

転換可視蛍光発光を用いた Li イオン電池構造のオペランド
透過型軟 X 線吸収分光測定

Operando measurement of transmission soft x-ray absorption spectroscopy on Li-ion
battery structure by x-ray excited optical luminescence

北村未歩^{1,2}, 小林成³, 一杉太郎³, 堀場弘司²

¹ 高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所

〒305-0801 茨城県つくば市大徳 1-1

² 量子科学技術研究開発機構 次世代放射光施設整備開発センター

〒980-8579 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉 6-6-11-901

³ 東京大学 大学院理学系研究科

〒113-0033 東京都文京区本郷 7-3-1

Miho KITAMURA^{1,2*}, Sigeru KOBAYASHI³, Taro HITOSUGI³, and Koji HORIBA²

¹ Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,

High Energy Accelerator Research Organization,

1-1 Oho, Tsukuba, Ibaraki 305-0801, Japan

² Institute for Advanced Synchrotron Light Source, National Institutes for Quantum Science and
Technology (QST),

6-6-11-901 Aoba, Aramaki, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8579, Japan.

³ Department of Chemistry, The University of Tokyo,

7-3-1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113-0033, Japan.

1 はじめに

軟 X 線吸収分光 (Soft-XAS) 法は電子状態を元素選択的に直接観測できる優れた方法であり、反応による価数変化の観測や、配位子場から結晶構造変調の情報を得ることが可能である。このため、基礎的な材料物性発現の起源解明への利用に留まらず、環境・エネルギー科学分野でのデバイス動作メカニズム解明への応用が期待される。Soft-XAS 法を用いてデバイス動作時の電子状態変化をその場観測するためには、試料の薄片化を必要とせず、実デバイス構造でそのまま計測可能な、オペランド Soft-XAS 法が必須である。

そこで我々は、デバイス構造試料の動作中の電子状態変化を測定可能な、オペランド Soft-XAS 法として、蛍光基板を用いた薄膜透過型の XAS 法の開発を行った。この手法は、軟 X 線照射により可視光蛍光 (XEOL) を発生する蛍光基板上に薄膜積層試料を作製し、基板からの XEOL 強度を計測することにより、薄膜積層試料を透過して基板に到達した軟 X 線の強度を得ることで吸収スペクトルを取得するというものである [1]。この手法では、通常の透過型 XAS 測定で必須となる基板の除去などの試料の薄片化処理を必要とせず、薄膜積層試料やデバイス構造そのままの状態でも透過配置による Soft-XAS 測定が可能となる。そのため、薄膜全固体 Li イオン電池デバ

イスのような薄膜積層デバイス構造のオペランド計測を実現できる。

2 実験

実験は KEK-PF のアンジュレータービームライン BL-2B において開発を進めてきた XEOL 検出による透過型の Soft-XAS システム (図 1) を用いて行った。図 2 に示すような軟 X 線照射により XEOL 発光するサファイア基板上に作製した、集電体-正極材料-固体電解質-負極電極の積層構造をもつ薄膜全固体 Li イオン電池デバイスを測定した。デバイス構造の総膜厚はミクロンオーダーであり、負極側から照射した軟 X 線は一部が積層薄膜中で吸収され、残りが蛍光基板まで到達する。この基板に到達した軟 X 線の強度に応じて XEOL 発光が生じる。この XEOL 発光をサンプル背面に設置した光ファイバーで真空外まで取り出し、フォトンカウンターで強度を測定することにより、透過型の XAS スペクトルを得た。さらに、この薄膜全固体 Li イオン電池デバイスにおいて、充放電サイクルを回し、充放電反応の鍵となる各電圧で XAS スペクトルをオペランド計測することで、サイクル動作中の電子状態変化を元素選択的に直接観測した。

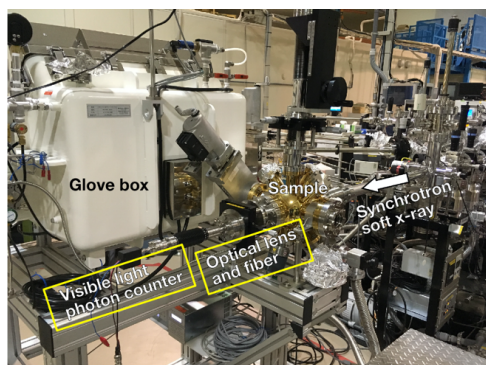


図 1 : XEOL 検出による透過型 Soft-XAS システム

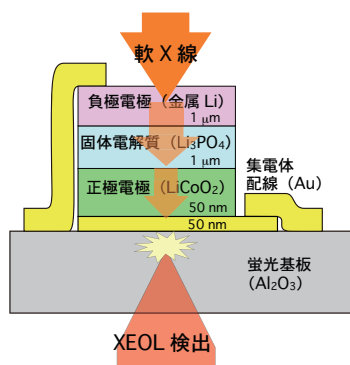


図 2 : 薄膜全固体 Li イオン電池デバイスの構造

3 結果および考察

図 3 に充放電サイクルの各電圧で測定した正極材料 LiCoO_2 の XEOL 検出による透過型の Co L_3 XAS スペクトルを示す。放電反応 ($\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li} + xe^- \rightarrow \text{LiCoO}_2$) が進行するに伴って、778.6 eV 付近のピーク強度が減少し、780 eV 付近のピーク位置が低エネルギー側に連続的にシフトする (図 3(b)) ことが分かる。これは、放電反応で、Co イオンの価数が 4 価から 3 価に還元されることを示している。一方、充電過程 ($\text{LiCoO}_2 \rightarrow \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li} + xe^-$) では、 Co^{3+} から Co^{4+} に酸化反応が起こっていることが分かった。このことから、XEOL 検出による透過型の Soft-XAS 法を用いることで、積層デバイス構造を有する Li イオン電池デバイスの充放電過程に伴う電子状態変化のオペランド観測が可能であることを実証できた。

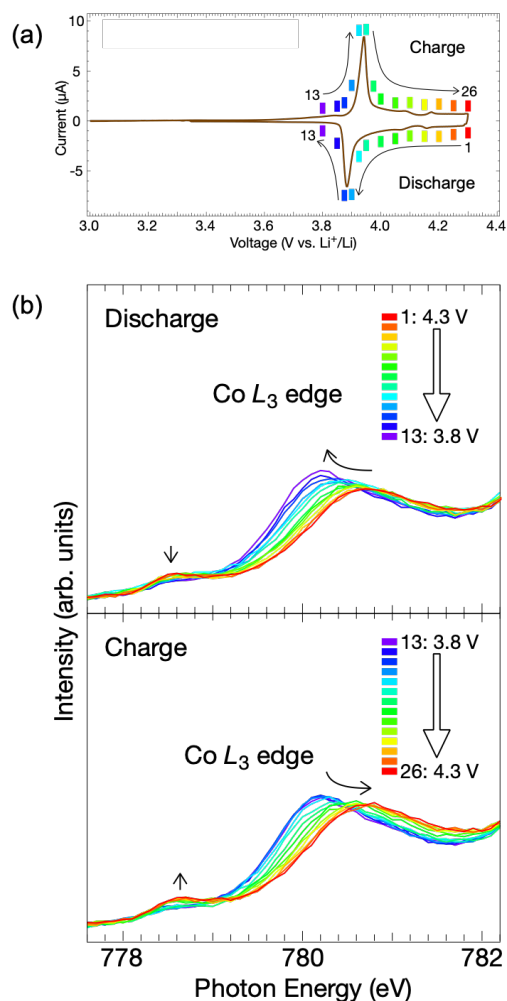


図 3 : (a) 薄膜全固体 Li イオン電池デバイスの充放電カーブ、(b) 充放電過程における透過型の Co L_3 XAS スペクトル

4 まとめ

XEOL 検出による透過型の Soft-XAS 法を開発し、薄膜全固体 Li イオン電池デバイスの充放電過程における電子状態変化をオペランド観測した。その結果、充放電反応による LiCoO_2 正極材料の Co イオンの価数変化を明瞭に観測することに成功した。

参考文献

[1] C. Piamonteze *et al.*, *J. Synchrotron Rad.* **27**, 1289 (2020).

成果

Miho Kitamura, Shigeru Kobayashi, Taro Hitosugi, and Koji Horiba, "Development of operando transmission soft x-ray absorption spectroscopy by x-ray excited optical luminescence", The 22nd International Vacuum Congress IVC-22, Tue-F2-5 (2022) Sapporo.

* kitamura.miho@qst.go.jp