

(様式第 5 号)

## 各種金属試料の XAFS 分析 XAFS analysis of various metal samples

岡田 貴  
Takashi Okada

メルコセミコンダクタエンジニアリング株式会社  
Melco Semiconductor Engineering Corporation

- ※ 1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※ 2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

ビームライン BL11 を用いて XAFS 測定を行い、状態の異なる Cu や Sn の XANES スペクトルの比較を行った。また、充放電を施したりリチウムイオン二次電池の正極材料の  $\text{LiNiCoMnO}_2$  や  $\text{LiFePO}_4$  に対しても XAFS 測定を行い、含有金属の XANES スペクトル比較を行った。その結果、Cu や Sn の状態によって異なる形状の XANES スペクトルが得られた。さらにリチウムイオン二次電池正極材料の充電状態や放電状態で、含有金属の XANES スペクトルに変化が生じていることが判明した。

#### (English)

We carried out XAFS measurements using BL11 and investigated XANES spectra for every state of Cu, Sn and the various metals contained in anode material of Li-ion rechargeable battery,  $\text{LiNiCoMnO}_2$  and  $\text{LiFePO}_4$ , which performed charge-and-discharge processing. As a result, we obtained the different form of XANES spectra for every states of Cu or Sn. Furthermore, the state of the metals contained in anode material of Li-ion rechargeable battery was found to be changed for charge-and-discharge states.

### 2. 背景と目的

エレクトロニクス分野において、様々な製品に使用される半導体は材料技術の進歩が必要不可欠な要素となっている。現在の半導体製品のニーズは、製品の性能やサイズ、さらにコストの問題に対応するため、従来使用している材料の化学状態を変化させたり、全く新しい材料へと変更したりする必要が生じており、これらの要求に対応するための材料技術の開発が、半導体産業発展のキーとなる。

一方、電池産業の分野ではリチウムイオン二次電池（以下、LIB）において、正極材料にレアメタルのコバルトなどが使用されるが、こちらも安全性や性能・コストの面から、コバルトに変わる様々な金属材料の適用が検討されている。

いずれの分野においても、各種材料の分析は産業発展のための重要な要素となっており、なかでも遷移金属の電子状態や酸化・硫化といった化学状態を把握する分析手法の確立が期待されている。

そこで今回、遷移金属の電子状態や化学状態情報を取得する手法確立の一環として XAFS 測定を行った。対象金属は、Cu および Sn を選択した。既知の化学状態を呈する試料を測定することで得られた結果を、今後実施する未知の状態評価において活用したいと考える。また正極材料として使用頻度が高い Ni, Co, Mn, Fe を含む LIB の正極材料に対し、充放電を実施した試料の XAFS 測定を行った。それぞれの処理後の含有金属の状態変化を明らかにし、各処理の化学反応を考察する一助としたい。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

#### ■試料

今回分析した試料の情報を表-1 に示す。

表-1: XAFS 測定試料情報

番号	測定試料	測定対象元素	測定吸収端
①	Cu, Cu <sub>2</sub> O, CuO, CuS	Cu	K 吸収端
②	Sn, SnO, SnO <sub>2</sub>	Sn	L <sub>3</sub> 吸収端
③	LiNiCoMnO <sub>2</sub>	Ni, Co, Mn	K 吸収端
④	LiFePO <sub>4</sub>	Fe	K 吸収端

①, ②はいずれも粉末状の試料を適量の BN と混合し、錠剤成型器を用いて作成したペレットを本測定に使用した。③, ④はそれぞれ充電処理・放電処理を実施したペレット状の試料を測定に使用した。なお本試料は大気曝露を防ぐため、Ar 雰囲気下でラミネート袋に密封した。

#### ■実験方法

BL11 を用いて上述の試料を透過法により XAFS 分析し、Sn の L<sub>3</sub> 吸収端および Cu, Ni, Co, Mn, Fe の K 吸収端の XAFS スペクトルを取得した。

### 4. 実験結果と考察

図-1 に①Cu 系試料の XANES スペクトルを示す。K 吸収端のスペクトル形状を Cu の化学状態ごとに比較した結果、それぞれの状態で異なる形状として得られることを確認した。②Sn 系試料においては、サンプル中の Sn, SnO の 2 つの水準において、ペレット中の含有量が少なかつたと推測されるため、XANES スペクトルは取得できたが、今回の測定結果では状態ごとのスペクトル形状の変化について詳細な言及はできないと考える。

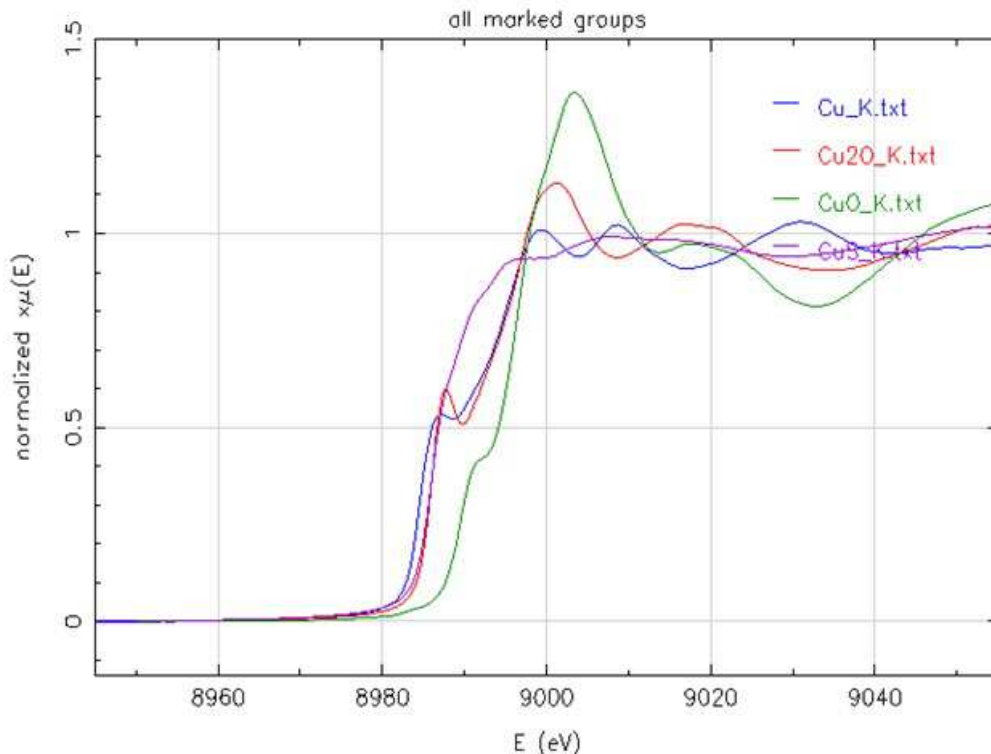


図-1: Cu 系試料の K 吸収端 XANES スペクトル

図-2 に、③・④の LIB の正極材料を測定した際の含有金属の K 吸収端の XANES スペクトルを示す。いずれの金属もスペクトルの形状に変化が見られることから、充電処理や放電処理により含有金属に状態変化が生じている可能性が示唆される。なかでも(d)Fe のスペクトル変化が最も大きいと考えられるため、Fe の状態変化が最も大きいと推測する。

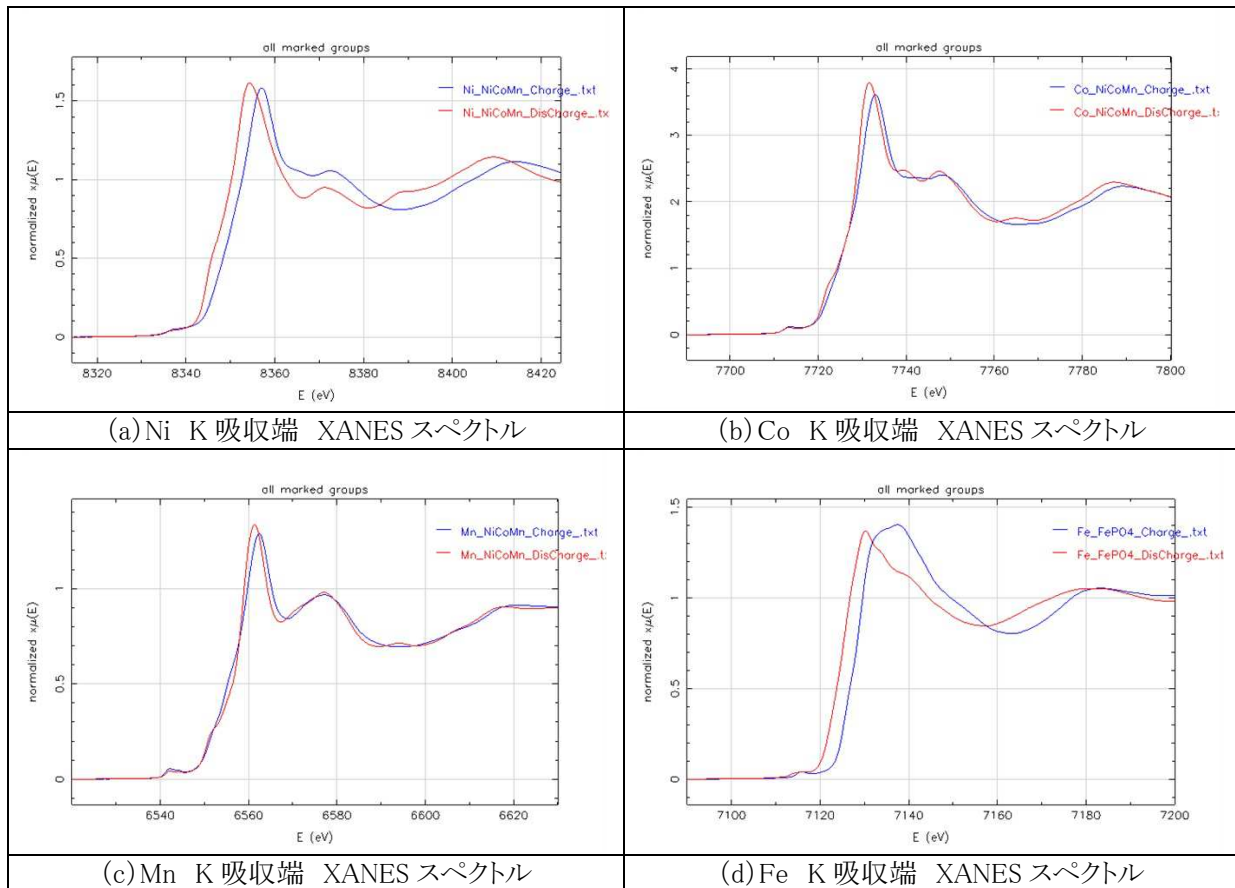


図-2:LIB 正極材料含有金属の K 吸収端 XANES スペクトル

※青・・・充電状態、赤・・・放電状態

## 5. 今後の課題

現在、Cu スペクトルの EXAFS 解析を進めており、Cu の状態ごとの微細構造を調査している。また、今回明らかになった充電処理や放電処理に伴う含有金属の状態変化に関して、そのメカニズムを考察しており、同時にその評価手法を検討中である。

## 6. 参考文献

特になし。

## 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

特になし。

## 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を 2～3)

- ・ XAFS
- ・ 半導体材料
- ・ リチウムイオン二次電池