

背景と目的

背景: リチウムイオン二次電池高容量化のニーズ

負極の高容量化

反応Li数

エネルギー密度

黒鉛 C_6Li_1

372mAh/g

1元素あたり0.17Li

スズ Sn_5Li_{22}

994mAh/g

1元素あたり4.4Li

課題はサイクル特性

異種元素添加で性能向上

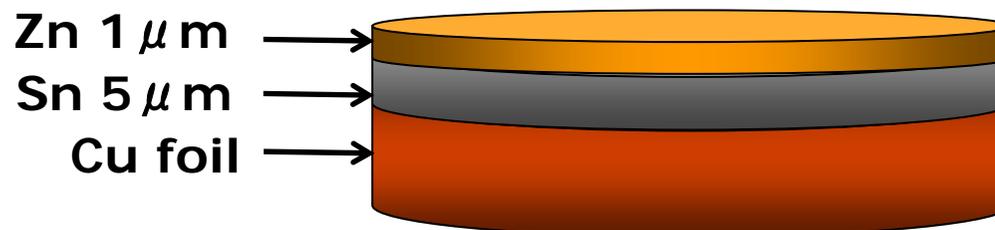
目的: Sn系材料への異元素添加効果の解析

試料作製条件と実験解析手法

評価電極

Cu集電体へ直接成膜

真空中200°C、24h熱処理



解析・充放電評価

結晶状態解析

XRD

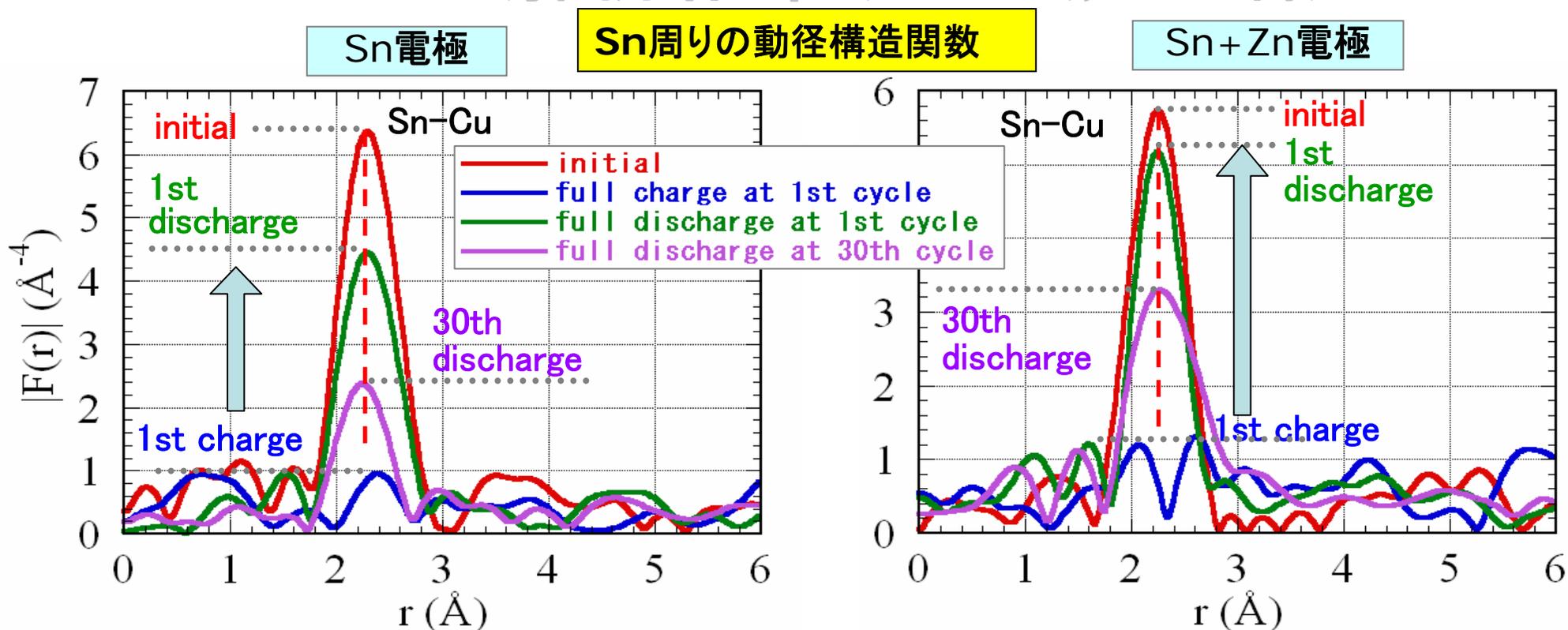
XAFS: Sn K端蛍光法、Zn K端透過法

電池特性解析

充放電評価

[対極Li、Coin type cell、0-1.2V、1mA/cm²]

XAFS解析結果 (Sn K吸収端)



- ・充電で、 $\text{SnCu}_x + y\text{Li} \rightarrow \text{Li}_y\text{Sn} + x\text{Cu}$ によるSn-Li金属間化合物生成によるピーク強度低下
- ・放電で可逆的に回復

Snの第一近接ピーク回復率 (1st DIS/initial)

Sn/Cu: 69% < Sn/Zn/Cu: 91%

Snの第一近接ピーク維持率 (30th DIS/initial)

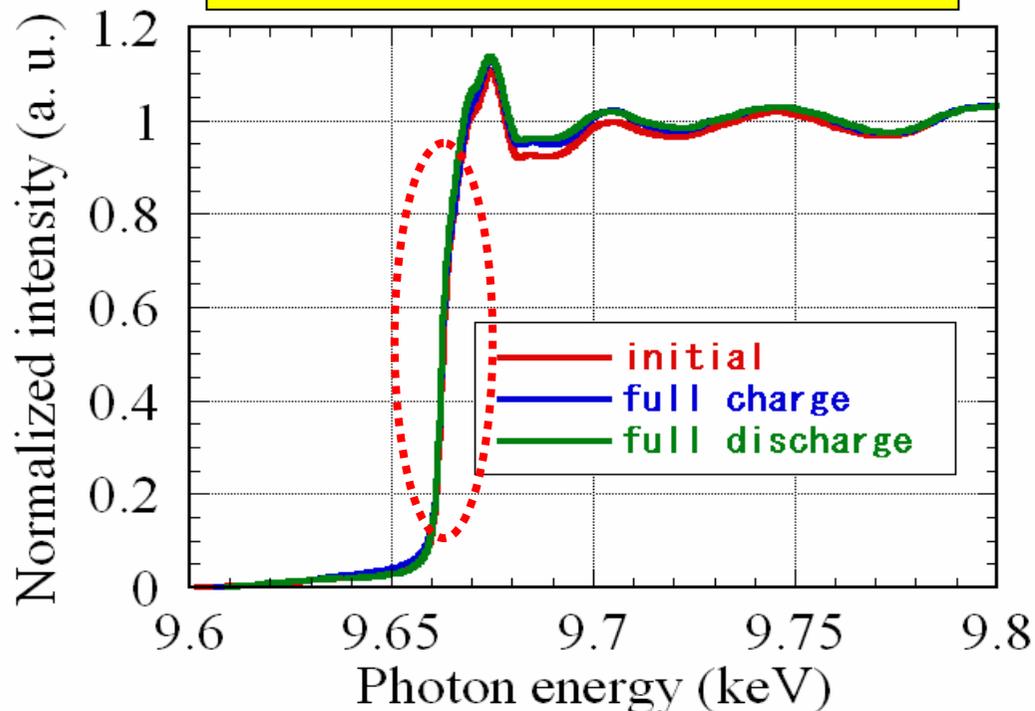
Sn/Cu: 37% < Sn/Zn/Cu: 53%

Zn添加効果

Sn-Cu結合の
分離・再結合の
可逆性向上効果

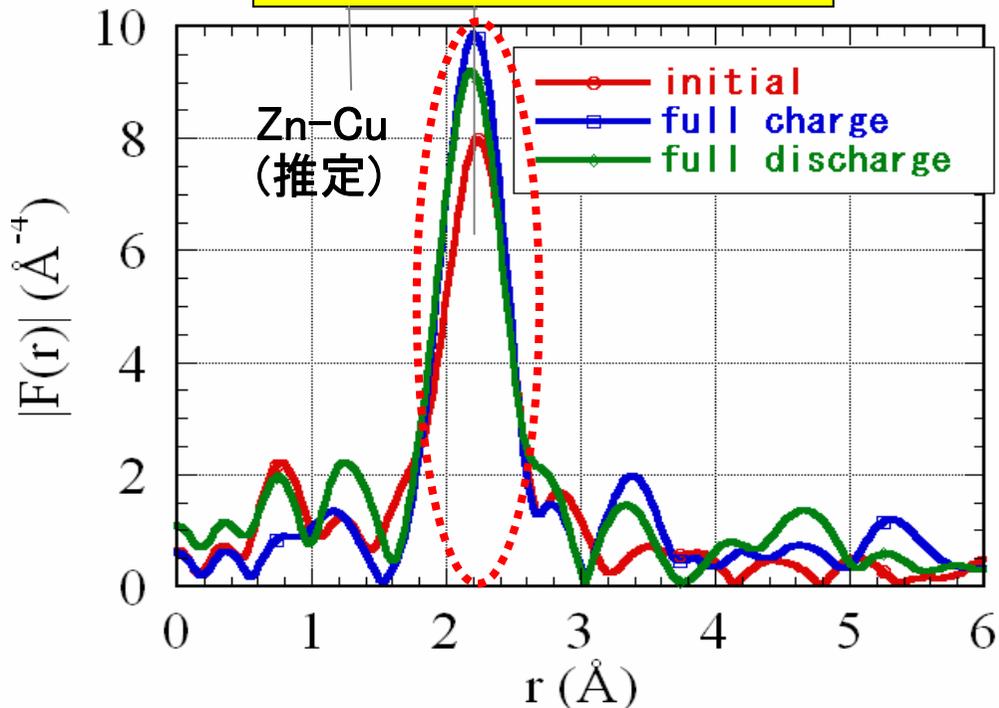
XAFS解析結果 (Zn K吸収端)

Zn K吸収端XANESスペクトル



・充放電に伴うZn価数変化無し

Zn周りの動径構造関数



・Zn単体ではなく、Zn-Cu結合
・Liとの金属間化合物形成を示すピーク強度減衰無し



活物質中のZnはZn単体ではなく、Zn-Cu結合を有する。
Znの酸化還元挙動、Liとの金属間化合物形成確認されず。

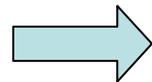
まとめ

Sn状態解析:

- ・充電で、 $\text{SnCu}_x + y\text{Li} \rightarrow \text{Li}_y\text{Sn} + x\text{Cu}$ による Sn-Li金属間化合物生成
- ・放電で可逆的に回復

Zn状態解析:

- ・活物質中のZnは単体Znではなく、Zn-Cuで存在
- ・充放電に伴うZnの電子状態、局所構造変化なし
Znの価数変化確認されず
Zn由来の電圧平坦部確認されず



ZnはSn層中でLi不活性

Zn添加効果:

- ・初回充放電時Sn-Cu再結合性向上
 - ・充放電サイクル時Sn-Cu結合維持率向上
- Zn添加でSn金属間化合物の可逆安定性向上



間接的に充放電に関与