

# P-DAFS 法の開発と蓄電池正極材料への応用

河口智也

京都大学産官学連携本部 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

福田勝利

京都大学産官学連携本部 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

市坪 哲

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

大石昌嗣

京都大学産官学連携本部 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

水木純一郎

関西学院大学理工学部 〒669-1337 兵庫県三田市学園 2-1

松原英一郎

京都大学大学院工学研究科材料工学専攻 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田本町

## 要旨

X線粉末回折に基づく Powder Diffraction Anomalous Fine Structure (P-DAFS) 法の解析・実験方法の開発並びに、カチオンミキシングを示す層状岩塩型構造のリチウムイオン電池正極材料への P-DAFS 法の応用による、電極材料中での結晶学的サイトを区別した遷移金属の価数・局所構造解析を行った。蓄電池電極材料を初めとする実用材料では、同一元素が複数の異なる結晶学的サイトを同時に占有する逆サイト欠陥の一種である、カチオンミキシングが頻繁にみられる。蓄電池材料では、カチオンミキシングの有無に電極性能が大きく影響されるため、それぞれのサイトを占有する元素の役割を理解した上で、カチオンミキシングを制御し積極的に利用した材料設計を行う必要がある。そのためには、カチオンミキシングした同一元素の化学状態や局所構造を、結晶構造中の占有位置を区別して解析することが必要不可欠である。回折線を用いた X 線吸収分光測定手法である DAFS 法では、異なる結晶学的サイトの回折線に対する散乱の寄与の違いを利用することで、異なる結晶学的サイトを占有する同一元素の化学状態や局所構造を区別した解析が可能である。本研究では、DAFS スペクトルから吸収スペクトルを取得する反復計算に因らない直接的な解析方法の提案、P-DAFS 法を用いた高速で高精度な測定方法の開発、さらに電極材料への応用例としてリチウムイオン電池正極材料  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  のサイト選択的局所構造解析に基づくカチオンミキシングの電極性能への影響を議論する。

## 1. はじめに

これまで結晶学や構造化学などの分野の発展と共に、材料の物性発現メカニズムが明らかとなってきた。特に、X線回折 (X-ray diffraction: XRD) に基づく構造解析手法の登場によりこれらの分野は飛躍的な発展を遂げた。今日では、X線吸収スペクトル中の X線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure: XAFS) に基づく局所構造解析を初めとする種々の構造解析手法の発展により、結晶材料だけでなくアモルファスや液体、錯体などのクラスター物質においても物性の構造的起源が理解されつつあり、今や結晶学や構造化学の範疇はこれらの物質も内包すると言える。これらの分野では、これまでは平均情報を基に議論されることが多かった、結晶構造中で異なる結晶学的サイトを

を占有する同一元素の役割の理解が、その材料の物性の構造的起源を理解するために非常に重要である。例えば、ペロブスカイト構造を有するような材料の場合、結晶構造中での A-B サイトのカチオンの占有状態や化学状態が、その材料の物理化学特性に大きく影響する<sup>1)</sup>。加えて、マグネタイトを初めとするスピネルフェライト材料では、スピネル構造中の四面体サイトと八面体サイトを占有する Fe イオンの状態が材料全体の磁性に大きく影響することが知られている<sup>2)</sup>。従って、異なる結晶学的サイトを区別した結晶学的・構造化学的なアプローチがこれらの材料の物性の構造的起源を理解するために必要不可欠である。

複数のカチオン種を含有し比較的結晶構造が複雑な酸化物中では、異なるサイトを規則的に占有していたカチオンが規則状態を部分的に乱し、複数の結晶学的サイトを占有

する逆サイト欠陥の一種である“カチオンミキシング”現象が見られる。例えば、リチウムイオン電池（Lithium ion battery: LIB）正極材料の一種である層状岩塩型酸化物ではカチオンミキシングの程度の違いにより電極性能が大きく異なることが知られている<sup>3-9</sup>）。 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  ( $0 < x < 1$ , 以後 LNO と略) は典型的な層状岩塩型正極材料であり、現在高容量正極材料として注目が集まる Li 過剰系正極材料の母材となる材料であると同時に、顕著なカチオンミキシングを示す材料としても知られている。この材料の基本構造は、稜共有  $\text{NiO}_6$  八面体が連なった  $\text{NiO}_2$  層が積層し、それらの層間に Li が占有した層状構造である。しかし実際には、Ni 原子はホスト層の  $\text{NiO}_2$  層内のみだけでなく、層間の Li サイトも占有するようなカチオンミキシングを示す。その結果、例えば層間 Li サイトの 11% を Ni が占有するようなカチオンミキシングしたような材料では、初回の充放電サイクルにおいて電池の容量の 30% が失われるような顕著な劣化が起こる。このような蓄電池正極材料の不可逆容量発生メカニズムを理解するためには、カチオンミキシングした同一元素の化学状態や局所構造を、それぞれの結晶学的サイトで区別して分析する必要がある。

サイト選択的な化学状態・局所構造の解析手法として、X 線回折線から X 線吸収分光測定を行う Diffraction Anomalous Fine Structure (DAFS) 法がある<sup>10,11</sup>。一般的な構造解析の手法である XRD 法は、結晶の長範囲規則構造を X 線の回折現象を利用して解析する。一方で、注目元素の吸収端近傍での吸収測定を行う XAFS 法では、その元素の価数などの化学状態や配位環境を吸収スペクトルから解析する。XAFS 法では試料全体の吸収係数を測定するために、結晶構造中の複数サイトを同一元素が占有している場合、得られる情報はこれらの平均である。それでは、吸収測定を回折を通じて行えば、新たにどのような情報が得られるだろうか？このような背景で提案された手法が、本研究で紹介する DAFS 法である。DAFS 法はいわば XRD 法と XAFS 法を融合させた手法であり、回折線強度の入射光エネルギー依存性を注目元素の吸収端近傍で測定する、X 線共鳴散乱測定の一つである。一般に、物質に光を入射した際の散乱能と吸収能の入射光エネルギー依存性は、クラマース・クロネックの関係で関連づけられるため、互いに独立ではない。従って、このような吸収と散乱の関係を利用することで、散乱である XRD 強度のエネルギースペクトルから吸収分光測定が行えることが直観的に理解できる。さらに、XRD 法で構造因子として知られているように、X 線回折現象では物質の長周期構造を反映して、回折線強度に対するサイトごとの寄与が回折線ごとに異なる。また、複相材料の場合、それぞれの相ごとに回折角が異なる。このような、回折現象に元来備わっているサイト選択性や相選択性を積極的に利用し、散乱測定を通じてサイト・相選択的な分光測定を行う手法が

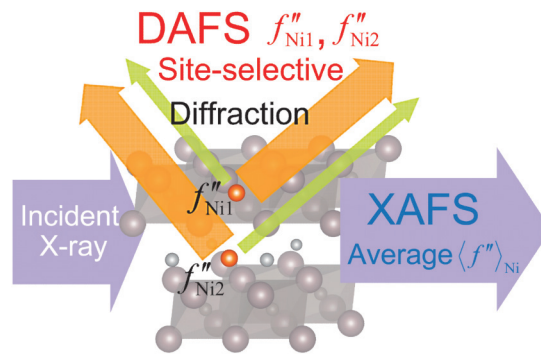


Fig. 1 (Color online) The relationship between the DAFS method and the XAFS method. The DAFS method provides the site-selective absorption spectrum thanks to the contribution differences from different crystallographic sites to the diffraction intensity.

DAFS 法である (Fig. 1)。

吸収端近傍における回折線強度に見られる XAFS と同様の微細構造は、早くも 1956 年ごろからその存在は認識されていた<sup>12-14</sup>。その後 1992 年に Stragier らによって“Diffraction Anomalous Fine Structure”という名前と共に、モデル系である銅の単結晶薄膜を用いた測定を通じて、DAFS を用いた局所構造解析手法が提案された<sup>10</sup>。そのすぐ後には Pickering らにより、多結晶試料を用いた X 線粉末回折 (XRPD) 法を用いた powder-DAFS (P-DAFS) 法の提案と共に、DAFS スペクトルから吸収スペクトルを取得するための解析手法である iterative Kramers-Kronig (IKK) 法が提案されている<sup>11</sup>。この解析手法では、先の Stragier らの報告で示された DAFS スペクトルを用いた局所構造解析だけでなく、吸収端近傍のスペクトルを用いた価数などの化学状態の解析を行うことができる画期的な解析手法である。しかし、この手法は数学的に一意な解が得られない事<sup>15</sup>や、中心対称の無い系における解析が不可能であること<sup>16</sup>が後に指摘されている。DAFS の黎明期における手法の発展や応用例は Sorensen らの解説<sup>17</sup>や、本稿の著者の一人である水木による日本語解説<sup>18,19</sup>が詳しい。水木はこれらの解説の中で DAFS 法の日本語訳として「回折吸収スペクトル法」という名前を提案している。DAFS 法はこの後に、複合酸化物の構造解析や、超格子材料、磁性材料や超電導材料、半導体などのサイト・相選択的な化学状態や局所構造解析に用いられている。また、手法自体の発展としては、偏光依存性を用いた DAFS 解析や、X 線磁気円二色性を用いた解析、動力学的回折理論を用いた multiple-wave DAFS などが提案されている。最近の DAFS 法の発展や応用は Hodeau ら<sup>20</sup>、Palancher ら<sup>21</sup>、Favre-Nicolin ら<sup>16</sup>、Zschornak ら<sup>22</sup>によってまとめられており参考になる。

DAFS 法の応用例は前述の通りいくつか報告があるが、その数は XAFS 法に比べると非常に少なく、未だ汎

用的な材料分析手法とは言い難い。DAFS法が有効な解析手段となり得る電池電極材料を初めとする実用材料の多くは多結晶粉末である。しかし、XRPDに基づくP-DAFSの測定・解析手法は未だ発展途上であり、その応用例は非常に限定的である。実際、先に紹介した応用例の大部分はS/N比などの観点から単結晶試料を用いている。これは、P-DAFS法における低いS/N比に起因してサイト選択的なExtended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)解析が行える状況が非常に限定的である点<sup>21)</sup>に起因する。さらに、IKK法を用いたスペクトル解析が一意的な吸収スペクトルを与えない<sup>15)</sup>ことにより、DAFSを用いたサイト選択的なX-ray Near Edge Structure (XANES)解析が困難であることも、本手法の応用を限定的にする一因となっていると考えられる。加えて、DAFS法では一般に測定に長時間を要することも実用材料への応用を阻む一因となっている。単結晶を用いたDAFS法では、入射光エネルギー変更毎に試料からの回折を探すためにロッキングスキャンが必要であり、エネルギー変更毎の光学系の調整と相まって測定が長時間（例えば半日かけて1スペクトルを取得など）を要することが知られている。この点に関してはP-DAFS法に分がある可能性がある。XRPDではX線照射領域中に存在する無数の結晶粒のうちの一部が常に回折条件を満たしている。したがって、P-DAFS法ではエネルギー変更毎のロッキングスキャンを省略することで、DAFS測定が高速に行える可能性がある。しかし、先述のようにP-DAFS法の正確な測定法並びに解析法は未だに確立されているとは言い難く、P-DAFS法を用いた実用材料のサイト選択的吸収分光解析を行うには、解析法と実験法の両方で更なる発展が必要不可欠である。

本稿では、まず初めに本研究で提案する反復計算に因らない直接解に基づくDAFSスペクトルの解析手法<sup>23)</sup>を紹介する。次に、P-DAFS法の実験手法と各種補正方法に関して記述し、モデル系である多結晶Ni金属箔のP-DAFS測定を通じてこれらの妥当性を議論する。最後に、開発したP-DAFS法を典型的なカチオンミキシングを起こすリチウムイオン電池正極材料である $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ に適用し、電極材料のサイト選択的化学状態・局所構造解析の一端を紹介する。

## 2. Logarithmic Dispersion Relation を用いた DAFS の直接解析

DAFSスペクトルの解析では観測可能量である回折線強度から、いかにXAFSと等価な情報を抽出するかが問題となる。一つ目のアプローチではDAFSスペクトルの内、吸収端エネルギーよりも高エネルギー側 (EXAFSとの類似性からExtended Diffraction Anomalous Fine Structure: EDAFSと呼ばれる)で観測される振動成分のみを、

滑らかな理論曲線のフィッティングにより抽出し、DAFSスペクトル中に見られる振動成分そのものをそのまま局所構造解析に用いる方法である<sup>10)</sup>。この方法ではDAFSを用いた局所構造解析が行えるものの、吸収端近傍の微細構造 (XANESとの類似性からDiffraction Anomalous Near Edge Structure: DANESと呼ばれる)に基づいた吸収元素の化学状態分析を行うことは困難である。2つ目のアプローチは前述したIKK法である。この手法では原子散乱因子の共鳴分散項の実部と虚部である $f'$ と $f''$ のスペクトル形状の初期値を理論値として、それらから計算されるDAFSスペクトルが実験的に得られたスペクトルに一致するよう、反復計算により $f'$ と $f''$ を最適化する。この際、 $f'$ と $f''$ の間にはクラマース・クローニッヒの関係が成り立つため、一方のスペクトルからもう一方を計算可能であることを利用する点が、この手法の名称の由来である。この手法では、吸収スペクトルと等価な情報である $f''$ の値を測定エネルギー全域で決定できるため、EDAFS領域の解析だけでなく、DANES領域の解析が行える。従って、吸収端近傍の微細構造を用いた共鳴元素の化学状態の解析が可能である。しかし、この手法では解析で決定すべき変数の数が実験値の数を上回るため、得られた解に一意性が無いことが指摘されている<sup>15)</sup>。従って、DANES及びEDAFS領域の両方において任意性なくDAFSスペクトルの解析を行える手法開発が求められていた。

そこで本研究ではクラマース・クローニッヒの関係の変形であるLogarithmic Dispersion Relation (LDR)を用いた解析手法を開発・提案してきた<sup>23)</sup>。LDRを用いたスペクトル解析はこれまでに赤外分光分野における正反射法によって、反射率測定から吸収スペクトルを取得する際に用いられてきた手法である<sup>24,25)</sup>。原子散乱因子 $f$ は入射光エネルギーに依存する共鳴分散項を含め次のように書ける

$$f(Q, E) = f^0(Q) + f'(E) + if''(E). \quad (1)$$

ここで $f^0$ は散乱ベクトルの絶対値 $Q$ に依存するが入射光エネルギー $E$ に依存しない非共鳴分散項、 $f'(E)$ 、 $f''(E)$ はそれぞれ $E$ に依存する共鳴分散項の実部と虚部である。光電吸収による寄与のみを考えた場合、 $f''$ はXAFS法で測定する線吸収係数 $\mu$ と

$$\mu = \frac{2\lambda r_0}{v_c} \sum_i f_i'' \quad (2)$$

の関係があり、DAFSスペクトルから共鳴分散項の虚部を抽出することで吸収スペクトルを取得できることが分かる。ここで、 $\lambda$ はX線波長、 $r_0$ は古典電子半径、 $v_c$ は単位胞体積で、和は単位胞内のすべての原子についてとる。さらに、回折条件 ( $\mathbf{Q} = \mathbf{G}$ ) 下での構造因子は結晶学的サイトごとの寄与を陽に反映した形で

$$F(\mathbf{G}, E) = \sum_m g_m \{ f_m^0(\mathbf{G}) + f_m'(E) + i f_m''(E) \} \exp(-M_{m, \mathbf{G}}) \{ A(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m) + i B(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m) \} \quad (3)$$

と書ける。ここで  $\mathbf{G}$  は逆格子点を指す逆格子ベクトル、 $g_m$  はサイト  $m$  の占有率、 $\exp(-M_{m, \mathbf{G}})$  は熱減衰因子、 $A(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m)$  と  $B(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m)$  はサイト  $m$  におけるそれぞれの幾何構造因子 (Geometrical Structure Factor) でその解析式は International Table for X-ray Crystallography Vol. I<sup>26)</sup> などに与えられており、和は各 Wyckoff 位置に関して取る。以降説明の簡略化のために、議論を中心対称を有する系、すなわち式(3)において、 $B=0$  となる系に限定する。式(3)はさらに、非共鳴項と共鳴項の実部と虚部を区別して和をとることで次のように整理できる。

$$F(\mathbf{G}, E) = F_A^0(\mathbf{G}) + F_A'(\mathbf{G}, E) + i F_A''(\mathbf{G}, E) \quad (4)$$

ここで、

$$\begin{aligned} F_A^0(\mathbf{G}) &= \sum_m g_m f_m^0(\mathbf{G}) \exp(-M_{m, \mathbf{G}}) A(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m) \\ F_A'(\mathbf{G}, E) &= \sum_m g_m f_m'(E) \exp(-M_{m, \mathbf{G}}) A(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m) \\ F_A''(\mathbf{G}, E) &= \sum_m g_m f_m''(E) \exp(-M_{m, \mathbf{G}}) A(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}_m) \end{aligned} \quad (5)$$

である。さらに、LDR を DAFS スペクトルに適用するために、次のような極座標形式の構造因子を考える。

$$F(\mathbf{G}, E) = |F(\mathbf{G}, E)| \exp\{i\phi(\mathbf{G}, E)\} \quad (6)$$

ここで、位相  $\phi$  は先の構造因子の記述を用いて、次のように定義される。

$$\phi \equiv \arctan\left(\frac{F_A''}{F_A^0 + F_A'}\right) \quad (7)$$

式(6)の極形式の構造因子の両辺の対数を考えることで、構造因子の絶対値と位相項がそれぞれ実部と虚部の関係になった次の式を得る。

$$\ln F = \ln |F| + i\phi \quad (8)$$

LDR とはこのような対数を取った周波数応答関数の実部と虚部の関係に成り立つクラマース・クローニッヒの関係であり<sup>27)</sup>、それを用いて位相  $\phi$  は無限積分の打ち切り誤差補正項<sup>25)</sup>を含め次のように計算できる。

$$\begin{aligned} \phi(\mathbf{G}, E) &= \zeta \ln \left| \frac{E_L + E}{E_L - E} \right| - \frac{2E}{\pi} \mathcal{P} \int_{E_L}^{E_H} \frac{\ln |F|}{E'^2 - E^2} dE' \\ &+ \xi \ln \left| \frac{E_H + E}{E_H - E} \right| \end{aligned} \quad (9)$$

ここで、 $E_L, E_H$  はそれぞれ実験的に観測した DAFS スペクトルの下限、上限エネルギー、 $\zeta, \xi$  はそれぞれ補正項導入のためのパラメーターである。これらのパラメーターでは中心対称の有る系であれば吸収端以下の位相  $\phi$  が 0 とみなせることなどを用いて決定する。このようにして、実験的に求められた位相を用いて、構造因子の内の共鳴分散項に由来する部分は

$$\begin{aligned} F_A' &= |F| \cos \phi - F^0 \\ F_A'' &= |F| \sin \phi \end{aligned} \quad (10)$$

と決定できる。従って、散乱測定である DAFS スペクトルから吸収スペクトルと等価な情報 ( $F_A''$ ) が取得できる。このことを用いれば、DAFS 測定の特徴の一つである相選択性が理解できる。例えば複相試料ではそれぞれの相の回折角が異なることから、分析したい相の回折線を選択した DAFS 測定が行える。従って、上記の解析を用いて得られた DAFS スペクトルから吸収スペクトルを抽出することで、相選択的な吸収分光測定ができる。さらに、本研究の主題でもあり DAFS 法のもう一つの大きな特徴であるサイト選択性は、次のような解析を経ることで実現できる。それぞれの回折線から得られた  $F_A'$  は異なるサイトを占有する共鳴元素の構造因子を反映した和であり、その寄与の内訳は異なる構造因子を示す回折線ごとに異なる。従って、測定する試料の構造が既知の場合、次のような連立方程式を解くことで、サイト選択的な吸収分光スペクトルが取得できる。

$$\begin{pmatrix} f_{m_1}(E) \\ f_{m_2}(E) \\ \vdots \\ f_{m_3}(E) \end{pmatrix} = W^{-1} \begin{pmatrix} F''(\mathbf{G}_1, E) \\ F''(\mathbf{G}_2, E) \\ \vdots \\ F''(\mathbf{G}_n, E) \end{pmatrix} \quad (11)$$

$$W_{ij} \equiv (g_{m_j} \exp(M_{m_j, \mathbf{G}_i}) A(\mathbf{G}_i \cdot \mathbf{r}_{m_j})) \quad (12)$$

今回は話を単純化するために中心対称が有る系を取り扱ってきたが、先述の解析はこれまで IKK 法では解析ができなかった中心対称が無い系についても解析することができ<sup>23)</sup>。

### 3. P-DAFS 法の実験方法

これまでの DAFS 法では高い S/N 比を担保する目的から、単結晶試料の測定が主流であった。しかし、DAFS 法が登場した1990年代に比べ放射光の光源並びに光学系

の飛躍的な発展により、後に述べるように多結晶粉末試料を用いた P-DAFS 法であっても EXAFS 領域の解析に堪えるだけのデータ取得が可能となってきた。さらに P-DAFS 法では、これまでの単結晶回折を用いた DAFS で必要であった入射光エネルギー変更毎のロッキングスキャンが省略できるため、測定時間を大幅に短縮できる可能性がある。そこで、我々はリチウムイオン電池正極材料の P-DAFS 解析を実施するため、京都大学並びに NEDO により理研と JASRI の協力のもと建設した BL28XU を用いて P-DAFS 測定法の開発を行ってきた。

BL28XU の P-DAFS 測定時の光学系を Fig. 2 に示す。このビームラインの特徴は 3 mm と小さいギャップを有するチャンネルカットモノクロメーター (CCM) を用いている点であり、その結果 Fig. 2 左部に示すようにエネルギー変更に伴うサンプル位置におけるビームの位置や強度分布の変化が非常に小さい。従って、DAFS 測定に用いる 2 keV 程度のエネルギー領域ではエネルギー変更毎に光学系の調整を行わずに連続的に回折測定ができる。さらに、高輝度アンジュレーター光源と、Pilatus などのピクセルアレイ型の二次元検出器を用いることで短時間の露光時間であっても高い光子統計精度の測定が実現できる。吸収端より高エネルギー側での回折測定では強い蛍光 X 線が弾性散乱と共に検出されるが、これは後のデータ処理において回折ピークのバックグラウンドとして除去可能である。また P-DAFS 法では、DAFS スペクトルの試料による自己吸収補正を行うため、散乱測定と同時に試料の線吸収係数を直接測定する。従って、通常試料は非対称透過配置として、上流側と下流側に XAFS を測定するためのイオンチャンバーを設置している。

電池電極材料のような粉体試料の DAFS 測定では、これまでの XAFS 測定で一般に行われてきた試料準備方法と同様に、試料の吸収量を調整するために窒化ホウ素やカーボンブラックなどの希釈材を加えてペレット型のサンプルとして測定に用いる。この際、3d 遷移金属の K 吸収端における測定では、経験的に吸収端における線吸収係数変化が  $\Delta\mu t = 1$  となるような試料量が良い S/N 比を与え

る。P-DAFS 法では XAFS 法と異なり、試料からの回折線と希釈材の回折線が重ならないように希釈材の選択を行う必要がある。このような観点では、無定形炭素で鋭い回折ピークを生じないカーボンブラックが希釈材として適しているが、測定試料混在した際の化学的安定性や扱いの簡便さなどを加味して総合的に判断する必要がある。また、後に述べるように混合物からの回折線における自己吸収では Microabsorption<sup>28)</sup> が起こる為、その影響をできる限り少なくするためにも吸収の小さい希釈材をできるだけ少量だけ用いて試料を作製し測定に用いることが望ましい。

さらに、P-DAFS 法で高精度の測定を行うためには、光子統計精度に加え粒子統計精度<sup>29)</sup>を加味する必要がある。P-DAFS 法を用いてサイト選択的な EXAFS の解析を行う場合、系統誤差をできる限り排除するのはもちろん、偶然誤差によるノイズに対しても目安として S/N ~ 1000 程度の測定精度を担保する必要がある。これは光子統計精度の観点では、およそ  $10^6$  カウントで回折線強度を測定することに対応する。先述のアンジュレーターと二次元検出器を用いた光学系で結晶性が良好なサンプルを測定した場合は、このカウント数は数秒程度で容易に到達できる。しかし、単色化した放射光のような非常に平行性と単色性が高い光源を用いた場合は、所謂“斑点状のデバイリング”として観測されるように、X 線粉末回折強度の精度が悪化することがある。このような、回折に寄与する結晶粒子の数に関する統計を粒子統計精度と呼び、特に P-DAFS 法の場合にはこの統計精度を担保することが測定全体の精度向上のためには重要である。本研究では、透過配置での直接吸収測定と粒子統計精度の向上が両立する回転試料台を提案することで、測定精度の顕著な向上に成功している。また、系統誤差低減の観点では、一次元あるいは二次元検出器を用いる際の検出面上での感度分布の補正や検出モジュール境界の不使用、サンプルの平滑性や寄生散乱の除去など、様々な点に細心の注意を払い測定を実施する必要がある。

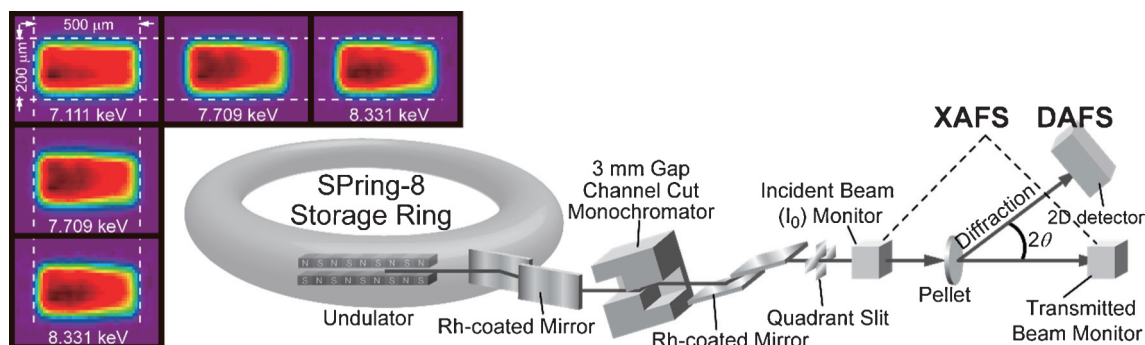


Fig. 2 (Color online) The optics of BL28XU at SPring-8 for the P-DAFS measurements. Upper left shows the beam profiles on the sample position at the photon energies of Fe, Co and Ni K absorption edges.

#### 4. P-DAFS スペクトルの補正方法

P-DAFS 測定では観測した積分強度から、DAFS スペクトルの解析に用いるための構造因子の絶対値のエネルギー依存性を取得するために、種々の補正を行う必要がある。積分強度と構造因子の関係は、エネルギーと回折角に依存する係数に注目すると次のように書ける。

$$|F|^2 = CI / (I_0 P L A_b A_p S) \quad (13)$$

ここで、 $I$ は積分強度、 $I_0$ は入射光強度、 $P$ は偏光因子、 $L$ はローレンツ因子、 $A_b$ はバルク吸収因子、 $A_p$ は粒子吸収因子 (Particle absorption factor)、 $S$ は検出器の光子エネルギーに対する感度依存性と空気の吸収による因子、 $C$ はエネルギーと角度に依存しない変換係数である。P-DAFS 測定では試料に因る自己吸収が大きいいため、これらの因子の中で特にバルク吸収因子と粒子吸収因子の補正が重要である。 $A_b$ の値は透過光から測定した、試料のみの平均の線吸収係数  $\mu t$  を用いて計算できる。一方で、ペレットのような混合物の試料を測定する場合、回折を起こす粒子内部では平均の線吸収係数では吸収されず、回折を起こしている相の吸収係数で特異的に吸収されることに起因する Microabsorption<sup>28)</sup> 効果が存在する。従って、それを補正するための粒子吸収因子を加味する必要がある。これまでの P-DAFS では粒子吸収因子の補正は認知されていなかったが、電池電極材料のような混合物の測定が前提となる実用材料の P-DAFS 測定では必要不可欠である。粒子吸収因子の評価には粒の形状や大きさ、回折を起こす粒の線吸収係数と平均の線吸収係数の差が必要であるが、本研究では球状粒子を仮定し、吸収係数の差の大きさと粒径をまとめた変数を解析中に最適化することで、粒子吸収因子の導入と補正を行っている。他には、ローレンツ因子では通常回折測定の際には無視できるエネルギー依存性の項を加味すること、検出器の感度依存性と試料以外部分の吸収の効果は、注目するエネルギー領域で顕著な共鳴効果を示さない Si などの標準サンプルの P-DAFS 測定から取得できることなどに注意されたい。

#### 5. 本研究における P-DAFS 法の検証実験

本研究で提案した解析方法と実験方法の妥当性を検証するために、XAFS 測定の標準試料として用いられる多結晶 Ni 金属箔の111回折を用いて DAFS 測定を実施した。Fig. 3a に取得した Ni 金属箔の DAFS スペクトルを示す。本スペクトルは約24 min で取得できたことから、これまでの一般に半日程度かかると言われていた DAFS 測定を十分の一以下に短縮化できたことになる。これは多結晶試料を用いることで試料のロッキングスキャンを省略できたことだけでなく、高輝度アンジュレーター光源や多次元

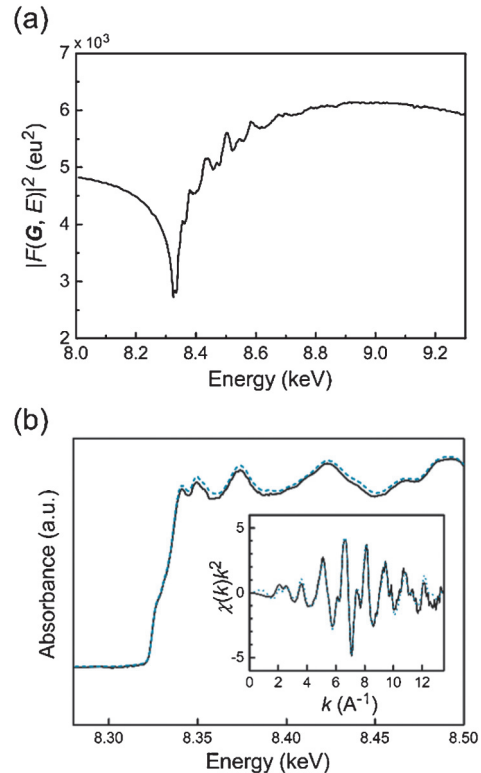


Fig. 3 (a) The DAFS spectrum of the Ni metal foil at Ni K-edge. (b) The XAFS spectrum (black solid line) acquired from the DAFS spectrum by the LDR analysis, and those from the direct absorption measurement (blue broken line).

検出器、コンパクト CCM といったビームライン光学系並びに測定機器の性能向上に因るところが大きい。基本的に DAFS スペクトルは共鳴分散項の実部を反映した形状になっており、吸収端における強度の極小値のエネルギーは、およそ XAFS スペクトルの吸収端において傾きが最大となるエネルギーに対応する。また、吸収端より高エネルギー側においては、XAFS として吸収スペクトルで観測されるような、回折線強度の振動構造が DAFS スペクトルにも見られることが分かる。このような DAFS スペクトルから取得した吸収スペクトルと、吸収補正のために同時に測定した XAFS スペクトルを直接比較するために、前述の LDR を用いた共鳴分散項の解析を行った。

面心立方 (FCC) 格子を有する Ni 金属では独立な結晶学的サイトは一つのみであるため、本来 DAFS 測定で取得した吸収スペクトルと XAFS 測定から直接測定した吸収スペクトルは一致すべきである。Fig. 3b より、DAFS と XAFS それぞれから得られた吸収スペクトルは全エネルギー領域を通じて非常に良い一致を示していることから、本研究の測定手法や補正、並びに解析手法の妥当性が確認できる。また、一般に困難とされていた P-DAFS 法を用いた EXAFS 領域の測定に関しても、本研究で提案する測定手法並びに解析方法を用いることで、XAFS と遜色ないデータの質で DAFS に基づく EXAFS の議論で

きることが分かる。そこで、次はこれらの測定・解析技術に基づき、リチウムイオン蓄電池正極材料のサイト選択的価数状態・局所構造の解析を実施した。

## 6. P-DAFS 法を用いたリチウムイオン電池正極材料 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ の研究

現在、電気自動車やハイブリッド自動車の更なる普及のためにそのコア技術である蓄電池の性能向上が求められている。現在一般に用いられているリチウムイオン電池の内部では、Li を含む遷移金属複合酸化物により構成される正極材料が電池性能全体のボトルネックとなっており、正極材料の蓄電容量や寿命、安全性などの向上が喫緊の課題である。

本研究で P-DAFS 測定を行う  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$  は典型的な正極材料の一つである層状岩塩型構造の材料であり、現在高容量正極材料として実用化が期待されている Li 過剰系正極材料の母材となる材料である。この材料は Fig. 4 に示すような  $\text{NiO}_2$  ホスト層の積層構造に対して、その層間に Li が占有した構造を有し、Li 過剰系正極材料と同様、層間 Li サイトを Ni が占有するカチオンミキシングが起こることが知られている材料である。この材料中では、合成時のカチオンミキシング量の増加に応じて初回充放電時の不可逆容量が増加することが知られているが<sup>30)</sup>、充放電の前後ではカチオンミキシング量の顕著な増加は認められず、不可逆容量発生メカニズムは未だ明らかでない。一方で、このようなカチオンミキシングした Ni は層状岩塩型構造を支える所謂“ピラー”の役割をすることで、正極材料の構造安定性が向上することも報告されている<sup>30,31)</sup>。したがって、層間の Ni の充放電における電極性能に対する役割を理解することは、電極材料の性能向上を図る上で重要である。そこで本研究では、顕著な不可逆容量が生じる第一充放電サイクルに注目し、その間における Ni ホスト層サイトと Li 層間サイトをそれぞれ占有する Ni の価数変化、並びに局所構造の変化を開発した P-DAFS 法を用いて解析した。

測定試料には合成時、充電時、放電時の多結晶粉末 LNO を窒化ホウ素で希釈して作成した、合成時の状態、

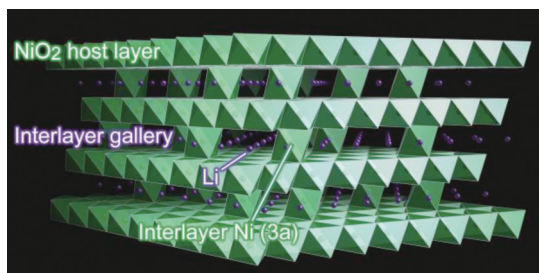
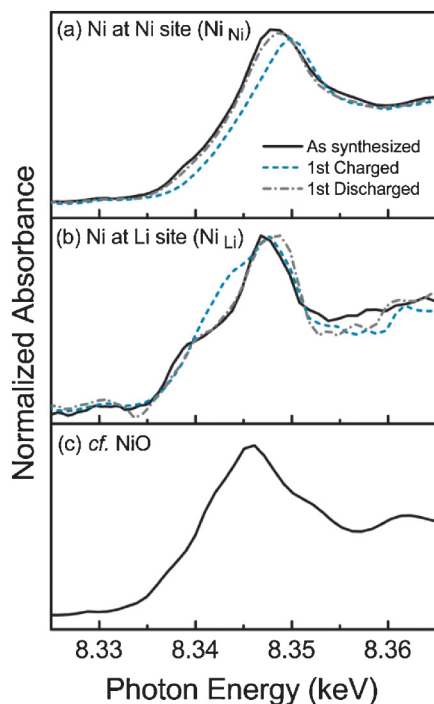


Fig. 4 (Color online) Crystalline structure of layered rock-salt  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ .

初回充電状態、その後放電した状態の試料のペレットを用いた。また、DAFS 測定には構造因子が異なり強い回折線が観測できる 003, 104 回折を用いた。前述の粒子吸収因子補正のためのパラメーター決定は 104 回折 DAFS を用い、サイト分離には 003 回折 DAFS と 104 回折 DAFS の組み合わせ、又は高い S/N 比が必要な場合には 003 回折 DAFS と同時に測定した XAFS スペクトルの組み合わせを用いた。二次元検出器で取得した画像の円弧積分による一次元化、回折ピークのフィッティング、種々のスペクトル補正と LDR を用いた直接解析やサイト分離はすべて Matlab を用いて独自開発したプログラムを用いた。

本研究で用いた LNO は合成時のリートベルト解析により  $[\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{0.11}]_{3a}[\text{Ni}]_{3b}[\text{O}_2]_{6c}$  と示される構造を有することが分かっている。今後、3a Li サイトを占有する Ni を  $\text{Ni}_{\text{Li}}$ 、3b Ni サイトを占有する Ni を  $\text{Ni}_{\text{Ni}}$  と記載する。初回充放電の前後で予め行ったリートベルト解析により、充放電の前後で  $\text{Ni}_{\text{Li}}$  の占有率が大きく変化しないことが分かっており、初回充放電時の電池容量の顕著な現象は、 $\text{Ni}_{\text{Li}}$  の状態に何らかの変化が起こったことに起因すると考えられる。そこで、まずはそれぞれのサイトを占有する Ni の化学状態を議論するために、サイト選択的な XANES スペクトルの解析を実施した。

サイト選択的な XANES (Fig. 5a) の  $\text{Ni}_{\text{Ni}}$  のスペクトルに注目すると、充電に伴う Li 脱離により、8.34 keV の吸収端がその形状を顕著に変えることなく高エネルギー側にシフトしている。これは、Li 脱離に伴う電荷補償反応として  $\text{Ni}_{\text{Ni}}$  が酸化していることを示している。放電過程では、逆に低エネルギー側へのシフトが見られ、これは  $\text{Ni}_{\text{Ni}}$  の還元に対応する。従って、Ni サイトを占有する Ni ( $\text{Ni}_{\text{Ni}}$ ) は“電気化学的活性”であり、その意味は Li 挿入・脱離に伴う電荷補償反応に実質的な寄与があることを意味する。一方で  $\text{Ni}_{\text{Li}}$  の合成時のスペクトルでは (Fig. 5b)、 $\text{Ni}_{\text{Li}}$  の吸収端の位置が  $\text{Ni}_{\text{Ni}}$  の吸収端よりも低エネルギー側に位置しており、さらにそのスペクトルの形状や位置は二価の Ni を含む  $\text{NiO}$  のスペクトルと類似する。従って、 $\text{Ni}_{\text{Li}}$  は  $\text{Ni}_{\text{Ni}}$  に比較して還元状態であり、その価数はおおよそ二価であると考えられる。充放電時には、吸収端上のシヨルダーピークの増大と減少が見られるものの、 $\text{Ni}_{\text{Ni}}$  で見られたような Ni の価数変化に対応づけられるような吸収端のシフトは観察できなかった。したがって、 $\text{Ni}_{\text{Li}}$  は充放電に伴う電荷補償反応に実質的に寄与していないことが示唆される。このような  $\text{Ni}_{\text{Li}}$  の挙動は、 $\text{Ni}_{\text{Li}}$  の部分状態密度の寄与がフェルミ準位近傍で小さいというサイト選択的な第一原理計算の結果<sup>32)</sup>と矛盾しない。合成時と放電時の  $\text{Ni}_{\text{Li}}$  の XANES スペクトルは類似しているものの一部形状に違いが認められることから、充放電時に局所構造の変化が起こった可能性がある。Fig. 6 に示す初回充放電時の EXAFS スペクトルから推察されるように、 $\text{Ni}_{\text{Li}}$  では不可逆な局所構造変化が起こっている可能性がある。このよ

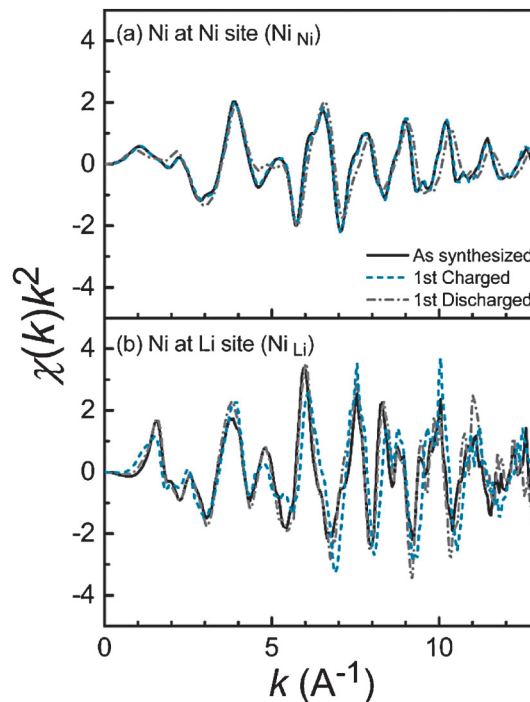


**Fig. 5** (a) Site-selective XANES spectra of (a) Ni at Ni site ( $\text{Ni}_{\text{Ni}}$ ) and (b) Ni at Li site ( $\text{Ni}_{\text{Li}}$ ) obtained from the DAFS measurements. (c) The XANES spectrum of NiO acquired by the direct absorption measurement for the comparison purpose.

うな局所構造変化がこの系で見られる顕著な初回充放電時の不可逆容量とどのように関連があるかは更なる解析を待つ必要があるが、少なくとも電池電極材料のような実用材料でサイト選択的な EXAFS 情報が取り出せたことの意義は大きい。このような結晶学的サイトを区別した遷移金属元素の化学状態・局所構造解析は蓄電池正極材料の劣化並びに構造安定化機構を理解する上で非常に重要であり、それぞれのサイトを占有する遷移金属の役割の理解に基づく材料設計が今後の電極材料の性能の向上には必要不可欠であると考えられる。

## 7. まとめ

本稿では、結晶学的サイトや相を区別して X 線吸収分光解析が行える回折吸収スペクトル (Diffraction Anomalous Fine Structure: DAFS) 法の、X 線粉末回折に基づく測定手法並びに解析手法の開発と、それをを用いたりチウムイオン電池正極材料の研究の解説をした。多結晶試料を用いる Powder-DAFS (P-DAFS) 法では入射光エネルギー変更毎の試料のロックンギスキャンが不要であることに加え、近年の放射光光源の高輝度化や光学機器の発展に伴い、これまで困難とされていた P-DAFS によるサイト選択的な EXAFS の解析が行えるデータを、一般的な XAFS 測定に比肩する測定時間で測定できるようになってきた。さらに、本研究で提案する Logarithmic Disper-



**Fig. 6** The EXAFS spectra of (a) Ni at Ni site ( $\text{Ni}_{\text{Ni}}$ ) and (b) Ni at Li site ( $\text{Ni}_{\text{Li}}$ ) obtained from the DAFS measurements.

sion Relation (LDR) を用いた直接解に基づく解析手法は、これまで問題となっていた解析の任意性に見舞われることなく DAFS スペクトルから吸収スペクトルの抽出が可能であり、手法全体の汎用性向上に大きく向上している。また最後に紹介した P-DAFS 法を用いた、リチウムイオン電池正極材料の研究では、層状岩塩型構造中で  $\text{NiO}_2$  ホスト層を占有する Ni と Li 層を占有する Ni をそれぞれ区別して、化学状態並びに局所構造の Li 挿入脱離に伴う変化を議論してきた。その結果、Li サイトを占有する Ni はホスト層に比べ電気化学的活性が低く、初回充放電時には不可逆な局所構造変化が生じることが明らかとなった。このような局所構造変化は、初回充放電時に見られる不可逆容量発生メカニズムと深い関連があると考えられる。このような P-DAFS 法を用いた異なるサイトを占有する同一元素の役割の理解は新たな電極材料の材料設計に貢献するだけでなく、磁性材料や強誘電体材料など幅広い材料の材料特性とその構造的起源の理解を齎すと期待する。

## 謝辞

本研究の実験にご協力いただきました京都大学材料工学専攻松原研究室の皆様、BL28XU のスタッフの皆様へ深くお礼申し上げます。本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「革新型蓄電池先端科学基礎研究事業」、日本学術振興会特別研究員制度の補助を受けて行われました。本稿中の結晶構造は VESTA<sup>33)</sup> を用いて描画しました。



---

## 参考文献

- 1) M. A. Peña and J. L. G. Fierro: *Chem. Rev.* **101**, 1981 (2001).
- 2) M. A. Willard, Y. Nakamura, D. E. Laughlin and M. E. McHenry: *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 3342 (2004).
- 3) N. Yabuuchi, K. Yoshii, S.-T. Myung, I. Nakai and S. Komaba: *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 4404 (2011).
- 4) N. Tran, L. Croguennec, M. Me, F. Weill, P. Biensan, C. Jordy and C. Delmas: *Chem. Mater.* **20**, 4815 (2008).
- 5) A. R. Armstrong and P. G. Bruce: *Lett. To Nat.* **381**, 499 (1996).
- 6) A. R. Armstrong, A. J. Paterson, N. Dupré, C. P. Grey and P. G. Bruce: *Chem. Mater.* **19**, 1016 (2007).
- 7) S. Mishra and G. Ceder: *Phys. Rev. B* **59**, 6120 (1999).
- 8) Y. Shao-Horn, S. A. Hackney, A. R. Armstrong, P. G. Bruce, R. Gitzendanner, C. S. Johnson and M. M. Thackeray: *J. Electrochem. Soc.* **146**, 2404 (1999).
- 9) J. Lee, A. Urban, X. Li, D. Su, G. Hautier and G. Ceder: *Science* **343**, 519 (2014).
- 10) H. Stragier, J. Cross, J. Rehr, L. Sorensen, C. E. Bouldin and J. C. Woicik: *Phys. Rev. Lett.* **69**, 3064 (1992).
- 11) I. J. Pickering, M. Sansone, J. Mars and G. N. George: *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 6302 (1993).
- 12) Y. Cauchois and C. Bonnelle: *Comptes Rendus l' Academie Des Sci.* **242**, 1596 (1956).
- 13) Y. Cauchois: *Comptes Rendus l' Academie Des Sci.* **242**, 100 (1956).
- 14) I. Arcon, A. Kodre, D. Glavic and M. Hribar: *J. Phys. C* **9**, 1105 (1987).
- 15) J. O. Cross, W. T. Elam, J. C. Woicik and L. B. Sorensen: *J. Synchrotron Radiat.* **6**, 335 (1999).
- 16) V. Favre-Nicolin, M. G. Proietti, C. Leclere, N. A. Katcho, M.-I. Richard and H. Renevier: *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **208**, 189 (2012).
- 17) L. B. Sorensen, J. Cross, M. Newville, B. Ravel, J. J. Rehr, H. Stragier, C. E. Bouldin and J. C. Woicik, in *Reson. Anomalous X-Ray Scatt.*, edited by G. Materlik, C. J. Sparks and K. Fischer (Elsevier, Amsterdam, 1994), p. 389.
- 18) 水木純一郎: 放射光(1993).
- 19) 水木純一郎: まてりあ **34**, 872 (1994).
- 20) J.-L. Hodeau, V. Favre-Nicolin, S. Bos, H. Renevier, E. Lorenzo and J.-F. Berar: *Chem. Rev.* **101**, 1843 (2001).
- 21) H. Palancher, S. Bos, J. F. Bézar, I. Margiolaki and J. L. Hodeau: *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **208**, 275 (2012).
- 22) M. Zschornak, C. Richter, M. Nentwich, H. Stöcker, S. Gemming and D. C. Meyer: *Cryst. Res. Technol.* **49**, 43 (2014).
- 23) T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, K. Shimada, T. Ichitsubo, M. Oishi, J. Mizuki and E. Matsubara: *J. Synchrotron Radiat.* **21**, 1247 (2014).
- 24) T. S. Robinson and W. C. Price: *Proc. Phys. Soc. Sect. B* **66**, 969 (1953).
- 25) D. M. Roessler: *Brit. J. Appl. Phys.* **16**, 1119 (1965).
- 26) N. F. M. Henry and K. Lonsdale, editors: *International Tables for X-Ray Crystallography Volume I* (Kynoch Press, Birmingham, 1952).
- 27) R. E. Burge, M. A. Fiddy, A. H. Greenaway and G. Ross: *Proc. R. Soc. Lond. A* **350**, 191 (1976).
- 28) G. W. Brindley: *Philos. Mag. Ser. 7* **36**, 347 (1945).
- 29) L. Alexander, H.P. Klug and E. Kummer: *J. Appl. Phys.* **19**, 742 (1948).
- 30) J. P. Peres, C. Delmas, A. Rougier, M. Broussely, F. Perton, P. Biensan and P. Willmann: *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 1057 (1996).
- 31) R. V. Moshtev, P. Zlatilova, V. Manev and A. Sato: *J. Power Sources* **54**, 329 (1995).
- 32) Y. Koyama, H. Arai, I. Tanaka, Y. Uchimoto and Z. Ogumi: *Chem. Mater.* **24**, 3886 (2012).
- 33) K. Momma and F. Izumi: *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).

## 著者紹介

**河口智也**

京都大学産官学連携本部 特定助教  
E-mail: t-kawaguchi@saci.kyoto-u.ac.jp  
専門：固体化学，X線構造解析

**【略歴】**

2014年日本学術振興会特別研究員(DC2)，2015年京都大学大学院工学研究科材料工学専攻博士課程修了後，同年4月より現職。

**福田勝利**

京都大学産官学連携本部 特定准教授  
E-mail: k-fukuda@saci.kyoto-u.ac.jp  
専門：無機合成，分析化学

**【略歴】**

2005年年東京理科大学大学院理学研究科化学専攻博士課程修了，博士(理学)，日本学術振興会特別研究員，2006年物質・材料研究機構ソフト化学グループCREST研究員，2007年信州大学Nano-FIC助教，2011年物質・材料研究機構ソフト化学グループNIMSポスドク，同年10月より現職。

**市坪 哲**

京都大学大学院工学研究科 准教授  
E-mail: tichi@mtl.kyoto-u.ac.jp  
専門：外場下相転移・熱力学，蓄電池材料科学

**【略歴】**

2000年京都大学工学研究科において博士後期課程修了後，大阪大学大学院基礎工学研究科・助手，2003年東北大学金属材料研究所・助手，2005年京都大学大学院工学研究科・助手を経て，2006年より現職。

**大石昌嗣**

京都大学産官学連携本部 特定准教授  
E-mail: oishi.masatsugu.6e@kyoto-u.ac.jp  
専門：固体イオニクス，蓄電池電極材料

**【略歴】**

2008年東北大学大学院工学研究科機械システムデザイン工学専攻博士課程修了，博士(工学)。

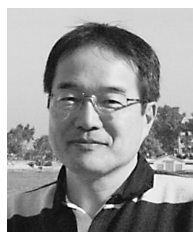
2009年トヨタ自動車株式会社，2010年京都大学産官学連携本部特定助教，2012年京都大学大学院工学研究科講師，2015年より現職。

**水木純一郎**

関西学院大学理工学部 教授  
E-mail: mastery@kwansei.ac.jp  
専門：物性物理学

**【略歴】**

東北大学理学研究科物理学専攻博士課程修了。2011年より関西学院大学理工学部物理学科(2015年4月に先進エネルギーナノ工学科に移籍)にて現職。

**松原英一郎**

京都大学工学研究科 教授  
E-mail: matsubara.eiichiro.6z@kyoto-u.ac.jp  
専門：放射光・X線回折学

**【略歴】**

京都大学冶金学科卒，同大学院冶金学修士課程からノースウェスタン大学材料科学修了。東北大学助手，同大学講師，京都大学助教授，東北大学教授を経て，2005年より現職。

---

# Development of powder diffraction anomalous fine structure method and applications to electrode materials for rechargeable batteries

**Tomoya KAWAGUCHI** Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

**Katsutoshi FUKUDA** Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

**Tetsu ICHITSUBO** Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

**Masatsugu OISHI** Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

**Jun'ichiro MIZUKI** School of Science and Technology, Kwansai Gakuin University, Hyogo 669-1337, Japan

**Eiichiro MATSUBARA** Department of Materials Science and Engineering, Kyoto University, Kyoto 606-8501, Japan

---

**Abstract** A powder diffraction anomalous fine structure (P-DAFS) method is developed both in analytical and experimental techniques and applied to cathode materials for lithium ion batteries. The DAFS method, which is an absorption spectroscopic technique through a scattering measurement, enables us to analyze the chemical states and the local structures of a certain element at different sites, thanks to the nature of x-ray diffraction, where the contributions from each site are different at each diffraction. Electrode materials for rechargeable batteries frequently exhibit the interchange between Li and a transition metal, which is known as the cation mixing phenomena. This cation mixing significantly affects the whole electrode properties; therefore, the site-distinguished understanding of the roles of the transition metal is essential for further material design by controlling and positively utilizing this cation mixing phenomenon. However, the developments of the P-DAFS method are required for the applications to the practical materials such as the electrode materials. In the present study, a direct analysis technique to extract the absorption spectrum from the scattering without using the conventional iterative calculations, fast and accurate measurement techniques of the P-DAFS method, and applications to a typical electrode material of  $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ , which exhibits the significant cation mixing, are described.