

# Part 3 第15回サンビーム研究発表会 (第12回 SPring-8産業利用報告会)

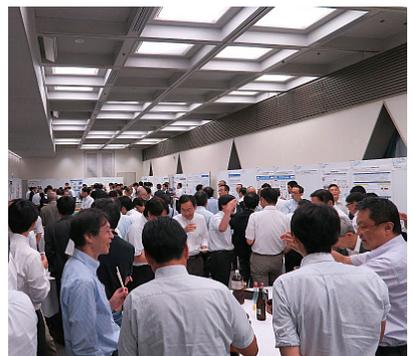
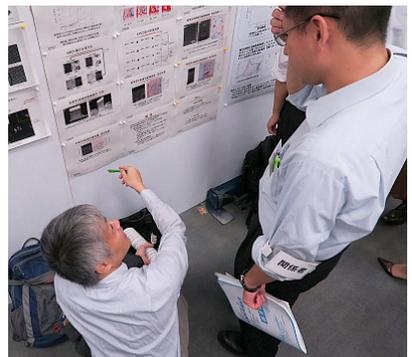
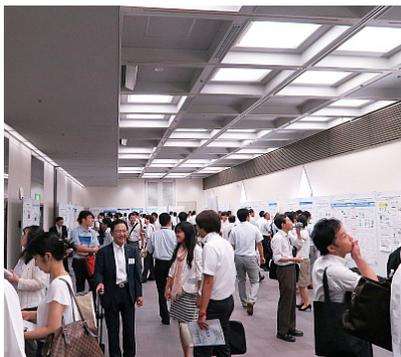
---

場 所 神奈川県・川崎市  
川崎市産業振興会館

開催日 2015/9/3, 4







## 硬 X 線光電子分光法による化合物半導体の表面状態評価

三菱電機(株) 清井 明、田中 政幸、本谷 宗、倉橋 健一郎

**はじめに:** 化合物半導体素子ではデバイス特性向上と表面保護を目的に、基板の表面に保護膜を形成する。特に窒化物半導体デバイスでは保護膜の形成条件によって、リーク電流等のデバイス特性が大きく変化することが分かっている<sup>[1]</sup>。しかしながら、デバイス特性が変化する原因は完全には解明されていない。ここでは原因解明の一環として、保護膜の成膜条件と半導体表層のバンド構造の関係を硬 X 線光電子分光法で調べた結果を報告する。

**実験:** 保護膜として 10nm 厚の窒化ケイ素を AlGaIn/GaN 積層エピウエハ上に成膜した。原料ガスである窒素ガスの流量を 3 水準変えた試料、及び成膜方式自体を変えた試料を作製した。試料表面をオスミウム膜で導電処理した後、BL16XU の硬 X 線光電子分光装置にて、半導体表層 (AlGaIn 層) の内殻軌道から光電子スペクトルを測定した。励起 X 線のエネルギーを 8 keV、光電子の検出角度を 88° とした。得られた光電子スペクトルを Voigt 関数でピークフィットして束縛エネルギーのシフトを調べた。

**結果:** 窒素流量を大きくすると保護膜の組成が窒素リッチに変化する (図 1)。また、膜が窒素リッチになるに従い、AlGaIn 半導体層の内殻 (Al 2p, Ga 2p) 軌道の光電子ピークが高束縛エネルギー側へシフトしており (図 2)、表面のバンド構造が変化したことが分かる。また、同じ窒化ケイ素膜を用いた HEMT デバイスにおいて、窒素リッチな条件下で保護膜を成膜するとゲートリークが小さくなることを確認した<sup>[2]</sup>。このことから、保護膜/半導体界面のバンド構造の変化がリーク電流の多寡に寄与していると推定される。

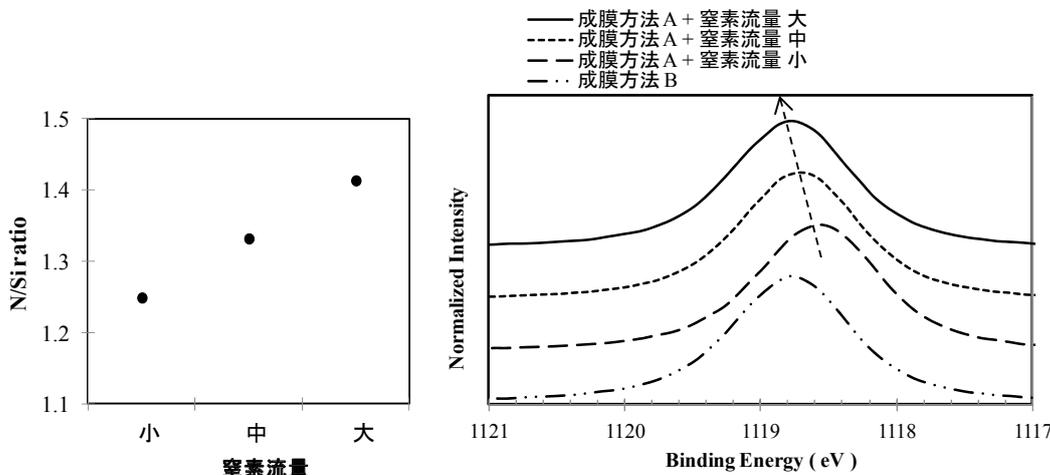


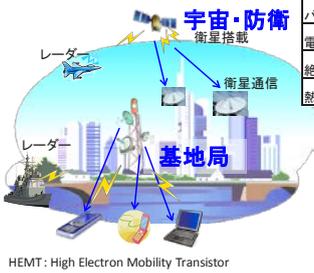
図 1. 窒素流量と保護膜組成比の関係

図 2. Ga 2p 軌道の光電子スペクトル

[1] S. Arukumaran, T. Egawa, H. Ishikawa, T. Jimbo and Y. Sano, Appl. Phys. Lett. **84**, 613 (2004).

[2] K. Kurahashi, T. Nanjo, M. Tanaka, A. Kiyoi, T. Motoya and E. Yagyu, to be published in the proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Growth of III-Nitrides.

高周波GaN-HEMTの利用分野



HEMT: High Electron Mobility Transistor

GaNの材料物性の特徴

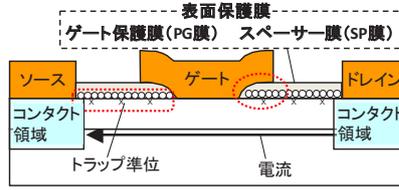
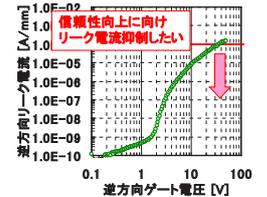
	GaN	SiC	GaAs	Si
バンドギャップE <sub>g</sub> (eV)	3.4	3.26	1.42	1.12
電子飽和速度 (cm/s)	2.7x10 <sup>7</sup>	2.0x10 <sup>7</sup>	2.0x10 <sup>7</sup>	1.0x10 <sup>7</sup>
絶縁破壊電界 (V/cm)	3.0x10 <sup>6</sup>	2.5x10 <sup>6</sup>	5.0x10 <sup>5</sup>	4.0x10 <sup>5</sup>
熱伝導率 (W/cmK)	1.3	4.5	0.5	1.5

信頼性に関する利点

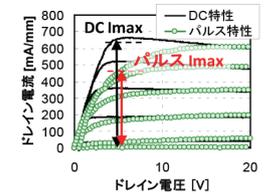
- バンドギャップが大きい  
→ 高温動作が可能  
→ アバランシェ効果小
- 絶縁破壊耐圧電界が高い  
→ 高電圧動作が可能
- 熱伝導率が高い  
→ 高電力密度でもTchが低い
- 原子結合力が強い  
→ 化学的に安定

GaN-HEMTの課題<sup>[1]</sup>

- 逆方向リーク特性の低減(信頼性)
  - パルス特性と改善(高周波特性)
- 改善要素**
- 表面保護膜の膜種・膜質の最適化<sup>[2]</sup>
  - 基板結晶欠陥の低減<sup>[3]</sup>
  - デバイス構造の改良<sup>[4]</sup>



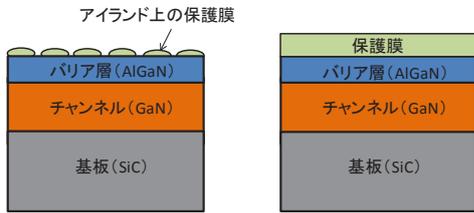
保護膜/半導体界面に多量のトラップ準位が存在



放射光を利用する意義

ラボ光電子分光  
Al-Kα 1486.6 eV  
Ga2p<sub>3/2</sub>光電子のIMFP ~ 1 nm

硬X線光電子分光  
放射光BL16XU (7944.02eV)  
Ga2p<sub>3/2</sub>光電子のIMFP ~ 11 nm



評価用に薄い保護膜が必要  
均一に界面が形成されない

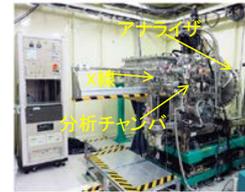
厚膜で評価可能  
デバイスの真の界面を反映

※IMFP(平均自由行程)はTTP-2M式<sup>[5]</sup>でGaNの物性値を用いて計算

試料と測定条件

No.	Method	試料の仕様		
		Parameters	N <sub>2</sub> flow	Ar flow
1	ECR-Sputter	Small	constant	1.25
2	ECR-Sputter	Midium	constant	1.33
3	ECR-Sputter	Large	constant	1.41
4	Cat-CVD	Large	constant	1.46

ECR: Electron Cyclotron Resonance  
Cat-CVD: Catalytic Chemical Vapor Deposition

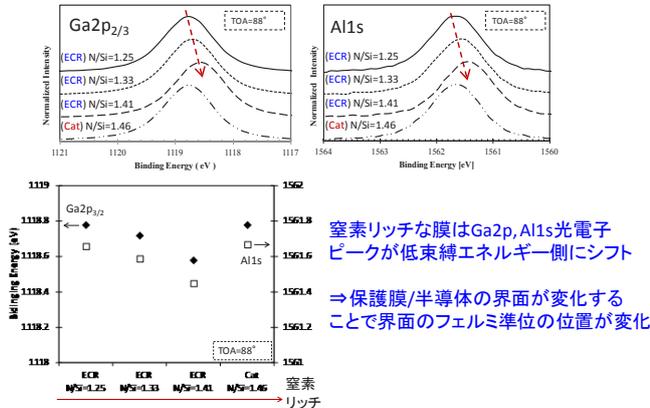


【測定条件】  
ビームライン: BL16XU  
励起X線のエネルギー: 7944.02 eV  
取り出し角度 (TOA): 88°  
エネルギー校正: Au4f<sub>7/2</sub> (84.04 eV)  
アナライザ: SCIENTA-R400  
導電処理: オスmium (5nm)

写真は産業利用推進室ホームページより引用

窒素流量を制御して組成(窒素/シリコン比)が異なるSiN保護膜を成膜

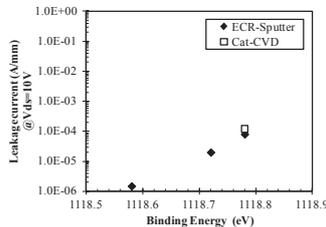
膜質と内殻軌道の束縛エネルギー



窒素リッチな膜はGa2p, Al1s光電子ピークが低束縛エネルギー側にシフト

⇒ 保護膜/半導体の界面が変化することで界面のフェルミ準位の位置が変化

リーク電流との相関関係



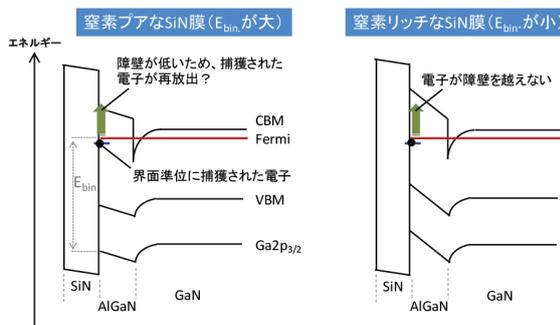
内殻軌道の束縛エネルギーのシフトとリーク電流に相関を確認

実験結果の要約

項目	窒素プアなSiN膜	窒素リッチなSiN膜
内殻軌道の束縛エネルギー (E <sub>bin</sub> )	大	小
リーク電流 [6]	大	小

リーク電流に関する考察

保護膜/半導体界面付近のバンド図



界面準位を介した電子伝導がリークに影響?  
結論に至るには更なる検証が必要

まとめ

1. 硬X線光電子分光法の深い検出領域を活用して、GaN-HEMTの保護膜/半導体界面のバンド構造評価を実施
2. 保護膜の膜質(窒素/シリコン比)の影響を調べたところ、窒素リッチな膜はGa2p, Al1s光電子ピークが束縛エネルギーが低下すること、及び同膜を用いたGaN-HEMTでリーク電流が低減することを確認

今後も放射光を活用し、GaN-HEMT特性に影響する因子の更なる深い理解を目指す。

参考文献

[1] Y. Inoue et al., IEEE Int. Microwave Symp., P.639 (2007).  
[2] S. Arukumaran, T. Egawa, H. Ishikawa, T. Jimbo and Y. Sano, Appl. Phys. Lett. 84, p.613 (2004).  
[3] T. Nanjyo, K. Kurahashi, M. Tanaka, A. Kiyoi, M. Imai, M. Suita, Y. Suzuki, T. Tanaka and E. Yagyu, SSDM2014  
[4] Y. Dora et al., IEEE Electron. Dev. Lett., 22, p. 713, (2006).  
[5] S. Tanuma, C.J. Powell, D. R. Penn, Surf. Interface Anal., 21, 165 (1994).  
[6] K. Kurahashi, T. Nanjo, M. Tanaka, A. Kiyoi, T. Motoya and E. Yagyu, to be published in the proceedings of the 6<sup>th</sup> International Symposium on Growth of III-Nitrides.

S-02

2012B5131, 2013A5131, 2013B5131, 2014A5131  
BL16XU

## 窒化物半導体の表面構造解析

三菱電機 先端技術総合研究所 本谷 宗、倉橋 健一郎、中村 勇

**はじめに:** 次世代の高出力・高周波デバイス材料として、エピタキシャル層中の結晶欠陥が低減可能で、素子の高耐圧化・高信頼性化が期待でき、大きな自発分極に起因した高い2次元電子ガス(2DEG)濃度が得られることから、InAlN系HEMTに注目が集まっている<sup>[1-4]</sup>。InAlN系HEMT開発において、ソース/ドレイン電極とInAlN層との低抵抗オームミック接合の形成が課題の一つであるが、現状これを満足する電極は得られていない。ここでは、電極形成前の熱処理によって非線形に変化する電極とInAlN間のコンタクト抵抗(図1)の変動理由について、InAlN層極表面の結晶構造解析から調査した。

**実験:** InAlN層が表面に形成されたエピタキシャル成長基板を複数準備し、熱処理なしの試料に加えて775、850、900、950°Cの電極形成前熱処理を施した試料を準備した。GIXRDは、入射エネルギーをCu K $\alpha$ 相当の8.045 keVとし、BL16XU内に設置された8軸回折計を用い、検出器はNaI検出器およびPilatus 100Kを用いた。

**結果:** NaI検出器を用いた $\omega_H/2\theta_H$  scanからInAlN(100)の面間隔挙動がコンタクト抵抗変化と連動するように振る舞うことが分かった(図2)。一方で、 $\phi$  scan結果には有意差が認められなかった。またPilatus 100K検出器を用いInAlN(100)回折ピーク位置における観察結果をログスケール表示したところ、回折スポット直上に $2\theta$ 方向に伸びる散乱波が確認された。当日は、これらの散乱波についての結果を中心に報告する。

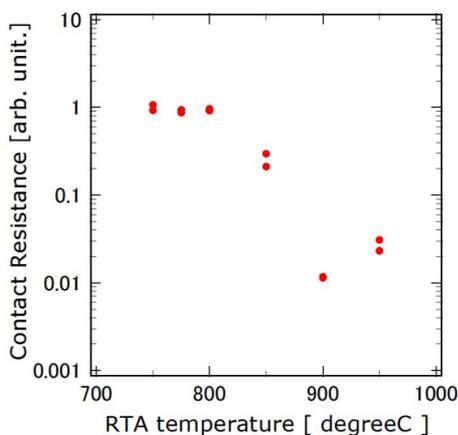


図1. RTA温度とコンタクト抵抗の関係

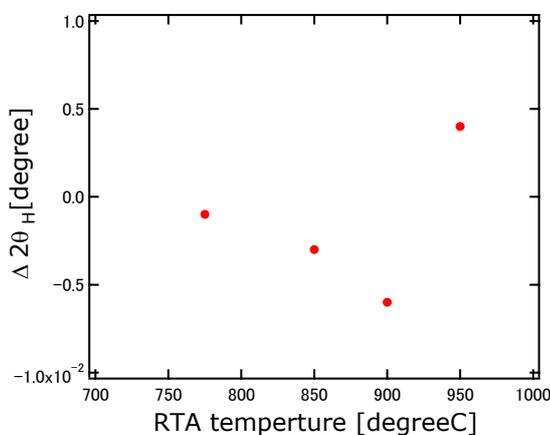


図2. RTA温度とInAlN(100)ピーク位置の関係

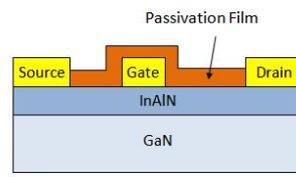
[1] J. Kuzmik., IEEE Electron Devices Lett. **22**(11), 510 (2001).[2] M. Gonschorek et al., Appl. Phys. Lett. **89**, 062106 (2006).[3] F. Medjdoub et al., The Open Electrical and Electronic Eng. J. **2**, 1 (2008).[4] J. Selvaraj et al., Jpn. J. Appl. Phys. **48**, 04C102 (2009).

**背景: InAlN/GaN-HEMT**



高出力化  
 ⇒ 材料部材低減(低コスト化)+低損失化(省エネ化)

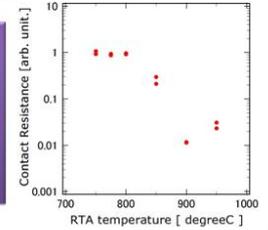
**背景: InAlN/GaN-HEMTの課題**



大電流化⇒低損失化が重要

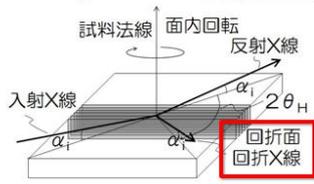
ここでは、Source / Drain (以下S/D) 電極の低コンタクト抵抗化に関する調査を実施

S/D電極形成前の熱処理で最大2桁の低コンタクト抵抗化  
 800~900℃までの振舞と900℃~の振舞が異なる  
 理解を深め、低抵抗化指針を得たい

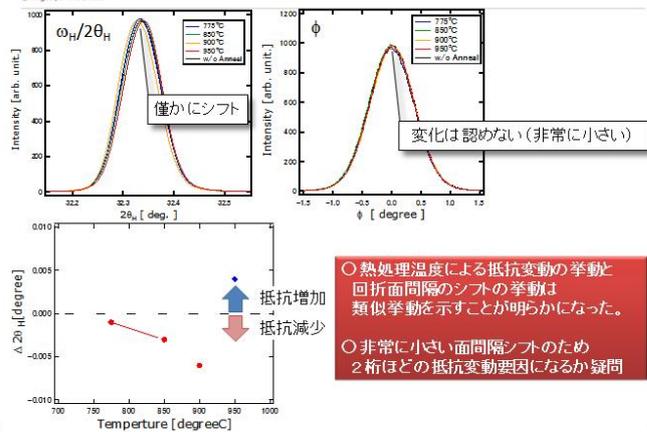


**実験: GIXRD point detector / 2D detector**

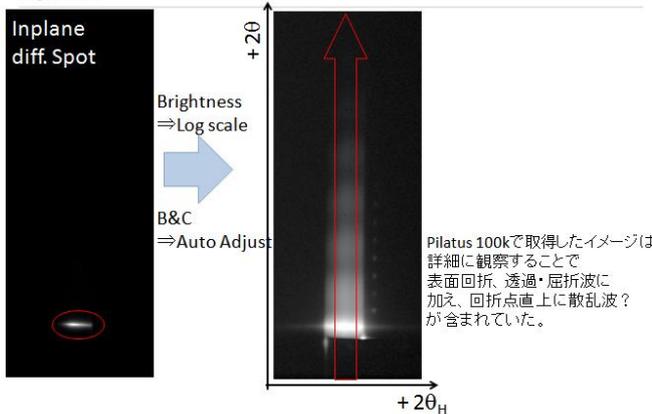
BL : BL16XU  
 入射エネルギー : 8.045 keV (~Cu K $\alpha$ )  
 回折計 : Huber 多軸回折計@BL16XU  
 測定試料 : InAlN (~10 nm) / GaNエピタキシャル成長基板  
 熱処理条件(温度) : 775, 850, 900, 950 °C および未処理(計5種)  
 ※ 金属電極は未形成  
 検出器(point) : NaIシンチレーション検出器( $\omega_H/2\theta_H, \phi$  scan)  
 検出器(2D) : Pilatus 100K (InAlN (100) 位置でCapture)



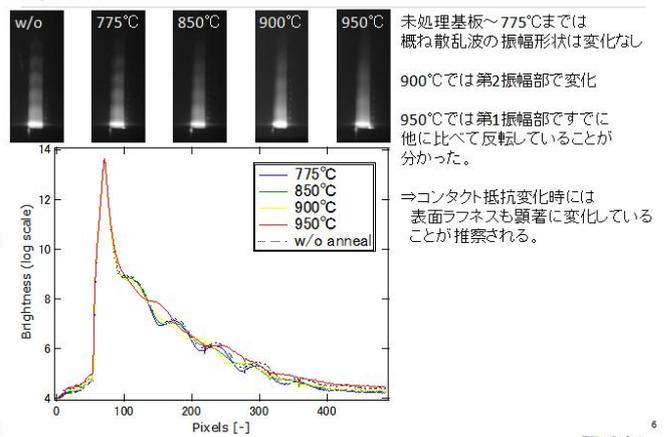
**実験結果: Point Detector**



**実験結果: 2D Detector (1)**



**実験結果: 2D Detector (2)**



**まとめ**

1. AlGaN-HEMTよりも大電流化が期待されるInAlN-HEMTに関してS/D電極形成前の熱処理によってコンタクト抵抗が最大2桁変化していた。
2. 基板表面構造変化を評価するため、GIXRDを実施。検出器には、0D検出器に加え2D検出器を用いた。
3. 0D検出器の結果から、僅かなInAlN(100)面間隔のシフトが生じコンタクト抵抗変化の挙動と良い一致を示した。
4. 2D検出器の結果より、回折点周りに散乱波?を確認しその振幅が熱処理温度によって大きく変化していることを確認した。
5. コンタクト抵抗変化には基板表面のラフネス変化も関与していることが推察される。

## 硬 X 線光電子分光法を用いた GaN-HEMT のバンド構造解析技術開発

(株)富士通研究所 野村健二、滋野 真弓、土井修一、宮島豊生、淡路直樹、片岡祐治

**はじめに:** 窒化ガリウム (GaN) をチャネル層に用いた高電子移動度トランジスタ (HEMT) は、障壁層とのヘテロ接合界面に高濃度の 2 次元電子ガス (2DEG) が発生する。2DEG の高いキャリア濃度と GaN 特有の高い飽和電子速度、絶縁破壊電界により、高速、高耐圧デバイスの実現が可能となる。そのため、携帯電話の基地局、航空管制・気象用のレーダー等の高周波用途、ハイブリッドカー、電気自動車、家電等のパワーデバイスなど、幅広い市場の拡大が見込まれている。昨年度 (第 11 回) の SPring-8 産業利用報告会では、硬 X 線光電子分光 (HAXPES) の膜の深い所まで観測可能な特徴を利用し、光電子の取出し角の異なる複数の内殻スペクトルのピーク位置及びピーク形状を考慮して同時解析を行うことで、InAlN / GaN-HEMT のヘテロ接合界面を含めたバンド構造を得ることが可能なことを報告した。一方、本手法においては、価電子帯上端 (VBM) から伝導帯下端 (CBM) を導出するに際し、文献値のバンドギャップを使用していた。そのため、本課題では、バンドギャップの実測化により、文献値に頼らないバンド構造解析手法の確立を目的としている。

**実験:** 表 1 に示した計 10 サンプルを使用した。バンドギャップの測定においては、内殻スペクトルの高結合エネルギー側に現れる、ロススペクトルを利用した。ロススペクトルは強度が弱いため、サンプルホルダを新規開発し、検出効率の改善を図った。これにより、特に小さな光電子取出し角 (TOA) の条件において、数十倍の検出効率でのデータ取得が可能となり、実用的な利用が可能となった。

**結果:** 一例として、SiN (5 nm) / In<sub>0.17</sub>Al<sub>0.83</sub>N (7 nm) / AlN (1 nm) / GaN (1 μm) 膜の結果を図 1 に示す。図 1(a) は絶縁膜 SiN、図 1(b) は障壁層 InAlN、図 1(c) はチャネル層 GaN におけるバンドギャップの測定及び解析結果である。得られたバンドギャップ値 E<sub>g</sub> は、E<sub>g</sub> (SiN) が 5.23 eV、E<sub>g</sub> (InAlN) が 4.35 eV、E<sub>g</sub> (GaN) が 3.45 eV である。図 1(d) は、別途内殻スペクトルの解析で得た VBM の深さ依存の結果に、図 1(a) から図 1(c) で得たバンドギャップ値を用いて導出した CBM の結果を併せて表示した、バンド構造解析結果を示している。これまで、バンドギャップを文献値に頼っていたため、本手法を文献値が無い未知材料に適用することは出来なかった。また、成膜/プロセス時の組成変動の影響でバンドギャップが変化した場合の対応も困難であった。本課題により、より広範囲で本手法を適用することが可能となった。

表 1. 測定サンプル一覧。

基板種類	GaN層			スペーサ層		In <sub>x</sub> Al <sub>1-x</sub> N層		電極/絶縁膜		
	膜種	添加元素	濃度	膜厚	膜種	膜厚	濃度	膜厚	膜種	膜厚
Si	p-GaN	Mg	4E+19 cm <sup>-3</sup>	1 μm	-	-	-	-	-	-
	n-GaN	Si	2E+19 cm <sup>-3</sup>							
	i-GaN		2E+18 cm <sup>-3</sup>							
				AlN	1 nm	x=32 %	13 nm	Ni		
						x=17 %	7 nm	AlO	5 nm	
								SiN		

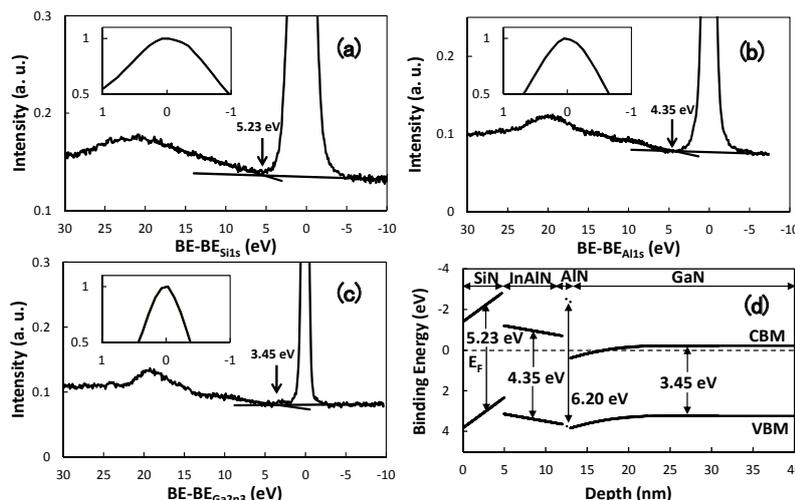


図 1. SiN(5nm)/In<sub>0.17</sub>Al<sub>0.83</sub>N(7nm)/AlN(1nm)/GaN(1μm)膜における、(a)SiN、(b)InAlN、(c)GaN のバンドギャップ測定結果、(d)別途内殻スペクトルの解析で得た VBM の深さ依存に、バンドギャップ測定結果を併せて導出したバンド構造解析結果。



# 硬X線光電子分光法を用いたGaN-HEMTのバンド構造解析技術開発

野村健二、滋野真弓、土井修一、宮島豊生、淡路直樹、片岡祐治  
(株)富士通研究所

## HEMTデバイスの利用

・HEMT(High Electron Mobility Transistor)は、1980年に富士通/富士通研究所により開発された半導体デバイス。製品化は、電波望遠鏡の低雑音増幅器に始まり、近年、社会インフラを支える様々な高周波/パワーデバイスに利用が拡大。

### 高周波(高速)デバイス



航空機・気象レーダー



ワイヤレス通信

### パワー(高耐圧)デバイス



携帯電話基地局



電気自動車・ハイブリッドカー



衛星通信



インバータ搭載電気機器

図1. HEMTデバイスの利用。

## GaN-HEMTの特徴

・HEMTデバイスは、電子を供給する障壁層と電子が走行するチャンネル層で構成。障壁層とチャンネル層のヘテロ接合界面に高濃度の2次元電子ガス(2DEG)が発生し、この2DEGがHEMTデバイスの動作を支配。

・窒化ガリウム(GaN)をチャンネル層に用いたGaN-HEMTは、2DEGの高いキャリア濃度( $\sim 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ )と、GaN特有の高い飽和電子速度、絶縁破壊電界により、高速、高耐圧デバイスの実現が可能。

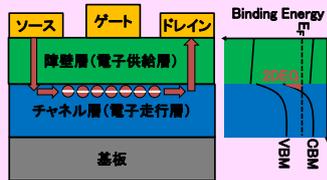


図2. HEMTの基本デバイス構造と対応するバンド構造。

表1. パワーデバイス材料の物性値の比較。

材料	破壊電界 (MV/cm)	飽和電子速度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )	移動度 ( $\text{cm}^2/\text{Vs}$ )
Si	0.3	$1.0 \times 10^{12}$	1350~1500
GaAs	0.4	$2.0 \times 10^{12}$	8500
SiC	2.8~3.0	$2.0 \times 10^{12}$	650~1020
GaN	3.3	$2.5 \times 10^{18}$	900~2000

## 本研究の目的

- ・昨年度(第11回)のSPRING-8産業利用報告会での報告内容  
HAXPESの膜の深い所まで観測可能な特徴を利用し、以下のSTEP 1から5により、HEMTのバンド構造解析手法を開発  
STEP 1: 各々の膜でVBM-内殻を測定し、データベース化  
STEP 2: 内殻スペクトルのピーク形状を解析してバンド曲がりを導入  
STEP 3: STEP 1と2を用いて、価電子帯上端(VBM)を導出  
STEP 4: 各々の膜のバンドギャップ(E<sub>g</sub>)を文献より取得  
STEP 5: STEP 3と4を用いて、伝導帯下端(CBM)を導出

- ・昨年度の手法の特徴と課題  
VBMからCBMを導出するに際し、文献値のバンドギャップを使用。  
文献が無い未知材料への適用、プロセス/組成変動時の信頼性の担保が課題。

- ・本研究の目的  
ロススペクトルを利用したバンドギャップの実測化により、文献値に頼らないバンド構造解析手法の確立

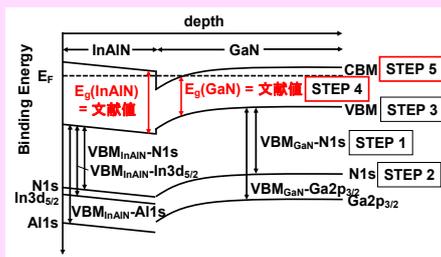


図3. InAlN/GaN-HEMTのバンド構造解析手法。

## 新ホルダによる検出効率の改善

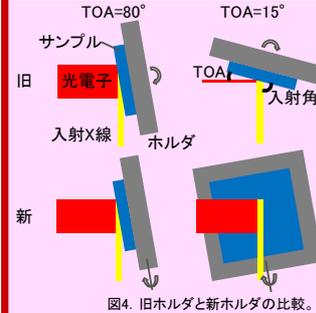


図4. 旧ホルダと新ホルダの比較。

・ロススペクトルは強度が弱いため、新ホルダにより検出効率の改善を図り、数倍~数十倍の改善効果を達成。本改善により、実用的な測定時間でのバンドギャップ測定を可能化。

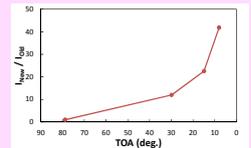


図5. 新ホルダによる改善効果。

## ロススペクトルを用いたバンドギャップ測定

- ・ロススペクトルを利用したバンドギャップの実測化に成功。  
・得られたバンドギャップ値は、絶縁膜AIOを除き、文献値と良く一致。

表2. バンドギャップ測定結果一覧。

膜種	文献値 (eV)	本測定 (eV)
絶縁膜		
AIO	3.00	3.07
SIN	5.23	5.23
障壁層		
InAlN(17%)	4.37	4.35, 4.37
InAlN(32%)	3.17	3.20
i-GaN	3.43	3.45

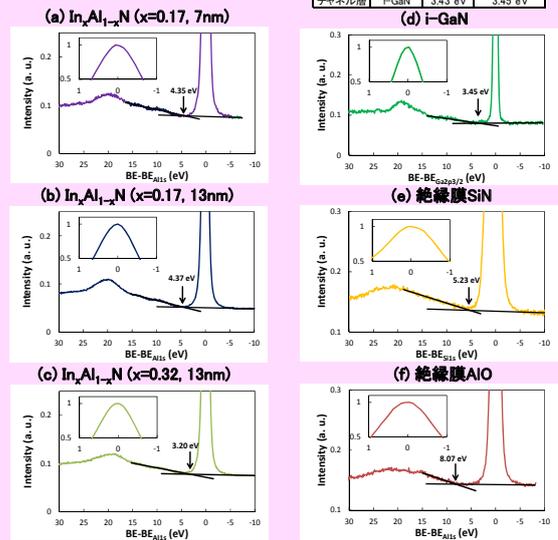


図6. バンドギャップ測定結果。

## 解析の結果得られたバンド構造

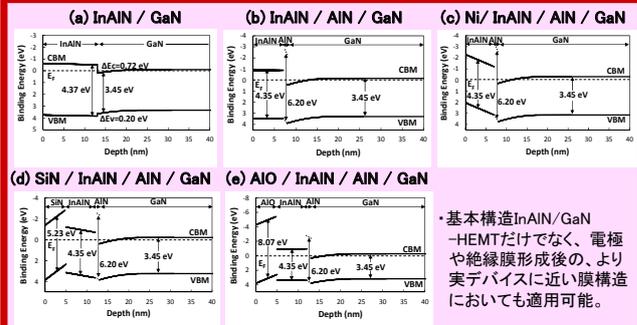


図7. バンド構造解析結果。

・基本構造InAlN/GaN-HEMTだけでなく、電極や絶縁膜形成後の、より実デバイスに近い膜構造においても適用可能。

## まとめ

- HAXPESの膜の深い所まで観測可能な特徴を利用し、光電子の取出し角の異なる複数の内殻スペクトルのピーク位置及びピーク形状を考慮して同時解析を行い、さらに、VBMからCBMの導出において、ロススペクトルを利用したバンドギャップの実測化により、文献値に頼らないバンド構造解析手法の確立に成功した。

S-04

2014A5100  
BL16XU

## 放射光を用いたリチウムイオン電池反応挙動のその場計測

(株)日立製作所 高松大郊

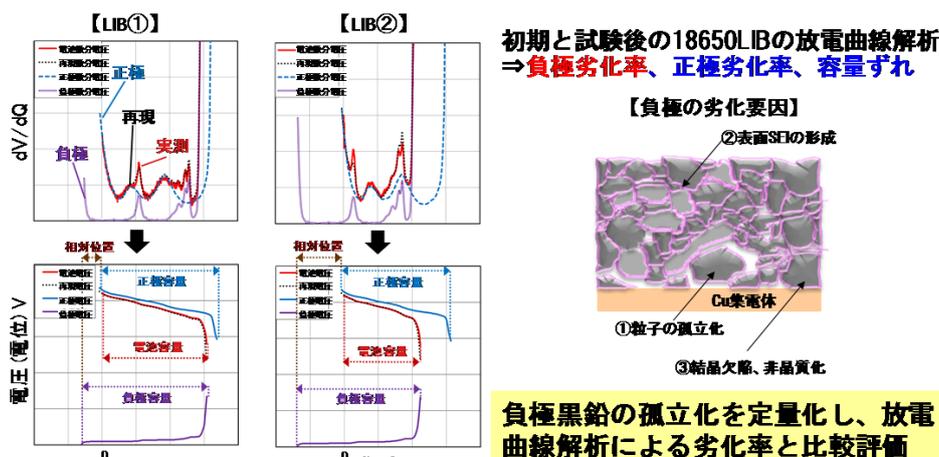
リチウムイオン二次電池(LIB)の内部では、ナノ～ミリオオーダーの空間的な階層構造、ミリ秒～年におよぶ時間的な階層構造が存在し、これらの空間的・時間的な階層構造が複雑に関連した反応過程が、電池の耐久性・出力特性・安全性などの特性に大きな影響を及ぼす。一方、シンクロトン放射光は、高強度かつ高い透過能、光学系や検出器の工夫によるミリ～ナノ程度までの空間分解能、エネルギーが可変による多くの解析手法、等の特徴から、密閉されたLIBの非破壊その場評価に非常に有効である。我々は、放射光を用いた充放電中のLIBその場計測により、①活物質粒子レベルでの相変態挙動、②電極/電解液ナノ界面挙動、③合剤電極内での反応不均一性の把握、④電解液内でのイオン濃度分布の動的挙動、⑤副反応に起因する年レベルの劣化挙動、といった空間的・時間的な階層構造における反応挙動の理解を進めてきた。①に関しては、X線回折法(XRD)とX線吸収分光法(XAS)の相補計測である時分割XRD/XAS法により、充放電中の活物質粒子レベルの価数・相変態の動的挙動を報告した[1]。②に関しては、全反射条件を薄膜モデル電極に適用した全反射蛍光 XAS 法により、電極/電解液界面におけるナノレベルでの化学状態変化を報告した[2][3]。③に関しては、二次元イメージング XAS 法(2D-XAS)により、充放電中の正極内における遷移金属価数変化のその場可視化から、合剤電極面内で生じる反応分布を報告した[4][5]。

本発表では、サンビームで実施した③および⑤の実験結果を報告するとともに、④に関しても紹介する。③に関しては、充放電によって生じる合剤電極内の断面方向の反応分布を2D-XAS法で可視化した結果を報告し、反応分布の推定要因と対策を考察する。⑤に関しては、充放電サイクル後の18650型LIBに対してその場XRD計測した結果を報告し、放電曲線解析と比較する。④に関しては、これまで適切な計測法が無かったためにブラックボックスであった充放電中の電解液内のイオン濃度分布の動的挙動を、X線位相イメージング法[6]によりその場可視化した結果[7]を紹介する。

- [1] D. Takamatsu et al., Advanced Lithium Batteries for Automobile Applications (ABAA-7) Meeting Abstracts 29 (2014).
- [2] D. Takamatsu et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 51, 11597 (2012), *J. Electrochem. Soc.*, 160, A3054 (2013).
- [3] 高松大郊, SPring-8 利用者情報, vol.18, No.2, p65 (2013), [4] 高松大郊他, 電気化学会第81回大会, 3Q17 (2014).
- [5] 平野辰巳他, サンビーム年報・成果集 part2, vol.3, p39 (2013), [6] A. Yoneyama et al., *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, A 523, 217 (2004).
- [7] 高松大郊他, 第55回電池討論会, 3D25 (2014).

### 放電曲線解析による劣化機構

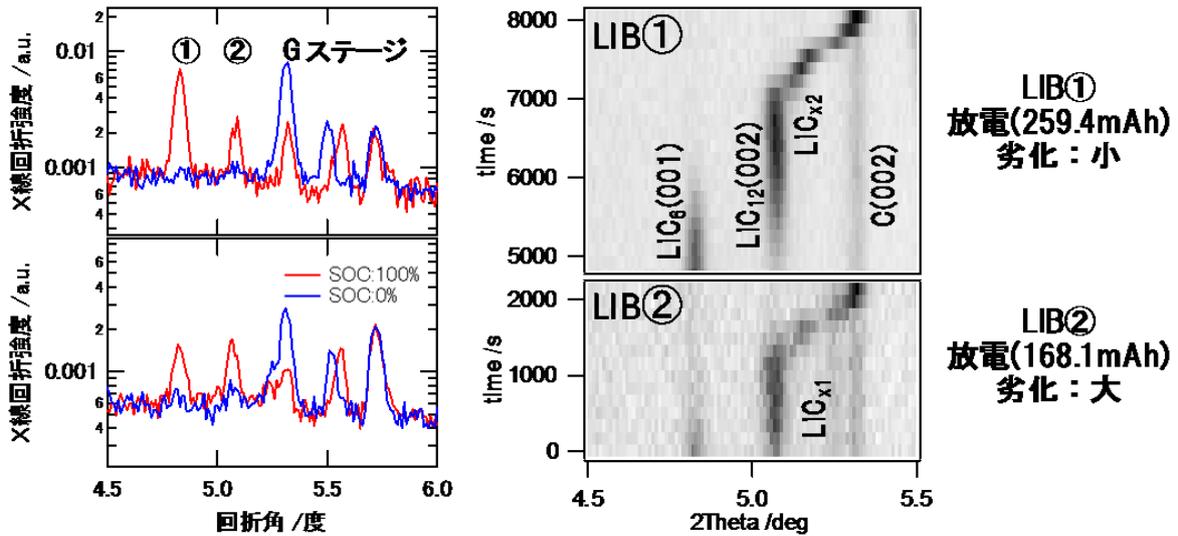
HITACHI  
Inspire the Next



電池	試験	容量維持率(%)	正極劣化率(%)	負極劣化率(%)	表面SEI形成率(%)
LIB①	保存	96	2	2	2
LIB②	サイクル	63	19	20	16

## その場XRD測定:放電中の黒鉛近傍

HITACHI  
Inspire the Next



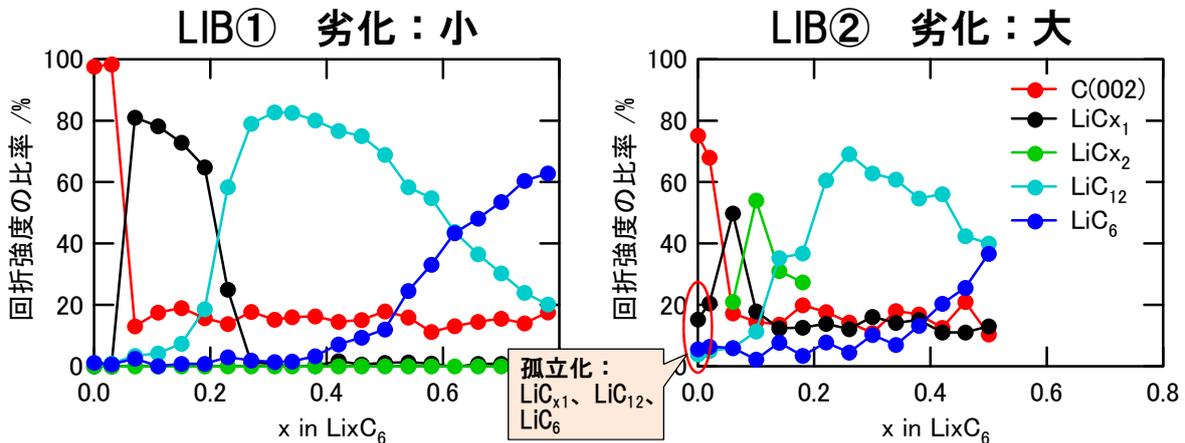
放電(SOC: 100%→0%)により、 $\text{LiC}_6 \rightarrow \text{LiC}_{12} \rightarrow \text{LiC}_{x2,1} \rightarrow \text{C}$  に順次移行するが...

- 劣化したLIB②では、充電後のステージ①: $\text{LiC}_6$  の強度が、LIB①に比べて低い。  
→負極SEI形成による $\text{Li}^+$  の失活に相当。
- 劣化したLIB②では、 $\text{LiC}_{x1}$  が放電の間、存在している。  
→劣化により導電ネットワークから孤立化した黒鉛粒子からの回折線に相当。

各ステージの積分強度を算出し、負極孤立化を定量化

## 各回折強度の比率と負極孤立化率

HITACHI  
Inspire the Next



電池	試験	容量維持率(%)	放電曲線負極劣化率(%)	X線回折負極孤立化率(%)
LIB①	保存	96	2	2
LIB②	サイクル	63	20	25

放電曲線解析による負極劣化率は、XRDで実測した導電ネットワークからの孤立化率に相当することを検証できた

S-05

2012A5100, 2013B5100, 2014A5100, 2014B5100  
BL16XU

## 硬 X 線結像型磁気顕微鏡の開発

(株)日立製作所 上田和浩、米山明男、菅原昭

ネオジム磁石は、その高い保磁力と経済性から、エレクトロニクス、情報通信、医療、工作機械、産業用・自動車用モーター等広範な分野で利用されている。更なる環境負荷低減、省エネ、発電効率の向上等のため、ネオジム磁石等永久磁石材料の高性能化が求められている。また元素戦略の観点からDyのような希少希土類元素の使用を減らしつつ、希土類磁石の高性能化は重要な技術開発課題となっている。これまで、SPring-8の高輝度放射光とX線磁気円二色性(XMCD)が利用した集光型X線磁気顕微鏡を開発し、ネオジム磁石の磁化反転過程の可視化をしてきた。

しかし元素識別磁気ヒステリシス測定の高空間分解能化に伴い、試料ドリフト等による試料位置の変動制御が、大きな課題となっている。そこで、結像型X線顕微鏡技術を利用した硬X線磁気顕微鏡を開発し、約50 $\mu\text{m}$ 領域を、高空間分解能、かつ短時間でXMCD測定する可能性を検討した[1]。

硬X線結像型磁気顕微鏡は、SPring-8 BL16XUに設置された硬X線円偏光形成計測システムと、前置鏡、試料、FZP(Fresnel Zone Plate)、最下流のCMOSカメラで構成されている。2結晶分光器で単色化された水平偏光のX線を、ダイヤモンド位相子により円偏光化する。円偏光X線は、前置鏡で集光、高調波除去し試料に照射される。試料を透過した円偏光X線は、FZPによりCMOSカメラの蛍光体上に試料像を結ぶ。ダイヤモンド位相子により左右円偏光を切り換え、それに同期して左右円偏光でのX線吸収像を取得する。背景強度を得るため、試料位置を偏光切り替えと同期して移動させ、得られた試料像を同一偏光の背景像で規格化したのち、左右円偏光像の差分からXMCD像を得た。測定に使用した試料は、ネオジム焼結磁石からFIB加工装置を用い、27 $\mu\text{m}$ ×25 $\mu\text{m}$ 、厚み5 $\mu\text{m}$ に切り出した試料片である。

下図は、測定に用いた焼結ネオジム磁石片の(a)SEM像である。試料中心付近に析出物が抜け落ちた穴がある。灰色の薄い部分(円で囲った領域)はNd析出物である。(b)は入射X線のエネルギーをNd-L<sub>2</sub>端として測定した結像X線像である。穴の周辺に位相コントラストが見える。また、白い部分(円で囲った領域)がNd析出物である。(c)は左右円偏光像の差分で得たXMCD像である。位相コントラストが差分で消え、磁気構造が測定できた。このことから、硬X線結像型磁気顕微鏡による磁気構造計測の可能性が明らかになった。

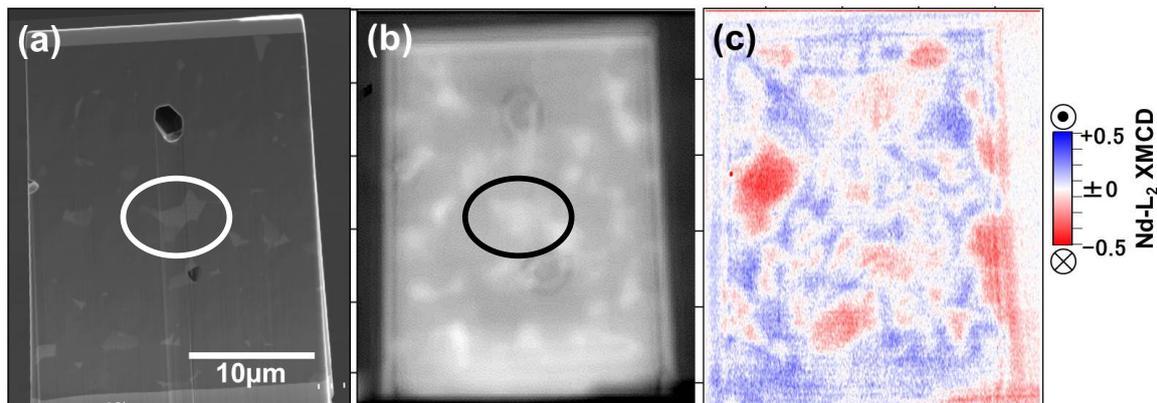


図 ネオジム焼結磁石試料のSEM像と結像型X線顕微鏡像

(a) SEM像, (b)Nd-L<sub>2</sub>端吸収像, (c)Nd-L<sub>2</sub>端XMCD像

[1] 第28回日本放射光学会 12P069

S-05/P-64

# 硬X線結像型磁気顕微鏡の検討



日立製作所 研究開発グループ 上田 和浩, 米山 明男, 中山文嗣

## 磁気顕微鏡による磁石研究の意義

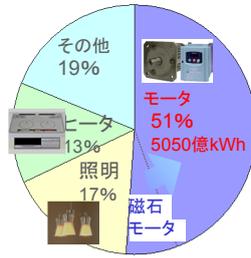


図1 国内電力消費量比率(03年度)

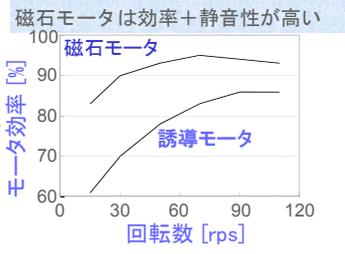


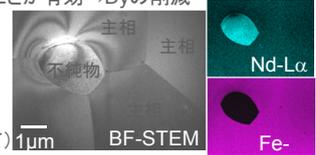
図2 モータの効率

ネオジム磁石は、最大のエネルギー積を持つ永久磁石。  
ネオジム磁石の高性能化=磁石モータの性能向上

- ネオジム磁石は焼結磁石→微結晶(主相と不純物)の集合
- 焼結磁石中、主相と不純物(酸化物)相の界面が保磁力に影響
- 添加Dyを界面に凝縮させることが有効→Dyの削減

左図:STEMIによるネオジム磁石観察例  
3重点析出物がEDX観測により、Ndリッチ相であることが分る  
(結晶粒の大きさ~10μm以下程度)

X線磁気2色性顕微鏡  
(TEM, MFM, PEEM等と比較して) 1μm  
利点 元素選択測定・強磁場中測定(p-in p-out)  
欠点 分解能・放射光光源

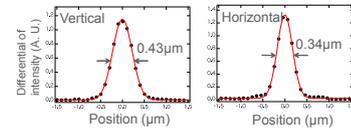
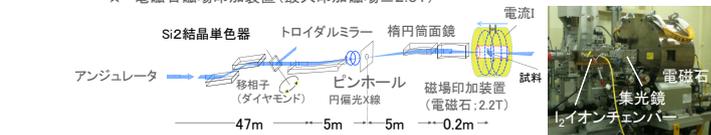


- モータは、国内総電力の半分を消費
- モータ性能の向上=消費電力削減、CO<sub>2</sub>排出量低減

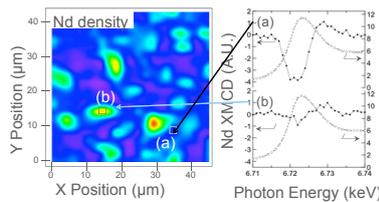
研究の目的:ミクロン~サブミクロン程度での磁化と元素分布の相関

## 走査型X線磁気顕微鏡による、これまでのネオジム磁石の計測結果

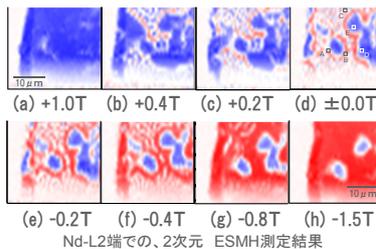
☆ 電磁石磁場印加装置(最大印加磁場±2.3T)



☆ 集光サイズ:0.15μm<sup>2</sup>, 1x10<sup>9</sup>cps



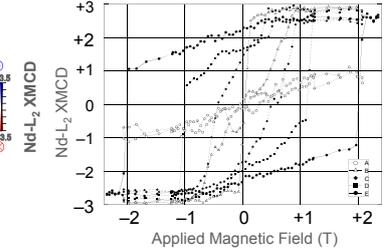
磁気顕微鏡によるμXAFS及びμXMCD測定に成功  
領域(a):Ndが比較的少ない→磁化が強い  
領域(b):Ndが比較的多い→磁化が弱い  
→Nd析出物(酸化物)は常磁性という報告と一致



(a) +1.0T (b) +0.4T (c) +0.2T (d) ±0.0T (e) -0.2T (f) -0.4T (g) -0.8T (h) -1.5T

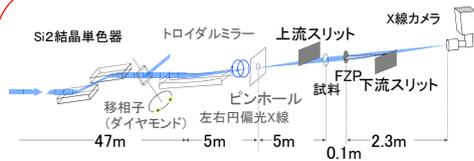
Nd-L<sub>2</sub>端での、2次元 ESMH測定結果

試料サイズ:34.5x27.5 t:7ミクロン 測定時間:3時間/視野



結晶粒によりMHループが大きく異なる(結晶方位等)  
粒界付近は特に特異なMHループが測定された

微結晶, 微析出物, 粒界のMH測定が必要 → 更なる高分解能化は、試料ドリフトが問題



結像型X線顕微鏡としての分解能評価結果

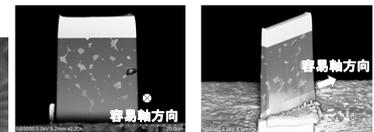
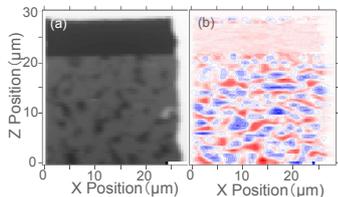
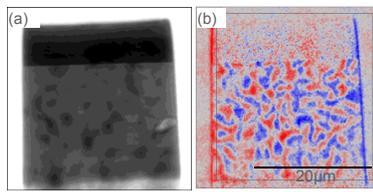


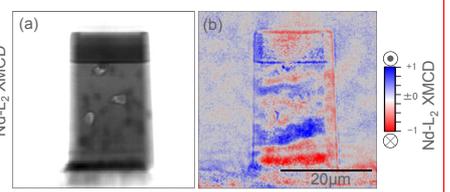
図 FIB加工したネオジム磁石試料  
(a)垂直磁化試料(厚み:5μm)  
(b)面内磁化試料(45°傾斜取り付け、厚み:3μm)



走査型X線磁気顕微鏡による垂直磁化試料測定結果  
(a)X線顕微鏡像(28x27μm Δ0.5μm)  
(b)XMCD像(8.5h)



結像型X線磁気顕微鏡による垂直磁化試料測定結果  
(a)X線顕微鏡像(650x650pxl 0.06μm/pxl)  
(b)XMCD像(露出時間200sec x 52枚=2.9h)



結像型X線磁気顕微鏡による面内磁化試料測定結果  
(a)X線顕微鏡像(650x650pxl 0.06μm/pxl)  
(b)XMCD像(露出時間200sec x 52枚=2.9h)

➤円偏光切り換え同期化した結像型X線磁気顕微鏡法を検討し以下の結論を得た。

- X線磁気顕微鏡による焼結ネオジム磁石を観察。
- 長時間測定でのドリフト補正
  - 約4.8時間の試料ドリフト、強度ドリフトが補正可能であること。
  - 左右円偏光切り換えによる強度変動は背景との画像演算で補正可能であること。
  - 試料摺動をドリフト同様に補正することが可能であること。
- 結像型X線磁気顕微鏡像
  - 3時間を露光時間とすることで、垂直磁化試料のラメラ構造を含む磁気構造が可視化できた。

### 今後の課題

- 上流光学系の最適化による入射強度向上
- 外部磁場印加機構との組み合わせによる磁化反転過程の高分解能イメージング

### 謝辞

日立金属 磁性材料研究所 西内 武司  
日立製作所 研究開発Gr 菅原昭, 李憲之

S-06

2014B5420  
BL16B2

## XAFS 測定による酸化物薄膜材料の構造解析

パナソニック株式会社 相良暁彦、藤ノ木紀仁、吉井重雄、土生田晴比古

### はじめに

酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )の微粒子体はその化学的安定性と白色度、分散性、光表面触媒活性などにより白色顔料、紫外線防護材をはじめ、汚染物質を分解する光触媒、親水性コート材、各種電極材料など様々な用途で用いられる。基体表面をチタン微粒子で被覆する場合、長期の信頼性を確保するには被膜の強度が課題となる。ここで有機酸チタン塩とシリコーン樹脂材料の混合液を塗布した後、高温で焼成すると、強固な酸化チタンと酸化ケイ素の混合膜を形成することができる(塗布熱分解法)。膜中には、酸化チタンと酸化ケイ素がナノメートルオーダーで分散していることが確認されているが、各粒子の結晶性や結晶構造等、詳細な構造については明らかになっていない。そこで本実験では、塗布熱分解法により作製された酸化チタン層について、XAFS 測定による構造解析を行った。さらに、酸化ニオブや酸化タンタル等、異種材料間での比較を行った。

### 実験方法

表面洗浄したステンレス基板に有機酸チタン塩とシリコーン樹脂材料の混合液を塗布した後、 $400\sim 500^\circ\text{C}$ の熱処理を施すことで、酸化チタン-酸化ケイ素分散膜を作製した。XAFS 測定は、BL16B2 ビームラインを使用し、19 素子 SSD 検出器を用いて、Ti の K 吸収端近傍の X 線吸収スペクトルを取得した(蛍光法)。得られたスペクトルから、動径分布関数を導出し、FEFF 解析を行った。

### 結果

図1に、Ti-K 吸収端付近の XAFS スペクトルを示す。吸収端のエネルギー値から、4 価の酸化チタン( $\text{TiO}_2$ )が形成されていることがわかる。さらに、プリエッジピークに微細構造(分裂)が見られないことから、本試料における  $\text{TiO}_2$  粒子は、アモルファス構造であるといえる[1]。また、動径分布関数(図2)の FEFF 解析を行った結果、Ti-O 結合距離は  $1.86\text{ \AA}$  であり、 $\text{TiO}_2$  結晶(アナターゼ、ルチル)と比べて短く、配位数も小さいことがわかった。酸化ニオブ・酸化タンタル層についても同様の解析を行い、材料による構造差について比較を行った。

### 参考文献

[1] 九州シンクロトン利用報告書 課題番号:090181N

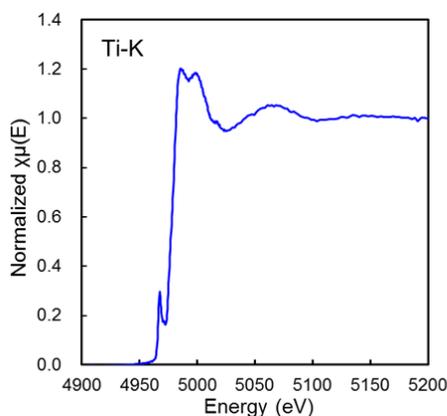


図1 Ti-K 端における XAFS スペクトル

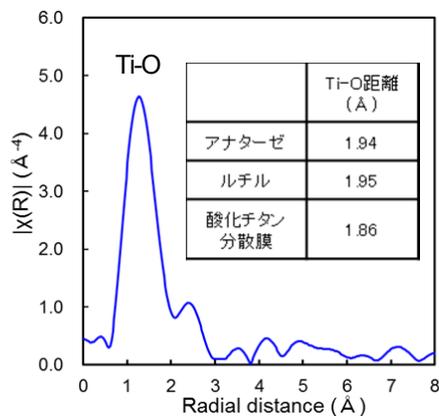


図2 動径分布関数

# XAFS測定による酸化物薄膜材料の構造解析

相良暁彦,\* 藤ノ木紀仁, 吉井重雄, 土生田晴比古

パナソニック株式会社 先端研究本部  
〒570-8501 大阪府守口市八雲中町3-1-1 Tel: 06-6906-4930

課題番号: 2014B5420  
実施BL: BL16B2  
研究分野: 無機材料  
技術分野: X線・軟X線吸収分光

## 背景・課題

### ■ 酸化ナノ粒子



酸化チタン微粒子



多岐にわたる用途

- ・ 白色顔料
- ・ UV防護材
- ・ 抗菌材など

<開発要望>

- ・ 反応性/触媒活性の向上
- ・ 安定性/強固性の向上
- ・ 製造コストの削減 等

ナノスケールで分散  
詳細な構造は未解明

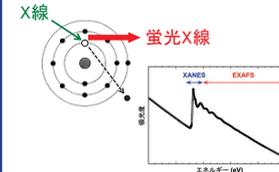
### ■ 塗布熱分解法

【塗布液調合】 【スピンドー】 【乾燥・焼成】

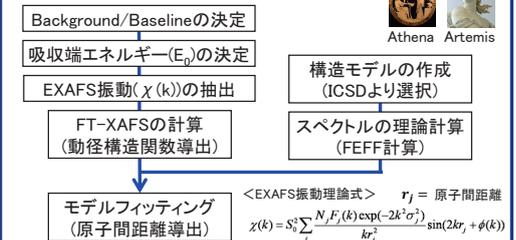


## 実験方法

### ■ XAFS測定 蛍光法



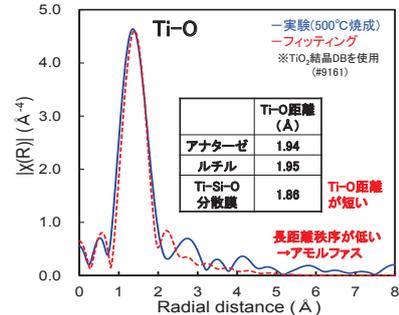
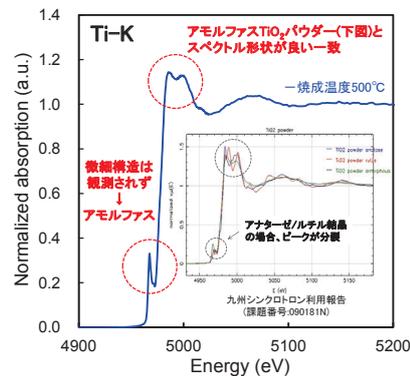
### ■ スペクトル解析



## 目的 塗布熱分解法により作製された酸化物ナノ分散膜の構造解明

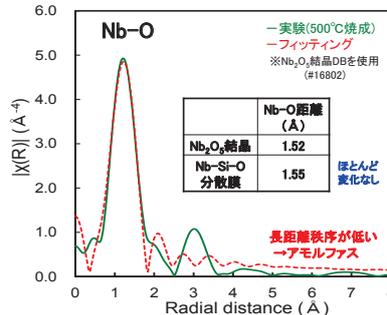
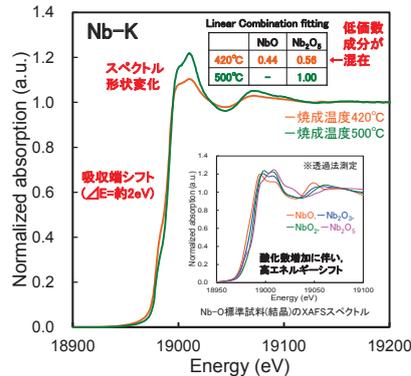
## 結果・考察

### 【Ti-Si-O分散膜】



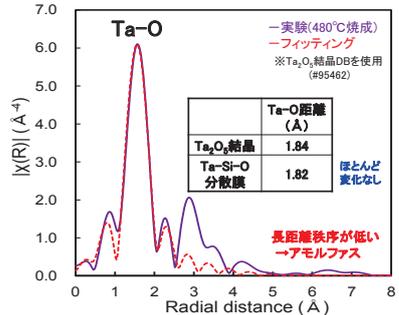
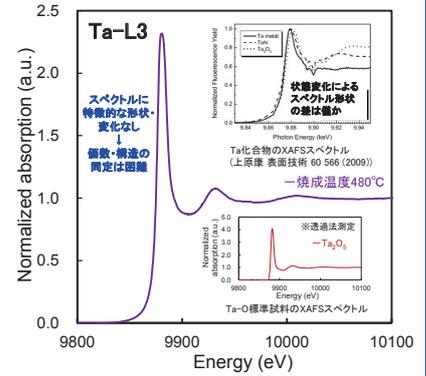
- SiO<sub>x</sub>とは分相したアモルファス TiO<sub>2</sub>(4価(単一価数))が形成
- アナターゼ、ルチル結晶と比較して第一近接原子の結合距離が短い

### 【Nb-Si-O分散膜】



- 500°C焼成時には、SiO<sub>x</sub>とは分相したアモルファスNb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(5価(単一価数))が形成
- 420°C焼成時には、低価数成分混在

### 【Ta-Si-O分散膜】



- アモルファス構造を形成
- XAFS測定結果のみでは、価数の同定は困難
- Ta-O距離は結晶Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>とほぼ同じ

**まとめ**

- ・ ナノ分散膜(塗布熱分解法で作製)内の金属酸化物は、微視的にもアモルファス構造であることを確認
- ・ Ti,Nb分散膜(500°C焼成)は、SiO<sub>x</sub>とは分相した単一価数の金属酸化物(TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を形成
- ・ TiO<sub>2</sub>についてのみ、第一近接原子との結合距離(Ti-O距離)が、結晶粒子より短い

S-07

2014A5391, 2014B5390, 2014B5391  
BL16B2

## In situ XAFS による超格子構造をもつ PtFeNi 系燃料電池触媒の構造解析

<sup>A</sup>(株)日産アーク、<sup>B</sup>東工大資源研 松本匡史<sup>A</sup>、上口憲陽<sup>A</sup>、久保渕啓<sup>A</sup>、荒尾正純<sup>A</sup>、今井英人<sup>A</sup>、山口猛央<sup>B</sup>

**はじめに:** 固体高分子形燃料電池(PEFC)の酸素還元触媒として Pt 系触媒が用いられているが、コストが高い、過電圧が大きくエネルギーロスがある、長期運転時の耐久性に難があるなどの実用上の課題がある。最近開発された超格子構造をもつ Fct - PtFeNi 合金触媒では、Ptよりも高い酸素還元反応(ORR)活性と高い耐久性が両立し、しかも、Fe、Ni などの安価な金属を用いることでコストが低くなると期待されている。この Fct - PtFeNi 合金触媒が高い ORR 活性と高い耐久性を両立する要因を調べ、一層高性能な触媒の開発指針を得ることを目的として、in situ XAFS による構造、電子状態解析を行った。

**実験:** カーボンに担持された Fct - PtFeNi 合金触媒(粒径: 2-3nm)をカーボンペーパーに塗布し電極を作製した。専用に設計した in situ XAFS セルを用いて O<sub>2</sub> 脱気した 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中で電位を制御した状態で XAFS の測定を実施した。Pt L<sub>3</sub> 吸収端の XAFS 測定は透過法で、SPring-8 BL16B2 において実施した。

**結果:** Fig.1 に 0.4 V から 1.2 V vs. RHE の電位で保持し測定した XANES スペクトルを示す。0.9 V より高電位では、white line 強度が徐々に増加していく様子が観測された。0.9 V より高電位では、Pt 表面において、水の電気化学酸化反応(Pt + H<sub>2</sub>O → Pt-OH + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>、Pt-OH → Pt-O + H<sup>+</sup> + e<sup>-</sup>)が進行し、OH 吸着、O 吸着を経て、表面酸化物が形成される。この時に、Pt 5d 軌道から O 原子に電子が移動し、Pt 5d 軌道の空孔数が大きくなっているためと考えられる。また、EXAFS スペクトルより導出した動径分布関数(Fig.2)から、Fct - PtFeNi 触媒の Pt-Pt 結合の結合長(Fct: 2.72 Å)を求めると、Pt 触媒(2.77 Å)に比べて短くなっていた。Pt-Pt 結合長と ORR 活性には、火山型の相関がある事が示唆されており<sup>1,2</sup>、今回測定した Fct - PtFeNi 触媒における Pt-Pt 結合長は、単味の Pt 触媒よりも ORR に有利な長さであると考えられる。

1) S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. McBreen, *J.*

*Electrochem. Soc.*, **142**, 1409 (1995).

2) M. Min, J. Cho, K. Cho, and H. Kim, *Electrochimica Acta* **45**, 4211 (2000).

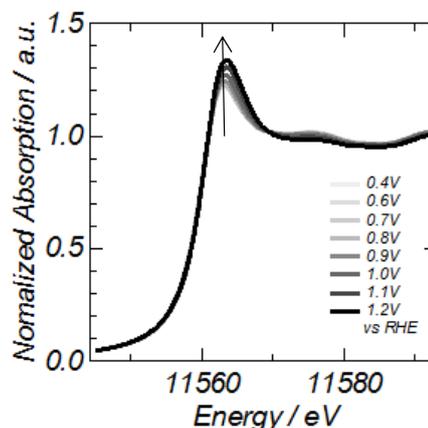


Fig.1 Fct - PtFeNi(Pt<sub>50</sub>Fe<sub>15</sub>Ni<sub>35</sub>) 触媒の Pt L<sub>3</sub> 吸収端 XANES スペクトルの電位依存性。

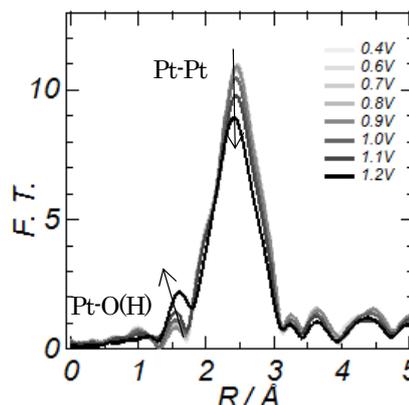


Fig.2 Fct - PtFeNi(Pt<sub>50</sub>Fe<sub>15</sub>Ni<sub>35</sub>) 触媒の動径分布関数の電位依存性。

S-07

2014A5391, 2014B5390, 2014B5391

BL16B2

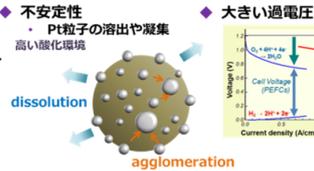
## In situ XAFSによる超格子構造をもつPtFeNi系燃料電池触媒の構造解析

松本匡史<sup>A</sup>、上口憲陽<sup>A</sup>、久保潤啓<sup>A</sup>、荒尾正純<sup>A</sup>、今井英人<sup>A</sup>、山口猛央<sup>B</sup>  
<sup>A</sup> (株)日産アーク、<sup>B</sup>東工大資源研

### 目的

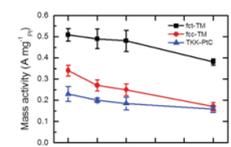
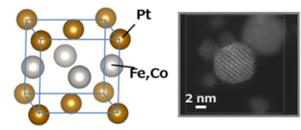
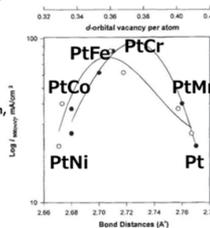
#### 白金酸素還元触媒の課題

- ◆ **高コスト・低資源量**
    - ・ 高価：¥5,000- / g (2014/1)
    - ・ 希少：36,000t (2013)
  - ◆ **不安定性**
    - ・ Pt粒子の溶出や凝集
    - ・ 高い酸化環境
- <燃料電池自動車(FCV)に使用するPt>
- |             |              |
|-------------|--------------|
| FCV1台のPt使用量 | 100g         |
| FCV1台のPtコスト | 40万円         |
| FCV生産可能台数   | 3.6億台        |
| 世界自動車車両数    | 10.7億台<2015> |



#### 超格子を有する白金合金触媒

- ◆ **白金合金**
  - ・ 低コスト化 (安価な金属と合金化)
  - ・ 高活性化
- ◆ **超格子構造を有する白金合金**
  - ・ Pt合金の特長に高耐久化が加味



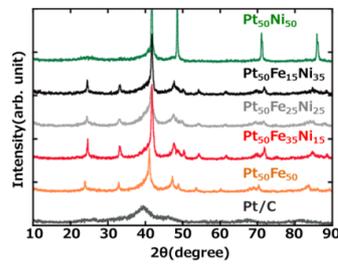
#### 本研究

Fct - PtFeNi合金触媒が高いORR活性と高い耐久性を両立する要因を調べ、より高性能な触媒の開発指針を得ることを目的として、In situ XAFSによる構造、電子状態解析を行った。

S. Mukerjee, S. Srinivasan, M. P. Soriaga, and J. McBreen, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 1409 (1995).  
 B. Arumugam, B. A. Kakade, T. Tamaki, M. Arao, H. Imai and T. Yamaguchi, *RSC Adv.*, 4, 27510 (2014)

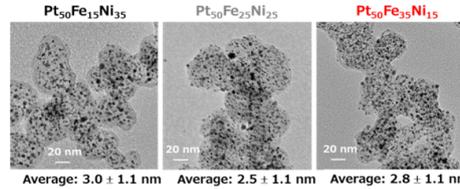
### 超格子構造を有するPtFeNi触媒

#### 結晶構造(XRD)

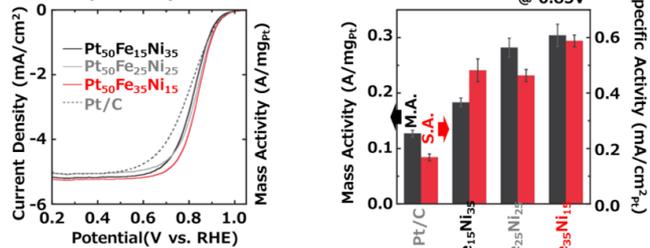


触媒	組成		格子定数	
	FCT(%)	FCC(%)	FCT(Å)	FCC(Å)
Pt <sub>50</sub> Fe <sub>15</sub> Ni <sub>35</sub>	32	68	a: 3.796 c: 3.634	a: 3.7263
Pt <sub>50</sub> Fe <sub>25</sub> Ni <sub>25</sub>	30	70	a: 3.816 c: 3.652	a: 3.849
Pt <sub>50</sub> Fe <sub>35</sub> Ni <sub>15</sub>	27	73	a: 3.828 c: 3.677	a: 3.854

#### 形状(TEM)

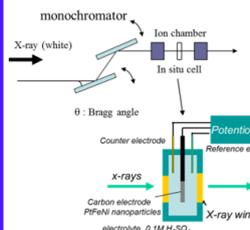


#### 酸素還元活性(ORR測定)

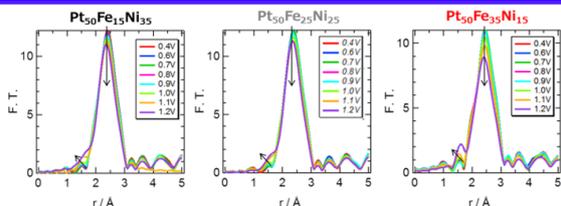


### In situ XAFS解析

#### In situ XAFS測定の概略



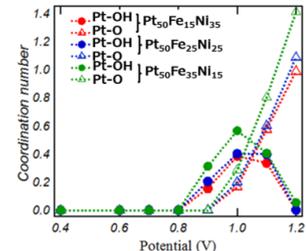
#### 動径分布関数(EXAFS)



#### 各触媒の配位数と結合長 (@0.4V)

	Pt-Pt		Pt-Fe		Pt-Ni		
	配位数	結合長(Å)	配位数	結合長(Å)	配位数	結合長(Å)	
10E50E(Pt/C)	9.5	2.772					
Pt50Fe15Ni35	FCC	3.2	2.713	0.8	2.705	2.4	2.705
	FCT	1.5	2.697	0.4	2.609	1.1	2.609
Pt50Fe25Ni25	FCC	3.2	2.716	1.6	2.708	1.6	2.708
	FCT	1.4	2.699	0.7	2.611	0.7	2.611
Pt50Fe35Ni15	FCC	3.4	2.720	2.5	2.711	0.9	2.711
	FCT	1.3	2.701	0.9	2.613	0.3	2.613

#### 各触媒の酸素吸着種の電位依存性



動径分布関数より、Fct - PtFeNi触媒のPt-Pt結合の結合長は3種類のFct - PtFeNi合金触媒全てでPt触媒 (2.77 Å) に比べて短くなっていた。Pt-Pt結合長とORR活性には、火山型の相関がある事が示唆されており、今回測定したFct - PtFeNi触媒におけるPt-Pt結合長は、単味のPt触媒よりもORRに有利な長さであると考えられる。3種類のFct - PtFeNi合金触媒のPt-Pt結合長を比較するとFeの組成が大きくなるほど結合長は長くなっていた。電位制御下のFct - PtFeNi合金触媒において、水の電気化学酸化反応に伴うOH吸着、O吸着を経た表面酸化物の形成により、0.9 Vから高電位でPt-OHやPt-Oの配位数が増加していた。Feの組成が大きいFct - PtFeNi合金触媒ほど電気化学酸化に伴うPt-OHやPt-Oの配位数増加が大きかった。3種類のFct - PtFeNi合金触媒においてORR活性はFeの組成が大きい触媒ほど高く、今回の測定で得られた Feの組成が大きい触媒ほどPt-Pt結合長が長く、電気化学酸化に伴うPt表面へのPt-OHやPt-Oの配位数が大きい性質と関連があると示唆される。

S-08

2013A5390, 2013B5390, 2014A5390  
BL16B2

## In situ XAS 測定を用いた Ti 置換 Li 過剰層状正極における サイクル特性向上メカニズムの解析

日産自動車 (株) 高橋伊久磨、山本伸司、秦野正治

### 1. はじめに

Li 過剰層状岩塩型構造を持つ正極材料に、Li 過剰ニッケルマンガン層状酸化物がある。この材料は、250 mAh / g 以上の容量を示し、次世代の高容量正極材料として注目されている。しかしながら、充放電サイクル寿命が十分でなく、寿命向上が研究開発課題となっている。これまでに、我々は遷移金属の一部を Ti 置換することにより、遷移金属の溶出を抑制し、寿命向上することを確認している。そこで本検討では、Ti 置換による局所構造の変化と遷移金属溶出量の関係に着目し、初回充電時の In situ XAS 測定による局所構造解析から Ti 置換による遷移金属の溶出抑制メカニズムを明らかにすることを目的とした。

### 2. 実験

$\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$  (Ref)、このベース材料に Ti 置換した  $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Ti}_{0.08})\text{O}_2$  (Ti-doped) の 2 種類の活物質をスプレードライ法により調製した。得られた活物質を作用極にし、対極、参照極に Li 金属、電解液には 1M LiPF<sub>6</sub> EC+DEC を用いて、Ref と Ti-doped の 3 極式のラミネートパウチセルを作製した。このセルを用い、0.1C、4.8 V vs. Li / Li<sup>+</sup>までの初回充電時に対し、in situ XAS 測定を行なった。XAS 測定条件は、Ni-K 端の入射エネルギー、検出器にはイオンチャンバーを用いて透過法により測定した。

### 3. 実験結果・考察

Fig. 1 に、初回充電時の充電曲線、およびその時の dQ/dE プロットを示す。両サンプル共に、4.5 V 付近にプラトーを持つ典型的な Li 過剰層状正極の初回充電曲線である。dQ/dE プロットから、Ref の 3.85 V 付近において、Ti-doped で現れない酸化ピークが確認できる。この電位領域 (x < 0.3) の Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 解析によるフーリエ変換から得られた動径分布関数を Fig. 2 に示す。最近接の Ni-O 結合ピークを見ると、Ti-doped は Ref と比較して、半値幅が狭く、r 値の変化量も小さいことから、Ni 周りの局所構造の歪みが抑えられており、安定化していると考えられる。また、初

回充電時の遷移金属溶出量を ICP-MS により測定したところ、Ti-doped は Ref と比較して溶出量が少ないことが分かった。以上のことから、Ti 置換により Ni 周りの局所構造が安定化し、遷移金属の溶出量が抑制されることで、充放電サイクル特性が向上すると考えられる。

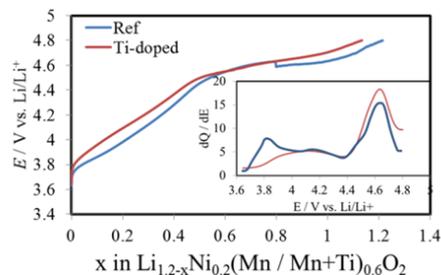


Fig. 1 Initial charge curves and dQ/dE curves of Ref and Ti-doped samples

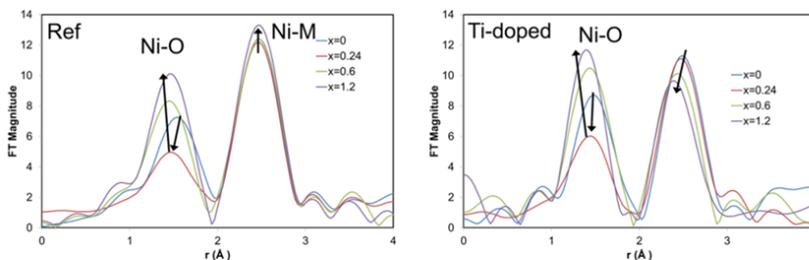


Fig. 2 k<sup>3</sup>-weighted Fourier transforms of  $\text{Li}_{1.2-x}\text{Ni}_{0.2}(\text{Mn} / \text{Mn}+\text{Ti})_{0.6}\text{O}_2$  samples

S-08

# In situ XAS測定を用いたTi置換Li過剰層状正極 におけるサイクル特性向上メカニズムの解析

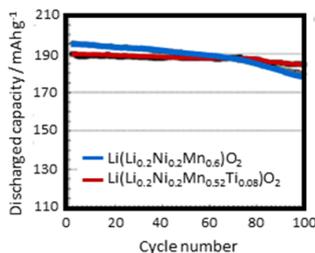
高橋 伊久麿、山本 伸司、秦野 正治

日産自動車株式会社 総合研究所 先端材料研究所

2013A 5390  
2013B 5390  
2014A 5390  
BL16B2

## Introduction

### Li過剰層状正極を用いたセルの充放電特性



遷移金属溶出量

Amount of Ni and Mn deposit / $\mu\text{g cm}^{-2}$	After activation	After 100 cycles
$\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$ (Ref)	3.7	13.3
$\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Ti}_{0.08})\text{O}_2$ (Ti-doped)	2.2	6.3

1C: 2.0 - 4.45 V (vs. Gr anode)

- Li過剰層状正極材料は、250 mAh/g以上の容量を示し、次世代の高容量正極材料として注目されているが、充放電サイクル寿命の向上が研究開発課題となっている。
- Li過剰層状正極にTiをドーピングすることで、遷移金属の溶出が抑制され、セルの充放電サイクル特性が向上することを確認している。\*)

\*) S. Yamamoto et al. *J. Power Sources* 2015, 278, 76 - 86

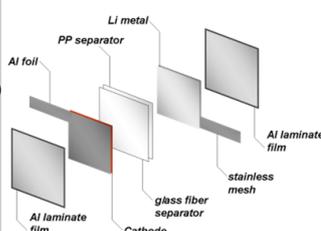
## Motivation

- 遷移金属溶出抑制要因を探るために、In situ XAS測定を用いて、遷移金属溶出量の多い初回充電時における局所構造変化のTiドーピングの影響を調べた。

## Experimental

### 測定セル

活物質:  
 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6})\text{O}_2$  (Ref)  
 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.52}\text{Ti}_{0.08})\text{O}_2$  (Ti-doped)  
 スプレッドライ法により調製)  
 電極組成: 85 : 10 : 5  
 電解液: 1M LiPF<sub>6</sub> EC/DEC (1:2)  
 セパレーター: PP  
 対極、参照極: Li metal  
 セルタイプ: 3極式ラミネートセル



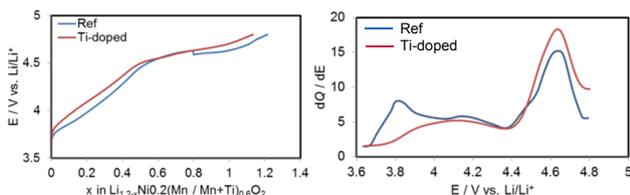
### in situ XAS測定条件

■ 電気化学測定  
 電圧範囲: 2.0 - 4.8 V  
 電流レート: 0.1 C  
 測定モード: CC  
 ■ XAFS測定  
 測定BL: BL16B2  
 分光器: Si(111)  
 検出器: イオンチャンパー  
 測定法: 透過法  
 測定元素: Mn - K edge, Ni - K edge



## Results & Discussion

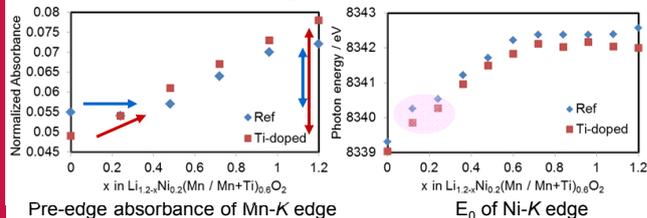
### 初回充電時の電気化学特性



- dQ/dEから、RefにはTi-dopedで現れないピークが~4V (x=0.3)領域で確認できる

## In situ XAS測定

### XANESから求めたMn-K Pre-edge吸収率とNi-K 吸収端エネルギーの変化



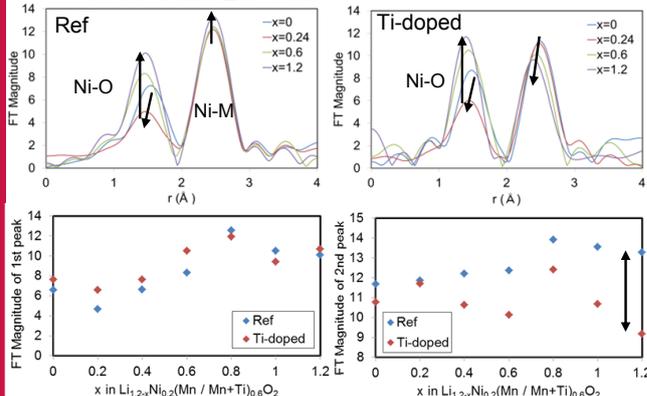
### Mn-K Pre-edge変化

- x<0.3では、RefにおけるMn周りの構造歪みはほとんど起こっていない。
- Tiドーピングすることで、Mn周りの構造歪みが大きい状態で充電が進む。

### Ni-K E<sub>0</sub>変化

- Tiドーピングすることで、Niは低価数の状態になる。
- x<0.3において、RefのNi価数はTi-dopedと比較して高価数となっている。
- ⇒ dQ/dEにおけるRefの~4Vに現れるピークはNiの酸化と考えられ、Tiドーピングにより、この領域のNiの酸化が抑制された可能性を示唆している。

## EXAFS解析による動径分布関数



### x量と第1近接ピーク強度の関係

### x量と第2近接ピーク強度の関係

- Ni酸化の抑制されたx<0.3において、Ti-dopedのNi-Oピーク強度の変化量は小さい。
- 初回充電時の第1近接のピーク強度の変化トレンドは、Tiドーピングの有無に関わらずほぼ同様である。
- 第2近接の結合長の変化量とピーク強度変化量から、Ti-dopedはx>0.6において、Niの配位環境が大きく変化する結果が得られた。

## Summary

- Tiドーピングによる遷移金属溶出抑制要因を探るために、In situ XAS測定を用いて、Tiドーピングが初回充電時における局所構造変化に与える影響を調べた。Tiドーピングが与える影響として、
- ✓ 低電位領域において、Ni酸化が抑制され、初期充電容量低下が起こる。
- ✓ 高電位領域では、Ni配位環境が大きく変化する傾向が得られた。

これらの局所構造変化と遷移金属溶出抑制の関係について検討を進める。

## Future work

- 高電位領域におけるNi配位環境の大きな変化が遷移金属溶出と関係があると考え、今後はサイト選択性の情報が得られるDiffraction Anomalous Fine Structure解析やNi、Mnの各情報が得られる中性子回折測定を用い、Ni配位環境の変化要因について検討を進める。
- 充電時と同様に構造変化の大きいと考えられる初回放電においても、構造変化メカニズムを明らかにしていく。

