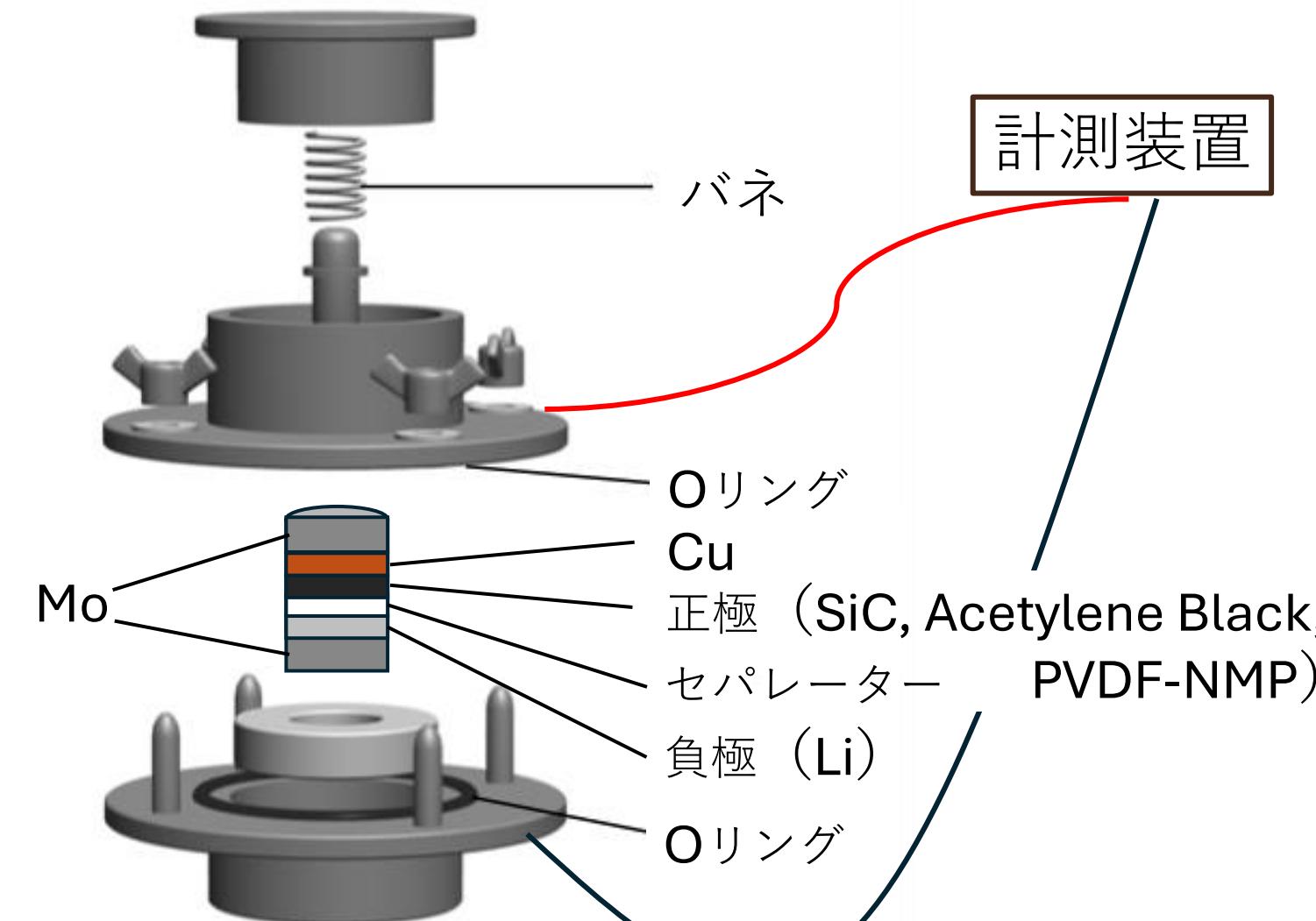


計算条件

- 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

◆ 電気化学測定

HSセル



◆ 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

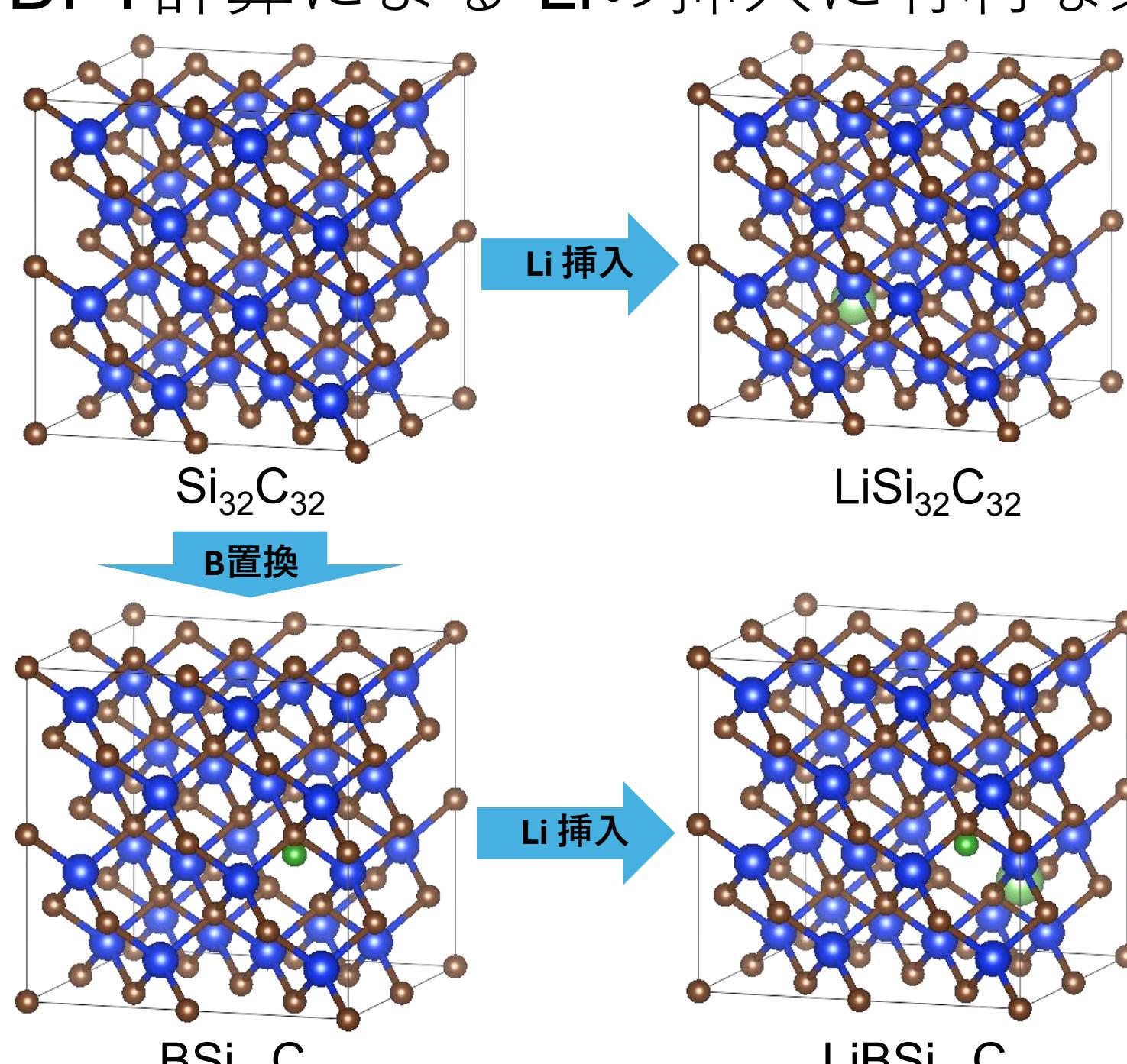
電気化学特性

► サイクリックボルタノメトリー(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

$$\Delta V = V(LiSi_{32}C_{32}) - V(Si_{32}C_{32}) - V(Li)$$

	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

:(?) 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
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

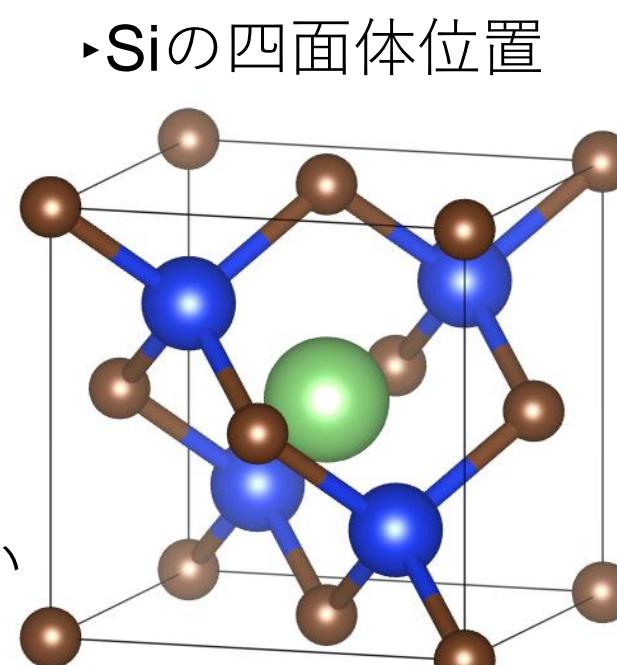
$$\Delta E = \frac{E_{SiC/Li} - E_{SiC} - xE_{Li}}{x}$$

	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

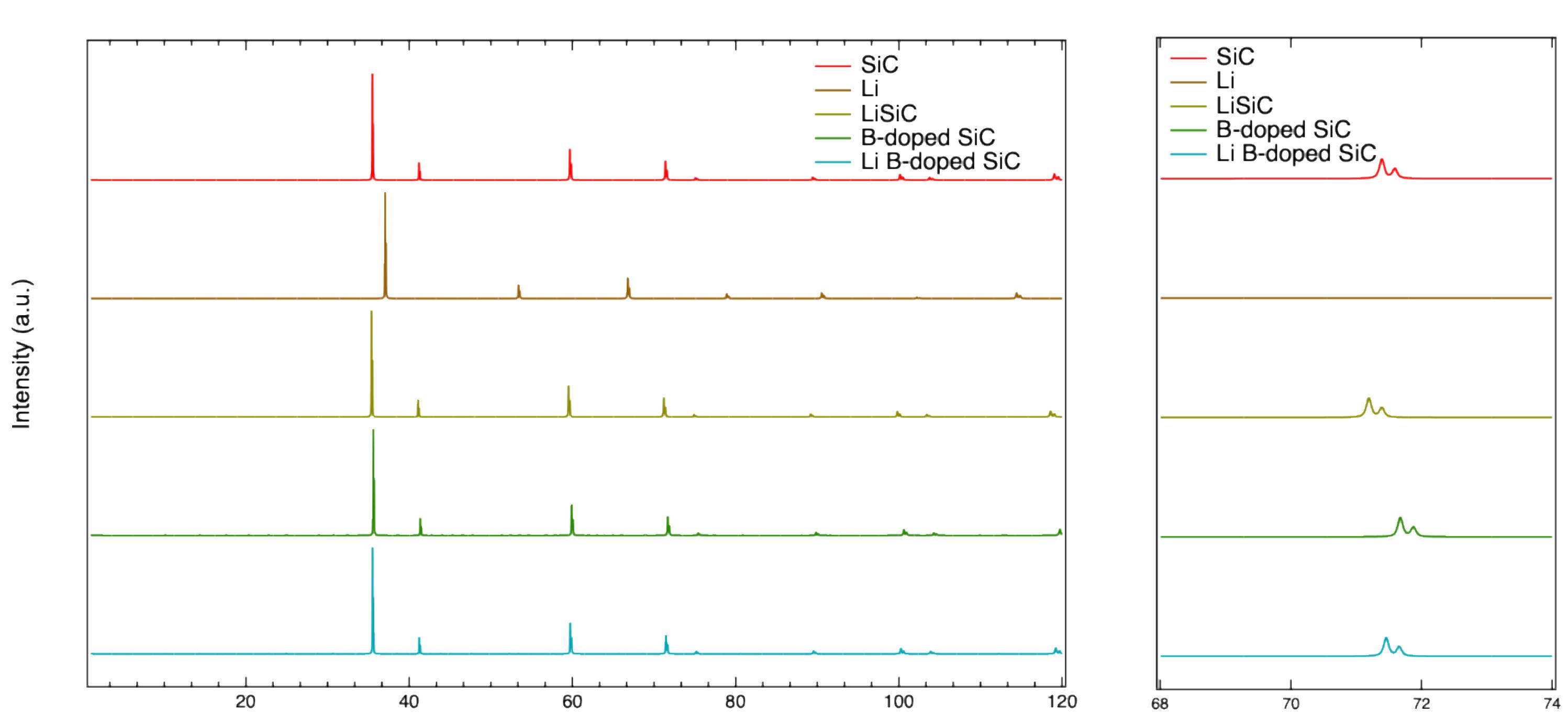
Liの挿入サイト

	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