

## Li 二次電池材料解析に向けた硬 X 線光電子分光による深さ方向評価法の検討

### Study of Depth Profiling Methods by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy for Li Rechargeable Battery Materials Analysis

磯村 典武<sup>a</sup>, 片岡 恵太<sup>a</sup>, 崔 芸涛<sup>b</sup>, 陰地 宏<sup>b</sup>, 孫 珍永<sup>b</sup>, 木本 康司<sup>a</sup>  
Noritake Isomura<sup>a</sup>, Keita Kataoka<sup>a</sup>, Yi-Tao Cui<sup>b</sup>, Hiroshi Oji<sup>b</sup>, Jin-Young Son<sup>b</sup>, Yasuji Kimoto<sup>a</sup>

<sup>a</sup>(株)豊田中央研究所, <sup>b</sup>(公財)高輝度光科学研究センター  
<sup>a</sup>Toyota Central R&D Labs., Inc., <sup>b</sup>JASRI

Li 二次電池における負極のカーボン粒子表面にできる被膜の組成およびその深さ分布を明らかにすることを最終目的とし、今回はエネルギー依存性からの深さ方向評価という方法自体の妥当性を確かめる。元素組成および層厚の規定された多層膜の半導体デバイス基板(Au/SiO<sub>2</sub>/Si 基板)を試料として用い、照射 X 線のエネルギーを大きく(6-14 keV)かつ細かく変えたときの光電子強度のエネルギー依存性を測定した。その結果、各層からの光電子強度はエネルギーに応じた変化を示し、その変化から層構造をほぼ再現することができた。

**キーワード：** 硬 X 線光電子分光、エネルギー依存性、深さ分布

#### 背景と研究目的：

ハイブリッド車、電気自動車等のクリーンエネルギー自動車の普及が期待される現在、高エネルギー密度で小型化が可能な Li 二次電池の性能向上は喫緊の課題である。その中でも、特に Li 二次電池の長寿命化に関する研究開発が急ピッチに進められており、容量低下を引き起こす要因の 1 つは、負極のカーボン粒子表面にできる被膜の劣化であると言われている。

これまでに実施してきた試料トランスファベッセルを使用した硬 X 線光電子分光(Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy: HAXPES)測定を初めとする様々な解析から被膜の構成元素を特定し、その状態についても把握できるようになってきた(主な課題番号: 2013A1577, 2012B1641)。しかし、最近になって被膜が複数の層構成をとることが示唆される結果が得られ、元素組成およびその深さ分布を特定する必要に迫られている。その膜厚は 50 nm 前後と考えられ、これまでに行なってきたような通常の HAXPES(8 keV あるいは 10 keV)では検出深さが不足し分析が難しい。

そこで、より分析深さの深い 15 keV に対応している BL46XU に導入中の HAXPES 装置を使用する。本装置については、2012 年度に高輝度光科学研究センター(JASRI)と弊社との共同研究において、BL33XU(豊田ビームライン)に装置を設置し、基礎的特性の把握および角度依存性からの深さ方向評価を試みる実験を行った(課題番号: 2012A7019, 2012B7019)。

Li 二次電池における元素組成の深さ方向評価を目的とするが、実試料表面は平滑でないため角度依存性からは行うことができない。そこで、照射 X 線のエネルギーを変えた測定からの深さ方向評価を試みる。

#### 実験：

多層膜試料を用いて、硬 X 線光電子分光による光電子強度のエネルギー依存性を調べた。実験は、Spring-8 BL46XU にて実施し、電子分光器として Focus 製 HV-CSA を使用した。試料として Au(13.5 nm)/SiO<sub>2</sub>(24.2 nm)/Si(膜厚は X 線反射率測定による)を用い、試料面に対する光電子取出し角は 85 度とした。

#### 結果および考察：

照射 X 線のエネルギーを 6, 8, 10, 14 keV と変えた時の光電子強度を Fig.1 に示す。また、シミュレーションによって求めた光電子強度を Fig.2 に示す。いずれも、表面層である Au からの光電子強度はエネルギーの増加と共に減少し、中間層(SiO<sub>2</sub>)および基板(Si)からの光電子強度は増加し

た。このように、実験結果とシミュレーション結果は傾向としては良い一致を示し、当初の目的であるエネルギー依存性からの深さ方向評価が可能であると考えられる。しかし、光電子強度の値は実験結果とシミュレーション結果では異なり、その原因は確認中である。原因の1つとして、実際の膜密度がシミュレーションに用いたバルク密度と異なっていることが懸念される。

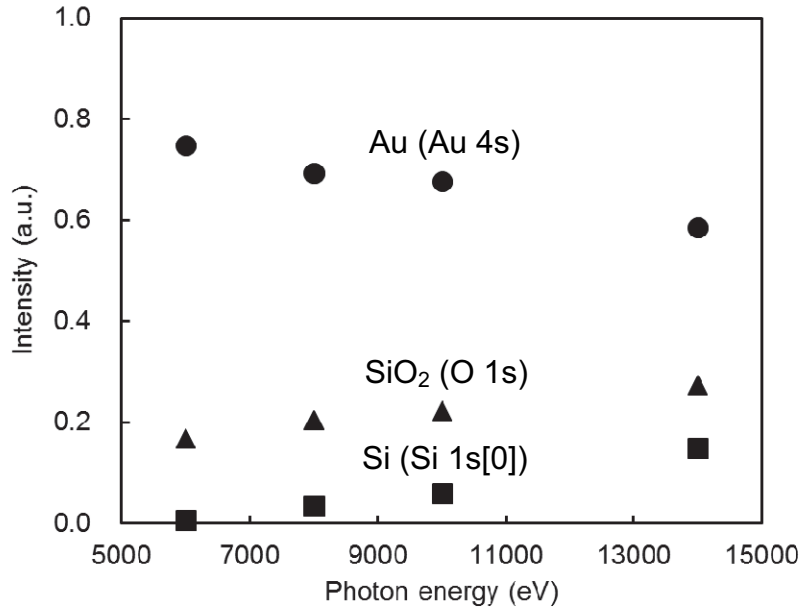


Fig.1. Au/SiO<sub>2</sub>/Si における光電子強度のエネルギー依存性(実験結果)

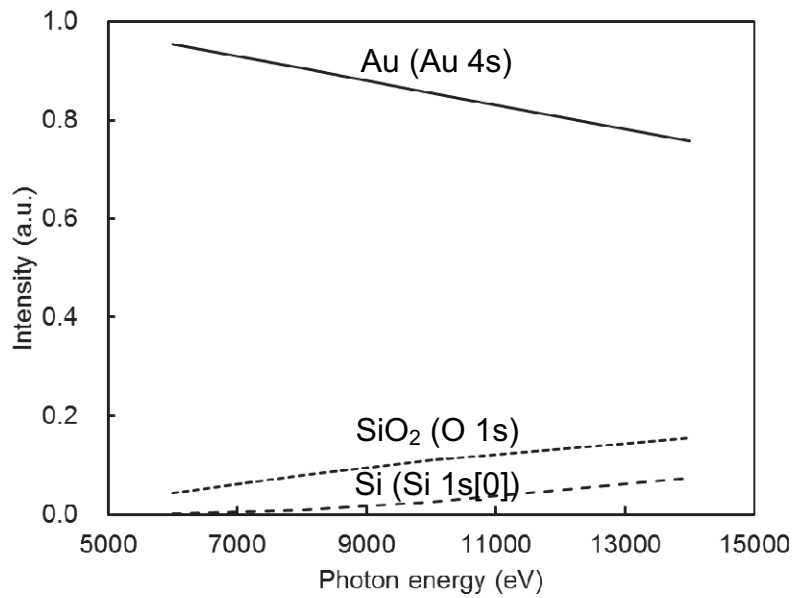


Fig.2. Au/SiO<sub>2</sub>/Si における光電子強度のエネルギー依存性(シミュレーション結果)