

機関番号：24506

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560628

研究課題名（和文）放射光軟X線分光法による炭素材料の酸化状態・定量分析同時技術の開発

研究課題名（英文）Chemical-state and quantitative analysis method for the oxidation of carbon materials using synchrotron-radiation soft X-ray spectroscopy

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

研究成果の概要（和文）：炭素材料の劣化は多くの場合炭素表面の酸化に起因するが、この分析技術は確立しておらず、炭素表面酸化の簡便かつ高精度な状態分析および定量分析技術の開発が急務となっていた。そこで、本研究では放射光軟X線分光法を利用して、複雑な局所構造をもつ炭素材料の酸化（劣化）分析・評価技術を開発することを目的とした。具体的には、(1)我々が提案した全電子収量軟X線吸収分光法による炭素表面酸化の状態・定量同時分析法について、実験を通してこの可能性と適用限界を明らかにするとともに、(2)産業界の実材料を分析して本法の実用性を検証した。加えて、全電子収量軟X線吸収分光法を用いた状態・定量分析に関する新しい知見・技術を取得した。

研究成果の概要（英文）：Degradation of carbon materials has usually been caused by oxidation of the surface carbon. However, practical evaluation methods for the surface oxidation of carbon materials have not been established yet. Aiming to develop the evaluation method, we have proposed a new quantitative and chemical-state analysis method of surface oxidation of carbon materials using soft X-ray absorption spectroscopy. In conclusion, we have proved the utility of this method through the analyses of practical carbon materials. Additionally, we have obtained some technical know-hows of the soft X-ray absorption measurements for quantitative and chemical-state analysis.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,600,000	480,000	2,080,000
2009年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

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：カーボン材料，放射光，分析化学，状態分析，表面分析

1. 研究開始当初の背景：燃料リチウム電池の電極材料や新規水素吸蔵材料などの環境エネルギー材料として期待される炭素材料の開発や機能向上には、劣化の抑制と制御が重要課題である。この炭素材料の劣化は多くの場合、炭素表面の酸化に起因するが、この分析技術は確立されておらず、炭素表面酸化の簡便かつ高精度な状態分析および定量分析技術の開発が急務となっていた。一方、

酸化に起因する炭素材料の劣化分析に関して、我々は炭素表面酸素の状態分析に全電子収量軟X線吸収分光法（TEY-XAS: Total Electron Yield X-ray absorption spectroscopy）が有効であることを示し、さらに酸素官能基をもつ多環式芳香族化合物を標準試料とした検量線を作成することによって、炭素表面酸素の定量分析も同時にできることを示してきた。

2. 研究の目的： 本研究では、放射光軟X線分光法を利用して、複雑な局所構造をもつ炭素材料の酸化(劣化)分析・評価技術を開発することを目的とした。

3. 研究の方法：

(1) 全電子収量軟X線吸収分光法による炭素表面酸化の状態・定量同時分析の検証： 黒鉛系炭素材料と脂肪族系炭素材料の両者に対して、標準試料(酸素官能基を含む芳香族化合物と脂肪族化合物)の種類を数十種類まで増やして測定するとともに、あらかじめ分子軌道計算によってデータのバラツキが小さくなる化合物を予測してこれを標準試料に選択することにより、分析精度を数%オーダーまで向上させる。

(2) 実材料の分析： 本法の実用性を確認するため、電池の電極材料に使われる黒鉛系炭素材料や、水素吸着材として期待されるカーボンブラック、さらにはゴムなどの脂肪族系炭素材料の劣化分析に本法を適用する。

4. 研究成果

(1) 全電子収量軟X線吸収分光法による炭素表面酸化の状態・定量同時分析の検証： 炭素材料を sp^2 炭素ベースの黒鉛系と sp^3 炭素ベースの脂肪族系に大別し、両系の分析に対する標準試料としてそれぞれ 30 種類以上の酸素含有有機化合物の軟X線吸収スペクトルを測定した。理論解析をふまえて、このスペクトルから定量精度の高い検量線の描画方法を確立した。さらに、指紋法による状態分析を行うためのスペクトルデータベースを構築した。本法の実用化を考慮して、必要最小限の標準試料として 10 種の酸素含有有機化合物を選定した。

(2) 実材料の分析： 本法の実用性を実証するため、実材料として、かりんとう(食品分析)、カーボンブラック配合ゴム、酸化黒鉛、酸化カーボンブラック、炭素繊維等に適用した。いずれの試料についても炭素表面酸化の定量と状態を決定できた。

(3) その他： 本研究を進める過程において、本法が窒素含有炭素材料における窒素の状態・定量分析にも適用できることを示した。また、本研究の基盤となる軟X線吸収スペクトル測定に関して、光強度モニター(金)の取り扱い方法、角度依存測定におけるマジックアングルの実測方法、液状試料の測定方法など、重要な技術ノウハウを取得した。さらに、混合系試料において組成間の電気特性が著しく異なる場合には、各組成間の全電子収量比をあらかじめ把握しないと全電子収量軟X線吸収測定から定量できないことを見出した。これについては、今後の検討課題として取り組むこととした。

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 11 件)

- 1) 村松康司, E. M. Gullikson, マジックアングルで測定した黒鉛系炭素の高分解能 CK 端 XANES, X線分析の進歩, 42, 267-272 (2011) 査読有.
- 2) 村松康司, 久保田雄基, 玉谷幸代, Eric M. Gullikson, 液体セルを用いない液体有機化合物の全電子収量 XANES 測定, X線分析の進歩, 42, 273-280 (2011) 査読有.
- 3) 村松康司, E. M. Gullikson, 全電子収量軟 X線吸収分光法における試料成分間の全電子収量比, 分析化学, 59, 455-461 (2010) 査読有.
- 4) T. Amano, Y. Muramatsu, N. Sano, J. D. Denlinger, E. M. Gullikson, Adsorption structure analysis of entrapped nitrogen in carbon-nanohorns by soft X-ray emission and absorption spectroscopy, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom., 181 186-188 (2010). 査読有.
- 5) 村松康司, Eric M. Gullikson, CK 端軟 X線吸収測定的光強度モニターに用いる金板の簡易洗浄法, X線分析の進歩, 41, 127-134 (2010) 査読有.
- 6) 久保田雄基, 村松康司, 原田竜介, Jonathan D. Denlinger, Eric M. Gullikson, 天然ゴムの放射光軟 X線発光・吸収スペクトル, X線分析の進歩, 41, 135-144 (2010) 査読有.
- 7) 村松康司, 原田竜介, 久保田雄基, Jonathan D. Denlinger, 放射光軟 X線発光分光法を用いたカーボンブラック配合ゴムの非破壊組成比分析, X線分析の進歩, 41, 151-156 (2010) 査読有.
- 8) Y. Muramatsu, K. Shimomura, T. Katayama, E. M. Gullikson, Total-electron-yield soft X-ray absorption spectroscopy in the CK region of the mixtures of graphitic carbons and diamond for quantitative analysis of the sp^2/sp^3 -hybridized carbon ratio, Jpn. J. Appl. Phys., 48, 066514 (2009) 査読有.
- 9) Y. Muramatsu, S. Ueda, and E. M. Gullikson, Quantitative and chemical-state analyses of surface oxygen on graphite oxides using total-electron-yield soft X-ray absorption spectroscopy, Tanso, 236, 9-14 (2009) 査読有.
- 10) 鎌本啓志, 村松康司, 天野治, Eric M. Gullikson, 放射光軟 X線吸収分光法による播州駄菓子かりんとうの劣化評価; 内部脂質部と表面糖質部の酸化状態分析, X線分析の進歩, 40, 307-315 (2009) 査読有.
- 11) 鎌本啓志, 村松康司, Eric M. Gullikson, 全

電子収量軟X線吸収分光法による sp³ 系炭素表面酸素の定量・状態分析技術, X線分析の進歩, 40, 317-324 (2009) 査読有.

[学会発表] (計 47 件)

(国際会議発表)

- 1) Y. Muramatsu and E. M. Gullikson, Soft X-ray absorption spectroscopy for the quantitative analysis of functional carbon materials, PACIFICHEM 2010 (Honolulu, 2010.12.19).
- 2) T. Amano, Y. Muramatsu, and E. M. Gullikson, Quantitative analysis method of nitrogen in graphitic carbon materials using total-electron-yield soft X-ray absorption spectroscopy, PACIFICHEM 2010 (Honolulu, 2010.12.19).
- 3) N. Inoue, Y. Muramatsu, Y. Aoyama, M. Kawaraya, H. Hisashi, and E. M. Gullikson, Local-structure analysis of the oxidized graphitic carbon dispersoids using soft X-ray absorption spectroscopy, PACIFICHEM 2010 (Honolulu, 2010.12.19).
- 4) Y. Muramatsu, Synchrotron radiation soft X-ray spectroscopy for materials characterization, Workshops lecture in The 58th Annual Conference on Applications for X-ray Analysis/Denver X-ray Conference (Colorado Springs, 2009.7.29). *invited*
- 5) Y. Muramatsu, S. Ueda, K. Kamamoto, and E. M. Gullikson, Quantitative and qualitative analysis method of surface oxygen on carbon materials by total-electron-yield soft x-ray absorption spectroscopy using synchrotron radiation, CARBON 2008 (Nagano, 2008.7.14).
- 6) K. Kamamoto and Y. Muramatsu, Simulation of the working curves by the DV-Xa method for the quantitative analysis of oxygen on the sp³-based carbon materials using soft X-ray absorption spectroscopy, The 5th International Workshop on DV-Xa, (Himeji, 2008.8.6).

(国内会議発表)

- 7) 天野泰至, 村松康司, 放射光軟X線吸収分光法による炭素中窒素の定量・状態分析, 関西分析研究会平成 22 年度第二回例会 (大阪, 2011.1.11).
- 8) 天野泰至, 村松康司, 窒素含有芳香族化合物の CK 端 XANES における特徴抽出, 第 24 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (つくば, 2011.1.10).
- 9) 村松康司, 潰田明信, 中安佑介, 井上夏樹, 花房篤志, 天野泰至, 原田哲男, 木下博雄, BL-10/ニュースバルにおける軟X線吸収分析の環境構築(1); 標準試料の BK~OK 端 X線吸収スペクトル, 第 24 回日本放射光

学会年会・放射光科学合同シンポジウム (つくば, 2011.1.10).

- 10) 村松康司, 液体セルを用いない液状有機化合物の全電子収量軟X線吸収スペクトルの直接測定, 第 24 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (つくば, 2011.1.10).
- 11) 村松康司, 黒鉛系化合物の入射角依存 CK 端 XANES におけるマジックアングルの測定, 第 24 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (つくば, 2011.1.10).
- 12) 井上夏樹, 瓦家正英, 村松康司, DV-Xa 分子軌道法を用いた酸化カーボンナノチューブの放射光軟X線スペクトル解析, 第 37 回炭素材料学会年会 (姫路, 2010.12.1).
- 13) 村松康司, 片山哲也, 川崎晋司, 放射光軟X線発光・吸収分光法を用いたフラーレン重合体の結合状態解析, 第 37 回炭素材料学会年会 (姫路, 2010.12.1).
- 14) 天野泰至, 村松康司, 全電子収量軟 X 線吸収分光法による炭素材料中窒素の定量・状態分析 (1); 定量・状態分析の原理, 第 37 回炭素材料学会年会 (姫路, 2010.12.1).
- 15) 天野泰至, 村松康司, Eric M. Gullikson, 丸山純, 宮崎邦典, 岡村淳志, 安部郁夫, 全電子収量軟 X 線吸収分光法による炭素材料中窒素の定量・状態分析 (2); ヘモグロビン由来炭素材料の評価, 第 37 回炭素材料学会年会 (姫路, 2010.12.1).
- 16) 村松康司, 秋田純一, 角谷和宣, 炭素繊維の放射光軟X線分析 (1); C2p 軌道の配向性評価, 第 37 回炭素材料学会年会 (姫路, 2010.12.1).
- 17) 村松康司, 田中裕也, 全電子収量軟X線吸収分光法を用いた sp²/sp³ 炭素比分析の考察 (5); 黒鉛系炭素/ポリエチレン混合系の全電子収量比, 第 46 回X線分析討論会 (広島, 2010.10.22).
- 18) 吉永朋代, 村松康司, 全電子収量軟X線吸収分光法を用いた sp²/sp³ 炭素比分析の考察 (4); 黒鉛系炭素/ダイヤモンド混合系の電気伝導性評価, 第 46 回X線分析討論会 (広島, 2010.10.22).
- 19) 井上夏樹, 門脇徹治, 瓦家正英, 村松康司, 放射光軟 X 線吸収分光法による酸化カーボンナノチューブの精密状態分析, 第 46 回X線分析討論会 (広島, 2010.10.22).
- 20) 村松康司, 天野泰至, 井上夏樹, 花房篤志, 高配向性熱分解黒鉛の CK 端 XANES における入射角依存性の精密測定, 第 46 回X線分析討論会 (広島, 2010.10.22).
- 21) 村松康司, 井上夏樹, 花房篤志, 天野泰至, 黒鉛系炭素材料を対象とする軟X線吸収分析の基盤分光データ; 高配向性熱分解黒鉛の高分解能 CK 端 X線吸収測定と精密角度依存性測定およびX線ラマン散乱測定,

- 日本分析化学会第 59 年会 (仙台, 2010.9.16).
- 22) 田中裕也, 村松康司, 酸化炭素材料の CK 端 XANES に現れる特徴的なピークの同定; ジカルボン酸との比較, 第 13 回 XAFS 討論会 (草津, 2010.9.6).
- 23) 井上夏樹, 嶺重温, 矢澤哲夫, 村松康司, 放射光軟 X 線吸収分光法による黒鉛電極の酸化状態分析, 第 13 回 XAFS 討論会 (草津, 2010.9.6).
- 24) 天野泰至, 村松康司, 全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いた炭素材料中窒素の定量・状態分析技術, 第 13 回 XAFS 討論会 (草津, 2010.9.6).
- 25) 村松康司, 酸素含有芳香族化合物の CK 端 XANES における特徴抽出, 第 13 回 XAFS 討論会 (草津, 2010.9.6).
- 26) 村松康司, 全電子収量軟 X 線吸収分光法による炭素材料の定量・組成分析の考察, 黒鉛化合物研究会第 100 回記念研究会 (京都, 2010.5.21).
- 27) 村松康司, 上田聡, 酸素含有芳香族化合物における CK・OK 端 X 線吸収端構造 (XANES) のパターン化, 第 71 回分析化学討論会 (松江, 2010.5.15).
- 28) 井上夏樹, 青山幸裕, 瓦家正英, 村松康司, マイクロウェーブ酸化カーボンの放射光軟 X 線状態分析, 第 23 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (姫路, 2010.1.7).
- 29) 久保田雄基, 原田竜介, 村松康司, 放射光軟 X 線分光法によるゴムの化学状態分析, 第 23 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (姫路, 2010.1.7).
- 30) 秋田純一, 片山哲也, 村松康司, 酸素含有芳香族化合物の CK 端軟 X 線吸収スペクトル解析, 第 23 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (姫路, 2010.1.7).
- 31) 村松康司, 井上夏樹, 上田聡, 放射光軟 X 線吸収分光法による炭素六角網面の酸化位置 (面内・端) 識別, 第 36 回炭素材料学会年会 (仙台, 2009.12.2).
- 32) 青山幸裕, 瓦家正英, 久英之, 井上夏樹, 村松康司, 放射光軟 X 線吸収分光法による酸化カーボンブラックの酸化状態分析, 第 36 回炭素材料学会年会 (仙台, 2009.12.2).
- 33) 井上夏樹, 青山幸裕, 瓦家正英, 村松康司, 放射光軟 X 線吸収分光法による酸化カーボンブラックの酸化状態分析, 第 45 回 X 線分析討論会, 第 45 回 X 線分析討論会 (大阪, 2009.11.5).
- 34) 久保田雄基, 原田竜介, 村松康司, 放射光軟 X 線分光法によるゴムの電子・化学状態分析, 第 45 回 X 線分析討論会 (大阪, 2009.11.5).
- 35) 村松康司, CK 端軟 X 線吸収測定的光強度モニターに用いる金板の洗浄法と評価法, 第 45 回 X 線分析討論会 (大阪, 2009.11.5).
- 36) 天野泰至, 村松康司, 全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いた炭素表面窒素の定量・状態分析技術; 標準試料の選定と検量線の作成, 第 45 回 X 線分析討論会 (大阪, 2009.11.5).
- 37) 井上夏樹, 青山幸裕, 村松康司, DV-X α 分子軌道法による酸化カーボンブラックの軟 X 線吸収スペクトル解析, 第 21 回 DV-X α 研究会 (高松, 2009.8.6).
- 38) 村松康司, 鎌本啓志, 上田聡, 全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いた sp 2 系および sp 3 系炭素材料表面酸素の定量・状態分析技術, 第 70 回分析化学討論会 (和歌山, 2009.5.17).
- 39) 天野泰至, 鎌本啓志, 村松康司, 全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いた炭素材料表面窒素の状態・定量分析; 窒素含有芳香族化合物を用いた検量線の作成と応用, 第 22 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (東京, 2009.1.11).
- 40) 鎌本啓志, 野澤治郎, 村松康司, 天野治, 全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いた炭素材料表面酸素の状態・定量分析(2); sp 3 系炭素への適用と食品分析への展開, 第 22 回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム (東京, 2009.1.11).
- 41) 天野泰至, 村松康司, 全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いた炭素材料表面窒素の状態・定量分析; 窒素含有芳香族化合物を用いた検量線の作成, 平成 20 年度関西分析研究会 (大阪, 2008.12.9).
- 42) 鎌本啓志, 村松康司, 放射光軟 X 線吸収分光法による sp 3 系炭素表面酸化の状態・定量同時分析技術の確立と応用, 平成 20 年度関西分析研究会 (大阪, 2008.12.9).
- 43) 鎌本啓志, 村松康司, 全電子収量軟 X 線吸収分光法による sp 3 系炭素材料表面酸素の状態・定量分析, 第 35 回炭素材料学会年会 (つくば, 2008.12.3).
- 44) 村松康司, 鎌本啓志, 全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いた炭素材料表面酸素の状態・定量分析技術の開発, 第 22 回ダイヤモンドシンポジウム (東京, 2008.10.21).
- 45) 鎌本啓志, 村松康司, 全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いた炭素材料表面酸素の状態・定量分析技術の開発; sp 3 系炭素への適用, 第 44 回 X 線分析討論会 (東京, 2008.10.18).
- 46) 天野泰至, 村松康司, 全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いた炭素材料表面窒素の状態・定量分析技術(1); 窒素含有芳香族化合物を用いた検量線の作成, 第 69 回分析化学討論会 (名古屋, 2008.5.15).
- 47) 鎌本啓志, 村松康司, 全電子収量軟 X 線吸収分光法を用いたダイヤモンド系炭素材料表面酸素の状態・定量分析技術(1); 酸

素含有脂肪族化合物を用いた検量線の作成, 第 69 回分析化学討論会 (名古屋, 2008.5.15).

[図書] (計 0 件)

[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: 5 0 3 4 3 9 1 8

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号: