

# 客員所員を経験して

(独)産業技術総合研究所 朝倉 大輔

2013年度に原田慈久先生の研究室で、客員准教授としてお世話になりました。SPring-8の東京大学アウトステーション BL07LSU を利用した軟 X 線分光研究に従事させていただき、原田先生はじめ、物性研の先生方に深く感謝いたします。放射光実験の他にも、物性研での各種研究会や LASOR セミナー等での発表機会をいただき、関係各位に御礼申し上げます。本稿では、本共同研究の目的・経緯、2013年度に得られた成果についてご報告させていただきます。

まず、本共同研究の経緯について述べさせていただきます。2011年1月の放射光学会にて行われた「最先端放射光計測技術による新規電池材料の研究開発」という企画講演にて、共に講演者であった私と原田先生が、リチウムイオン電池に関わる軟 X 線分光を使ったその場 (*In situ*) 計測技術を何とか確立しようと意気投合したのがそもそもの始まりです。原田先生は、軟 X 線発光分光 (XES) の専門家であると同時に、軟 X 線分光と相性の悪い液体試料等の測定に果敢に取り組みられています。この点が、「充放電中のリチウムイオン電池電極の電子状態を“詳細かつ正確”に観測したい」という我々のニーズと見事に合致したということになります。

近年、全固体電池の研究も盛んに進められておりますが、一般的なりチウムイオン電池は正極、負極、電解液で構成されます。正極では  $\text{Li}^+$  の脱挿入に伴って、ホスト構造内で電荷補償が生じ、充電によって酸化反応が、放電によって還元反応が進行します。例えば、代表的な正極材料の一つである  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  においては、充放電が 4 V (vs.  $\text{Li/Li}^+$ ) で生じ、この電位が初期状態における  $\text{Mn}^{3+}$  サイトの  $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  の酸化還元電位に対応していると考えられます。我々のグループでは、このような正極の電子状態変化を調べることで、高電位化や高容量化等の高性能化につながる新しい正極材料の設計指針を得ることを最終目的としています。電気化学・二次電池の研究分野では、同様の目的で正極材料の電子状態解析が広く行われていますが、その手法としては遷移金属  $K$  吸収端 X 線吸収分光が主流です。無論、元素選択的な手法であり、吸収端近傍の XANES スペクトルのシフトから酸化還元の様子が分かります。さらに、硬 X 線を用いるので、大気圧環境で電池セルをセットアップすることが可能で、*In situ* 測定が容易であるという非常に大きなメリットがあります。ただし、充放電に最も重要な役割を担っているのは遷移金属の  $3d$  軌道であり、その詳細な情報を得るには、 $1s \rightarrow 4p$  遷移が優勢である  $K$  吸収端の吸収分光では限界があります。一方で、軟 X 線領域の遷移金属  $L_{2,3}$  吸収端 X 線吸収分光 (XAS) や XES を使えば、結晶場分裂やスピン状態、配位子との電荷移動の様子など、 $3d$  軌道をより詳細に調べることが出来ます。XES および蛍光収量 XAS は、いわゆる *photon-in/photon-out* の実験であるため、光電子分光や全電子収量 XAS よりも検出深度が深く、電流・電圧印加の実験にも適しています。さらに、XES では、本件のような複数の原子価が存在している系においても、励起エネルギーを変えることによって、特定の価数の情報を増大させて得ることが期待できます。しかし、XAS、XES いずれも高真空環境での実験となるため、電解液を伴った *In situ* 測定は困難でした。

本研究では、上述の“詳細かつ正確”な電子状態解析が可能な *In situ* 軟 X 線分光測定を実現させるべく、まず、近年開発された軟 X 線分光用の液体試料セルに着目しました。この液体試料セルでは、軟 X 線の透過率が比較的高い  $\text{Si}_3\text{N}_4$  や  $\text{SiC}$  薄膜によって、真空槽と液体槽とを隔てています。原田研究室では、現在物性研特任研究員である丹羽氏が大学院生時代から、液体試料セルを応用した様々な試料の *In situ*・オペランド XES に取り組まれています。ごく最近流行りだした“オペランド”というフレーズは、*In situ* かつ電流印加などの動作下 (デバイスの実環境下) ということを意味します。2011年度後半から、我々は原田研究室と共同でリチウムイオン電池正極材料用のセル開発、および *In situ*・オペランド XES 測定法の開発に取り組み、紆余曲折を経て、2013年度に至りました。

2011年当初は、 $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜にスラリー状の正極材料を直接塗布し、電解液、負極と組み合わせればすぐに実現可能であろうと考えていたのですが、実際に行ってみると、①充放電前の初期状態でも S/N 比が非常に悪く、限られたビームタイムの中ではとても測りきれない、②充電時にさらに XES のシグナルが弱まる、等の問題が生じました。電解液を変える、正極の塗布方法を変えるなど、様々な条件を試した後に、ビームが当たった部分の正極が  $\text{Si}_3\text{N}_4$  薄膜から剥離してしまう



ことを突き止めました。ビーム強度が強すぎるのが  
主要因と考えられたものの、高分解能 XES を行う上  
で、あえてビーム強度を落とすわけにもいかず、試料  
側を強固な構造にするしかないという結論にたどり  
着いたのが 2013 年春になります。結局、正極を  $\text{Si}_3\text{N}_4$   
薄膜上に直接製膜することとなり、詳細は割愛しま  
すが、産総研の共用施設なども活用して、真空蒸着、  
微細加工、アルカリを使ったエッチング処理等々、大  
変大がかりな試料作成となりました。原田研究室では、  
オフラインチェンバーを使った *In situ* セルの耐真空  
テスト等の予備実験も行わせていただきました。その  
結果、2013 年 12 月のビームタイムで、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の  
 $\text{Mn } L_3$  端オペランド XES に成功することができま

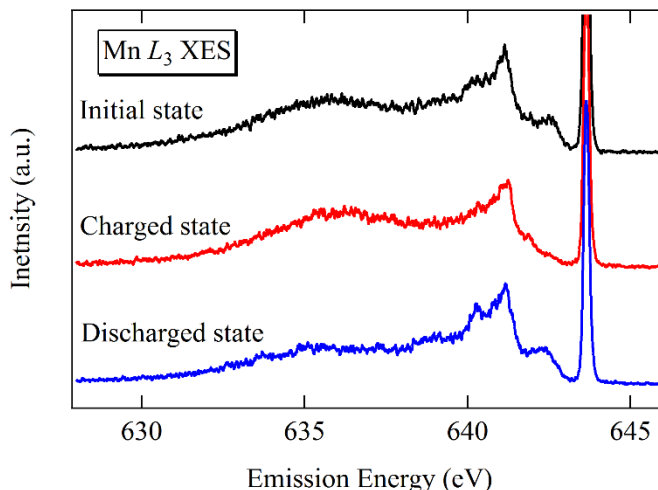


図 1:  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の  $\text{Mn } L_3$  オペランド XES

なり、XES 測定後においても良好な充放電特性が維持されていることも確認できました。 $\text{Mn } L_3$  XES スペクトルは、充放電によって、 $\text{Mn}^{3+} \leftrightarrow \text{Mn}^{4+}$  の酸化還元反応に対応する可逆的な変化を示しました。現在、多重項計算を使った詳細な解析を進めているところです。今後、他の材料についても同手法を展開し、電子状態と電極性能の相関を探っていく予定です。

以上のように、本研究は高分解能 XES を使った電子物性研究ではありますが、放射光、物理、化学、電気化学、材料科学という様々な研究分野に関わるものであり、さらに、産業にも直結した内容です。物性研のスタンスとして、基礎研究を第一とされていることに疑いの余地はないと思いますが、今後、目に見える形での社会貢献がより一層重要になってくることと思います。本研究が、物性研と応用研究寄りの研究者との距離感をより小さくする一助となれば幸いです。一方で、電池関連の学会で、XAS や XES の内容で講演をすると、結晶場や電荷移動効果など、電子物性本流の内容はなかなか理解してもらえず苦慮することもあります。応用研究サイドの方々に、基礎研究的な内容をいかに理解していただくかという困難な課題ですが、横断的な研究こそがいわゆるイノベーションを切り開く鍵であると信じて、引き続き努力していきたいと思ひます。

2013 年度は客員所員制度を活用させていただき、このような成果を得ることが出来ました。最後に、原田先生はもとより、原田研究室助教の宮脇さん、特任研究員の丹羽さん、大学院生の木内さんには XES 測定をフルサポートいただき、大変感謝しております。SPring-8 滞在中には、松田巖先生はじめ、松田研究室の皆様、播磨分室の皆様にもお世話になりました。また、本研究は産総研メンバーの多大な協力の下に成り立っております。今後の物性研、および東京大学アウトステーションの更なるご発展を祈念いたします。