

# 放射光顕微分光イメージング計測技術の開発と エネルギー材料解析への応用

高橋幸生

東北大学 金属材料研究所 先端エネルギー材料理工共創研究センター  
材料評価・解析ユニット

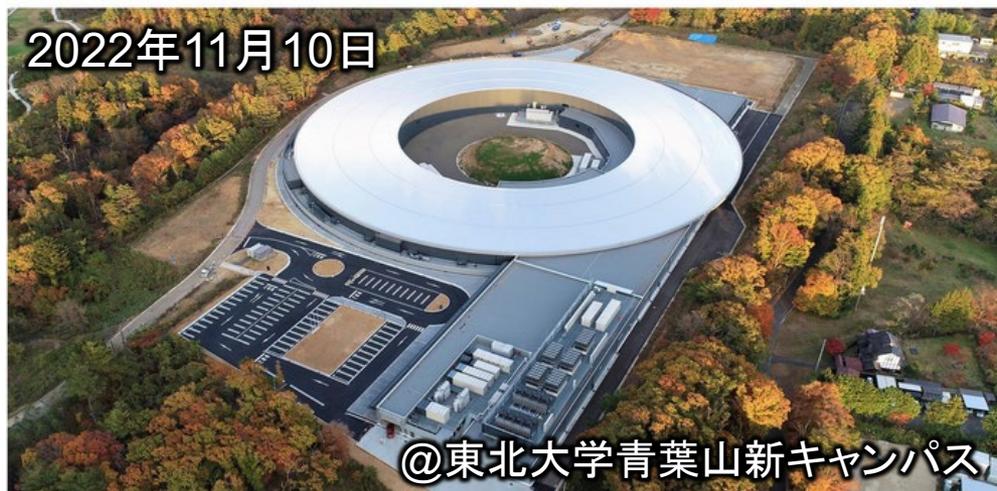
東北大学 国際放射光イノベーション・スマート研究センター(SRIS)

東北大学 多元物質科学研究所  
理化学研究所 放射光科学研究センター



# 内容

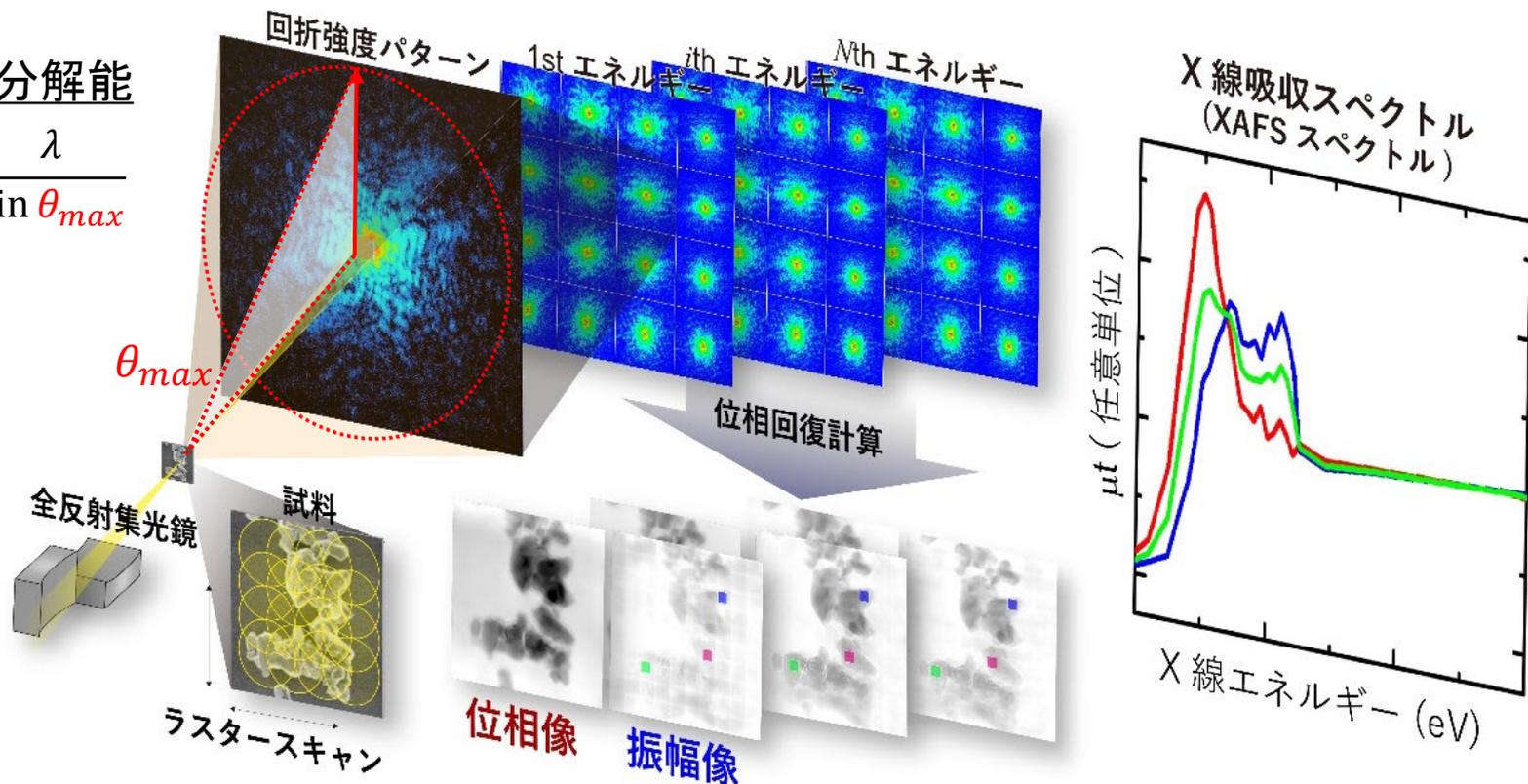
1. 放射光顕微分光イメージング計測技術の開発: X線タイコグラフィ
2. エネルギー材料解析への応用
  - 酸素吸蔵放出材料粒子の酸素拡散経路の可視化
  - 蓄電池正極活物質粒子の劣化因子の可視化
3. 次世代放射光施設NanoTerasuの利用に向けて
  - テンダーX線タイコグラフィによる硫黄の可視化
4. まとめ



# X線タイコグラフィ: 次世代の放射光顕微分光イメージング法

空間分解能

$$d = \frac{\lambda}{\sin \theta_{max}}$$

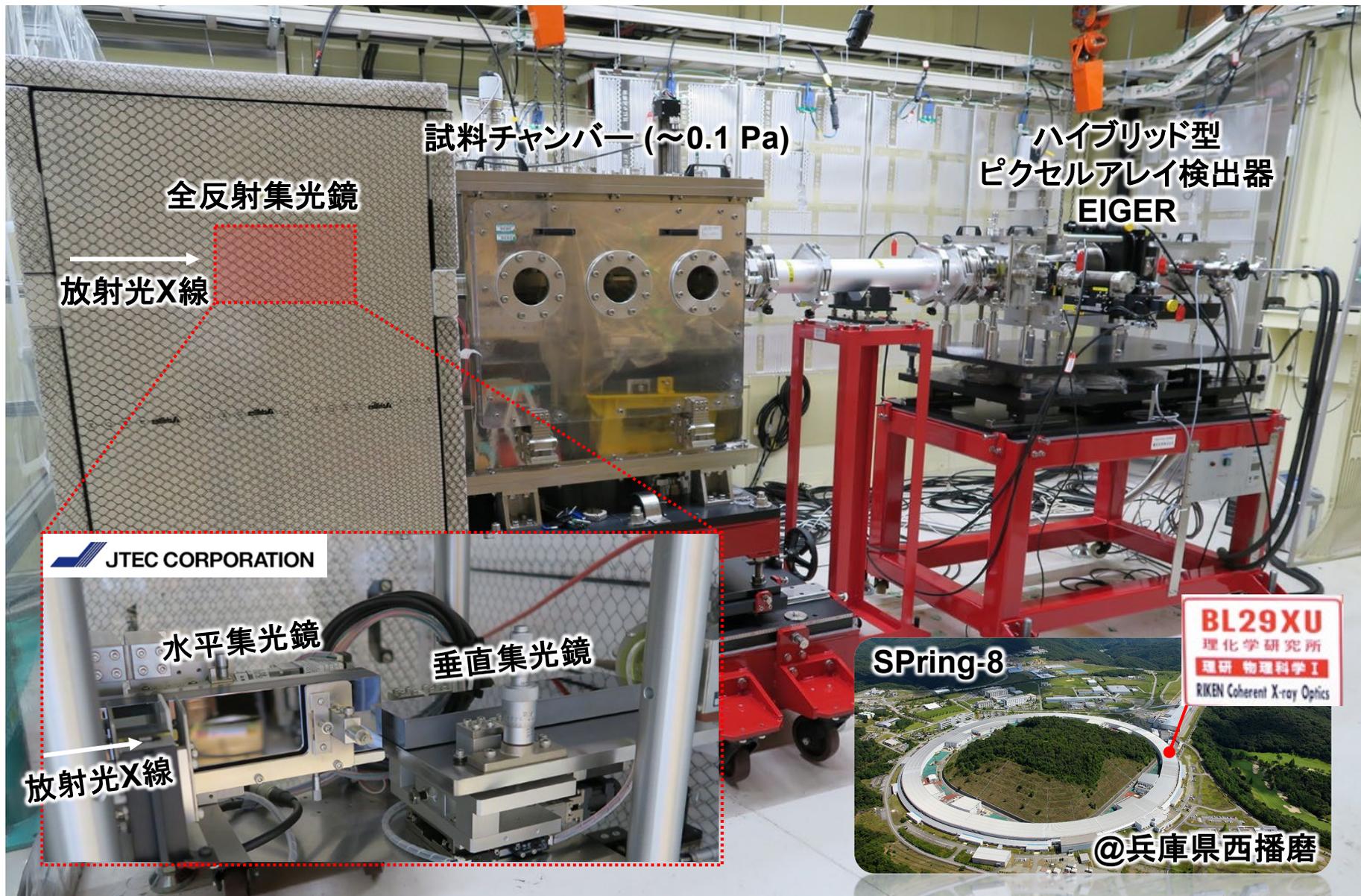


試料像: **位相像**(試料電子密度分布)、**振幅像**(X線吸収量⇒X線吸収スペクトル:化学状態)

一般的なX線顕微鏡⇒100nm程度の空間分解能、レンズの作製精度によって制限  
X線タイコグラフィ⇒計算機がレンズの役割を担う⇒10nm程度の空間分解能

バルク材料のナノ構造・化学状態の可視化  
高強度コヒーレントX線が必要

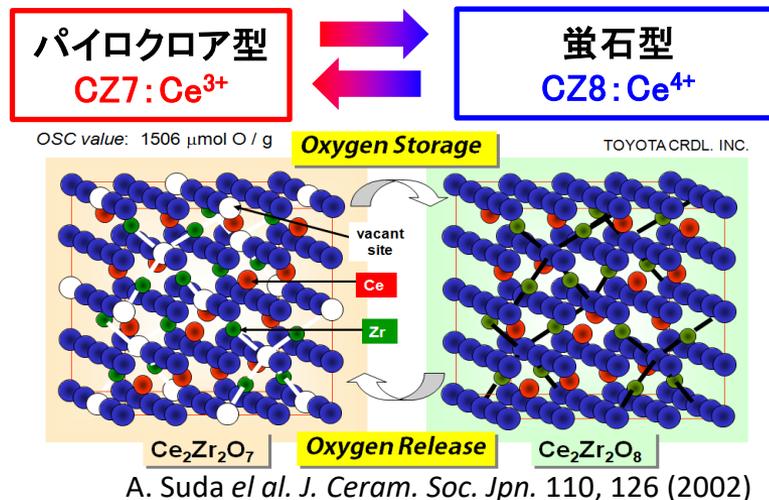
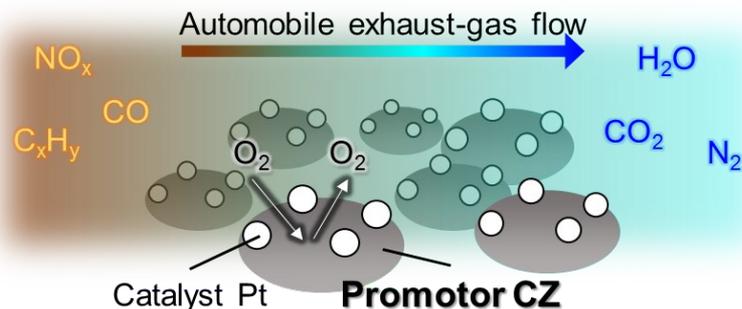
# 硬X線タイコグラフィ装置@SPring-8 BL29XUL



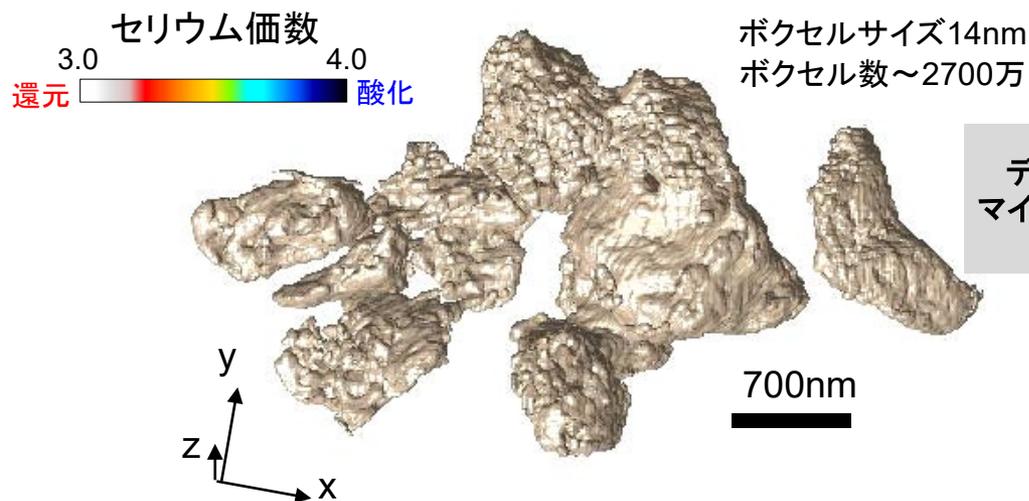
# 酸素吸蔵放出材料：セリア・ジルコニア固溶体 $Ce_2Zr_2O_x$ (CZx)

- 自動車排ガス浄化システムの中で貴金属ナノ粒子(主触媒)を担持するCZ粒子(助触媒)
- 酸素吸蔵・放出能を有するため、酸素濃度を制御し、理想的な空燃比を維持

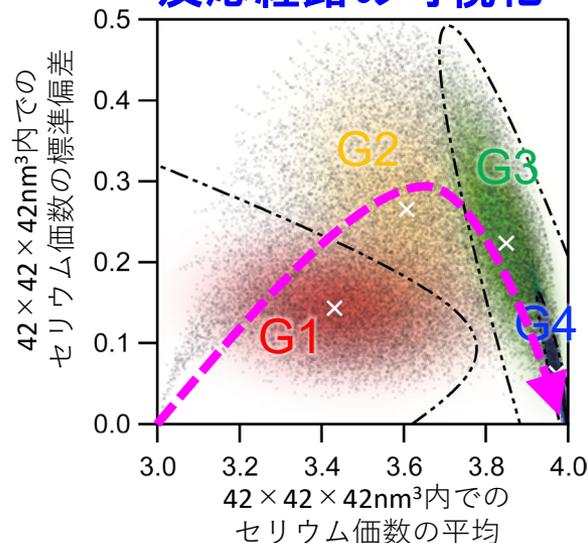
## 自動車排ガス浄化システム



## 三次元Ce価数分布

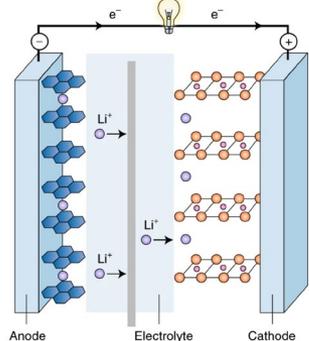


## 反応経路の可視化



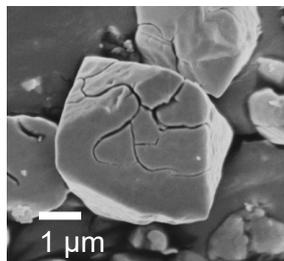
# 蓄電池正極材料: スピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)

- リチウムイオン二次電池: リチウムイオンの可逆的還元を利用してエネルギーを蓄積する二次電池
- 高容量化、高電圧化、高エネルギー密度化を目指した正極活物質の開発



John B. Goodenough, *Nat. Electronics* 1, 204 (2018)

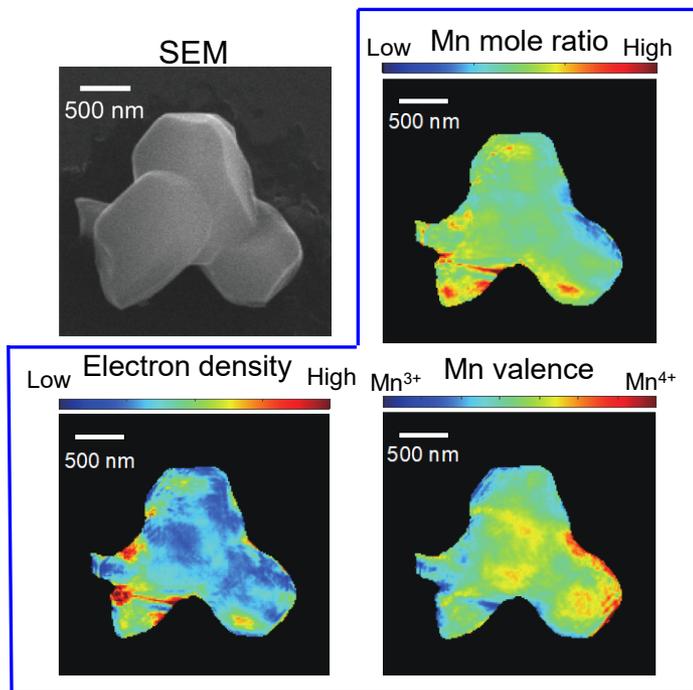
## スピネル型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (LNMO)



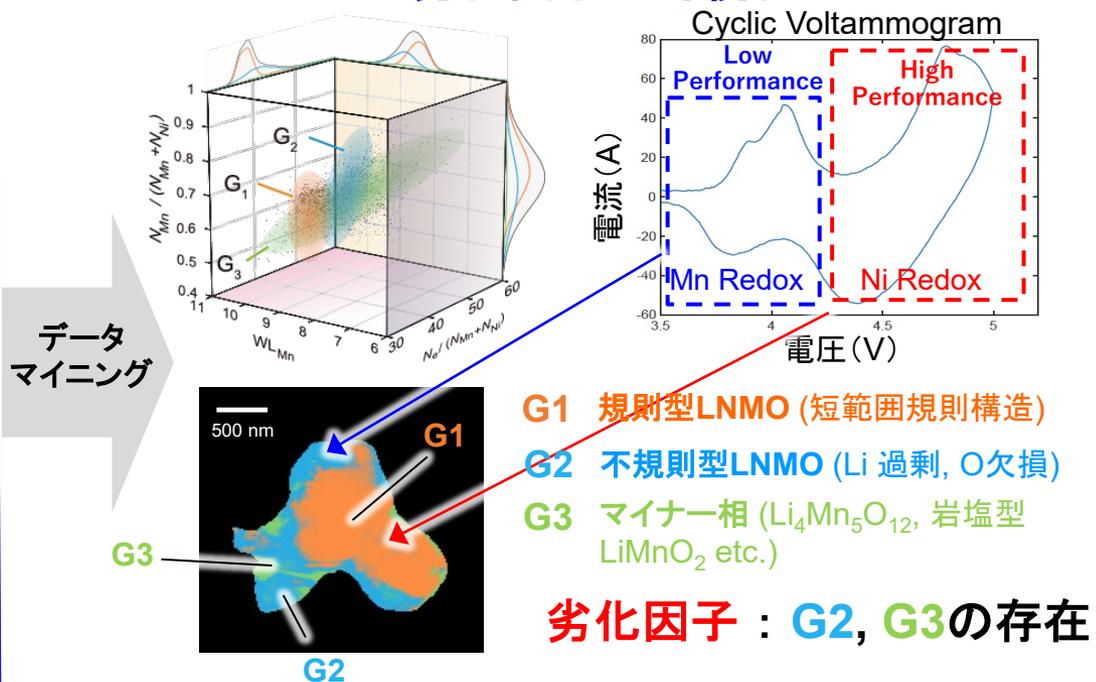
- ✓ 高エネルギー密度、高作動電圧 ~5 V
- ✓ 充放電サイクル中の急激な容量低下
- ✓ クラック、電解液中への  $\text{Mn}^{3+}$  の溶出

S. Kuppan *et al.*, *Nat. Commun.* 8, 14309 (2017)

## 二次元化学状態イメージ



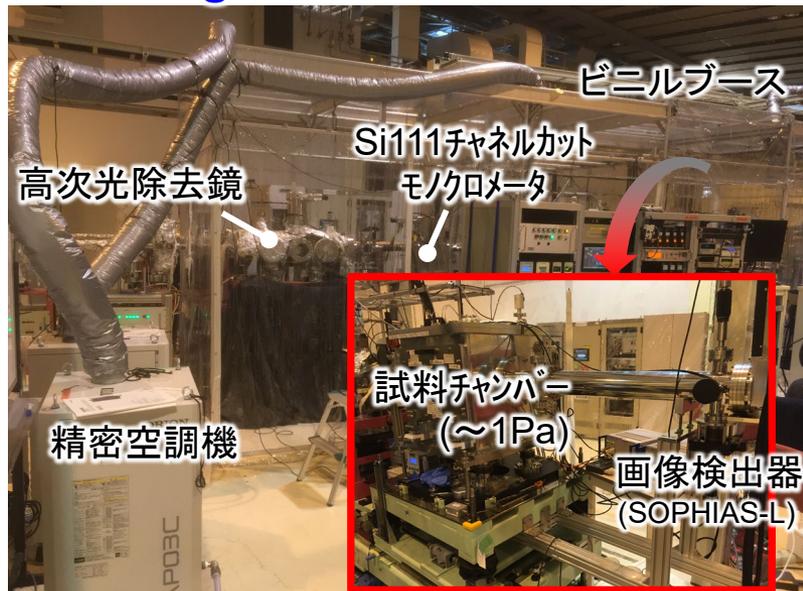
## 劣化因子の可視化



H. Uematsu, N. Ishiguro, Y. Takahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 12, 5781–5788 (2021)

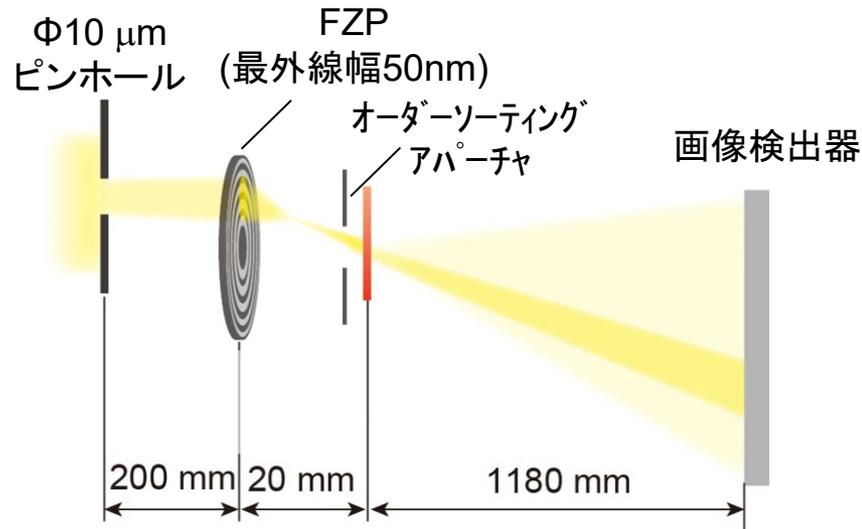
# テンダーX線タイコグラフィ装置の開発@ SPring-8 BL27SU

## SPring-8 BL27SU B ブランチ



Y. Tamenori, *J. Synchrotron Rad.* **17**, 243-249 (2010).

## フレネルゾーンプレート(FZP)光学系

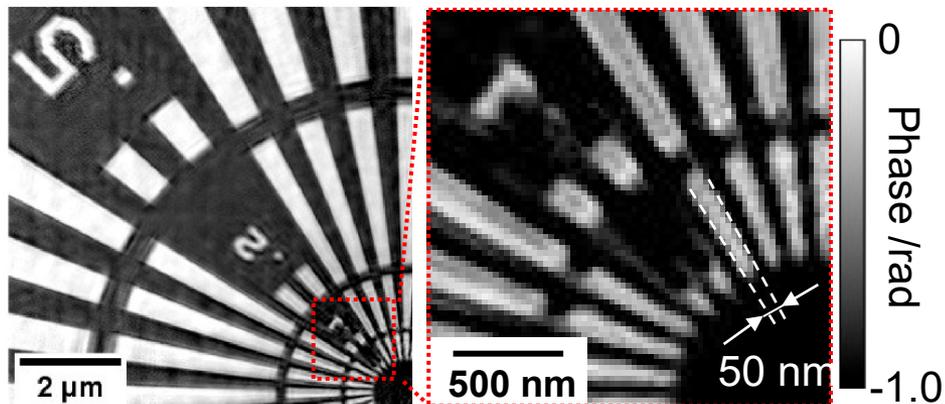


- Off-axis 配置
- ビームサイズ:  $\sim 1 \mu\text{m}$
- フラックス:  $\sim 1.3 \times 10^7$  photons/s@2.5keV

## 実証実験

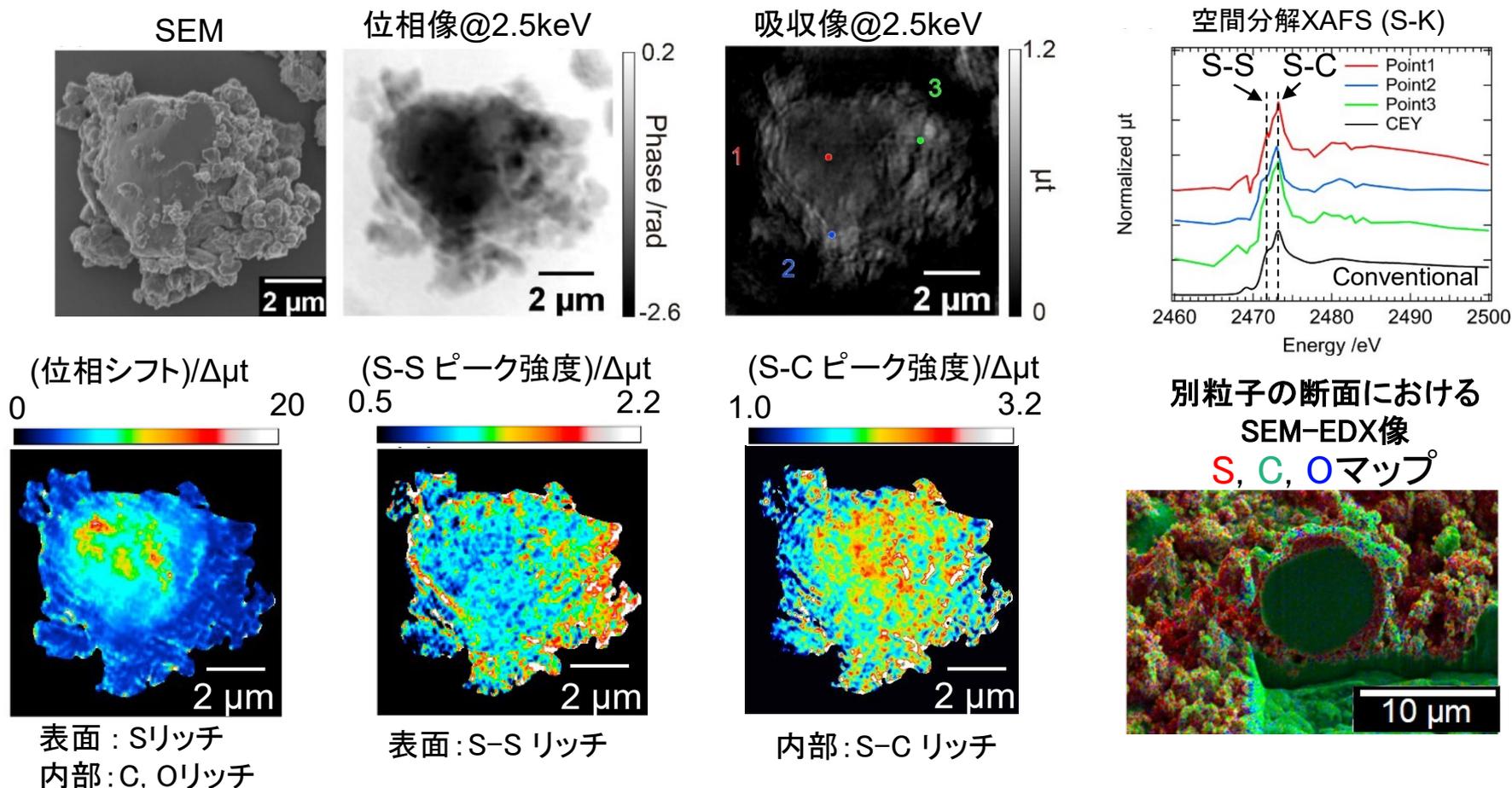
試料: 200nm厚Taテストチャート  
X線エネルギー: 2.5 keV  
ステップ数:  $15 \times 15$   
ステップ幅: 500 nm  
露光時間: 5 秒/照射点

## テンダーX線タイコグラフィの実証



# テンダーX線タイコグラフィによる硫黄化学状態の可視化

- リチウム-硫黄電池用正極活物質: 硫黄変性ポリブチルメタクリレート粒子 (構成元素 S, C, O)
- X線エネルギー: 2.46-2.5 keV (S-K端2.47keV近傍の30点)



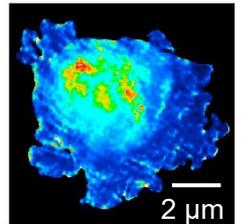
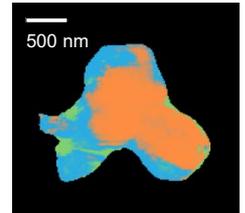
M. Abe, F. Kaneko, N. Ishiguro, Y. Tamenori, H. Kishimoto, Y. Takahashi *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **126**, 14047–14057 (2022)

2022年9月5日プレスリリース

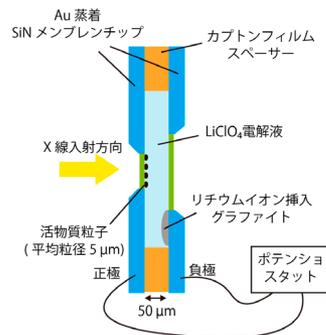
「硫黄の化学状態を50ナノメートルの高分解能で捉える計測技術を確立  
—リチウム硫黄電池の反応・劣化メカニズムの解明に期待—」

# まとめ

- 放射光顕微分光イメージング計測技術: X線タイコグラフィ
  - 10nm~100nmの空間分解能
  - エネルギー材料(触媒・蓄電池)の微細構造と化学状態の可視化
  - データ科学的アプローチによる機能解析
- 次世代放射光施設NanoTerasuの高輝度テnder-X線の利用に向けて
  - テnder-X線タイコグラフィによる硫黄の可視化
- 展望
  - オペランド計測システムの開発と応用
  - E-IMRでの共同研究



オペランド電池セル概念図



様々なエネルギー材料解析への展開

