

2013年3月14日
SPring-8利用推進協議会
第4回ガラス・セラミックス研究会

蓄電池材料分析のXAFSによるアプローチ

京都大学産官学連携本部
特任助教 中西 康次

X線吸収微細構造(XAFS)による蓄電池分析

蓄電池材料分析におけるXAFSの利用

[硬X線XAFS]

- ・充放電状態の正極活物質中遷移金属の酸化・還元の数値判定が多い。
- ・近年はアルミニウムラミネートパックを用いたin-situ測定が一般化
→利用数が増加傾向。

[軟X線XAFS]

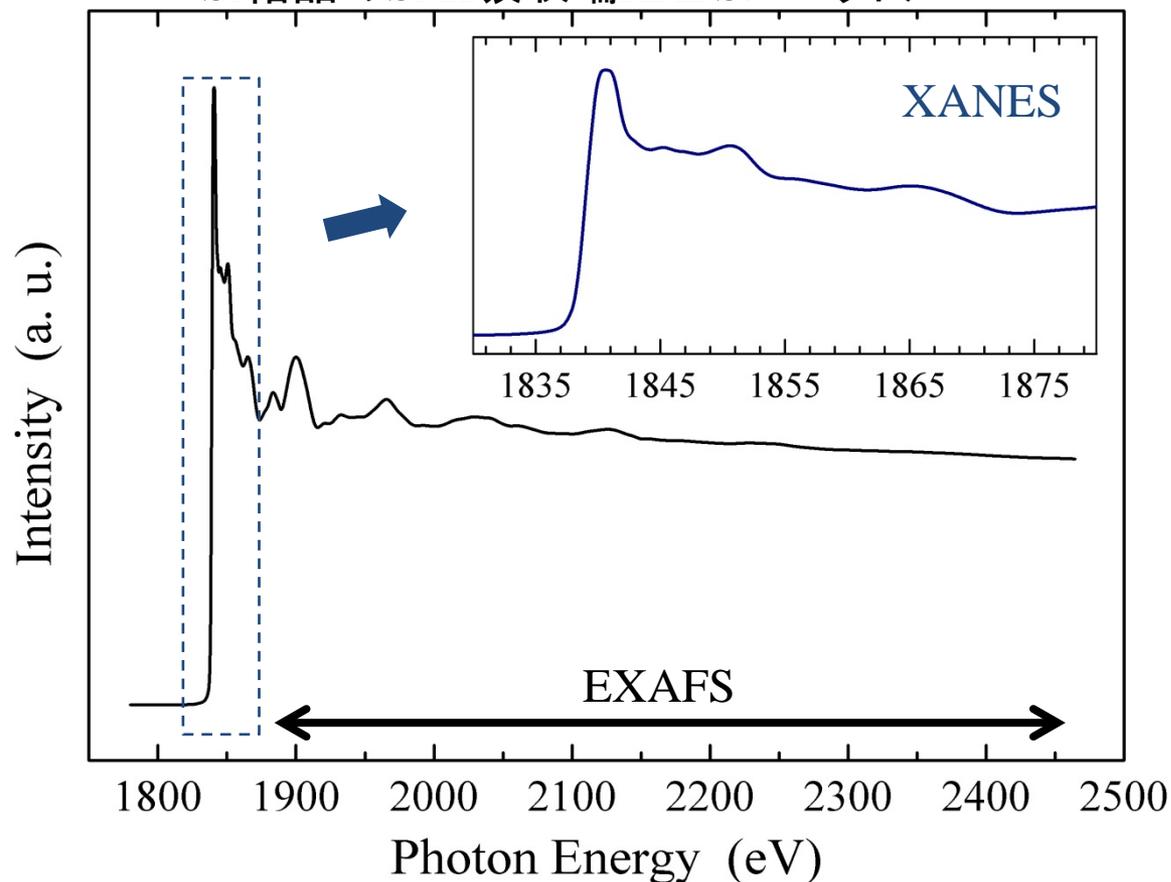
- ・正極(活物質、導電助剤、結着剤)、負極、セパレータ、SEI、電解質溶液、添加剤など軽元素は蓄電池のあらゆるパーツに含有しているにも関わらず、学会や論文等での報告は硬X線と比較して多くはない。
→軟X線XAFSビームラインの数が少ない、in-situ測定が困難など、蓄電池材料屋の視点からは分析のためのハードルが低くない。

➡ 軟X線XAFSの測定事例と方法論を中心に発表。

XAFSとは

- ・吸収原子のX線吸収量の波長(エネルギー)依存性から、価数や化学結合状態、吸収原子周りの局所構造などを観察する手法。
- ・励起光として広いエネルギー範囲のX線が必要で、広い波長領域、高強度なX線が利用可能な放射光施設での測定が主。
- ・測定元素によって、利用するX線領域が異なる。

Si結晶のSi K吸収端XAFSスペクトル



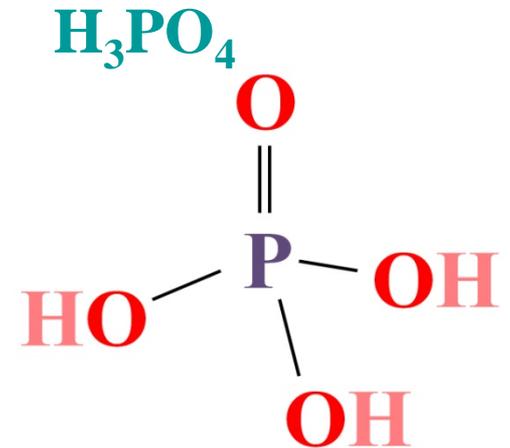
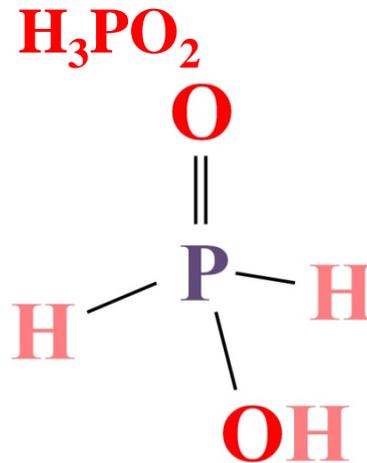
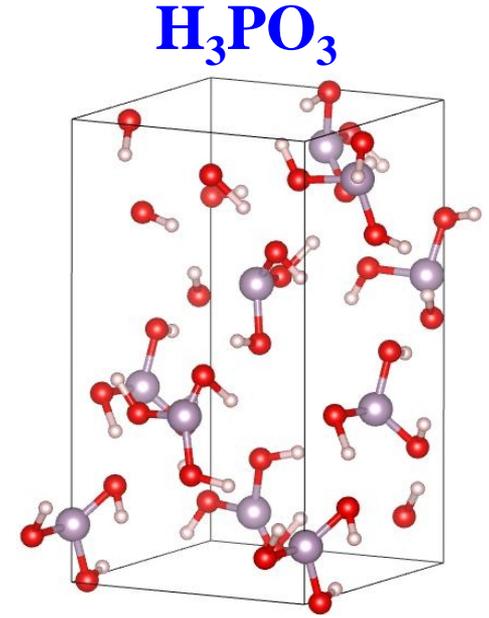
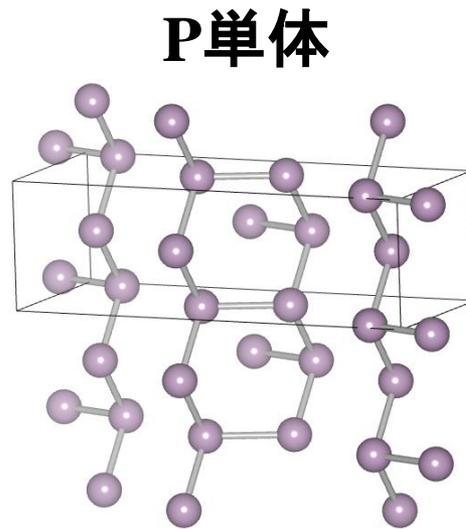
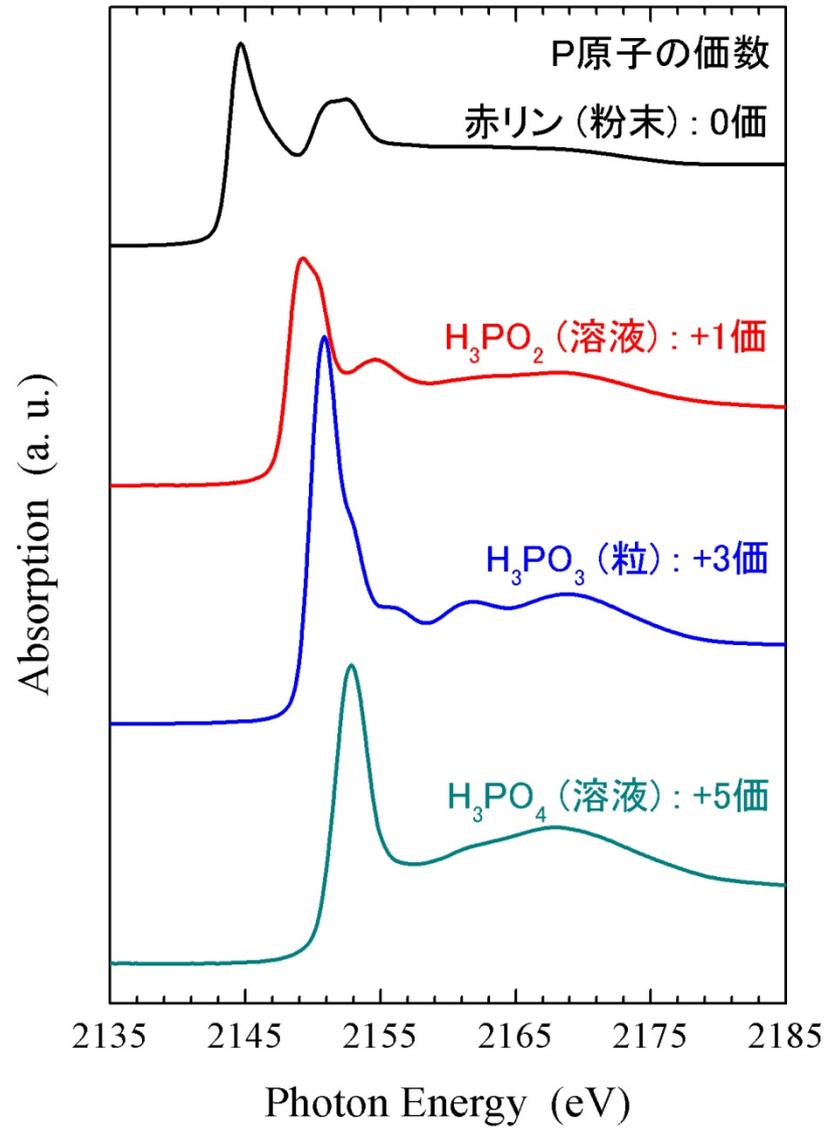
XANES

- ・X線吸収による内殻電子→空準位への遷移により形成。
- ・価数や結合状態などが吸収端エネルギーシフトやピーク位置に敏感に反映
⇒価数判定、化学状態の同定など

EXAFS

- ・X線吸収により放出された光電子が周りの原子によって散乱され、内殻電子→連続準位への遷移確率が変調され、EXAFS振動を形成。
- ・配位数や原子間距離などがEXAFS振動構造に反映
⇒配位数、原子間距離の同定など

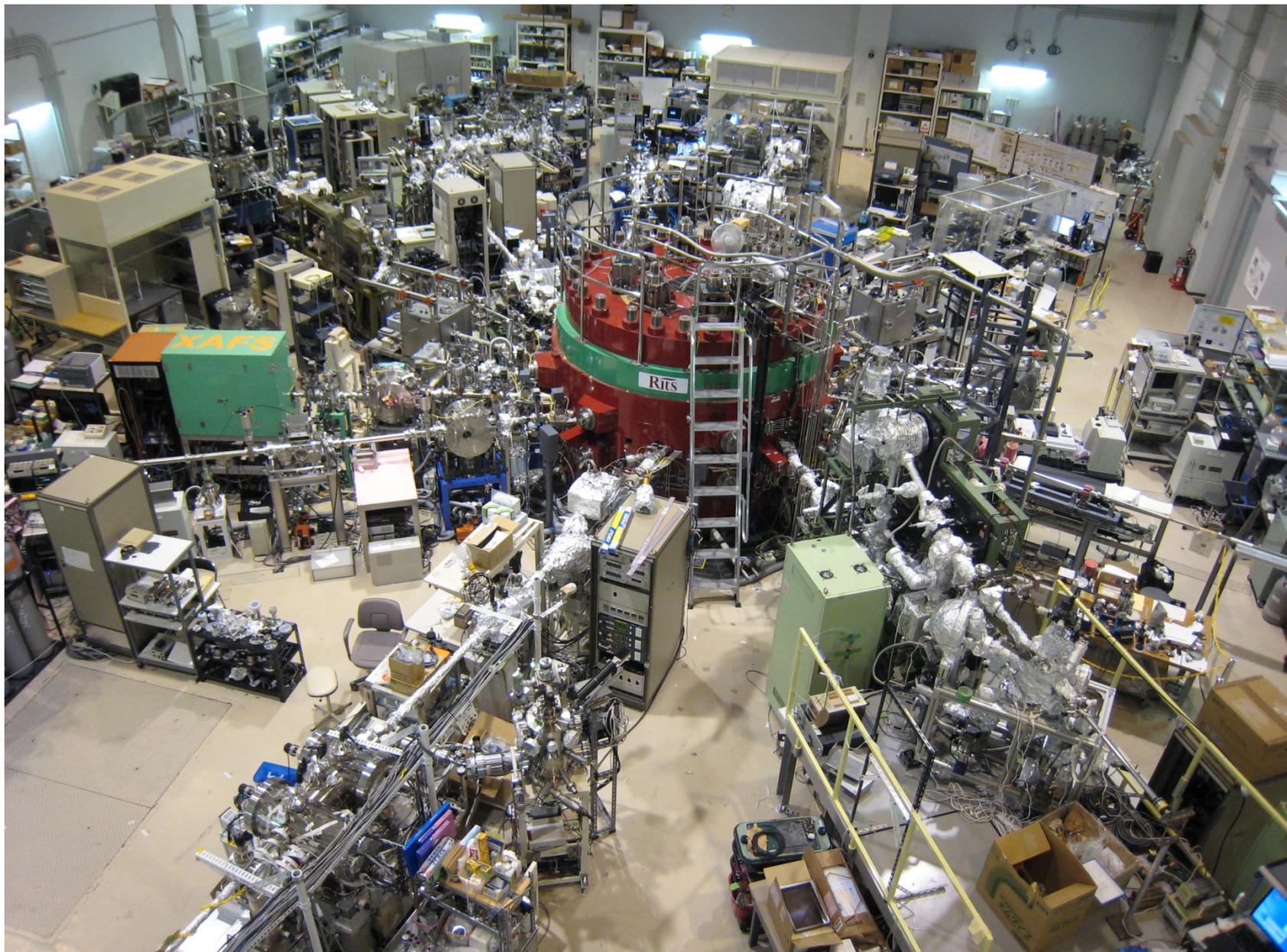
XANESスペクトルの特徴



➡ 未知の実材料試料の化学状態解析は既知試料との指紋照合的分析が一般的

立命館大学SRセンターと
BL-10軟X線XAFSビームライン

立命館大学SRセンター



立命館大学SRセンターの特徴

[立命館大学SRセンター]

- ・赤外～10 keV程度の硬X線が利用可能な小型光源。

- ・低輝度

- ・エミッタンス大

 - 試料上で利用可能なX線強度が小さい。

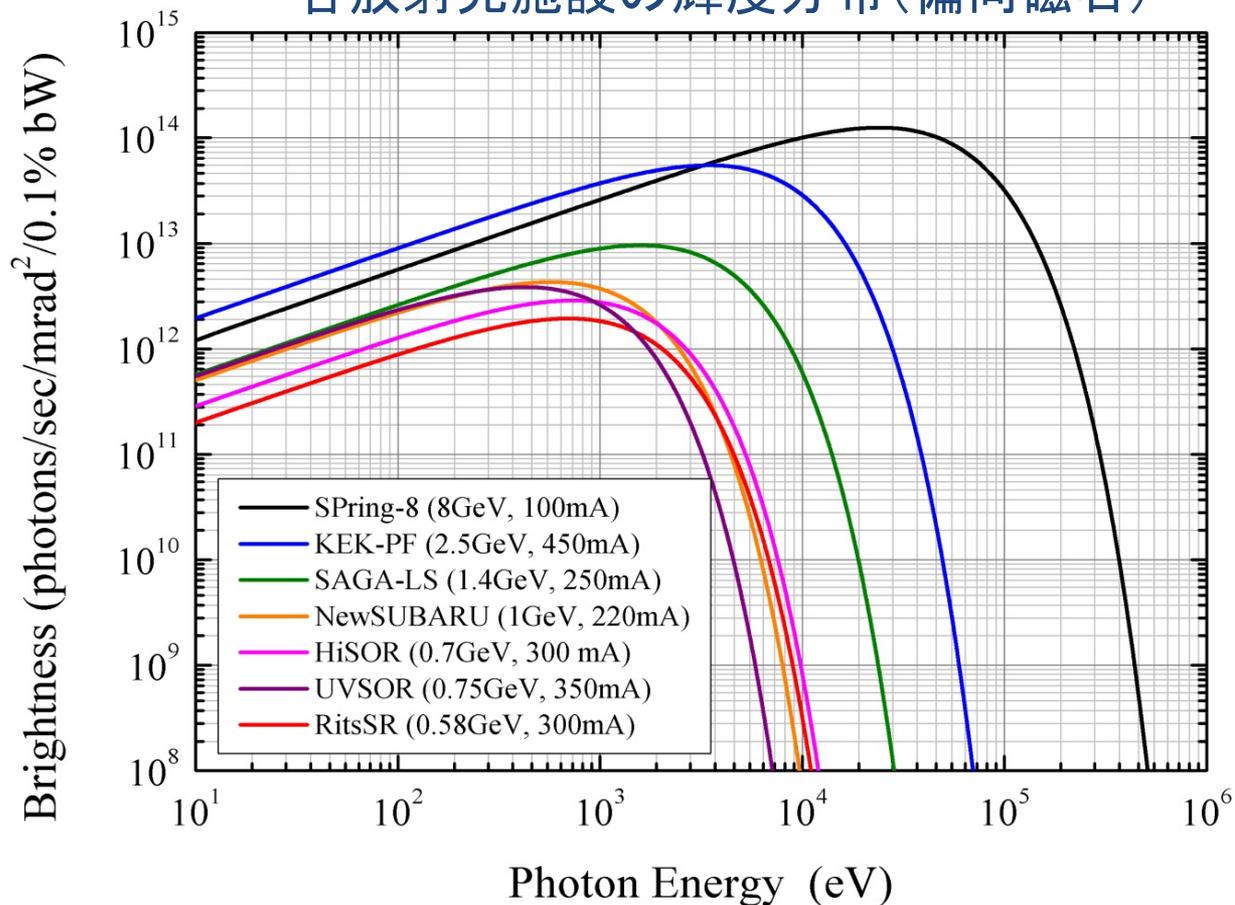
- ・9時間運転／日

- ・蓄積電流値のライフ:5時間

 - 1日2回入射

 - 時間的な制約大。

各放射光施設の輝度分布(偏向磁石)



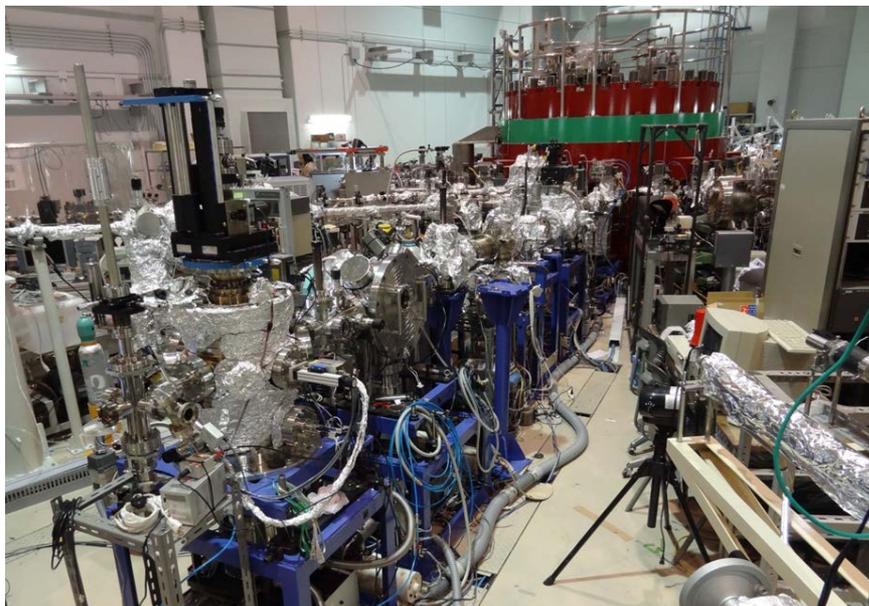
しかし、

- ・ユーザー数が少なく、比較的ビームタイムが取りやすい。

- ・企業の成果非公開ユースも容易(全利用の半数以上が企業ユース)。

- ・ビームライン専属の担当スタッフが測定をサポート。

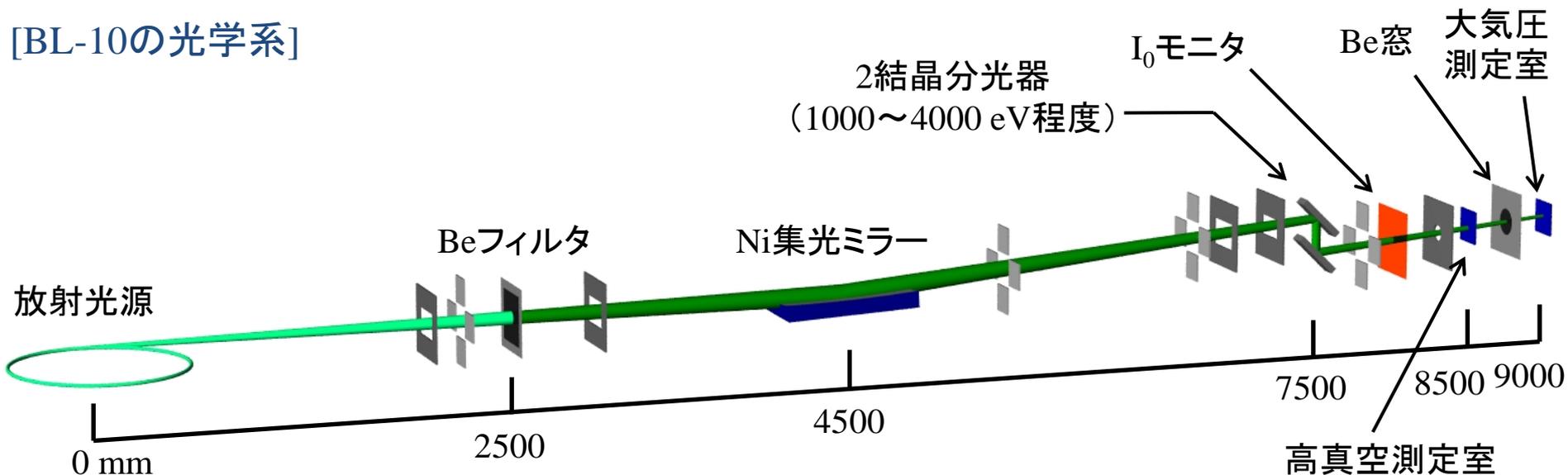
BL-10 軟X線XAFSビームライン



[BL-10の特徴]

- ・1000～4000 eV程度の軟X線が利用可能。
→K吸収端: Na～K、L吸収端: Zn～Sn
- ・高真空測定室では部分電子収量、全電子収量、蛍光収量、透過法が同時測定可能。
- ・Heガス置換大気圧測定室で蛍光収量(透過法)が可能(※1)。
- ・嫌気性試料輸送用にトランスファーベッセルが利用可能(※2)。

[BL-10の光学系]



(※1) Koji Nakanishi *et al.*, *AIP Conf. Proc.* **1234** (2010) 931-934.

(※2) 中西康次 他、*電気学会論文誌C* **130** (2011) 1762-1767.

軟X線XAFS(真空中)における各検出方法

蛍光収量(FY)

- ・バルク敏感。
- ・高感度。
- ・自己吸収効果や検出系の数え落としの考慮が必要。

試料

入射X線

部分電子収量(PEY)

- ・表面敏感。
- ・チャージアップの影響大。

全電子収量(TEY)

- ・表面(近傍)敏感。
- ・セットアップが容易。
- ・チャージアップの影響大。

透過法

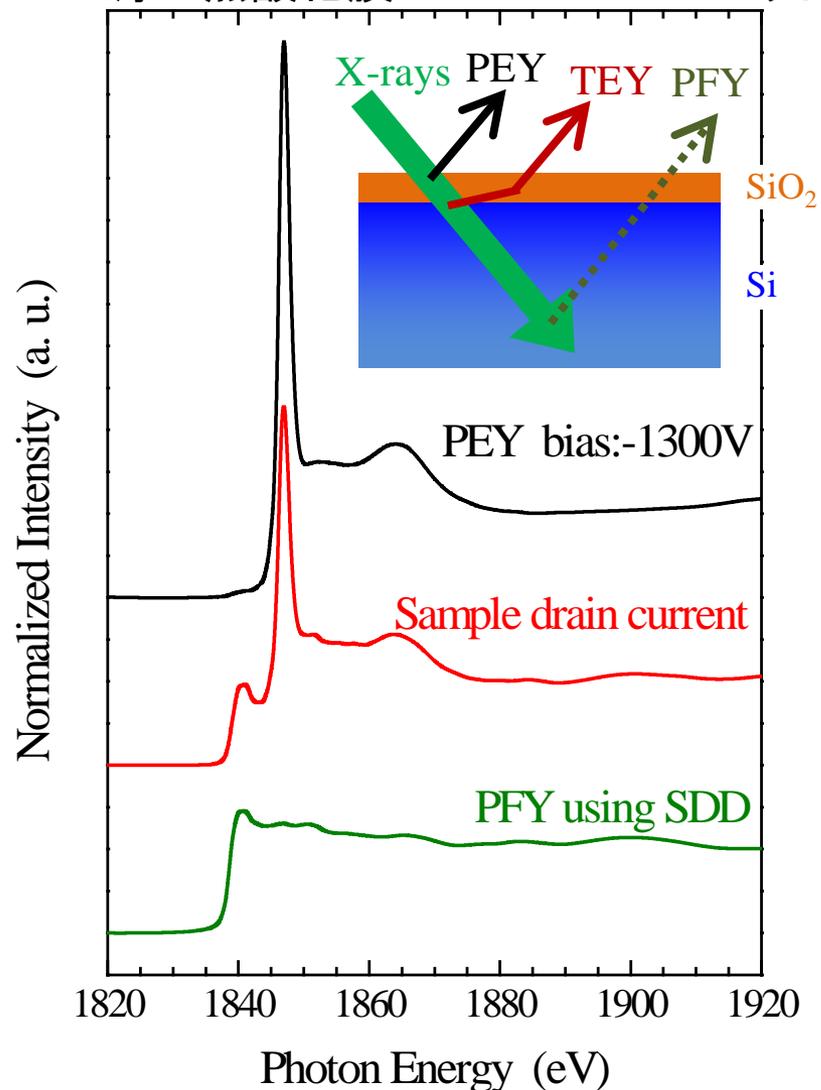
- ・バルク敏感。
- ・X線吸収の原理に忠実。
- ・軟X線領域では実施が困難。

- ・軟X線は物質に対する透過能が小さく、軟X線XAFSで透過法は適用困難で、試料は高真空中に設置して測定することが多い。
→ 各検出方法(検出モード)で検出深さの異なる情報が得られる。

BL-10 多モード同時検出

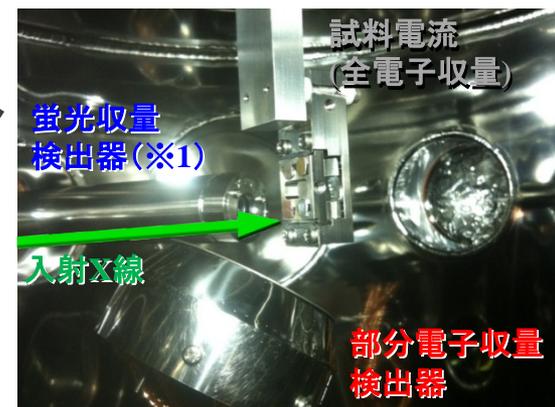
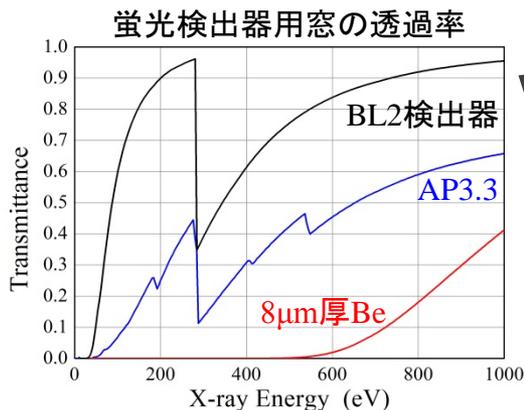


25.3 nm厚Si熱酸化膜のSi K-XAFSスペクトル



➡ 同一X線照射場所の異なる深さ方向の情報が同時に得られる手法を開発。

BL-2 多モード同時検出

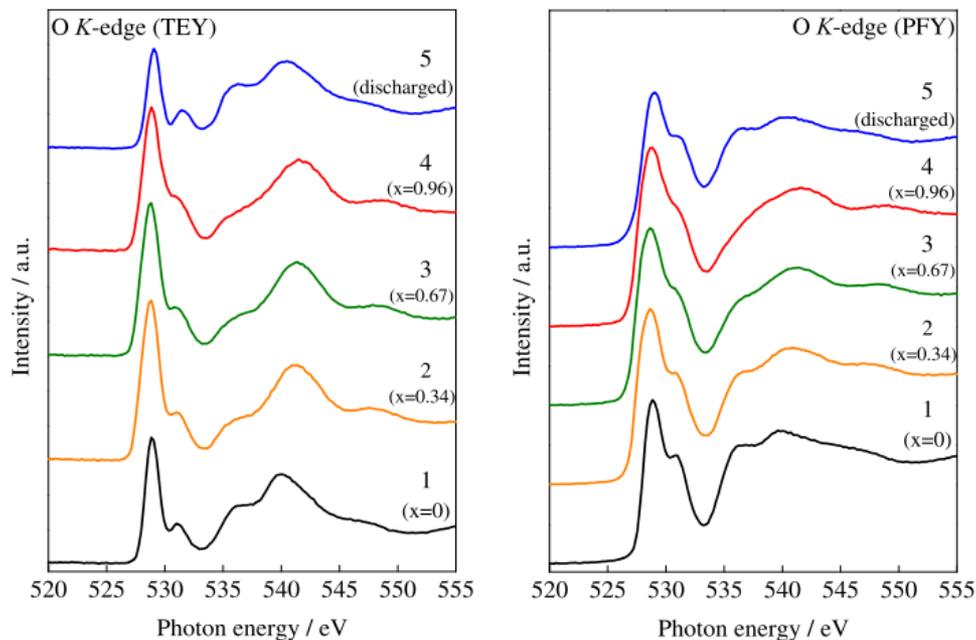


(※1) 与儀千尋(立命館SR) 他、X線分析の進歩 43 (2012) pp. 147-152.

[BL-2の特徴]

- ・50~1000 eV程度の超軟X線が利用可能。
→K吸収端: Li~F
L吸収端: Zn~Cu
- ・高真空測定室では部分電子収量、全電子収量、蛍光収量が同時測定可能。
- ・嫌気性試料輸送用にトランファーベッセルが利用可能。

Li_{1.16}Ni_{0.15}Co_{0.19}Mn_{0.50}O₂のO K吸収端XAFS



(※2) 大石昌嗣(京都大学) 他、J. Power Sources 222 (2013) pp. 45-51.

硫化物電極のXAFS測定

(独)産業技術総合研究所 竹内友成、蔭山博之、妹尾博
立命館大学SRセンター 中西康次、太田俊明

硫化物正極の化学状態分析: Ga_2S_3

[硫化物系蓄電池]

- ・活物質として硫化物を正極に用いた蓄電池。
- ・高エネルギー密度が見込めるが、サイクル特性、レート特製に難あり。

ガラス添加剤として用いられる Ga_2S_3 を使用。

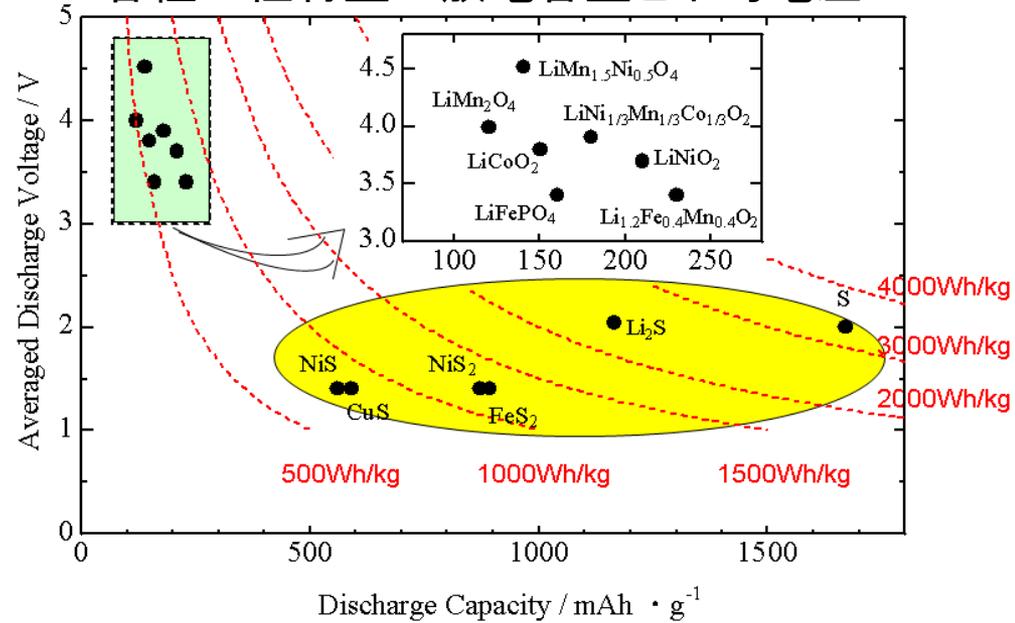
⇒ 正極活物質として機能。

しかし、サイクル特性が良くない。

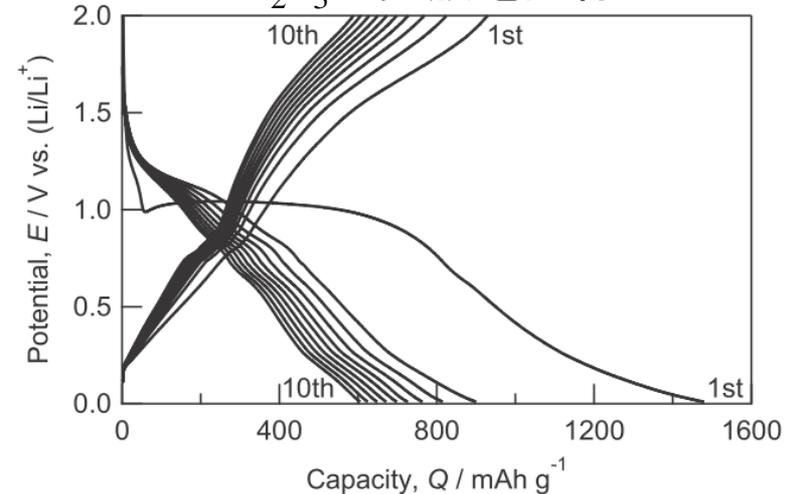


低サイクル特性の原因を明らかにするため、XAFS測定による化学状態分析を行った。

各種正極材量の放電容量と平均電圧

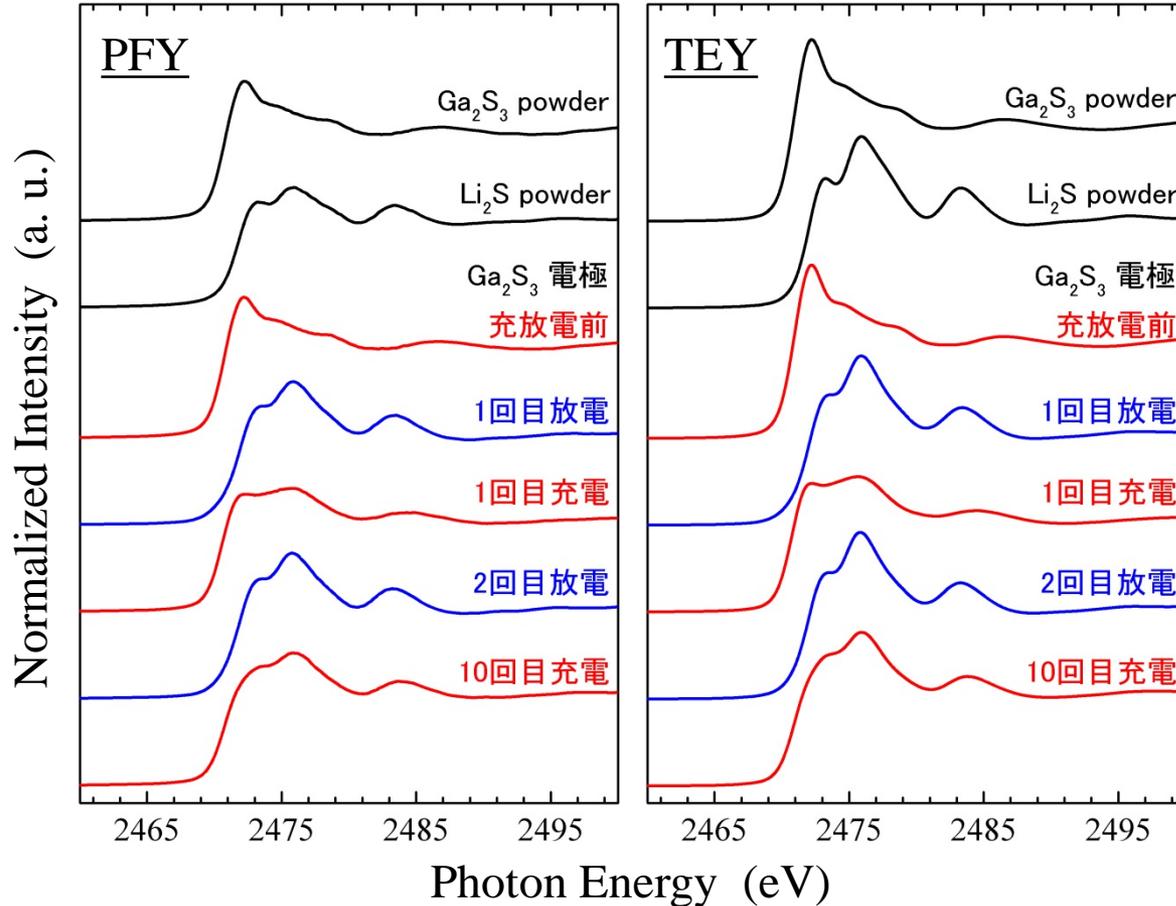


Ga_2S_3 の充放電曲線



硫化物正極の化学状態分析: Ga_2S_3

充放電された Ga_2S_3 正極のS K吸収端XANESスペクトル



- ① PFY:バルク、TEY:表面ともに化学状態の違いはそれほどない。
⇒ バルク、表面で同様に反応が生じている。
- ② Li脱離状態(充電)ではSの化学状態は Ga_2S_3 が支配的で、Li挿入状態(放電)ではSの化学状態は Li_2S が支配的
⇒ $\text{Ga}_2\text{S}_3 \leftrightarrow \text{Li}_2\text{S}$ のコンバージョン反応(S原子)。
- ③ 充放電を繰り返すと Li_2S 成分がだんだん支配的となり、10回目充放電以降はほとんど変化しなくなる。
⇒ 不可逆な Li_2S の存在を示唆

別途実施したXRD、Ga K吸収端XAFSの測定結果と合わせて、不可逆な Li_xGa_y 合金の生成、結晶性 Li_2S の生成が示唆され、これらがサイクル特性を悪化させる要因になることが想定される。

謝辞

本研究は下記の共同研究者らの協力を得て実施されました。

[(独)産業技術総合研究所]

竹内友成 博士、蔭山博之 博士、妹尾博 博士

[立命館大学SRセンター]

太田俊明 教授(SRセンター長)、渡辺巖 教授、与儀千尋 博士、小川雅裕氏

[立命館大学生命科学科]

片山真祥 助教、稲田康宏 教授

[株式会社日立製作所]

高松大郊 博士

[京都大学大学院人間・環境学研究科]

内本喜晴 教授、折笠有基 助教、森拓弥 氏

[京都大学産官学連携本部]

荒井創 特任教授、谷田肇 特任准教授、加藤大輔氏 小久見善八 特任教授
(RISINGプロジェクトリーダー)

本研究は経済産業省NEDO革新型蓄電池先端科学基礎研究事業(RISING事業)で行われました。