

京都大学	博士（工学）	氏名	河口 智也
論文題目	Development of x-ray spectroscopy coupling with resonant scattering - Toward applications of practical materials - (共鳴散乱を組み合わせたX線分光法の開発 - 実用材料への応用に向けて -)		
(論文内容の要旨)			
本論文は、共鳴X線散乱を用いて、XAFS（X線吸収微細構造:X-ray Absorption Fine Strcuture）スペクトルを測定する実験方法および解析方法を開発し、この方法をリチウムイオン電池(LIB)正極材料の充放電下における結晶対称性が異なる位置に存在する金属カチオンの周りの構造解析に応用することで、正極材料の不可逆容量発生の起源を解明した結果をまとめたものであって、5章からなっている。 第1章は序論であり、共鳴X線散乱を用いてXAFSスペクトルを測定する方法とこれまでのLIBの電極材料の構造に関する研究を総括し、本研究に至った背景についてまとめている。共鳴X線散乱を用いたXAFSスペクトル測定法は、Diffraction Anomalous Fine Structure(DAFS)法として20年前に提唱され、その後進展がなかった手法である。このDAFS法を実用材料に適用する上で問題となる課題について整理し、それらの課題解決に向けた本論文の概要について説明している。 第2章は、DAFS法の解析に必要な基礎理論についてまとめている。とくにここでは、粉末X線回折強度から、X線原子散乱因子に含まれるエネルギー依存項、X線異常分散項の実部と虚部を分離して見積もるために不可欠な位相を決定する方法について述べている。これまで、回折強度からの位相の決定には、理論的に計算したX線異常分散項などを初期値として用いる反復位相回復法が採用されてきた。この数学的に曖昧な方法に対して、本研究では、赤外分光の反射率測定で使われている正反射法をX線共鳴散乱に適用することで、位相を解析的に決定する方法を提案している。正反射法で利用するLogarithmic dipersion relation(LDR)法をX線共鳴散乱の解析に適用し位相を求める方法を説明し、LDR法を適用する上で実験に用いたエネルギー領域で限定される打ち切り誤差の補正項についてまとめている。さらに、本章でまとめた解析的位相回復法を用いることで、これまでの反復位相回復法では解析が不可能であった中心対称性のない系での厳密解についても言及している。 第3章は、DAFS法による測定技術と測定データの補正項についてまとめている。DAFS法を実際に実施したSPring-8での測定方法について説明がなされている。DAFS法の解析で重要な吸収端近傍での試料の自己吸収項を共鳴散乱と同時測定し、自己吸収補正を厳密に行う方法についてまとめている。また、測定時間を大幅に短縮できる粉末試料を用いた測定技術の原理と方法をまとめ、試料からの吸収が吸収端の前後で大きく変化する共鳴散乱における自己吸収補正でとくに重要となるマイクロ吸収効果や、粗粒の粉末試料からの回折における粒子統計精度を著しく改善するための傾斜回転試料台の開発など、粉末試料からの共鳴散乱強度の定量解析のための原理と方法についてまとめている。そして、ここで開発した粉末DAFS法による測定方法と解析方法の妥当性を証明するために、XAFS標準ニッケル多結晶金属箔を用いた粉末DAFS測定とXAFS測定と比較、Fe₃O₄粉末の粉末DAFS測定による四面体位置と八面体位置の鉄イオンの異常分散項の虚数部の分離の結果についてまとめている。 第4章は、典型的なLIB正極結晶構造の1つである層状岩塩構造のLi_{0.89}Ni_{1.11}O₂について、異なる充放電状態でNiK吸収端でのDAFS測定を行い、そこで得られた実験結			

京都大学	博士（工学）	氏名	河口 智也
果をまとめている。この正極材料では、Ni イオンは Ni 層と Li 層とに存在するが、XAFS 法では各層に存在する Ni イオンの周りの原子配列を区別して解析することはできない。そのため、異なる 2 つの回折線を組み合わせた DAFS 法による測定で、Ni 層と Li 層に存在する Ni イオンの周りの原子配列を区別して解析し、充放電時の各層の Ni イオン周りの原子配列の違いについてまとめ、この正極材料で報告されている初期充放電に伴う不可逆容量発生の機構についてまとめている。 第 5 章は結論であり、本論文で得られた成果について要約している。			

(論文審査の結果の要旨)

本論文は、古くて新しいX線共鳴散乱を用いたXAFSスペクトル測定法、すなわちDAFS法に光を当て、これまでに主に行われていた、単結晶や薄膜などの試料に代わって、粉末試料での測定を実現するための実験方法と解析方法を確立することで、実用的で汎用性のあるX線回折法として確立し、本手法をリチウムイオン蓄電池正極活物質に適用することで、本手法の有効性を実証した研究の成果についてまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. X線共鳴散乱強度から位相を解析的に決定するために、Logarithmic dispersion relation(LDR)法を採用し、X線共鳴散乱強度からX線異常分散項の実部と虚部を分離決定する方法を確立した。

2. 粉末試料を用いたX線共鳴散乱測定法を採用することで、DAFS法の測定にかかる時間を大幅に短縮できることと、測定精度を大幅に改善する方法として、傾斜回転試料法を用いることを提案し実証した。

3. DAFS法における自己吸収の補正方法として、回折との同時測定による方法が有効であること、またマイクロ吸収効果の補正法などを提案し、その有効性を証明した。

4. DAFS法を用いて、LIB正極材料で層状岩塩構造の $\text{Li}_{0.89}\text{Ni}_{1.11}\text{O}_2$ のNi層とLi層に存在するNiイオンの周りの原子配列を区別して解析し、充放電時の各層のNiイオン周りの原子配列の違いから、この正極材料の初期充放電に伴う不可逆容量発生の機構について明らかにした。

このように、本論文は、X線回折とX線吸収分光を融合したX線分析技術の研究開発およびその技術の実用蓄電池正極材料への応用の研究において、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士(工学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成27年2月23日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行って、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公開可能日： 平成27年4月1日以降