

論文要旨

学位論文題目 「シリコン単結晶基板への電気化学的リチウム挿入／脱離過程の追跡」

氏名 青木菜々

環境汚染／地球温暖化の対策や電力の安定供給の必要性などの社会的問題から、再生可能エネルギーの導入とエネルギー分散型エネルギーシステム構築が求められており、エネルギーの有効利用にはエネルギー貯蔵による標準化が必要なため、蓄電システムの導入が必要不可欠である。なかでも現在様々な用途で利用されているリチウムイオン蓄電池と次世代の蓄電池として期待されているリチウム空気蓄電池などのリチウム系蓄電池は大きな注目を集めており、活発に研究が行われている。シリコンはそのリチウム挿入の理論容量の高さから、現行の炭素材料に代わる新たな負極材料として期待されている。しかしながらシリコンはリチウム挿入にともなう著しい体積膨張／収縮によりサイクル特性やクーロン効率が低いなど、実用化のためには様々な問題が存在するが、シリコンへのリチウム挿入メカニズムは未だ不明な点が多い。水溶液系ではこれまで単結晶電極を用いた基礎的研究などによって原子・分子レベルでの理解が進んでいるが、非水溶媒を用いるリチウム系蓄電池では材料開発に主力が注がれてきたため、基礎的研究は遅れており電池の動作の最重要部分である電極反応メカニズムなどの原子・分子レベルでの理解が不十分である。蓄電池の性能向上のためには、電極界面構造や電子状態についての理解を深め、原子・分子レベルでの理解を材料開発にフィードバックすることが重要である。

本論文では、シリコン負極材料の性能向上ための指針を得ることを目指し、原子レベルで表面が平坦でかつ内部の結晶構造が規定されたシリコン単結晶基板を用いて電気化学的に調製した Li_xSi_y 合金および電気化学的に調製した脱リチウム Li_xSi_y 物質の構造、組成、および電子状態を原子レベルで明らかにすることを目的として書かれたものであり、6章より成っている。

第1章序論では、本研究の背景となるリチウムイオン蓄電池、リチウム空気蓄電池、およびリチウムシリコン合金について概説した後、本論文の目的を述べた。

第2章では、本研究で用いた、電気化学測定、走査型電子顕微鏡 (SEM)、軟 X 線発光分光法 (SXES)、および表面 X 線回折測定 (SXRD) の原理について述べた。

第3章では、Si(111)単結晶基板への電気化学的リチウム挿入／脱離にともなう構造変化と電子状態変化を追跡した。断面 SEM 測定から、リチウム挿入により4つの層が形成することが明らかとなり、SEM装置に付属した SXES 装置を利用することで位置選択的な SXES 測定を行い、その局所的組成と電子状態を解析した。4つの層は Li_xSi_y 合金の結晶相、 Li_xSi_y 合金のアモルファス相、 Li_xSi_y 合金と結晶 Si の混合相、Li 原子と結晶 Si の混合相であることを明らかにし、 Li_xSi_y 合金の結晶相だけでなくアモルファス相の組成も決定した。加えて、放射光を利用した SXRD 測定により Li_xSi_y 合金の結晶相の構造を精密に決定し、 Li_xSi_y 合金の結晶相は Si(111)基板の原子配列を反映して成長すると結論した。また、リチウム挿入／脱離過程にともなう Si(111)基板の構造変化をその場追跡するために *in situ* SXRD 測定を行い、リチウム挿入にともない Si(111)の構造が壊れていくこと、および一度壊れた Si(111)構造はリチウム脱離後元に戻らないことを明らかにした。

第4章では、Si(100)単結晶基板への電気化学的リチウム挿入／脱離にともなう構造変化と電子状態変化を追跡した。Si(111)基板へのリチウム挿入と同様、断面 SEM 測定から Si(100)へのリチウム挿入でも4つの層が形成することを明らかにした。SEM 装置に付属した SXES 装置を利用することで、リチウム挿入により形成した層の位置選択的な SXES 測定を行い、その局所的組成と電子状態を解析した結果、Si(111)基板で形成した Li_xSi_y 合金相の組成と同様の Li_xSi_y 合金の結晶相とアモルファス相が形成していることを明らかとした。

第5章では、Si(111)基板と Si(100)基板へのリチウム挿入の異方性について考察した。電気化学測定の結果から、リチウム挿入には異方性があり、Si(100)基板内でのリチウム拡散の方が速いことが分かった。これは、図1のように Si(111)基板と Si(100)基板の Si-Si 結合距離、および表面第2層目の Si 原子の配置の違いが関係していると考えられる。Si(111)表面は Si(100)表面に比べ Si 原子が密に配列しており、また、表面第2層目の Si 原子が表面第1層目の Si 原子のフォローサイトに存在する部分があるのに対し、Si(100)の表面第2層目の Si 原子はすべて第1層目の最近接 Si-Si 結合軸上に配置しており、リチウムが入り込むスペースが多いためであると結論した。

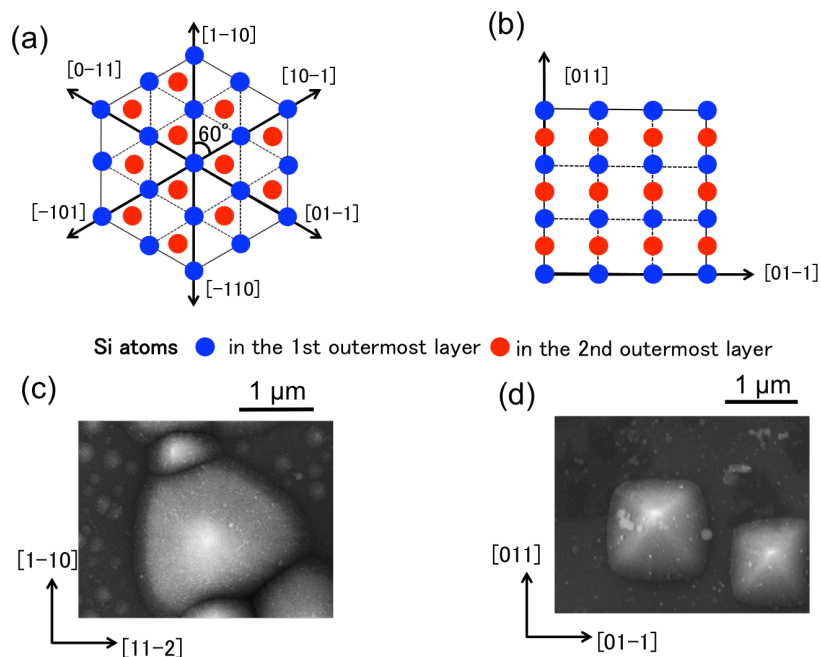


図1 (a) Si(111)および(b) Si(100)の表面原子配列. (c) Si(111)および(d) Si(100)上に形成した LiSi 合金.

電気化学測定の結果と、第3章および第4章で明らかとした Si(111)基板および Si(100)基板での Li_xSi_y 合金層の構造の違いを併せて考察することで、リチウム挿入およびそれによって形成する Li_xSi_y 合金層の Si 原子配列依存性を立証した。本研究の結果は、リチウム系蓄電池のシリコン系負極材料開発のための一つの指針となると考えられる。

第6章で、本研究を総括した。