

■第20回日本放射光学会奨励賞受賞研究報告

回折 XAFS 法の開発とその電池材料解析への応用

河口智也 (京都大学 産官学連携本部)

1. はじめに

物質中の元素の化学状態分析や局所構造解析を行う X 線領域の分光手法のひとつである X 線吸収分光法 (x-ray absorption spectroscopy: XAS) は、今日では、化学や物理などの分野によらず、広く用いられる一般的な分析手法となっており、各放射光施設に XAS 専用ビームラインが必ずといって良いほど設置されている。XAS では注目元素の吸収端近傍で見られる X 線吸収微細構造 (x-ray absorption fine structure: XAFS) を観測することで、その元素の価数や配位環境などの情報を取得する。一方で、古くから知られる X 線回折法 (x-ray diffraction: XRD) では、試料中の原子配列を反映した回折線の強度を解析することで、結晶や非晶質の構造を解析する。本稿で紹介する回折 XAFS とも呼ぶべき、X 線回折分光法 (x-ray diffraction spectroscopy: XDS) は、これら二つの手法を組み合わせたものであると理解できる。XDS では吸収端近傍において共鳴回折線強度に観測される特徴的な構造—diffraction anomalous fine structure: DAFS—を観測し、そこから XAS で得られる XAFS と等価な吸収の情報を取得する。本稿では、XAFS を測定し分析する手法として XAS という名称があるのと同様に、DAFS を測定し分析する手法を上記で導入した XDS という名称で呼ぶことにする。XDS が、これまでの XAS と異なるのは、回折線から得られた吸収スペクトルでは、その回折線に寄与する原子の重み付けがされているという点である。このような結晶中に含まれる原子の回折線強度への寄与の程度は、結晶構造因子として計算される。これを利用すると、例えば結晶構造因子が異なる回折線からそれぞれ吸収スペクトルを取得し、さらにいわば構造因子で記述される連立方程式を解くような形でスペクトル同士を演算することで、結晶構造中の異なる結晶学的なサイトを占有する同一元素の吸収スペクトルの分離が可能となる。このような XDS の特徴のことを、「サイト選択性」と呼ぶ (Fig. 1)。また、測定試料が混相状態であっても、それぞれの相の回折線が分離して測定できる場合には、注目する相の回折線の DAFS を測定することで、その相のみの XAFS 同様の吸収スペクトルが取得できる。本手法のこのような特徴のことを「空間選択性」と呼ぶ。

上記の特徴を有する XDS だが、その歴史は意外と長く、手法の提案は 1992 年の Stragier らの論文発表に遡る¹⁾。もともとこのような論文が発表される以前から、吸収端近傍において X 線回折強度に特徴的な構造が見られ

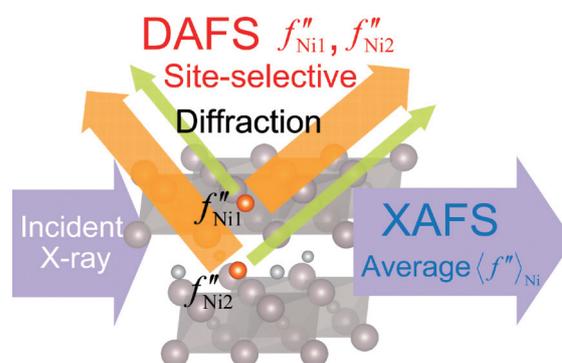


Fig. 1 (Color online) The relationship between DAFS and XAFS. Site-selective absorption spectra are acquired by utilizing the contribution difference of each crystallographic site to the diffraction intensity in DAFS.

ることは知られていた²⁻⁴⁾。そして、1992年にワシントン大学のグループである Stragier らによる、Cu の薄膜単結晶を用いた実験によって、このような構造が吸収スペクトルと等価な構造であることが DAFS という命名と共に報告された。また、ほとんど同じ時期である 1993年には別のグループに所属する Pickering らによって、X 線粉末回折 (x-ray powder diffraction: XRPD) を用いた、DAFS の測定手法並びに、反復的に Kramers-Kronig の関係を用いることで DAFS から吸収スペクトルを取得する解析手法 (iterative Kramers-Kronig: IKK 法) の提案が行われた⁵⁾。国内においても 1992年には Tweet, 水木らによって Si の表面超構造を構成する Ge の DAFS 測定が実施された⁶⁾。その後、水木によって日本語の解説^{7,8)}も行われ本手法が知られるようになった。しかし当時は、実験上の制約や解析の煩雑さもあり実際の応用は限られたものであった。このように、DAFS 自体の歴史は短くはないため、著者による DAFS 解析法の提案が「古くて新しい手法」としての DAFS 再興の鎗矢となれば幸いである。

それでは、この XDS が XAS と同じような分析手法として普及しなかった要因を探してみたい。原因の一つに、測定の煩雑さが挙げられる。上述の通り、DAFS の測定には単結晶試料を用いる方法と多結晶試料を用いる方法がある。多結晶試料を用いる方法は早くから報告がされていたものの⁵⁾、後の DAFS 測定で用いられた例は多くない。これはおそらく、単結晶 XRD に比べ XRPD の回折線強度が弱いため、十分な S/N 比が得られなかったことに一因があると考えられる。また、混合物の XRPD で見られ

る Microabsorption 効果が XDS ではこれまで認識されておらず、正確な吸収補正ができなかったことも原因の一つだったかもしれない。いずれにしても、初期の発表後の DAFS 測定は、主に単結晶回折法を用いて行うことが一般的であったことは出版物から伺うことができる。DAFS 測定では、回折線強度を入射光エネルギーの関数として測定する必要がある。XAS ではエネルギーを掃引し透過光強度を測定すればよいが、単結晶を用いた XDS ではそれに加え各エネルギーで試料が回折条件を満たすようロックンクスキャンもする必要があり、これが測定の長時間化を招いていた可能性がある。また、解析の面でも XDS ではさらなる発展が必要であった。XDS では、回折線強度のエネルギースペクトルから吸収スペクトルを取得する必要がある。この解析はエネルギーの関数である複素構造因子の位相項がわかっているならば簡単に行えるが、位相問題としてよく知られているように、この位相情報は回折線強度の測定を通じて失われてしまう。従って、DAFS の解析ではこの位相問題をいかに克服して吸収スペクトルを取得するかという問題に帰着する。この問題の解決法の一つとして IKK 法という手法が早くに提案されていたが⁵⁾、この手法は後に解が一意でないことが指摘されており⁹⁾、より直接的な解析手法が望まれていた。

このような状況の中、著者が XDS に取り組みはじめたのは博士課程進学時である2012年の頃である。当時は2009年より7年間の研究開発期間で開始した革新型蓄電池先端科学基礎研究事業の一環で建設した SPring-8 の BL28XU ビームラインが本格稼働し始めたところであった。著者が博士課程を志したきっかけも、このような見たこともない最新施設を用いた研究に憧れを抱いたことが大きい。この時、著者が博士研究テーマとして選んだのが本稿の XDS である。先生方の指導を仰ぎながら、初めて Fe_3O_4 の共鳴 X 線散乱測定を実施し、これまで教科書でしか見たことがなかったような X 線回折強度が共鳴現象で変化する様子を目の当たりにして非常に感銘を受けた覚えがある。しかし、この当時の測定環境は、0次元検出器を用いた角度スキャンを行うために昼夜を問わずエネルギーを変更する度に PC 操作が必要であったし、吸収補正のための吸収スペクトル測定も抜けているほど非常に拙いものであり、持ち帰ったデータはとて DAFS として解析できるような代物ではなかった。このように、著者の博士課程の研究テーマとしての XDS の開発と蓄電池材料分析への応用の研究はおぼつかない足取りで始まった。今日、ビームライン BL28XU では、二次元検出器とゴニオメーター、モノクロメーターが連携し測定をするシーケンスの整備、それらのデータが1つにパッケージ化されたデータファイルの出力、開発したソフトウェアによる半自動的な解析、といったように、試料を持ってこられるだけで高精度の DAFS の測定と解析がルーティンに行える環境が整備されている。また、このような測定基盤を用いること

で、DAFS 解析とまでは行かなくても、共鳴（異常）X 線散乱も精度よく測定可能であり、類似元素のサイト別の占有率の定量解析なども簡便に行えることから、本手法と関連手法の様々な蓄電池材料への応用が広まっている。今回の XDS に関する解説記事は既に同誌に掲載されているので¹⁰⁾、今回はその中でも特に重要な部分に関して、その一端を紹介する。

2. XDS の開発

XDS の原理は1992年にすでに発表されており、その後の研究で単結晶試料を用いた物性研究のための実験手法としては既に完成していた。しかし、この手法をそのまま多結晶粉末試料であるリチウムイオン電池の材料の分析に用いる事は困難であり、XRPD に基づく XDS の開発が必要不可欠であった。DAFS の測定には、入射光エネルギーの掃引が必要であるが、XRD 測定を想定したビームラインでは波長を固定するのが通例であり、これが簡便に行えない場合が多い。しかし、著者が主に利用していた SPring-8 BL28XU はもともと quick-XAFS 測定を想定した光学系が設計されているビームラインであり¹¹⁾、幸いにもこのようなエネルギースキャンを必要とする測定が簡便に行えた。このビームラインでは、3 mm の小さなギャップを有するチャンネルカット分光器をサーボモーターで駆動し制御している。このような特徴により、分光器の角度変化によるエネルギーの掃引が標準的な二結晶分光器に比べ高速に行えるだけでなく、実用的なエネルギー範囲でのエネルギー変更に伴うビームの出射高さの変化が非常に小さい。従って、ビームの一部を入射スリットで切り出して実験に使用している限りにおいては、ビーム高さの変化が無視できるくらい小さかった。このことは、ゴニオメーターのアライメント精度が求められる回折測定にとっても、非常に有利に働いた。

また、多結晶試料を用いていることも功を奏した。XDS が開発された当時は、恐らくアンジュレーターのような挿入光源が一般的ではなく、現在のような高フラックスの光源の利用は出来なかったと推察される。また、現在では一般的となっている Pilatus のようなピクセルアレイ型の二次元検出器もほとんどなく、XRPD 測定を用いた DAFS 測定は高い S/N 比の担保が非常に困難であったと考えられる。一方で、現在では、これらの光源や検出器の発展の恩恵にあずかり、XRPD 測定を用いた DAFS 測定であっても十分な光子統計精度が担保できるようになった。この XRPD に基づく XDS は、単結晶のそれに比べて測定時間を非常に短縮できる可能性がある。単結晶回折では、先述の通り入射光エネルギーを変える度にロックンクスキャンをする必要がある。一方で、XRPD ではこれが必要ない。実際、これまで単結晶試料を用いて1本のスペクトルを取得するのに半日かかると言われていたような DAFS 測定が、XRPD を用いることで標準的な試料で

あれば10分程度で測定が行えるところまで短縮できた。また XDS 測定用の回転試料台の開発により、測定精度が飛躍的に向上した。このような測定時間の短縮や測定精度の向上は、充放電の深度や回数に応じて多数の試料を測定して比較する必要がある蓄電池材料の研究にとっても、恐らく他の多くの材料開発にとっても重要な項目であるに違いない。

一方で、解析方法に関しても開発要素があった。DAFSの解析では測定で失われる複素構造因子の位相を回復し、吸収スペクトルと等価な原子散乱因子中の共鳴分散項の虚部を決定する必要がある。しかし、筆者が XDS に取り組んだ当時は、このような吸収スペクトルを DAFS から抽出する有効な解析手段がほとんど無いに等しく、XDS を実用的な解析手法として用いるためには新たな解析手法の開発が求められていた。そこでこれまでの IKK 法に変わる解析方法として、赤外分光法で用いられている数値解析手法に着目した。赤外領域における正反射法では、反射率のエネルギースペクトルから、logarithmic dispersion relation (LDR) として知られる手法を用いて、複素反射率の位相を決定し、吸収スペクトルを取得する。この解析の数学的なテクニックを DAFS 解析に応用し DAFS スペクトルから吸収スペクトルを抽出した結果、これがうまく行った。Fig. 2 に Ni 金属箔の DAFS スペクトルと吸収スペクトルを示す。Ni 金属は面心立方構造を有し、Ni 元素の結晶学的なサイトは 1 種類のみである。従って、XAS で測定される平均情報としての XAFS と、XDS で DAFS から取得する XAFS-like なスペクトルは、本来一致すべきデータとなる。Fig. 2 より、X 線吸収近傍構造 (x-ray absorption near edge structure: XANES) の領域並びに、挿入図で示す吸収端よりも高エネルギー側の振動構造を有する広域 X 線吸収微細構造 (extended x-ray absorption fine structure: EXAFS) 領域においても、両者は良い一致を示すことが読み取れる。従って、今回開発してきた実験

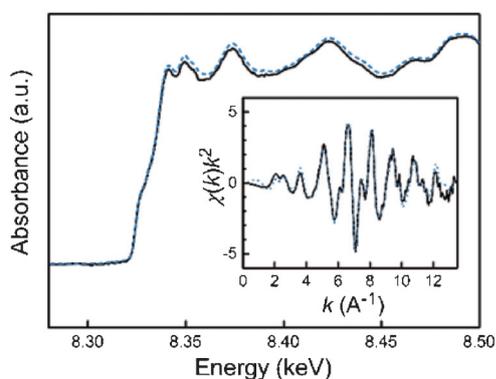


Fig. 2 (Color online) The XAFS-like spectrum of a Ni metal foil obtained from DAFS of 111 diffraction (black solid lines) and the XAFS spectrum obtained by the direct absorption measurement (blue broken lines). The inset shows the EXAFS oscillations obtained by both techniques.

手法と解析手法の両者の妥当性が実験的に確認できた。このようにして、XDS をさらに深化させ、本来の目的である蓄電池正極材料の分析が行える手法的な基盤を整えた¹²⁾。

3. リチウムイオン電池正極材料への応用

リチウムイオン電池は充放電することで繰り返し使用できる二次電池の一種であり、これまでの主な用途である携帯電話やノート PC の電源に加え、現在はハイブリッドカーや電気自動車などの輸送機器にもその応用が広がりつつある。特に、後者の用途に関しては、ガソリン車に比肩する性能を有する電気自動車の実現のために、蓄電池性能のさらなる向上が求められている。代表的な正極材料のひとつに Fig. 3 で示す $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($1 > x > 0$) 層状岩塩型電極材料がある。化学式に x が含まれているのは、図で示すように逆サイト欠陥として Ni が本来の Ni サイトに加え Li サイトを占有するためである。この Li サイトを占有する Ni の量に応じて、電極の電気容量や寿命などの特性が大きな影響を受けるため、電極を充放電した際の Li サイトを占有する Ni の役割の理解が、蓄電池の電極材料の設計を行う上で重要である。従って、結晶学的なサイトを区別して注目元素の化学状態や局所構造が解析できる XDS は、このような試料系が求めていた分析技術といえる。そこで、筆者らはこの試料を対象として、XDS を用いたサイト分別 XANES 並びに EXAFS 解析を実施した¹³⁾。その結果、逆サイト欠陥として Li サイトを占有している Ni は、本来の Ni サイトを占有する Ni と異なり、Li の挿入・脱離に伴う価数変化にはほとんど寄与していないことが明らかとなった。さらに、この Ni は初回の充放電で、Li 層内で凝集構造を形成することによって、その周りに Li が挿入されにくくなり、不可逆容量を生む原因となっている可能性があることも見えてきた。一方で、このような Ni の凝集構造は充電時の構造安定性を高めるピラーとしての役割も担っている可能性もあり、さらにサイクルを重ねた材料に対して分析を進めることで、同材料を用いた電極の開発にとって有用な知見が得られると期待される。こ

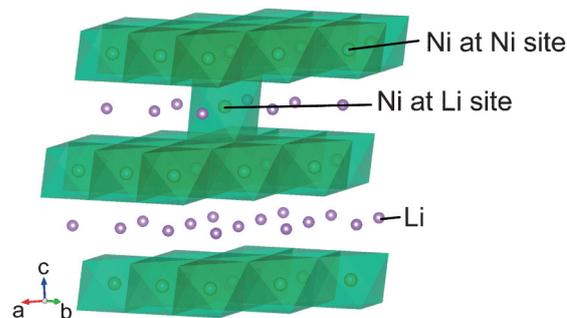


Fig. 3 (Color online) Crystalline structure of $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1+x}\text{O}_2$ ($0 < x < 1$).

こ最近の電池の業界では、 LiNiO_2 よりさらに大容量を示す Li 過剰系正極材料に注目が集まっている。同型の充放電もまた逆サイト欠陥が大きく関わっており、XDS の活躍の場に終わりは見えない。将来に、より蓄電池材料用に特化した XDS 測定技術を開発することで、革新的な蓄電池材料の創出にも貢献できるだろう。

4. おわりに

本稿では BL28XU で行ってきた XDS の手法開発並びに、蓄電池正極材料への応用例を紹介した。古くて新しい手法である XDS は、これまでの放射光光源や検出器の発展や今回行った測定・解析手法の開発により、汎用的な分析手法として確立しつつある。また、XDS 実験は入射 X 線エネルギー掃引が容易にできるビームラインに、ゴニオメーターと検出器があれば行えるため、通常の XAFS や XRD の測定が行えるビームラインの装置であれば十分 DAFS の測定ができる。また、本稿で取り上げた蓄電池材料を始めとし、逆サイト欠陥が物性に大きな影響を与える材料は数多く存在する。従って、そのような材料を取り扱っている読者の皆様には、ぜひこの XDS を活用していただきたい。これまで見えていなかった、それぞれのサイトを占有する同一元素の興味深い個性が見えてくると期待している。一方で偏光の利用など手法自体にもまだまだ発展の余地はある。今後は蓄電池材料を始めとする実用材料への応用をより推進していくとともに、これまで利用していなかった光の特性を利用した新規解析手法の開発を行っていききたい。

謝辞

本研究は多くの先生方のご指導とご理解、ご協力が無ければ実施できませんでした。学部学生の頃よりご指導を戴き、ビームラインの立ち上げという貴重な機会と共に、博士論文のテーマとして XDS を研究するきっかけを与えて戴きました京都大学 松原英一郎教授に深謝いたします。実験技術が拙くなかなか結果が出ない中、限られたビームタイムの中でプレッシャーに押しつぶされそうになりながらも粘り強く継続的に実験が行えたのは、先生の温かいご指導のお陰でした。また、XDS の実験や解析方法の議論に関して格別なご支援を戴きました、関西学院大学 水木純一郎教授に深くお礼申し上げます。新たな解析方法を提案した時には賛否両論がございましたが、先生の激励はその後解析方法を発展させていく際に大変励みになりました。放射光実験の技術的な部分に加え、論文の執筆のイロハをご教授戴きました、京都大学 福田勝利准教授に深く感謝申し上げます。また、本手法の蓄電池材料への適用に際して、データの解釈や電極性能との関わりを議論しご指導戴きました、京都大学 市坪 哲准教授、同 大石昌嗣准教授に深くお礼申し上げます。最後に、ビームライン立ち上げ初期の非常に大変な放射光実験を支え、実験後のデー

タの解析や解釈に関して精力的な議論をしていただきました、島田康気氏、徳田一弥氏を始めとする松原研の学生の皆様に深く感謝申し上げます。真剣に、時には笑い合いながら皆様のご協力のもと行った徹夜の放射光実験や、研究室で議論に明け暮れた日々など、私の学生時代において皆様の物理的、精神的なご支援がなければ、本研究を遂行することは出来ませんでした。この場をお借りいたしまして厚くお礼申し上げます。

参考文献

- 1) H. Stragier, J. Cross, J. Rehr, L. Sorensen, C. E. Bouldin and J. C. Woicik: Phys. Rev. Lett. **69**, 3064 (1992).
- 2) Y. Cauchois and C. Bonnelle: Comptes Rendus l'Academie Des Sci. **242**, 1596 (1956).
- 3) Y. Cauchois: Comptes Rendus l'Academie Des Sci. **242**, 100 (1956).
- 4) I. Arcon, A. Kodre, D. Glavic and M. Hribar: J. Phys. C **9**, 1105 (1987).
- 5) I. J. Pickering, M. Sansone, J. Mars and G. N. George: J. Am. Chem. Soc. **115**, 6302 (1993).
- 6) D. J. Tweet, K. Akimoto, I. Hirose, T. Tatsumi, H. Kimura, J. Mizuki, L. B. Sorensen, C. E. Bouldin and T. Matsushita: Jpn. J. Appl. Phys. **32**, 203 (1992).
- 7) 水木純一郎: 放射光 **6**, 309 (1993).
- 8) 水木純一郎: まてりあ **34**, 872 (1994).
- 9) J. O. Cross, W. T. Elam, J. C. Woicik and L. B. Sorensen: J. Synchrotron Radiat. **6**, 335 (1999).
- 10) 河口智也, 福田勝利, 市坪 哲, 大石昌嗣, 水木純一郎, 松原英一郎: 放射光 **28**, 124 (2015).
- 11) H. Tanida, K. Fukuda, H. Murayama, Y. Orikasa, H. Arai, Y. Uchimoto, E. Matsubara, T. Uruga, K. Takeshita, S. Takahashi, M. Sano, H. Aoyagi, A. Watanabe, N. Nariyama, H. Ohashi, H. Yumoto, T. Koyama, Y. Senba, T. Takeuchi, Y. Furukawa, T. Ohata, T. Matsushita, Y. Ishizawa, T. Kudo, H. Kimura, H. Yamazaki, T. Tanaka, T. Bizen, T. Seike, S. Goto, H. Ohno, M. Takata, H. Kitamura, T. Ishikawa, T. Ohta and Z. Ogumi: J. Synchrotron Radiat. **21**, 268 (2014).
- 12) T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, K. Shimada, T. Ichitsubo, M. Oishi, J. Mizuki: and E. Matsubara: J. Synchrotron Radiat. **21**, 1247 (2014).
- 13) T. Kawaguchi, K. Fukuda, K. Tokuda, M. Sakaida, T. Ichitsubo, M. Oishi, J. Mizuki and E. Matsubara: Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 14064 (2015).

● 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: X 線構造解析, X 線吸収分光, 蓄電池, 固体化学

【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。博士 (工学)。同年4月より現職。