

研究成果報告書

研 究 題 目	分散型 XAFS 測定装置を用いる電極反応のオペラ ンド価数追跡		実 施 年 度
			2018 年度
代 表 研 究 者	所 属	広島大学・大学院工学研究科・応用化学専攻	
	氏 名	早川 慎二郎	印

1. 研究の目的・背景

リチウム 2 次電池の高性能化は低炭素社会にむけた重要な課題であり、軽量で大容量かつ安全な正極・負極材料の開発が精力的に進められている。放射光は高輝度でエネルギー可変な X 線源であることから、リチウム 2 次電池の正極、負極材料の評価に広く用いられている。特に X 線吸収微細構造(XAFS)測定は目的元素について、化学状態や局所構造に関する情報を与えることが知られており、電池の充放電を行いながらのオペランド測定は X 線の透過能の高さを利用したユニークな分析手法となっている。申請者は放射光を用いる材料評価、特に空間分解能を持った蛍光 X 線分析、X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定の開発と応用に取り組んでおり、SPring-8 の共用ビームライン建設 (BL39XU、BL37XU) および測定装置の開発に取り組んできた。一方で放射光の利用実験ではその頻度の少なさが問題となるため、通常 X 線源を用いる XAFS 測定の必要性も増している。

本研究では、申請者が開発した分散型 XAFS 測定装置(図 1)について、ビーム強度とエネルギー分解能の最適化を進め、リチウム 2 次電池に限らず、幅広い電極反応への応用に取り組む。

具体的には、積分反射強度の高い Ge 分光結晶の利用を進め、目的とする回折 X 線(分光された X 線)に Ge からの蛍光 X 線の混入を防ぐために、エネルギー分解能に優れ、高い計数率での利用が可能なシリコンドリフト検出器 (SDD)を用いる。目的元素の吸収端エネルギーでの透過率変化から価数変化を追跡するモードと、2次元検出器の利用も含めたスペクトル全体の同時測定モードについてビーム強度とエネルギー分解能の最適化を行う。

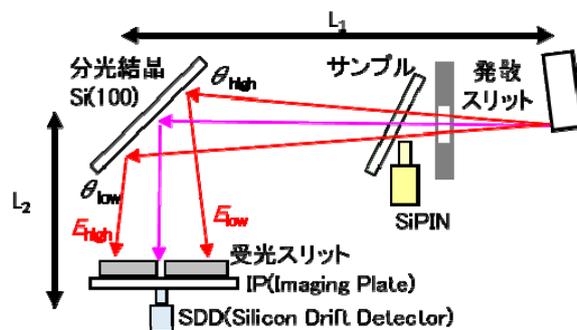


図 1 分散型 XAFS 測定装置概要

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

当初は分散された XAFS スペクトルの検出に、SDD を用いたシングルチャンネルの検出システムを想定していた。一方、X 線に対する 2 次元検出器の進歩は目覚しく、従来は数千万円を要した 2 次元半導体検出器について価格の低減と小型化が同時に進行した。従って、2 次元半導体検出器の製造元から機器を借用し、現状の性能評価と今後の展望について協議を行った結果、当初の計画を変更し、本予算と広島大学の校費を合わせて Rigaku 社の 2 次元半導体検出器を購入し、その利用を進めた。

1) 2 次元半導体検出器のエネルギー分解能評価

2 次元半導体検出器は主に X 線回折向けに開発されたため、借用した検出器でのエネルギー分解能は 8keV X 線に対して 25%(2keV)程度であった。これは Ge の分光結晶からの蛍光 X 線を除いて XAFS 測定を行うには不十分であったが、Rigaku 社からエネルギー分解能の改善した製品が入手可能になったことから、検出器を購入し、6keV から 17keV までの X 線域で基本性能の評価を行った。図 1 には HyPiX-400 と分散型光学系を組み合わせることで得られた XAFS スペクトル例を示す。放射光に対してわずかにエネルギー分解能の点で劣るが、10-20 分程度の積算でスペクトルの全領域が測定可能となり、電極反応のオペランド測定が大きく進展した。

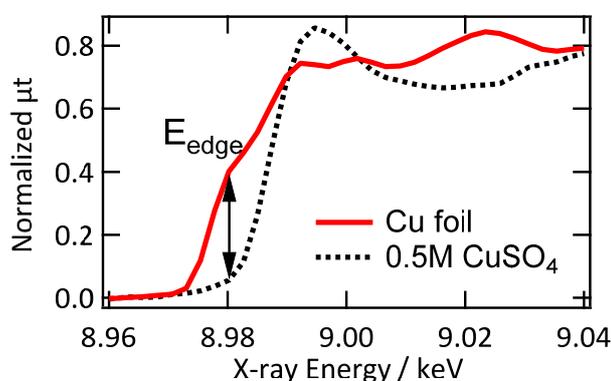


図 1 標準試料について得られた XAFS スペクトル

図 1 には HyPiX-400 と分散型光学系を組み合わせることで得られた XAFS スペクトル例を示す。放射光に対してわずかにエネルギー分解能の点で劣るが、10-20 分程度の積算でスペクトルの全領域が測定可能となり、電極反応のオペランド測定が大きく進展した。

2) Cu めっき反応のその場観察への応用

Kapton 膜や窒化シリコン窓に金を蒸着したものを作用電極とする X 線測定用の電気化学セルを開発し、銅メッキ反応のその場観察を行った。電解液として pH 1.3 に調製した 0.5M CuSO₄ を使用し、Cu のめっき(-0.1 V(vsAg/AgCl)), 脱離(+0.6 V(vsAg/AgCl))のサイクルを実施しながら XAFS(15 min/spectrum), XRF(1 min/spectrum)の同時測定を行った。本装置により、めっき膜の成長過程がその場で観察できるようになったことに加えて、Au の蛍光 X 線強度の変化や XAFS スペクトルの変化から Au 膜への Cu の拡散による合金化も観測され、その場観察の利点を確認することができた。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

当初計画では分散された XAFS スペクトルの検出器にシリコンドリフト検出器（SDD）を用いる予定であったが、前述の通り、X線に対する2次元検出器について価格の低減と性能の向上が同時に進行したため、当初の計画を変更し、本予算と広島大学の校費とあわせて Rigaku 社の2次元半導体検出器を購入し、その利用を進めた。

また電極反応をその場 X線分析するための電気化学セルの開発を進め、フローセルのための送液ポンプおよび、強直で X線に対する透過能力の高い窒化シリコン窓（厚さ $1\mu\text{m}$ ）を購入し、金などを蒸着したものを作用電極として利用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

開発したシステムを用いて既にリチウム2次電池についても充放電にともなう正極中の Ni や Co について XAFS スペクトルの変化と、充放電による価数変化測定を実現している。また、山口大学・中山教授との共同研究で進めている界面活性剤で層間を修飾した二酸化マンガン薄膜中へのヨウ化物イオンの挿入脱離反応についてマンガン価数の変化とヨウ素の蛍光 X線分析を同時に行うことに成功している。現在、電極反応の制御用に LabView 上で開発した測定ソフトへ2次元半導体検出器（HyPix-400）の制御を組み込み中であり、ソフトの完成により広く一般への公開も視野に入る状況である。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

1. “分散型 XAFS 測定装置を用いためっき反応のオペランド XAFS,XRF 同時測定”

（広島大院工¹, (株)リガク²）○大村健人¹・田口 武慶²・駒口 健治¹・早川 慎二郎¹
第 54 回 X 線分析討論会

2. “通常 X 線源を用いる分散型 XAFS 測定装置によるリチウム二次電池の動的価数追跡”

（広島大工¹・広島大院工²・マツダ³）○森村亮介¹・大村健人²・三根生晋³・永野裕己³・甲斐裕之³・住田弘祐³・駒口健治²・早川慎二郎²

日本化学会中国四国支部大会 2018

3. “オルガノマンガン酸化物薄膜へのヨウ素挿入脱離時の X 線状態分析 “

（広島大院工¹,山口大院創成科学²）○金田敦徳¹, 駒口健治¹, 中山雅晴², 早川慎二郎¹

日本化学会中国四国支部大会 2018

1 - 3 の内容について現在投稿論文を準備中である。