



TITLE:

軟X線発光分光法によるリチウム化合物と液体リチウム用窒素吸着材の化学状態の分析

AUTHOR(S):

向井, 啓祐; 大村, 涼; 八木, 重郎; 笠田, 竜太

CITATION:

向井, 啓祐 ...[et al]. 軟X線発光分光法によるリチウム化合物と液体リチウム用窒素吸着材の化学状態の分析. 日本電子news 2022, 54(1): 10-14

ISSUE DATE:

2022-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/274598>

RIGHT:

軟X線発光分光法によるリチウム化合物と液体リチウム用窒素吸着材の化学状態の分析

向井 啓祐^{1,2}、大村 涼¹、八木 重郎¹、笠田 竜太³

¹ 京都大学エネルギー理工学研究所 ² 京都フュージョニアリング株式会社 ³ 東北大学金属材料研究所

金属リチウムやその酸化物は、化学電池の電極材、さらには核融合炉の増殖材や加速器中性子源のターゲットとしても利用される。元素や化学状態を反映した二次元分布を可視化することで、これらの材料の化学的挙動や腐食メカニズムを調べることができる。本研究では、電界放出型電子プローブマイクロアナライザに搭載された軟X線発光分光器(SXES)を用い、リチウム化合物と液体リチウム用窒素吸着材の分析を行った。本装置はリチウムK発光を分析でき、高いエネルギー分解能を活かして発光エネルギーの近いチタンのL β 線と窒素のK α 線を分離することができる。また、第一原理計算によりバルクの状態密度を計算し、SXESスペクトルとの比較を行なった。

はじめに

リチウム、と聞けばスマートフォンや電気自動車向けの二次電池を連想する方が多いかも知れない。他方、リチウムは優れた核特性を持つため、核融合炉や中性子発生施設でも利用が検討されている。これらの材料は、高温、化学腐食、中性子照射、といった極限環境にて使用されるため、高温での化学挙動や劣化のメカニズムの理解が必要となる。我々の研究グループではこれまでに、電子プローブマイクロアナライザに搭載された軟X線発光分光装置(SXES) [1] [2]を用い、その感度とエネルギー範囲を活かした軽元素材料(リチウム鉛共晶合金[3]、ベリリウム金属間化合物[4]、炭化ホウ素[5])の分析を行ってきた。これらの事例については本誌で紹介されているのでそちらを参照されたい[6]。本報告では、SXESを用いた最新の研究事例として、(1)リチウム金属及び酸化物中の電子構造解析と化学状態の可視化[7]、(2)液体リチウム用窒素吸着材中の窒素分布の分析[8]、を紹介する。

リチウム金属及び酸化物の化学状態分析

目的

リチウム空気電池はリチウムイオン電池を超えるエネルギー密度を持ち、次世代電池として期待されている。放電反応では、金属リチウム(負極)から放出されたリチウムイオンが正極で酸素と反応して過酸化リチウム(Li₂O₂)が析出する[9]。また、リチウムの金属または酸化物は、核融合炉にて燃料の生産と熱の回収の役割を担う増殖材としても利用される[10]。リチウム化合物は一般的に化学的な反応性が高く、不純物相の生成や構造材料の腐食が生じやすいため、材料劣化メカニズムの解明に向け、材料の状態分析が不可欠であ

る。一方、リチウムはK線発光のエネルギーが約54 eVと非常に低く、一般的な走査型電子顕微鏡に搭載されたエネルギー分散型蛍光X線分析装置(EDX)では分析が困難であった。そこで本研究では、軟X線発光分光法により、リチウム金属とその酸化物を対象にSXES波形の分析と化学状態の可視化を行った。また、測定中の試料状態の変化が懸念されたため、密度半関数法に基づく第一原理計算を実施し、状態密度(DOS)と実験スペクトルの比較を行った。

SXES分析と第一原理計算

実験試料には金属リチウムロッド、過酸化リチウム粉末、酸化リチウム粉末を用いた。これらの試料はアルゴンガスを満たしたグローブボックス内で保管された。Co-K α 線を用いるX線回折装置を用い、結晶構造と不純物相生成の有無を調べた。電界放出型電子プローブマイクロアナライザFE-EPMA (JXA-8500F、日本電子製)に搭載された軟X線発光分光器(SS-94000SXES、日本電子製)により試料分析を行なった。分析には回折格子JS50XLを用い、加速電圧は2 kV、積算測定時間は60秒とした。第一原理計算にはVASPコードを用い、汎関数にはPBE及びハイブリッド汎関数HSE06を用いた[11-14]。LiとOの電子はLi:1s²2s¹、O:2s²2p⁴を考慮し、Liは内殻及び外殻両方の部分状態密度(PDOS)を求めた。リチウムのK線発光(2p \rightarrow 1s遷移)と直接比較するために、得られた部分状態密度のエネルギーはLi-1s中心位置(E_{Li-1s})を基準とした。 E_{Li-1s} は次式により求めた。

$$E_{Li-1s} = \frac{\int_{-\infty}^{E_{max}} E g_{Li-1s}(E) dE}{\int_{-\infty}^{E_{max}} g_{Li-1s}(E) dE}$$

ここで、 $g_{Li-1s}(E)$ はLi-1s軌道の状態密度、 E_{max} はLi-1s軌道の最大エネルギーである。

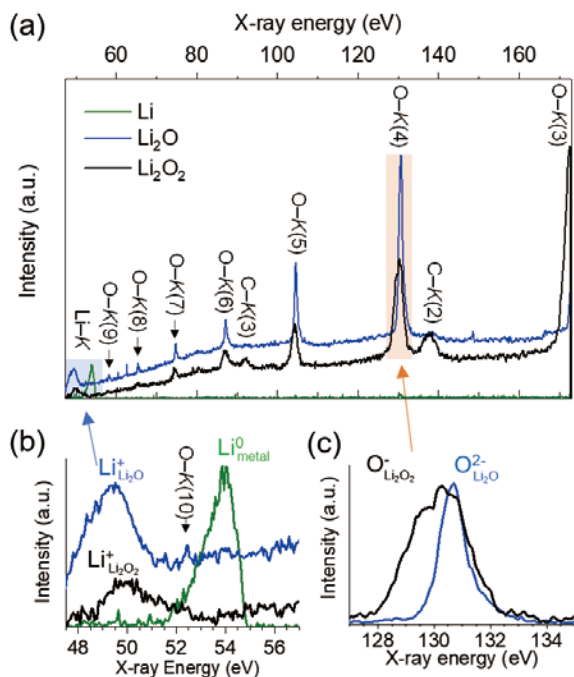
リチウム化合物の分析結果

不純物相生成の有無を確認するため、粉末X線回折を実施した。この結果、 Li_2O_2 及び Li_2O 試料からは第二相として LiOH ($P4/nmm$)のピークが確認された。複相リートベルト解析の結果、 Li_2O_2 及び Li_2O に含まれる LiOH 相の重量割合は6.3%、11.3%と見積もられた。Fig. 1に Li 、 Li_2O_2 、 Li_2O 試料からのSXESスペクトルを示す。ここでは Li のK線発光に加え、 O のK線発光(3-10次)、 C のK線発光(2-3次)ピークが検出された。粉末X線回折の結果を考慮に入れると、 C は不純物相の Li_2CO_3 ではなく、試料設置用のカーボン導電性テープに由来すると考えられる。金属リチウムからの Li 発光は52-54.5 eVで観測され、金属中のフェルミ端での状態密度の落ち込みを反映する非対称の波形が得られた。 Li_2O_2 と Li_2O ではケミカルシフトにより、より低エネルギー側で Li -K線発光が検出された。これらの酸化物のピークは金属リチウムと比べて非常に検出シグナルが弱く、これは酸化物中のリチウムの酸化状態(Li が $2p$ 軌道電子のほとんどを失った状態)を反映していると考えられる[15]。

SXESによる Li -K線発光と第一原理計算による状態密度の比較をFig. 2に示す。実験結果との比較のため、計算結果の横軸は $E - E_{\text{Li-1s}}$ とし、PDOSの占有電子軌道はガウス関数によって畳み込みを行なった。化合物による $1s$ 軌道の幅の違いを考慮し、ガウス関数の半値全幅は、 Li と Li_2O では0.6 eV、 Li_2O_2 では0.9 eVとした。比較の結果、SXESピークの形状が Li $2p$ の占有状態帯密度と良く一致していることが確認された。一方、横軸のエネルギーに着目すると、ハイブリッド汎関数を用いた計算結果(Fig. 2b, d, f)では、 Li -K線のエネルギーは金属試料で4.0 eV、酸化物試料では5.3 eV程度過小評価された。また、PBEを用いた計算結果では、このエネ

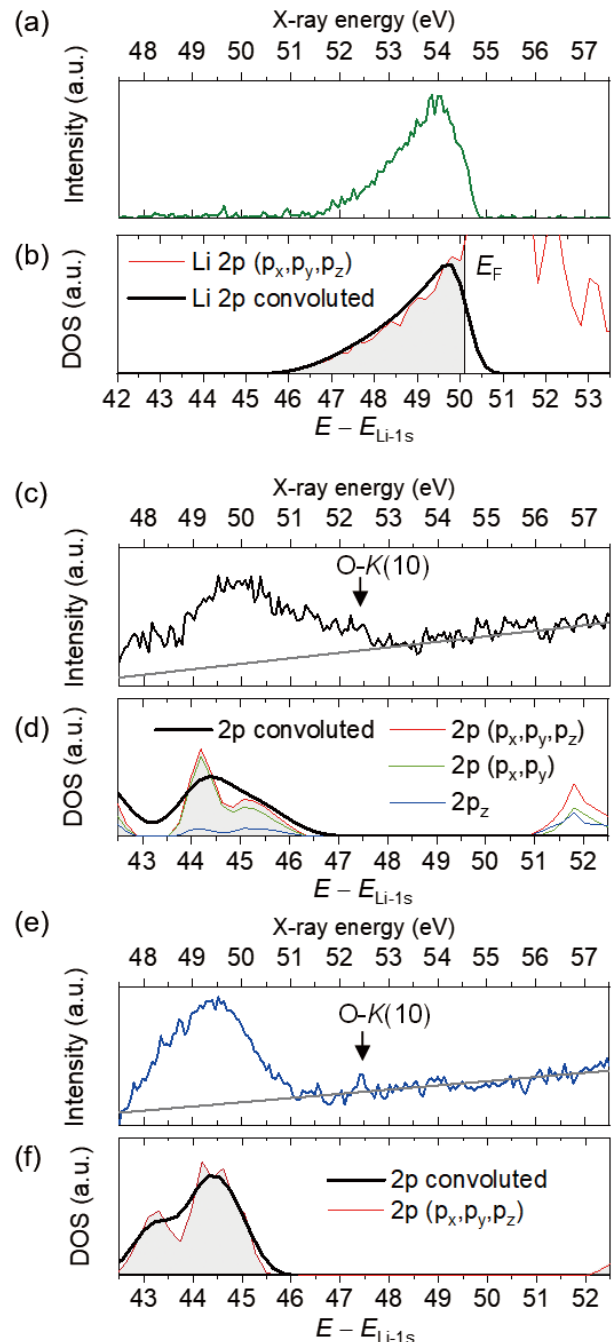
ルギーのずれはさらに顕著に見られた。 Li_2O_2 試料から検出された49-52 eVのピークは、非結合性の π_g^* 占有軌道と考えられる。結合性軌道(σ_g 及び π_u)は分光器の検出下限以下であった。 Li_2O_2 の O -K線発光に着目すると、 Li_2O と比較してピーク幅の広いスペクトルが検出された(Fig. 1c)。これは、結合性と非結合性の両方を含む、 Li_2O_2 のワイドな価電子帯を反映していると考えられる。SXESによる Li_2O_2 試料の O -K(4)の半値全幅は Li_2O 試料のその2.26倍であり、ハイブリッド汎関数による計算結果(2.12倍)とよく一致していることが

Fig. 1 金属 Li 、 Li_2O_2 、 Li_2O 試料からのSXESスペクトル



エネルギー範囲はそれぞれ
(a) 47.5-173 eV, (b) 47.5-57 eV, (c) 127-135 eV.

Fig. 2 金属 Li (a,b)、 Li_2O_2 (c,d)、 Li_2O (e,f)における Li -K線の発光スペクトルとハイブリッド汎関数を用いた状態密度計算結果の比較



状態密度は $E_{\text{Li-1s}}$ を基準としており、(b) (d) (e)における黒線はガウス関数によって畳み込みされた Li $2p$ 占有軌道を示す。

確認された。この価電子帯の広さは非等方性の2p占有状態に起因する(Fig. 2d)。過去のシンクロトン放射光を用いたLi₂OのO-K線の分析結果では[16]、528.9 eVに別のピークが観測されたが、本実験では4次回折位置(132.2 eV)にこのピークは検出されておらず、DOS計算結果でも存在しない軌道であることから、試料に含まれる不純物相の影響と考えられる。

上記の電子構造情報に基づき、化学状態マッピングを行なった。自然酸化されたリチウム金属ロッド試料を用い、一部金属表面を露出させた試料を分析した。1280ピクセル(40 × 32の測定点)、積算時間30秒、1ピクセル:1 × 1 μmの条件でマッピングを行なった。Fig. 3に元素/化学状態マッピングとSXESスペクトルを示す。自然酸化されたリチウム金属試料からは金属リチウム中の中性リチウムLi⁰とLi₂O中のリチウムイオンLi⁺に起因する2種類のピークが重なりなく検出された(Fig. 3d)。この結果より、金属リチウム中のLi⁰を51.0-55.0 eVに、Li₂O中のLi⁺を47.5-51.0 eVにエネルギー指定し、対象領域の積分強度により化学状態分布を可視化した(Fig. 3a,b)。マッピングの結果より、一見して試料右側に金属Li相が存在し、左側より表面酸化が進行した相が分布していることがわかる。最もLi⁰ピークの強い測定点1からもLi₂OのLi⁺ピークが生じていることから、試料右側でも薄い酸化皮膜が表面に生成していると考えられる。また、Li₂Oの化学状態マッピング結果はO-K(4)を用いた酸素の元素マッピング結果(Fig. 3c)と整合していることが確認された。元素と化学状態の分布が両方可視化されることで、酸化物相がリチウムを含有するか否かも判別できると考えられる。ただし、上記の通り、特に酸化物試料ではLiの発光が非常に弱いため、S/N比が低く、空気極におけるLi₂O₂相とLi₂O相の判別には困難が予測される。この場合、Li₂O₂相特有の幅の広いOピークを利用し、酸素の結合性軌道のエネルギー範囲(O-K(4)の場合、128-130 eV)を指定することで化学状態分布の可視化が可能であると考えられる。

液体リチウム用窒素吸着材の元素分析

目的

重陽子-リチウムのストリッピング反応を利用する加速器中性子源では、加速された重陽子を液体金属リチウム標的に当てることで高速中性子を発生させる[17]。液体リチウムは水素、窒素、酸素といった不純物を含有しやすく、これらの不純物により配管や構造材料の腐食が促進される[18]。従って、不純物の連続的な除去が必要となる。これまでに、窒素を吸収しやすい遷移金属(Ti, V, Zr等)を用いた化学的な除去手法(ホットトラップ法)が提案されてきたが、表面での安定な窒化物の生成が吸収を阻害し、期待される除去性能が得られないことが課題であった。一方、Tiを5-10%含む鉄チタン(Fe-Ti)合金では、表面での阻害反応が生じにくく、窒素除去に有効であることが報告されている[19]。ただし、N-Kα線(392 eV)とTi-L線(395 eV)の発光エネルギーが非常に近いことから、EDX等ではこの重畳ピークの分離が困難であった。そのため、これまで合金内での窒素の分布や吸収機構は明らかにされていなかった。そこで本研究では、高いエネルギー分解能を持つ軟X線発光分光器SXESを用い、液体金属リチウム中で窒素を吸収させた鉄チタン合金を対象に、合金内部における窒素分布の微細分析を実施した。

実験手法

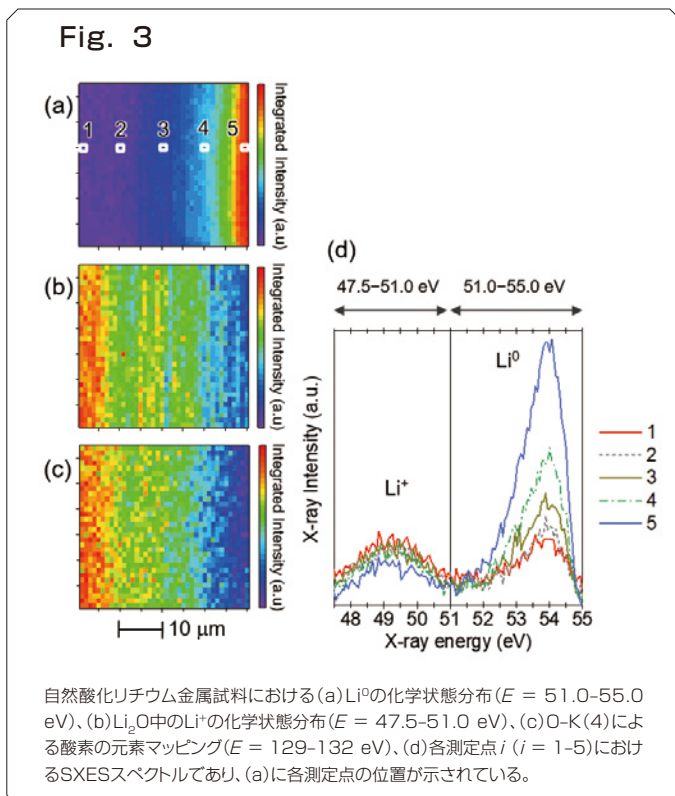
Tiを5 at.%含むFe-Ti合金粒(粒子径:100 ~ 125 μm)を液体金属リチウム中に一定時間浸漬し、その試料の分析を行なった。ステンレス製キャプセル内に、純度99%のリチウム、Fe-Ti合金粒を同封し、リチウム中の窒素濃度が1000 wtppmとなるようLi₃N(純度99%)を加え、密封した。その後、キャプセルを550 °Cに設定した電気炉内にて9-256時間保持することによってリチウム中の窒素をFe-Ti合金粒に吸収させた。

試料断面観察には、上記のEPMA/SXESと回折格子JS200Nを使用した。加速電圧15 kV、照射電流120 nA、一点あたりの照射時間を1000秒とした。線スキャン分析では表面から中心部に向けて1.0 μmステップで直線状に試料ステージを移動させた。Fe-Ti合金試料中の窒素が含まれている測定点から取得したSXESスペクトルでは窒素の2次Kα線(194.5 eV)とチタンの2次L線(196.5 eV)のピークが重畳して現れた。以下の式により、合成スペクトル*f*を測定スペクトルにフィッティングすることで波形分離した。

$$f = k_N f_N + k_{Ti} f_{Ti}$$

ここで、 k_N 、 f_N 、 k_{Ti} 、 f_{Ti} はそれぞれ、Nの重み付け係数、Nの参照スペクトル、Tiの重み付け係数、Tiの参照スペクトルである。Fig. 4に256時間浸漬後試料からのSXESスペクトル、合成スペクトル、TiとNの参照スペクトルを示す。N及びTiの参照スペクトルはそれぞれZrN(純度99%・粉末状)と浸漬前のFeTi合金試料から取得したものであり、192-200 eVの範囲に窒素とチタン以外のピークが現れないことを確認している。元素X(X = N, Ti, and Fe)の濃度*C_x*は以下式より算出した。

$$C_x = \int_{192}^{200} k_x f_x dE$$



ここで、 E はX線のエネルギー (eV)である。ただし、元素ごとの発光効率を加味していないため、 C_x は絶対量でないことに注意されたい。

窒素吸収材の分析結果

液体金属リチウムに256時間浸漬を行ったFe-Ti合金の断面におけるチタンの元素マッピングと電子後方散乱回折法EBSDによって特定した粒界位置、およびそれらの合成画像をFig. 5に示す。これらの分布から、浸漬後の合金断面の粒界付近においてチタンが偏析していることが確認される。また、浸漬前の試料を分析した結果、同様にチタンの偏析が確認された。加熱温度(550 °C)における α -Fe相のチタンの固溶限界は約2 at.%であることから[20]、本試料は過飽和状態にあるため、粒界にチタンの偏析が生じていると考えられる。また、浸漬後試料のX線回折を実施した結果、加熱時間が長い試料ほど、 α -Fe相の格子定数が減少していることが確認された。この格子定数の減少は、 α -Fe相からのチタンの溶出に起因すると考えられる。このことから、液体金属リチウムへの浸漬中に固溶していたチタンが粒界に移動し、粒界偏析が進行することが示唆された。

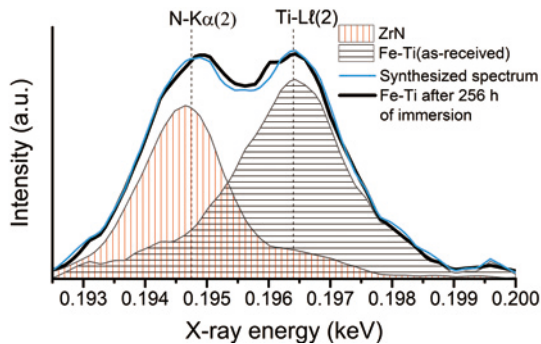
各浸漬時間のFe-Ti合金試料断面におけるSXES線スキャンの結果をFig. 6に示す。浸漬を行ったすべての試料において、合金表面から深さ方向に約10 μm までの表面近傍において高い窒素強度が観測された。また、チタンが高濃度となっている粒界においても、窒素が高強度で観測されていることが確認された。256時間浸漬を行った試料においては、合金の中心部においても窒素が高強度で

観測されており、合金粒の中心部に窒素が到達していることが示唆された。また、浸漬時間の増加に対して表面近傍での窒素濃度は大きく変動しないことから、合金表面による窒素の吸収量は浸漬時間に依らず一定であることがわかった。SXESによって観測された窒素の平均拡散距離と浸漬時間の関係をプロットし、浸漬時間の平方根の関数でフィッティングを行なうことで、合金粒内での窒素の実効的な拡散係数を見積もった。この結果、合金の実効的な窒素の拡散係数は $5 \times 10^{-16} \text{ m}^2/\text{s}$ と求められた。この値は、純チタン中の窒素の拡散係数($1.3 \times 10^{-19} \text{ m}^2/\text{s}$ [21])に比べて2桁以上大きく、鉄チタン合金中で窒素が高速拡散していることが示唆された。以上の結果より、窒素が結晶粒内・結晶粒界を高速に拡散し、粒界偏析したチタンにトラップされるという吸蔵メカニズムが提案され、窒素ゲッター材の吸収特性や寿命推定に繋がる重要な知見が得られた。

結論 (まとめ、おわりに)

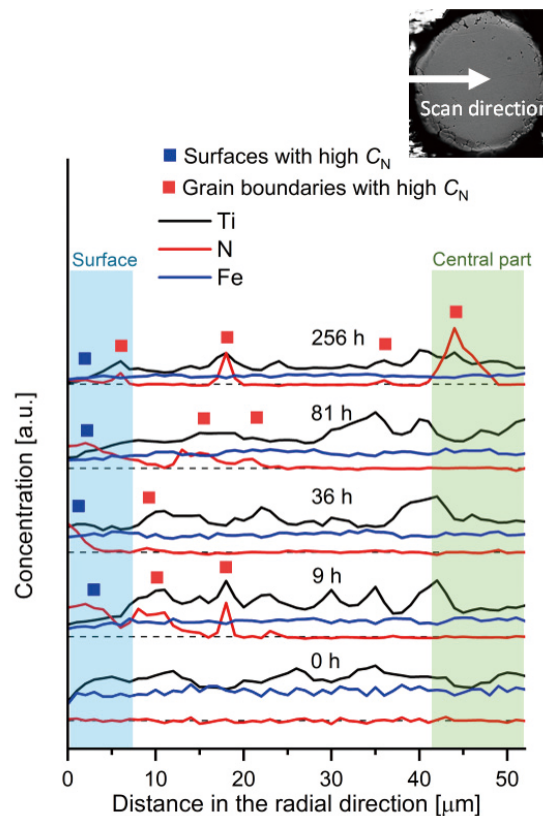
本稿では軟X線発光分光法によるリチウム化合物と液体リチウムの窒素ゲッター材の分析事例について紹介した。リチウム化合物の分析では、異なる汎関数を用いた状態密度の計算、SXES波形との比較、化学状態マッピングについて報告した。SXESスペクトルは、酸化物試料でのLi-K発光の弱さに加え、測定中の試料ダメージが生じる可能性があることから、第一原理計算による理論波形との比較や、特異な価電子構造を反映するリチウム以外のピークの利用が有効であると考えられる。窒素ゲッター材の分析では、SXESの優

Fig. 4 256時間浸漬試料からのSXES波形と波形分離



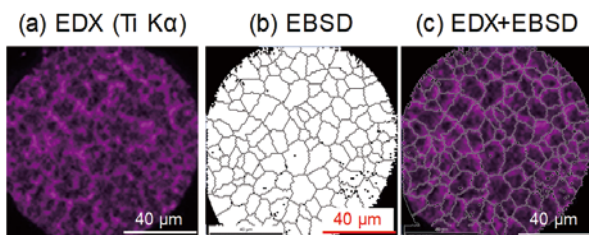
ZrN試料と浸漬前Fe-Ti合金試料からのスペクトルをNとTiの参照スペクトルとし、合成スペクトルを構成した。

Fig. 6 SXESによる鉄チタン合金試料断面における元素の濃度分布



合金粒の表面から中心に向かって線スキャンを行なった。

Fig. 5



液体リチウムに256時間浸漬された鉄チタン合金の (a) EDXによるTi元素分布、(b)後方電子散乱像(EBSD)、(c)これらの合成画像。

れたエネルギー分解能を活かし、チタンと窒素のピークの波形分離を行ない、液体金属リチウム中での窒素の吸収メカニズムを調べた。この結果、合金粒表面及び結晶粒界で偏析したチタンによって窒素がトラップされることを示し、窒素の実効的な拡散係数を評価することができた。SXESでは結合や化学反応に寄与する価電子の構造を高いエネルギー分解能で調べることができるため、今後の研究ではエネルギー機能材料を対象に電子構造とその化学特性の関連性を探りたいと考えている。

謝辞

本研究成果の一部は、京都大学エネルギー理工学研究所ゼロエミッションエネルギー研究拠点 (ZE) のサポートを受けて実施された (ZE29A-21, ZE30A-09)。ゲッター材の分析に関する研究では、量子科学技術研究開発機構 (QST) 原型炉研究開発共同研究の助成を受けたものである。本研究を実施するに当たり、京都大学の小西哲之教授、坂部俊郎氏 (日本学術振興会特別研究員)、弘前大学の佐々木一哉教授に協力頂いた。

参考文献

- [1] Terauchi, M.; Takahashi, H.; Handa, N.; Murano, T.; Koike, M.; Kawachi, T.; Imazono, T.; Koeda, M.; Nagano, T.; Sasai, H.; Oue, Y. Ultrasoft-X-ray emission spectroscopy using a newly designed wavelength-dispersive spectrometer attached to a transmission electron microscope. *J. Electron Microsc.* 2012, **61**, 1-8.
- [2] Takahashi, H.; Murano, T.; Takakura, M.; Asahina, S.; Terauchi, M.; Koike, M.; Imazono, T.; Koeda, M.; Nagano, T. Development of soft X-ray emission spectrometer for EPMA/SEM and its application. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 2016, **109**, 012017.
- [3] Park, C.; Nozawa, T.; Kasada, R.; Tosti, S.; Konishi, S.; Tanigawa, H. The effect of wall flow velocity on compatibility of high-purity SiC materials with liquid Pb-Li alloy by rotating disc testing for 3000 h up to 900° C. *Fusion Eng. Des.* 2018, **136**, 623-627.
- [4] Mukai, K.; Kasada, R.; Yabuuchi, K.; Konishi, S.; Kim, J.H.; Nakamichi, M. Valence Electron and Chemical State Analysis of Be₁₂M (M = Ti, V) Beryllides by Soft X-ray Emission Spectroscopy. *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, **2**, 2889-2895.
- [5] Kasada, R.; Ha, Y.; Higuchi, T.; Sakamoto, K. Chemical State Mapping of Degraded B₄C Control Rod Investigated with Soft X-ray Emission Spectrometer in Electron Probe Micro-analysis. *Sci. Rep.* 2016, **6** (1), 1-6.
- [6] 笠田竜太, 向井啓祐. 軟X線発光分光装置を搭載した電子プローブマイクロアナライザによる原子力・核融合材料中の軽元素分析および状態分析. *日本電子news* 2020, **52**, 19-22.
- [7] Mukai, K.; Kasada, R.; Sasaki, K.; Konishi, S. Occupied Electronic States of Li in Li, Li₂O₂, and Li₂O Analyzed by Soft X-ray Emission Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 2020, **124**, 9256-9260.
- [8] Omura, R.; Yagi, J.; Mukai, K.; Oyaidzu, M.; Ochiai, K.; Kasugai, A.; Konishi, S. Analysis of nitrogen distribution in iron-titanium alloys after nitrogen trapping in liquid lithium by using soft X-ray emission spectroscopy. *Fusion Eng. Des.* 2021, **170**, 112548.
- [9] Lai, J.; Xing, Y.; Chen, N.; Li, L.; Wu, F.; Chen, R. Electrolytes for rechargeable lithium-air batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2020, **59** (8), 2974-2997.
- [10] Konishi, S.; Enoeda, M.; Nakamichi, M.; Hoshino, T.; Ying, A.; Sharafat, S.; Smolentsev, S. Functional materials for breeding blankets—status and developments. *Nucl. Fusion* 2017, **57** (9), 092014.
- [11] Perdew, J.P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 1996, **77**, 3865-3868.
- [12] Blöchl, P. E. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B* 1994, **50**, 17953-17979.
- [13] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B* 1996, **54**, 11169-11186.
- [14] Heyd, J.; Scuseria, G.E.; Ernzerhof, M. Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *J. Chem. Phys.* 2003, **118**, 8207-8215.
- [15] 寺内正己. キーマテリアルの高分解能顕微状態分析技術の開発. *Isotope News* 2014, **722**, 2-7.
- [16] Léon, A.; Fiedler, A.; Blum, M.; Benkert, A.; Meyer, F.; Yang, W.; Bär, M.; Scheiba, F.; Ehrenberg, H.; Weinhardt, L.; Heske, C. Valence Electronic Structure of Li₂O₂, Li₂O, Li₂CO₃, and LiOH Probed by Soft X-ray Emission Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C* 2017, **121**, 5460-5466.
- [17] Sato, S.; Kasugai, A.; Ochiai, K.; Masuda, K.; Nakamura, M.M.; Ohta, M.; Oyaidzu, M.; Kwon, S.; Sakamoto, K.; Ishida, S. Conceptual design of advanced fusion neutron source (A-FNS) and irradiation test modules. *Nucl. Fusion* 2021, **61** (10), 106026.
- [18] Lyublinski, I.E.; Evtikhin, V.A.; Pankratov, V.Y.; Krasin, V.P. Numerical and experimental determination of metallic solubilities in liquid lithium, lithium-containing nonmetallic impurities, lead and lead-lithium eutectic. *J. Nucl. Mater.* 1995, **224**, 288-292.
- [19] Hirakane, S.; Yoneoka, T.; Tanaka, S. Control of nitrogen concentration in liquid lithium by iron-titanium alloy. *Fusion Eng. Des.* 2006, **81**, 665-670.
- [20] Bo H.; Wang J.; Duarte, L.; Leinenbach, C.; Liu, L.; Liu, H.; Jin, Z. Thermodynamic re-assessment of Fe-Ti binary system. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 2012, **22** (9), 2204-2211.
- [21] Metals Data Book, 4th ed., Japan Institutes of Metals, 1993.