

博士論文

高性能軟 X 線吸収分光ビームラインの開発と  
その蓄電池評価への応用

(Development of a high-performance soft X-ray  
absorption spectroscopy beamline and its application  
to the characterization of secondary batteries)

2018 年 7 月

山中 恵介



立命館大学審査博士論文

高性能軟 X 線吸収分光ビームラインの開発と  
その蓄電池評価への応用

(Development of a high-performance soft X-ray  
absorption spectroscopy beamline and its application  
to the characterization of secondary batteries)

2018 年 7 月

July 2018

山中 恵介

YAMANAKA Keisuke

主査：小島 一男 教授

Principal referee : Professor KOJIMA Kazuo



論文題目：高性能軟 X 線吸収分光ビームラインの開発と  
その蓄電池評価への応用

目次

1章	序論	1
	参考文献	4
2章	軟 X 線吸収分光ビームラインの建設	5
	2-1. 蓄電池評価を目的とした軟 X 線ビームラインの必須要件	5
	2-2. ビームライン設計指針	
	2-2-1. 1 keV 以下の軟 X 線領域における高フラックス化	5
	2-2-2. 高分解能化	7
	2-2-3. 新規軟 X 線ビームラインの設計	9
	2-3. エンドステーション	
	2-3-1. 試料導入室における大気非暴露導入機構	11
	2-3-2. XAS 測定室における多モード同時計測システム	12
	2-4. 新規軟 X 線吸収分光ビームラインの性能評価	18
	参考文献	23
3章	軟 X 線吸収分光法を用いたリチウムイオン電池(LIB)の 電池反応解析	24
	3-1. LIB における電池反応	
	3-1-1. LIB の構成と動作原理	24
	3-1-2. LIB の電荷補償機構	25
	3-1-3. 電気容量	27
	3-2. X 線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)	
	3-2-1. XAS の原理	28
	3-2-2. XAS の解析手法	29
	3-3. $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ を正極とした LIB の電池反応解析	
	3-3-1. 実験方法	30
	3-3-2. 実験結果	30
	3-3-3. XAS 解析結果及び考察	45
	参考文献	55
4章	軟 X 線 <i>operando</i> XAS 測定による全固体蓄電池の電池反応解析	56
	4-1. はじめに	56

4-2. 実験方法	57
4-3. 実験結果	
4-3-1. 充電曲線	59
4-3-2. Mn L <sub>3</sub> 端 XAS スペクトル	60
4-3-3. O K 端 XAS スペクトル	62
4-3-4. Ti L <sub>3</sub> 端 XAS スペクトル	63
4-4. XAS 解析結果及び考察	65
参考文献	69
5章  まとめ	70
副論文	72
参考論文	73
謝辞	74

## 1 章 序論

電池は化学物質の持つ化学エネルギーを電気エネルギーとして取り出す装置であり、蓄電池はこのエネルギーの変換を可逆的に何度でも行うことができる。蓄電池は現在、ノートパソコンや携帯電話といった小型電子機器を中心に活用されている一方で、今後は環境に配慮した電気自動車の車載用電池や、太陽光発電などの再生可能エネルギーの蓄電デバイスとして期待されている。蓄電池をこれらに応用するためには、蓄電池の高性能化、すなわちエネルギー密度(重量当たりの電力量:  $\text{Wh g}^{-1}$ )、サイクル特性、安全性などの高度化が求められている。

現在利用されている実用蓄電池として鉛蓄電池やニッケル-水素電池、リチウムイオン電池(Lithium-Ion Battery: LIB)などが挙げられる。電気容量(重量当たりの電気量:  $\text{Ah g}^{-1}$ )の観点では鉛蓄電池が約  $35 \text{ mA h g}^{-1}$ 、ニッケル-水素電池が約  $60 \text{ mA h g}^{-1}$ 、LIB が約  $120 \text{ mA h g}^{-1}$  と、LIB が最も高いが、これは車載用電池などを想定した次世代の蓄電池としては不十分な値であり、大幅な高容量化が課題となっている。電気容量は蓄電池を構成する正極材料と負極材料の電気容量及び蓄電池全体の重量によって決まるが、負極材料に用いられる炭素電極の電気容量は  $372 \text{ mA h g}^{-1}$  と正極材料と比べ十分に高いため[1]、次世代の蓄電池開発においては高容量を発現する新規の正極材料の開発が必要であり、またその上で充放電過程における電池反応の詳細について理解を深めることが必要である。

X線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS) は元素選択的に物質の電子状態や局所構造を調べることができる分析手法である[2]。その特徴を活かし、蓄電池の研究では主に充放電過程における電荷補償機構の解明、すなわちリチウムイオンが脱離・挿入する際にどの元素が電荷を補償するか調べることに活用されている。とりわけ、硬 X 線を用いた XAS 測定は大気中で行うことができるため、蓄電池を動作させながら行う *operando* 測定が比較的容易であり、非常に数多くの研究に利用されている[3]。その一方で軟 X 線を用いた XAS 測定は、大気中における X 線の透過率が低いために真空中での測定が必須であり、電解質として液体を用いる蓄電池をそのまま測定することができない。また極薄試料でない限り X 線が透過しないため、検出法は透過法ではなく、電子収量法や蛍光収量法などを用いることになるが、これらの検出法は透過法と比べて定量性に乏しく、加えて主に表面近傍の情報に限られるスペクトルが得られる。そのため蓄電池の劣化解析などには適しているものの[4]、電極の主反応を調べるには必ずしも適していない。そのため、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiFePO}_4$  などに代表される従来の LIB の正極材料の XAS 分析において、軟 X 線が用いられた例は少なく[5,6]、主に硬 X 線を用いて行われてきた。

LIB の正極の高エネルギー密度化の取り組みとして、5 V 級正極材料と呼ばれ

る  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$  に代表される高電位を発現する材料や、活物質中により多くのリチウムを含むリチウム過剰層状酸化物正極などの研究・開発がこれまで進められてきた。リチウム過剰層状酸化物正極の一つである  $\text{Li}_2\text{MnO}_3\text{-LiMO}_2$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) 固溶体正極は、初回充電時に  $300 \text{ mA h g}^{-1}$  以上もの高容量を発現する材料であり、次世代の LIB の電池正極として期待されている。リチウム過剰層状酸化物正極の初回充電曲線は、 $\text{LiCoO}_2$  などの従来の正極材料と異なり、2 段の電位平坦部から成る[7,8]。電位平坦部のうち、 $4.5 \text{ V}$  以下の低電位側の平坦部では、従来の正極材料と同様に遷移金属( $\text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$ )が電荷補償に寄与していることが硬 X 線 XAS などにより明らかにされている[8]。一方で、 $4.5 \text{ V}$  以上の高電位側の平坦部では遷移金属の価数変化が観測されておらず、消去法的に酸素が電荷補償に寄与していると考えられる。この新たな電荷補償機構は高エネルギー密度化の観点において、

- ・ 遷移金属の 3d 軌道より深い酸素の 2p 軌道が電荷補償に寄与することによる高電位化
- ・ 遷移金属と比べ軽い元素が電荷補償に寄与することによる軽量化

という二重の利点を持つと考えられ、酸素の電荷補償機構について詳細な理解が求められている。

リチウム過剰系正極材料における酸素の電荷補償機構について詳細に言及したのは、2013年に Nature Materials 誌に掲載された M. Sathiya らの研究である[9]。彼らは  $\text{Li}_2\text{Ru}_{0.5}\text{Sn}_{0.5}\text{O}_3$  正極の充電過程において XPS や ESR などの測定を行い、XPS から充電末期における酸素の酸化による酸素の 1s の化学シフトを、ESR から充電末期におけるスピン状態の変化を観測した。ESR のスペクトル形状は  $\text{CaO}_2$  のものと類似しており、以上の結果から充電過程で  $\text{O}_2^{2-}$  イオンが生成することが示唆された。さらに、密度汎関数法(Density Functional Theory: DFT)による計算結果から、充電末期において遷移金属の還元を伴って過酸化物/超酸化物イオンが生成される reductive coupling mechanism が提案された。しかしながら、充電末期においてフェルミ準位近傍の酸素の電子状態を直接観察できた例はなく、酸素の電荷補償機構を決定づけるためにはさらなる実験的な証拠が必要である。以上の理由から、フェルミ準位近傍における軽元素の電子状態を元素選択的に観測することができる軟 X 線 XAS は、酸素の電荷補償機構を詳細に調べる上で必須の分析手法である。立命館大学 SR センターでは、筆者が担当を務める新規軟 X 線吸収分光ビームライン BL-11 を 2014 年 4 月に建設し、ビームラインの光学調整等を経て 2014 年 10 月からユーザー利用を開始した。また BL-11 を利用し、藪内らとの共同研究、及び大石らとの共同研究において、リチウム過剰系正



極における酸素の電荷補償機構の XAS 解析を行い, 研究成果を発表してきた [10,11].

本論文の構成は以下の通りである. 2 章ではまず新規 BL-11 の設計・建設, 及びその評価について述べる. 新規 BL-11 の光学系は蓄電池評価を目的として 1 keV 以下の軟 X 線領域で高フラックス, 高分解能を実現できる設計とし, XAS 測定室では大気非暴露での *ex-situ* 測定(充放電を行った後の蓄電池電極を解体・洗浄し, 真空中に解体後電極を導入して行う測定), 深さ分析が可能な多モード同時測定システムを導入し, 詳細な蓄電池評価が可能なビームラインを建設した. 3 章ではまず XAS を用いた蓄電池反応解析の手法について述べ, 次にそれを用いて行ったリチウム過剰系正極  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の XAS 解析について述べる. XAS 解析の結果, リチウム過剰系正極の充電末期において過酸化物イオンの生成, 及びそれに伴う遷移金属の還元を観測した. 4 章では軟 X 線 XAS における *operando* 測定(蓄電池を動作させながら行う測定)技術の開発, 及びその応用について述べる. 軟 X 線を用いた XAS 測定は真空中で行われるため, 蓄電池試料を直接測定することが難しく, *ex-situ* 測定が主流であり, 観測しているのはあくまでも蓄電池反応後に十分な緩和過程を経た電極の化学状態である. そこで, 充放電を行いながら XAS 測定が可能な全固体蓄電池を作製し, *operando* XAS 測定により蓄電池の動作中における動的な化学状態変化の観測を試みた. 最後に 5 章において本研究の成果, 今後の展望について述べる.

## 参考文献

- [1] 小久見善八 編著, “リチウムイオン二次電池”, オーム社 2008 年.
- [2] 太田俊明 編著, “X 線吸収分光法-XAFS とその応用-”, アイピーシー 2002 年.
- [3] M. Balasubramanian, X. Sun, X. Q. Yang, J. McBreen, *J. Power Sources* **92** (2001) 1.
- [4] C. Yogi, D. Takamatsu, K. Yamanaka, H. Arai, Y. Uchimoto, K. Kojima, I. Watanabe, T. Ohta, Z. Ogumi, *J. Power Sources* **248** (2014) 994.
- [5] W. S. Yoon, K.-B. Kim, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 2526.
- [6] S. Yang, D. Wang, G. Liang, Y. M. Yiu, J. Wang, L. Liu, X. Sun, T.-K. Sham, *Energy Environ. Sci.* **5** (2012) 7007.
- [7] M. Oishi, T. Fujimoto, Y. Takanashi, Y. Orikasa, A. Kawamura, T. Ina, H. Yamashige, D. Takamatsu, K. Sato, H. Murayama, H. Tanida, H. Arai, H. Ishii, C. Yogi, I. Watanabe, T. Ohta, A. Mineshige, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, *J. Power Sources* **222** (2013) 45.
- [8] H. Koga, L. Croguennec, M. Menetrier, P. Mannesiez, F. Weill, C. Delmas, S. Belin, *J. Phys. Chem. C* **118** (2014) 5700.
- [9] M. Sathiya, G. Rouse, K. Ramesha, C. P. Laisa, H. Vezin, M. T. Sougrati, M.-L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A. S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **12** (2013) 827.
- [10] N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Yamanaka, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato, S. Komaba, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** (2015) 7650.
- [11] N. Yabuuchi, N. Nakayama, M. Takeuchi, S. Komaba, Y. Hashimoto, T. Mukai, H. Shiiba, K. Sato, Y. Kobayashi, A. Nakao, M. Yonemura, K. Yamanaka, K. Mitsuhashi, T. Ohta, *Nat. Commun.* **7** (2016) 13814.

## 2章 軟 X 線吸収分光ビームラインの建設

### 2-1. 蓄電池評価を目的とした軟 X 線ビームラインの必須要件

まず、蓄電池評価のための軟 X 線ビームラインとしての必要最小限と思われる要求を以下に述べる。

- (1) LIB を構成する各要素(正極, 負極, セパレータなど)に用いられる材料を幅広く測定することができるよう, 広いエネルギー領域で高フラックス・高分解を達成する必要がある。具体的には正極を構成する Li, O, 3d 遷移金属(Ti ~Ni), 負極を構成する C や Si, 加えて電極-電解液界面に形成される表面被膜に含まれるであろう C, O, F などの元素が測定対象となると考えられる。したがって, それらの K 吸収端, L 吸収端を含む 50~1000 eV 程度の範囲で高フラックス・高分解能を実現することが要求される。
- (2) 1 keV 以下の軟 X 線は透過能が低く, その侵入深さは 1  $\mu\text{m}$  以下である。そのため, 通常の蓄電池電極においては電極の厚さよりも X 線の侵入深さが浅く, X 線吸収分光測定によって得られるデータは電極表面に限定された情報を持つ。一方で蓄電池における電池反応は, 電極の深さ方向に対して一様ではないと考えられる。なお, *ex-situ* 測定においては電極の電解質側に X 線を照射するため, 電解質側を表面, 集電側を内部とする。具体的には, 電極表面においては Li の脱離・挿入による電気化学反応だけでなく, 電極-電解液界面での酸化還元反応が起こること, 電極の電子伝導性, イオン伝導性に応じて深さ方向に対して反応分布が生じるであろうこと, などが挙げられる。以上の理由から, プローブ深さの異なる複数の検出法が利用可能であることが要求される。
- (3) 蓄電池電極の *ex-situ* 測定においては, Ar 雰囲気には保たれたグローブボックス内で蓄電池の充放電を行った後, 蓄電池電極を解体・洗浄して測定試料として用いる。そのため, 蓄電池の電池反応解析を行うためには解体・洗浄後から XAS 測定を行うまでに電極試料の化学状態を保持しておく必要があり, グローブボックスから XAS 測定室までの間を大気非暴露で試料輸送できることが要求される。

また上記以外にも, ビームラインの利便性・汎用性について考慮した上で, 高フラックス・高分解能を実現可能なビームラインを設計する必要がある。

### 2-2. ビームライン設計指針

#### 2-2-1. 1 keV 以下の軟 X 線領域における高フラックス化

光学系を設計する上で, まずは高フラックスを実現するために必要な各光学

素子の最適なパラメータについて考察する。

高フラックスを実現するためには、集光・分光に用いる各ミラー・回折格子において 1 keV 以下の軟 X 線が全反射する条件を満たす必要がある。屈折率  $n_1$  の物質から屈折率  $n_2$  の物質に光が入射する場合、式(2.1)の関係が一般的に成り立つ[1,2].

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 \quad (2.1)$$

式(2.1)はスネルの法則と呼ばれる。ここで  $\theta_1, \theta_2$  はそれぞれ光の入射角、屈折角を示す。1 keV 以下の軟 X 線が真空中(屈折率は 1)から屈折率  $n$  のミラーに入射する場合、軟 X 線領域では  $n$  は 1 よりも小さい値を持つため、屈折角  $\theta_2$  は入射角  $\theta_1$  よりも大きくなる。なお、ここではミラー面の法線方向と光の進行方向のなす角を  $\theta$  と定義している。したがって、屈折角  $\theta_2$  が  $90^\circ$  となる入射角  $\theta_c$  よりも軟 X 線の入射角  $\theta_1$  が大きいとき、軟 X 線はミラーへ進入せず全反射される。式(2.1)から  $\theta_c$  は

$$n = \sin \theta_c \quad (2.2)$$

と書くことができる。 $\theta_c$  は臨界角と呼ばれる。一例として、参考文献[3]に記載されている、各入射 X 線エネルギーに対する Au の屈折率を式(2.2)に代入し、1 keV 以下の軟 X 線領域における臨界角  $\theta_c$  と入射 X 線エネルギー  $E$  との関係を算出した。計算結果を Fig. 2-1 に示す。Fig. 2-1 から明らかなように、入射 X 線エネルギーが高くなればなるほど臨界角が大きくなる傾向がある。したがって、ビームラインに設置するいくつかのミラー・回折格子における X 線の入射角  $\theta_1$  を  $\theta_c < \theta_1 < 90^\circ$  とする、すなわち X 線をミラー・回折格子面とほぼ平行に入射する必要がある、このことが回折格子において利用可能な X 線エネルギーを制限することになる。

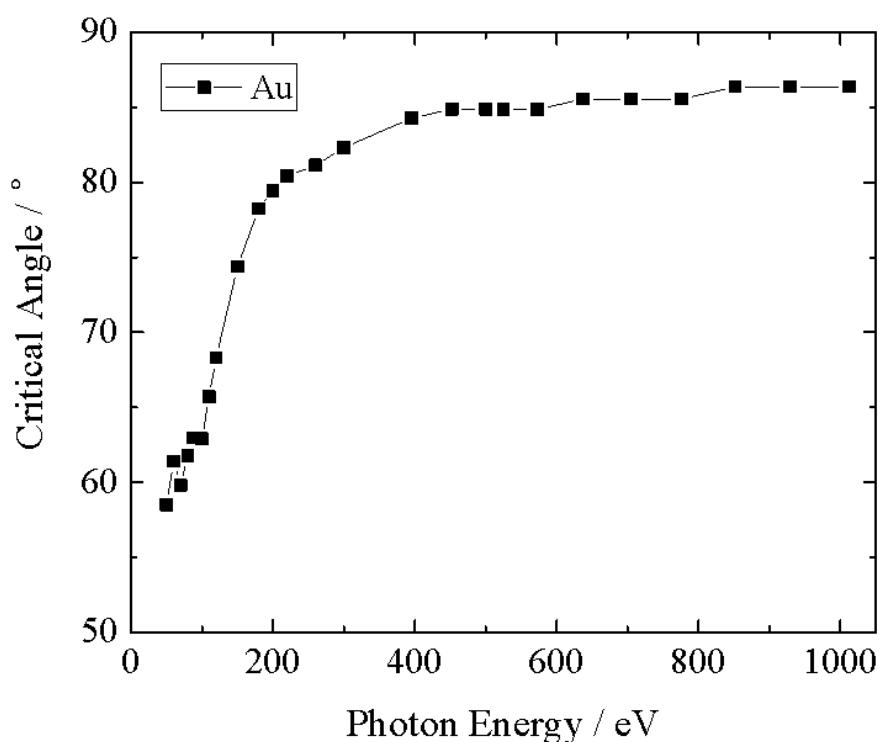


Fig. 2-1. Calculated critical angle of Au in a soft X-ray region.

### 2-2-2. 高分解能化

次に、高分解能を実現するために必要な分光系について考察する。X線の単色化は結晶分光器や回折格子など、光の干渉を利用した分光素子を用いて行われる。1 keV以下の軟X線領域においてはX線の波長は1~20 nm程度であり、結晶の回折条件  $2d\sin\theta = \lambda$  を用いて分光することが困難であるため、回折格子が分光素子として用いられる。回折格子における回折条件は式(2.3)にて表される。

$$\sin\alpha + \sin\beta = n_g m \lambda \quad (2.3)$$

ここで  $\alpha$  及び  $\beta$  はそれぞれX線の入射角及び出射角、 $n_g$  は回折格子の刻線密度、 $m$  は回折次数、 $\lambda$  はX線の波長である。Fig. 2-2 に回折条件を図示した。こうして分光されたX線は分光器上流側に設置された出射スリットによって、鉛直方向に対して絞ることで単色化される。

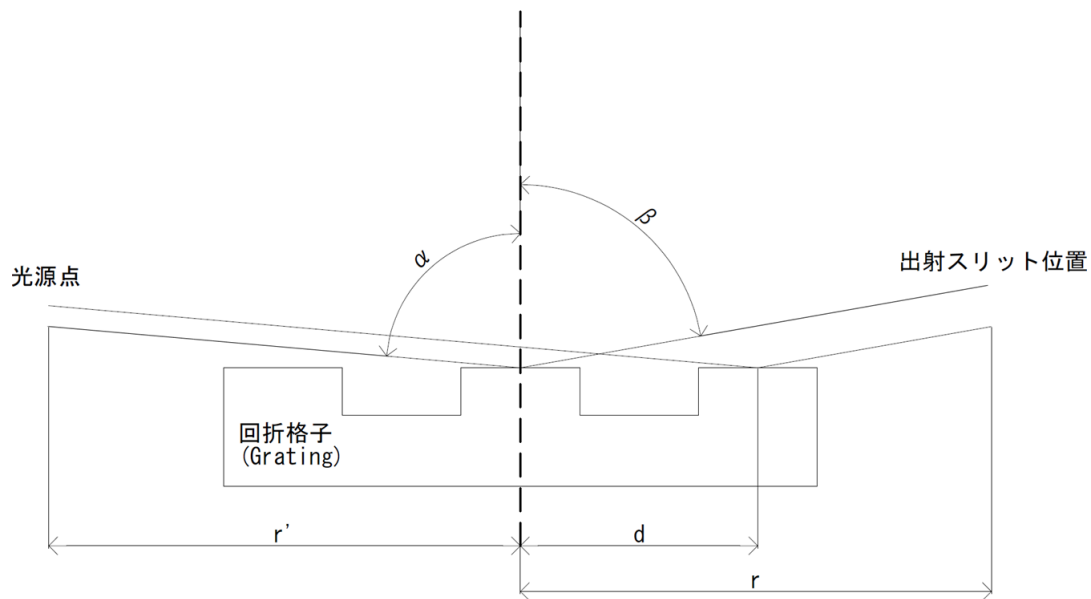


Fig. 2-2. Diffraction condition of a grating.

このときのエネルギー分解能は、スリット上に到達する X 線の鉛直方向の位置を  $z$  とした場合、鉛直方向への位置変化  $dz$  に対する波長の変化  $d\lambda$ 、すなわち  $dz/d\lambda$  によって表される。ここで X 線の進行方向に対する回折格子の中心位置からスリット位置までの距離を  $r$  とすると、式(2.4)の関係

$$\frac{dz}{d\lambda} = r \frac{d\beta}{d\lambda} = \frac{rn_g m}{\cos\beta} \quad (2.4)$$

が得られる。したがって、距離  $r$  を大きくすること、刻線密度の高い回折格子を用いることでビームラインを高分解能化することができる。

ただし、Fig. 2-2 では光(X線)を線として取り扱った場合、つまり X 線の分散を無視した場合を考えているが、実際には光は広がりを持つためスリット位置での光のサイズによっても分解能が変化する。光源点と回折格子の中心位置との間の距離を  $r'$ 、出射スリット位置及び光源位置での光のサイズをそれぞれ  $x$  及び  $x'$ 、回折格子に照射されている光の長さを  $l$  とすると、入射光の発散角は  $l\cos\alpha/r'$ 、出射光の発散角は  $l\cos\beta/r$  であり、出射スリット位置と光源位置での光サイズの比  $x/x'$  はこれらの比を用いて式(2.5)

$$\frac{x}{x'} = \frac{r \cos\alpha}{r' \cos\beta} \quad (2.5)$$

で表すことができる[2]. したがって、式(2.5)より出射スリット位置での光サイズ  $x$  を小さくするためには光源サイズ  $x'$  を小さくする、かつ  $r/r'$  を小さくする必要がある. 光源サイズを小さくするために、放射光源からの発散光を絞って小さくするとフラックスのロスが生じてしまうが、これを避けるためには前置集光系によって放射光源からの光を集光し、前置集光系の焦点位置に設置した入射スリットを通った光を利用するのが有効な方法である. 一方、 $r/r'$  を小さくしようとすると式(2.4)より分解能が低下してしまうため、 $r/r'$  の最適値は分解能と光サイズの兼ね合いによって決まる. もう一点、分解能に関連するパラメータとして回折格子に照射される光の長さ  $l$  があり、これは光の干渉の性質そのものに由来している. すなわち、光が照射されている溝の本数が多ければ多いほど  $dz/d\lambda$  は大きくなるが、これも前述した光サイズの最適化と両立しないため、最終的な分解能はこれまでに挙げた3つの要素(回折格子-出射スリット間距離  $r$ 、出射スリット位置における光サイズ  $x$ 、回折格子に照射される光の長さ  $l$ )の兼ね合いによって決まる. そこで、回折格子前後に設置する入射、出射スリットは鉛直方向に対して幅を変えられるものとし、実験に適したスリット幅を選択できるようにするのが現実的である.

加えて高フラックスの軟 X 線を試料に導くためには、回折格子によって分光された X 線がスリットを通過して単色化される時、前述した X 線の全反射条件を満たしている必要がある. そのため、実際には式(2.3)に示した X 線の入射角は非常に限られた範囲でしか高フラックスを実現できないことになり、広いエネルギー領域において高フラックスを実現するためには、刻線密度の異なる複数の回折格子を交換することができるようにする必要がある. LIB 解析の観点から、重要と思われる元素は Li, C, O, F, Ti~Ni の 3d 遷移金属などであるから、これら元素の K 吸収端, L 吸収端における高フラックス化がビームライン設計において要求されることになる.

### 2-2-3. 新規軟 X 線ビームラインの設計

上述の考察に加え、実験の利便性等も考慮して以下に示す項目を新規軟 X 線ビームラインの設計指針とした.

- (1) 放射光源からエンドステーションまでの距離を 10 m とし、様々な実験に対応できる十分な空間を確保する.
- (2) 前置集光系として Kirkpatrick-Baez 光学系(K.B.光学系)[4]を設置し、水平方向、

鉛直方向の集光を行う。

(3) 回折格子前後に入射スリット，出射スリットを設置する．スリットの開口方向は鉛直方向で，スリット幅は可変とする．

(4) 分光系は回折格子の回転だけでエネルギー掃引が可能な Monk-Gillieson 型の配置とする[5,6]．分光器としては収束光を分光可能な不等間隔溝回折格子(Varied Line-Spacing Grating: VLSG)を用いる．

(5) 高次光を抑制しつつ幅広いエネルギーを利用可能とするため，偏角( $\alpha$ - $\beta$ )が  $169^\circ$  と  $174^\circ$  の二つのミラーの切り分けで，低エネルギー領域と高エネルギー領域の分光を行う．

(6) 利用可能エネルギー領域を，Li, C, O, F の K 吸収端及び Ti~Ni の  $L_{2,3}$  吸収端を含む  $40\sim 1000$  eV までとする．この目的のため，溝本数  $300$  本  $\text{mm}^{-1}$ ， $600$  本  $\text{mm}^{-1}$ ， $1200$  本  $\text{mm}^{-1}$  の 3 種類の VLSG を切り替えて使用することとする．

(7) 光学調整を簡便化するため，各ミラー及び回折格子の位置・角度の調整はモーター制御とする．

(8) ミラー，回折格子などの将来の洗浄，再コーティングを考慮して，取り外し，再取り付けが容易で再現性の高い設計とする．

このような設計指針のもとに製作されたビームラインの構成を Fig. 2-3 に示す．

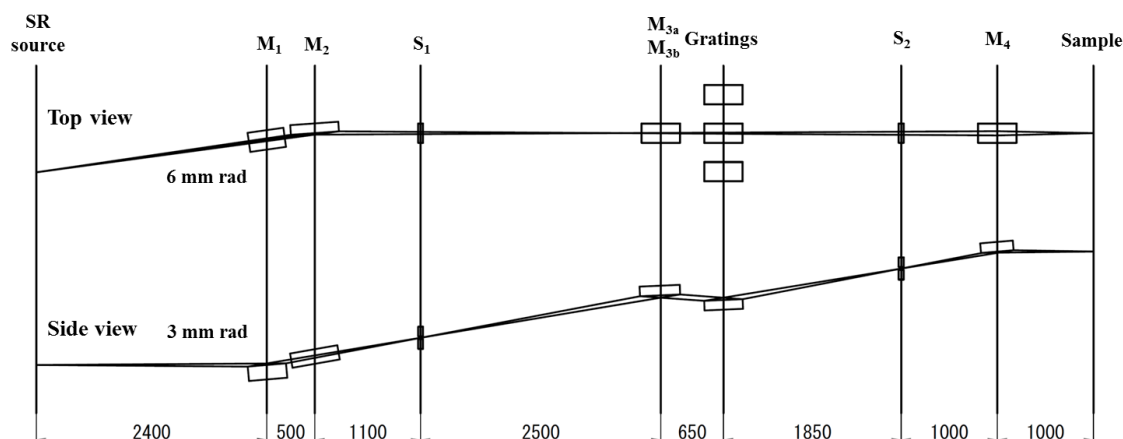


Fig. 2-3. Optical layout of the soft X-ray spectroscopy beam-line, BL-11.

放射光源の取り込み角は  $6\text{ m rad}^{\text{H}} \times 3\text{ m rad}^{\text{V}}$  とした．放射光を光源から  $2.4\text{ m}$  の地点に設置したシリンドリカルミラー  $M_1$  で水平  $4^\circ$  横振りし，さらに  $0.5\text{ m}$  下流のシリンドリカルミラー  $M_2$  で  $2^\circ$  垂直にはね上げた．この K.B. 光学系によって， $4\text{ m}$  地点の入射スリット  $S_1$  に鉛直成分を集光する． $S_1$  から  $2.5\text{ m}$  下流に，偏角



174°と169°の凹面鏡  $M_{3a}$ ,  $M_{3b}$  を、さらに0.65 m 下流に3種類の外部から切り替え可能な回折格子を設置した。回折格子の有効長は190 mm、幅は20 mm とし、300, 600本  $\text{mm}^{-1}$  の回折格子については溝深さの異なる領域を横幅10 mm ずつに分けて作製し、より最適な実験条件を選択できるようにした。その結果、3種類の回折格子(Table 1)に対して低偏角、高偏角の切り分け、さらに2種類の回折格子は溝深さの切り分けができることから、10通りの組み合わせを選ぶことで幅広いエネルギー領域において高フラックス、高分解能な実験条件が選べるようになった。S<sub>1</sub>スリットからS<sub>2</sub>スリットまでの距離は5 m で、設計指針(1)に示した10 m の制限のために他施設と比べるとスリット間距離が短くなってしまい、分解能の面ではやや制限された設計となった。S<sub>2</sub>スリットから1 m 下流に1:1集光のトロイダルミラーM<sub>4</sub>を設置し、さらに1 m 下流、光源からは11 m の地点を焦点として、XAS 測定室を設置した。M<sub>4</sub> のチャンバーの上流、下流にはダイヤフラムを挿入し、排気速度200  $\text{l s}^{-1}$  のターボ分子ポンプで排気することで、分光器チャンバーとXAS 測定室との間で3桁の真空差を可能とした。

Table 1. Specification of gratings installed in the new beamline, BL-11.

Grating	Shape	Groove density	Groove depth	Deflection angle
300G	Plane VLSG	300 lines $\text{mm}^{-1}$	24 nm or 48 nm	174 °or 169 °
600G	Plane VLSG	600 lines $\text{mm}^{-1}$	7 nm or 14 nm	174 °or 169 °
1200G	Plane VLSG	1200 lines $\text{mm}^{-1}$	6 nm	174 °or 169 °

## 2-3. エンドステーション

### 2-3-1. 試料導入室における大気非暴露導入機構

試料導入室では充放電を行った蓄電池電極を解体・洗浄してそのままXAS測定室へ導入することを想定し、電極を不活性雰囲気中に保ったまま試料導入することが可能な大気非暴露導入機構[7]を設置した。試料はFig. 2-4に示すように、不活性雰囲気中にて20 mm × 20 mm のSUS製サンプルホルダー上に導電性両面テープを用いて固定し、SUS製サンプルラックに設置、トランスファーベッセルに格納することができる。トランスファーベッセルは試料導入室に設置された後、スクロールポンプ及びターボ分子ポンプを用いて真空排気され、格納されているサンプルホルダーを2本のトランスファーロードによってXAS測定室へ大気非暴露で導入することができる。

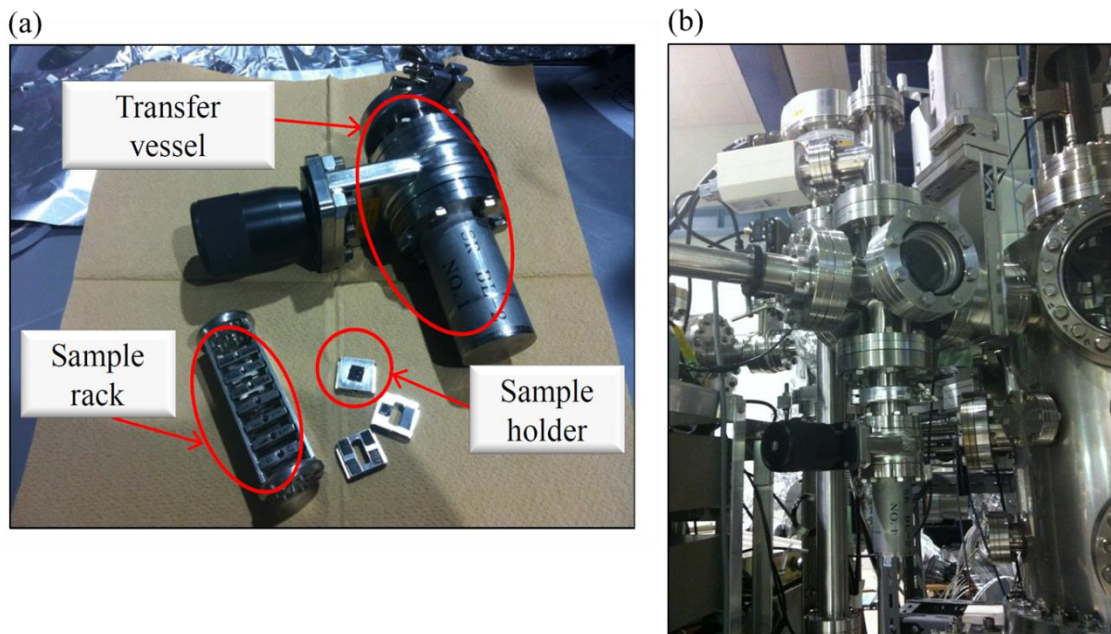


Fig. 2-4. Photo of (a) a transfer vessel and (b) a load-lock chamber.

### 2-3-2. XAS 測定室における多モード同時計測システム

XAS 測定室では、単に蓄電池電極試料の軽元素 XAS 測定を行うことができるだけでなく、蓄電池の充放電時における主反応に伴う電荷補償と、電極-電解質溶液界面における有機被膜形成などの副反応を分離することを目的とし、検出深さの異なる 3 つの検出法を用いた多モード同時計測システムを構築した。まず以下に XAS の検出法の概要と特徴を示す。

#### ・透過法

硬 X 線を使った XAS 測定に用いられる。測定試料の前後に光強度測定用の電離箱を設置し、試料を透過する前後の光強度を測定する手法である。透過前の光強度  $I_0$  と透過後の強度  $I$  は、Lambert-Beer の法則によって以下のように関係づけられる。

$$I = I_0 \exp[-\mu t] \quad (2.6)$$

ここで  $\mu$  は試料の吸収係数、 $t$  は試料の厚さである。

透過法は最も直接的に吸収係数  $\mu$  を測定する手法で、以下に述べる電子収量法や蛍光収量法と比べてより正確に吸収係数  $\mu$  の情報を得ることができる。た

だし、試料が均一である必要があること、入射 X 線が試料を透過できる必要があること、などの条件が必須であり、1 keV 以下の軟 X 線領域では透過率が低いためにほとんど用いられない。一例として、全固体蓄電池の正極として  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  について軟 X 線の侵入深さを計算した。  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の密度は  $4.1 \text{ g cm}^{-3}$  であり、各原子密度はそれぞれ Li:  $1.37 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , Mn:  $2.74 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ , O:  $5.48 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$  である。参考文献[8]に記載されている吸収断面積の計算結果を参照すると、600 eV の X 線の吸収係数は

$$\mu = \sum_a \rho_a \sigma_a = 30034 \text{ cm}^{-1} \quad (2.7)$$

と大きくなる。ここで  $\rho_a$  は各原子密度、 $\sigma_a$  は各吸収断面積である。したがって、軟 X 線 XAS においては薄膜でない限り透過法は適用困難である。

#### ・蛍光収量法

透過法の適用が困難な軟 X 線領域の XAS 測定では、以下に示す蛍光収量法や、電子収量法が主に用いられる。X 線が試料に入射すると内殻吸収によってホールが生成し、それに伴って蛍光 X 線やオージェ電子が放出される。蛍光 X 線強度やオージェ電子数は試料の吸収係数に依存して変化するため、これらを検出することで吸収スペクトルを得ることが可能である。ただし、これらの方法は透過法と異なり直接に吸収係数を求めることはできず、吸収係数とかけ離れたスペクトルを得る場合がある。

強度が  $I_0$  の X 線が試料に入射し、侵入長さ  $y \sim y+dy$  の間に存在する原子 X から放出された蛍光 X 線が蛍光検出器に到達する場合、蛍光検出器に到達する蛍光 X 線強度は

$$dI(E, y) \propto I_0 \varepsilon_X \mu_X(E) \exp[-\mu_{\text{tot}}(E)y - \mu_{\text{tot}}(E_f)z] dy \quad (2.8)$$

と表すことができる[9]。ここで  $\varepsilon_X$  は原子 X の蛍光収率、 $\mu_X(E)$  はエネルギー  $E$  の入射 X 線に対する原子 X の吸収係数、 $\mu_{\text{tot}}(E)$  は試料の全吸収係数で、 $\mu_{\text{tot}}(E) = \mu_X(E) + \mu_{\text{background}}$ 、 $E_f$  は蛍光 X 線エネルギー、 $z$  は蛍光 X 線の脱出長さを示す。また原子 X の深さ方向の位置を  $x$  とし、X 線の入射角を  $\alpha$ 、蛍光 X 線の出射角を  $\beta$  とすると、 $x = y \sin \alpha = z \sin \beta$  と書ける。なお、ここでは試料面の水平方向と入射 X 線の進行方向のなす角を  $\alpha$ 、試料面の水平方向と蛍光 X 線の進行方向のなす角を  $\beta$  と定義している。試料から検出器に到達する蛍光 X 線強度は、式(2.8)に  $y = x/\sin \alpha$  を代入し、 $x$  について 0 から試料厚さ  $t$  まで積分することで得られる。

$$\begin{aligned} \frac{I}{I_0} &\propto \mu_X(E) \frac{1}{\sin\alpha} \int_0^t \exp\left[-\left(\frac{\mu_{\text{tot}}(E)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_{\text{tot}}(E_f)}{\sin\beta}\right)x\right] dx \\ &= \frac{\mu_X(E)}{\mu_{\text{tot}}(E) + \mu_{\text{tot}}(E_f) \frac{\sin\alpha}{\sin\beta}} \left(1 - \exp\left[-\left(\frac{\mu_{\text{tot}}(E)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_{\text{tot}}(E_f)}{\sin\beta}\right)t\right]\right) \quad (2.9) \end{aligned}$$

試料の厚さ  $t$  が十分厚い ( $\exp\left[-\left(\frac{\mu_{\text{tot}}(E)}{\sin\alpha} + \frac{\mu_{\text{tot}}(E_f)}{\sin\beta}\right)t\right] \ll 1$ ) 場合を想定すると、指数項を無視することができ、

$$\frac{I}{I_0} \propto \frac{\mu_X(E)}{\mu_{\text{tot}}(E) + \mu_{\text{tot}}(E_f)g} \quad (2.10)$$

と書くことができる。ここで  $\sin\alpha/\sin\beta$  を  $g$  とした。

式(2.10)において実験で得られる  $I/I_0$  から得たい情報は  $\mu_X(E)$  であり、これらが比例の関係であることが望ましい。しかしながら、以下に示すような場合はその関係が成り立たない。すなわち、 $\mu_{\text{tot}}(E) \gg \mu_{\text{tot}}(E_f)g$  かつ、 $\mu_X(E) \gg \mu_{\text{background}}$  の場合、 $I/I_0 \rightarrow$  定数となる。具体的には、試料において原子 X の濃度が非常に高い場合、または  $g$  が非常に小さい、すなわち斜入射かつ直出射の実験配置の場合において  $I/I_0$  のエネルギー依存性は非常に小さくなってしまふ。これは自己吸収効果と呼ばれており、蛍光収量法での測定における試料、測定配置を制限している。

自己吸収効果を抑制する一つの手法として、A. J. Achkar らは逆数部分蛍光収量法(Inverse Partial Fluorescence Yield: IPFY)を提案した[10]。IPFY は通常の部分蛍光収量法(Partial Fluorescence Yield: PFY)と異なり、測定対象となる元素の吸収端よりもエネルギーの低い吸収端を持つ元素(ここでは Y としておく)が試料中に含まれる場合にのみ適用可能で、測定対象となる元素の吸収端近傍をエネルギー掃引しながら Y の発する蛍光 X 線強度の測定を行う。このとき、蛍光 X 線強度は式(2.10)によって表されるが、Y の吸収係数  $\mu_Y(E)$  は測定対象の吸収端近傍においてほとんど変化しないと考えられるため、定数とみなすことができる。そこで  $I/I_0$  の逆数をとると

$$\frac{I_0}{I} \propto \mu_{\text{tot}}(E) + \mu_{\text{tot}}(E_f)g \quad (2.11)$$

となる。  $\mu_{\text{tot}}(E) = \mu_X(E) + \mu_{\text{background}}$  であるから  $\mu_{\text{tot}}(E) \gg \mu_{\text{tot}}(E_f)g$  かつ、 $\mu_X(E) \gg$

$\mu_{\text{background}}$  の場合,  $I_0/I \propto \mu_X(E)$  となり, 前述した PFY の場合と逆の関係が成立する. したがって, 試料中の測定対象元素の濃度によって PFY か IPFY かを選択することで自己吸収効果の影響が小さい条件で測定を行うことができる.

最後に蛍光収量法によって得られたスペクトルがどの程度の深さの情報を持つかについて言及する. 蛍光収量法の分析深さは

$$I(t) = I(\infty)\exp\left(-\frac{t}{\lambda_a}\right) \quad (2.12)$$

で表される. ここで  $I(t)$  は厚さ  $t$  の試料の蛍光 X 線強度,  $\lambda_a$  は分析深さである. 分析深さは  $I(t)$  及び  $I(\infty)$  を実験値として得ることで見積もられる. 一例として, NiO における 850 eV の入射 X 線に対する分析深さが薄木らによって 150 nm と見積もられている[11]. 本論文にて取り上げている O K 端及び Mn L 端のエネルギー領域では, Ni L 端よりも入射 X 線エネルギーが低いために, これよりも浅い領域の情報を持つことが想定される.

#### ・全電子収量法

全電子収量法は, 蛍光収量法と並び, 軟 X 線 XAS に用いられる代表的な検出手法である. 試料に X 線が入射して内殻吸収が起るとき, 内殻ホールの生成とともにオージェ電子や光電子が放出される. このときに流れるドレイン電流は試料の吸収係数に依存して変化するため, 入射 X 線エネルギーを変化させながらドレイン電流を計測することで XAS スペクトルを得ることができる.

全電子収量法の特徴の一つとして, 蛍光収量法と比べて吸収係数により近い信号が得られることが挙げられる. 蛍光収量法では自己吸収効果によって, 必ずしも吸収係数に比例した信号が得られないことを説明した. 全電子収量法によって得られる信号強度も蛍光収量法と同様に記述することができるが, 蛍光収量法と異なり放出される全ての電子がドレイン電流として検出されるため, 放出される電子数  $I_e$  は生成されるオージェ電子数  $I_{ae}$  と電子の有効脱出深さ  $L$  を用いて

$$I_e \propto I_{ae}\exp\left(-\frac{x}{L}\right) \quad (2.13)$$

と表される. ここで式(2.8), (2.9)と同様に  $x = y\sin\alpha$  である. 入射角  $\alpha$  で試料に入射する X 線によって, 侵入長さ  $y \sim y+dy$  の間にある原子からオージェ電子が放出される場合, 放出される電子数は式(2.14)で記述できる.

$$dI_e(E, y) \propto I_0 \varepsilon_A \mu_X(E) \exp \left[ -\mu_{\text{tot}}(E) y - \frac{x}{L} \right] dy \quad (2.14)$$

ここで  $\varepsilon_A$  はオージェ電子の生成収率である.  $x = y \sin \alpha$  を式(2.14)に代入し,  $x$  について 0 から試料厚さ  $t$  まで積分すると,

$$\begin{aligned} \frac{I_e}{I_0} &\propto \mu_X(E) \frac{1}{\sin \alpha} \int_0^t \exp \left[ -\left( \frac{\mu_{\text{tot}}(E)}{\sin \alpha} + \frac{1}{L} \right) x \right] dx \\ &= \frac{\mu_X(E)L}{\mu_{\text{tot}}(E)L + \sin \alpha} \left( 1 - \exp \left[ -\left( \frac{\mu_{\text{tot}}(E)}{\sin \alpha} + \frac{1}{L} \right) t \right] \right) \end{aligned} \quad (2.15)$$

また軟 X 線領域においては電子の有効脱出深さ  $L$  は十分小さいため, 式(2.15)は以下のように近似できる.

$$\frac{I_e}{I_0} \propto \frac{\mu_X(E)L}{\sin \alpha} \quad (2.16)$$

したがって  $\sin \alpha$  が十分小さい条件, すなわち試料面と入射 X 線がほぼ平行の条件でない限りは,  $I_e$  は吸収係数に比例すると考えて差支えない. なお, 本論文で取り扱っている実験データは全て直入射配置( $\sin \alpha = 1$ )となっている.

その一方で, 全電子収量法では試料のチャージアップが問題となる. すなわち, 絶縁体試料に X 線が入射して試料表面から電子が放出された場合, ドレイン電流が流れにくいために試料表面が帯電し, 信号強度を減少させる. このような信号強度の経時変化が XAS スペクトルを変形させてしまう. そのため, 絶縁体試料を測定する際には試料に導電助剤を混ぜるなどの配慮が必要となる.

Fig. 2-5 に XAS 測定室の写真を示す. チャンバー中央のマニピュレータに取り付けられたサンプルレセプターの周辺には, 電子検出のためのマイクロチャンネルプレート(MCP, Photonis 社製), 及び蛍光検出のためのシリコンドリフト検出器(SDD, KETEK 社製)を設置した. MCP とサンプルとの間には阻止電場が印加可能となっており, 運動エネルギーの低い二次電子をカットできるようにした. 試料導入室から導入されたサンプルホルダーはトランスファーロードによって電流計測が可能なサンプルレセプターに輸送され, 試料電流計測による全電子収量法(Total Electron Yield: TEY), 阻止電場を印加してマイクロチャンネルプレートで電子検出を行う部分電子収量法(Partial Electron Yield: PEY), シリコンドリフト検出器を用いて蛍光検出を行う PFY の 3 つの検出法による同時計測

を行うことができる. TEY の分析深さは $\sim 10$  nm 程度であり[12], また PEY は二次電子カットによって分析深さがより浅いと考えられ, これら二つの検出法から試料表面近傍の情報が得られることが期待される. 一方で, 前述した通り PFY は分析深さが  $100\sim 200$  nm 程度であり, TEY, PEY と比べて試料内部の情報が得られることが期待される. そのため, TEY, PEY では電極-電解質溶液界面の情報が, PFY では電極内部の情報が相対的に強調され, 蓄電池反応の詳細な解析が可能になることが期待される.

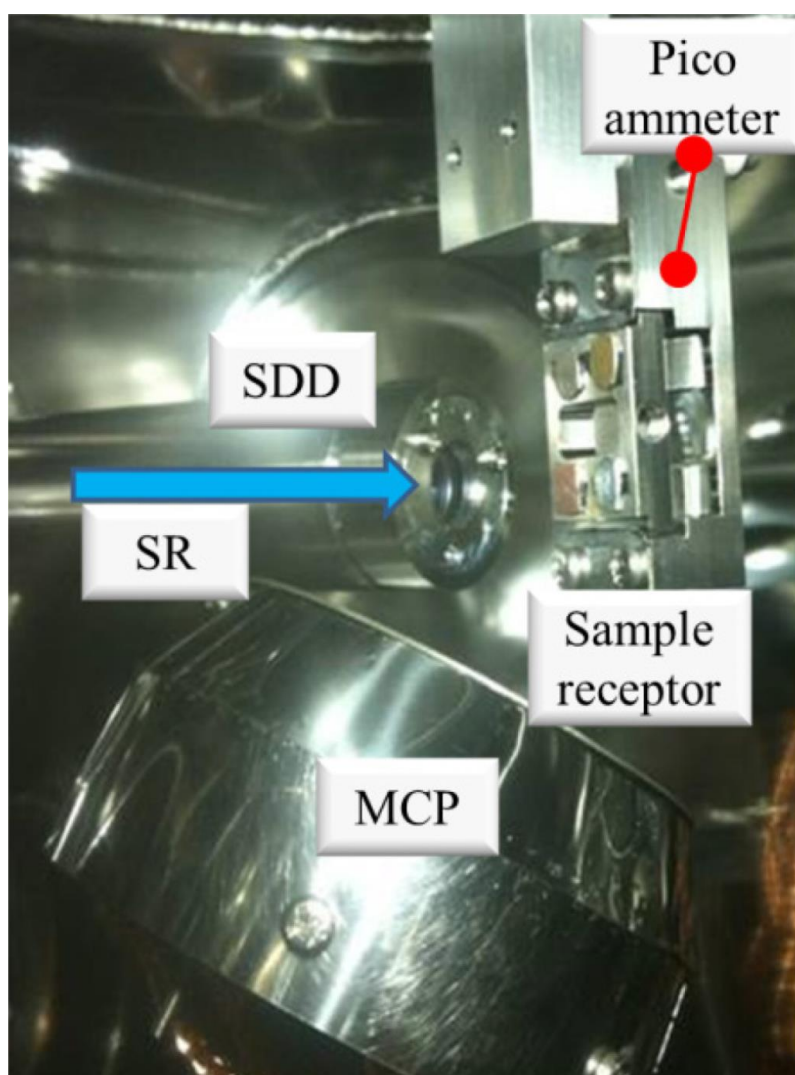


Fig. 2-5. Photo of the XAS chamber.



#### 2-4. 新規軟 X 線吸収分光ビームラインの性能評価

新規軟 X 線吸収分光ビームラインの性能評価として、刻線密度、溝深さの異なる各回折格子を用いた場合における XAS 測定室での光強度を評価した。光強度モニターとして Au メッシュ(Nilaco 製)を用い、入射スリット及び出射スリット幅は 50  $\mu\text{m}$  とした。Fig. 2-6 に光強度評価の結果を示す。なお, Fig. 2-6 において Au メッシュの試料電流値は放射光光源のビームカレント値が 300 mA (入射直後における蓄積電流値に相当) である場合の値とした。

まずは偏角 169° の場合の結果について述べる。300 本  $\text{mm}^{-1}$  の回折格子では 50~150 eV のエネルギー領域において~500 pA の電流値が得られ, Li K 吸収端に相当する 60 eV 付近では溝深さ 48 nm の方がより高い電流値が得られた。600 本  $\text{mm}^{-1}$  の回折格子では 150~400 eV のエネルギー領域において, ~100 pA の電流値が得られ, ほぼ全域において溝深さ 7 nm の方が高い電流値が得られた。300 本  $\text{mm}^{-1}$ , 偏角 174° の条件と比べると電流値が低いが, 溝本数が多いため分解能を重視する測定に利用できる。なお, 290 eV 付近に電流値の大きな落ち込みが観測された。この落ち込みはミラー・回折格子の表面に存在する C の吸収に由来するものであると考えられる。1200 本  $\text{mm}^{-1}$  の回折格子では 250~600 eV のエネルギー領域において~60 pA の電流値を得られ, C K 端や Ti L 端の高分解能測定に利用可能である。次に偏角 174° の場合の結果について述べる。300 本  $\text{mm}^{-1}$  の回折格子では 150~550 eV のエネルギー領域において~700 pA の電流値が得られ, 450 eV 以上のエネルギー領域を除いて溝深さ 24 nm の方が高い電流値が得られた。この条件は C K 端 XAS 測定を行う上で最も高フラックスが得られる条件である。C の吸収による落ち込み前後の強度比について, 600 本  $\text{mm}^{-1}$ , 偏角 169° の条件と比べると 300 本  $\text{mm}^{-1}$ , 偏角 174° の条件の方が落ち込みが浅くなっている。このことは, 偏角 174° の方が高エネルギーの X 線の光強度が高いため, 1 次光に対する高次光の強度が高いことと関連していると考えられる。600 本  $\text{mm}^{-1}$  の回折格子では 300~1000 eV のエネルギー領域において, ~350 pA の電流値が得られ, ほぼ全域において溝深さ 7 nm の方が高い電流値が得られた。この条件を用いて O K 端, Ti~Ni L 端 XAS の測定が可能である。1200 本  $\text{mm}^{-1}$  の回折格子では 500~1200 eV のエネルギー領域において~100 pA の電流値を得られた。この条件は主に Mn~Ni L 端 XAS の高分解能測定に利用可能である。

次にエネルギー分解能の評価として, 入射, 出射スリットを 50  $\mu\text{m}$  とした場合の 0 次光のピーク幅  $\Delta z$  を測定し, 出射スリット位置の  $\Delta z$  に相当する分光器の角度幅  $\Delta\theta$  の値を算出して, 各吸収端においてエネルギー分解能を見積もった。エネルギー分解能評価の結果を Fig. 2-7 に示す。分解能評価の結果, 50~100 eV では  $E/\Delta E = 3000$  程度, 200~300 eV では  $E/\Delta E = 2000\sim 1500$ , 400~850 eV では  $E/\Delta E = 2000\sim 1000$  のエネルギー分解能が得られたことが分かった。ビームラインの



設計上、回折格子-出射スリット間の距離が短いため他施設と比べるとエネルギー分解能が制限されており、実際に Saga-Is の BL-12( $E/\Delta E = 2500$  at 400 eV, <http://www.saga-is.jp/>を参照)やあいちシンクロトロン BL1N2( $E/\Delta E = 2000$  at 1000 eV, <http://www.astf-kha.jp/synchrotron/>を参照)と比べるとやや劣った値となっているが、スリット幅を変えることで十分調整可能な範囲であり、他施設と比べても遜色のないスペクトルが得られることが期待される。

Fig. 2-8 に標準試料の Li, O K 端及び Mn, Co, Ni L 端 XAS スペクトルを示す。分光系の条件は各吸収端において光強度が最大となるように選択しており、Li K 端では刻線密度が  $300 \text{ 本 mm}^{-1}$ 、偏角が  $169^\circ$ 、溝深さが 48 nm の条件で測定を行い、また O K 端及び Mn, Co, Ni L 端では刻線密度が  $600 \text{ 本 mm}^{-1}$ 、偏角が  $174^\circ$ 、溝深さが 7 nm の条件で測定を行った。なお、入射スリット及び出射スリットの幅はいずれの吸収端においても  $50 \mu\text{m}$  とし、測定モードはいずれも TEY とした。また、ため込み時間は 1 測定点につき 1 秒とし、1 スペクトルの所要時間は 5~10 分程度とした。その結果、いずれの吸収端、標準試料についても S/N 比の良いスペクトルが得られた。また、O K 端の pre-edge における微細構造や Mn, Co, Ni L 端に見られる多重項構造のピークが分離できており蓄電池電極試料の XAS 測定を行うのに十分な強度、分解能を得た。

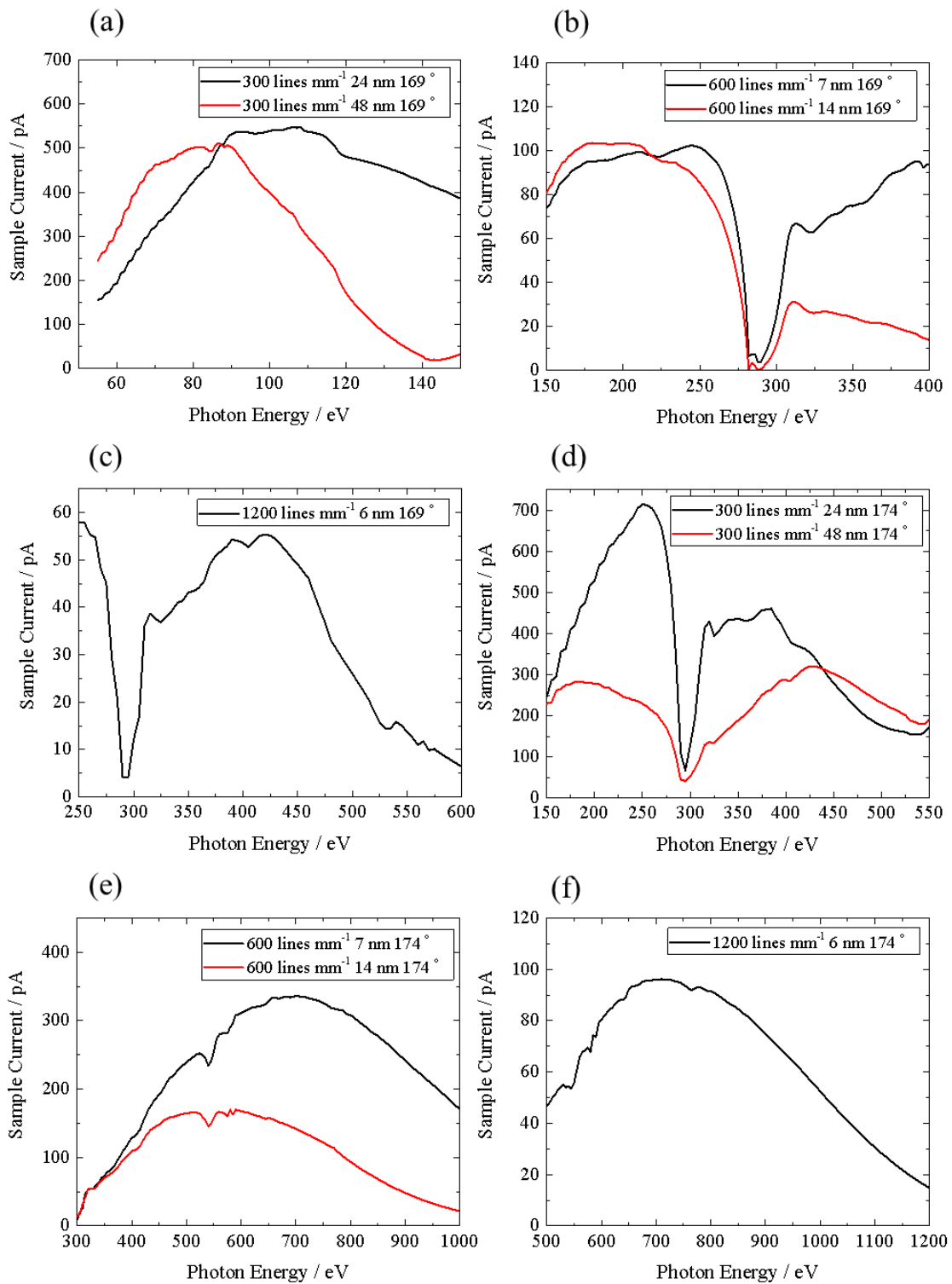


Fig. 2-6. Transmission curves for three kinds of VLSGs with two deflection angles and groove depths (shown in Table 1), taken by the gold plate photo-current.

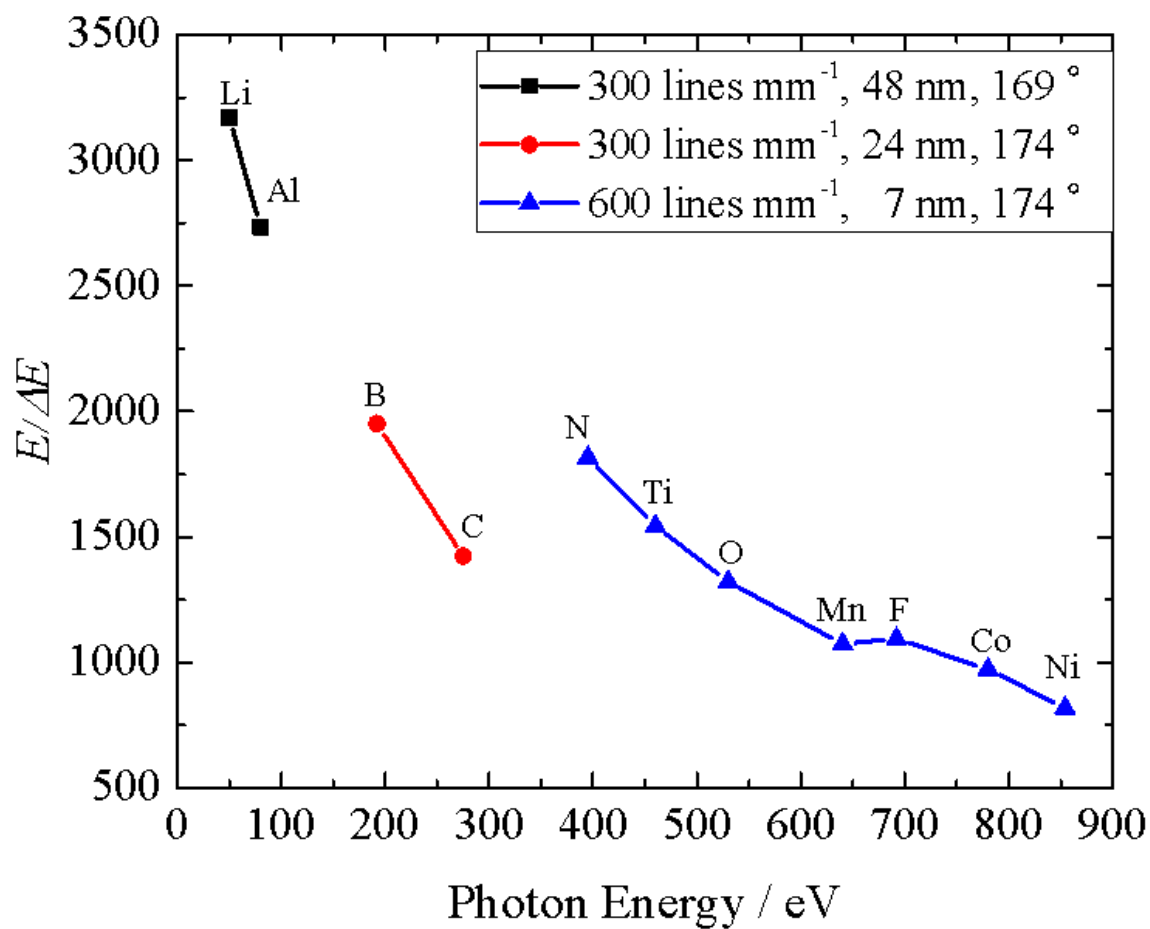


Fig. 2-7. Energy resolutions of BL-11 for three gratings as a function of the photon energy.

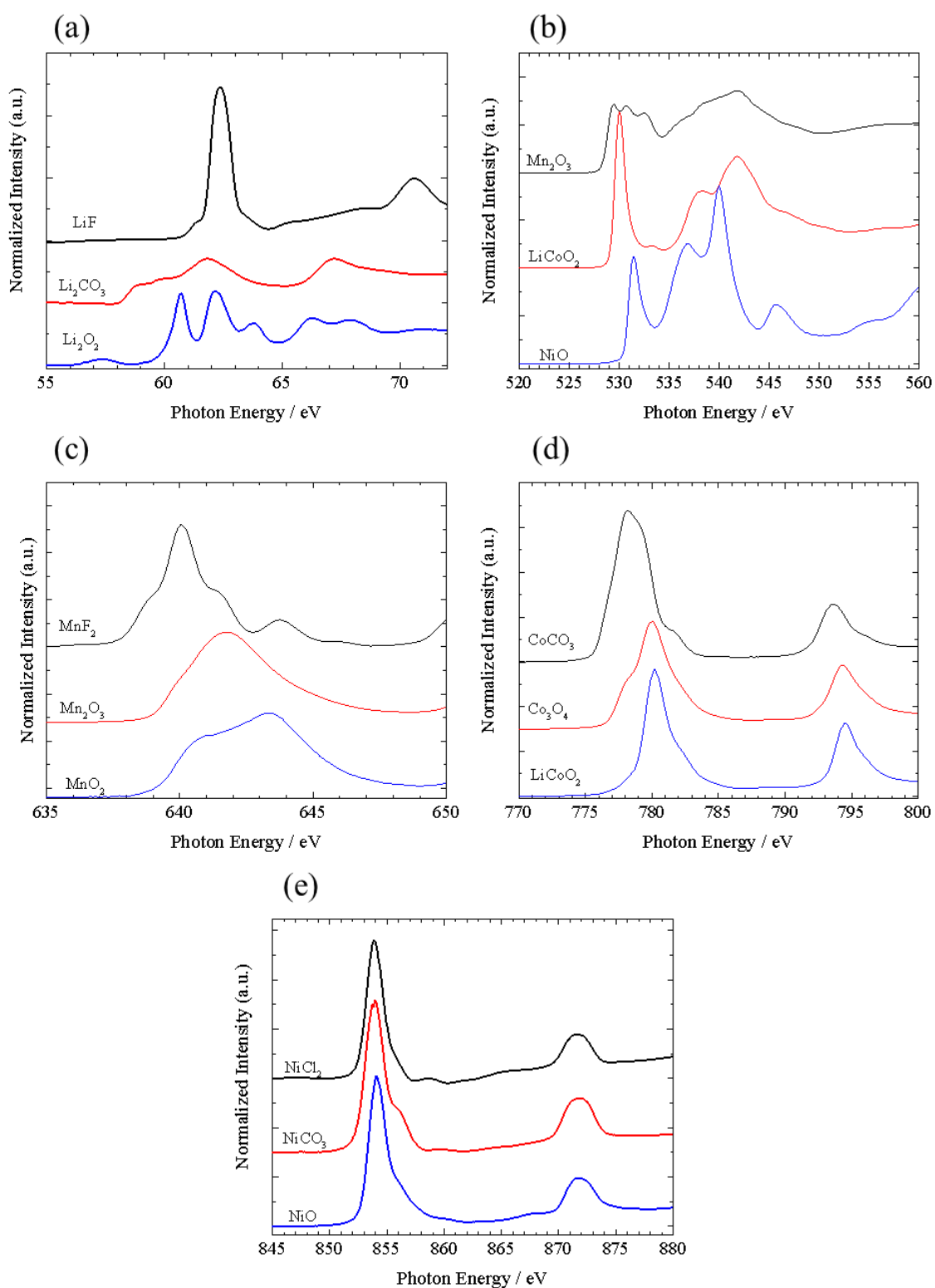


Fig. 2-8. (a) Li K-edge, (b) O K-edge, (c) Mn L-edge, (d) Co L-edge, and (e) Ni L-edge XAS spectra of reference compounds taken at BL-11.

## 参考文献

- [1] 堀内敏行 著, “光技術入門”, 東京電機大学出版局 2005 年.
- [2] 大橋治彦, 平野馨一 編, “放射光ビームライン光技術入門”, 日本放射光学会 2008 年.
- [3] E. D. Palick eds, “Handbook of Optical Constants of Solids”, Academic Press Inc. 1985.
- [4] P. Kirkpatrick, A. V. Baez, J. Opt. Soc. Am. **38** (1948) 766.
- [5] G. S. Monk, J. Opt. Soc. Am. **17** (1928) 258.
- [6] A. H. C. P. Gillieson, J. Sci. Instrum. **26** (1949) 335.
- [7] K. Nakanishi, T. Ohta: In “Advanced Topics in Measurements”, InTech, Croatia, ISBN: 978-953-51-0128-4 (2012).
- [8] J. J. Yeh, I. Lindau, Atomic Data and Nuclear Data Tables **32** (1985) 1.
- [9] L. Troger, D. Arvanitis, K. Baberschke, Phys. Rev. B **46** (1992) 3283.
- [10] A. J. Achkar, T. Z. Regier, H. Wadati, Y. J. Kim, H. Zhang, D. G. Hawthorn, Phys. Rev. B **83** (2011) 081106.
- [11] 薄木智亮, 伊藤亜希子, 安達丈晴, 速水弘子, 山中恵介, X 線分析の進歩 **48** (2017) 224.
- [12] M. Kasrai, W. N. Lennard, R. W. Brunner, G. M. Bancroft, J. A. Bardwell, K. H. Tan, Appl. Surf. Sci. **99** (1996) 303.

### 3 章 軟 X 線吸収分光法を用いたリチウムイオン電池(LIB)の電池反応解析

#### 3-1. LIB における電池反応

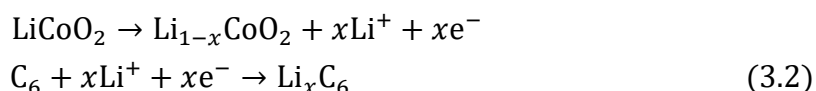
##### 3-1-1. LIB の構成と動作原理

XAS を用いた LIB の電池反応解析に先立って、まずは LIB の構成や動作原理について述べる。一般に、電池は還元剤の酸化反応と酸化剤の還元反応を組み合わせ、電子・イオンの移動を介してそれらの反応を行うものである。このとき酸化還元反応のエネルギーが起電力となり、電荷の移動量に応じて電気エネルギーを得ることができる。セパレータによって隔てられた酸化剤、還元剤を、イオン伝導のための電解質溶液に浸すことで酸化剤—還元剤間のイオン移動が起こり、それに伴って電極間の電子移動が起こる。酸化剤、還元剤の酸化還元反応は式(3.1)



のように表すことができる。上段の式が酸化剤の還元反応、下段の式が還元剤の酸化反応である。電子の授受に関与する物質 X, Y は活物質と呼ばれる。

典型的な LIB においては正極としてコバルト酸リチウム(LiCoO<sub>2</sub>)、負極としてグラファイト(C<sub>6</sub>)が用いられる。Fig. 3-1 に LIB の概略図を示す。充電前は正極側にリチウムが存在する状態であるが、充電時には正極で酸化反応、負極で還元反応(式(3.2))



が起こり、負極側へリチウムが移動する。一方で、放電時には式(3.2)の逆反応が起こり、一度負極側へ移動したリチウムが正極側へ戻る。

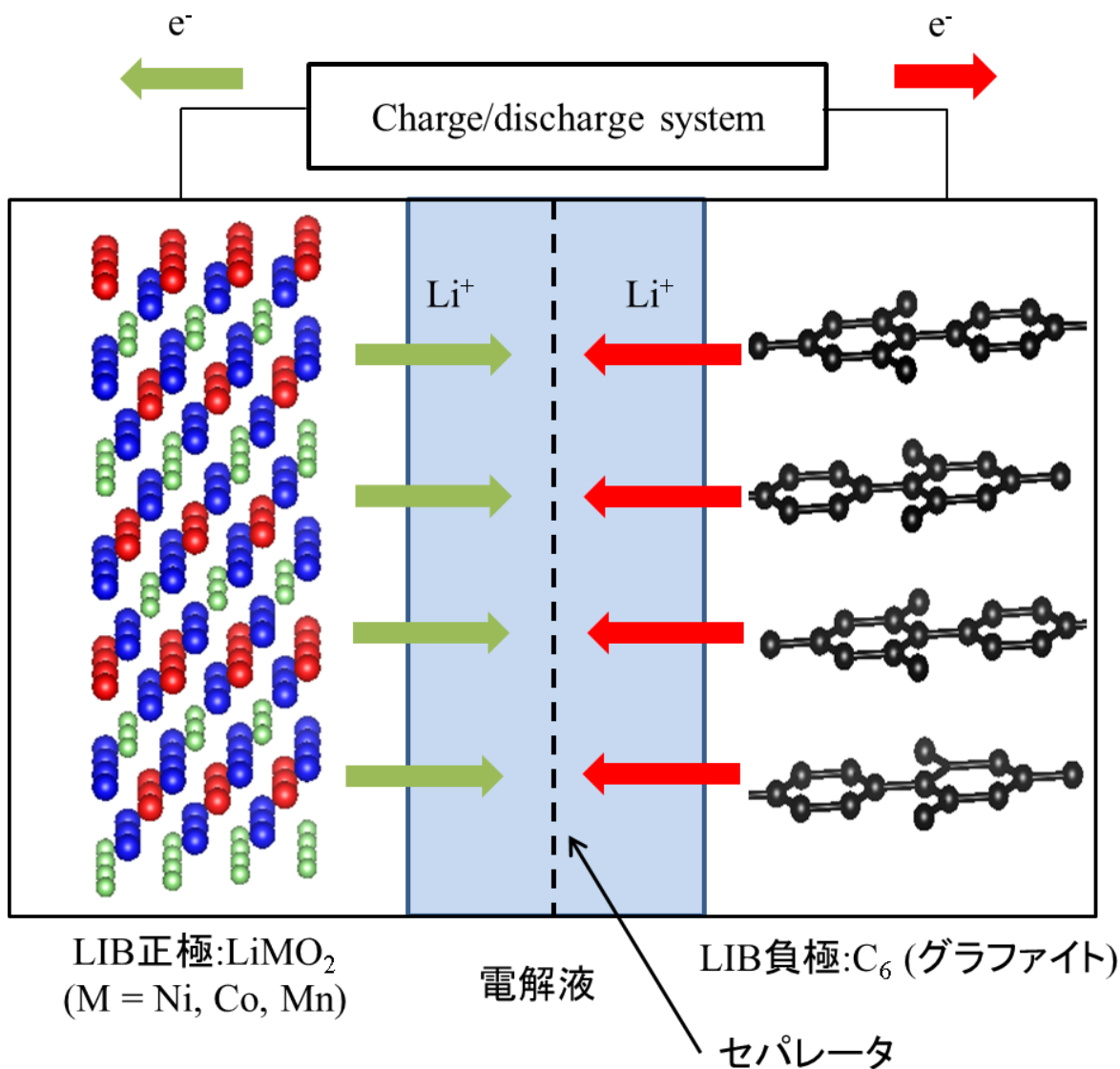


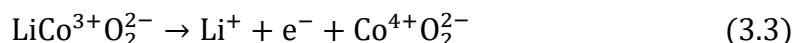
Fig. 3-1. Schematic view of LIB cell.

すなわち、LIBは充電時には化学エネルギーとしてリチウムイオンを蓄え、放電時には電気エネルギーとして取り出すことができる。このように可逆反応によって活物質を再生し、何度も電気エネルギーを取り出すことができる電池を蓄電池と呼んでいる。

### 3-1-2. LIBの電荷補償機構

LIB正極において充電反応(式(3.2)), すなわち酸化反応が起こるときLiイオンが正極活物質から脱離するが、このとき正極活物質の電気的中性を保つためにCo, Oから電荷が補償される。このとき、電荷補償に寄与するのは価電子帯を形

成する Co の 3d 軌道, O の 2p 軌道に属する電子である. Co, O の結合が理想的なイオン結合であると仮定した場合, 電荷補償に寄与するのは Co の 3d 軌道, O の 2p 軌道に属する電子の内, よりフェルミレベルに近い軌道に属する電子であると考えられる. 実際に, LiCoO<sub>2</sub> の充電過程においては Co が電荷補償に寄与する,あるいは式(3.3)



と表現されることが多い.

しかしながら, これらの表現は厳密には正しくないと思われる. W. S. Yoon らの行った LiCoO<sub>2</sub> の軟 X 線 XAS 測定の結果[1]や, 各遷移金属酸化物の軟 X 線 XAS スペクトル[2,3]を参照すると, 酸化によって遷移金属と酸素, いずれの元素近傍の電子状態も変化することがわかる. このことは, 電荷補償の議論において遷移金属—酸素間の共有結合性を大いに考慮する必要があることを示している. イオン結合性と共有結合性の程度は, L. Pauling が提案した指標[4,5]である式(3.4)

$$\text{イオン結合性の程度} = 1 - \exp\left[-\frac{1}{4}(\chi_A - \chi_B)^2\right] \quad (3.4)$$

を用いて評価することができる. ここで  $\chi_A, \chi_B$  は結合している原子 A, B の電気陰性度である. A を 3d 遷移金属, B を酸素とし, Pauling の電気陰性度[4]を参照して各 3d 遷移金属酸化物のイオン結合性の程度を式(3.4)から計算し, Table 3-1 に示した. Table 3-1 から 3d 遷移金属酸化物におけるイオン結合性の程度は 50~60%程度で, 酸化の際には遷移金属だけでなく, 酸素側の寄与も大きいことが想定される. またイオン結合性の程度は原子番号が大きくなるにつれて減少する傾向があり, これは核の有効電荷が大きくなることで 3d 軌道のエネルギーレベルが下がることと関連していると考えられる.



Table 3-1. Ionicity of 3d transition metal oxides calculated by equation (3.4).

3d遷移金属元素	$\chi_A - \chi_B$	イオン結合性の程度 / %
Ti	2.0	63.2
V	1.9	59.4
Cr	1.9	59.4
Mn	2.0	63.2
Fe	1.7	51.4
Co	1.7	51.4
Ni	1.7	51.4
Cu	1.6	47.3

### 3-1-3. 電気容量

電気容量は LIB においてリチウムイオンの移動によって生じた電気量に相当するものであるが、LIB の性能を示す指標として重量当たり、あるいは体積当たりで表される。本論文では電極活物質 1 g 当たりの容量 [ $\text{mA h g}^{-1}$ ] として表すこととする。一例として、式(3.2)に示した充電反応によって全ての Li が正極から負極へ移動したとすると、そのときの電気容量は

$$\frac{nF}{M \times 3600 \times 10^{-3}} = \frac{9.65 \times 10^4}{97.87 \times 3600 \times 10^{-3}} = 273.90 \text{ mA h g}^{-1} \quad (3.5)$$

となり、これは理論容量と呼ばれる。ここで F はファラデー定数、M は活物質のモル質量である。ただし、実際には構造の安定性による制約から、 $\text{LiCoO}_2$  では 0.6 個程度しかリチウムイオンを取り出すことができないため[5]、理論容量は  $164 \text{ mA h g}^{-1}$  程度である。電気容量は電極活物質のモル質量 M を小さくするか、リチウムの移動量を増やすことで向上させることができる。本章で取り扱うリチウム過剰系正極材料  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  は、 $\text{LiCoO}_2$  や  $\text{LiFePO}_4$  などの従来の正極活物質よりも Li を多く含み、高容量の発現が期待されている材料である。

## 3-2. X線吸収分光法(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)

### 3-2-1. XASの原理

次に実際に LIB 解析に適用する XAS の解析手法について述べる. XAS は着目元素周辺の電子状態の情報を持つ XANES 領域と, 着目元素周辺の結合距離など局所構造の情報を持つ EXAFS 領域に分割される. それぞれ XANES は以下に示す通り X 線吸収による電子遷移によって, EXAFS は X 線吸収によって発生する光電子波と隣接原子からの散乱波の干渉によって記述されるが, 1 keV 以下のエネルギー領域では非常に多くの吸収端が存在するため, とりわけ非常に多くの元素を含む LIB 電極においては EXAFS を解析することは困難である. そのためここでは X 線吸収による電子遷移についてのみ述べ, 電子波の散乱及び干渉については割愛する.

2 章にて述べたように, XAS によって得られる吸収係数  $\mu$  は全ての元素について原子密度と X 線吸収断面積の積を足し合わせることで得られる(式(2.7)). また, X 線吸収断面積は単位面積, 1 光子あたりの遷移確率で記述される. 遷移確率  $P_{i,f}$  はフェルミの黄金律[6,7]に従い, 式(3.6)に示すように,

$$P_{i,f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f|H|i\rangle|^2 \rho_f \quad (3.6)$$

終状態  $f$  の状態密度  $\rho_f$  に比例する. ここで  $i, f$  はそれぞれ電子遷移における始状態, 終状態を示す. 式(3.6)と式(3.7)からわかるように, XAS によって終状態  $f$  の状態密度に比例する信号を得ることができる. なお, XAS では始状態  $i$  は内殻電子の属する電子軌道に該当し, 原子核近傍に局在した波動関数を持つため, 遷移確率  $P_{i,f}$  は原子核近傍において有意な値を持つ性質がある. このため, XAS は原子選択的な性質を持っており, 先述した電池反応における電荷補償機構を調べる上で非常に強力なツールであるといえる.

XAS スペクトルは原子密度で規格化することによって, 着目元素 1 原子あたりのスペクトルとして取り扱うことができる. 着目元素の吸収端近傍では X 線吸収断面積  $\sigma$  は終状態  $f$  の状態密度に応じた複雑な入射エネルギー依存性を持つが, より高い入射エネルギーを与えた場合終状態  $f$  は連続状態となり,  $\sigma$  は緩やかな入射エネルギー依存性を持つ. 吸収端よりも十分高いエネルギーの X 線を入射した場合には式(3.6)から  $\mu(E) \propto \rho$  であるから, そこで XAS スペクトルの強度を揃えることで XAS スペクトル強度を原子密度で規格化することができる. 本章では全て原子密度で規格化したスペクトルを用いることにする.

### 3-2-2. XAS の解析手法

XAS の解析手法として、XANES 領域においては主に以下の手法が用いられる。

- ・標準スペクトルデータを用いた指紋照合

実験から得られた試料の XAS スペクトルと、標準スペクトルデータを直接比較する方法である。標準スペクトルデータとしては、着目元素周辺の局所構造が、試料と同じあるいは類似していると思われるものを用いる。本章で取り扱う  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  正極は、Mn の周りを 6 個の O が取り囲む  $\text{MnO}_6$  八面体の局所構造を持ち、Mn の形式価数は 4 価である。正極において Mn を含むのは正極活物質だけであるため、Mn  $L_{2,3}$  端 XAS では  $\text{MnO}_6$  八面体の局所構造を持ち、Mn の形式価数が異なる Mn 酸化物を標準試料として指紋照合を行う。一方で、正極において O を含むのは活物質だけでなく、電極表面に生成されるであろう表面被膜も O を含むと考えられ、O K 端 XAS ではそれらの足し合わされたスペクトルが得られると考えられる。活物質由来の O と被膜由来の O は明確に区別できないことも多く、したがって指紋照合だけでは解析が難しい場合が多い。そのため、本章では後に示す差スペクトル解析と組み合わせて指紋照合法を用いている。

- ・標準スペクトルデータを用いた線形結合フィット(Linear Combination Fit: LCF)

実験から得られた試料の XAS スペクトルを標準スペクトルの線形結合によって再現することで、試料に含まれる物質、及びその構成について明らかにする方法である。指紋照合の場合と同様に、Mn  $L_{2,3}$  端 XAS では  $\text{MnO}_6$  八面体の局所構造を持ち、Mn の価数が異なる Mn 酸化物を標準試料として線形結合を行う。それによって、Mn の各価数成分比、平均価数を見積もることができると期待される。一方、O K 端では表面被膜由来の O も含まれると考えられ、標準試料を特定できないため、O K 端 XAS には適用が難しいと思われる。

- ・各試料間の差を抽出する差スペクトル解析

実験から得られた試料の XAS スペクトルから、基準となる試料の XAS スペクトルを差し引くことで、試料間の差を抽出する方法である。XAS スペクトルは試料中における着目元素の濃度の情報も含むが、規格化を行うことによって着目元素 1 原子あたりのスペクトルを得ることができるため、差スペクトルは試料間の化学状態の差に由来するものと見なすことができる。この解析手法を O K 端 XAS に適用することで、正極に含まれる活物質、表面被膜、導電助剤、バインダーなどの中から電池反応に対して活性な成分を抽出することができ、指紋照合による活性な成分の同定が可能となる。

### 3-3. $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ を正極とした LIB の電池反応解析

#### 3-3-1. 実験方法

$\text{Li}_2\text{MnO}_3$  粉末は  $\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (高純度化学, 99 %) および  $\text{MnCO}_3$  (高純度化学, 99 %) から固相反応法により得た. それぞれの前駆体を  $\text{Li} : \text{Mn} = 2 : 1$  となるようにボールミルを使って混合しペレット化した後, 大気中にて 973 K で 24 時間焼成して正極活物質を得た. 得られた正極活物質について粉末 XRD (SmartLab, Rigaku Co.) にて構造評価を行い,  $c2/m$  対称性を持つ単相の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  が得られたことを確認した. また,  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の SEM イメージから, 一次粒子サイズは約 100 nm と見積もられた.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に導電助剤 (アセチレンブラック), バインダー (ポリフッ化ビニリデン: PVDF) を重量比 8 : 1 : 1 で加えて N-メチルピロリドンで分散させたスラリーを作製し, アルミ箔に塗布・乾燥・プレスさせて合剤電極とした. 負極材料としては Fig. 3-1 にて示したグラファイトではなく, リチウム金属を用いた. リチウム金属はサイクル性に問題があり, 実用 LIB には用いられないが, 初期の充放電サイクルの評価を行う今回の実験においては問題にならず, またグラファイトと比べ高容量であることから評価用の負極材料として用いている. 以上の  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  合剤電極 (正極) とリチウム金属 (負極) に加え, セパレータ, 電解質溶液 (1M- $\text{LiPF}_6$ , ethylene carbonate : dimethyl carbonate = 1 : 2), 及び市販ステンレス蓄電池評価セル容器 (Hosen Co.) を用いて, 乾燥アルゴンガス雰囲気グローブボックス中で  $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$  セルを作製した.

充放電は電流密度を  $10 \text{ mA g}^{-1}$ , カットオフ電圧を 2.0 V (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) から 4.8 V (vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) として, 乾燥アルゴンガス雰囲気中のグローブボックス内において室温 (298 K) で行った. 充放電を行ったセルはグローブボックス内で解体し, 正極をジメチルカーボネートで洗浄後, 乾燥させて XAS 測定用試料とした. 正極試料は導電性両面テープを用いて SUS 製サンプルホルダーに貼り付け, トランスファーベッセルに格納して大気非暴露で XAS 測定室に導入した.

XAS 測定は O K 吸収端の XANES 領域 (510~630 eV) と Mn  $L_{2,3}$  吸収端の XANES 領域 (620~690 eV) について, TEY, PEY, PFY の 3 つの検出法を用いて行った. なお Mn  $L_{2,3}$  端 XAS の測定では PFY における自己吸収効果を抑制するため, O の  $K\alpha$  線を検出する IPFY 法を用いた.

#### 3-3-2. 実験結果

Fig. 3-2 に  $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$  セルの充放電曲線を示す. ここで初回充電, 放電をそれぞれ 1c, 1d, 2 回目充電, 放電をそれぞれ 2c, 2d と表記した. 1c 過程では充電開始直後から急激に電圧が上昇した後, 4.6 V 付近でこの系の電気化学反応を示す電位平坦部が現れ, 4.8 V のカットオフ電圧で  $360 \text{ mA h g}^{-1}$  の充電容量が得られた.  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の理論容量は, 式(3.5)に  $n = 2$ ,  $M = 116.8$  を代入して  $458.9 \text{ mA h g}^{-1}$  と算

出され、満充電で  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  に対して 1.57 mol の Li が脱離した計算になる。1c 過程における 4.6 V の電位平坦部における Mn, 及び O の電子状態変化を調べるため、電解液浸漬後(Soaked), およそ半充電後(170  $\text{mA h g}^{-1}$ ), 満充電後(4.8 V)を XAS 測定点とした。一方, 1d 過程では 4.8 V から滑らかに電圧が低下し, 3.0 V 付近に見られる狭い電位平坦部を経て 2.0 V で 225  $\text{mA h g}^{-1}$  の放電容量が得られた。2c 過程においては 250  $\text{mA h g}^{-1}$  の充電容量が得られたが, 1c 過程とはそのプロファイルが明らかに異なっており, まったく異なる電極反応が起こっていることを示唆している。また 2d 過程は 1d 過程とほぼ同様のプロファイルが得られたが, その放電容量は 200  $\text{mA h g}^{-1}$  であり, 10 % 程度の容量劣化が見られた。

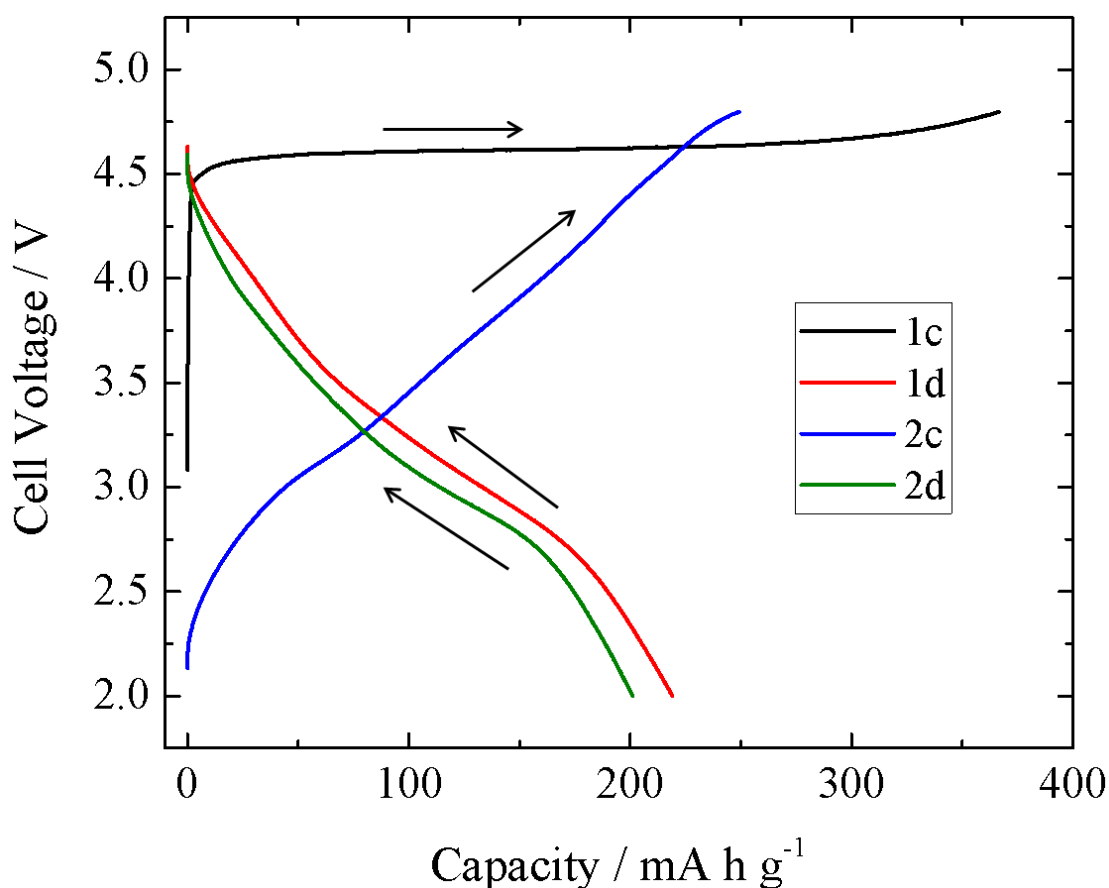


Fig. 3-2. Charge/discharge profiles of the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$  cell in the first charge (1c), first discharge (1d), second charge (2c), and second discharge (2d) processes.

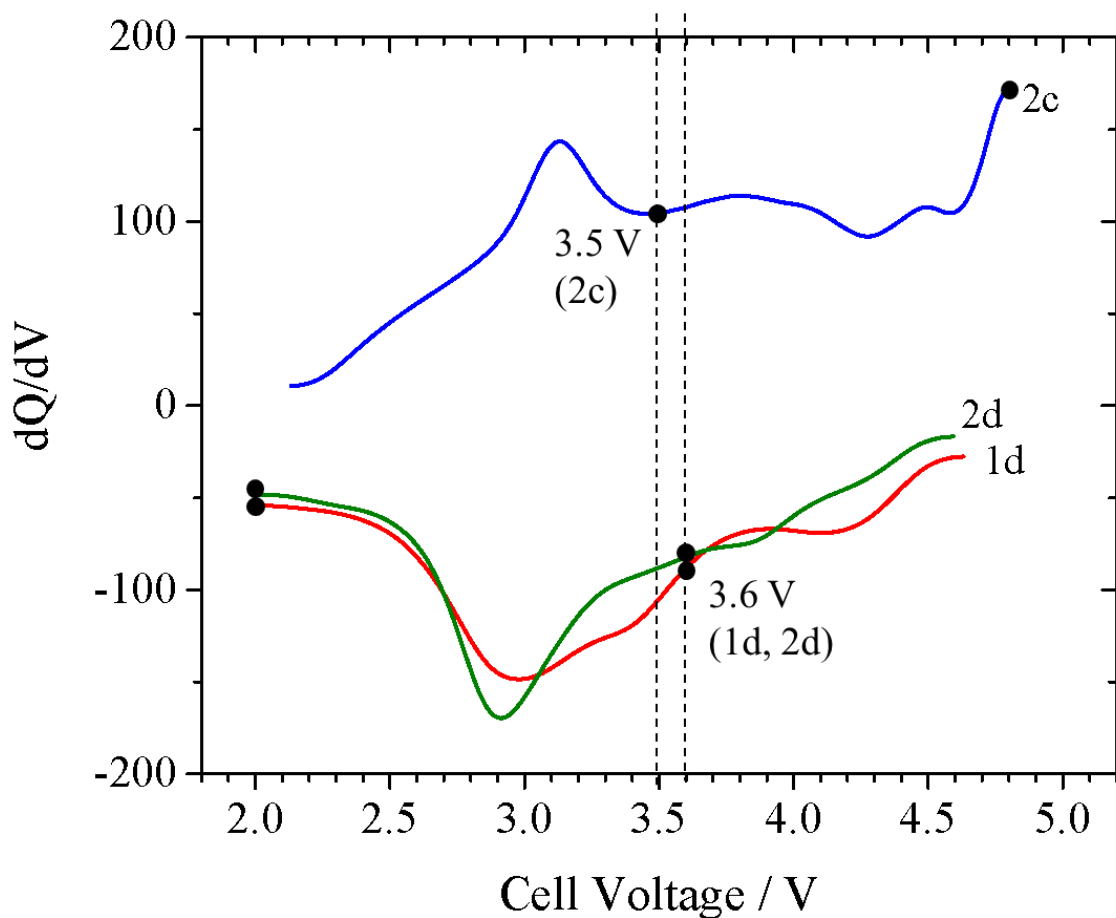


Fig. 3-3. dQ/dV plots for the 1d, 2c, and 2d states of the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3/\text{Li}$  cell.

1d過程以降のXAS測定はFig. 3-3に示した容量微分解析(dQ/dVプロット)の結果を参照して決定した。ここでQは電気容量である。1d過程, 2d過程のdQ/dVプロットにおいては2.9 Vにシャープなピーク, 及び3.7~4.5 Vにブロードなピークが観測された。そこで1d過程, 2d過程では2.0 Vに加え, 3.6 VをXAS測定点とした。2c過程のdQ/dVプロットにおいては3.1 Vにシャープなピーク, 及び3.5~4.2 Vにブロードなピークが観測された。そこで2c過程では4.8 Vに加え, 3.5 VをXAS測定点とした。Table 3-2に各XAS測定試料の電気容量, 充電状態(state of charge: SOC), 及びLi脱離量を示す。

Table 3-2. Capacities, SOC, and amounts of Li<sup>+</sup> migration at several charge/discharge states.

Sample	Capacity / mA h g <sup>-1</sup>	SOC / %	Amount of Li ion migration / mol
Soaked	0	0	0
170 mA h g <sup>-1</sup> (1c)	170	37	0.74
4.8 V(1c)	360	78.4	1.57
3.6 V(1d)	54	11.8	0.24
2.0 V(1d)	235	51.2	1.02
3.5 V(2c)	113	24.6	0.49
4.2 V(2c)	184	40.1	0.8
4.8 V(2c)	257	56	1.12
3.6 V(2d)	48	10.5	0.21
2.0 V(2d)	200	43.6	0.87

1c過程の系列のMn L<sub>2,3</sub>端, O K端XAS測定結果について述べる. Fig. 3-4に Soaked, 170 mA h g<sup>-1</sup>(1c), 及び4.8 V(1c)のMn L<sub>2,3</sub>端XASスペクトルを示す. 上記試料に加え, 価数標準としてMnO粉末(Mn<sup>2+</sup>), Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粉末(Mn<sup>3+</sup>), 及びLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>粉末(Mn<sup>4+</sup>)のスペクトルを併載している. また640~650 eVのピークがL<sub>3</sub>吸収, 650~660 eVのピークがL<sub>2</sub>吸収に由来するものである. まず, SoakedのXASスペクトルはLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>粉末とほぼ一致する形状であり, 電解液浸漬によるMnの状態変化はほとんど起こっておらず, 充電前のLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>電極ではMn<sup>4+</sup>の状態であると考えられる. 次に充電後の試料, 170 mA h g<sup>-1</sup>と4.8 Vのスペクトルを充電前のスペクトルと比較すると, 643 eVのMn<sup>4+</sup>に相当するピークの強度が減少していき, 638~642 eVの強度が増加していく傾向が観測された. また, L<sub>2</sub>吸収端では充電するにしたがって吸収端が低エネルギーにシフトしていく傾向が観測された. これらの傾向はTEYでもIPFYでも同様に観測された. 以上の結果は充電によって正極側で起こる酸化反応に対して, Mnは電荷補償に寄与しておらず, 逆に価数が減少していることを示している.

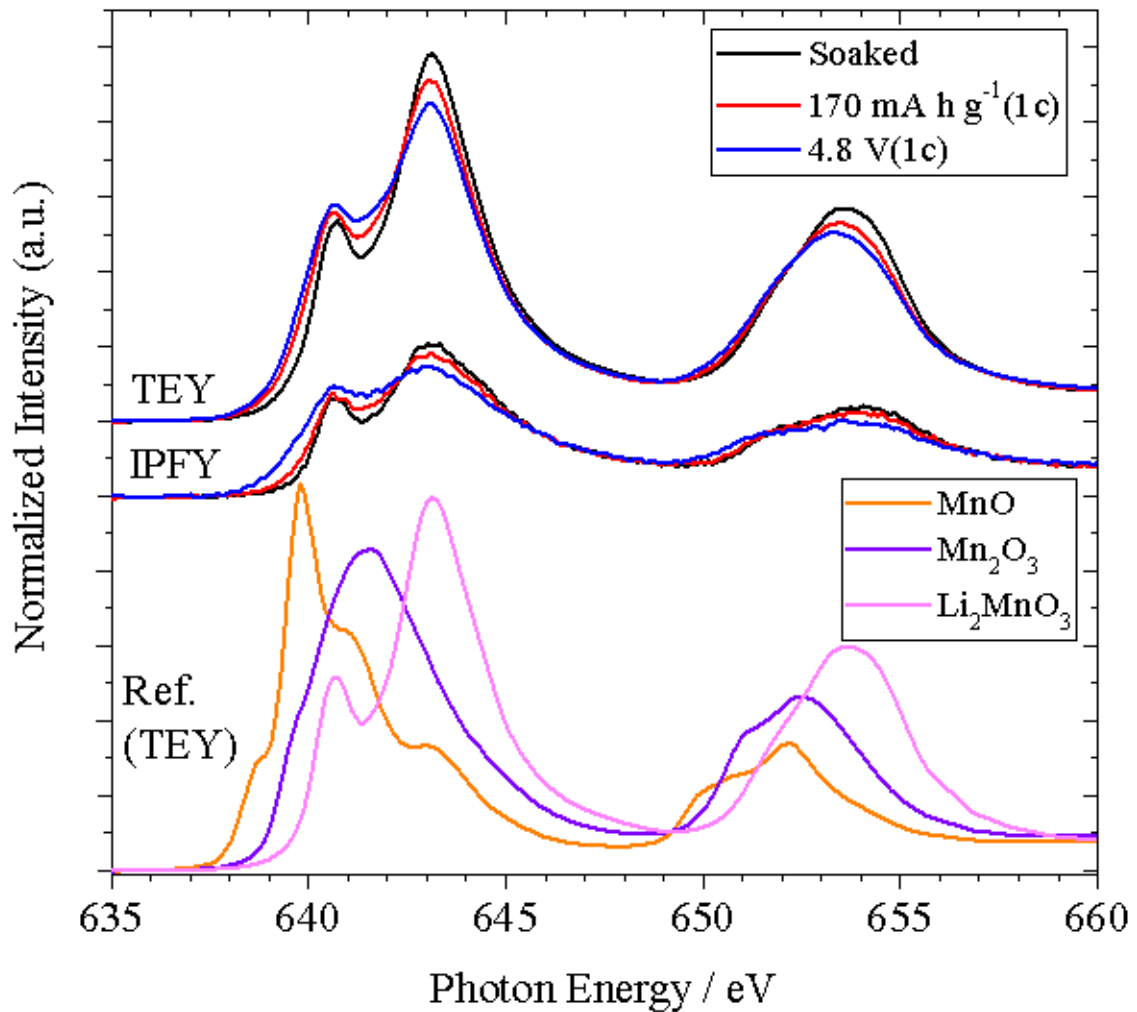


Fig. 3-4. Observed Mn L<sub>2,3</sub>-edge XAS spectra at the Soaked, 170 mA h g<sup>-1</sup>, and 4.8 V states in the first charge process. Spectra from reference compounds are also shown.

次に、Fig. 3-5 にSoaked, 170 mA h g<sup>-1</sup>(1c), 及び4.8 V(1c)のO K端XASスペクトルを示す。遷移金属酸化物のO K端XAS スペクトルは大きく分けて2つの構造：535 eVより高エネルギー側に見られるブロードな構造と、535 eVより低エネルギー側に見られるシャープな構造（pre-edge）から成る。535 eVより高エネルギー側に見られるブロードな構造はMnの4s, 4pとOの2pとの混成軌道、535 eV以下に見られるシャープな構造はMnの3dとOの2pとの混成軌道に対応するスペクトル構造である。Soakedのスペクトルにおいてpre-edge領域に3つのピークが観測されており、529 eV付近に見られるピークがMn<sup>4+</sup>におけるMnの3dとOの2pのt<sub>2g</sub>混成軌道、531 eV付近に見られるピークはMn<sup>4+</sup>におけるMnの3dとOの2pのe<sub>g</sub>混成軌道で、533 eV付近に見られるピークは合成時、もしくは電解液浸漬時のコンタミに由来するLi<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>と推定される。



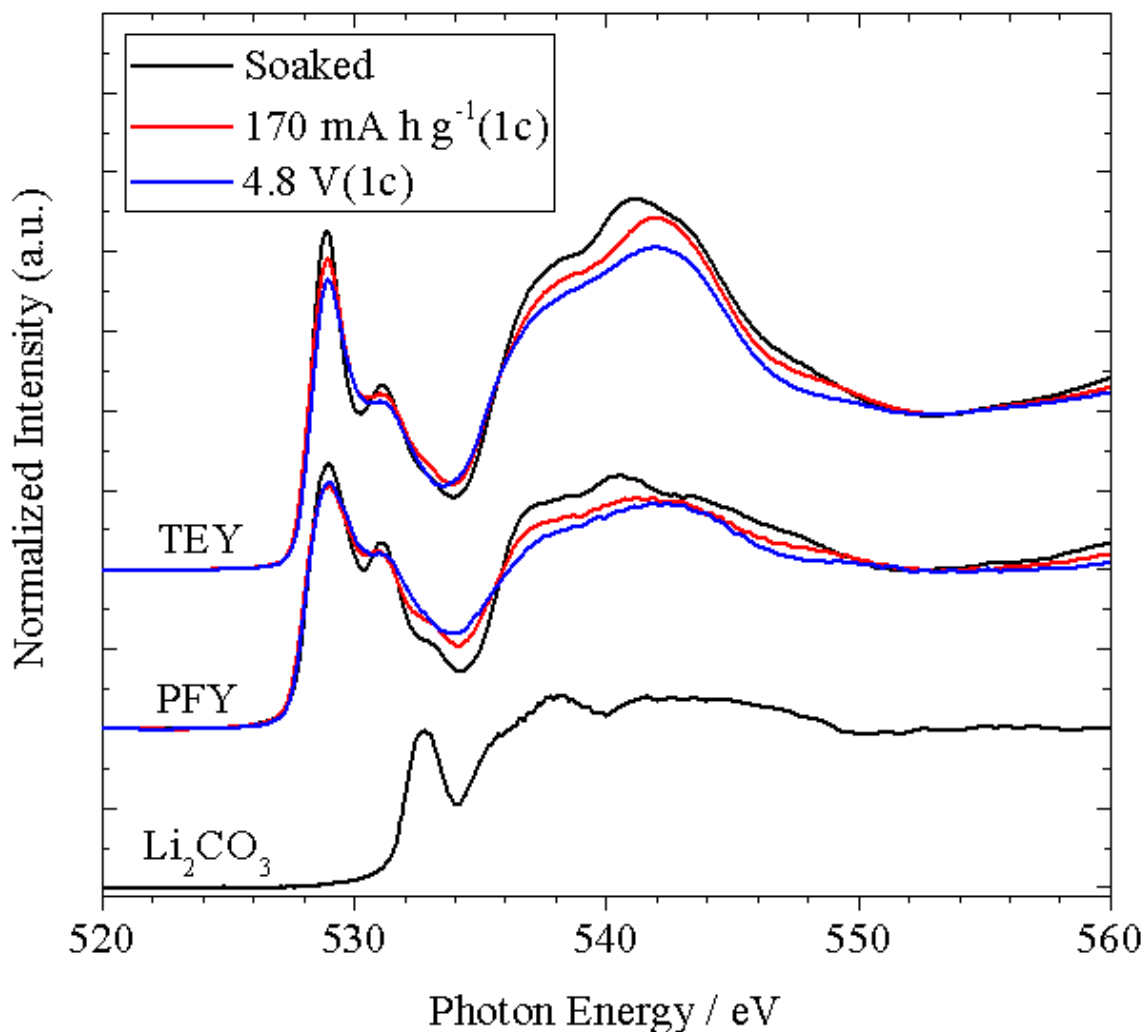


Fig. 3-5. Observed O K-edge XAS spectra at the Soaked, 170 mA h g<sup>-1</sup>, and 4.8V states in the first charge process, taken with the TEY mode (top), PFY mode (middle), as well as that spectrum of Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (bottom).

Soakedのスペクトルに比べ、充電後のスペクトルでは各ピークがブロードになっており、 $t_{2g}$ ピークの高さが減少している。pre-edge領域のピーク強度はOの2pホール数に比例しているため[2]、O K端において観測された変化は正極における酸化反応に対応するものとは言えない。pre-edgeピークの強度は共有結合している遷移金属側の価数変化にも応答するため[2]、観測された $t_{2g}$ ピーク強度の減少はMn L<sub>2,3</sub>吸収端XASの結果から得られたMnの価数減少に対応していると考えるのが妥当と思われる。

以上の結果から、観測されたO、及びMnの電子状態変化は電荷補償に直接関連する変化とは考えられない。既報[8,9]では初回充電末期においてOが脱離することが示されており、電荷補償は脱離したOが担っていたと考えられる。そこで、

O K端及びMn L<sub>2,3</sub>端のエッジジャンプ比を算出することで、充電によるO/Mn比の変化を調べた。Fig. 3-6 にエッジジャンプ解析によるO脱離の評価結果を示す。吸収端におけるエッジジャンプ高さはその元素の量に比例しており、これより組成比を見積もることができる。ただし、PFYでは自己吸収効果の影響などからエッジジャンプ比が元素比と必ずしも対応しないため、今回はTEYのみを用いて評価を行った。

Fig. 3-6(a)は充電過程におけるLi<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>正極のO K吸収端からF K吸収端の範囲を一度に測定したXASスペクトルであり、各試料のスペクトルをO K端のエッジジャンプで規格化したものである。なお、F K端吸収はバインダー由来のものである。Fig. 3-6(a)から充電するにつれてMn L<sub>2,3</sub>端のエッジジャンプが増加している傾向が見られ、O/Mn比が減少したことが示された。Mnの供給源は存在しないため、O/Mn比の減少はOの脱離に由来すると考えることができる。さらに、Fig. 3-6(b)に充電容量に対するO/Mnエッジジャンプ比の変化を示した。ここでSoakedのスペクトルにおけるO/Mnエッジジャンプ比を1に規格化している。Fig. 3-6(b)から、充電容量に対してO/Mnエッジジャンプ比は明らかに比例の関係になっている。このことから1c過程においては脱離したOが電荷補償に寄与したと考えられる。

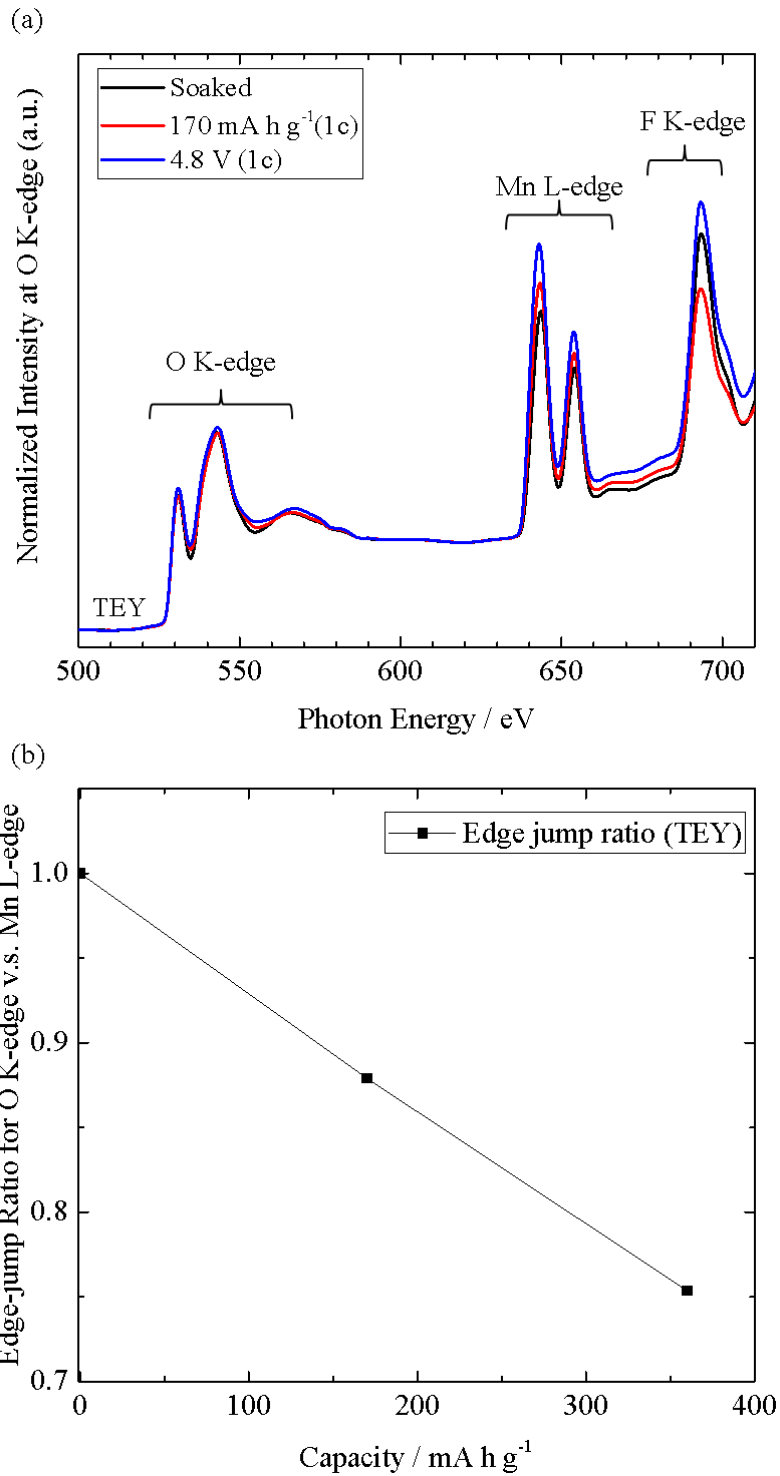


Fig. 3-6. (a) O K-edge and Mn L<sub>2,3</sub>-edge spectra at the Soaked, 170 mA h g<sup>-1</sup>, and 4.8 V states in the first charge process, taken with the TEY mode. (b) Edge-jump ratio of the O K-edge relative to the Mn L-edge for the three states.

次に1d過程以降の系列のMn L<sub>2,3</sub>端, O K端XAS測定結果について述べる. 1d過程以降の充放電プロファイルは1c過程と明確に異なり, 3.0 V付近に狭い電位平坦部を持つ緩やかなプロファイルとなっている(Fig. 3-2). 1c過程の系列のXAS測定結果と併せると, 1c過程はO脱離を伴う不可逆過程, 1d過程以降は以下に述べるように可逆過程であると考えられる. Fig. 3-7に1d過程に相当する4.8 V(1c), 3.6 V(1d), 及び2.0 V(1d)のMn L<sub>2,3</sub>端XASスペクトルを示す. 4.8 V(1c)と比較して3.6 V(1d)ではスペクトルの変化がほとんど見られず, 3.0 V付近の電位平坦部を経た2.0 V(1d)において大きなスペクトルの変化が観測された. 一方, 2.0 V(1d)では638~642 eVで強度が増加しており, この変化は標準試料のスペクトルとの比較からMnの還元に対応する. したがって, 3.0 V付近の電位平坦部(Fig. 3-2)においてはMnが電荷補償に寄与していると考えられる. また, 以上の変化はTEYでもIPFYでも同様に観測された. 次に, Fig. 3-8に2c過程に相当する2.0 V(1d), 3.5 V(2c), 及び4.8 V(2c)の, Fig. 3-9に2d過程に相当する4.8 V(2c), 3.6 V(2d), 及び2.0 V(2d)のMn L<sub>2,3</sub>端XASスペクトルを示す. 2c過程では1d過程と同様に, 2.0 Vから3.5 Vの間で顕著なスペクトル変化が観測され, 3.5 Vから4.8 Vの間ではスペクトル変化がほとんど観測されなかった(Fig. 3-8). 2.0 Vから3.5 Vの間のスペクトル変化は, 標準スペクトルとの比較からMnの酸化に対応すると考えられる. 2d過程でも同様に, 3.6 Vから2.0 Vの間で顕著なスペクトル変化が観測され, 4.8 Vから3.6 Vの間ではスペクトル変化がほとんど観測されなかった(Fig. 3-9). 3.6 Vから2.0 Vのスペクトル変化は1d過程と同様, Mnの還元に対応すると考えられる. 以上の結果から, 1d過程以降は3.0 V付近の電位平坦部でMnが電荷補償に寄与する可逆的な反応過程であることがわかった. ただし, TEYでは2.0 V(1d)と2.0 V(2d)のスペクトルが一致せず, 2.0 V(2d)ではMn<sup>2+</sup>の成分が増加していることから, 電極表面ではMn<sup>2+</sup>成分を生成する不可逆な反応が進行していることが示唆された.

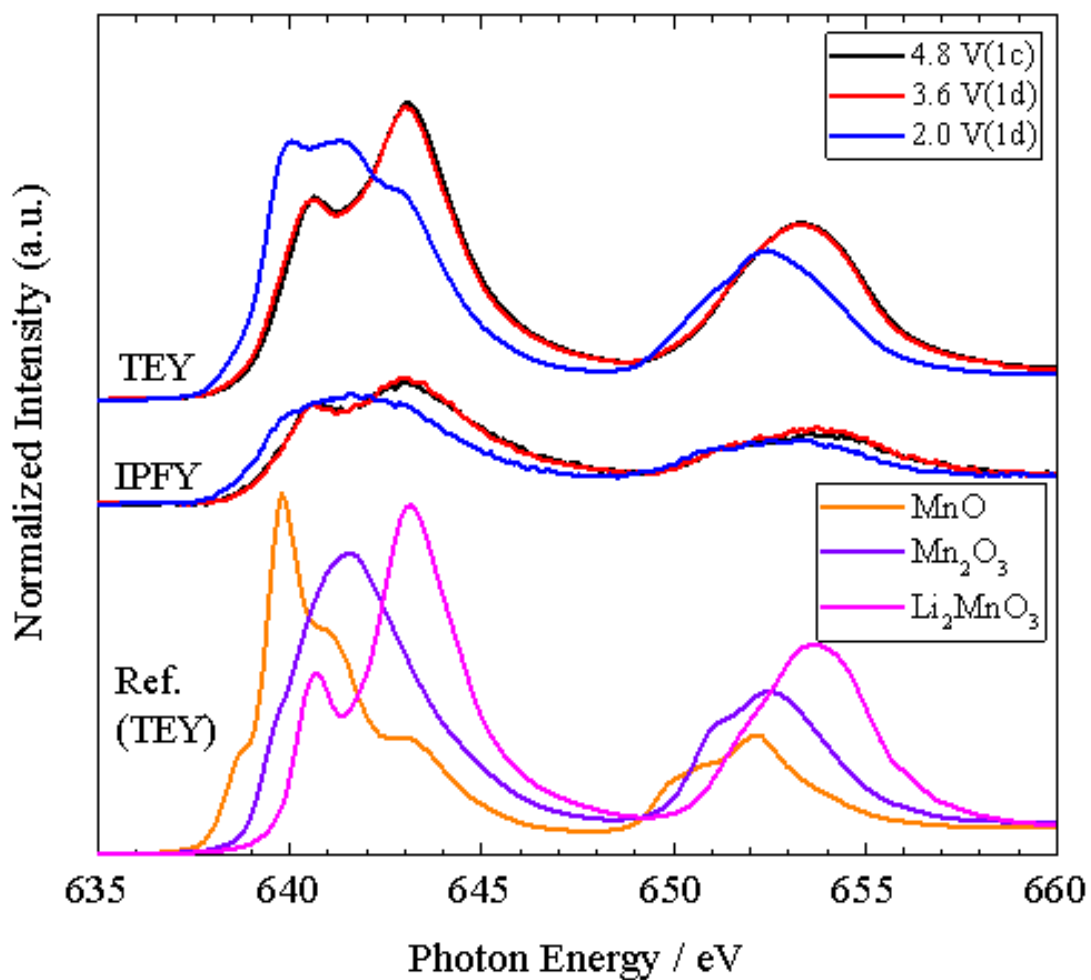


Fig. 3-7. Observed Mn L<sub>2,3</sub>-edge XAS spectra at 4.8 V(1c), 3.6 V(1d), and 2.0 V(1d) states in the first discharge process, taken with the TEY mode (top) and the IPFY mode (middle), with those of the reference Mn compounds (bottom) taken with the TEY mode.

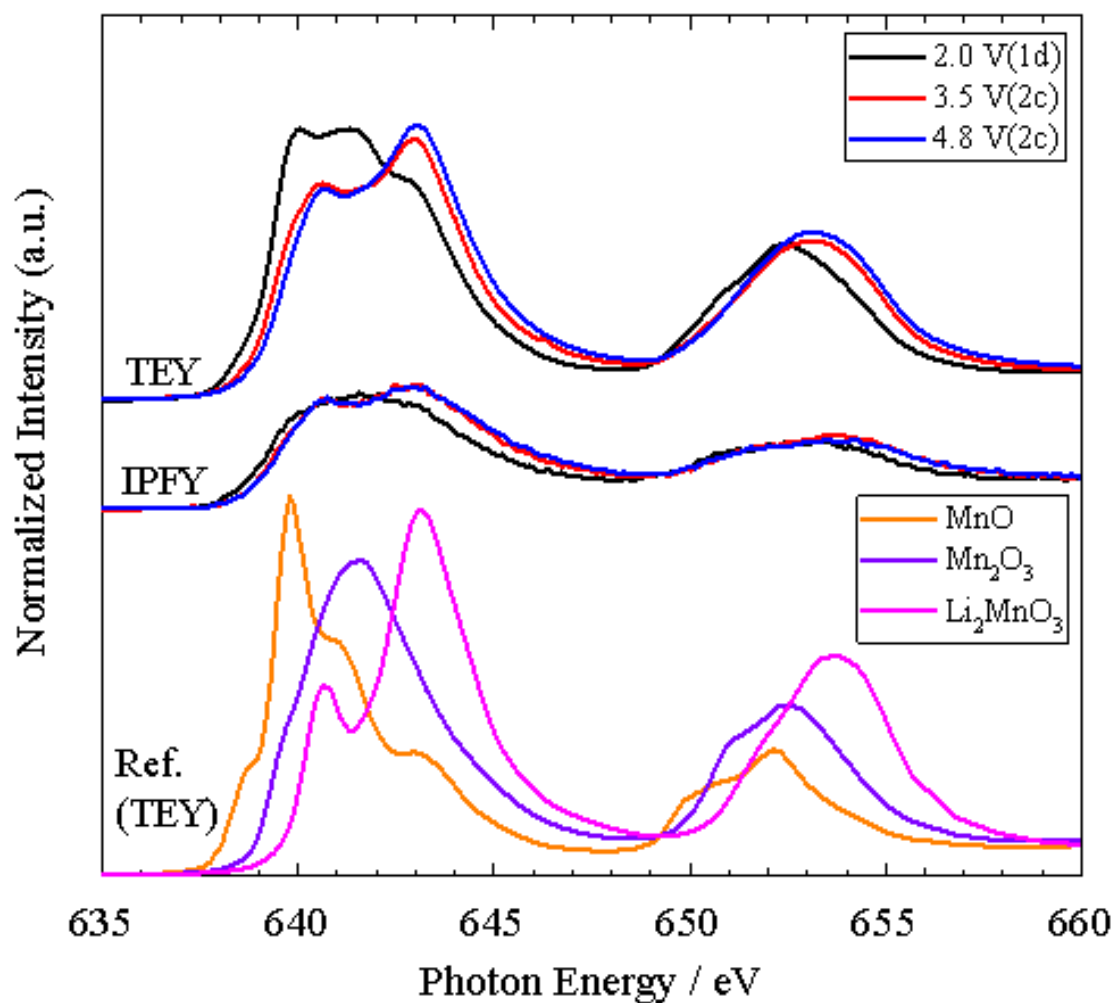


Fig. 3-8. Observed Mn L<sub>2,3</sub>-edge XAS spectra at 2.0 V(1d), 3.5 V(2c), and 4.8 V(2c) states in the second charge process, taken with the TEY mode (top) and the IPFY mode (middle), with those of the reference Mn compounds (bottom) taken with the TEY mode.

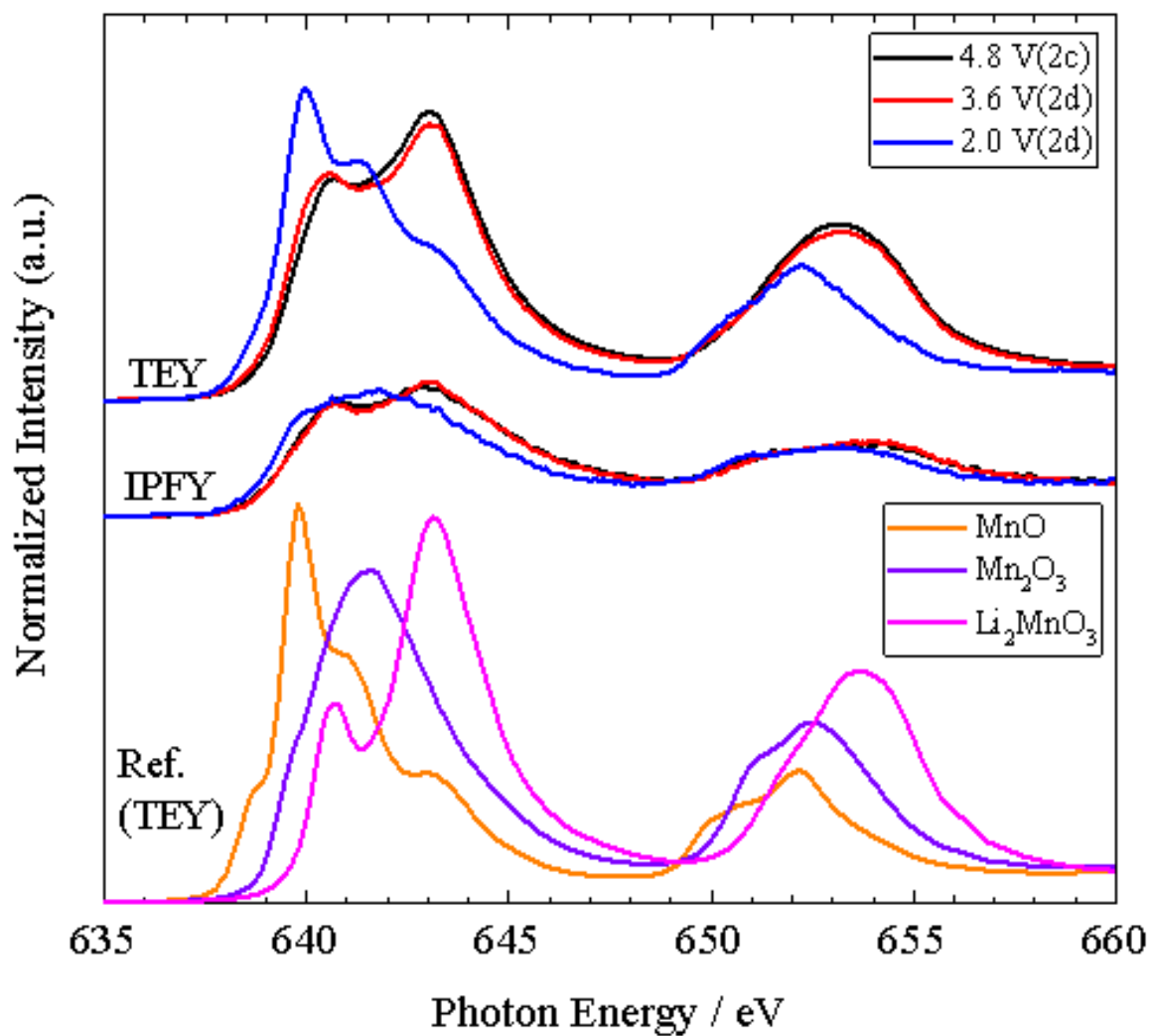


Fig. 3-9. Observed Mn L<sub>2,3</sub>-edge XAS spectra at 4.8 V(2c), 3.6 V(2d), and 2.0 V(2d) states in the second discharge process, taken with the TEY mode (top) and the IPFY mode (middle), with those of the reference Mn compounds (bottom) taken with the TEY mode.

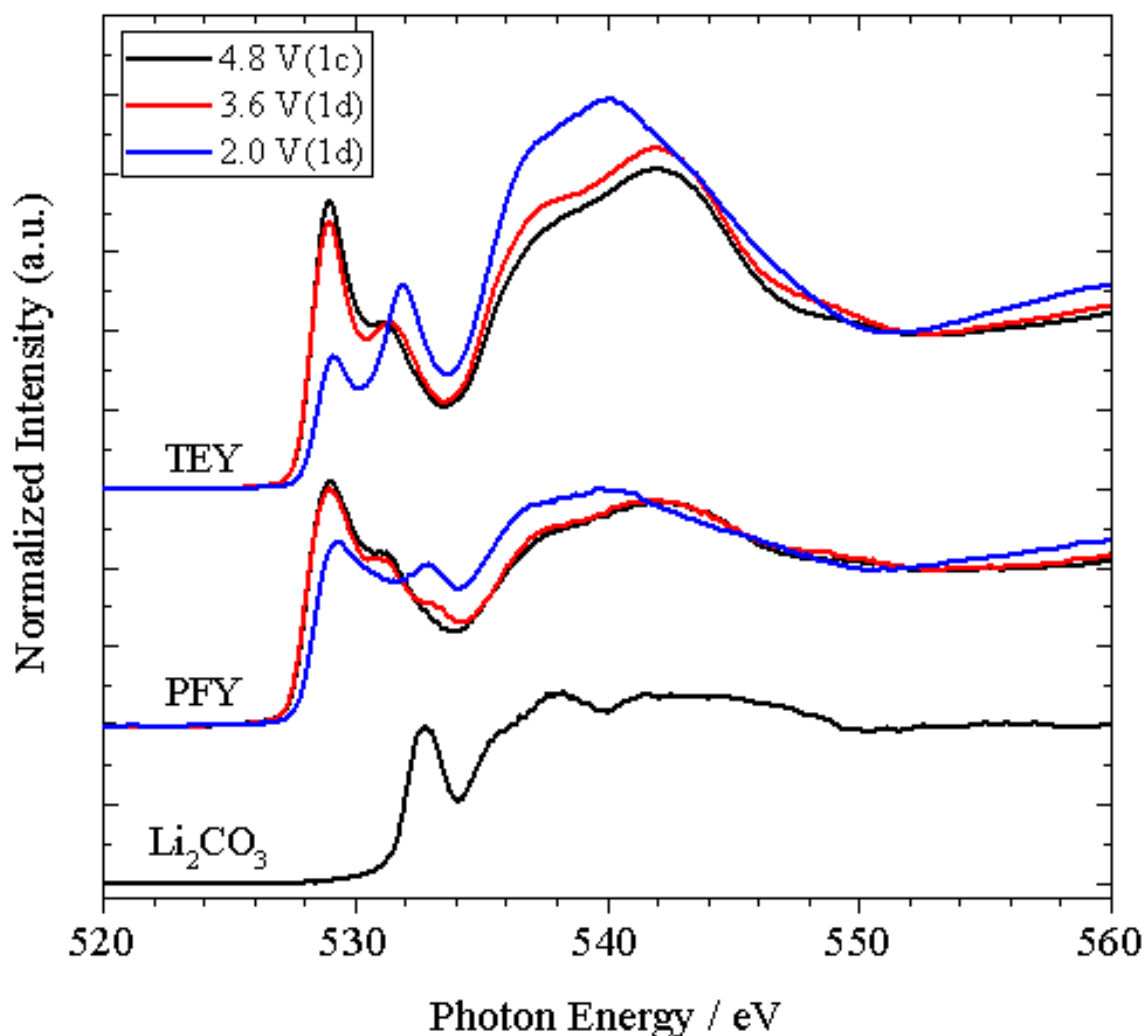


Fig. 3-10. Observed O K-edge XAS spectra at 4.8 V(1c), 3.6 V(1d), and 2.0 V(1d) states in the first discharge process, taken with the TEY mode (top) and the PFY mode (middle) with that spectrum of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (bottom).

続いてFig. 3-10に4.8 V(1c), 3.6 V(1d), 及び2.0 V(1d)のO K端XASスペクトルを示す. 4.8 V(1c)から3.6 V(1d)の間ではスペクトル形状の明確な差異は観測されなかったが, pre-edgeピーク強度のわずかな減少が観測された. 先に述べたように, 遷移金属酸化物においてO K pre-edgeピーク強度の減少はOの2pホールの減少に相当し, このとき遷移金属元素の価数も減少する. これは遷移金属酸化物の共有結合性に由来するが, 4.8 V(1c)から3.6 V(1d)ではO K pre-edgeピーク強度が減少したにもかかわらず, Mn  $L_{2,3}$ 端XASでは全く変化が見られなかった(Fig. 3-7)ことから, 1c過程の末期において $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ のフェルミレベル近傍においてOに局在した電子状態が形成されたことを示唆している. 一方, 3.6 V(1d)から2.0 V(1d)



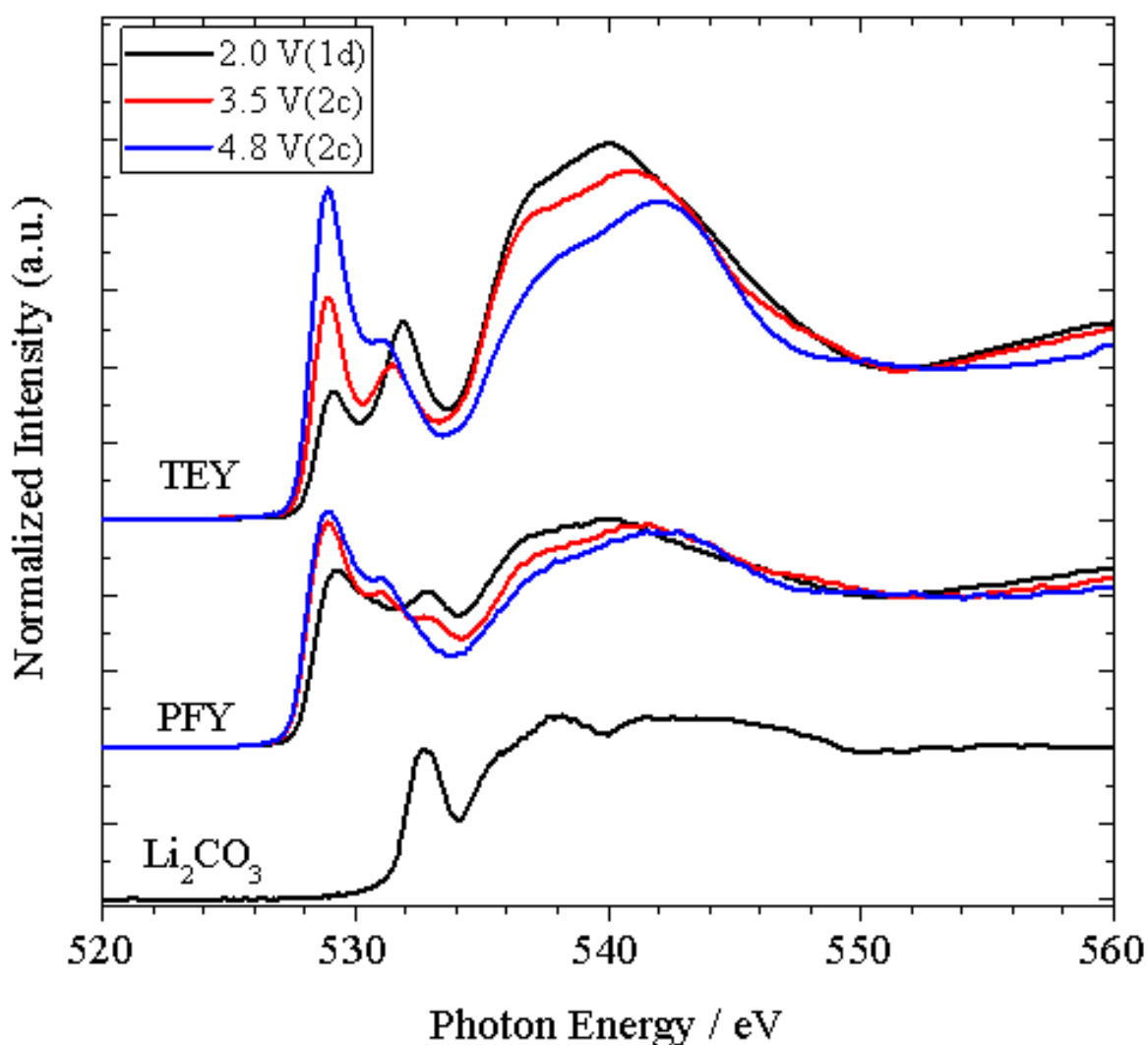


Fig. 3-11. Observed O K-edge XAS spectra at 2.0 V(1d), 3.5 V(2c), and 4.8 V(2c) states in the second discharge process, taken with the TEY mode (top) and the PFY mode (middle), with that spectrum of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (bottom).

の間では顕著なスペクトル形状の変化が観測された。これはMn  $L_{2,3}$ 端XASにて観測されたMn価数の減少に対応していると考えられる。以上のO K端, Mn  $L_{2,3}$ 端XASの結果から, 1dの初期過程においてはOに局在した電子状態が電荷補償に寄与し, 1d過程の末期ではO, Mnともに電荷補償に寄与していることがわかった。なお, 2.0 V(1d)のTEYスペクトルとPFYスペクトルの間に差異が見られるが, この差異はMn  $L_{2,3}$ 端XASで観測された $\text{Mn}^{2+}$ 成分の増加のみには相当せず[3], 表面被膜の影響と推察される。

Fig. 3-11に2c過程に相当する2.0 V(1d), 3.5 V(2c), 及び4.8 V(2c)の, Fig. 3-12に2d過程に相当する4.8 V(2c), 3.6 V(2d), 及び2.0 V(2d)のO K端XASスペクトルを

示す. 2c過程では1d過程と同様に, 2.0 Vから3.5 Vの間で顕著なスペクトル形状変化が, 3.5 Vから4.8 Vの間で比較的小さなpre-edgeピーク強度の変化が観測された. また2d過程においても同様の変化が観測されており, 1d以降は可逆的な反応過程であると考えられる. なお2c以降のTEYスペクトルにおいて, 充電では3.5 Vから4.8 V, 放電では4.8 Vから3.6 Vの間の変化がPFYスペクトルと比べ顕著に見えるが, これは電極表面で表面被膜の生成・分解が起こっているためと推察される. 被膜の影響を避けるため, 以下の解析は主にPFYを用いている.

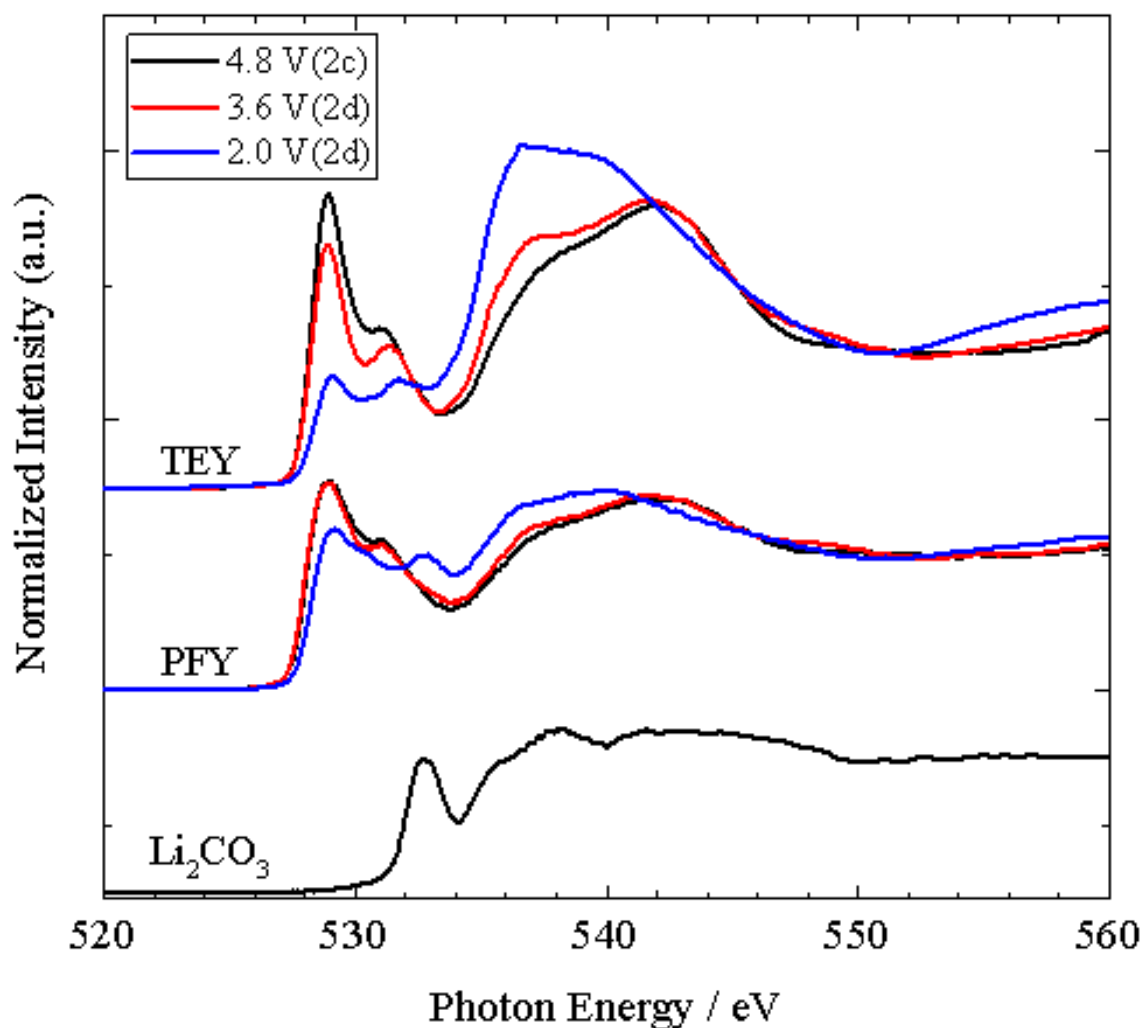


Fig. 3-12. Observed O K-edge XAS spectra at 4.8 V(2c), 3.6 V(2d), and 2.0 V(2d) states in the second discharge process, taken with the TEY mode (top) and the PFY mode (middle), with that spectrum of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (bottom).

### 3-3-3. XAS解析結果及び考察

3-3-2 では各 XAS スペクトルの形状を比較し、充放電過程における電荷補償機構を定性的に調べた。本節ではフィッティング解析、差分解析など、より詳細な解析を行う。なお、1c 過程における不可逆過程については、既に 3-3-2 のエッジジャンプ解析にて酸素脱離量と電気容量との関係を明らかにしており、本節では 1d 過程以降の可逆過程についての解析を行う。また 3-2-2 で述べたように、Mn  $L_3$  端では各標準スペクトルの線形結合によって実測スペクトルを再現し、価数の定量を試みる。O K 端では差分解析による活性種の抽出、pre-edge ピークの強度解析を行う。

Fig. 3-13 に 1d 過程の Mn  $L_3$  端の LCF 解析の結果を示す。Fig. 3-13(a) は LCF によるスペクトル再現の結果を示しており、実線は実験値、破線は Fig. 3-7 に示した MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 及び Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> のスペクトルの LCF である。実験値と LCF は良い一致を示しており、この結果から各価数成分比及び Mn 価数をプロットした図が Fig. 3-13(b) となる。1c 過程において Mn 価数は酸素脱離により、Soaked の 4.0 から 4.8 V(1c) の 3.58 まで減少した。1d 過程において 4.8 V(1c) から 3.6 V(1d) の間では Li 移動量 0.24 mol に対して Mn 価数は 3.58 から 3.64 (+0.06) と、Li 移動量に対して大きな変化はなく、3.6 V(1d) から 2.0 V(1d) の間では Li 移動量 0.78 mol に対して Mn 価数は 3.64 から 3.10 (-0.54) と、Li 移動量に近い変化を示した。続いて Fig. 3-14 に 2c 過程の、Fig. 3-15 に 2d 過程の Mn  $L_3$  端の LCF 解析の結果を示す。2c 過程において 2.0 V(1d) から 3.5 V(2c) の間では Li 移動量 0.49 mol に対して Mn 価数は 3.10 から 3.47 (+0.37) と、Li 移動量に近い変化を示し、3.5 V(2c) から 4.8 V(2c) の間では Li 移動量 0.63 mol に対して Mn 価数は 3.47 から 3.50 (+0.03) と、Li 移動量に対して大きな変化は見られなかった。また 2d 過程において 4.8 V(2c) から 3.6 V(2d) の間では Li 移動量 0.21 mol に対して Mn 価数は 3.50 から 3.56 (+0.06) と、Li 移動量に対して大きな変化はなく、3.6 V(2d) から 2.0 V(2d) の間では Li 移動量 0.67 mol に対して Mn 価数は 3.56 から 3.10 (-0.46) と、Li 移動量に近い変化を示した。

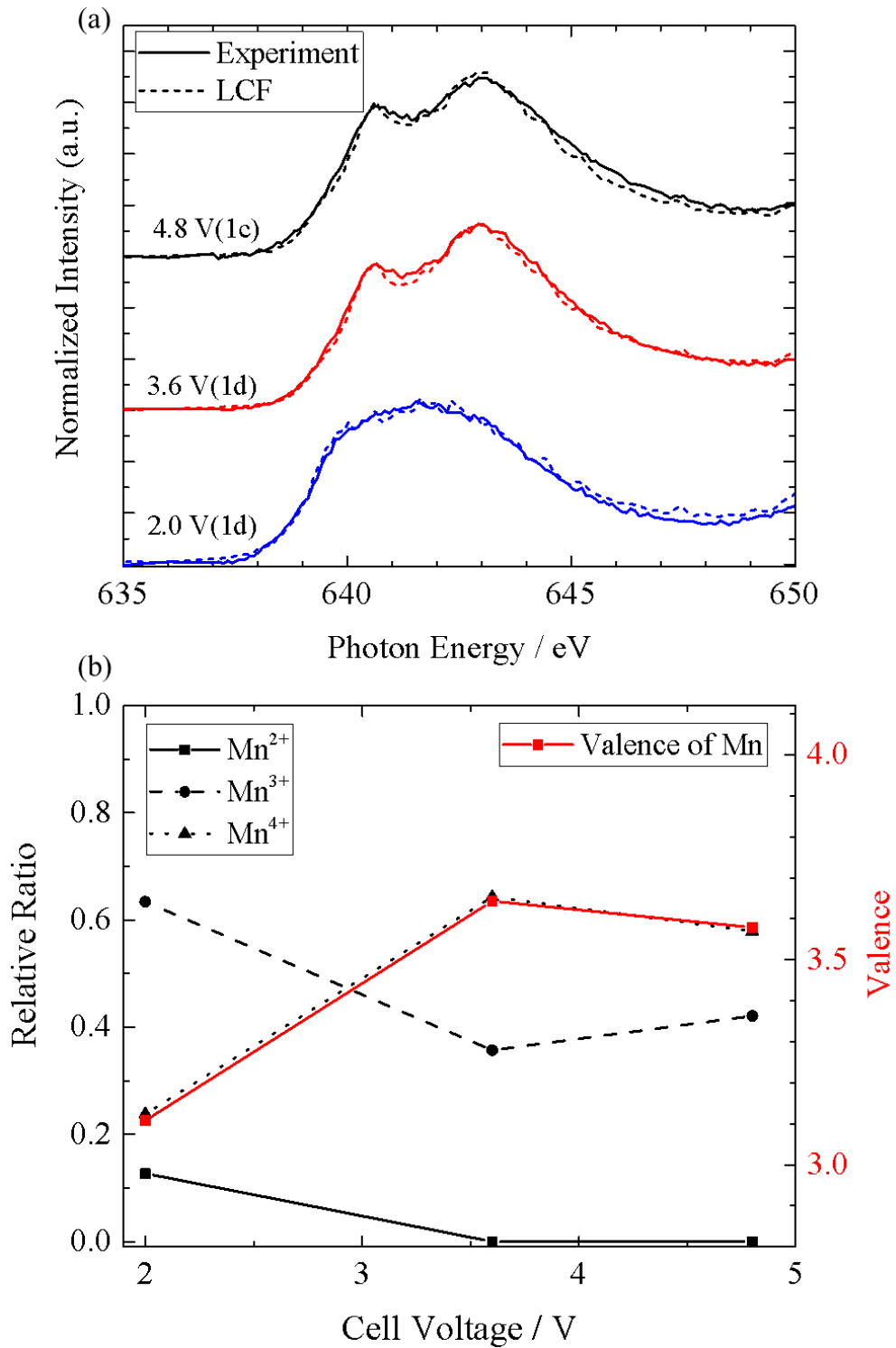


Fig. 3-13. LCF analysis of the Mn L<sub>3</sub>-edge spectra at the three states in the first discharge process. (a) Comparison between the experimental and LCF spectra. (b) Relative ratios of Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, and Mn<sup>4+</sup> at the three states.

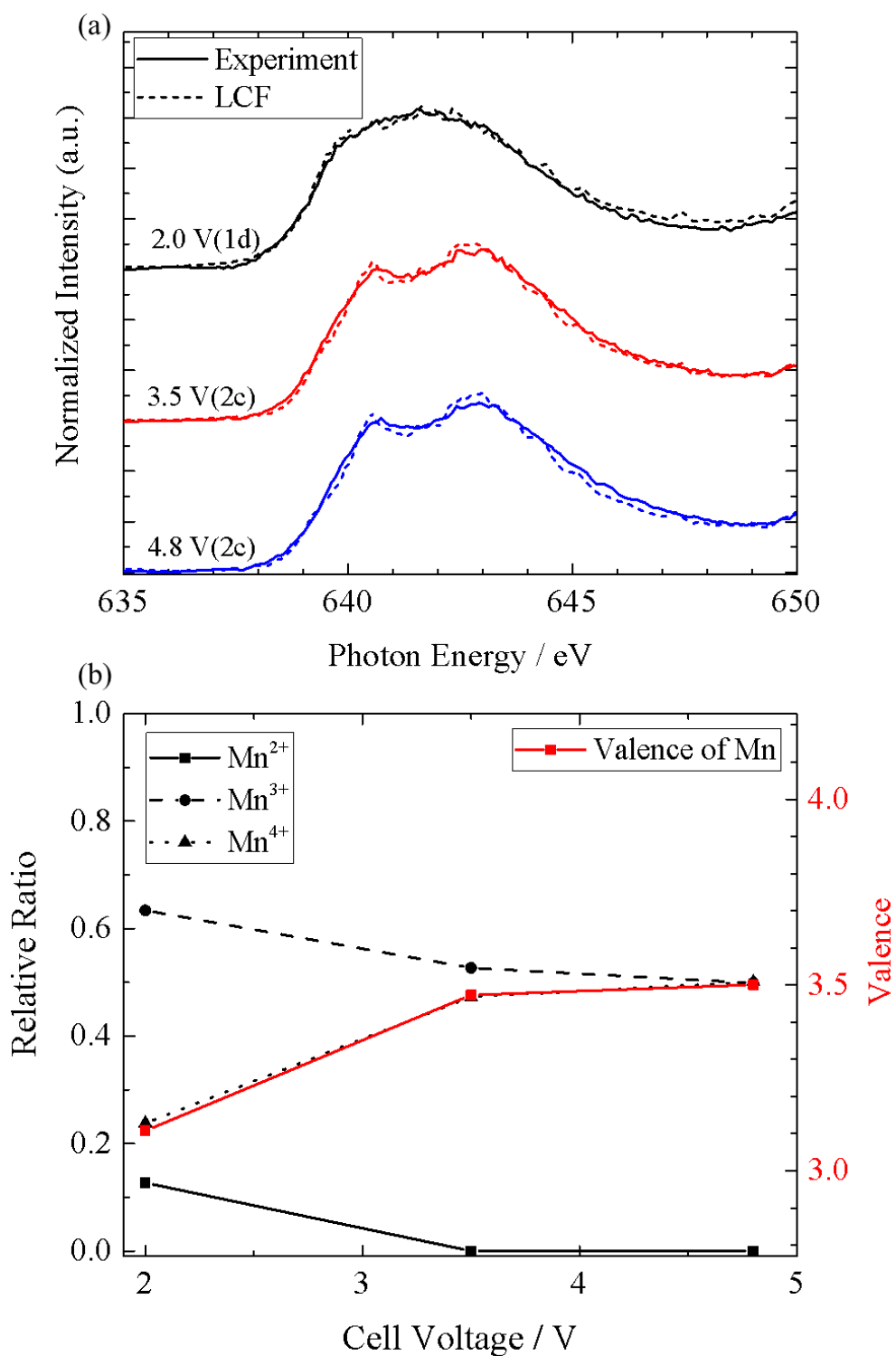


Fig. 3-14. LCF analysis of the Mn L<sub>3</sub>-edge spectra at the three states in the second charge process. (a) Comparison between the experimental and LCF spectra. (b) Relative ratios of Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, and Mn<sup>4+</sup> at the three states.

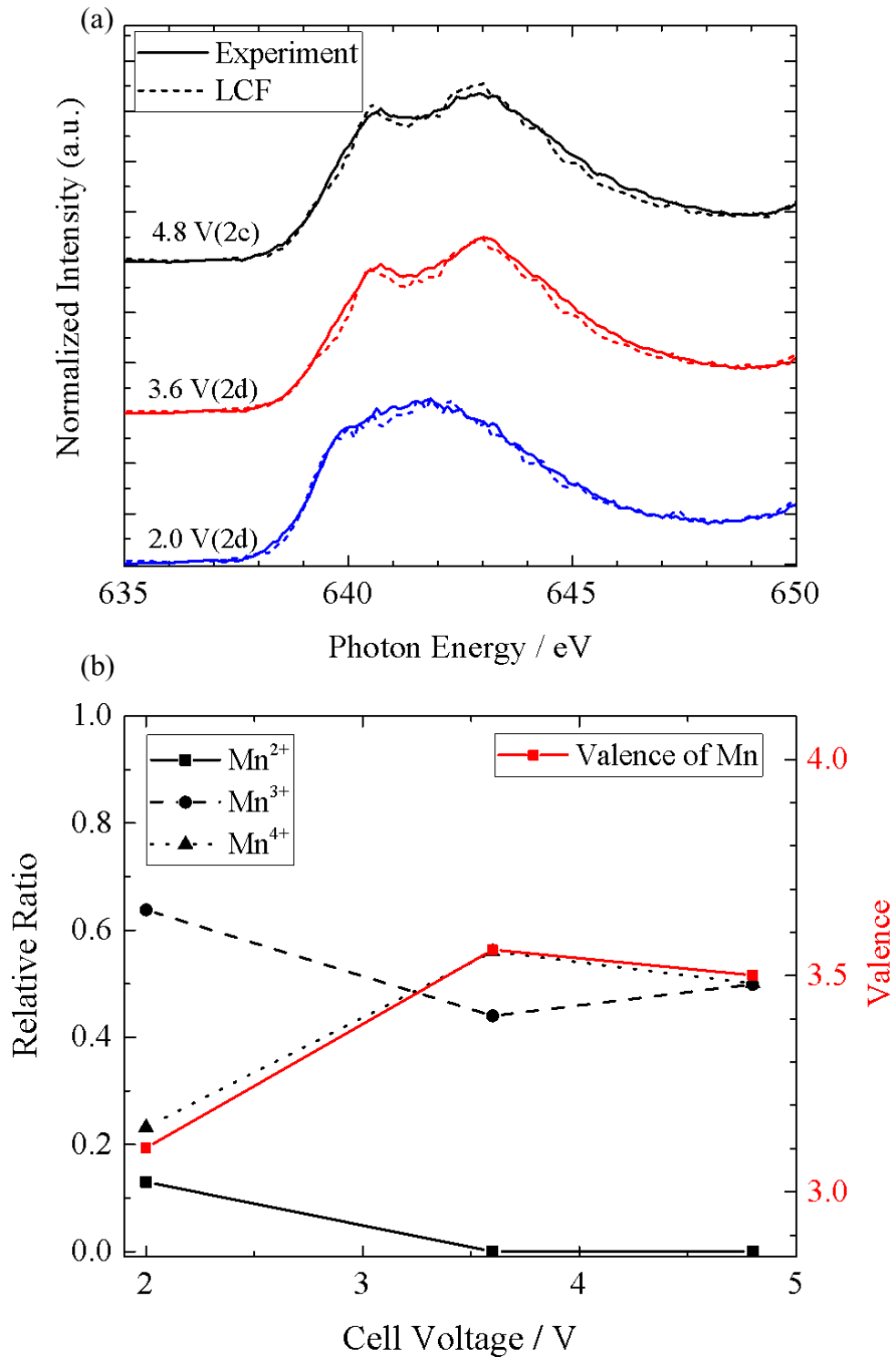


Fig. 3-15. LCF analysis of the Mn L<sub>3</sub>-edge spectra at the three states in the second discharge process. (a) Comparison between the experimental and LCF spectra. (b) Relative ratios of Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, and Mn<sup>4+</sup> at the three states.

Mn L<sub>3</sub> 端 XAS の LCF 解析結果をまとめると、

- (1) 電気容量から見積もられた Li 移動量に対し、LCF 解析から見積もられた Mn の価数変化量は 1d, 2c, 2d 過程いずれにおいても小さかった。
- (2) 1c 過程の不可逆過程では Mn 価数が 4.0 から 3.5 に減少し、1d 以降の可逆過程では Mn 価数が概ね 3.5 から 3.1 の間で増減を繰り返した。

以上の結果が得られた。まず結果(1)について、LCF 解析から見積もられた Mn の価数はあくまで標準試料の形式価数から求めた値であるため、見積もられた Mn の価数変化も形式価数の変化と解釈されるべきである。すなわち、LCF によって見積もられた Mn の価数変化は、Li の脱離・挿入によって起こる電荷補償のうち、Mn の 3d と O の 2p の混成軌道による寄与と考えられる。したがって、2.0~3.6 V の間で Li 移動量よりも LCF によって見積もられた Mn 価数変化が少なかったことは、2.0~3.6 V の間においても O に局在する電子状態が電荷補償に寄与していることを示唆していると考えられる。

各価数成分の線形結合比から、2.0~3.6 Vの間では  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  の変化は起こっており、これは  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  の電極電位からも妥当な結果である。ただし、結果(2)から活物質全体の Mn 価数は 3.1 価 $\leftrightarrow$ 3.5 価の変化を繰り返しており、3 価の Mn のうち、およそ半数程度の Mn でしか  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  の変化は起こっていないと考えられる。

次に O K 端 XAS の pre-edge ピーク強度解析の結果を示す。pre-edge ピークは  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  など活物質以外の成分に由来するものも含むため、解析にはバルク敏感な PFY スペクトルを用いて、pre-edge 領域についてピーク分離を行い、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の成分を除外してピーク面積を算出した。ピーク面積算出の際には、pre-edge 領域を pre-edge ピークと吸収端に分け、各ピークをガウス関数、吸収端を逆正接関数としてこれらの線形結合で実験値を再現した(Fig. 3-16(a))。なお、533 eV に見られるピークは  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  と見なし、pre-edge peak A と pre-edge peak B の面積の和を pre-edge ピーク強度とした。1d, 2c, 及び 2d 過程について、算出した pre-edge ピーク強度を Li 移動量に対してプロットしたのが Fig. 3-16(b)である。この図において Li 移動量 0 が充電、放電の開始点であり、1d, 2d 過程では 4.8 V に、2c 過程では 2.0 V に相当する。この図から O K 端 pre-edge ピーク強度は電気容量に対してほぼ比例して増減しており、O が電荷補償に寄与していることが半定量的にも示された。

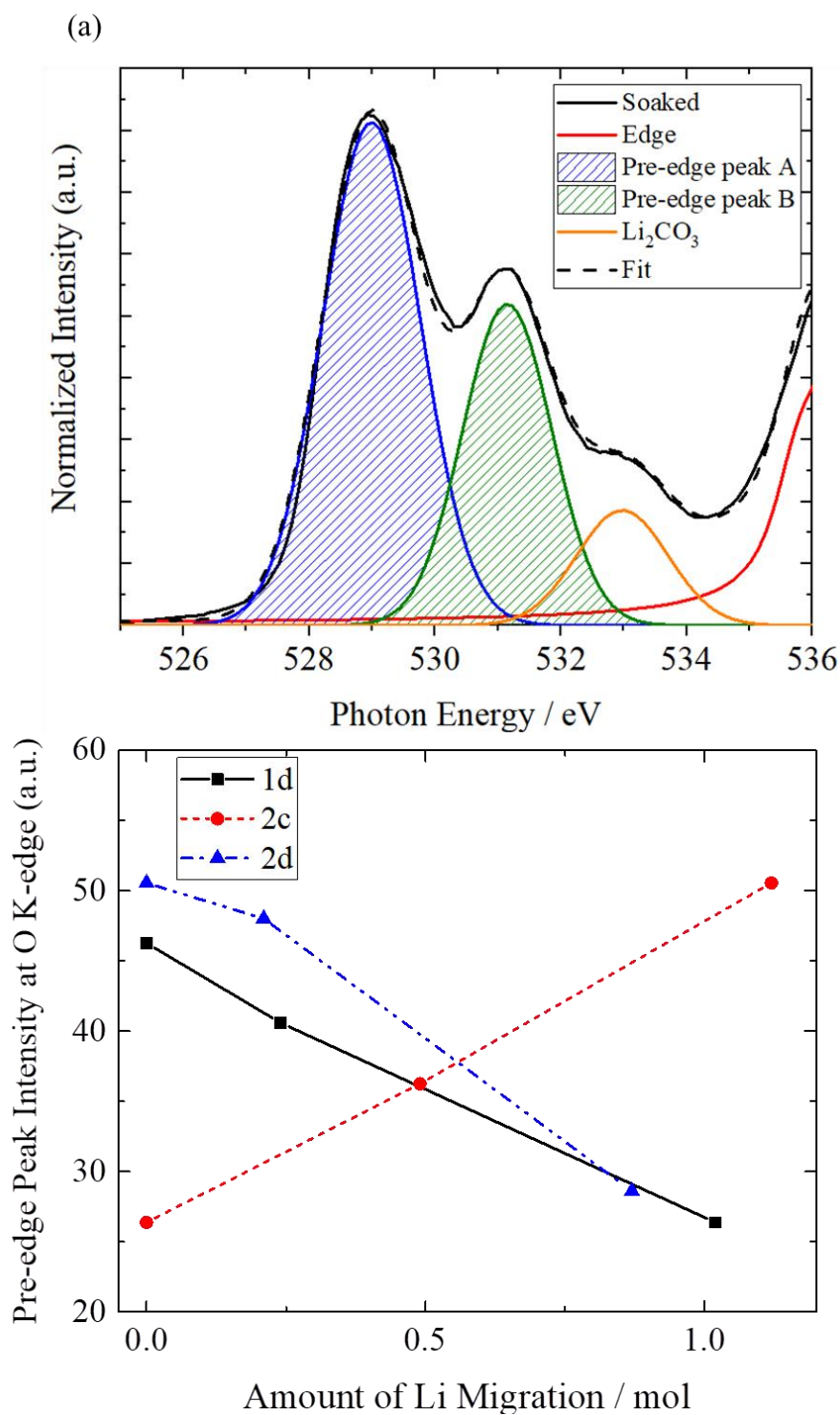


Fig. 3-16. (a) Spectral analysis of the pre-edge region in the O K-XAS spectrum of the Soaked state. (b) Peak intensity (peak A + peak B) plots as a function of the amount of Li ion migration for the first discharge (1d), second charge (2c), and second discharge (2d) processes.



さらに O K 端 XAS の差スペクトル解析を行い、各電位間における電子状態変化を抽出した。Fig. 3-17 に 1d 過程(Fig. 10)の差スペクトル解析結果を示す。Fig. 3-17(a), (b)はそれぞれ TEY スペクトル, PFY スペクトルの差スペクトルを示しており、いずれも pre-edge 領域のみ示している。放電過程における正極の電池反応は還元反応であり、pre-edge 領域の差スペクトルにおいて強度が負になるピークが電池反応に寄与する成分に相当すると考えられる。1d 過程においては TEY と PFY でいずれも概ね同様の差スペクトルが得られた。1d 過程初期(3.6 V(1d)-4.8 V(1c))と 1d 過程末期(2.0 V(1d)-3.6 V(1d))では差スペクトルの形状に大きな差異があり、1d 過程初期では 528~531 eV にブロードなピークが観測され、1d 過程末期では 529 eV にシャープなピークが観測された。529 eV のシャープなピークは  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の pre-edge ピークとエネルギー値が概ね一致しており、1d 過程末期で観測された負のピークは Mn の還元を示していると考えられる。一方、1d 過程初期で観測された 528~531 eV のブロードなピークについては帰属が明確でないが、3.6 V 放電では Mn L 端で変化が見られなかったことから、電荷補償に寄与しているのは O-Mn の結合性軌道ではないと考えられること、ピーク形状が  $\text{Li}_2\text{O}_2$  と類似していること、以上の 2 点から過酸化イオン( $\text{O}_2^{2-}$ )由来のピークであると考えられる。

Fig. 3-18 に 2c 過程(Fig. 11)の差スペクトル解析結果を示す。Fig. 3-18(b)に示した PFY の差スペクトルにおいては、1d 過程(Fig. 3-17(b))と同様のスペクトル形状が得られた。ただし、充電の場合は酸化反応のため正のピークとなっている。一方で TEY においては、2c 過程末期(4.8 V(2c)-3.5 V(2c))の差スペクトル強度が Fig. 3-17(a)に示した 1d 過程初期(3.6 V(1d)-4.8 V(1c))の差スペクトル強度と比べて大きく、また 529 eV のシャープなピークも含むスペクトル形状となっている。これは 3-3-2 にて述べた電極表面被膜の分解・生成によるものと考えられる。すなわち、各スペクトルをエッジジャンプで規格化しているために、電極表面被膜が分解・生成することで活物質のピーク強度が増減するからである。したがって、PFY の差スペクトルの方が活物質そのものの変化を抽出していると考えられ、そのことから 1d 過程と 2c 過程では概ね可逆的な反応が起こっているといえる。また Fig. 3-19(b)に示した 2d 過程(Fig. 12)の差スペクトル(PFY)も、概ね 2c 過程の差スペクトル(Fig. 3-18(b))と正負を反転したスペクトルが得られており、電極内部において Mn 及び過酸化イオンが可逆的に電荷補償していることが示唆された。

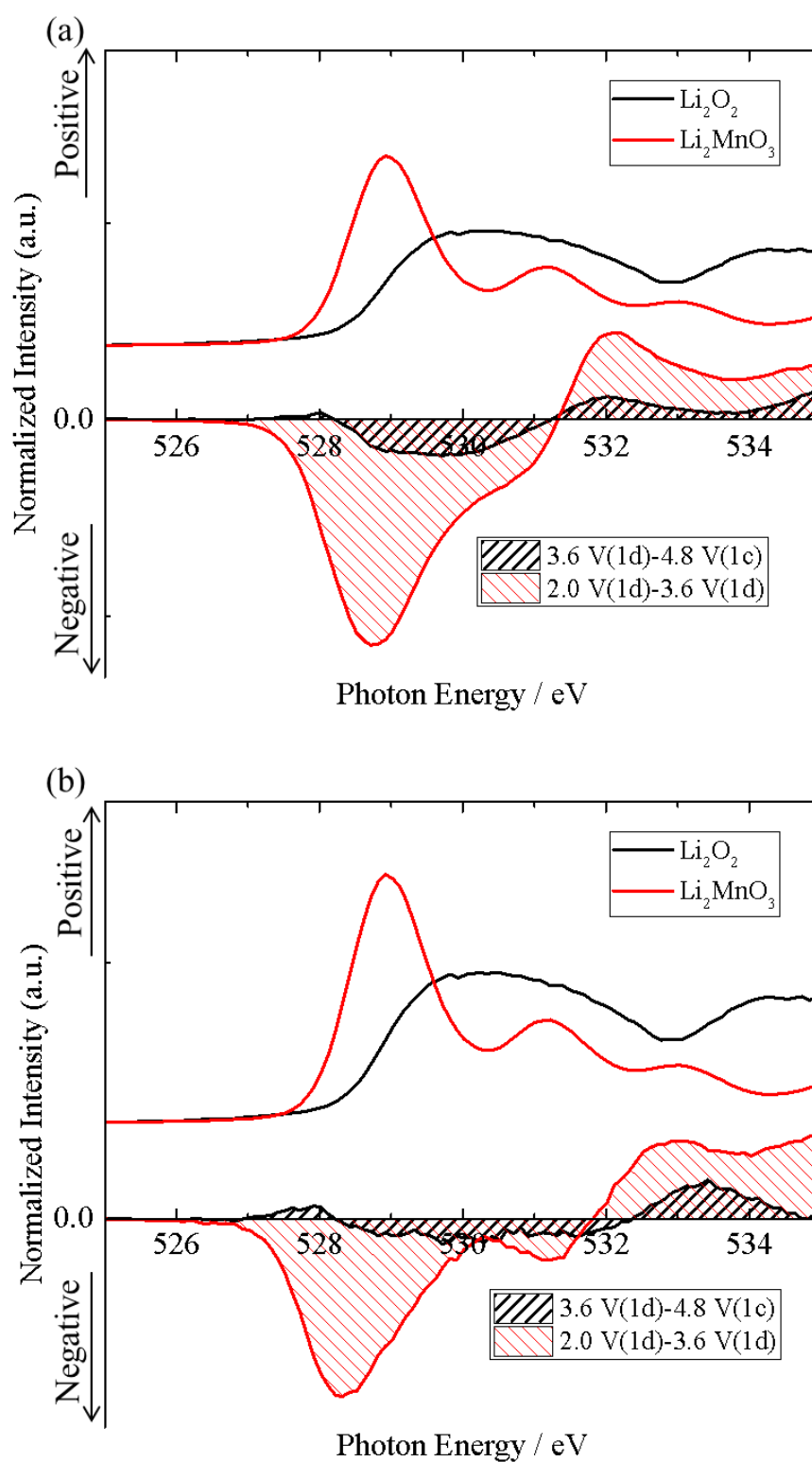


Fig. 3-17. Difference spectrum of 3.6 V(1d) from 4.8 V(1c) (black hatched) and that of 2.0 V(1d) from 3.6 V(1d) (red hatched) taken by TEY (a) and PFY (b) modes. The XAS spectra of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  and  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  are also shown for the reference.

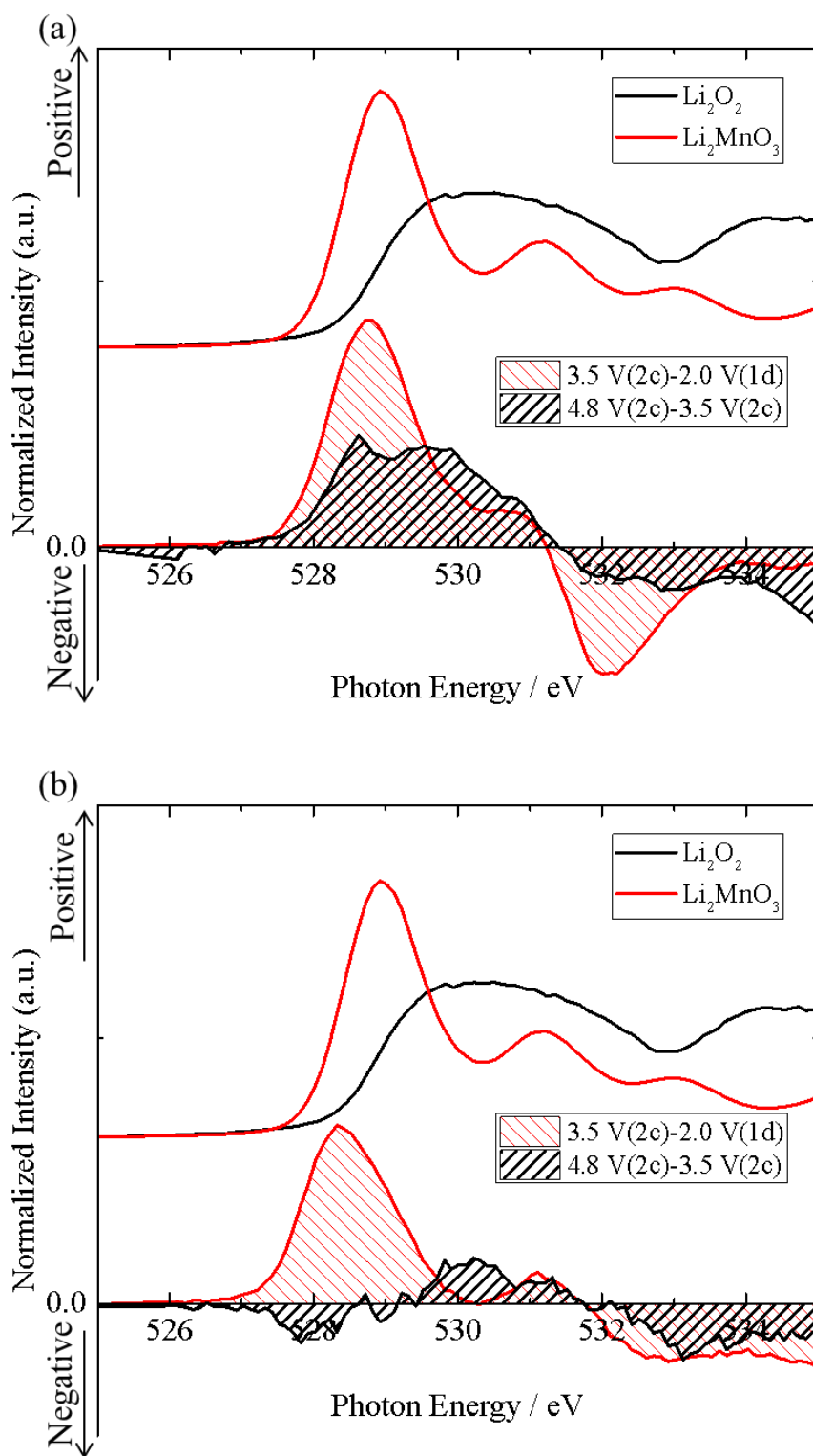


Fig. 3-18. Difference spectrum of 3.5 V (2c) from 2.0 V(1d) (black hatched) and that of 4.8 V(2c) from 3.5 V(2c) (red hatched) taken by TEY (a) and PFY (b) modes. The XAS spectra of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  and  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  are also shown for the reference.

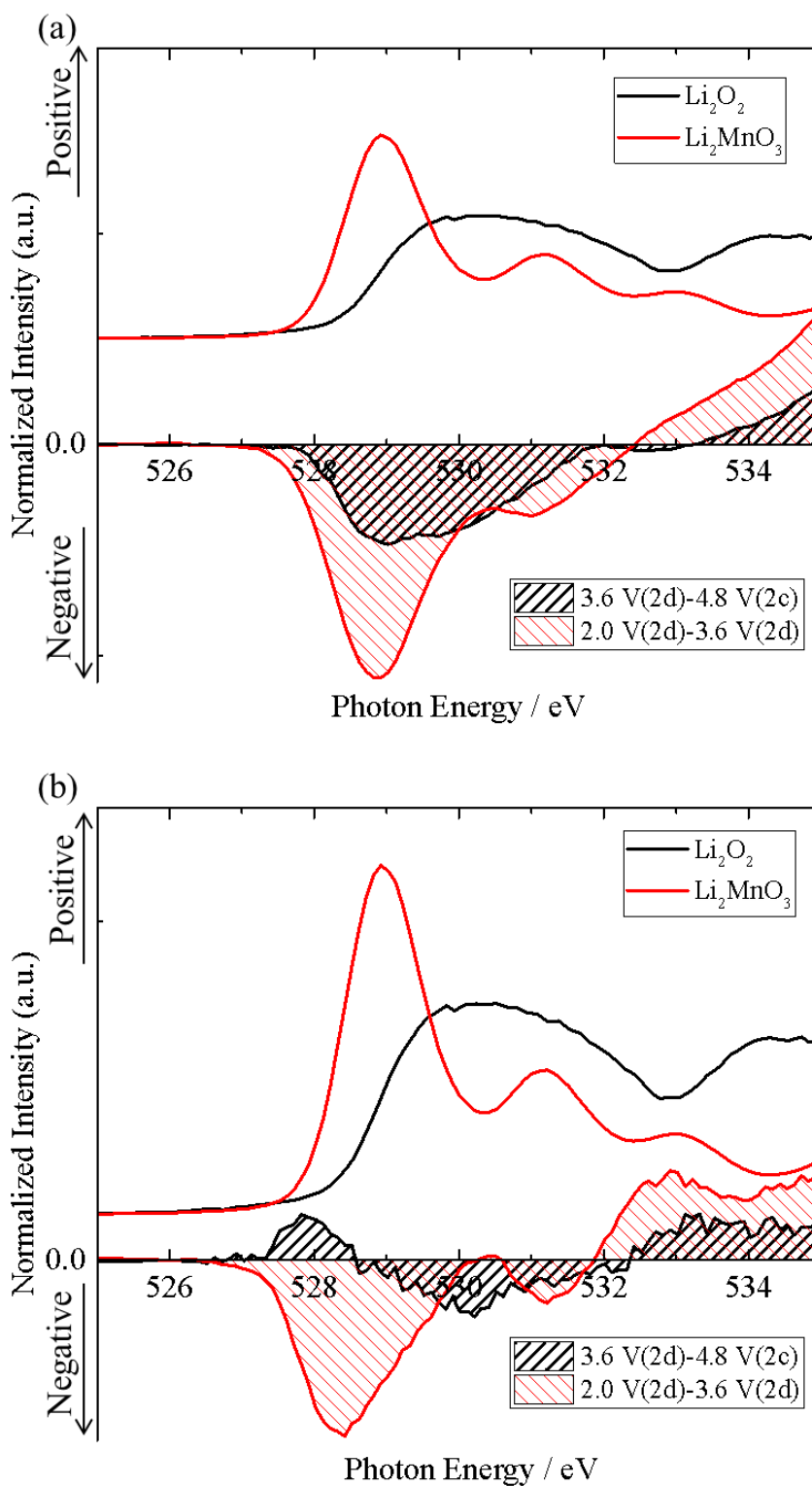


Fig. 3-19. Difference spectrum of 3.6 V (2d) from 4.8 V(2c) (black hatched) and that of 2.0 V(2d) from 3.6 V(2d) (red hatched) taken by TEY (a) and PFY (b) modes. The XAS spectra of Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> are also shown for the reference.

## 参考文献

- [1] W. S. Yoon, K.-B. Kim, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 2526.
- [2] F. M. F. de Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, *Phys. Rev. B* **40** (1989) 5715.
- [3] H. Kurata, C. Colliex, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 2102.
- [4] L. Pauling 著, 小泉正夫 訳, “化学結合論 (改訂版)”, 共立出版 1962 年.
- [5] 小久見善八 編著, “リチウムイオン二次電池”, オーム社 2008 年.
- [6] 太田俊明 編著, “X 線吸収分光法-XAFS とその応用-”, アイピーシー 2002 年.
- [7] J. Stohr, “NEXAFS spectroscopy”, Springer 1991.
- [8] A. D. Robertson, P. G. Bruce, *Chem. Mater.* **15** (2003) 1984.
- [9] D. Y. W. Yu, K. Yanagita, Y. Kato, H. Nakamura, *J. Electrochem. Soc.* **156** (2009) A417.

## 4章 軟 X 線 *operando* XAS 測定による全固体蓄電池の電池反応解析

### 4-1. はじめに

軟 X 線を用いた XAS 測定は、硬 X 線を用いた場合と異なり X 線の大気中における減衰が大きいいため、真空中で行われることがほとんどである。そのため、電解質として液体を用いる LIB をそのまま測定することが難しく、ほとんどの場合は3章にて取り上げた *ex-situ* 計測、すなわち電極を不活性雰囲気中で解体した後、大気非暴露で XAS 測定室に搬入し、XAS 測定を行っている。この場合、XAS 測定から観測できるのは電池反応の動的過程における化学状態の推移ではなく、電池反応から緩和過程を経た化学状態であり、これらの化学状態は必ずしも同一ではないことから、*ex-situ* 計測から得られる結果が電池反応を正しく反映しているか、という点には疑いの余地がある。また軟 X 線は硬 X 線と比べ X 線の侵入長が短く、軟 X 線 XAS から得られる結果は主に表面の情報であることから、解体から XAS 測定までの過程における表面の状態変化が測定結果に影響を及ぼす恐れがある。それだけでなく、*ex-situ* 計測で電池反応解析を行う場合、充電状態の異なる試料について XAS 測定を行うが、それらの試料はそれぞれ別の電池から解体された電極試料であり、各電池ごとの状態の違いが測定結果に影響を及ぼす恐れもある。以上の理由から、これまでに軟 X 線を用いた *operando* XAS 測定技術の確立を目指した試みがなされている。1 keV 以上の軟 X 線領域では電解液を非常に薄い窓材を用いて密閉し、真空中で充放電を行いながら窓材ごしに X 線を試料に入射することで *operando* XAS 計測に成功している例がある[1-4]。しかし、さらに侵入長の短い 1 keV 以下の軟 X 線領域では窓材をより薄くする必要はあるが、薄くすることで窓材の耐圧が低くなるため、これらの両立が難しく、1 keV 以下の領域で *operando* 計測に成功した例はほとんどないのが現状である。

*Operando* XAS 測定は電解質として固体を用いる全固体リチウムイオン電池 (All-Solid-State Lithium-Ion Battery: SSLIB) であれば比較的容易であると考えられる。SSLIB は有機電解液を用いないため、非常に安全性の高い蓄電池として期待されているが、一方で電解質が固体であるために、電解質 - 電極間が点接触となり、電解質 - 電極界面の界面抵抗がエネルギー密度を制限してしまう問題がある。この問題解決の一つの手段として、固体電解質に電極を自己形成させる方法がある [5]。電極の自己形成は NASICON 型構造を有する  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{TiO}_2-\text{GeO}_2$  から成る Li イオン伝導性ガラスセラミック (Lithium-Ion Conducting Glass Ceramic: LICGC) シートにおいて報告されている [5-9]。また LICGC は安定性が高く、大気中でも充放電可能であることから [10]、表面敏感な軟 X 線 XAS 測定に適しているといえる。

本研究では正極材料として、Mn が電荷補償に寄与することで知られている

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を用いて、負極を LICGC に Li を挿入することで形成される自己形成電極として SSLIB を構成し、SSLIB 動作下において 1 keV 以下の軟 X 線 *operando* XAS 測定を試みた。

#### 4-2. 実験方法

正極活物質として用いた LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> はゾルゲル法によって作製した[11]。作製した Li-Mn-O ゼルを 10 × 10 mm<sup>2</sup> に成形したリチウムイオン伝導性ガラスセラミックスシート(LICGC AG-01, Ohara Inc.)上にスピンコートし、大気中にて 500 °C で 30 分間加熱して厚さ 50 nm の LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正極を得た。さらにこの工程を繰り返して厚さ 250, 500 nm の LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 正極を LICGC シート上に製膜した。製膜後の LICGC シートの両面に集電体として 10 nm 厚さの Al をスパッタ製膜し、全固体電池試料とした。以下、正極の厚さが 50, 250, 500 nm の全固体電池試料をそれぞれ T50, T250, T500 と表記する。これら LICGC シート上の正極の厚さは、走査型電子顕微鏡(Scanning Electron Microscope: SEM)にて評価した。Fig. 4-1(a)に *operando* XAS 測定用全固体電池セルの構成と厚さ 500 nm の正極をコートした LICGC シートの SEM イメージを示す。作製した全固体電池試料を *operando* XAS 測定用全固体電池セルに固定し、XAS 測定室に導入した(Fig. 4-1(b))。全固体電池セルは電流導入端子を介して充放電装置(SD-8, Hokuto Denko) に接続し、カットオフ電圧を 2.2 V とした定電流モードで充電を行った。電流値は SR センターの運転時間に合わせ、充電が 9 時間程度で完了するように、T50 では 0.2 μA cm<sup>-2</sup>, T250 及び T500 では 0.5 μA cm<sup>-2</sup> とした。

*Operando* XAS 測定は SR センター BL-11 にて、部分蛍光収量法(PFY)を用いて行った。Fig. 4-1(a)に示すように、正極を測定する際には正極側から X 線を入射し、O K 端(535 eV)から Mn L<sub>3</sub> 端(640 eV)までの XAS 測定を一度に行った。充電開始から終了するまでに行った測定の回数は T50 で 16 回, T250 で 17 回であった。負極を測定する際には、全固体電池試料を裏返して負極側から X 線を入射し、Ti L<sub>3</sub> 端(458 eV)の XAS 測定を行った。充電開始から終了するまでに行った測定の回数は T50 で 16 回, T250 で 21 回であった。

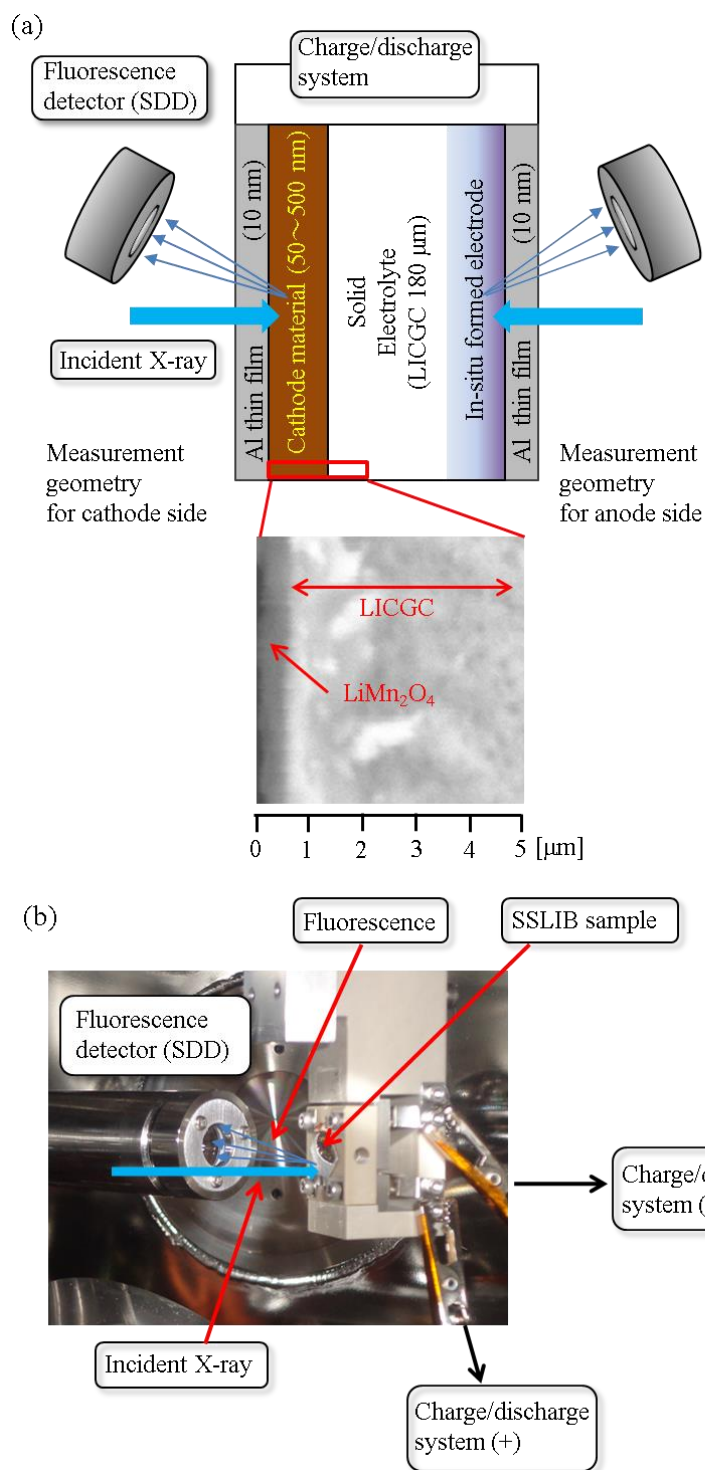


Fig. 4-1. (a) Constitution of an all-solid-state battery. SEM image of a part of the cathode and LICGC for T500 is also shown. (b) Photo of the home-made assembly for *operando* experiments installed in the XAS chamber.



### 4-3. 実験結果

#### 4-3-1. 充電曲線

Fig. 4-2 に T50, T250 の充電曲線を示す. いずれも 1.5 V~2.0 V に電位平坦部を持っており, 充電曲線の形状は既報の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の充電曲線と概ね同様であった[11]. また LICGC 及び  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の酸化還元電位はそれぞれ 2.35 V(vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )[5] 及び 4.0~4.2 V(vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )であり [12], 電位平坦部の電圧値は概ね妥当な値であると言える. 電気量はそれぞれ T50 では 1.8 mA h, T250 では 4.3 mA h であった. LICGC シートの面積(10  $\text{mm}^2$ )と正極の厚さからそれぞれの電気容量の値を見積もったところ, T50 では  $90 \text{ mA h g}^{-1}$ , T250 では  $42 \text{ mA h g}^{-1}$ であり, 理論容量  $148 \text{ mA h g}^{-1}$  に対してそれぞれ 60 %, 28 %であった.

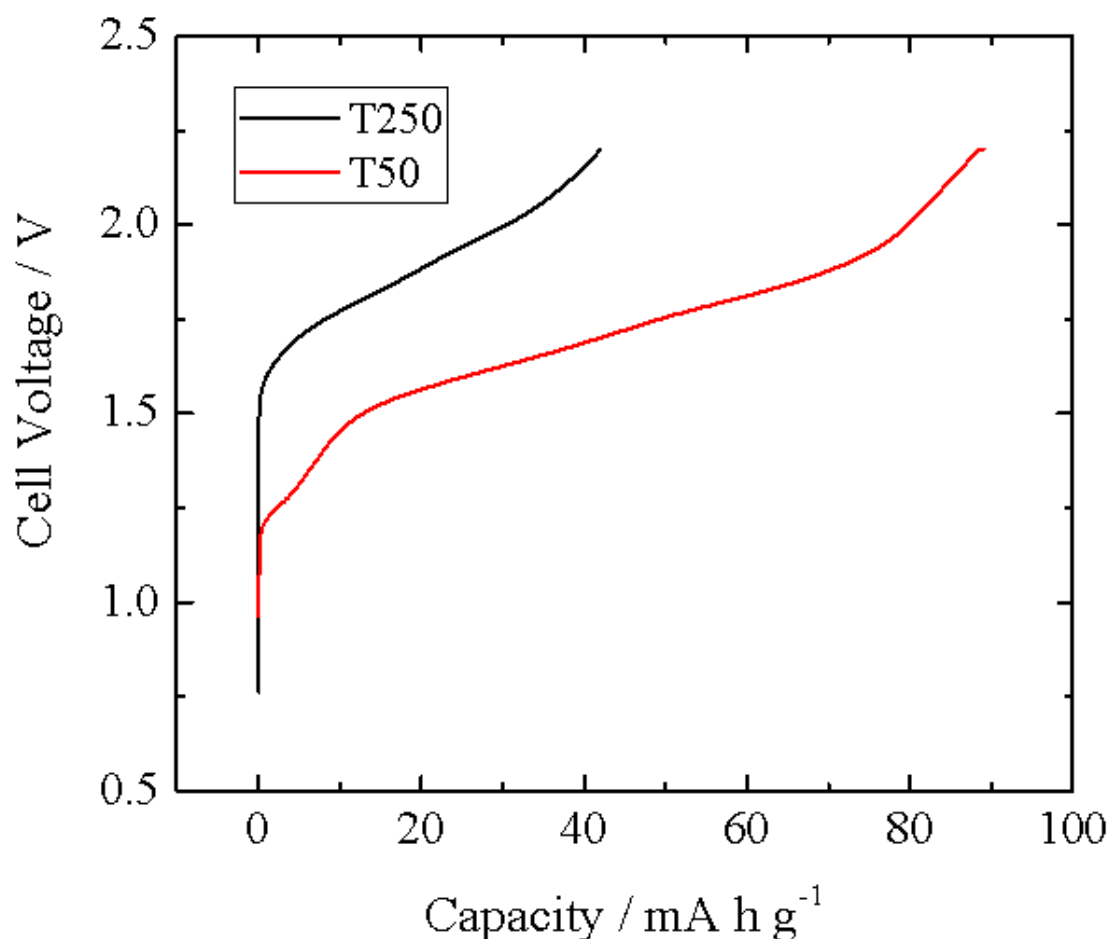


Fig. 4-2. Charging curves of T50 (red line) and T250 (black line). The cut-off voltage was set at 2.2 V for both cases.

### 4-3-2. Mn L<sub>3</sub> 端 XAS スペクトル

Fig. 4-3 に T50, T250 の Mn L<sub>3</sub> 端 *operando* XAS 測定結果を示す. なお, Mn<sup>2+</sup>, Mn<sup>3+</sup>, 及び Mn<sup>4+</sup>の参照スペクトルとして, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 及び Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub> の XAS スペクトルを併載している. T50, T250 いずれについても, 充電前と充電後のスペクトルを比較すると 643 eV のピーク強度が増加している(Fig. 4-3(c)). 参照スペクトルとの比較から, 643 eV のピーク強度増加は Mn<sup>4+</sup>成分の増加に相当すると考えられる. したがって, 充電時に Mn が Li 脱離分の電荷を補償していると考えられる. ただし, T250 のスペクトル変化は明らかに T50 よりも小さく, 同じ電気容量で比較しても T250 の方が充電前に対するスペクトルの変化が小さかった. このことは, 部分蛍光収量法におけるプローブ深さが 250 nm よりも浅く, 少なくとも T250 では正極全体の情報が得られていないことを示唆しており, また充電反応は正極において一様に進行するのではなく, X 線が入射する方向からみてより深い方向から, すなわち LICGC 側から進行することを示していると考えられる.

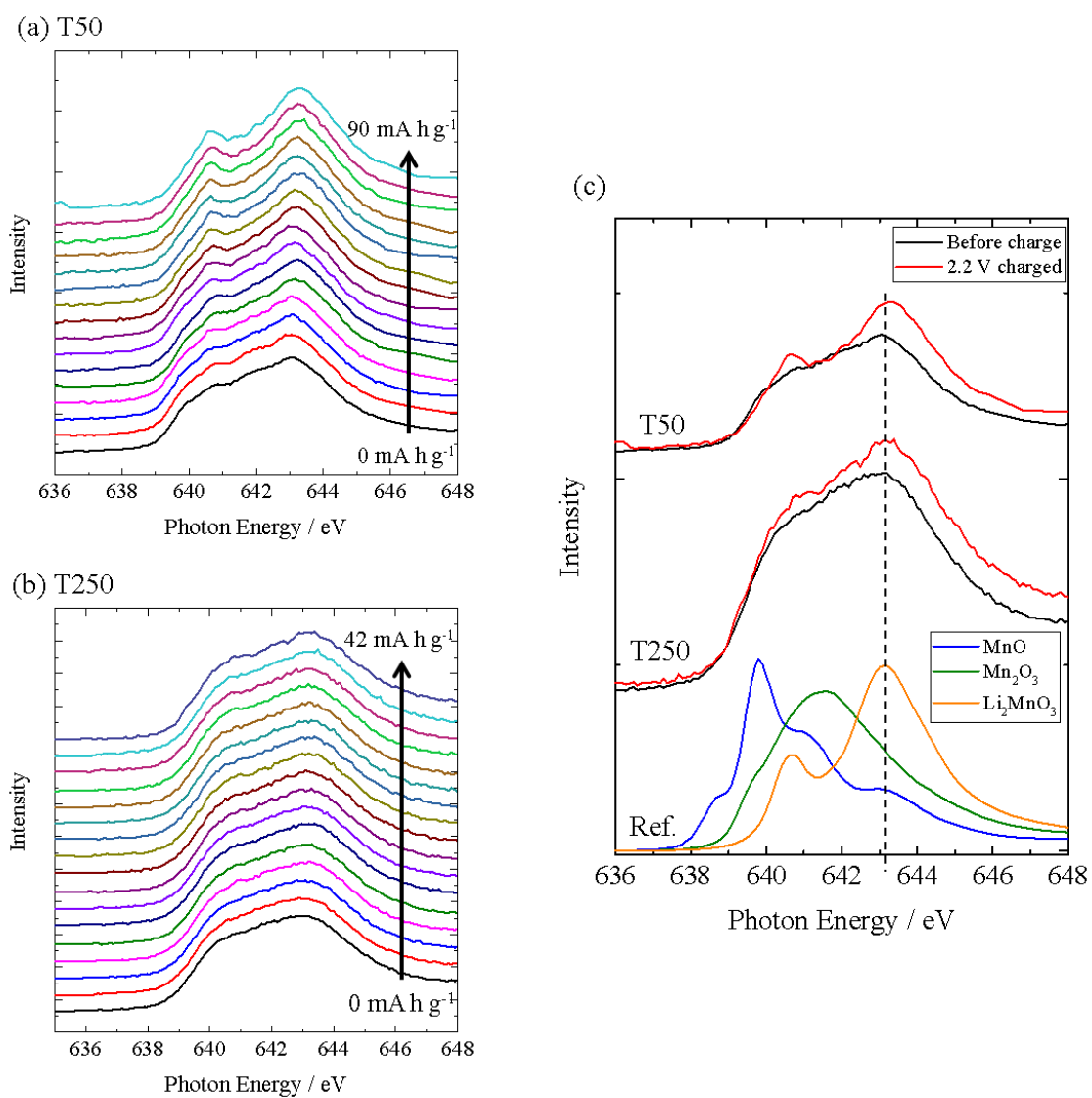


Fig. 4-3. Evolution of Mn L<sub>3</sub>-edge XAS spectra with charge for the samples T50 (a) and T250 (b). Mn L<sub>3</sub>-edge XAS spectra before charge (black line) and after charge (red line) (c), together with those spectra of reference compounds, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Li<sub>2</sub>MnO<sub>3</sub>.

### 4-3-3. O K 端 XAS スペクトル

Fig. 4-4 に T50, T250 の O K 端 *operando* XAS 測定結果を示す. O K 吸収端の XAS は LICGC 由来の信号も含むと考えられるため, LICGC のスペクトルも併載している. まず T50 と T250 いずれの試料においても充電によって pre-edge ピーク強度が増加しており, 3 章にて述べた通りこのことは O も電荷補償に寄与していることを示している. また T50 と T250 の試料の充電前のスペクトルを比較すると, 529 eV のピークと 531 eV のピークの強度比が大きく異なっている. 531 eV のピークは LICGC のプリエッジピークとエネルギー値が一致しており, また既報[13]の  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  のスペクトルは T250 のスペクトルと類似していることから, これらのスペクトルの違いは O K 端における蛍光収量法のプローブ深さが 50 nm よりも深く, T50 のスペクトルは LICGC 由来の信号を含んでいることを示している. 一方で, 前述したように Mn L<sub>3</sub> 吸収端では蛍光収量法のプローブ深さが 250 nm よりも浅いことを示唆する結果が得られており, それよりもさらにプローブ深さが浅いと考えられる O K 吸収端においては, T250 のスペクトルは厚さ 250 nm の正極よりさらに深くに位置する LICGC 由来の信号を, ほとんど含んでいないと推察される.

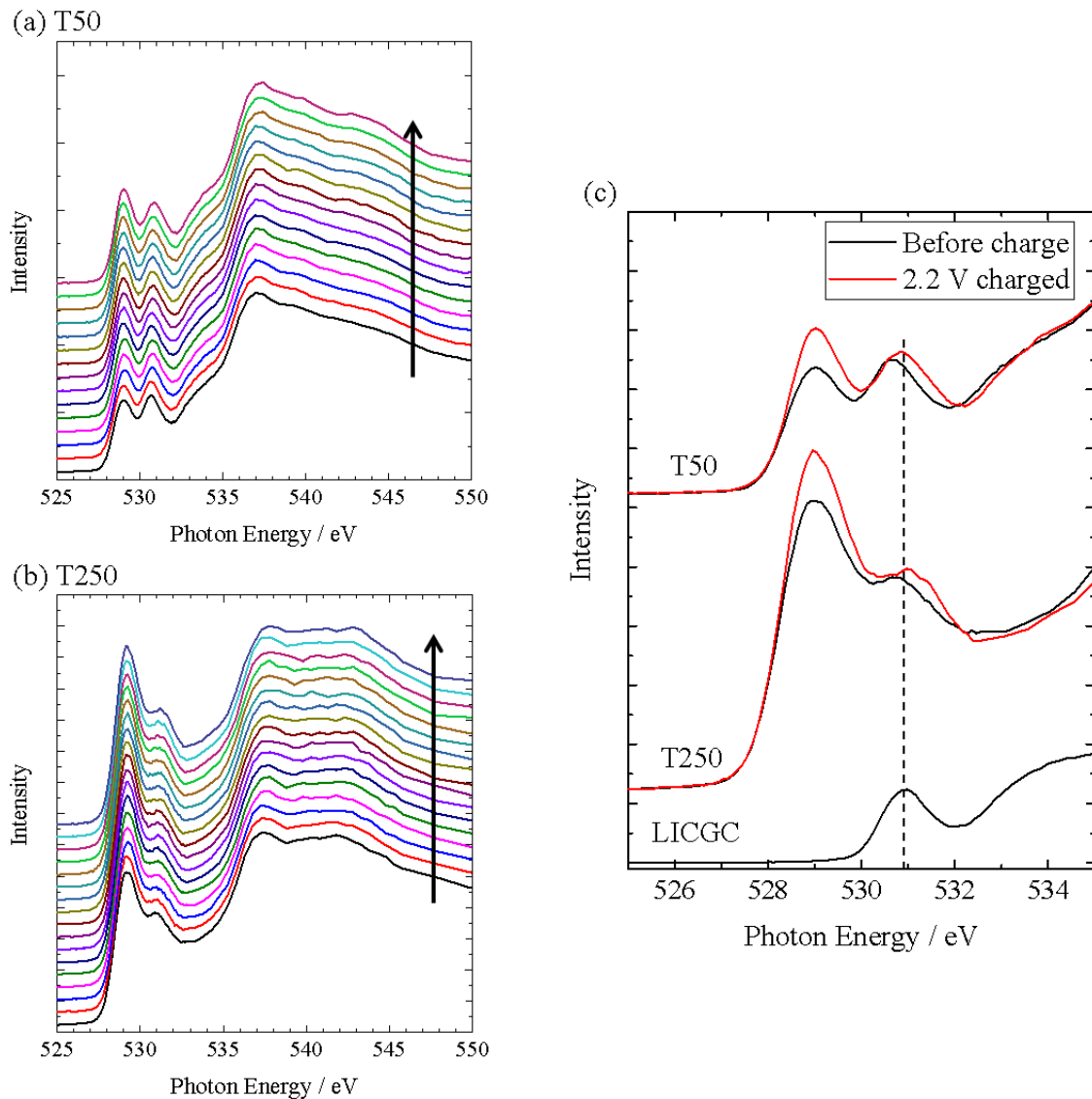


Fig. 4-4. Evolution of O K-edge XAS spectra with charge for T50 (a) and T250 (b). O K-edge XAS spectra before charge (black line) and after charge (red line) (c), together with that spectrum of LICGC.

#### 4-3-4. Ti L<sub>3</sub> 端 XAS スペクトル

Fig. 4-5 に T50, T250 の Ti L<sub>3</sub> 端 *operando* XAS 測定結果を示す. Ti L<sub>3</sub> 端の測定は全固体電池試料を裏返して行っており, LICGC に Li が挿入された際の状態変化を調べることを目的としている. 既報[5]によれば, Li 挿入によって LICGC の集電体側では Ti<sup>4+</sup> → Ti<sup>3+</sup> の変化が起こり, 自己形成電極が形成される. 充電前と充電後の Ti L<sub>3</sub> 端 XAS スペクトルを比較すると, T50 ではほとんど変化が見られなかったが, 一方で T250 では充電による低エネルギー側へのシフト, すなわち

Tiが還元されていく過程が観測された。

以上の結果から、正極では充電過程において Mn, O ともに電荷補償に寄与すること、負極では充電過程において自己形成電極が形成され、集電薄膜側から Ti の還元が進行することが *operando* 計測によって示された。

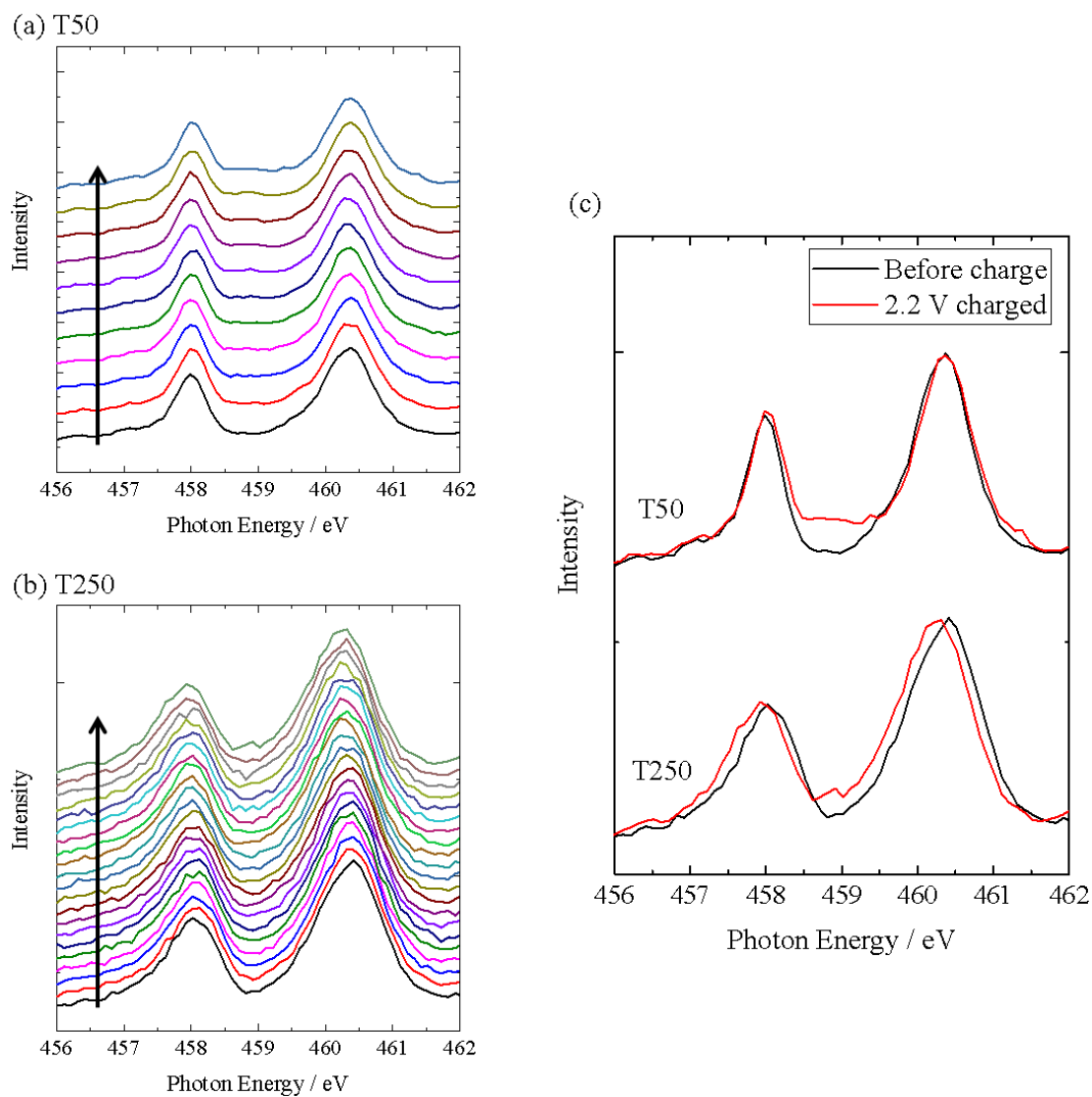


Fig. 4-5. Evolution of Ti L<sub>3</sub>-edge XAS spectra with charge for T50 (a) and T250 (b). Ti L<sub>3</sub>-edge spectra before charge (black lines) and after charge (red lines) (c).

#### 4-4. XAS 解析結果及び考察

O K 端 XAS 及び Mn L<sub>3</sub> 端 XAS の測定結果から、充電前後で Mn と O いずれも電荷補償に寄与していることが明らかになった。ここではさらに、差スペクトル解析によって XAS スペクトルの変化を抽出し、Mn 及び O の電子状態が充電過程においてどのように変化したかを詳細に調べる。なお、3 章にて取り上げた線形結合フィットによる Mn 価数の定量については、自己吸収効果の影響があるために標準スペクトルとして実試料と同じ厚さの薄膜試料のスペクトルを取得しなければならず、本章では差スペクトル解析のみにとどめている。

Fig. 4-6 に T50, T250 の Mn L<sub>3</sub> 端 XAS の差スペクトルを示す。いずれのスペクトルも充電前のスペクトルを差し引いたものであり、充電前からの変化を示している。4-3-2 にて示したように、充電に伴って 643 eV のピーク強度が増加しており、このピーク強度の変化を Mn の価数変化の指標として、充電容量に対してプロットした。

Fig. 4-7 に T50, T250 の O K 端 XAS の差スペクトルを示す。Fig. 4-6 と同様、いずれもスペクトルも充電前のスペクトルを差し引いている。前章で述べたように、529 eV 及び 531 eV に見られる pre-edge ピークは O の 1s 軌道から Mn の 3d と O の 2p の混成軌道への遷移に相当し、そのピーク強度は O の 2p ホール数に比例するため、O の電荷補償への寄与と直接関連付けることができる。また pre-edge ピークのピーク位置は Mn の酸化数と関連付けることができる。すなわち、Mn の酸化数の増加によって Mn 原子核の有効電荷が強まり、Mn3d 軌道のエネルギーが低くなることで pre-edge ピークのピーク位置は低エネルギー側へシフトする傾向がある[14]。529 eV の pre-edge ピークに着目すると、充電によってピーク強度が増加し、またピーク位置が低エネルギー側へシフトする傾向が見られた。このピーク強度の変化を O の価数変化の指標とし、充電容量に対してプロットした。Fig. 4-8 に Mn L<sub>3</sub> 端及び O K 端 XAS におけるピーク強度の変化を充電容量に対してプロットした図を示す。Mn L<sub>3</sub> 端、O K 端 XAS のピーク強度は充電容量に比例して変化しており、3 章にて取り上げたりチウム過剰系と異なり Mn の 3d と O の 2p の混成軌道が充電過程全体にわたって電荷補償に寄与していることがわかる。

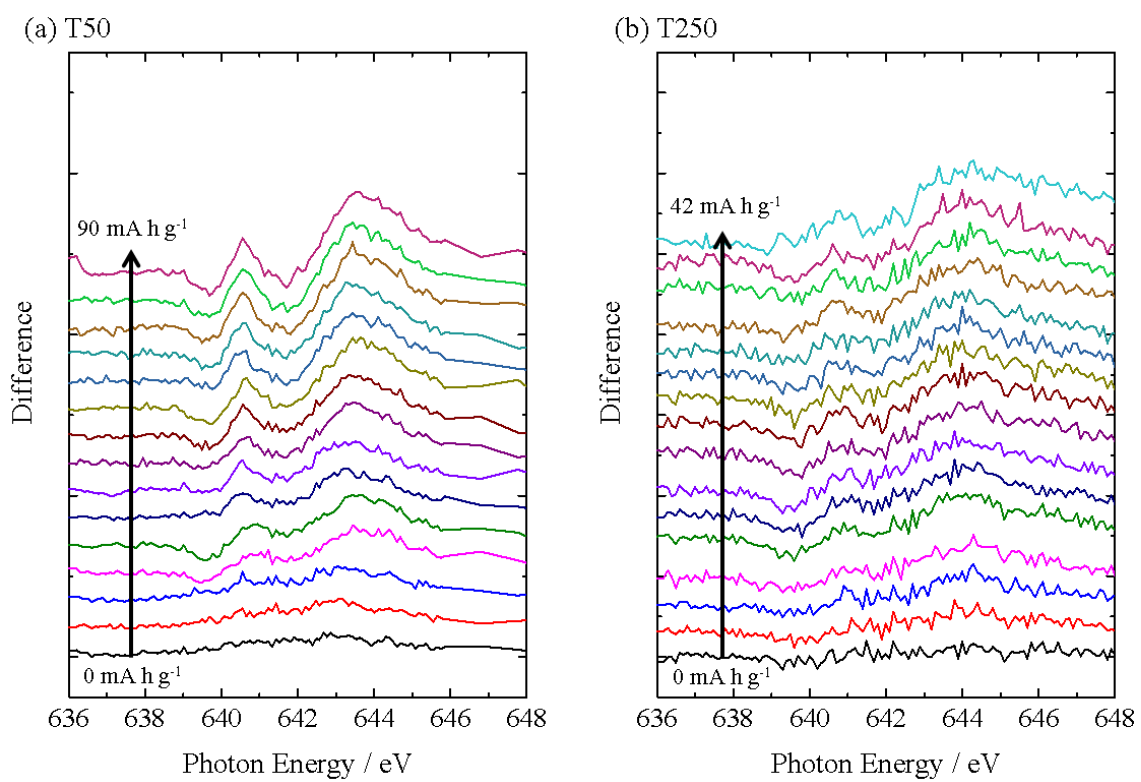


Fig. 4-6. Background-subtracted Mn L<sub>3</sub>-edge XAS spectra for T50 (a) and T250 (b). The spectra before charge are regarded as the background.



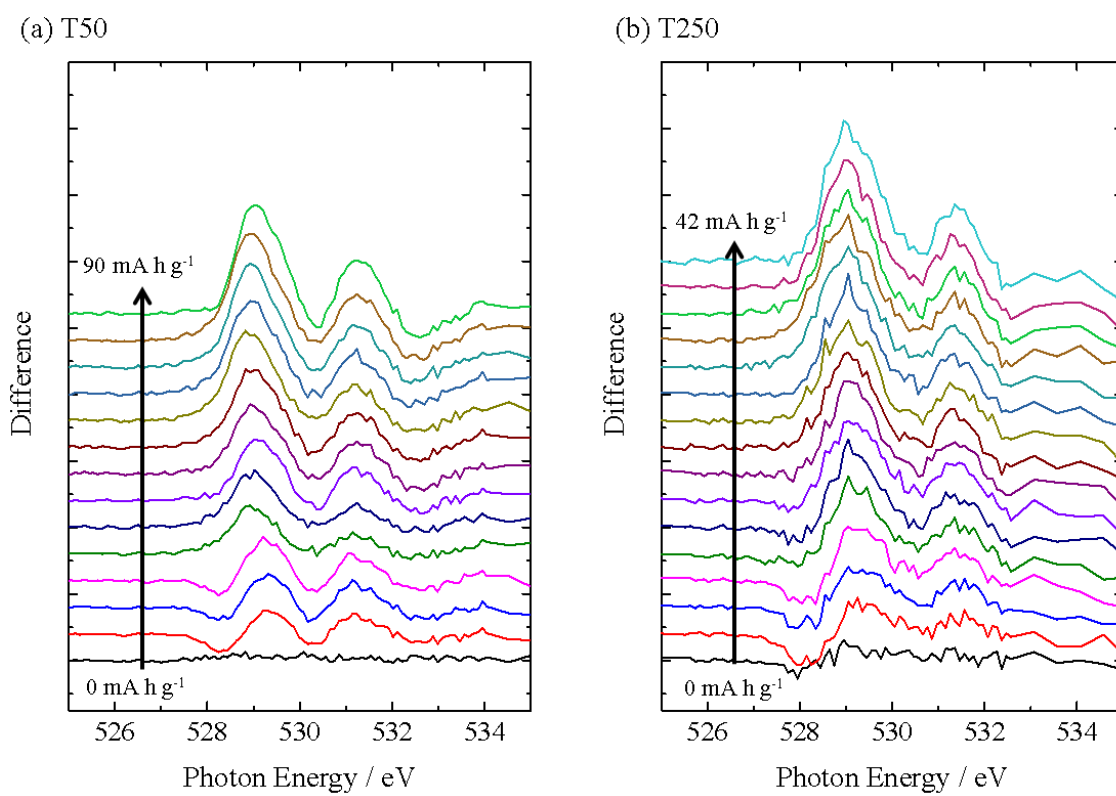


Fig. 4-7. Background-subtracted O K-edge XAS spectra for T50 (a) and T250 (b). The spectra before charge are regarded as the background.

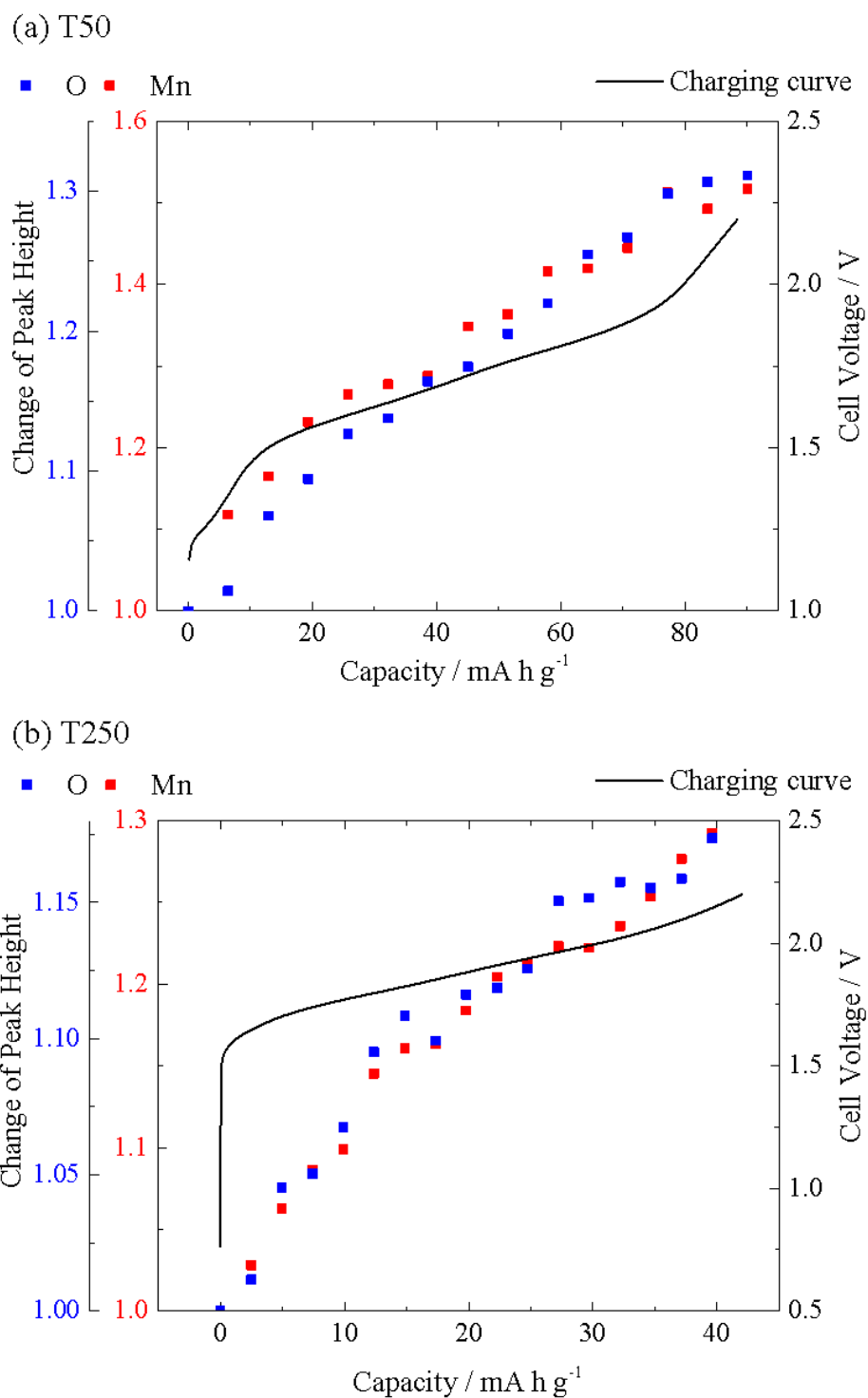


Fig. 4-8. Intensity plots of the O K-pre-edge peak at 529 eV (red marks) and Mn<sup>4+</sup> peak at 643 eV (blue marks) as a function of charge for T50 (a) and T250 (b). Corresponding charging curves are also shown in the same figures.

## 参考文献

- [1] M. A. Lowe, J. Gao, H. D. Abruna, *RSC Adv.* **4** (2014) 18347.
- [2] M. Cuisinier, P. E. Cabelguen, S. Evers, G. He, M. Kolbeck, A. Garsuch, T. Bolin, M. Balasubramanian, L. F. Nazar, *J. Phys. Chem. Lett.* **4** (2013) 3227.
- [3] K. Nakanishi, D. Kato, H. Arai, H. Tanida, T. Mori, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, T. Ohta, Z. Ogumi, *Rev. Sci. Instrum.* **85** (2014) 084103.
- [4] 中西康次, 谷田肇, 小松秀行, 高橋伊久磨, 為則雄祐, 鶴田一樹, 家路豊成, 吉村真史, 山中恵介, 菊崎将太, 折笠有基, 小島一男, 山本健太郎, 内本喜晴, 小久見善八, 太田俊明, *X線分析の進歩* **48** (2017) 403.
- [5] Y. Amiki, F. Sagane, K. Yamamoto, T. Hirayama, M. Sudoh, M. Motoyama, Y. Iriyama, *J. Power Sources* **241** (2013) 583.
- [6] K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Asaka, T. Hirayama, H. Fujita, K. Nonaka, K. Miyahara, Y. Sugita, Z. Ogumi, *Electrochem. Commun.* **20** (2012) 113.
- [7] K. Yamamoto, R. Yoshida, T. Sato, H. Matsumoto, H. Kurobe, T. Hamanaka, T. Kato, Y. Iriyama, T. Hirayama, *J. Power Sources* **266** (2014) 414.
- [8] A. Shimoyamada, K. Yamamoto, R. Yoshida, T. Kato, Y. Iriyama, T. Hirayama, *Microscopy* (2015) 1.
- [9] K. Yamamoto, Y. Iriyama, T. Hirayama, *Microscopy* (2016) 1.
- [10] <http://www.ohara-inc.co.jp/jp/product/electronics/licgc.html>.
- [11] Y. H. Rho, K. Kanamura, T. Umegaki, *J. Electrochem. Soc.* **150** (2003) A107.
- [12] Y. Xia, M. Yoshio, *J. Power Sources* **66** (1997) 129.
- [13] W. S. Yoon, K. Y. Chung, K. H. Oh, K. B. Kim, *J. Power Sources* **119-121** (2003) 706.
- [14] M. G. Kim, H. J. Shin, S. H. Park, Y. K. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **152** (2005) A1320.

## 5章 まとめ

現在の立命館大学 SR センターBL-11 は、蓄電池における軽元素の電子状態分析を主な目的とし、2014年4月に新規に建設され、真空立ち上げや光学調整を経て2014年10月から本格的に外部利用をスタートした。本論文ではBL-11の新規設計・建設、及び新規に建設したBL-11を用いた蓄電池の電池反応解析について述べた。以下にその概要を示す。

2章では蓄電池電極における軽元素の電子状態分析を目的とした新規BL-11の設計指針、及び新規に建設されたビームラインの性能評価について述べた。BL-11では50~1000 eVの軟X線が利用可能で、エンドステーションには検出深度の異なる3つの検出法によるXAS測定が可能な多モード同時計測システムを設置した。また、グローブボックス中で解体した電極を大気非暴露で試料導入可能にし、表面敏感な軟X線XASにおいて解体後電極の測定、いわゆる *ex-situ* 測定に適したビームラインとした。ビームラインの性能評価としてエネルギー分解能評価、各吸収端における標準試料の測定を行った。エネルギー分解能は他施設と比べやや劣るものの、各標準試料は十分なS/N比でスペクトルを取得することができた。

3章では軟X線XASを用いたリチウム過剰正極材料  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  の詳細な電池反応解析について述べた。充放電後に解体した  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  正極について Mn  $L_{2,3}$  端、O K端 *ex-situ* XAS測定を行い、充放電過程における電荷補償機構の解明を試みた。本研究においてはXASスペクトルの定性的な解釈だけでなく、線形結合フィットや差スペクトル解析を用いた半定量的な評価も行った。その結果、充電初期及び放電末期ではMn及びOが、充電末期及び放電初期ではOのみが電荷補償に寄与することが明らかになった。さらに、差スペクトル解析によって、充電末期及び放電初期ではOが過酸化イオンとして電荷補償に寄与することが示唆された。

4章では軟X線を用いた全固体蓄電池セルの *operando* XAS解析について述べた。電池を解体せずにXAS測定を行う場合には、電池セルの集電体側から電極にX線を入射する必要があるが、本研究で用いた全固体電池セルでは集電体としてAl薄膜を用いて、集電薄膜越しに正極として用いた  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  にX線を入射し、内殻吸収によって発生した蛍光X線を検出することで、充放電を行いながらXASスペクトルを得た。3章と同様、得られたXASスペクトルから差スペクトル解析によってMn、及びOの価数変化を半定量的に評価した結果、Mn、Oいずれの価数も電気容量に比例しており、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の充電過程における電子状態の変化を *operando* で観測することに成功した。

軟X線XASを用いて得られたリチウム過剰系正極材料の充放電過程における電荷補償機構に関する知見は、正極内部のOの電子状態を明らかにした点にお

いて新規であるといえる。しかしながら、これらの知見はあくまで *ex-situ* 測定によって得られた結果であり、これら結果は電池反応の動的過程における化学状態の推移ではなく、電池反応から緩和過程を経た化学状態を観測したものである。その点で、3章で得られた結果について、さらに4章で述べたような *operando* 測定によって、動的過程における化学状態を明らかにしていくことが一つの課題であるといえる。

## 副論文

- [1] 山中恵介, 大石昌嗣, 中西康次, 渡辺巖, 太田俊明, X線分析の進歩 **47** (2016) 321.
- [2] M. Oishi, K. Yamanaka, I. Watanabe, K. Shimoda, T. Matsunaga, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, Z. Ogumi, T. Ohta, J. Mater. Chem. A **4** (2016) 9293.
- [3] 山中恵介, 吉村真史, 中西康次, 渡辺巖, 太田俊明, X線分析の進歩 **48** (2017) 273.
- [4] K. Yamanaka, K. Nakanishi, I. Watanabe, T. Ohta, Electrochemistry (2018) (in press).

## 参考論文

- [1] M. L. Thomas, K. Yamanaka, T. Ohta, H. R. Byon, *Chem. Commun.* **51** (2015) 3988.
- [2] N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Yamanaka, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, K. Sato, S. Komaba, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **112** (2015) 765.
- [3] C. Yang, R. A. Wang, M. Hong, K. Yamanaka, T. Ohta, H. R. Byon, *Nano Letters* **16** (2016) 2969.
- [4] Y. Tsuchiya, K. Takanashi, T. Nishinobo, A. Hokura, M. Yonemura, T. Matsukawa, T. Ishigaki, K. Yamanaka, T. Ohta, N. Yabuuchi, *Chem. Mater.* **28** (2016) 7006.
- [5] T. Matsuhara, Y. Tsuchiya, K. Yamanaka, K. Mitsuhara, T. Ohta, N. Yabuuchi, *Electrochemistry* **84** (2016) 797.
- [6] R. A. Wong, A. Dutta, C. Yang, K. Yamanaka, T. Ohta, S.-H. Yoone, A. Nakao, K. Waki, H. R. Byon, *Chem. Mater.* **28** (2016) 8006.
- [7] N. Yabuuchi, M. Takeuchi, M. Nakayama, H. Shiiba, M. Ogawa, K. Yamanaka, T. Ohta, D. Endo, T. Ozaki, T. Inamasu, S. Komaba, *Nat. Commun.* **7** (2016) 13814.
- [8] K. Shimoda, M. Oishi, T. Matsunaga, M. Murakami, K. Yamanaka, H. Arai, Y. Ukyo, Y. Uchimoto, T. Ohta, E. Matsubara, Z. Ogumi, *J. Mater. Chem. A* **5** (2017) 6695.
- [9] K. Sato, M. Nakayama, A. Glushenkov, T. Mukai, Y. Hashimoto, K. Yamanaka, M. Yoshimura, T. Ohta, N. Yabuuchi, *Chem. Mater.* **29** (2017) 5043.
- [10] A. Yano, M. Shikano, H. Kanzaki, K. Yamanaka, H. Kageyama, T. Ohta, *J. Electrochem. Soc.* **164** (2017) A3848.
- [11] A. Dutta, R. A. Wong, W. Park, K. Yamanaka, T. Ohta, Y. Jung, H. R. Byon, *Nat. Commun.* **9** (2018) 680.
- [12] R. A. Wong, C. Yang, A. Dutta, M. O, M. Hong, M. L. Thomas, K. Yamanaka, T. Ohta, K. Waki, H. R. Byon, *ACS Energy Lett.* **3** (2018) 592.

## 謝辞

本学位申請にあたり、主査をお引き受け下さり、また論文作成において多大なご指導、ご助言を賜りました立命館大学生命科学部教授 小島一男先生に深く感謝の意を表明致します。また、副査をお引き受け下さり、貴重なご助言を賜りました立命館大学生命科学部教授 小堤和彦先生、立命館大学生命科学部教授 稲田康宏先生、ならびに立命館大学総合科学技術研究機構客員教授、SRセンター長 太田俊明先生に深く感謝の意を表明致します。

太田俊明先生には、筆者がまだ放射光実験について全く未経験であったにもかかわらず立命館大学SRセンターに迎え入れて頂き、また放射光、ビームライン光学、X線吸収分光法及びその計測技術等に関して一からご指導頂きました。また、SRセンターBL-11の新規建設及び立ち上げにつきましては、京都大学産官学連携本部 渡辺巖先生にビームライン光学の基礎的なことから実際の光学系立ち上げ・調整に至るまで厚くご指導を賜りました。

全固体蓄電池の軟X線*operando* XAS測定につきまして、立命館大学総合科学技術研究機構准教授 中西康次先生に全固体電池の設計・製作についてご指導頂きました。中西先生には、筆者が立命館大学理工学部物理科学科の学部生であったころから機械工作や実験についてご指導頂き、またSRセンター研究員に着任してからも軟X線計測技術について厚くご指導頂きました。

リチウム過剰系正極材料の軟X線XAS解析は、京都大学産官学連携本部(現徳島大学准教授) 大石昌嗣先生と共同で行いました。大石先生には何度もSRセンターに足を運んで頂き、XAS測定・解析及び測定・解析結果のディスカッションをして頂きました。本研究におけるXAS解析結果及びその解釈は大石先生とのディスカッションによって生まれたものであります。

東京電機大学准教授 藪内直明先生、KAIST(Korea Advanced Institute of Science and Technology)助教授 Byon Hye Ryung 先生にはSRセンター新規BL-11を数多く利用頂き、非常にレベルの高い成果を数多く発表して頂きました。また、XAS測定・解析の部分で筆者も非常に多くの研究に携わらせて頂きました。

筆者がSRセンターに研究員に着任した際に、当時BL-2の担当であった与儀千尋博士(現 株式会社日産アーク)に測定のノウハウや放射光ユーザーの対応など、BL担当者としての職務についてご指導頂きました。

立命館大学理工学部准教授 滝沢優先生には、まだ吸収分光が未経験であった筆者にX線吸収分光法の基礎をご教授頂きました。

筆者はこれまで6年間にわたり継続的にSRセンターの放射光を使用することができ、またとない経験をさせて頂きました。これも日々、光源の運転・保守に務めておられるSRセンター技術担当課長 山本安一博士ならびにSRセンター制御室の皆様のおかげであります。また、BL担当者の職務を務めるにあたり、SR



センター事務室の皆様には、著者の至らなさから多くのご迷惑をお掛け致しましたが、多大なるご支援を賜りました。

以上の皆様方のご指導、ご支援、ご助言がなければこの学位申請までには至らなかったと思います。ここに改めて感謝の意を表したいと思います。

2018年7月  
山中 恵介