

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：24506

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360291

研究課題名(和文)全電子収量軟X線吸収分光法による定量分析の基盤技術開発

研究課題名(英文)Quantitative analysis method using a total-electron-yield soft X-ray absorption spectroscopy

研究代表者

村松 康司(MURAMATSU, YASUJI)

兵庫県立大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：50343918

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 9,700,000円、(間接経費) 2,910,000円

研究成果の概要(和文)：全電子収量軟X線吸収分光法による炭素材料の定量分析技術の開発を目的として、非晶質炭素のsp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>炭素定量とヘテロ元素を含む系の組成定量技術の確立を目指した。その結果、sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup>炭素の全電子収量は組成炭素の電気伝導性に依存することを明らかにし、ヘテロ元素の場合も同様であった。また、CK端XANESのπ\*/σ\*ピーク高比からsp<sup>2</sup>炭素比を概算できることを実証した。本技術の応用として、姫路城いぶし瓦と自動車エンジンオイルの劣化評価を行った。さらに、第一原理計算CASTEPで黒鉛系炭素のCK端XANESを理論解析し、高分解能XANES測定から局所構造の異なる炭素原子を識別できることを示した。

研究成果の概要(英文)：To develop the quantitative analysis technique of carbon materials using X-ray absorption spectroscopy (XAS), we have investigated the total electron yield (TEY) of sp<sup>2</sup>/sp<sup>3</sup> carbon atoms and hetero-atoms in carbon materials. TEY ratios between sp<sup>2</sup> and sp<sup>3</sup> carbon atoms of various carbon materials were successfully determined. It was found that the TEY ratios strongly depend on the electric conductivity of the components. Calibration curve for quantitative analysis sp<sup>2</sup> carbon atoms have successfully obtained from the π\*/σ\* peak height ratio in the CK region of TEY-XANES (X-ray absorption near-edge structure). TEY-XAS technique has been successfully applied to evaluate the roof tiles on the Himeji Castle and the engine oils. CK-TEY-XANES of graphitic materials can also be well simulated by the first principle method of CASTEP. It is therefore concluded that high-resolution XAS and/or XANES measurements would be a powerful tool to finely analyze carbon materials.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学、無機材料・物性

キーワード：量子ビーム 解析評価 複合材料 ナノ材料 放射光 分析技術 炭素材料

1. 研究開始当初の背景

放射光を用いた全電子収量軟X線吸収分光法は特に軽元素機能材料の状態分析技術として極めて有効であるが、組成の構造・化学状態が特定できない混合系に対しては検量線を描くことが困難であるため、定量分析への適用には克服すべき課題が多い。これは、軟X線吸収に伴い試料に流れる光電流(全電子収量)を検出信号とするため、試料の形態や電気特性に依存する全電子収量強度とアナライト量との相関が一義的に決まらないためである。より本質的には、X線吸収強度の化学状態依存性が明らかになっていないことも問題であった。

2. 研究の目的

本研究では放射光を用いた全電子収量軟X線吸収分光法による定量分析技術の開発を目的とし、この基盤となる全電子収量比の決定と、この支配要因を明らかにすることを目的とした。具体的には、環境エネルギー材料として期待され、かつ定量分析の要求が高い非晶質炭素の $sp^2/sp^3$ 炭素定量とヘテロ元素(B, N, Oなど)を含む複合炭素材料の組成定量の実現を目指した。

3. 研究の方法

(1)  $sp^2/sp^3$ 炭素とヘテロ元素の定量技術を開発するため、 $sp^2/sp^3$ 炭素混合試料およびB/C, B/C/N混合試料等の全電子収量軟吸収測定を行う。これから、組成間の全電子収量(TEY)比を決定する。

(2) (1)の定量技術をさらに発展させるため、測定対象を拡大しつつ、実材料の定量分析に適用する。

(3) 炭素材料の軟X線吸収スペクトルの強度要因を明らかにするため、第一原理計算法を導入し、精度の高い軟X線スペクトルの理論解析を行う。

4. 研究成果

(1) 全電子収量比の決定:  $sp^2$ 炭素試料として、グラファイト(GRA), カーボンブラック(CB), カーボンナノチューブ(CNT),  $sp^3$ 炭素試料としてダイヤモンド(DIA), ポリエチレン(PE)の各粉末を選び、相互の組成比を変化させた混合試料の全電子収量X線吸収端構造(TEY-XANES)を測定した。CK端TEY-XANESの形状から、 $sp^2$ 炭素に対する $sp^3$ 炭素のTEY比, $k$ を求めた。図1に示す各混合試料の $k$ 値から、 $k$ 値は組成の導電性でほぼ決まることを明らかにした。さらに、 $sp^2$ 炭素と $sp^3$ 炭素で構成される様々な有機化合物のCK端XANESを測定し、 $\pi^*/\sigma^*$ ピーク高と $sp^2$ 炭素比の相関を求めた。その結果、図2に示すように分子形状に大きく依存せずほぼ一次の相関があることがわかった。これは、炭素材料の $sp^2/sp^3$ 比が概ね $\pi^*/\sigma^*$ ピーク高から求められることを意味する。この組成定量法は、非晶質炭素などの工業炭素材料の物性評価に有効な分析

技術になると考えられる。

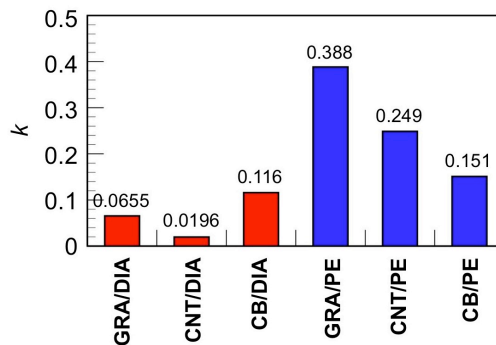


図1 各種 $sp^2/sp^3$ 炭素混合試料のCK端TEY-XANESから求めた $k$ 値( $sp^2$ 炭素に対する $sp^3$ 炭素の全電子収量比)。

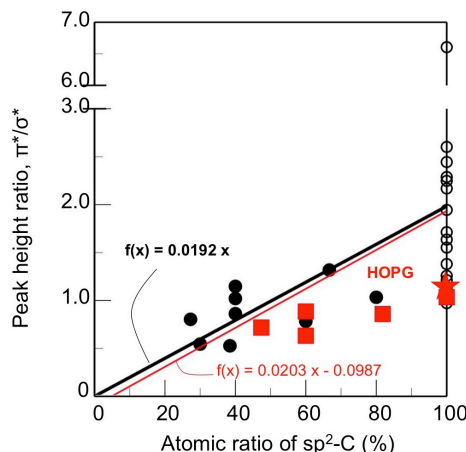


図2  $sp^2/sp^3$ 炭素で構成される様々な有機化合物のCK端TEY-XANESから求めた $\pi^*/\sigma^*$ ピーク高と $sp^2$ 炭素比の関係。

(2) 実材料への分析応用: CK端TEY-XANESによる炭素材料の組成定量技術を普及させるため、様々な工業材料の分析に適用した。一例として、平成の修復が進む姫路城のいぶし瓦の劣化状態を評価した。いぶし瓦表面炭素のXANESから、劣化は酸化反応に起因し、その結果、 $sp^2$ 炭素が $sp^3$ 炭素に変化することを明らかにした。さらに、液体試料へも展開すべく、有機液体試料の測定技術を確認し、自動車エンジンオイルの分析に適用した。エンジンオイルの劣化は、酸化反応ではなく、 $sp^2$ 炭素の不飽和結合が解裂して $sp^3$ 炭素の重合が大きく寄与することを明らかにした。

(3) 理論解析: 軟X線吸収分光による炭素材料の定量・状態分析技術を完成させるには、理論によるスペクトル解析が必要である。そこで、第一原理計算のCASTEPを導入し、黒鉛系クラスタのXANESをシミュレートした。黒鉛(グラファイト)の基本骨格である炭素六角網面の内部炭素とエッジ炭素に着目して計算した結果、図3に示すように両者間でXANES形状に大きな違いがあることがわかった。そして、エッジ炭素はCK端XANESの $\pi^*$ ピークシフトを生じ、かつ $\pi^*\sim\sigma^*$ 間領域に特異的なピークを生じることから、この微細構造を測定すれば $sp^2$ 炭素の内部/エッジを識別できることを示した。

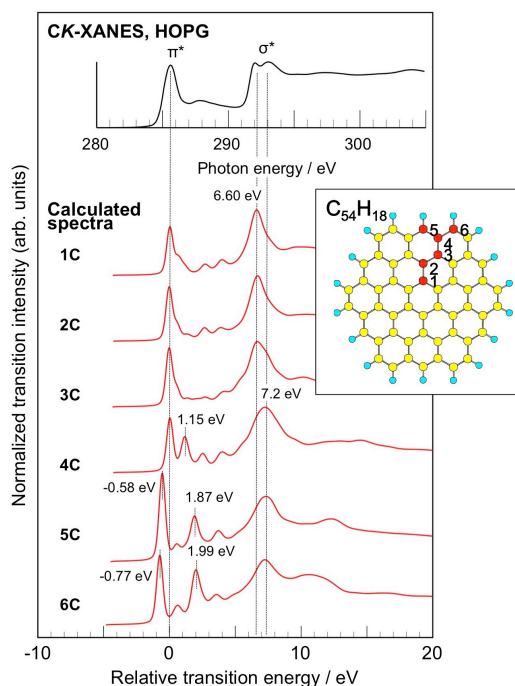


図3 第一原理計算CASTEPで算出したグラフェンモデル  $C_{54}H_{18}$  の計算CK端XANES。内部炭素は精度よくグラファイトのCK端XANESを再現し、かつエッジ炭素と内部炭素のXANES形状が異なることを計算で明らかにした。

## 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 9 件)

- ① 村松康司, 古川佳保, 村上竜平, 小林正治, Eric M. Gullikson, 姫路城いぶし瓦の劣化評価(1); 表面炭素膜の放射光軟X線吸収分析, X線分析の進歩, 45, 149-171 (2014).
- ② 植村智之, 村松康司, 南部啓太, 原田哲男, 木下博雄, ニュースバル多目的ビームライン BL10 における軟 X 線吸収分析(3); 液体有機化合物とエンジンオイルの状態分析, X線分析の進歩, 45, 269-278 (2014).
- ③ Y. Muramatsu and Y. Yamamoto, Local structure analysis of heavily boron-doped diamond by soft X-ray spectroscopy, *Diamond Relat. Mater.*, 39, 53-57 (2013).
- ④ 村松康司, 放射光軟X線分光による軽元素材料の精密状態分析, まてりあ, 52, 558-562 (2013).
- ⑤ Y. Muramatsu, T. Ooe, T. Okada, and E. M. Gullikson, Identification of edge- and inner-carbon atoms in hexagonal carbon layers by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and the first principle calculations, *Proceedings of the 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13, ALC'13*, 516-518 (2013).
- ⑥ T. Amano, K. Shirode, Y. Muramatsu, E. M. Gullikson, Quantitative and *fingerpint*

analysis method of nitrogen in graphitic carbon materials using total-electron-yield soft X-ray absorption spectroscopy, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 52, 041304 (2013).

- ⑦ Y. Natsume, T. Kohno, T. Minakata, T. Konishi, E. M. Gullikson, Y. Muramatsu, Chemical-state analysis of organic semiconductors using soft X-ray absorption spectroscopy combined with first-principles calculation, *J. Phys. Chem. A*, 116, 1527-1531 (2012).
- ⑧ 村松康司, Eric M. Gullikson, 炭素系試料の全電子収量 CK 端 XANES における  $\pi^*/\sigma^*$  ピーク強度比の考察;  $sp^2$  炭素と  $sp^3$  炭素からなる粒子混合系と分子系の比較, X線分析の進歩, 43, 425-436 (2012).
- ⑨ 村松康司, Eric M. Gullikson, 金属基板上に蒸発乾固した液体有機化合物の全電子収量 XANES 測定, X線分析の進歩, 43, 415-424 (2012).

[学会発表] (計 19 件)

- ① 岡田融, 村松康司, 第一原理計算 CASTEP による炭素六角網面の CK 端 XANES シミュレーション, 第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 11P023 (2014).
- ② 村山健太郎, 山田和俊, 村松康司, CK 端 XANES における機械研磨黒鉛と縮合多環式芳香族化合物の類似点, 第 27 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム, 11P024 (2014).
- ③ 大江剛志, 村松康司, CASTEP と DV-X $\alpha$  によるアルキルテトラセンの CK 端 XANES 解析, 第 26 回 DV-X $\alpha$  研究会, Poster-03 (2013).
- ④ 大江剛志, 村松康司, 第一原理計算 CASTEP によるアルキルテトラセンの CK 端 XANES 解析, 第 16 回 XAFS 討論会, 6P08 (2013).
- ⑤ 村山健太郎, 岡田融, 村上竜平, 村松康司, 放射光軟X線吸収分光法と第一原理計算 CASTEP による機械研磨黒鉛の局所構造解析, 第 40 回炭素材料学会年会, PII35 (2013).
- ⑥ 村松康司, 放射光軟X線吸収分光法による炭素材料の局所構造解析と化学状態分析, 日本真空学会 2013 年 12 月例会, 2, (2013).
- ⑦ Y. Muramatsu and Y. Yamamoto, Local structure analysis of the highly-boron-doped diamond by soft X-ray spectroscopy, *New Diamond and Nano Carbons Conference, NDNC 2013, NDNC13-A-0067* (Singapore, 2013).
- ⑧ Y. Muramatsu, Soft X-ray emission and absorption spectroscopy for electronic and local structure analysis of device materials, *Pre-symposium of 33 ICSC (Wakita Symposium) O10* (Fukuoka, 2013).

- ⑨ Y. Muramatsu and T. Ooe, XANES Simulations of 1,4,7,10-Alkyltetracenes by the First-Principle Calculation, CASTEP, The 12th Asian Conference on Analytical Sciences, ASIANALYSIS XII, 2R-PO9 (Fukuoka, 2013).
- ⑩ R. Murakami, K. Furukawa, M. Kobayashi, E. M. Gullikson, and Y. Muramatsu, Evaluation of the Weathered Japanese Roof Tiles of the Himeji Castle; Soft X-Ray Absorption Analysis and SEM-EDX Observation, The 12th Asian Conference on Analytical Sciences, ASIANALYSIS XII, 2R-PO41 (Fukuoka, 2013).
- ⑪ Y. Muramatsu, T. Ooe, C. Kitamura, T. Kawase, and E. M. Gullikson, X-Ray absorption near-edge structure (XANES) in the C K region of 1,4,7,10-alkyltetracenes, The 15th International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis (TXRF2013) and Related Methods, and the 49th Annual Conference on X-Ray Chemical Analysis, P29 (Osaka, 2013).
- ⑫ R. Murakami and Y. Muramatsu, Thickness measurements by SEM-EDX of carbon films on the weathered Japanese roof tiles in Himeji Castle, The 15th International Conference on Total Reflection X-Ray Fluorescence Analysis (TXRF2013) and Related Methods, and the 49th Annual Conference on X-Ray Chemical Analysis, P66 (Osaka, 2013).
- ⑬ Y. Muramatsu, T. Ooe, T. Okada, and E. M. Gullikson, Identification of edge- and inner-carbon atoms in Hexagonal Carbon Layers by X-ray absorption near-edge structure (XANES) and by the first principle calculations, The 9th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '13, ALC'13, 05P12 (Hawaii, USA, 2013).
- ⑭ 竹綱一貴, 村松康司, ジカルボン酸における分子内  $sp^2/sp^3$  炭素の全電子収量比の計測, 第15回 XAFS 討論会, P20 (2012).
- ⑮ 村松康司, 竹綱一貴, 安藤奈々, CK 端 X 線吸収における分子内  $sp^2$  炭素/ $sp^3$  炭素の全電子収量比, 第48回 X 線分析討論会, P-24 (2012).
- ⑯ 玉谷幸代, 村松康司, 縮合多環芳香族化合物における CK 端 XANES の多変量解析, 第48回 X 線分析討論会, P-30 (2012).
- ⑰ 夏目穰, 河野禎市郎, 南方尚, 小西徳三, 村松康司, 全電子収量軟 X 線吸収分光法と第一原理計算を用いた有機半導体材料の酸化劣化解析, 第47回 X 線分析討論会, 13 (2011).
- ⑱ 村松康司,  $Sp^2/sp^3$  炭素の組成比定量に対する全電子収量軟 X 線吸収分光法の可

能性, 第38回炭素材料学会年会, 1CPII33 (2011).

- ⑲ Y. Muramatsu, Y. Yoshinaga, H. Tanaka, and E. M. Gullikson, Total-electron-yield (TEY) soft X-ray absorption spectroscopy of the  $sp^2/sp^3$ -carbon mixtures; Relationship between the TEY efficiency and electrical conductivity, International Workshop on Improving Data Quality and Quantity for XAFS Experiments, Q2XAFS2011, P-06 (Tsukuba, 2011).

〔図書〕(計 1 件)

- ① 村松康司, 夏目穰, 放射光軟 X 線吸収分光法による軽元素半導体材料の電子・化学状態解析, 『高分子破壊・劣化時の破壊写真・データ集』第16章, 362-370 (技術情報協会, 2014).

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
出願年月日:  
国内外の別:

○取得状況 (計 0 件)

名称:  
発明者:  
権利者:  
種類:  
番号:  
取得年月日:  
国内外の別:

〔その他〕

研究室ホームページ

<http://www.eng.u-hyogo.ac.jp/msc/msc7/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

村松 康司 (MURAMATSU, Yasuji)  
兵庫県立大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 50343918

### (2) 研究分担者

なし ( )  
研究者番号:

### (3) 連携研究者

なし ( )  
研究者番号: