

## 硬 X 線光電子分光法による二次電池 Si 負極材中の Si 結合状態分析

Chemical bonding states of Si in Si-based negative electrodes for  $\text{Li}^+$  secondary batteries studied by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy(株)コベルコ科研<sup>1</sup>、JASRI<sup>2</sup> ○高橋真<sup>1</sup>、坪田隆之<sup>1</sup>、孫珍永<sup>2</sup>、陰地宏<sup>2</sup>、崔芸濤<sup>2</sup>Kobelco Research Institute, Inc.<sup>1</sup>, Japan Synchrotron Radiation Research Institute<sup>2</sup>,○S. Takahashi<sup>1</sup>, T. Tsubota<sup>1</sup>, J.-Y. Son<sup>2</sup>, H. Oji<sup>2</sup>, Y.-T. Cui<sup>2</sup>

E-mail: takahashi.shin@kki.kobelco.com

【序】リチウム二次電池の負極材として既に実用化されている C 系負極と比較し、Si 系負極は理論容量が一桁高いことから大容量二次電池の材料として期待されている。その一方で、多量の Li 吸蔵により大きな体積変化を示し、それに伴う内部構造の破壊によりサイクル特性が低下する。長寿命かつ大容量を達成するためには、体積膨張の抑制技術の開発に加え、Li 充放電に伴う負極材の化学反応や荷電状態を評価するための手段が必要となる。本テーマでは後者の評価手法検討を目的とし、Li 充電量に対する荷電状態の変化と Si 化学状態の変化をバルク敏感な硬 X 線光電子分光法 (HAXPES) により評価した結果を報告する。

【実験】Li 充電量 420, 1250, 2100, 3000 mAh/g とした Si 負極材を試料とした。解体から HAXPES 測定チェンバーへの導入までの一連の作業は Ar 雰囲気下で行った。なお、HAXPES 実験は SPring-8, BL46XU において実施し(実験課題:2012B1618, 2013B1817)、励起エネルギーは 7939 eV、光電子検出角は 80° とした。この条件における HAXPES の分析深さは Al, Mg 線源の XPS と比較して数倍であり、SEI 皮膜を除去することなく負極材を評価できる。

【結果】Fig. 1 に示す通り、各 Li 充電量に対する Si 負極の Si 1s スペクトル中には複数のピーク成分が存在している。なお、図中で P1, P2 としたピークは Li 充電量に応じた強度変化を示しており、シリサイド形成に起因する可能性がある。検出されたすべての Si 1s ピークで、Li 充電量の増加に伴う高結合エネルギーシフトが現れている。同様のシフトが C 1s, Li 1s, O 1s, F 1s スペクトルでも確認され、そのシフト量に有意差がない。このことからエネルギーシフトは  $\text{Li}^+$  充電に伴う負極全体の正帯電に起因するものと考えられ、実効的に充放電に関与する  $\text{Li}^+$  量の評価できる可能性を示している。なお、Si 1s ピークの帰属と結合エネルギーシフトについては更なる検証が必要であり、当日は X 線回折や表面敏感な実験室型 XPS による分析結果を含めて考察した内容を報告する。

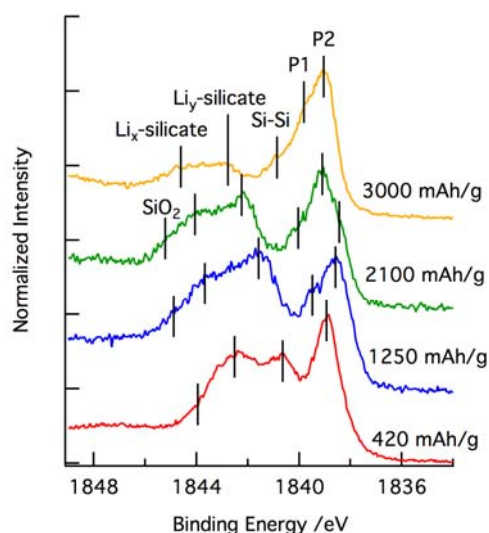


Fig. 1. Si 1s core-level spectra of  $\text{Li}^+$  charged Si-based negative electrodes.