

BL37XU 分光分析

1. 概要

BL37XUでは、走査型顕微分光分析を主体として全視野型分光イメージングや、蛍光分光法・深さ分解計測法などの高輝度X線分光法により、物質の形態・元素分布・化学状態・局所構造の解析を通して、物質のもつ性質や機能解明に向けた利用研究が行われている。2017年度も実験ステーションに大きなトラブルはなく、概ね順調にユーザー利用に供された。また2017年度には高速2次元走査型顕微XRF/XAFS計測の高性能化として40 keV以下の高エネルギー領域におけるサブミクロンの空間分解能を有する高速2次元走査型顕微XRF/XAFS計測法の開発と、2次元投影型イメージングXAFS法の高性能化としてCT法を適用した3次元投影型CT-XAFS法の開発とユーザー利用が行われた。

2. 2次元高速走査型顕微XRF/XAFS計測の広エネルギー化

on the fly型の高速走査型2次元XRF法は、試料水平位置をxステージにより連続掃引しながら、一定の時間間隔でパルスモーターコントローラーから出力されるタイミングパルスと同期して透過X線もしくは蛍光X線強度信号を計測する。試料上下位置をzステージにより移動しながらこの計測を繰り返すことにより、任意元素の2次元分布を取得することができる。2017年度はこの手法の適用範囲の向上を目指し、BL37XU第1ハッチに常設されていた長ワーキングディスタンス/高エネルギー用KBミラーを第3ハッチに移設した。図1に、移設したKBミラーの30 keVにおける集光プロファイルを示した。縦横方向ともに1 μm を切る空間分解能が

30 keVにおいても得られている。本ミラーの移設により、広エネルギー領域 (<40 keV)、長いワーキングディスタンス (30 cm)、高分解能での2次元高速走査型顕微XRF/XAFS計測が可能となった。

3. 3次元投影型CT-XAFS法を利用した全固体Liイオン電池の3次元反応分布評価^[1]

全固体Liイオン電池は、高容量、高エネルギー密度化が期待でき、さらに安全性・信頼性の高い電池であることから開発が活発に行われている。同電池に用いられる合剤電極では、活物質および固体電解質の粒子が3次的に不均一に分布し、複雑なイオン/電子の伝導経路を形成している。そのため、特に高出力条件下において、合剤電極内部で反応が不均一に進行し、容量が低下することが懸念される。電極内部の不均一反応のメカニズムを理解し、高レートでの充放電でも反応が均一に進行する電極を開発するために、合剤電極内の反応分布を*operando*条件下でリアルタイムに追跡できる手法が求められている。XAFS法は電池の反応に対応して化学状態が変化する任意の元素に着目して反応追跡が行えることから、これまで多くの*operando*観測が行われてきた。本研究では合剤電極内の3次的かつ複雑な反応分布を詳細に観察することを目的として、X線CT法とXAFS法を組み合わせたCT-XAFS法を適用することにより合剤電極内の活物質分布や反応進行分布などの電池の性能向上を支配する変数の導出を行った。

図2は全固体Liイオン電池の*operando* CT-XANES (Co *K*-edge) 計測の模式図である。Coの吸収端近傍のXANESを構成する各エネルギー点において試料を回

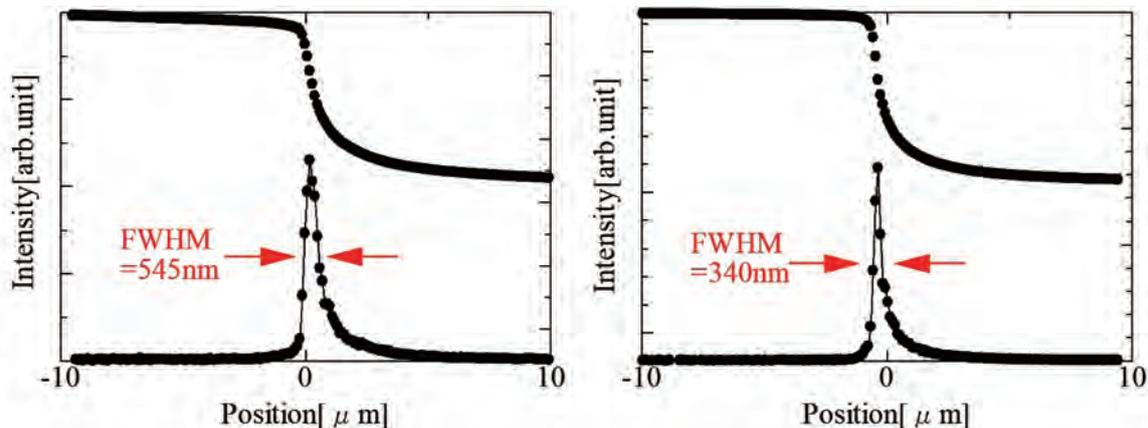


図1 第3ハッチに移設したKBミラーの30 keVにおける横方向 (左図) および縦方向 (右図) の集光プロファイル

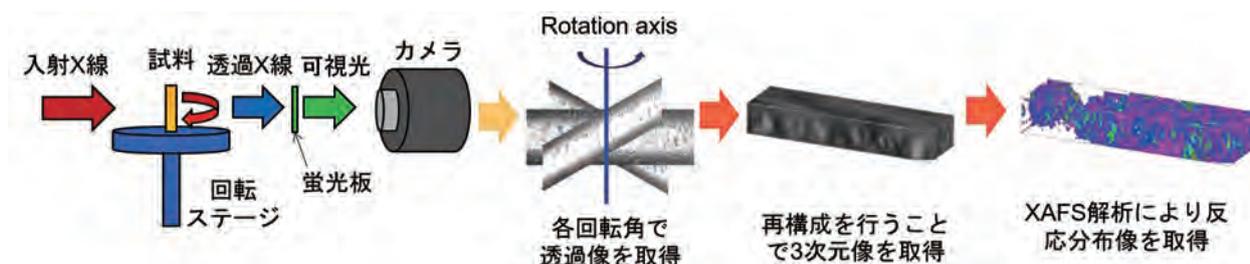


図2 全固体Liイオン電池のoperando CT-XAFS計測の模式図

転させながら透過X線像を取得し、角度情報を持った2次元透過像を3次元再構成することにより3次元のX線吸収強度分布(3D-XANES)を得ることができる。本研究においては全固体Liイオン電池に対して本手法をoperando条件下で適用し、3次元的な活物質分布や電池反応の進行分布を得ることができた。このように本手法は全固体Li電池に限らず、機能性材料において3次元的に電子状態や原子分布等の情報をin-situ, operando条件下で行える手法であり、材料開発の場において設計指針を与える重要な手法となる。

Reference:

- [1] 木村勇太他、第43回固体イオニクス討論会, 3A-11 (2017)

JASRI 利用研究促進部門
分光解析Iグループ

新田 清文、関澤 央輝