

## リチウム負極の軟 X 線分光評価 XANES analysis of Li-metal anode

伊藤 仁彦<sup>a</sup>, 久保 佳実<sup>a</sup>, 与儀 千尋<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>b</sup>  
Kimihiko Ito<sup>a</sup>, Yoshimi Kubo<sup>a</sup>, Chihiro Yogi<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>b</sup>

<sup>a</sup>物質・材料研究機構, <sup>b</sup>立命館大学 SR センター

<sup>a</sup>National Institute of Material Science, <sup>b</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

次世代リチウムイオン電池用として Li と Si の合金負極が検討されている。市販の SiO 粒子に Li を充電した後、Li や O の状態分析を試みた。その結果、Li K-edge のスペクトルから Li の状態は炭酸化物もしくは酸化物に見え、主として被膜の情報を検知していることがわかった。一方 O K-edge からは SiO<sub>2</sub> 内部と被膜の両方の情報が重なって検知できている可能性があることがわかった。

Li K-edge and O K-edge XANES were measured for Li charged SiO<sub>x</sub> anode. We found that physical information of SEI was mainly obtained from Li K-edge spectra, on the other hand, information both of SEI and SiO<sub>2</sub> matrix from O K-edge spectra.

**Keywords:** Si, anode, Li K-XANES, O K-XANES

**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系はその単位重量あたりのエネルギー密度が高いため注目されている。これまでに主として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<sup>1)</sup>、負極反応を十分に理解するためには、LiやSiをはじめ電極内に含まれるCやOの荷電状態を調べることが必要になった。X線吸収スペクトルから荷電状態、あるいは化学状態を調べることはX線光電子分光にない利点があり、この手法を活用することにより各元素の状態分析を試みた。

**実験:** 市販のSiO<sub>x</sub>に電気化学的にLiを入れた(充電した)後、電気化学セルから取り出した状態の試料、およびリファレンス試料としてLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>粉、表面が雰囲気中の残留水分や二酸化炭素によって炭酸化したLi金属箔を比較として用いた。SiO<sub>x</sub>粒はマトリックスがSiO<sub>2</sub>でナノサイズのSi結晶が含まれる構造をしており、酸素が多量に含まれる。Li侵入により酸素の状態も変化する可能性があることから、O K-edgeの吸収スペクトルも測定した。試料はすべて、物質材料研究機構内のグローブボックス(露点-70℃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乾燥Arにて封じ、大気暴露させることなく立命館大学SRセンター BL-2まで移送した。

BL-2にて、主な構成成分であるLi およびOのK吸収端XANES測定をおこなった。測定モードは全電子収量(TEY)、部分電子収量(PEY)および蛍光収率(FY)の3モードについて行ったが、本報告ではTEYとPEYの結果について報告する。

**結果、および、考察:** Li充電後のSiO<sub>x</sub>試料、のLi K-edgeの線吸収スペクトルをFig.1に示す。黒線で示したFYと赤線で示したTEYで大きな違いが確認された。Fig. 1の電極表面からみたLiの状態は、ここに示していないが、表面はLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>もしくはLi<sub>2</sub>Oに近く、FYはLiFに近い形状をしている。Fは溶質に含まれており、結果を説明しうる可能性がある。

Fig.2 はリファレンスとして測定したLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>、表面炭水化物となっているLi金属箔のLi K-edgeの吸収スペクトルである。両試料ともFYとTEYで大きな違いが確認された。表面炭酸化したLiのTEYはまさに炭酸化物で、Fig.1のTEYと似ており、一方FYはここに示していないがLi<sub>2</sub>Oに類似している。Li金属の表面被膜は再表面に疎な炭酸化物、その下に比較的密なLi<sub>2</sub>Oがあるという報告があり<sup>2)</sup>、そのモデルと符合している。Fig.1に示したスペクトルとLi<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>や表面炭酸化したLiとはスペクトル形状は全く異なり、SiO<sub>2</sub>換算で深さ100nm程度までに信号発生源が空間的に限定されているため、主として被膜表面の状態だけを反映していると考えられる。

O K-edge のスペクトルを Fig. 3 に示した。Fig.4 は Fig.2 と同じ参照試料の O K-edge の吸収スペクトルである。O の状態でみると Fig.3 のスペクトルは、Fig.4 の比較から  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  と炭水化物となった表面炭酸化した Li 金属とが重なったような構造となっている。光子のエネルギーが Li K-edge の 10 倍である 500eV であることを考えると、特に蛍光では  $\text{SiO}_2$  に対して  $1\mu\text{m}$  くらいの深さまで検知できているはずで、酸素からの信号発生源は、被膜の Li 炭水化物等と Li が侵入した  $\text{SiO}_2$  マトリックスからであると考えられる。FY と TEY がよい一致を示しているが、この原因についてはさらなる検討を要す。

以上のように、特に Li K-edge 付近まで低エネルギーの光を用いる場合はいくら XAS といえ表面敏感となることに注意が必要であることがわかった。逆にここで得られた知見を利用すれば、電極を表面に平行に加工しながら逐次的に Li および O の状態分析を実施することにより、電極膜内部の特に深さ方向の状態を詳しく解析できると期待される。現在、その加工と分析を大気非暴露で一貫して実施できるような準備を遂行中であり、今後、Li-Si 合金化過程の基礎研究につなげてゆきたいと考えている。

## 文献

- [1] M. N. Obrovac and L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, A93 (2004).  
 [2] K. Kanamura, H. Takezawa, S. Shiraishi, and Z. Tekehara, *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1990 (1997).

## 論文・学会等発表 (予定)

未定

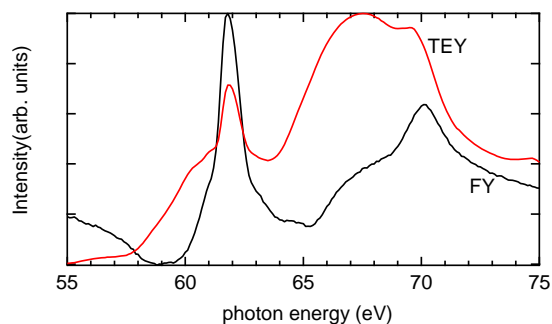


Fig. 1. Observed Li K-edge XANES spectra of SiOx anode after first Li charging

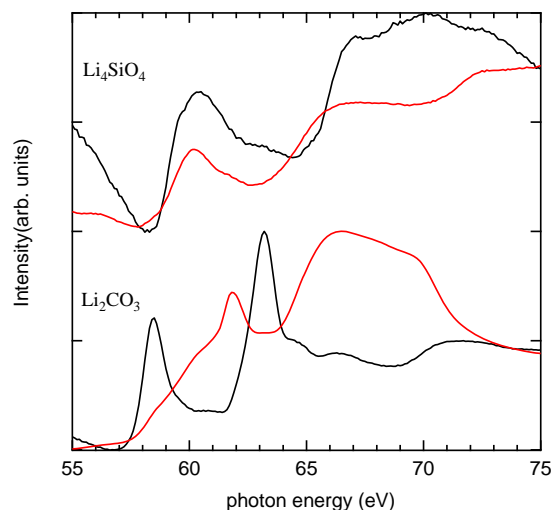


Fig. 2. Observed Li K-edge XANES Spectra of Li silicate and surface-carbonated Li foil

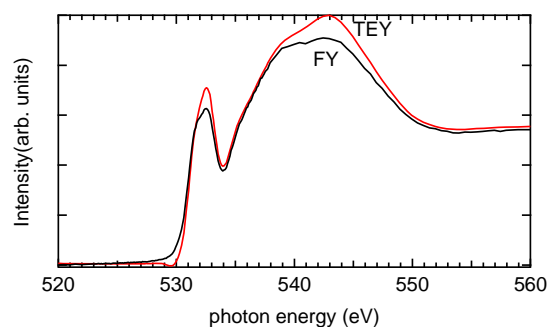


Fig. 3. Observed O K-edge XANES spectra of SiOx anode after first Li charging

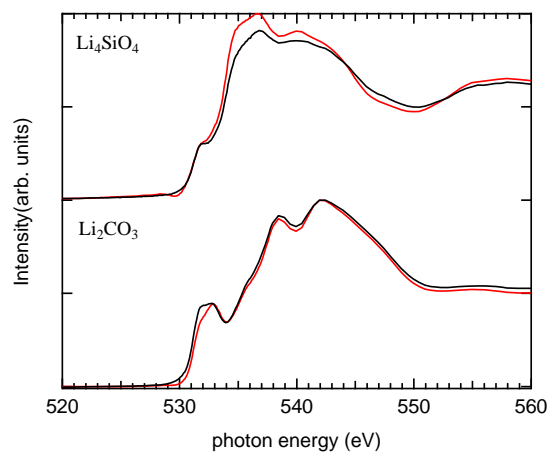


Fig. 4. Observed Li K-edge XANES Spectra of Li silicate and surface-carbonated Li foil