

研究論文

Operando 軟 X 線 XAFS による $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 電極の 初回充電過程における電荷補償機構解析

中西 康次,^{1,2,*} 北田 耕嗣,^{2,3} 森田 善幸,² 谷田 肇,² 為則 雄祐,⁴ 鶴田 一樹,⁴ 家路 豊成,¹ 折笠 有基,⁵

山本 健太郎,⁶ 内本 喜晴,⁶ 小久見 善八,² 太田 俊明¹

¹ 立命館大学 SR センター 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

² 京都大学産官学連携本部 〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

³ 三菱自動車工業株式会社 〒444-8501 愛知県岡崎市橋目町字中新切 1

⁴ 高輝度光科学研究センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

⁵ 立命館大学生命科学部 〒525-8577 滋賀県草津市野路東 1-1-1

⁶ 京都大学大学院人間・環境学研究科 〒606-8501 京都府京都市左京区吉田二本松町

*k-naka-a@fc.ritsumei.ac.jp

(2018 年 5 月 1 日受理; 2018 年 8 月 27 日掲載決定)

Operando 軟 X 線 XAFS 測定により $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 正極の初期充電過程における電荷補償機構が研究された。蛍光収量にて検出された軟 X 線 XAFS スペクトルより, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を構成する元素の価数はそれぞれ Ni^{2+} , Co^{3+} , Mn^{4+} , O^{2-} である。初期充電過程において, Ni^{2+} は Ni^{4+} へと酸化し, Mn^{4+} は変化が見られなかった。 O^{2-} は O K 吸収端 XAFS スペクトルに新規プリエッジピークが出現することから, O 2p から電子が脱離してホールが生成することで酸化する。 Co^{3+} は operando Co L₃ 吸収端 XAFS スペクトルにおいて充電初期から高エネルギー側へエネルギーシフトすることが観測された。 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 電極の初期充電過程において Ni イオンが主に電荷補償を担い, Mn イオンは寄与しない。また, O イオン, Co イオンもわずかではあるが電荷補償に寄与することが明らかとなった。

Investigation of charge compensation mechanism of $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ Positive Electrode during Initial Charge Process by Operando Soft X-ray XAFS Measurement

Koji Nakanishi,^{1,2,*} Koji Kitada,^{2,3} Yoshiyuki Morita,² Hajime Tanida,² Yusuke Tamenori,⁴ Kazuki Tsuruta,⁴
Toyonari Yaji,¹ Yuki Oriksa,⁵ Kentaro Yamamoto,⁶ Yoshiharu Uchimoto,⁶ Zempachi Ogumi,² and Toshiaki Ohta¹

¹ The SR Center, Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577, Japan

² Office of Society-Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University, Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011, Japan

³ Mitsubishi Motors Corporation, 1 Nakashinkiri, Hashime-cho, Okazaki, Aichi 444-8501, Japan

⁴ Japan Synchrotron Radiation Research Institute/SPring-8, 1-1-1 Kouto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

⁵ Department of Applied Chemistry, Faculty of Life Sciences, Ritsumeikan University, 1-1-1 Noji-Higashi, Kusatsu, Shiga 525-8577,
Japan

⁶ Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University, Yoshida-nihonmatsu-cho, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501,
Japan

*k-naka-a@fc.ritsumei.ac.jp

(Received: May 2, 2018; Accepted: August 27, 2018)

The charge compensation mechanism of a $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333) positive electrode, used in a commercial lithium ion battery, was investigated by *operando* soft X-ray absorption fine structure (SX-XAFS) spectroscopy. The SX-XAFS spectral analyses recorded with the partial fluorescence yield revealed followings. The pristine NCM333 consisted of Ni^{2+} , Co^{3+} , Mn^{4+} and O^{2-} . During charge, Ni^{2+} was oxidized to Ni^{4+} , and Mn^{4+} did not change at all. O^{2-} was oxidized by creating O 2p holes during charge, which caused an appearance of a new pre-edge peak in the O K-edge XAFS spectra. Co L₃-edge peak shifted to higher energy, indicating that Co^{3+} is oxidized during charge. Hence nickel ions play the central role of the charge compensation in the NCM333 positive electrode, and Mn ions are not contribute to the charge compensation. O ions and Co ions are not as large as Ni ions, but they are also contribute to the charge compensation.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池 (LIB) はリチウムイオンが正極-負極間を移動することで機能する蓄電池であり, これまで携帯電話やノートパソコンなどの小型モバイル機器において広く利用されてきた. 近年, ハイブリッド自動車やフォークリフトなどの産業車両, 電力系統用定置型電力貯蔵システムなど大型機器にも導入されるようになってきているほか, 電気自動車への搭載やスマートグリッドへの応用など今後ますますの市場拡大が見込まれており, 蓄電池のさらなる大型化や高性能化が求められている[1-5]. これらの開発を可及的速やかに進めていくためには種々の解析に基づいて蓄電池内の充放電反応現象の詳細を正確に把握し, 得られた情報を設計・開発指針にフィードバックすることが必要不可欠である.

X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure : XAFS) 測定は X 線吸収端近傍の X 線吸収量のエネルギー (波長) 依存性を調べることで吸収原子の価数や配位構造, 原子間距離解析が可能な化学状態分析手法である[6]. 広いエネルギー範囲で高強度な X 線の利用が可能なることから, XAFS では励起光として放射光からの高強度 X 線を利用することが一般的である. XAFS 測定は試料の形態を選ばず, 低含有量, 結晶性の乏しい実試料にも適用可能であることから, 学术界だけではなく産業界においても数多く利用され, 蓄電池研究においても多数の利用報告がなされている. 蓄電池研究における XAFS の典型的な利用例は LIB においてリチウムイオンが電極から脱離/挿入する際に電荷補償のために酸化/還元する反応種を特定し, 電位や容量などの蓄電池特性との相関を明らかにすることである. 遷移金属酸化物電極材料において, その酸化/還元反応中心と考えられる遷移金属を観察するために硬 X 線領域の XAFS が用いられてきた. 特筆すべき点はシート状塗工電極や電解質溶液などの蓄電池部材をアルミニ

ウムラミネートフィルムにより封止した簡便な蓄電池セル, いわゆる 'ラミセル' を用いることで, セルを解体することなく (*in situ* 条件), 充放電動作中 (*operando* 条件) の XAFS 観察が容易に実施できることである. 一般に LIB 合剤電極は活物質, 導電助剤, 結着剤を混合したスラリーをアルミニウム箔や銅箔に塗工して作製されるが, 合剤粒子の混合度や空隙の存在による不均一性に由来する電極面内の反応分布, リチウムイオンと電子の供給バランスに由来する電極面直方向の反応分布, 活物質中のリチウムイオン伝導性/電子伝導性や活物質-電解質界面反応などに由来する活物質内の反応分布などが生じる. また, 活物質粒径の分布や拘束圧の不均一性, わずかな温度の違いなど反応分を生じる要因は数多く存在し, 実際の LIB において真に均一な試料を得ることは困難である. 充放電反応過程の実験では充放電深度違いの LIB を用意して系統的なデータを得る必要があるが, 上記要因から解体電極を用いる *ex situ* XAFS 測定では信頼性の高い系統的データを得るためにはかなりの労力を費やす必要がある. 一方, ラミセルを用いた *in situ/operando* XAFS 測定では同一試料で X 線照射される同一箇所を観察可能であるために充放電反応過程の系統的なデータを高精度に得ることが可能である. これが数多くの蓄電池研究者らを後押しし, LIB 研究において硬 X 線 XAFS が数多く利用されることとなった一つの要因となっている[7-13].

一方, 軟 X 線領域の XAFS は周期表の第 2~3 周期程度の軽元素をはじめ, 3d, 4d 遷移金属の L 吸収端などが測定可能である. LIB 中で生じる充放電反応現象の解明には軽元素成分の分析も重要であることは想像にたやすいが, これまでの LIB 研究において軟 X 線 XAFS の利用は硬 X 線 XAFS と比べると多くなかった. その要因として軟 X 線の低い透過能が挙げられる. 軟 X 線は市販アルミニウムラミネートフィルムを透過することができず, 硬 X 線 XAFS

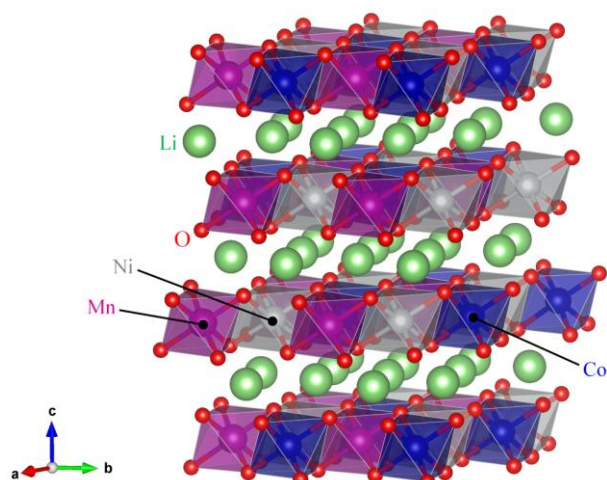


Fig. 1. Crystal structure model of layered $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ [31, 32]. (color online)

と同様のラミセルを利用することができない。このため一般に軟 X 線 XAFS で蓄電池材料を観察するためには蓄電池セルを解体し、観察対象の部材をセルから取り出すことが必要となる。取り出された部材は嫌気性であることが多いため、一般に乾燥アルゴンガス雰囲気グローブボックス中で取り扱われることが多い。しかし、蓄電池内とは異なる環境に置かれるため、蓄電池内と同じ状態が保たれているか、蓄電池内の現象を本当に観察できているかということに随時注意を払う必要がある。

近年、次世代大容量 LIB 電極として注目されているリチウム過剰系正極や硫化物正極、ケイ素化合物系負極などは酸素や硫黄、ケイ素などの軽元素がその酸化/還元反応中心であると考えられているほか、フッ化物イオンやマグネシウムイオンをイオン伝導体とする革新型蓄電池の研究も進められている[1-5]。これらの新規蓄電池材料において軽元素の観察は必要不可欠であり、軟 X 線 XAFS のニーズはどんどん大きくなってきている。これに伴い蓄電池中軽元素成分の *in situ*/*operando* 条件で利用可能な軟 X 線 XAFS 解析技術の開発が囑望されるようになってきた。近年、いくつかのグループで *in situ*/*operando* 軟 X 線 XAFS 解析技術が開発され、これを利用した蓄電池材料の研究が実施されている。次世代大容量蓄電池電極として期待される硫化物電極の S K 吸収端 XAFS による充放電動作中酸化/還元反応の研究[14-20]のほか、マグネシウム二次電池用電解質溶液のマグネシウム金属溶解/析出反応解析[21, 22]、

ポリマー電解質を用いた LIB 遷移金属酸化物電極の *operando* L 吸収端 XAFS 解析[23]、全固体電池の *operando* 軟 X 線 XAFS[24, 25]など、その応用例は年々増加している。我々のグループでは独自に動作中蓄電池の軟 X 線 XAFS を可能とする電気化学セルを開発し、 LiFePO_4 合剤正極中のリン[26]やケイ素合剤電極、ケイ素薄膜電極中のケイ素[27, 28]などの観察を実施してきており、さらに適用可能範囲を広げるため現在も解析技術の高度化を進めている。

$\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM333) [29]はこれまで LIB 正極材料として広く用いられてきた LiCoO_2 [30]と同じ層状岩塩型構造 (Fig. 1 参照) であるが、 LiCoO_2 に比べて実容量が大きく、構造安定性や熱的安定性も高い。また高価なコバルトの使用量が LiCoO_2 より少ないために比較的安価で、 LiCoO_2 に代わる市販 LIB 正極材料として用いられることが多くなってきている。さらなる高性能化のため Ni : Co : Mn の固溶比率の検討やリチウムイオン含有量を増やす材料設計が研究されている一方で、充放電反応現象の詳細、特に電荷補償機構についてはいまだ未解明の部分が多い。本研究において、初回充電動作中の NCM333 正極を *operando* 軟 X 線 XAFS により観察し、各 XAFS スペクトルの変化から電荷補償機構について考察する。

2. 実験

放射光軟 X 線 XAFS 測定は SPring-8 BL27SU C ブランチにて実施した。本研究の *operando* 軟 X 線 XAFS 測定では我々が独自に開発・研鑽してきた軟 X 線 XAFS 用電気化学セルが用いられた (Fig. 2 参照)。セルの軟 X 線入射/蛍光 X 線出射用窓材として 100 nm 厚の窒化ケイ素メンブレンが用いられた。この窒化ケイ素メンブレン上に 50 nm 厚のアルミニウム薄膜をスパッタ成膜して集電体とした。ワーキング電極は平均粒径 500 nm 程度の NCM333 粉末と導電助剤 (アセチレンブラック : AB)、結着剤 (ポリフッ化ビニリデン : PVdF) を NCM333 : AB : PVdF = 80 : 10 : 10 wt. % で混合し、N-メチル-2-ピロリドンにて希釈して合剤スラリーとした後、上記窓材に塗工し、乾燥させて作製した。カウンター電極としてアルミニウム箔上に活物質 : AB : PVdF = 80 : 10 : 10 wt. % で塗工された $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 合剤負極[33]を用いた。なお、カウンター電極の電位変動を最小限にするため、LTO 合剤電極はあらかじめ別セルにて理論容量の 50% まで充電した後、解体してジメチルカーボネートで洗浄したものを用いた。

この開回路電圧 (OCV) はリチウム金属基準で 1.560 V vs. Li^+/Li であった. 電解質溶液としてアセトニトリル溶媒にリチウム含有塩として 1 mol/L の LiPF_6 を溶解したものをを用いた. これらは乾燥アルゴン雰囲気グローブボックス内で軟 X 線 XAFS 用電気化学セルへ組み込まれた.

軟 X 線 XAFS 用電気化学セルは真空 XYZ θ マニピュレータに固定して測定室に設置した. 測定室はダイヤフラムポンプとターボ分子ポンプを用いて 10^{-3} Pa 以下まで真空排気した. *operando* 軟 X 線 XAFS のシグナルはシリコンドリフト検出器 (SDD) とデジタルシグナルプロセッサによる部分蛍光収量 (PFY) モードにて検出した. 入射 X 線とセル, SDD の実験配置を Fig. 2c に示す. SDD は *operando* 軟 X 線 XAFS 測定中のデッドタイムが最大で 10% を超えないように配置された. 本研究で得られた XAFS スペクトルの自己吸収効果の補正は実施していない. 入射光強度モニタ: I_0 には真空蒸着された金薄膜を試料として TEY モードにて検出された XAFS スペクトルを用いた. なお, この I_0 用スペクトル測定の際, *operando* 軟 X 線 XAFS 用に金薄膜試料の上流にダミーの窒化ケイ素メンブレン窓材を配

置し, これを透過した入射 X 線を用いることで窓材による入射光強度の減衰も考慮した.

operando 軟 X 線 XAFS 測定における充電は充電レート 0.15C (満充電まで 400 分) の定電流モードにて実施された. 一連の軟 X 線 XAFS 測定は Ni L_3 吸収端, Co L_3 吸収端, Mn L_3 吸収端, O K 吸収端 XAFS の順に高エネルギー側から連続で実施された.

3. 実験結果と考察

Fig. 3 に *operando* 軟 X 線 XAFS 測定時に得られた充電プロファイルを示す. 容量は NCM333 電極に使用された活物質重量と充放電装置で計測された電流値に基づいて算出された. また, 算出された容量とリチウムイオン脱離量が 1:1 に対応すると仮定し, NCM333 におけるリチウムイオンの組成比を $1-x$ として $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ を併記した. Fig. 3 において充電初期にわずかに電圧のオーバーシュートが見られるものの, 市販の蓄電池セルや既報の結果[29] と遜色のない充電プロファイルが得られており, 開発された軟 X 線 XAFS 用電気化学セルが電気化学セルとしてその仕様に問題が無いことを示している.

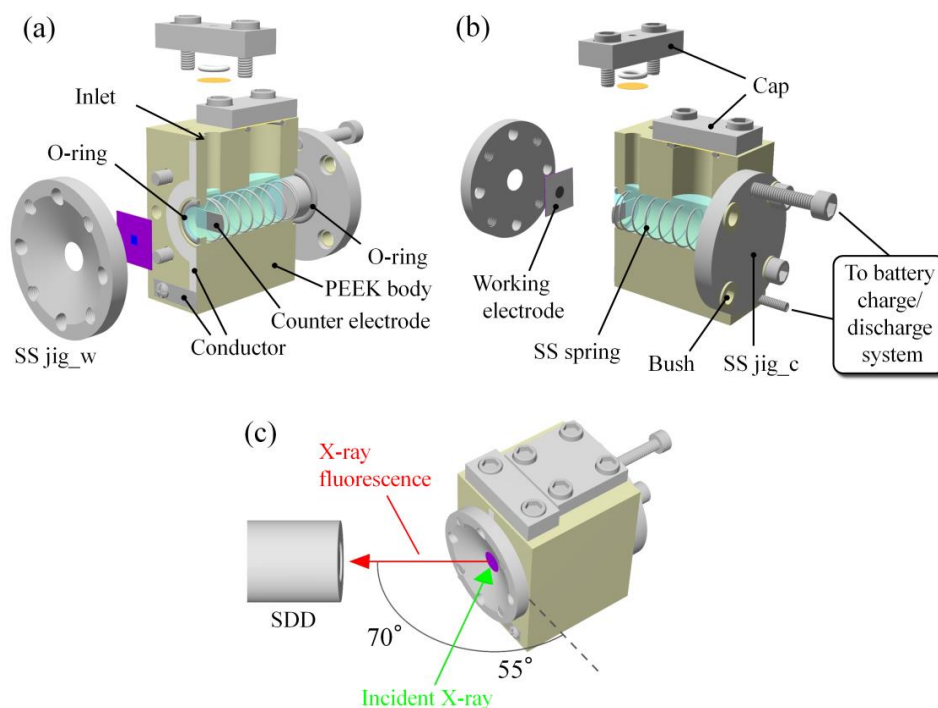


Fig. 2. Schematic view of the spectro-electrochemical cell developed for *in situ* soft X-ray XAFS. Cross-sectional view from forward (a) and from backward (b). SS jig_w and SS jig_c indicate stainless steel jigs for the working electrode and for the counter electrode, respectively. SS spring is a stainless steel spring. (c) Experimental geometry for the *operando* soft X-ray XAFS experiment. (color online)

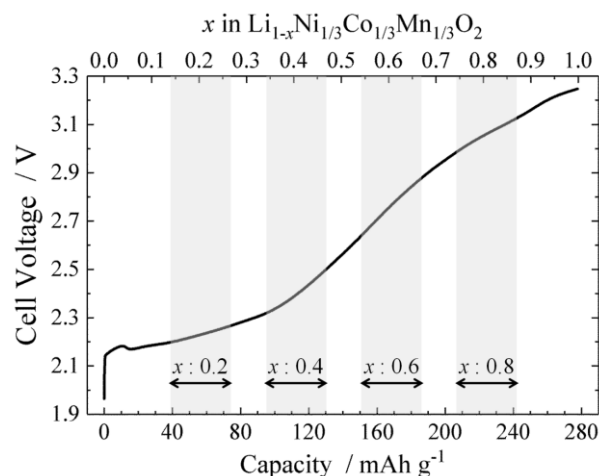


Fig. 3. Observed initial charge profile of the $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode during *operando* soft X-ray XAFS measurement. Charging was performed with the constant current mode at 0.15C rate. The LTO electrode charged at SOC=50%, whose the potential is 1.560 V vs. Li^+/Li , was used as a counter electrode.

Fig. 4 に本研究で得られた NCM333 電極の初回充電過程の軟 X 線 XAFS スペクトルを示す。本測定ではシグナル検出は PFY モードにて実施されている。合剤電極を用いた本研究において、PFY 検出における厳密な検出深さの同定は困難であるが、そのエネルギーから検出深さは数 100 nm ~ 1 μm 程度である。用いられた活物質 NCM333 の粒径が 500 nm 程度であることから、バルクの情報が支配的であると考えられる。軟 X 線 XAFS では電子収量検出の印象が強く、表面の情報を得ていると考えられがちであるが、電荷補償は LIB の充放電反応において本質的な現象でバルクの価数が重要となるため、本研究においては PFY 検出が有効である。XAFS スペクトルは充電前初期状態、充電動作中 (Fig. 3 中の矢印箇所)、充電末に測定された。なお、充電前と充電末では充電動作停止中の *in situ* 条件で測定した。 $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ の表記に基づき、XAFS 測定が実施された各充電深度を $x:0.0$ (充電前初期状態)、 $x:0.2$, $x:0.4$, $x:0.6$, $x:0.8$, $x:1.0$ (充電末) と定義する。ここで、Ni L_3 吸収端から O K 吸収端までの一連の XAFS 測定に約 51 分かかっており、異なる吸収端の XAFS スペクトルはもちろん、厳密には同一の XAFS スペクトル内でも充電深度、すなわち活物質中のリチウムイオン含有量が異なることに注意が必要である。

Fig. 4a- Fig. 4c の初期状態 $x:0.0$ の Mn, Co, Ni L

吸収端 XAFS スペクトルは先行研究の結果[34, 35]とも一致しており、各遷移金属の価数はそれぞれ Mn^{4+} , Co^{3+} , Ni^{2+} である。Fig. 4d の O K 吸収端 XAFS スペクトルは 528-534 eV に遷移金属 3d と酸素 2p の混成軌道に由来する 2 本のプリエッジピーク D (529.6 eV), E (531.9 eV) が見られる。また、534 eV 以上に遷移金属 4s, 4p と酸素 2p との混成に由来するピークが見られる。

次に各軟 X 線 XAFS スペクトル形状の変化を考察する。Fig. 4a に示される Mn L_3 吸収端 XAFS スペクトルは $x:0.0$ ~ $x:1.0$ に至るまで変化が見られていない。これはマンガンが Mn^{4+} のまま変化がないことを示しており、初回充電過程でマンガンは電荷補償に寄与しないことを示している。Fig. 4b に示される Co L_3 吸収端 XAFS スペクトルはスペクトル形状に大きな変化は見られないが、充電の進行とともに 780.5 eV にある主ピーク A が高エネルギー側にシフトしている。Fig. 5b にこの主ピーク A の充電深度 x とエネルギー位置の関係を示す。 $x:0.0$ ~ $x:1.0$ に至るまで高エネルギー側へのエネルギーシフトが継続して生じており、初期状態で Co^{3+} が充電末まで継続的に酸化されている。つまりコバルトが電荷補償に寄与していることが示された。この詳細については後述する。Fig. 4c に示される Ni L_3 吸収端 XAFS スペクトルは $x:0.0$ では 851.5 eV に主ピーク B が観測されているが、充電とともにこのピーク強度は減少し、代わって 853.7 eV 近傍のピーク C の強度が増加している。既報文献[36]よりこのピーク C は Ni^{4+} の主ピークに相当し、 $x:0.0$ で Ni^{2+} であった価数が増加し、 Ni^{4+} へと変化していくことを示している。ここで Fig. 5a に Fig. 4c のスペクトルを重ねて描画したグラフを示す。 $x:0.0$ ~ 1.0 のスペクトルを重ねて描画しても等吸収点は見られず、 Ni^{2+} と Ni^{4+} に由来するスペクトルの単純な重ね合わせではないことが示されている。既報文献[37]より、NCM333 の初回充電において活物質表面に Ni^{3+} が生成することが報告されており、本研究のスペクトルに Ni^{3+} に由来するスペクトルも混ざっていることが考えられる。最後に Fig. 4d に示される O K 吸収端 XAFS スペクトルにおいて、 $x:0.0$ では既述のプリエッジピーク D, E が見られたが、 $x:0.2$ 以上で 528.3 eV 付近に新規プリエッジピーク F が出現し、充電とともにその強度が増加している。ここで、O K 吸収端 XAFS スペクトル中の各プリエッジピークの充電過程におけるエネルギー位置を明確にするため、Fig. 5c に O K 吸収端スペクトルの二階微分スペクトルを示す。

$x: 0.2 \sim x: 1.0$ においてプリエッジピーク F のエネルギー位置が変わらないことからこのプリエッジピーク F に由来する酸素の状態は変化しておらず、また、ピーク強度が大きくなっていることからその量は増えている。この新規プリエッジピーク F は酸素から電子が放出されることにより生成する $2p$ ホール軌道に由来すると考えられ、酸素が電荷補償に寄与していることを示している。

これより既報研究結果の内容を要約し、我々の結果と比較する。Yoon らは NCM333 電極の初回充電過程において定電流モードによる充電を行い、既定充電深度で透過法による *in situ* 硬 X 線 XAFS 測定、ならびに部分電子収量法 (PEY) と蛍光収量法 (FY) による *ex situ* 軟 X 線 XAFS 測定を実施し、これらと比較した結果を報告している[34]。

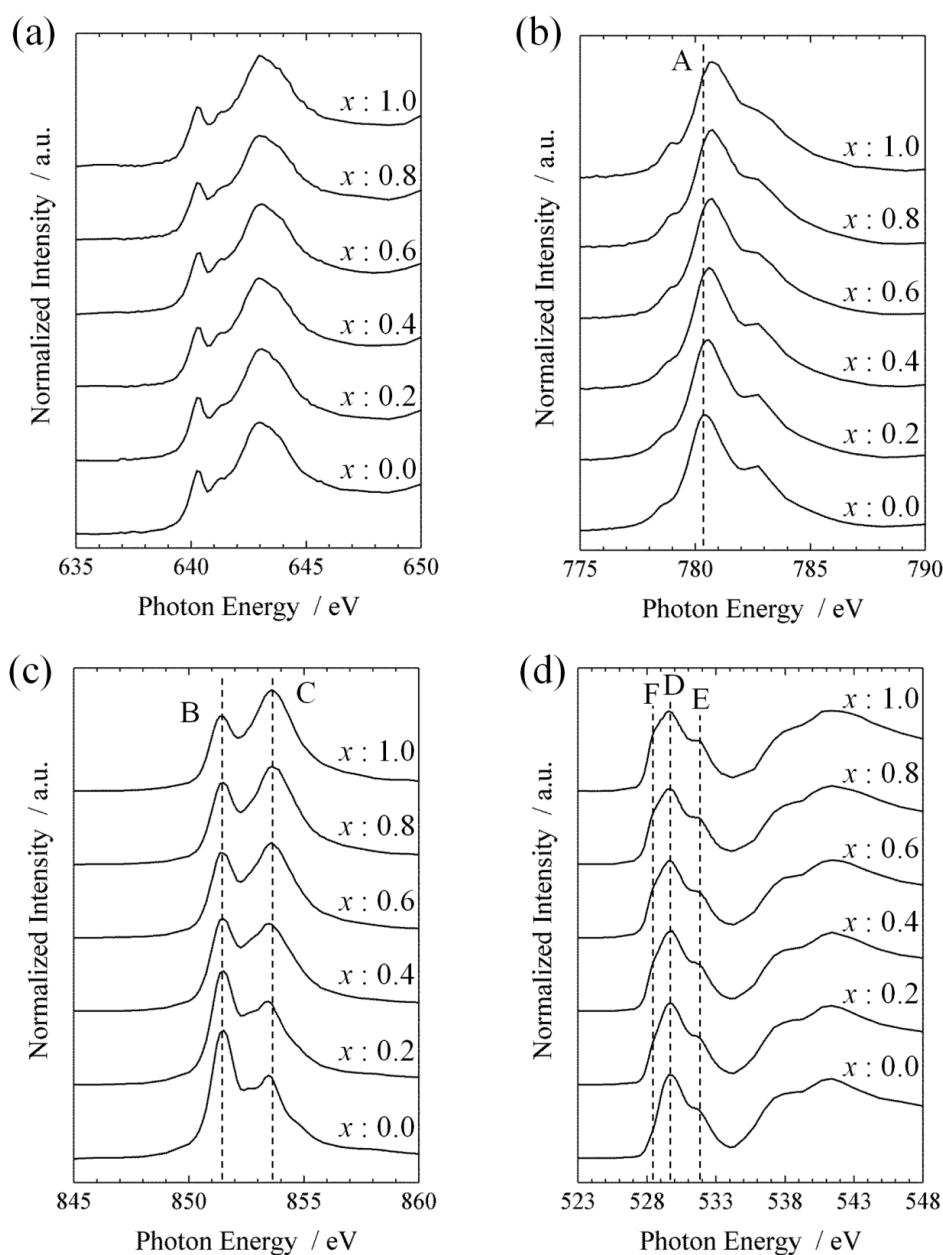


Fig. 4. Observed XAFS spectra of the $\text{Li}_{1-x}\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode during *operando* soft X-ray XAFS measurement. (a) Mn L_3 -edge XAFS spectra. (b) Co L_3 -edge XAFS spectra. (c) Ni L_3 -edge XAFS spectra. (d) O K-edge XAFS spectra.

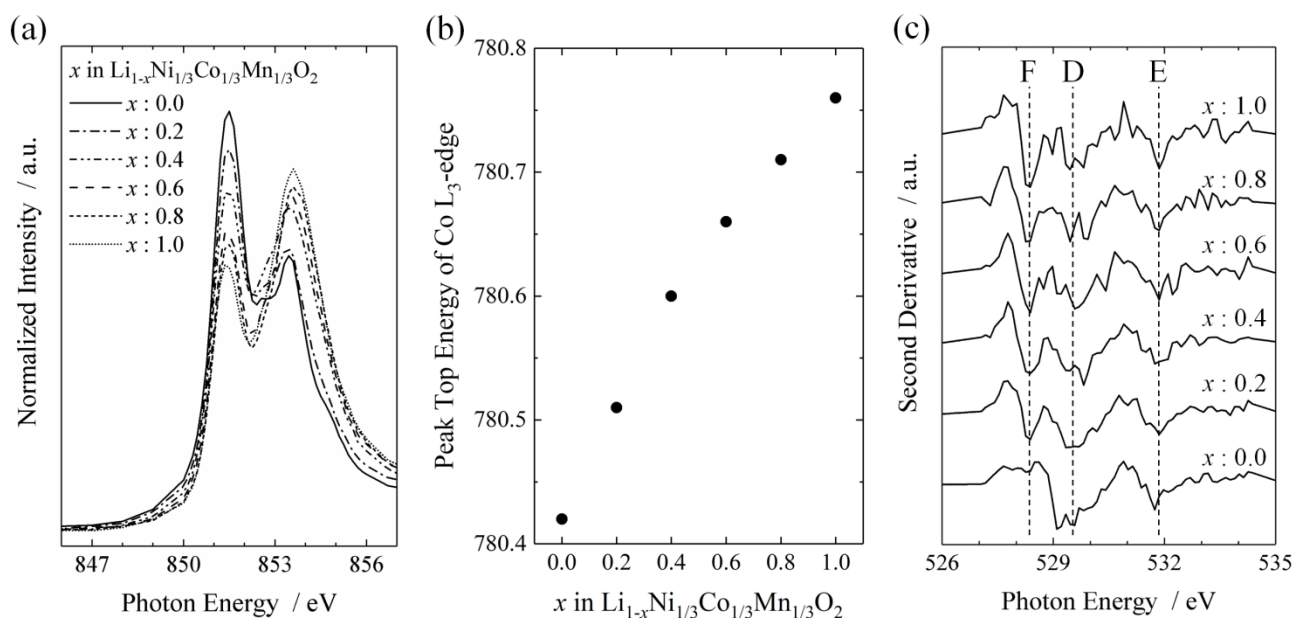


Fig. 5. Spectral analysis of *operando* soft X-ray XAFS. (a) Superposition of Ni L₃-edge XAFS spectra. (b) The peak-top energy positions of Co L₃-edge XAFS spectra. (c) The second derivatives of O K-edge XAFS spectra.

ここで XAFS 測定では一般に検出方法によってその検出深さが異なることが知られている。透過法は最もバルク敏感でその検出深さは試料厚みである。FY/PFY は透過法に次いでバルク敏感な検出法であるが、シグナルである蛍光 X 線のエネルギーや試料に対する検出角度などによりその検出深さは大きく異なる。試料から放出されるオージェ電子、光電子、二次電子を検出する TEY/PEY は最も検出深さが小さい。電極厚みや空隙率などの詳細な情報が無いため、具体的な検出深さの議論は不可能であるが、本稿における議論において *in situ* 硬 X 線 XAFS ではほぼ完全にバルクの情報であり、軟 X 線 XAFS の FY/PFY では前者ほどではないものの、数 100 nm~1 μm 程度の検出深さが推察されるためにバルクの情報が支配的である。しかし、試料が粒子を混合した合剤電極であるために表面の割合が高く、表面の情報も少なからず混ざっていると考えられる。TEY/PFY は検出深さが数 nm~数 10 nm 程度と考えられ、表面の情報が支配的である。同じ軟 X 線 XAFS でも TEY/PEY と FY/TEY でその検出深さが異なるため、直接的に表面/バルクの反応の違いをスペクトルの変化から観察できる。

Mn, Co, Ni K 吸収端 XAFS スペクトルではいずれも充電によってそのスペクトル形状が変化している。Ni K 吸収端では価数変化に由来する明らかな吸収端エネルギーのシフトが見られるが、Mn K 吸

収端におけるスペクトル変化はリチウム脱離による局所構造のわずかな変化によるもので、吸収端のシフトは見られないと説明している。また、Co K 吸収端 XAFS スペクトルの変化に関して、Mn K 吸収端 XAFS スペクトルの変化と傾向は似ているが非常に複雑な系ではっきりとした吸収端のシフトが見られず、Mn K 吸収端や Ni K 吸収端と同様には判断できないと説明している。一方、軟 X 線 XAFS において、Mn L 吸収端と Co L 吸収端では PEY, FY のどちらも充電によるスペクトル変化は見られておらず、Ni L 吸収端に関しては明らかなスペクトル変化が見られているが、PEY と FY でそのスペクトル変化の程度が異なることを報告している。この結果から初回充電過程において、マンガンは変化せず、ニッケルはバルクでは主に Ni^{2+} から Ni^{4+} へ、表面では主に Ni^{2+} から Ni^{3+} へ酸化されると結論づけている。コバルトに関して、Co K 吸収端ではスペクトル変化が見られたが Co L 吸収端では大きな変化は見られていない。いずれもバルク由来の情報が主であると考えられる Co K 吸収端 XAFS (透過法) と FY 検出の Co L 吸収端 XAFS との比較から、コバルトの価数は初回充電過程では変化せず、Co K 吸収端 XAFS スペクトルの変化は Mn K 吸収端と同様にリチウムイオン脱離によるコバルト原子周りの局所構造変化が原因であると説明している。O K 吸収端 XAFS は FY による結果のみが示されているが、そのスペク

トル形状変化の傾向に関して本研究の Fig. 4d でも見られているように充電により新規プリエッジピークが出現している。この新規プリエッジピークの起源について、我々と同様に O 2p ホールに由来すると説明している。またプリエッジピーク全体を積分した強度が充電過程で増加することから空準位密度が増加していることを示し、これより酸素が電荷補償を担うことを報告している。

別途、Kubobuchi らは既定充電深度で透過法による *in situ* 硬 X 線 XAFS, ならびに TEY と FY による *ex situ* 軟 X 線 XAFS 測定結果のほか、第一原理計算による各吸収端 XAFS スペクトルのシミュレーション、共鳴光電子分光、DAFS を用いた多角的な解析により NCM333 の電荷補償解析の結果を報告している[35]。Ni K 吸収端 XAFS ではそのスペクトル変化から $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ と価数が変化していると結論付けているが、Mn, Co K 吸収端 XAFS では複雑なスペクトル変化を解釈することは容易ではないと説明している。興味深い解析として、価電子の電子密度の積分から各構成元素の価数解析を実施している。この結果、充電過程においてマンガンの価数は変化せず、コバルトの価数は非常にわずかであるが増加していると報告している。一方、軟 X 線 XAFS において TEY と FY で基本的なスペクトル変化の傾向が同様であったと説明しており、原著論文内では TEY の結果を示している (FY の結果は supplemental information 中に示されている)。Mn L_3 吸収端 XAFS スペクトルでは変化は無く、Ni L_3 吸収端 XAFS スペクトルでは価数増大による明らかなエネルギーシフトが見られている。また、Co L_3 吸収端 XAFS スペクトルにおいてはピークのブロードニングかエネルギーシフトによる非常にわずかな変化が見られているが、これよりコバルトの価数が変化したことを結論付けることは困難であると説明している。これらの K 吸収端, L 吸収端 XAFS 測定の結果とその見解は Yoon らと矛盾しない。O K 吸収端 XAFS スペクトルに関して、プリエッジピークの変化は理論シミュレーションとはあまり一致していないが、プリエッジよりも高エネルギー側の吸収端近傍では価数増加に伴うと考えられるエネルギーシフトが見られており、シミュレーション結果とも変化の傾向が一致すると報告している。また、理論価数解析から、Ni が主に電荷補償を担い、酸素は程度が大きくないものの充電初期から充電末まで継続的に酸化して電荷補償を担うことを提案している。また、XAFS 測定結果からは明らかではないが、コバルトが充電

末付近の高電位で酸化して電荷補償を担うことが予測されている。

Yoon, Kubobuchi らと我々の結果を比較すると充電過程において①Ni の価数がバルクでは $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ (表面では $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ も含まれる) に変化することで電荷補償を主に担うこと、②Mn は価数が Mn^{4+} から変化せず、電荷補償に寄与しないこと、③酸素はわずかではあるが酸化して電荷補償に寄与することが共通の見解として挙げられる。ここで注目すべきはコバルトの挙動である。Yoon, Kubobuchi らも述べているように、*in situ* Co K 吸収端 XAFS スペクトルにおいて、スペクトル変化は見られるものの価数変化に由来する吸収端シフトの有無ははっきりとは認められず、また、*ex situ* Co L 吸収端 XAFS ではスペクトル変化そのものが認められていない。一方、本研究の *operando* Co L 吸収端 XAFS スペクトルにおいては充電初期から充電末まで継続的にエネルギーシフトが観察されており、充電過程においてコバルトが充電初期から電荷補償に寄与していることを示唆している。ただし、そのシフト量は小さく、 Co^{4+} まで酸化されているとは考えにくい。

ex situ 条件では電極を電解質溶液中から取り出して洗浄し、軟 X 線 XAFS 測定のために真空中に設置するなど、蓄電池内とは全く異なる環境である。このため蓄電池内とは異なる電氣的緩和や電荷移動などの微細な電子状態変化が生じる可能性があるが、*ex situ* 条件測定のみでこれを判定することは非常に困難である。また、既述の通り *ex situ* 条件では充電深度ごとに異なる電極試料を測定する必要があり、また LIB 電極の反応分布も考慮しなければいけないため、測定精度、試料作製精度の観点から得られたデータの僅かな変化を議論することも困難な場合がある。一方、*operando* 条件では充電動作中の電極を直接観察することが可能であるため、得られたスペクトルは蓄電池内の反応現象を素直に反映していると考えられる。また、同一試料の同一箇所での測定が可能であるため、測定精度、試料作製精度の観点から得られたデータの僅かな変化を議論することが可能である。本研究では蓄電池内の電気化学反応現象を正しく理解する上で本 *operando* 解析技術が有効であることを示すことが出来た。

4. まとめ

NCM333 電極の電荷補償機構を明らかにするため、1 keV 以下の軟 X 線領域で利用可能な *operando* 軟 X 線 XAFS 解析技術を開発し、初回充電過程において

operando 条件で Mn L_3 吸収端, Co L_3 吸収端, Ni L_3 吸収端, ならびに O K 吸収端 XAFS 測定を実施した. 充電前の NCM333 電極はそれぞれの構成元素の価数が Ni^{2+} , Co^{3+} , Mn^{4+} , O^{2-} である. マンガンは充電過程で XAFS スペクトル変化がまったく見られず, これより電荷補償に寄与していないことが明らかである. ニッケルは得られた XAFS スペクトルの変化と既報文献[34, 37]の見解を合わせると, バルクの Ni^{2+} は Ni^{4+} へ, 表面では Ni^{3+} へと酸化されることでこの系の電荷補償を主に担っていると結論付けられる. また, operando Co L_3 吸収端 XAFS スペクトルより充電初期からコバルトが酸化していることを明らかにした. ただし, そのシフト量は小さいことから, Co^{4+} までは酸化されておらず, 電荷補償への寄与は大きくはない. 最後に O K 吸収端 XAFS スペクトルより, O $2p$ ホールに起因する新規プリエッジピークの生成が観察され, これより酸素が酸化されて電荷補償に寄与する.

電荷補償は動作中の LIB 内で生じる非平衡現象であり, 本研究ではこれを正確に理解するため operando 軟 X 線 XAFS が強力な分析ツールとなり得ることが確認された. しかし, 本研究で実施した operando 軟 X 線 XAFS 測定には課題も多くまだまだ発展途上の技術である. 一般の LIB 合剤電極は集電体に塗工された後にプレスされて, 集電体に電極粒子が埋め込まれることで強固に圧着される. しかし, 本研究のセルでは軟 X 線を電極に照射させるため極薄の窒化ケイ素メンブレンを用いており, 同様に圧着することは不可である. リチウムイオンの脱離/挿入に伴う活物質の体積変化のためか, 測定中に電極が窓材から剥がれてしまう事象が高い確率で生じる. また, 軟 X 線は低透過能であるために物質との相互作用が大きく, 合剤電極中のバインダや電解質溶液などに照射ダメージが蓄積される可能性がある. さらに我々のセルのように脱ガスが多く, セル破損による測定室汚染, 検出器の破損を引き起こす可能性がある試料を許容する軟 X 線 XAFS ビームラインは少なく, この技術の普及の大きな障害となっている. 真に蓄電池解析に有用な技術として普及させるためには蓄電池研究者と分析技術開発者, ビームラインエンジニアが一体となって開発を進めていく必要がある.

5. 謝辞

本研究は NEDO 革新型蓄電池先端科学基礎研究事業 (RISING 事業), NEDO 革新型蓄電池実用化

促進基盤技術開発事業 (RISING2 事業) の支援を受けて実施されました. 本研究は SPring-8 BL27SU を用いて実施されました (2015A1407, 2015A1408, 2015B1015) .

6. 参考文献

- [1] 小久見善八, 西尾晃治, 図解 革新型蓄電池のすべて, オーム社 (2011).
- [2] 独立行政法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO), NEDO 二次電池技術開発ロードマップ2013 (2013).
- [3] 嶋田幹也, *Panasonic Technical Journal* **63**, 51 (2017).
- [4] 金村聖志, *FB テクニカルニュース* **70**, 3 (2014).
- [5] 小沢和典, 秋本順二, 武内正隆, 齋島真一, 山田一博, 河野公一, 藪内庸介, 山内悟留, 渡辺春夫, 高田和典, 小林弘典, 風間智英, 鈴木一範, *リチウムイオン電池の開発と市場 2018*, シーエムシー出版 (2017).
- [6] 日本 XAFS 研究会(編), *XAFS の基礎と応用*, 講談社 (2017).
- [7] SPring-8 グリーンエネルギー研究会(編), *SPring-8 の高輝度放射光を利用したグリーンエネルギー分野における電池材料開発*, シーエムシー出版 (2014).
- [8] B. J. Hwang, Y. W. Tsai, D. Carlier and G. Ceder, *Chem. Mater.* **15**, 3676 (2003)
- [9] N. Yabuuchi, Y. Koyama, N. Nakayama and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1434 (2005).
- [10] A. Deb, U. Bergmann, S. P. Cramer and E. J. Cairns, *J. Appl. Phys.* **97**, 113523 (2005).
- [11] Y. W. Tsai, B. J. Hwang, G. Ceder, H. S. Sheu, D. G. Liu and J. F. Lee, *Chem. Mater.* **17**, 3191 (2005).
- [12] Y. Kim, J. Eom, M. G. Kim, Y.-K. Sun, C. S. Yoon, and J. Cho, *J. Electrochem. Soc.* **154**, A561 (2007).
- [13] M. Hirayama, M. Abe, S. Taminato, Y. Araki, K. Suzuki and R. Kanno, *RSC Advances* **6**, 78963 (2016).
- [14] D. A. Totir, M. R. Antonio, P. Schilling, R. Tittsworth, and D. A. Scherson, *Electrochim. Acta*, **47**, 3195 (2002).
- [15] J. Gao, M. A. Lowe, Y. Kiya and H. D. Abruña, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 25132 (2011).
- [16] M. Cuisinier, P. - E. Cabelguen, S. Evers, G. He, M. Kolbeck, A. Garsuch, T. Bolin, M. Balasubramanian and L. F. Nazar, *J. Phys. Chem.*

- Lett.*, **4**, 3227 (2013).
- [17] M. A. Lowe, J. Gao and H. D. Abruña, *RSC Adv.*, **4**, 18347 (2014).
- [18] Y. Gorlin, A. Siebel, M. Piana, T. Huthwelker, H. Jha, G. Monsch, F. Kraus, H. A. Gasteiger and M. Tromp, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, A1146 (2015).
- [19] Y. Ye, A. Kawase, M.-K. Song, B. Feng, Y.-S. Liu, M. A. Marcus, J. Feng, E. J. Cairns, J. Guo and J. Zhu, *Nanomaterials* **6**, 14 (2016).
- [20] G. Aquilanti, M. Giorgetti, R. Dominko, L. Stievano, I. Arčon, N. Novello and L. Olivi, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **50**, 074001 (2017).
- [21] T. S. Arthur, P.-A. Glans, M. Matsui, R. Zhang, B. Ma and J. Guo, *Electrochem. Comm.* **24**, 43 (2012).
- [22] A. Benmayza, M. Ramanathan, T. S. Arthur, M. Matsui, F. Mizuno, J. Guo, P.-A. Glans and J. Prakash, *J. Phys. Chem. C* **117**, 26881 (2013).
- [23] X. Liu, D. Wang, G. Liu, V. Srinivasan, Z. Liu, Z. Hussain and W. Yang, *Nature Comm.*, **4**, 2568 (2013).
- [24] C. F. Petersburg, R. C. Daniel, C. Jaye, D. A. Fischer and F. M. Alamgir, *J. Synchrotron Rad.*, **16**, 610 (2009).
- [25] K. Yamanaka, K. Nakanishi, I. Watanabe and T. Ohta, *Electrochemistry*, (in press).
- [26] K. Nakanishi, D. Kato, H. Arai, H. Tanida, T. Mori, Y. Orikasa, Y. Uchimoto, T. Ohta and Z. Ogumi, *Rev. Sci. Instrum.* **85**, 084103 (2014).
- [27] 吉村真史, 中西康次, 光原圭, 菊崎将太, 小島一男, 折笠有基, 太田俊明, *X線分析の進歩* **48**, 386 (2017).
- [28] 中西康次, 谷田肇, 小松秀行, 高橋伊久磨, 為則雄祐, 鶴田一樹, 家路豊成, 吉村真史, 山中恵介, 菊崎将太, 折笠有基, 小島一男, 山本健太郎, 内本喜晴, 小久見善八, 太田俊明, *X線分析の進歩* **48**, 403 (2017).
- [29] N. Yabuuchi and T. Ohzuku, *J. Power Sources* **119–121**, 171 (2003).
- [30] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman and J. B. Goodenough, *Mat. Res. Bull.* **15**, 783 (1980).
- [31] Y. Koyama, N. Yabuuchi, I. Tanaka, H. Adachi and T. Ohzuku, *J. Electrochem. Soc.*, **151**, A1545 (2004).
- [32] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Cryst.* **44**, 1272 (2011).
- [33] T. Ohzuku, A. Ueda and N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1431 (1995).
- [34] W.-S. Yoon, M. Balasubramanian, K. Y. Chung, X.-Q. Yang, J. McBreen, C. P. Grey and D. A. Fischer, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 17479 (2005).
- [35] K. Kubobuchi, M. Mogi, M. Matsumoto, T. Baba, C. Yogi, C. Sato, T. Yamamoto, T. Mizoguchi and H. Imai, *J. Appl. Phys.* **120**, 142125 (2016).
- [36] Y. Koyama, T. Mizoguchi, H. Ikeno and I. Tanaka, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 10749 (2005).
- [37] M. G. Kim, H. J. Shin, J.-H. Kim, S.-H. Park and Y.-K. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1320 (2005).

査読コメント, 質疑応答

査読者 1 志智 雄之

現在, 世界的にニーズが高く, 技術・製品開発に力を入れているリチウムイオン二次電池のメカニズム解析で有り, 更に分析・解析技術の面からも, Operando 分析, 放射光利用分析と最先端の分析技術に関する論文で有り是非掲載して貰いたい.

今回の論文のデータおよび解析に関しては全く問題はなく, リチウムイオン電池用正極材料を研究している人々に有用な情報が記載されています.

特に, 今回の論文は, 電子状態解析に敏感な L 吸収端を測定する軟 X 線 XAFS を用い, O の吸収端測定も行うことにより, 遷移金属-酸素の相互作用を解析しており, それを充電しながら測定する (Operando 分析) という, 電荷補償機構を解析したい人にとって最も実状態を反映した分析データとなっています.

これまでの研究との比較の中で以下の点を検討いただきたいと思います.

[査読者 1-1]

論文中に「Kim らの主張は矛盾しており, 電荷補償機構について正しく解釈されていないと」記載していますが, 確かにその通りではありますが, Kim らの研究で用いた分析手法は, 全電子収量法という方法のため, 測定深さが数 10nm と浅く, *ex situ* 軟 X 線 XAFS 測定となっているため, ①充電状態から解体して測定するまでに表面の変化が起こった可能性があり, ②測定深さが浅いためにその影響が顕著に現れた, と考え, 著者の提案する *in situ* 軟 X 線 XAFS 測定 (Operando 分析) や測定深さが 1 μm 弱になる部分蛍光収量法が電池の充放電解析に有用であることまで記載することをお勧めします.

[著者]

的確なご指摘と丁寧なご提案に感謝します. Kim らの報告ではご指摘の通り軟 X 線 XAFS は電子収量検出で表面に敏感な測定のため, 我々の蛍光収量検出の結果と直接比較することは適当ではないと再考しました. 検出深さの考察に関して乏しい内容でしたので, 本文を修正しました. 修正箇所が多く, 査読者の皆様には大変ご迷惑をおかけいたします. この修正の中で Kim らの結果に関しましては, 見解が適当と思われる Ni L_3 吸収端 XAFS における表面

($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$) とバルク ($\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$) との充電における反応性の違いについて参照することとし, *ex situ* / *operando* 測定結果の比較は軟 X 線 XAFS で蛍光検出を行っている Yoon らと Kubobuchi らの報告のみとしました.

ご提案いただきました LIB 解体における懸念に關しまして *ex situ* 測定的一般論として追記させていただきました.

別途ご提案いただきました蛍光収量の有用性に関しまして, LIB 電極で充放電反応としての電荷補償はバルクの情報が本質的であると考えており, この旨を本文に追記いたしました.

[査読者]

的確な修正をしていただきありがとうございます. 読者にとって *operando* 測定の有効性が良く分かる論文になっていると思います. リチウムイオン二次電池の研究開発を行っている人にとっても電荷補償のメカニズムを解明する有力な情報になっていると思います.

[査読者 1-2]

「深さ検出能」, 「検出深さ能」という言葉を使っていますが, 公式な技術用語ではないと思います. 「検出深さ」または「測定深さ」を使うことをお勧めします.

[著者]

ご指摘のとおりかと思いますので「深さ検出能」, 「検出深さ能」は「検出深さ」に変更して統一しました.

[査読者 1-3]

Kubobuchi らの論文との比較では, Co の充電初期からなのか充電後半なのか相違点としてあり, 材料開発をする人にとっては Co の添加効果との関係もあって重要な論点になると思います. こちらも *in situ* 軟 X 線 XAFS 測定 (Operando 分析) のメリットとして充電初期の微細な電子状態変化 (解体によって戻ってしまう可能性のあるような) を観測できたという点を主張されることをお勧めします.

[著者]

operando 分析のメリットに關しまして, 非常に的確なコメントかと思われましたので考察の後半部にこの旨の内容で追記いたしました.

[査読者]

リチウムイオン電池用正極材料研究開発に欠くことと出来ない充放電時の電子状態変化解析に *in situ* 軟 X 線 XAFS 測定 (*Operando* 分析) が非常に有用であることを是非アピールして下さい。

査読者 2 匿名

二次電池正極内活物質である遷移元素の L 吸収端および酸素の K 吸収端を *operando* 条件で測定していることは注目すべき点である。しかしながら、得られた結果に関して既報との違いを記述しているだけで新たな知見を示すには至っておらず、また、*operando* 測定の優位性も明らかになっていない点が残念である。さらに、既報との比較においても、分析領域の違いを考慮していない点が問題と思います。以下の点について再検討をお願いします。

[査読者 2-1]

Kim らの主張[37]が矛盾しているとの考察がありますが、Kim らは電子収量法で測定しているのに対して、著者らは蛍光 X 線を測定しています。

Yoon らも述べているように[34]、電子収量法は表面敏感ですが、蛍光法はバルクの情報を多分に含んでおり、測定している領域が異なっています。充電時の Ni の変化に関して言えば、バルクでは $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{4+}$ 、表面では $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ という変化で矛盾がないと思います。

著者の議論では測定法（分析深さ）による違いが考慮されておらず、L 吸収端の形状変化だけからの議論になっています。この点を含めて再度考察をお願いいたします。

[著者]

コメント頂きました通り、Kim らの報告では軟 X 線 XAFS は電子収量の結果のみで、我々の蛍光収量検出と検出深さ能の観点から直接的な比較をすることは適当ではないと再考しました。このため軟 X 線 XAFS 測定で蛍光検出を実施している Yoon らと Kubobuchi らの報告のみを *ex situ/operando* 測定の直接的な比較対象として参照するように変更しました。Kim らの報告は検出深さの観点から Ni の表面で $\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{3+}$ の変化が見られていることに対して参照することにしました。別途、検出深さに関する考察が乏しい内容でしたので、上記と合わせて本文の

構成を修正しました。

[査読者 2-2]

考察の最後に *ex situ* 測定と *operando* 測定の比較として Co L3 吸収端形状の変化の有無を取り上げています。上記のように Kim らの測定は表面だけで、Yoon らの測定はスペクトル形状を見るとエネルギー分解能が著者らの測定より低いように見えます。これらの点を考慮して、Co L3 の違いが本当に測定法 (*ex situ/operando*) の違いに起因するものであるかを見直してください。

[著者]

Co L₃ 吸収端 XAFS の *ex situ/operando* 測定の比較に関しまして、まずは直接的に比較できるように Yoon らと Kubobuchi らの結果との比較のみに修正しました。また、スペクトル変化(エネルギーシフト)について明示するために充電深度とエネルギーシフト量の相関プロットを追加しました。Co L₃ 吸収端 XAFS スペクトルのエネルギーシフトは充電前初期状態と充電末では 0.35 eV 程度あります。Yoon らや Kubobuchi らの軟 X 線 XAFS スペクトルは我々のスペクトルに比べて分解能がやや低いですが、充電前初期状態と充電末では判別可能な程度のシフト量かと思えます。

Yoon らと Kubobuchi らの蛍光収量のデータを独自に解析してみますと、実は我々の結果と同程度のエネルギーシフトがあるように見受けられました。しかし、Yoon らはスペクトル変化が無いと説明し、また Kubobuchi らはスペクトル変化有無の判断が困難であるとして、それぞれコバルトが酸化しない、もしくは高電位の状態では酸化する可能性があるという見解を報告しています。われわれの研究では同一試料、同一検出箇所 *operando* 測定を実施したことで Co L₃ 吸収端 XAFS スペクトルが系統的にエネルギーシフトしていく様子を比較的高い精度で実施することが出来たため、わずかでも変化があったと判断できたと考えております。もしかすると Yoon らや Kubobuchi らは *ex situ* 測定ゆえに試料取り換え時の測定精度や反応ムラなどの試料作製精度を考慮し、わずかなエネルギーシフトがあると断言できなかったのかもしれないと推察しています。

上記から Co L 吸収端 XAFS スペクトルの変化は Yoon らや Kubobuchi らの報告を尊重すると *ex situ/operando* 測定方法の違いとなり、我々の独自解析の結果を信じると高精度（高分解能と高信頼性）に測

定できたか否かの違いということになるかと思いません。実際に Yoon らがどのように考察してこのような結論に至ったかが不明のため、報告内容を尊重した前者の形式で記載することが良いかと思いました。

しかし、今回ご指摘を受けまして、両方の可能性を記載しておくことが良いのではないかと再考し、記載方法には苦慮いたしました。考察の最後に電池側からの視点と測定技術側からの視点で *operando* 測定の意義を追記し、本 *operando* 測定の優位性を示す形に修正しました。

[査読者]

査読者の指摘事項に対して、適切な修正対応がされています。特に、必ずしも XAFS に詳しくない JSA の読者層に対して丁寧な説明が加えられており、わかりやすくなったと思います。著者の表現は控えめですが、*ex situ* 測定では除ききれない試料の違いによる曖昧さを *operando* 測定によって除くことができるという優位性を示されている点も評価できます。