

リチウム合金負極の軟 X 線分光評価 XANES analysis of Li-alloy electrode

伊藤 仁彦^a, 久保 佳実^a, 中西 康次^b, 太田 俊明^b
Kimihiro Ito^a, Yoshimi Kubo^a, Koji Nakanishi^b, Toshiaki Ohta^b

^a物質・材料研究機構, ^b立命館大学 SR センター
^aNational Institute of Material Science, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

Li に Si を添加した 2 次電池用負極を検討するため、市販の SiO_x 粒の充電動作前後の XAFS を、Si、SiO₂、Li₄SiO₄ および Li-Si 合金の XAFS と比較した。その結果、SiO_x 粒子は SiO₂ と Si との混合体であること、充電により Li が粒内に侵入することによって、Si や Si-O の共有結合が一部還元されていることが吸収スペクトルのエネルギーシフトから確認された。

Si K-edge XANES measurements were performed for as purchased SiO_x particles and Li charged particles. Those spectra were compared with the XANES of Si, SiO₂, Li₄SiO₄, and Li silicide. As a result, we found the energy shift in XAS which revealed the penetration of lithium into Si nano-crystals and SiO₂ matrices.

Keywords: Si, anode, Si K-XANES, lithium

背景と研究目的: 次世代リチウムイオン電池用として、Li合金系の負極の研究開発が進められている。特にLi-Si合金負極はその単位重量あたりのエネルギー密度が、リチウム金属負極に次いで高いことから注目されている。これまでに充放電に伴う構想変化をX線回折法で評価した報告がなされているが¹⁾、負極反応を十分に理解するためには、Siの荷電状態を調べることが必須である。よく用いられるX線光電子分光法は表面敏感な手法であるので、X線吸収測定は活物質のバルクの性質を調べるためにはより有用な評価法であると考えられる。本研究の目的は、X線吸収スペクトル測定からSi系負極のLi充電前後のSiの荷電状態を明らかにすることである。

実験: 試料として、SiO₂ (石英) の粉体、希フッ酸で表面処理したSi基板、市販のSiO_x 粒子、Li₄SiO₄粉末、Li/Si合金 (シリサイド)、さらにSiO_xにLiを電気化学的に充填した粉末を準備した。

SiO₂、Si以外は、物質材料研究機構内のグローブボックス (純Ar、露点-70°C以下で管理) 内でカーボンテープに固定した後、立命館大学SRセンターから貸与されたトランスファーベッセルに封じ、大気暴露させることなく立命館大学SRセンター BL-10まで移送した。BL-10にて、試料導入室にベッセル取り付けした後ベッセル内のArガスを排気した。XAFS

の測定モードは全電子収量(TEY)および蛍光収率 (FY) を用いた。

結果、および、考察: 未使用のSiO_x粉末とLi充電後のSiO_xのSi K吸収端のX線吸収スペクトルをFig.1 に示す。黒線は蛍光収率で、赤線が全電子収率である。SiO_x粉末の吸収端は 1837eV付近にあり、さらに 1847eVに高いピークがある。Li充電後はそれらのエネルギーが数eVずつ低エネルギー側にシフトしていることがわかる。

Fig.2 は Si、および SiO₂ の蛍光収率法で測定した X 線吸収スペクトルである。Si の吸収端は 1837eV にあり、Fig.1 の未使用 SiO_x 粉の吸収端と一致する。また SiO₂ の吸収端は 1845eV 付近にあり、そのピーク位置は Fig.1 の SiO_x のスペクトルのピーク位置と一致する。つまり、Fig.1 に示した SiO_x 粒子のスペクトルは Si と SiO₂ 両方の吸収スペクトルが重なった形状であると言える。つまり化学組成として、SiO_x (0<x<2) の中間的な組成をとっているわけではなく、Si と SiO₂ の混合体であることを意味しており、この結果は別途測定した断面 TEM 観察や粉末 XRD の結果と符合している。

表面感度の高い全電子収率とより表面から深い情報を検知できる蛍光収率のスペクトルを比較すると SiO₂ 起因のピークに対する Si の吸収強度が、蛍光収率の方が高くなっている。粒表面の Si ナノ結晶は少なく、粒内の体

積密度が高いことに対応していると考えられる。この傾向は充電後も同様である。

Li_4SiO_4 と Li-silicide の吸収スペクトルを Fig.3 に示す。 Li_4SiO_4 の吸収端は、 SiO_2 より吸収ピークが 1eV 程度低エネルギー側に、 Li シリサイドの吸収端も 1~2eV ほど Si の吸収端より低エネルギー側にシフトしている、Fig.1 の充電後の SiO_x 粒のスペクトルとうまく対応している。この結果から、充電により Li が電気化学的に Si 結晶の部分にも SiO_2 マトリックスの部分にも入っていることを示している。

低エネルギー側へのシフトは、 Si に Li が入ったことにより、それぞれの部分の Si が実効的に負帯電した状態にあることに起因していると考えられる。別途 XPS にて elementary(0 価) Si より結合エネルギーの低い 98eV 付近にピークが現れることを確認している。また SiO_2 マトリックスの内部にも Li が侵入することにより Si-O 結合を一部還元し、同じ試料の $\text{Si}2p$ を X 線光電子分光で測定すると、酸化物起因のピークの結合エネルギーは 101~102eV に位置する²⁾。今回参照用に用いた Li シリサイド試料には若干酸素が含まれていることが確認されているので、 Si 結晶部については確定的なことは言えないが、 SiO_2 部分については吸収スペクトルのピーク位置がほぼ Li_4SiO_4 と一致することから、 SiO_2 マトリックス内部に侵入している Li の量は、 $\text{Li}:\text{Si}$ にして ~4:1 程度であると考えられる。

今回の測定の結果、 Si K-edge の構造が Si の荷電状態を議論する上で極めて有用であることが確認された。今後、さらに放電状態やサイクル後の状態変化を詳しく調べてゆくこと予定である。

文 献

- [1] M. N. Obrovac and L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A93 (2004).
 [2] T. Nanba, Y. Miura, and S. Sakida, *J. Ceram. Soc. Japan*, **113**, 44 (2005).

論文・学会等発表 (予定)

未定

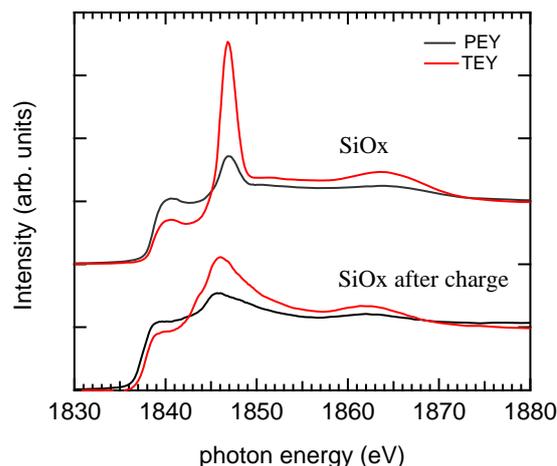


Fig. 1. Observed Si K-edge XANES spectra of SiO_x anode particles

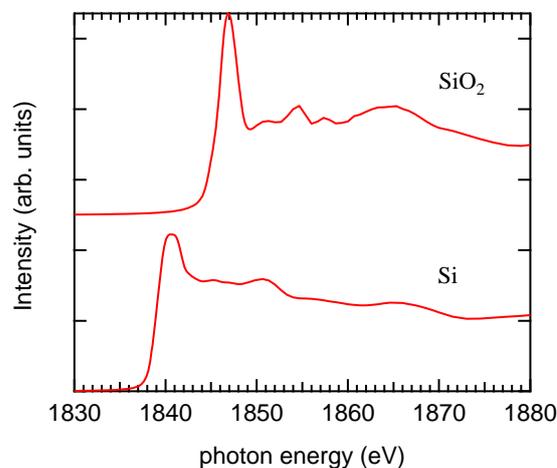


Fig. 2. Observed Si K-edge XANES Spectra of Si and SiO_2

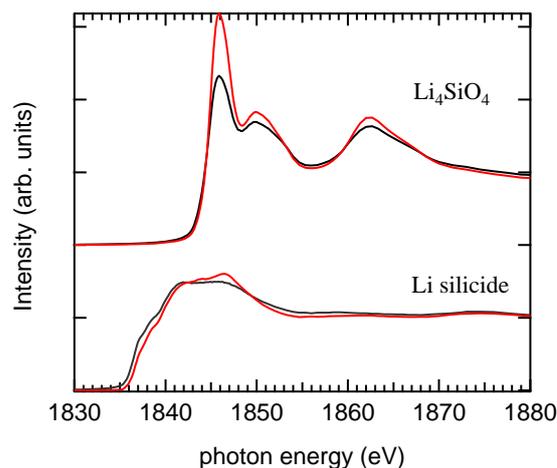


Fig. 3. Observed Si K-edge XANES Spectra of Li_4SiO_4 and Li silicide