

S25001, S25003

リチウム窒化物への軟X線照射効果の研究

Study of the Effects of Soft X-ray Irradiation on Lithium Nitride

伊藤 仁彦^a, 柴田 大輔^b, 今田 真^b, 朝倉 清高^b
Kimihiko Ito^a, Daisuke Shibata^b, Shin Imada^b, Kiyotaka Asakura^b

^a物質・材料研究機構, ^b立命館大学 SR センター

^aNational Institute for Materials Science, ^bThe SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: ITO.Kimihiko@nims.go.jp

液系リチウムイオン電池 (LiB) でも全固体電池 (ASSB) でも、金属負極化を目的として古くから知られる Li イオン伝導体 Li_3N が再び一部で検討され始めている。本研究では、 Li_3N が水分と反応しやすい事を踏まえ、S23001 以降の採択課題で実現した高精度な大気非曝露搬送を用いて SR センターに試料を搬送し N K 端の XANES を測定した。その結果、TEY と PFY が一致せず、特に TEY が吸収端でネガティブに変化する (2 次電子含む真空中に放出される電子が減少に伴い補償電流も減少する) という現象が確認された。チャージアップの有無、PEY 検出用 MCP 前の阻止電圧依存性、XRD による物質相の特定、そして硬・軟 X 線源を有する XPS による表面層の基礎分析を行った。現時点で発現機構は特定できていないが、少なくとも表面酸窒化層におけるチャージアップではなさそうである。他の窒化物、例えば h-BN ではみられない現象であり、Li の影響があることは間違いないが、結晶構造や電子状態との関係をより詳しく引き続き調べてゆく予定である。

Whether in liquid-based lithium-ion batteries (LiB) or all-solid-state batteries (ASSB), Li_3N —a long-established lithium-ion conductor—is once again being considered by some researchers for use in metal anodes. In this study, because Li_3N reacts readily with moisture, samples were transported to the SR Center using the high-precision, non-atmospheric transport system developed in projects approved since S23001, and XANES measurements of the N K-edge were performed. As a result, we confirmed that the TEY and PFY do not match, and in particular, that the TEY changes negatively at the absorption edge (the compensation current decreases as the number of electrons emitted into vacuum, including secondary electrons, decreases). We investigated the presence or absence of charge-up, the dependence on blocking voltage before the MCP for PEY detection, the identification of material phases by XRD, and basic analysis of the surface layer using XPS with hard and soft X-ray sources. Although the mechanism of this phenomenon has not yet been identified, it does not appear to be due to charge-up in the surface oxynitride layer. This phenomenon is not observed in other nitrides, such as h-BN, and while there is undoubtedly an influence from Li, we have to continue investigating the relationship with the crystal structure and electronic states in more detail.

Keywords: Li_3N , unusual TEY spectrum, XPS, XRD

背景と研究目的

Li_3N は Li の超イオン伝導体として古くから研究されており、近年も全固体 Li 電池への応用が検討されている。しかし、標準生成エンタルピーが -164.56 kJ/mol で、酸化物中でも小さいと言われる Cu_2O の -168 kJ/mol と同等である。ちなみに Cu 酸化物は、大気圧から真空排気中にイオンゲージから発生するラジカルやイオンで還元されてしまうことが良く知られている。 Li_3N は化学的にも不安定で大気中水分と室温で自発的に反応し NH_3 を放出して LiOH 化してしまう。

リチウム空気電池正極生成物 Li_2O_2 を劣化なく搬送できるシステムを用いてこの Li_3N を SR センターに運んで N K 端 XANES を測定したところ、測定モードにより大きな違いが現れることがわかった。再現性も良い。PFY は比較的理解しやすい吸収スペクトルだが、吸収端エネルギーは他の窒化物に比べかなり低い 395 eV となっている。TEY では、PFY が吸収端で立ち上がると、信号 (試料電流) が減少する。TEY はおよそ PFY を反転したスペクトルになっている。PEY は真空中に放出

されたオージェ電子等運動エネルギーの高い電子を検知しているが、PFY の立ち上がりで若干は上昇するもののほとんど変わらず、400 eV 付近の TEY のこぶ付近でようやくピークをもつ。TEY の吸収端での変化は、一見 photo-induced negative resistance で極めて珍しい現象である。そのメカニズムを調べることが目的である。本課題では、

- ・TEY が検知する表面付近のチャージアップの有無の確認すること、

- ・PEY 検知用 MCP の前に配される阻止電極の電圧を下げる実験から、TEY が 2 次電子含む光電子の補償電流であるのかどうかを確認すること、

- ・TEY が検知する表面層の化学組成の特定、硬・軟 X 線源を有する XPS から推定した厚みと、TEY のプロービング深さの比較から TEY が何を検出しているのか特定すること、を実施し、その結果を踏まえ TEY が PFY と対称的に変化するメカニズム解明に必要な情報を得たい。

実験

試料は最も純度が高く入手しやすい試薬 (Strem Chemicals, Inc. 93-0340、-60 mesh、99.5%-Li) とした。バルクの物質相特定には大気非曝露ホルダを用いて XRD (リガク製、MiniFlex600) を用いた。XAS 測定としては、まず N K 端についてエネルギー掃引方向を反転してスペクトルが重なるか簡易的な確認、および PEY を測定するときの阻止電圧を下げつつスペクトルの変化を調べた。また、粒の表面およびバルクとしての化学組成を硬・軟 X 線を有する XPS を用いて行った。Li₃N は、純 Ar 雰囲気 (露点 -80 °CDP 以下、酸素濃度 0.5 ppm 以下) のグローブボックス (GB) 内で CNT 不織布に担持、もしくはペレット化をし、Ar 雰囲気のままトランスファーベッセルに装填、真空排気を排気装置から取外す直前まで $\sim 10^{-4}$ Pa を維持、真空封止して立命館大 SR センターに搬送した。トランスファーベッセル本体にはアウトガスが極めて少ない材質を用い、装填前には十分ベーキングした。封止後、BL-11 で真空引き開始までの時間は 8 時間であった。BL-11 では、測定は N K 端の XANES を、部分蛍光収量法 (PFY)、全電子収量法 (TEY)、および部分電子収量法 (PEY) の 3 モードの同時測定を行った。TEY については、通常の低エネルギー側からのエネルギー掃引と高エネルギー側からのエネルギー掃引との比較、PEY は阻止電圧を徐々に下げながらスペクトルの変化を調べた。XPS は、硬・軟単色化 X 線源 (Cr K α 5414.7 eV、Al K α 1486.6 eV) を有する XPS (アルバックファイ製、Quantex, SA-1) で、専用ベッセルを十分真空乾燥させた後、グローブボックスで試料装填、1 時間以内に専用イントロで真空引きを開始した。中和銃は基本的に使わなかった。チャージアップは試料に接触させた Au 箔の 4f もしくは表面付着 C の位置で補正した。またイントロでの排気はゲージをつけずに数 10 分排気してからゲージをつけ真空度を確認した。

結果、および、考察： 粉体で SEM 観察によると凡そ 1 μ m の粒径であった。粉体の非曝露 XRD を測定し Rietveld 解析から、バルクとしての物質相は、 α 相と β 相がおおよそ 71:27 の割合であり、亜硝酸塩の水和物が 2 mol% 程度含まれると推定された。Li₃N は N に Li が平面 8 配位した Li₂N 相が Li を介して積層した構造を有し、 α 相は Li₂N 層が平行なまま、 β 相は ab

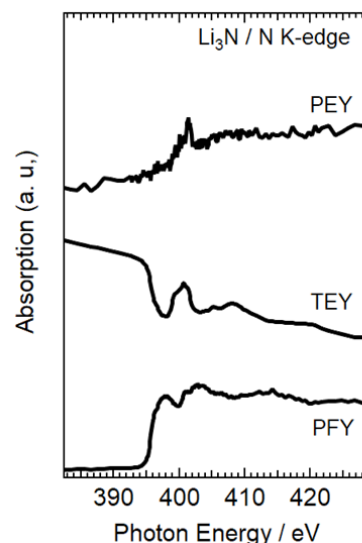


Fig. 1. N K-edge XANES of high-purity Li₃N reagent (powder)

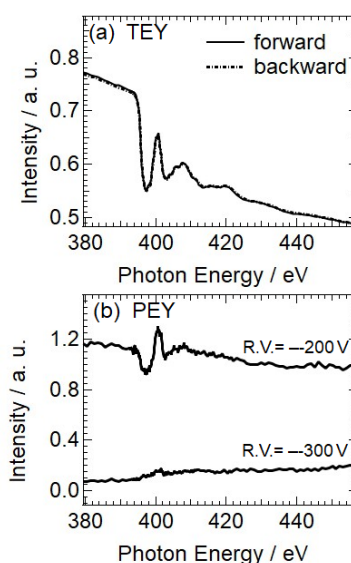


Fig. 2. N-K-edge XANES measured using the TEY method with energy scanning in the forward direction and energy scanning in the reverse direction (a), and the retarding voltage dependence of the MCP detector for PEY (b).

面内で N 中心に 30° 回転した Li_2N 層が交互に積層している違いがある。 Li_2N 面がイオン伝導においても電子状態としても重要で、c 軸方向の N-Li(2)-N 結合は同じであると考え、本報告ではそのまま使用することにした。

Fig. 2(a) に TEY スペクトルが、チャージアップによるものなのか確認するため、まず通常通り低エネルギー側からエネルギー掃引して測定 (forward)、次いで高エネルギー側からエネルギー掃引した場合の TEY スペクトル (backward) を重ねて示した。2 つのスペクトルは完全に重なっている。その他、掃引ごとにスペクトルのシフト、あるいは形状変化といったチャージアップ特有の現象は確認できず、TEY スペクトルの特殊性はチャージアップに起因するものではないことが確認された。Fig. 2(b) には、PEY スペクトルの、MCP 前に設置されている阻止電極の電圧 (retarding voltage; R.V.) 依存性である。N K 端測定時は通常 R. V. = -300 V とするが、-200 V まで下げると、Fig. 2(a) の TEY と同型のスペクトルに近づくことがわかる。結論として真空中にオージェ過程や 2 次電子放出含む真空へ放出される電子のスペクトルが、そのまま試料補償電流 TEY となっていることが確認された。つまり、N K 端の X 線吸収がはじまると、真空中への電子放出は抑制されるが、チャージアップせず、何か他の脱励起過程が支配的になると考えるのが妥当である。Sun らのグループが Fig. 1 に示した PFY と同型の TEY スペクトルを得たと報告しているが、高エネルギーを与えるプロセスで生成した $\beta\text{-Li}_3\text{N}$ が実際 XRD の結果には相当量の LiOH が検知されているにもかかわらず大気成分に対して反応しにくくなる主張は信じがたく、また 1980 年代の精力的な研究から Li_2N 面内の Li 欠損生成と Li イオン伝導が支配的という実験的に確認された結論を考慮していない点、そして XPS のデータもなく TEY が PFY と同型となるというデータは残念ながら信憑性が低いと言わざるを得ない。また ALS で STXM で薄い粒子の透過法 XAS マッピングをした報告の結果は本報告の PFY とほぼ一致している。この結果とは特に矛盾した点はないと考えている。ダメージはないと記載があるが、最初書いたように化学的に結合は弱く本当にそうか疑問は残る²⁾。

最後に、TEY で検知している表面層の化学組成を硬・軟単色化 X 線源の XPS にて調べた。結果を Fig. 3 に示す。上段が軟 X 線 (Al K α , 1486.6 eV 励起)、後段が硬 X 線 (Cr K α , 5414.7 eV) 励起の XPS である。左から survey (wide) scan, N 1s, および O 1s の narrow scan 結果である。まず O 1s がかなり強い、表面側に多いことがこれからだけでもわかる。N 1s を上下で比較すると、軟 X 線励起における 396 eV ピークの成分はバルク Li_3N 由来で、硬 X 線励起では非常に強くなる。スペクトルは 2~3 eV 低エネルギー側にシフトしているが、これは硬 X 線励起のときは深い領域の電子が励起されるので、スクリーン効果が軟 X 線励起の場合とは異なることなどが原因と考えられる。O 1s は表面だけなので、硬・軟 X 線励起のスペクトルから表面の O が多く、深いところは O 量から亜硝酸程度に少なくなっていることがわかる。表面層/バルクの単純 2 層構造を仮定して、硬・軟 X 線励起 XPS の N 1s の表面成分とバルク成分比 R と表面変質層の厚み d は、

$$R(\theta) = \exp\left(\frac{d}{\lambda \cos \theta}\right) - 1$$

の関係にある。 θ は光電子検出角、 λ は IMFP である。実験的に N 1s から求められる軟 X 線の R は 1.2、硬 X 線の R は 0.25 であった。 Li_3N およびその酸化表面層と軽元素のみから形成されているので、軟 X 線で $\lambda = 2.5 \sim 3$ nm、硬 X 線で $\lambda = 8 \sim 11$ nm と考えられ、 R の比 3.54 を考慮し軟 X 線 $\lambda = 2.7$ nm、硬 X 線 $\lambda = 9.6$ nm とすると、硬・軟 X 線にそれぞれの結果から求められる d は ~ 1.4 nm とよく一致することがわかった。対して、TEY のプロービング深さは Si 等の窒化物に関する報告³⁾ と、軽元素化合物 Li_3N であることを考慮すると、少なくとも $3 \sim 4$ nm 程度はあると考えられる。つまり、表面酸窒化層が支配しつつも、バルク Li_3N バルクの情報も TEY は含んでいる可能性が残った。Fig. 1 で PFY の N K 吸収端で TEY で電流値が下がるエネルギーが一致している結果は、その方が説明しやすいかもしれない。Fig. 2 の結果からチャージアップは否定されたので、表面およびバルクで励起された電子が真空中に放出されなくなる脱励起過程が支配的になると言える。軽元素からなる化合物なら通常はオージェ過程支配となるはずが、そうではないから消去法的に蛍光過程が最も考えやすい。他にも考えるのかもしれないが、コアホール (N 1s) は局在化しており、かつ数 fs 程度で再び電子により占有されることは間違いないので、その点からも蛍光過程を疑うことには一定の正当性があると思われる。現在継続中であるが、蛍光積分強度の励起強度 (I_0) 依存性を調べてみると、SDD のダイナミックレンジ内で必ずしも線形ではなく、また励起強度が弱いとき XRD では全く変質は認められないのに各検出モードのスペクトルが変化することが確認されている。このような断片的な手掛かりを得たところで今年度は終了し、確定的証拠は残念ながら本報告書作成時点で得ること

はできなかった。

ここまでの結果と考察から、酸化窒化層および Li_3N バルクの N K 端の X 線励起後のチャージアップではないこと、N K 端の X 線吸収が始まると真空中への電子放出が抑制されることは、実験的に確認することができた。一方、表面層は酸化窒化したリチウムでありその厚みは硬・軟 X 線 XPS の N 1s の結果から約 1.4 nm と見積もられ、TEY には表面層だけでなく Li_3N 自体が寄与している可能性も残ることがわかった。しかし、最大の問題である TEY を支配する脱励起過程の特定にはいたらなかった。今後、表面層の機能分析として、可能性のある Li 硝酸塩、亜硝酸塩の N K 端 XAS 測定、逆に表面層を Li_3N から Ar イオンでマイルドに除去する実験の実現などが考えられる。所属機関の前身である無機材料研究所で Li_3N 単結晶成長の研究が 1980 年代になされていた記録があり、単結晶もしくは薄膜試料を準備し、励起角度依存を調べることも検討している。これらの追加分析により、TEY スペクトルの可能性の高いメカニズムを推定したいと考えている。

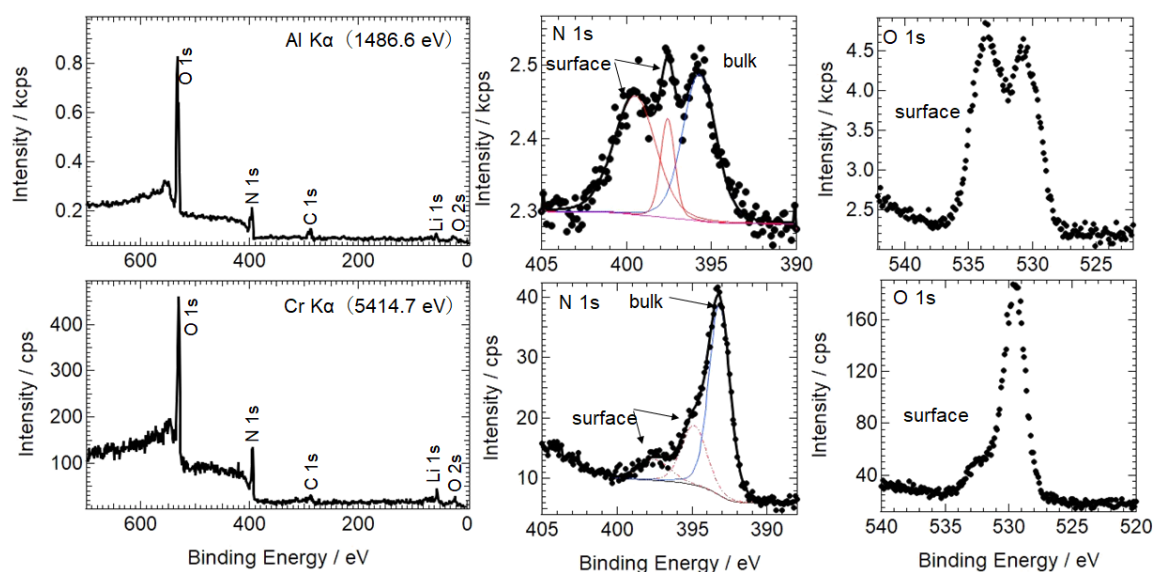


Fig. 3. XPS results obtained using soft and hard monochromatic X-ray sources. The top row shows soft X-ray XPS results, and the bottom row shows hard X-ray XPS results; the left column displays the survey scan results. O 1s is strongly detected. The middle column shows the narrow scan results of N 1s. Component separation analysis indicates that the signal on the lowest energy side originates from the Li_3N bulk, while the two components on the higher energy side originate from the surface layer. The right column shows O 1s, which is a signal originating solely from the surface layer. In soft X-rays, a nitrate-like peak with a peak at ~533.2 eV is strong. On the other hand, in hard X-rays, a nitrite-like signal, which indicates a lower oxygen content, appears very strong.

参考文献

- [1] W. Li, J. Fu, X. Lin, M. Li, S. Wang, P.-H. Chien, G. King, J. Zhou, R. Li, J. Liu, R. Feng, Y. Mo, J. Luo, J. Wang, T.-K. Sham, and X. Sun. *Nat Nanotech.* 20, 265 (2025).
- [2] J. L. White, A. A. Baker, M. A. Marcus, J. L. Snider, T. C. Wang, J. R. I. Lee, D. A. L. Kilcoyne, M. D. Allendorf, V. Stavila, and F. E. Gabaly. *Adv. Mat. Int.* 7, 1901905 (2020).
- [3] 小高、新部、三田村、X 線分析の進歩、43, 175 (2012).

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究成果は、2026 年度に実施希望する追加分析結果もふまえ、TEY が N K 吸収端で減少する機構について、物理的に妥当なメカニズムが推定できた時点で論文化、学会等で発表する。