

博士論文要旨

論文題名：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

ヤマナカ ケイスケ
山中 恵介

本論文では、蓄電池評価に特化した高強度・高分解能な高性能軟 X 線吸収分光(X-ray Absorption Spectroscopy: XAS)ビームラインの開発と、このビームライン利用を含む軟 X 線 XAS 法を用いて得られた蓄電池の化学状態に関する新しい知見について報告する。

大容量・長寿命など高性能の蓄電池開発には充放電過程における電池材料の化学状態変化を調べることが重要である。軟 X 線 XAS 法は、電池構成元素である酸素などの軽元素の振る舞いを調べるために有効であるが、実験的な困難さから硬 X 線 XAS 法よりも利用が限られている。そこで、本学 SR センター軟 X 線 XAS ビームライン(BL-11)について、蓄電池評価に適するように開発を行った。具体的には、BL-11 の測定室において、プローブ深さの異なる 3 種類の検出手法、全電子収量法、部分電子収量法、および部分蛍光収量法が同時に利用可能となるよう開発した。さらに、電池の電極試料をグローブボックス中で解体し、大気に曝すことなく BL-11 の測定室まで搬送できるシステムを開発した。

近年、電池の正極材料として、従来の層状酸化物正極材料よりも大容量を発現するリチウム過剰系層状酸化物正極が見出された。その大容量は従来の正極におけるような遷移金属による電荷補償だけでは説明できず、酸素による電荷補償も示唆されているが、実験的には未だ明らかになっていない。そこで代表的なりチウム過剰系正極である Li_2MnO_3 正極について、今回開発した BL-11 を用いて、マンガン (Mn) の L 吸収端と酸素 (O) の K 吸収端 XAS 測定を解体した電池に対して行い (*ex-situ* 測定)、充放電過程における電荷補償機構を調べた。その結果、充放電過程において Mn が電荷補償に寄与せず、O が電荷補償に寄与する過程が見出された。また、詳細な差分解析によって、初回充電過程で過酸化物イオンが生成し、それが 2 回目以降の電荷補償に寄与することが示唆された。

従来ほとんどの軟 X 線 XAS 測定は、*ex-situ* により行われてきたが、最近では電池を動作させながら行う *operando* 測定が強く望まれている。そこで、Li イオン電導性ガラスセラミックシートを電解質として用いた *operando* 軟 X 線 XAS 測定用の全固体電池を開発した。その LiMn_2O_4 正極について、充電を行いながら Mn と O の XAS 測定を行い、動的過程における XAS スペクトルを初めて得た。その結果、充電過程において Mn 原子価の変化と O の電荷補償に非常に良い相関があることを明らかにした。ここで開発された手法は新しい系にも適用でき、軟 X 線 *operando* XAS 測定への道を拓いた。

Abstract of Doctoral Dissertation

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

ヤマナカ ケイスケ

YAMANAKA Keisuke

The thesis describes both the development of a high-performance soft X-ray absorption spectroscopy (XAS) beamline specified for the secondary battery characterization and several new results of secondary batteries obtained by this soft XAS method.

For developing high-performance secondary batteries, characterization of battery electrode materials is indispensable and soft XAS is one of the important methods for this purpose. However, soft XAS has been applied much less than hard XAS due to experimental difficulties. Thus, a soft XAS beamline (BL-11) at the SR Center, Ritsumeikan University has been developed to specify secondary batteries. In this thesis, three kinds of detection modes have been installed to work simultaneously with different probing depths: total electron yield (TEY), partial electron yield (PEY), and partial fluorescence yield (PFY). In addition, a sample transfer system has been developed to transfer samples disassembled from a battery cell in a glove box to a new XAS chamber of BL-11 without exposing it to air.

Recently, lithium-excess layered metal oxide cathodes have been found to exhibit much higher capacity than the conventional metal oxide cathodes. To explain the high capacity, not only transition metals but also oxygen atoms should take part in the charge compensation during charge/discharge processes, but there has been no explicit experimental evidence. Thus, we measured, under an *ex-situ* condition, Mn L- and O K-edge XAS spectra of disassembled cathodes of Li_2MnO_3 , a typical Li-excess cathode material, in the charge/discharge process. It is revealed that during this process, there exists a process, in which not Mn, but only oxygen atoms contribute to the charge compensation. Further detailed analysis revealed that peroxide ions are generated in the first charge process and contributive to the charge compensation in subsequent processes.

So far, almost all of the soft XAS experiments have been done under *ex-situ* conditions. Due to a strong demand for an *operando* soft XAS, we developed an all-solid-state battery system using a Li-conducting glass ceramic electrolyte for *operando* soft XAS experiments. Choosing LiMn_2O_4 as a positive electrode material, we first observed Mn L- and O K-edge XAS spectra of the dynamic states of LiMn_2O_4 during charging, and it is revealed that the valence change of Mn was closely related to the charge compensation of O in charging process. This newly developed battery system opens a route for further *operando* soft XAS experiments.