

機関番号：34315

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008 ～ 2010

課題番号：20550088

研究課題名（和文）超ソフト X 線分光分析法の開拓

研究課題名（英文）Development of analytical spectroscopy using super-soft X-ray

研究代表者

渡邊 巖（WATANABE IWAO）

立命館大学・総合理工学研究機構・教授

研究者番号：50028239

研究成果の概要（和文）：

現在、エネルギーの有効利用のためのリチウムイオン蓄電池の性能向上が緊急の課題である。この蓄電池の性能向上を図るには、構成材料について、多くの基礎的な物質情報が必要である。このような軽元素を含む試料に最適な超ソフト X 線分光分析法の開発を行った。その結果、実際の蓄電池材料や他の軽元素含有試料の電子状態に関する多くの情報を得ることができた。

研究成果の概要（英文）：

Improving the lithium-ion battery is one of the urgent tasks we must take in order to use the precious and limited amount of energy effectively. For such end it is very important to collect the basic information concerning the battery component materials. The purpose of this project is to develop the ultra-soft X-ray spectroscopy to meet such request as the XAFS measurements on Li K-edge. By developing a new ultra-soft XAS beamline we could study the electronic state of light elements in the secondary battery components and other samples.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 年度	700,000	210,000	910,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：状態分析

1. 研究開始当初の背景

本研究代表者および分担者が所属する立命館大学は世界で最も小型のシンクロトロン放射光施設を運転している。この放射光施設における蓄積電子のエネルギーは 575MeV であり、放射光リングとしては非常に低いため、他の大型放射光施設と比較すると硬 X 線領域の光強度は低い。しかし、軟 X 線領域では、他の施設に劣らぬ性能を持っている。

一方、軟 X 線領域での分光計測が期待されている対象の一つとして高性能リチウムイオン電池のリチウム含有電極材料や炭素材料、ポリマー被膜などがある。リチウムイオン蓄電池は、携帯機器だけではなくハイブリッド自動車や自然エネルギーの有効利用のための蓄電池として、現在世界的な開発競争の的となっている。現状の蓄電池の性能は、多くの用途に大量に実用するには全く不十

分であり、革新的な性能向上が求められている。この蓄電池の性能向上には、多くの課題があるが、その中で酸化還元反応を行う電極活物質の開発は最も重要な課題である。この電極活物質の機能を解析するのに軟 X 線分光分析は非常に強力なものである。

その他に軟 X 線分光分析は、軽元素・ホウ素を含む機能性ガラス、環境中・生体中の多くの有機化合物の中心元素である炭素、窒素、酸素の電子状態の解析に有力なものである。しかし、これらの元素を対象とする軟 X 線分光は通常の実験室では実施ができず、シンクロトロン放射光が必須であるが、実験そのものが高度な技術を要すること、軟 X 線領域のシンクロトロン放射光施設の数が少ないことなどがこの分野の進展を阻んできた。

本研究は、このような背景のもと、立命館大学のシンクロトロン放射光施設において Li K 端 (約 50eV) のような超軟 X 線領域の X 線吸収分光 (XAFS) ビームライン整備、性能の評価、標準データの蓄積、などが非常に意義あることと考え、「超ソフト X 線分光分析法の開拓」をテーマとして掲げて研究を開始した。

2. 研究の目的

軽元素で無色の化合物の電子状態を研究するため 50eV から 200eV 程度までの超ソフト X 線分光分析技術を開発する。このエネルギー領域で特性線を持つ元素は Li (約 55eV に K 吸収端を持つ)、B (同様に K 吸収: 188eV)、P (L 吸収: 135eV)、S (L: 160eV)、Cl (L: 200eV)、Al (L: 73eV)、Si (L: 100eV)、Mg (L: 50eV) などである。これらの元素の化学状態、電子状態を研究するための分光分析法は他にほとんど無いと言ってよい。この分光分析技術の開発により、Li イオン電池中の Li、機能性ガラスの構成成分である B、さらに P、S、Cl、など環境中、生体中に普遍的に存在する元素の化学状態を電子スペクトルから解析できるようにすることが目的である。

3. 研究の方法

本研究代表者が所属する SR センターは、直径 1m という世界で最も小さな軌道直径で運転される電子シンクロトロンを所有している。これに超ソフト X 線分光システムを構築する。この分光システムの基本部分は NTT 厚木研究所から譲渡されたものである。これを我々自身で移設、立ち上げ、調整を行う。この分光システムは半導体基盤上の薄膜を観察するための軟 X 線反射率計として設計・製作されていたものである。従ってこのシステムを分光分析装置として機能させるために、新たに超高真空試料室を設計・製作する。このシステムはすでに 10 年の使用により、多くの光学素子 (ミラー、回折格子など 10 点) が劣化しており、それらの表面の洗浄、

部品の交換、新規部品の組み込みなどを行う。結果的に、全ての光学素子の表面はオゾンアッシング処理により使用可能な程度まで性能が回復した。また、新たに 1000eV 程度まで測定領域を拡張できる回折格子を導入することとした。

4. 研究成果

(1) 完成した分光器システムの概略を図 1 に示す。

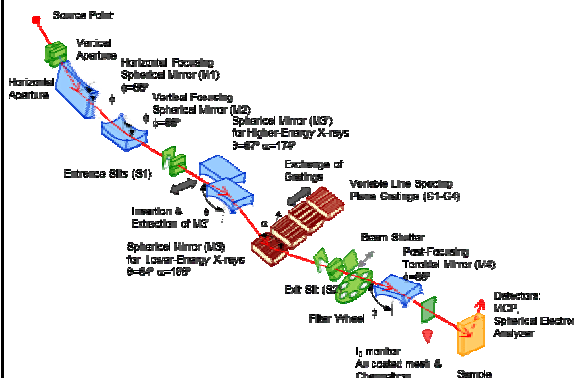


図 1 超ソフト X 線ビームラインの概略

シンクロトロン軌道からの光は前置鏡部の横振り球面鏡、縦振り球面鏡により分光器入口スリットにフォーカスする。この後、分光器内に 2 種の球面鏡があるが、これらは回折格子の設計偏角に応じて使い分ける。分光器内球面鏡により入口スリットの像は出口スリットに焦点を結ぶ。この間に切り替え可能な 4 種の非等間隔溝平面回折格子があり、分光された光が出口スリットに得られる。

後置鏡部には高次光を除去するためのフィルターを用意した。フィルターとしては、Al、Be、C を用意し、これらを外部から操作して交換可能とした。後に示すが、P を共存する Li 試料について、Al フィルターを入れることにより P スペクトルの妨害を除去することができた。

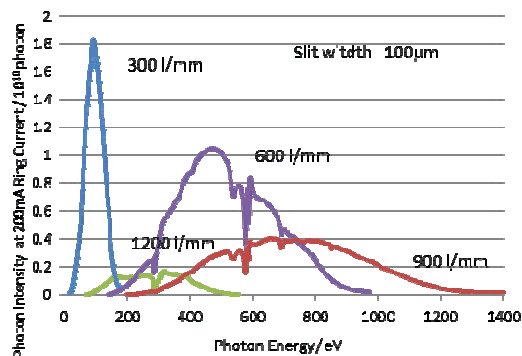


図 2 4 種の回折格子の光強度分布

本ビームラインが最も特徴を発揮するエネルギー領域はLi K 端を含む40eV程度から150eVをカバーするものである。図2に示すように300L/mmの回折格子はこの最低エネルギー領域で非常に効率のよいものとなっている。その他の溝本数の回折格子はそれぞれエネルギーの異なる領域で強い光出力を発揮していて、4種の回折格子を使い分けることで連続的に1000eV程度までカバーできるものとなっている。従って第一遷移金属のL吸収端をも測定範囲に含めることができるものとなった。

軟X線の吸収スペクトルを測定するには、いくつかの信号取得方法がある。本研究では一般的な試料電流法(SC)の他にマルチチャンネルプレート検出器(MCP)を使用した電子収量法(TEY)と、これに阻止電場電極を前面に取り付けて蛍光収量法(全発光収量法)(FY)とした方法を使用可能とした。FY法とTEY法は試料表面感度が異なるので、これらの方法を使い分けると表面とバルクの状態が異なる試料の場合、非常に強力な分析法となる。

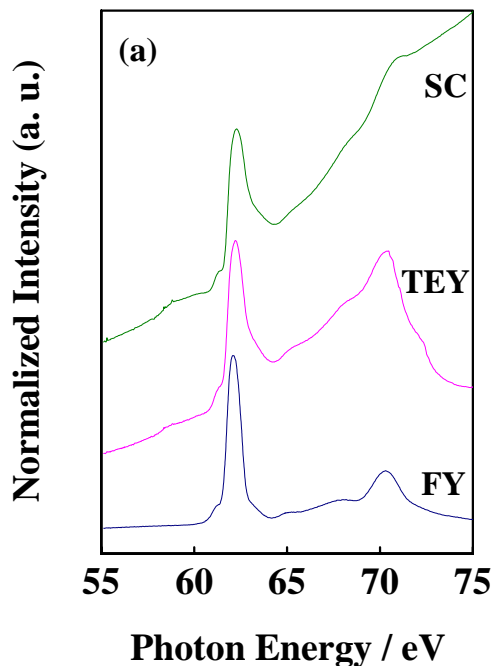


図3 LiFの試料電流法(SC)、MCPを用いた電子収量法(TEY)、MCPを使用し阻止電場をかけて測定した蛍光収量法(FY)によるLi K端XAFSスペクトル。

(2)本ビームライン・分光器システムの性能を評価するために標準試料の測定結果を示す。図3は、本分光システムで測定したLiFのスペクトルである。これまでに報告されているものと比較して遜色のないものが得ら

れることが分かった。

さらに最近リチウム電池の活物質として注目を集めている Li_3PO_4 の測定を試みた。この場合、Li K端XAFSスペクトルに分光器の高次光の混入によるP L端吸収構造が観測される。これが本分光システムに取り入れたAlフィルターにより除去できることを確認した(図4)。

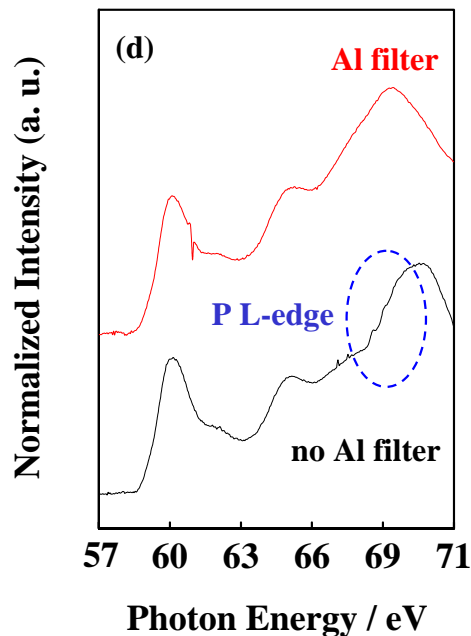


図4 Li_3PO_4 試料のLi K端XAFS。69eV付近に微細な構造が現れているが、これは分光器の高次光が試料に含まれるリンのP L吸収を励起したためである。Alフィルターを使用することでこの妨害を除去することができた。

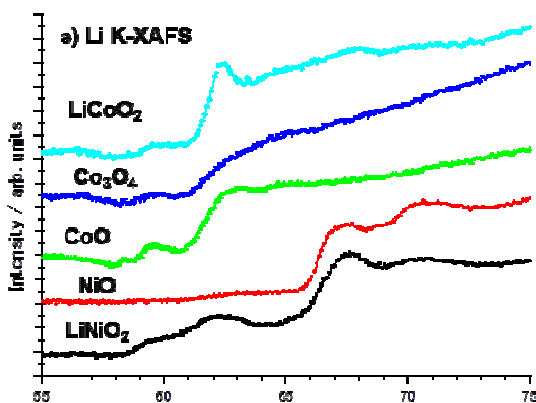


図5 リチウムイオン電池に用いられる正極材料のLi K端XAFSスペクトル。

以上の標準試料については十分なスペクトルが得られることが分かったが、実際にLiイオン電池に使用される電極材料について

も測定を行ったので一例を図5に示す。この場合、Li K以外にこの領域に遷移金属元素のL吸収端が見られるのでスペクトル構造が複雑となっている。

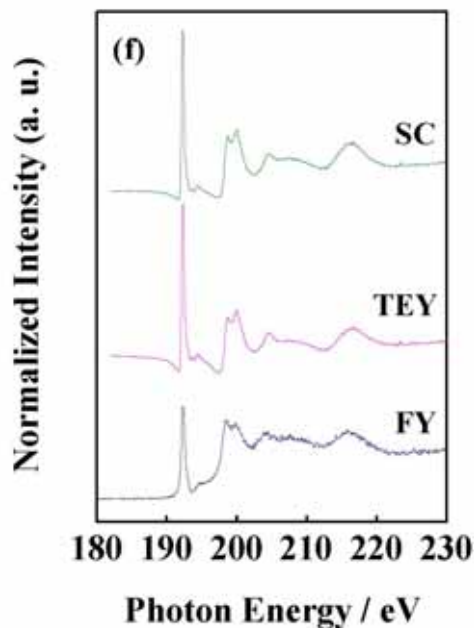


図6 h-BNのB K端 XAFS スペクトル。

当然のことながら本分光器システムは種々の軽元素の状態分析に用いることが可能である。ここにその実例をいくつか示す。図6はホウ素のスペクトル例であり、図7はグラファイト、図8は電池正極材料の0 K端 XAFS スペクトルである。

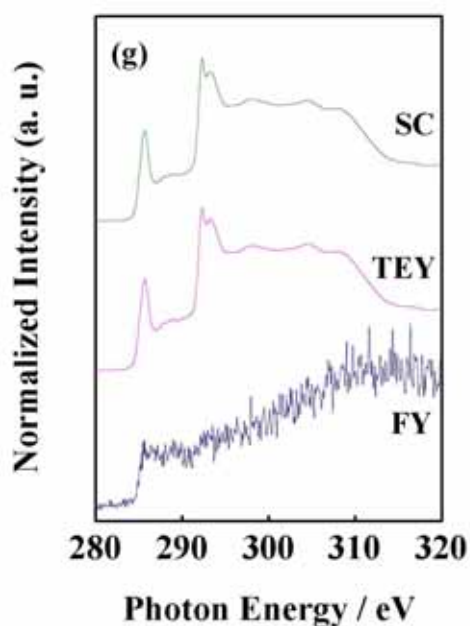


図7 グラファイトのC K端 XAFS スペクトル。

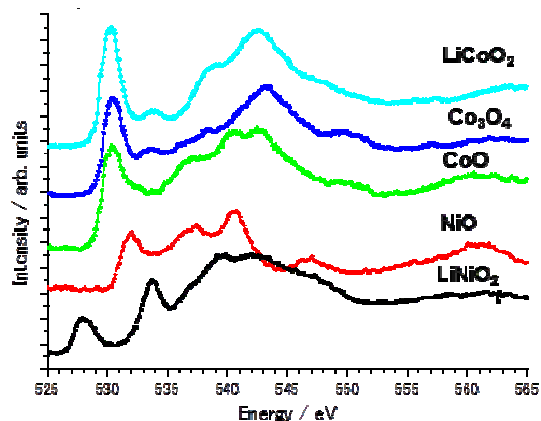


図8 電池正極材料の0 K端 XAFS スペクトル。

いずれもこれらの電子状態の研究に有効に利用できることを示している。

(3) 本研究により、リチウム電池の開発などの用途に十分に対応可能な超ソフトX線分光器システムを構築することができた。このエネルギー領域の分光器システムは日本ではほんの数か所にしか存在せず、それらの利用者の要望に十分に答えられていなかった。その意味で、世界でも最小規模の立命館大学のシンクロトロン放射光施設でこの分光システムが完成したことは非常に意義深いことであり、今後の日本におけるこの分野へ大きく貢献できるものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計23件)

著者名: C. Yogi, K. Kojima, T. Hashishin, N. Wada, Y. Inada, E. D. Gaspera, M. Bersani, A. Martucci, L. Liu, T. K. Sham、論文表題: Size Effect of Au Nanoparticles on TiO₂ Crystalline Phase of Nanocomposite Thin Films and Their Photocatalytic Properties、雑誌名: J. Phys. Chem. C、査読: 有、巻: 115、発行年: 2011、ページ: 6554-6560

著者名: K. Miyazaki, K. Kawakita, T. Abe, T. Fukutsuka, K. Kojima, Z. Ogumi、論文表題: Single-Step Synthesis of Nano-Sized Perovskite-Type Oxide / Carbon Nanotube Composites and Their Electrocatalytic Oxygen-Reduction Activities、雑誌名: J. Mater. Chem.、査読: 有、巻: 21、発行年: 2011、ページ: 1913-1917

著者名: R. Matsutani, T. Kakimoto, H. Tanaka, K. Kojima、論文表題: Preparation of polyyenes by liquid-phase laser ablation

using different irradiation target materials and solvents、雑誌名: Carbon、査読: 有、巻: 49、発行年: 2011、ページ: 77-81

著者名: T. Sanada, Y. Wakai, H. Nakashita, T. Matsumoto, C. Yogi, S. Ikeda, N. Wada, K. Kojima、論文表題: Preparation of Eu^{3+} -doped Ta_2O_5 phosphor particles by sol-gel method、雑誌名: Optical Materials、査読: 有、巻: 33、発行年: 2010、ページ: 164-169

著者名: K. Inoue, R. Matsutani, T. Sanada, K. Kojima、論文表題: Preparation of long-chain polyynes of C_{24}H_2 and C_{26}H_2 by liquid-phase laser ablation in decalin、雑誌名: Carbon、査読: 有、巻: 48、発行年: 2010、ページ: 4209-4211

著者名: T. Sanada, H. Seto, Y. Morimoto, K. Yamamoto, N. Wada, K. Kojima、論文表題: Luminescence and long-lasting afterglow in Mn^{2+} and Eu^{3+} co-doped ZnO-GeO_2 glasses and glass ceramics prepared by sol-gel method、雑誌名: J. Sol-Gel Sci. Tech.、査読: 有、巻: 56、発行年: 2010、ページ: 82-86

著者名: H. Onoda, N. Mizuguchi, M. Matsuoka, T. Sanada, K. Kojima、論文表題: Preparation and lead removal effects of calcium, cobalt, and manganese phosphates、雑誌名: Journal of Ecotechnology Research、査読: 有、巻: 15、発行年: 2010、ページ: 73-78

[学会発表](計 104 件)

発表者名: 宮崎晃平、発表標題: 静電噴霧熱分解法を用いたペロブスカイト型酸化カーボンナノチューブ複合体の作製と電気化学的触媒活性、学会名: 日本化学会第 91 春季年会、発表年月日: 2011 年 3 月 26 日、発表場所: 神奈川大学 (神奈川県)

発表者名: 上城政博、発表標題: チタン酸バリウム系半導体材料の電気的特性・局所構造に及ぼす添加希土類の影響、学会名: 日本セラミックス協会 2011 年年会、発表年月日: 2011 年 3 月 17 日、発表場所: 静岡大学 (静岡県)

発表者名: C. Yogi、発表標題: In Situ XANES Study during Heat Treatment of Au-TiO₂ Nanocomposite Photocatalytic Film Prepared by Sol-Gel Method、学会名: 7th International Symposium on Transparent Oxide Thin Films for Electronics and Optics、発表年月日: 2011 年 3 月 15 日、発表場所: 早稲田大学 (東京都)

発表者名: A. Nishimura、発表標題: Study of local structure and optical properties of luminescent $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ by using X-ray

absorption fine structure spectroscopy、学会名: The 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies、発表年月日: 2010 年 12 月 18 日、発表場所: Honolulu (USA)

発表者名: 石井秀司、発表標題: 立命館大学 SR センター-Ultra Soft XAS ビームラインの高度化と XAFS 測定、学会名: 第 13 回 XAFS 討論会、発表年月日: 2010 年 9 月 4 日、発表場所: 立命館大学 (滋賀県)

発表者名: 与儀千尋、発表標題: ゾルゲル法による Au 微粒子含有 TiO₂ 光触媒膜の作製および XAFS 解析、学会名: 第 13 回 XAFS 討論会、発表年月日: 2010 年 9 月 4 日、発表場所: 立命館大学 (滋賀県)

発表者名: 中西康次、発表標題: 立命館大学 SR センター軟 X 線ビームラインにおける大気非暴露試料輸送システム、学会名: 第 13 回 XAFS 討論会、発表年月日: 2010 年 9 月 4 日、発表場所: 立命館大学 (滋賀県)

発表者名: 西村明将、発表標題: ゾルゲル法を用いて作製した $\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$ の蛍光特性と XANES による局所構造、学会名: 第 13 回 XAFS 討論会、発表年月日: 2010 年 9 月 4 日、発表場所: 立命館大学 (滋賀県)

発表者名: 秋田大地、発表標題: ゾルゲル法を用いて作製した Mn^{2+} および Eu^{3+} を共含有した ZnO-GeO_2 ガラスセラミックスの発光と構造評価、学会名: 第 13 回 XAFS 討論会、発表年月日: 2010 年 9 月 4 日、発表場所: 立命館大学 (滋賀県)

発表者名: T. Sanada、発表標題: Preparation of Eu^{3+} -doped Ta_2O_5 phosphor particle by sol-gel method、学会名: 3rd International Workshop on Photoluminescence in Rare Earths: Photonic Materials and Devices、発表年月日: 2010 年 4 月 29 日、発表場所: Florence (Italy)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

渡邊 巖 (WATANABE IWAO)

立命館大学・総合理工学研究機構・教授
研究者番号: 50028239

(2) 研究分担者

小島 一男 (KOJIMA KAZUO)

立命館大学・生命科学部・教授
研究者番号: 30131311

(3) 連携研究者

石井 秀司 (ISHI HIDESHI)

立命館大学・総合理工学研究機構・チェア
プロフェッサー
研究者番号: 30251466