高輝度軟X線を利用した電池分光研究の現状と今後の進展に向けて

為則 雄祐
(公財)高輝度光科学研究センター
tamenori@spring8.or.jp

2016.11.11. (立命館大学　びわこ・くさつキャンパス)

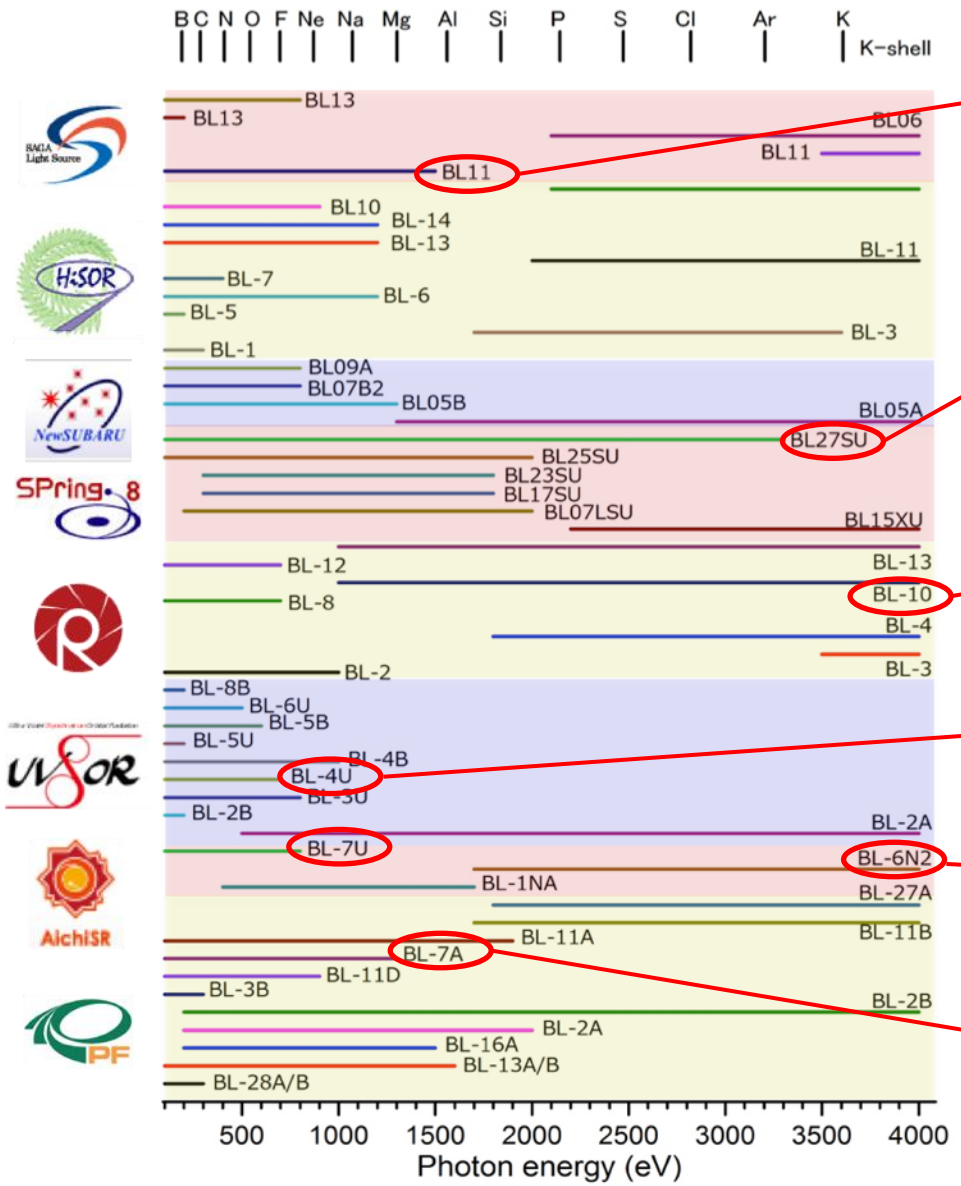
電池分野の軟X線利用状況　～SPring-8/BL27SU～

～27%が電池関係の課題

すでに主流の研究分野！

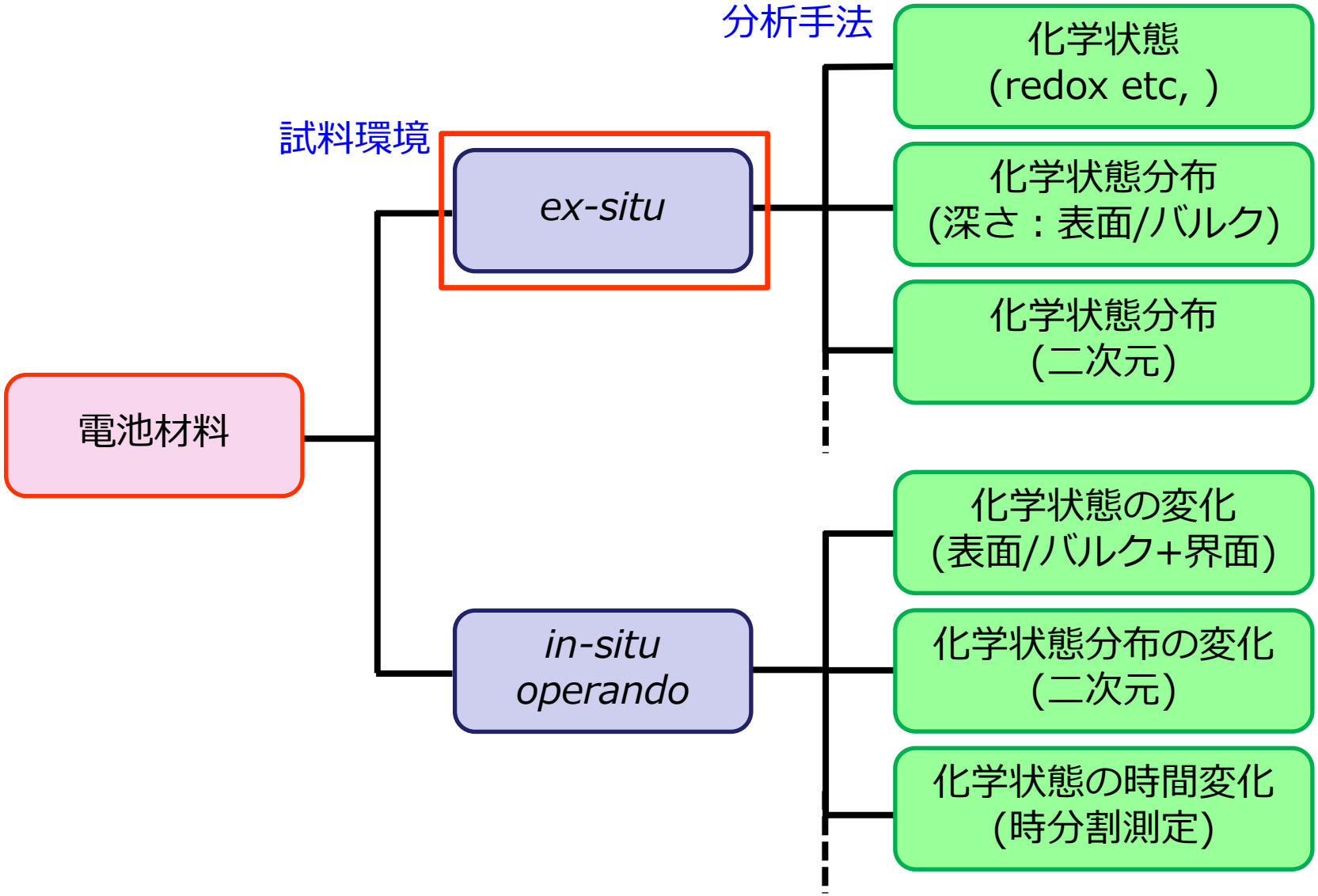
（ただし、一般的には特異な状態）

国内の軟X線ビームラインと電池研究の利用



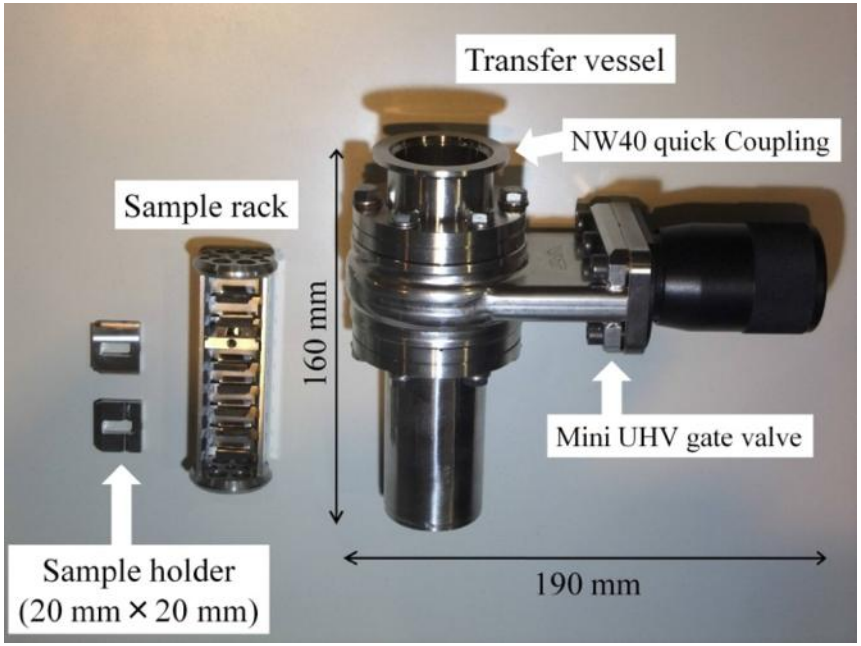
- BL12 (光電子)
- BL07LSU (発光)
- BL27SU (吸収)
- BL10 (吸収)
- BL11 (吸収)
- BL4U (吸収)
- BL6N2 (吸収)
- BL7U (吸収)
- BL7A (吸収)
- BL9A (吸収)

軟X線を用いた電池材料研究に必要な要素技術

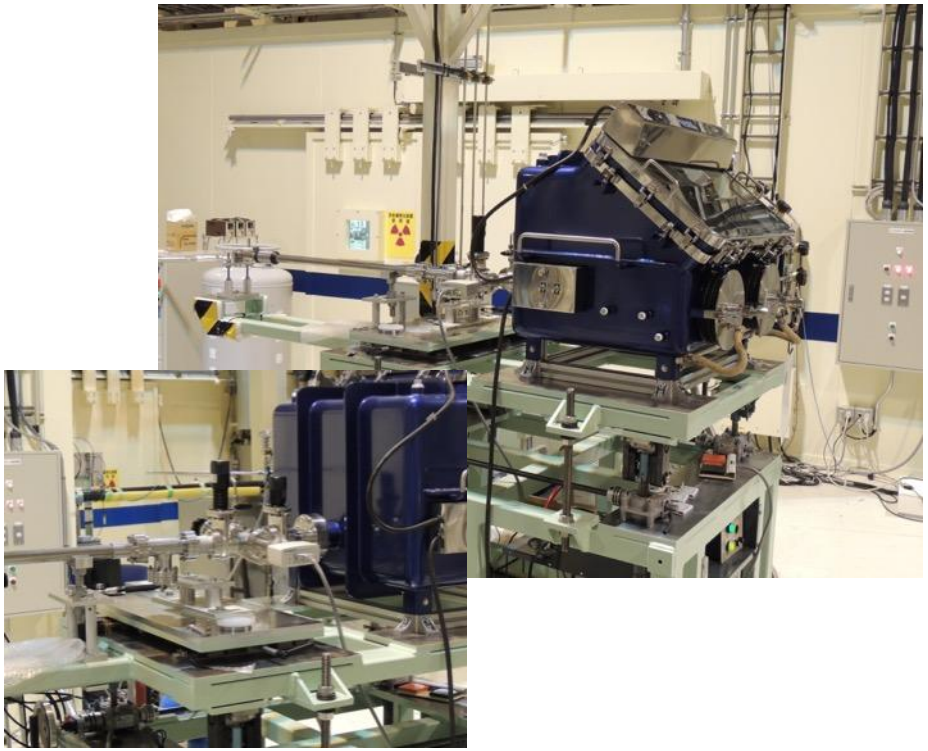


大気非暴露での試料搬送

*ex-situ*分析においても、
大気非暴露で試料を分析槽に導入できることが必要

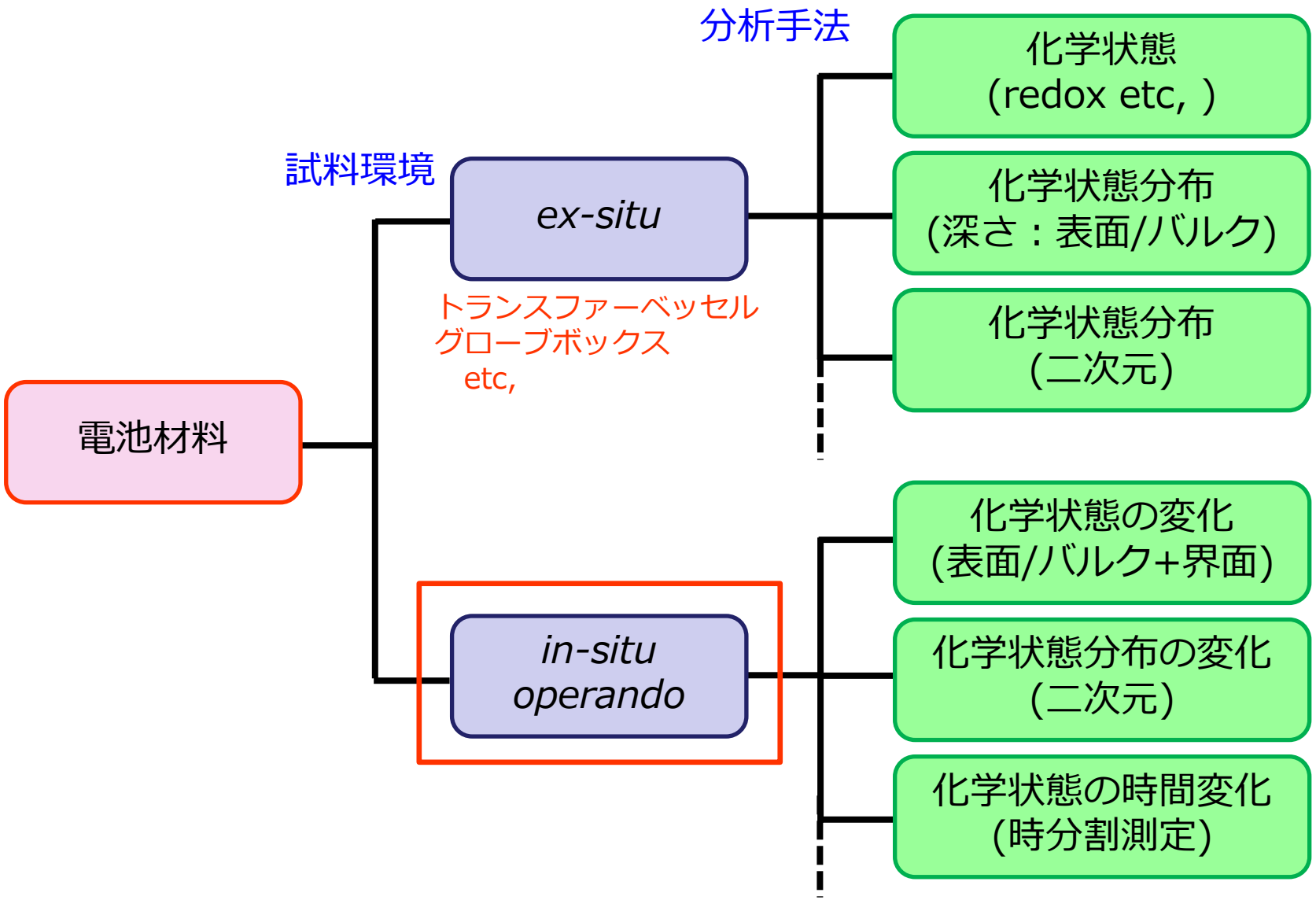


トランスファーベッセル
@RITS SRC/BL10
他にも、あいち、佐賀LSなど

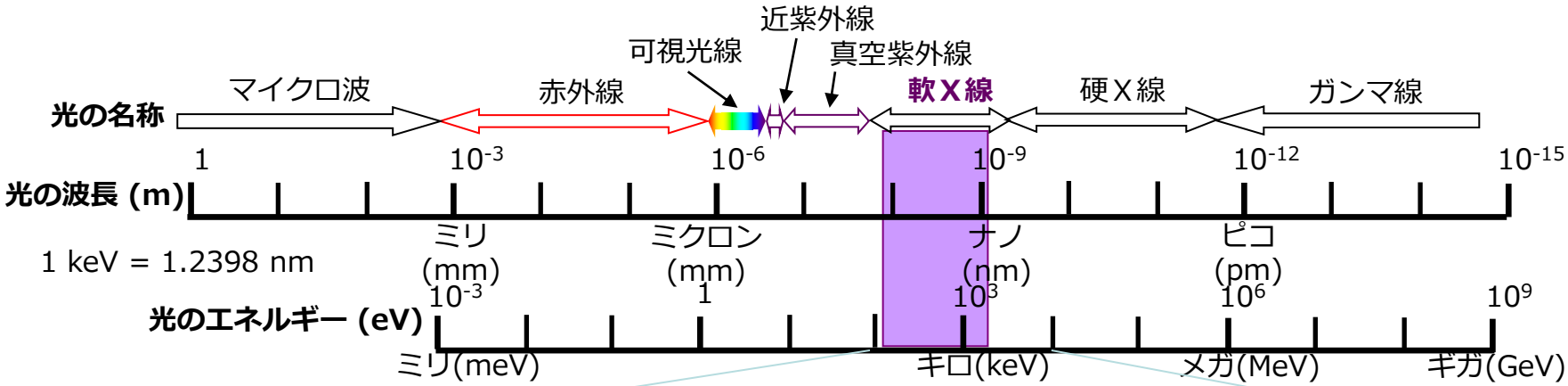


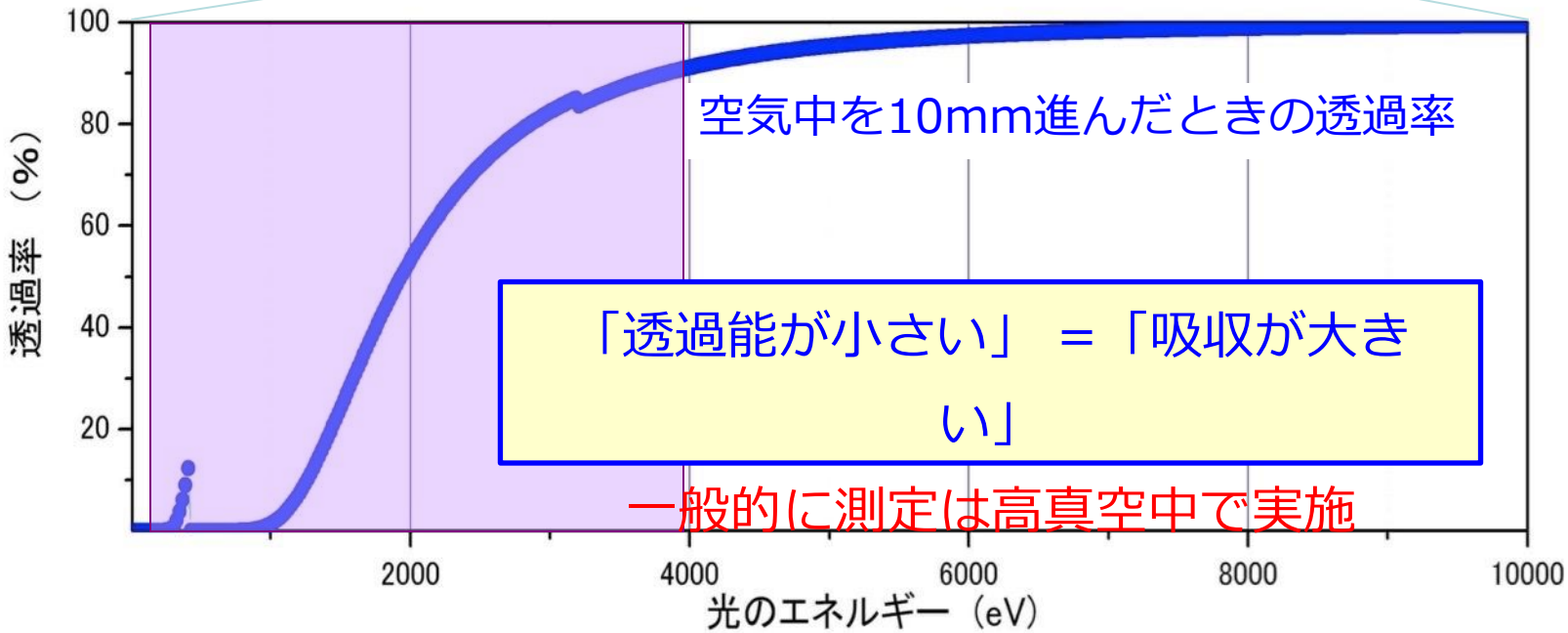
グローブボックス
@SPring-8/BL27SU

軟X線を用いた電池材料研究に必要な要素技術



軟X線利用の問題点　-低い透過率-





「透過能が小さい」 ＝「吸収が大きい」

一般的に測定は高真空中で実施

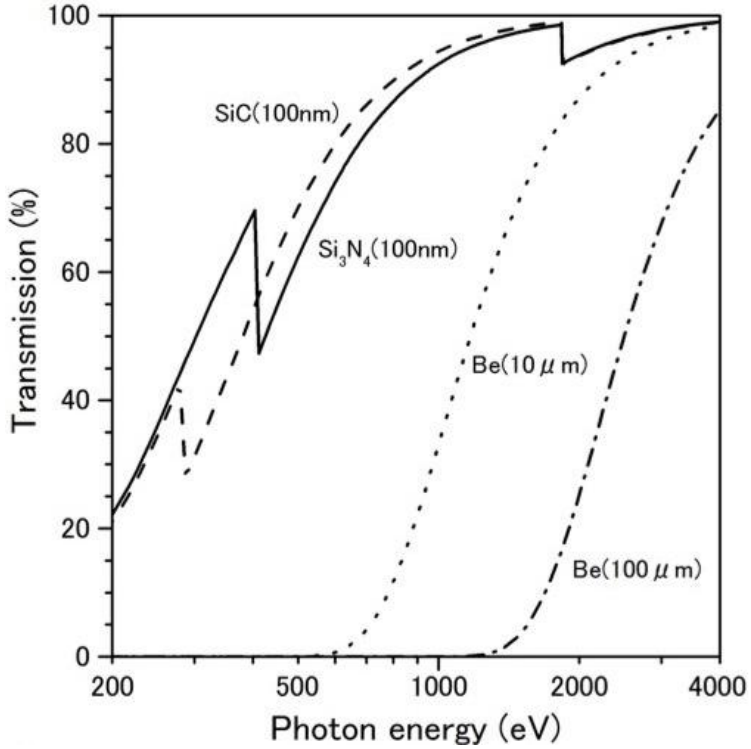
軟X線領域のその場観察　～二大流派～

	セル	ヘリウムパス
分析槽の環境	大気圧	大気圧 (１気圧ヘリウム)
試料環境	密封	雰囲気に暴露
分析法	蛍光収量XAS、発光分光 (最近は、電子分光も)	蛍光収量XAS、電子収量XAS ヘリウム転換電子収量XAS 発光分光
長所	・不安定試料の扱い容易 ・試料環境の精密制御 ・従来の分析環境を利用可能	・試料周りの空間が広い ・上流の真空への恐怖心が小さい (差動排気を使用する場合)
短所	・セルの作り込みが必要 ・真空窓の吸収による光の減衰 ・窓が割れると大事故	・雰囲気の吸収によるX線の減衰 ・専用の検出系（検出器）必要

軟X線分析で使用できる真空窓

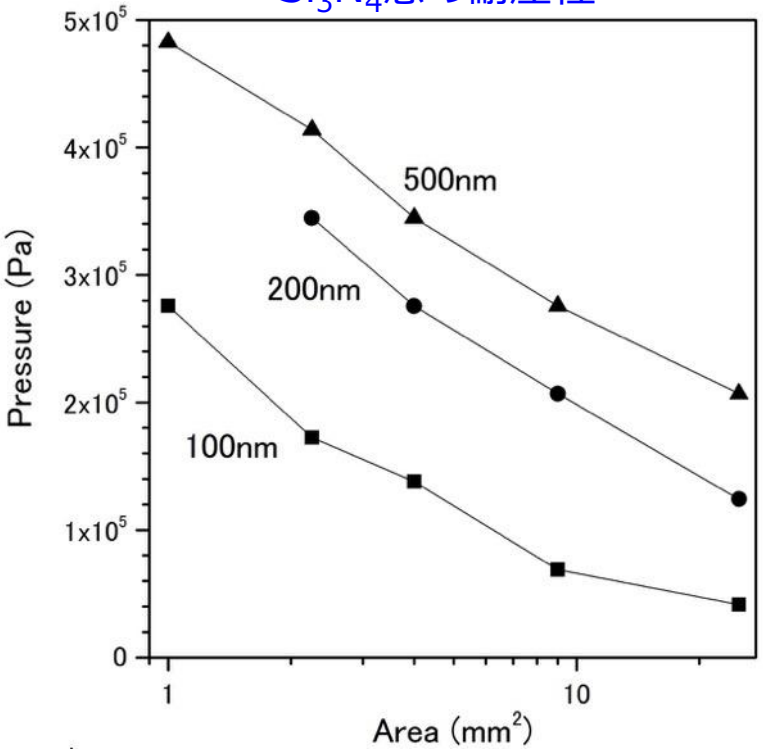
条件：高い軟X線透過率と耐圧性を両立する薄い窓

真空窓の透過率



http://henke.lbl.gov/optical_constants/

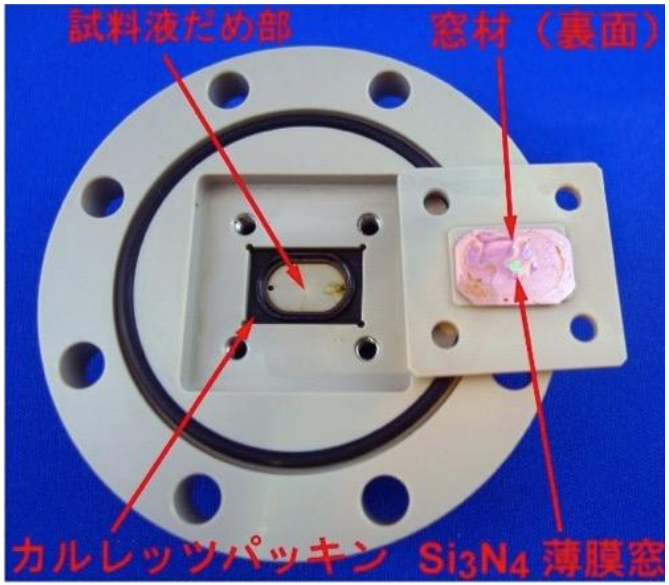
Si_3N_4窓の耐圧性



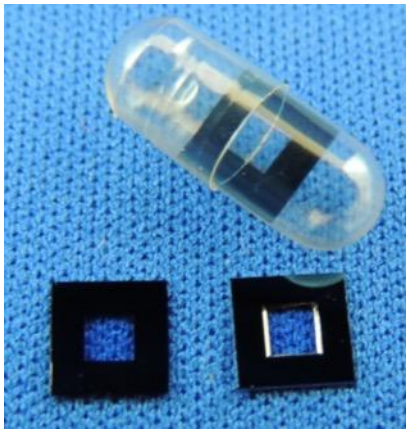
http://www.norcada.com

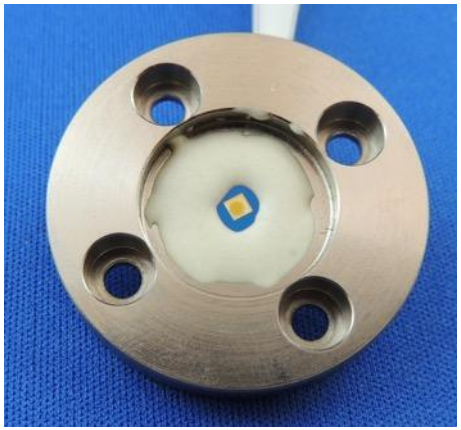
規格品であれば、数千円/枚で入手可

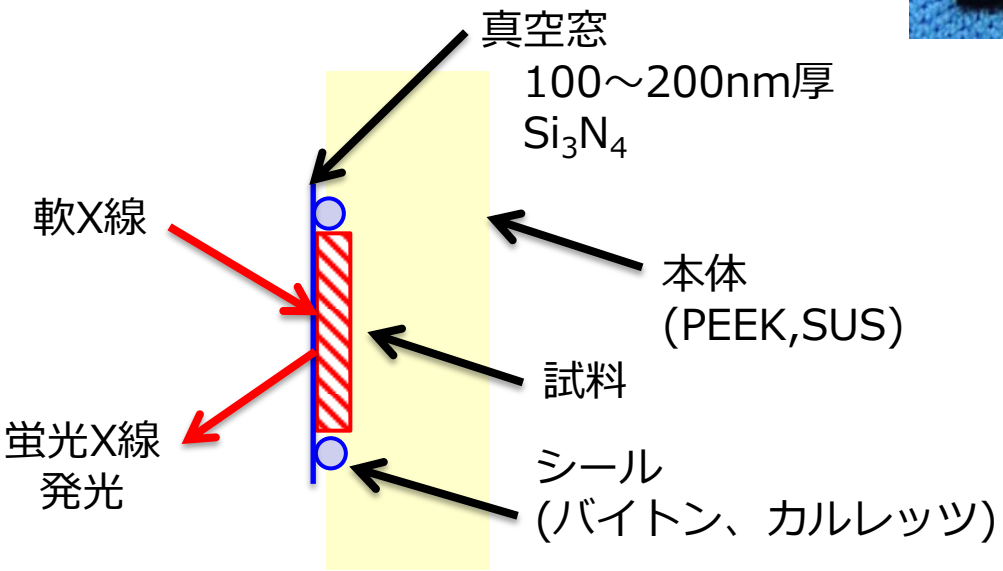
軟X線その場観察セル

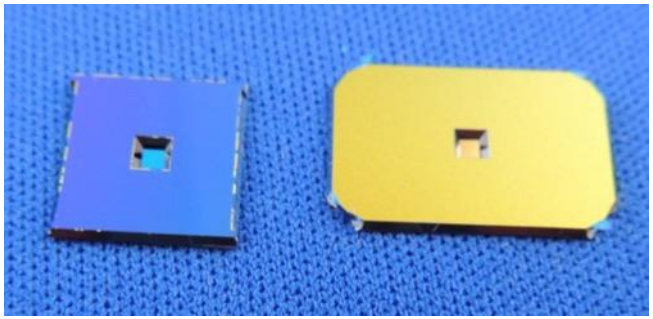


真空窓(Si_3N_4, SiC)

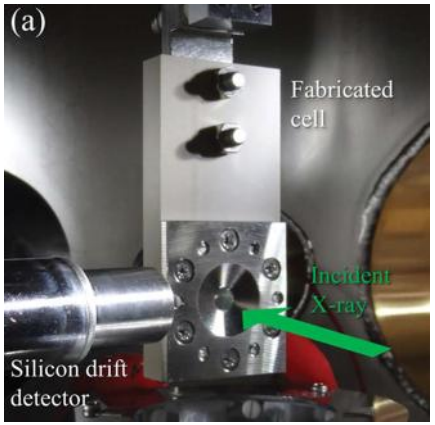


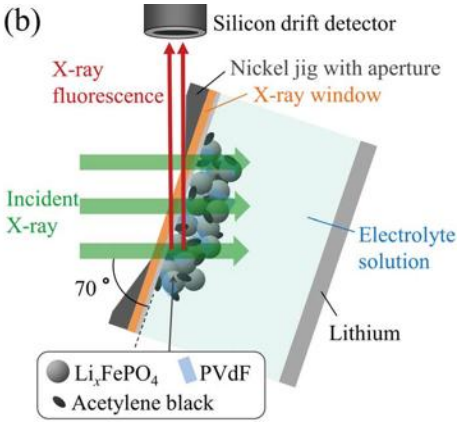






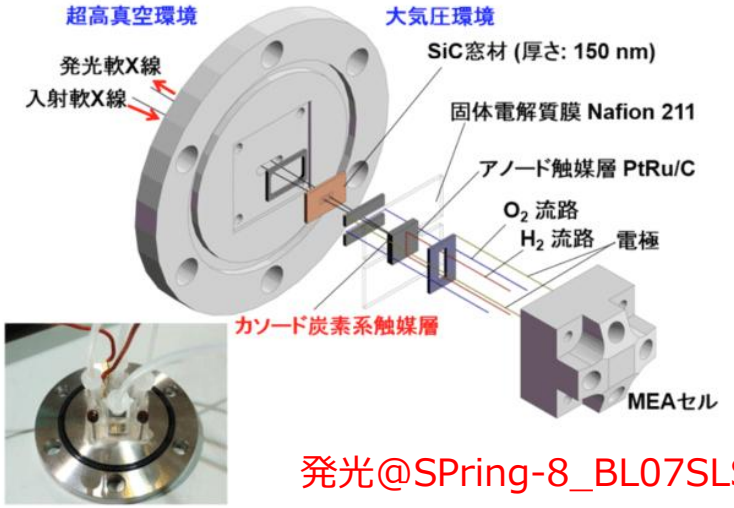
軟X線分析用電気化学セルのいろいろ





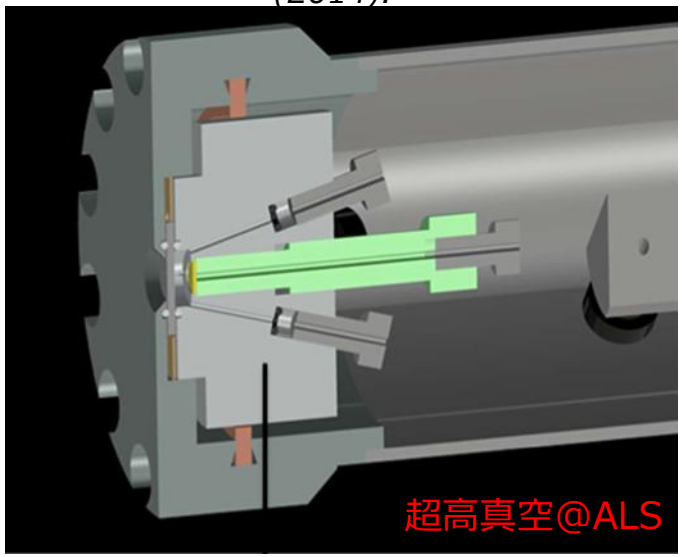
吸収@RITS-SRC_BL10

K. Nakanishi et al, Rev. Sci. Instrum., ***85****, 084103 (2014).*

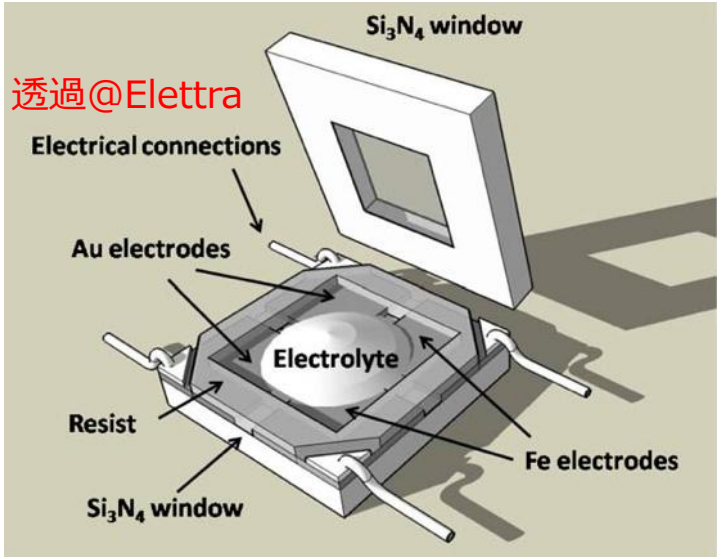


発光@SPring-8_BL07SLSU

H. Niwa et al, Electrochem. Com., ***35****, 57 (2013).*



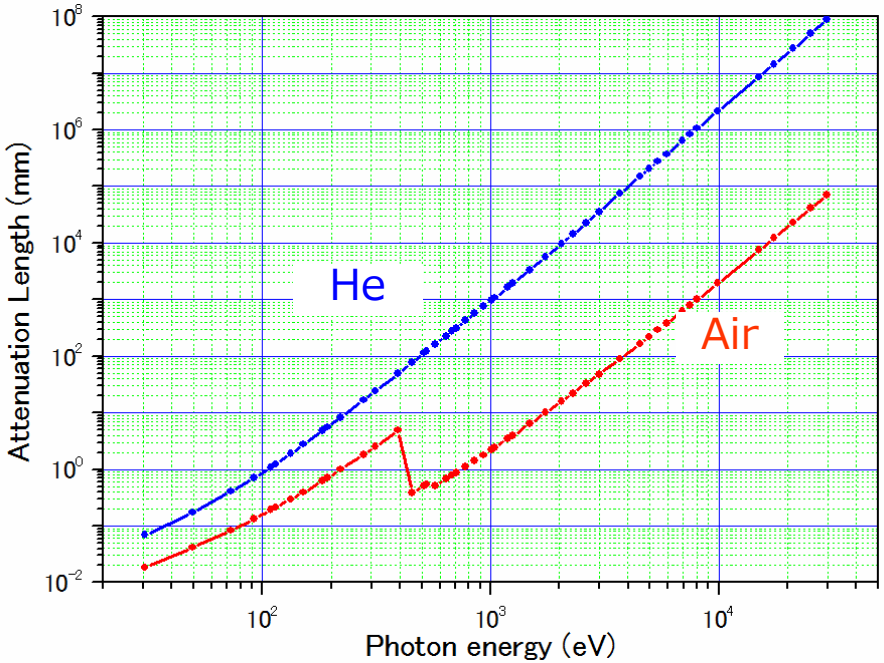
D. K. Bora et al, Rev. Sci. Instrum., ***85****, 043106 (2014).*



A. Gianoncelli et al, Micron ***42****, 342 (2011).*

ヘリウムパスと差動排気を用いたその場観察

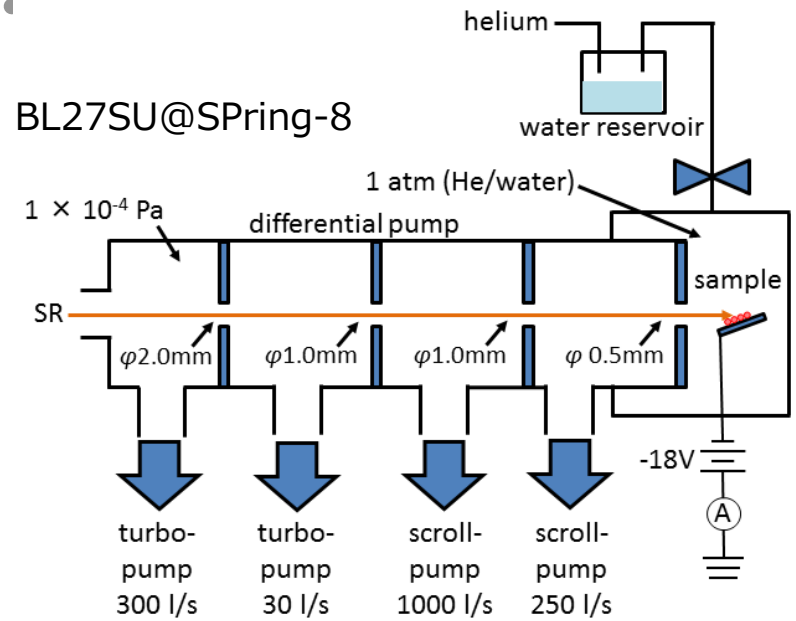
空気・ヘリウム中でX線が減衰する距離

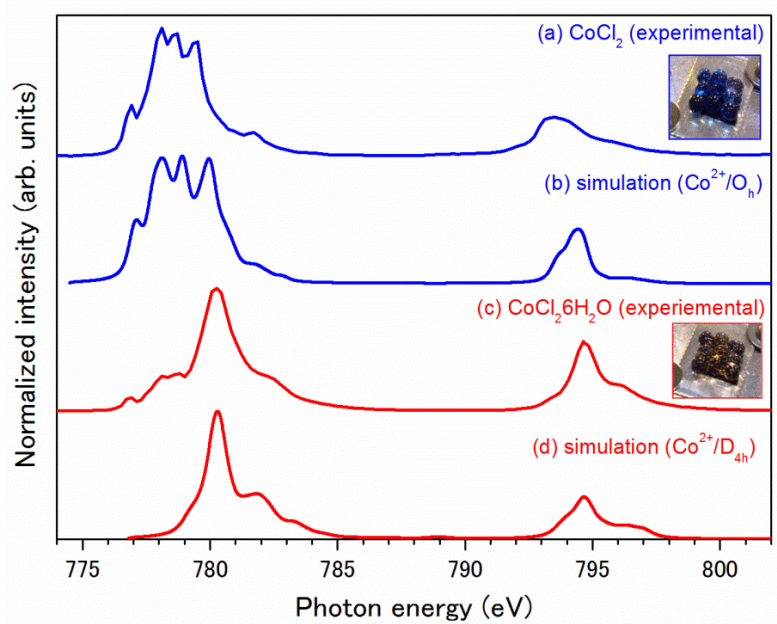


大気をヘリウムに置換

X線透過距離は10～1000倍に

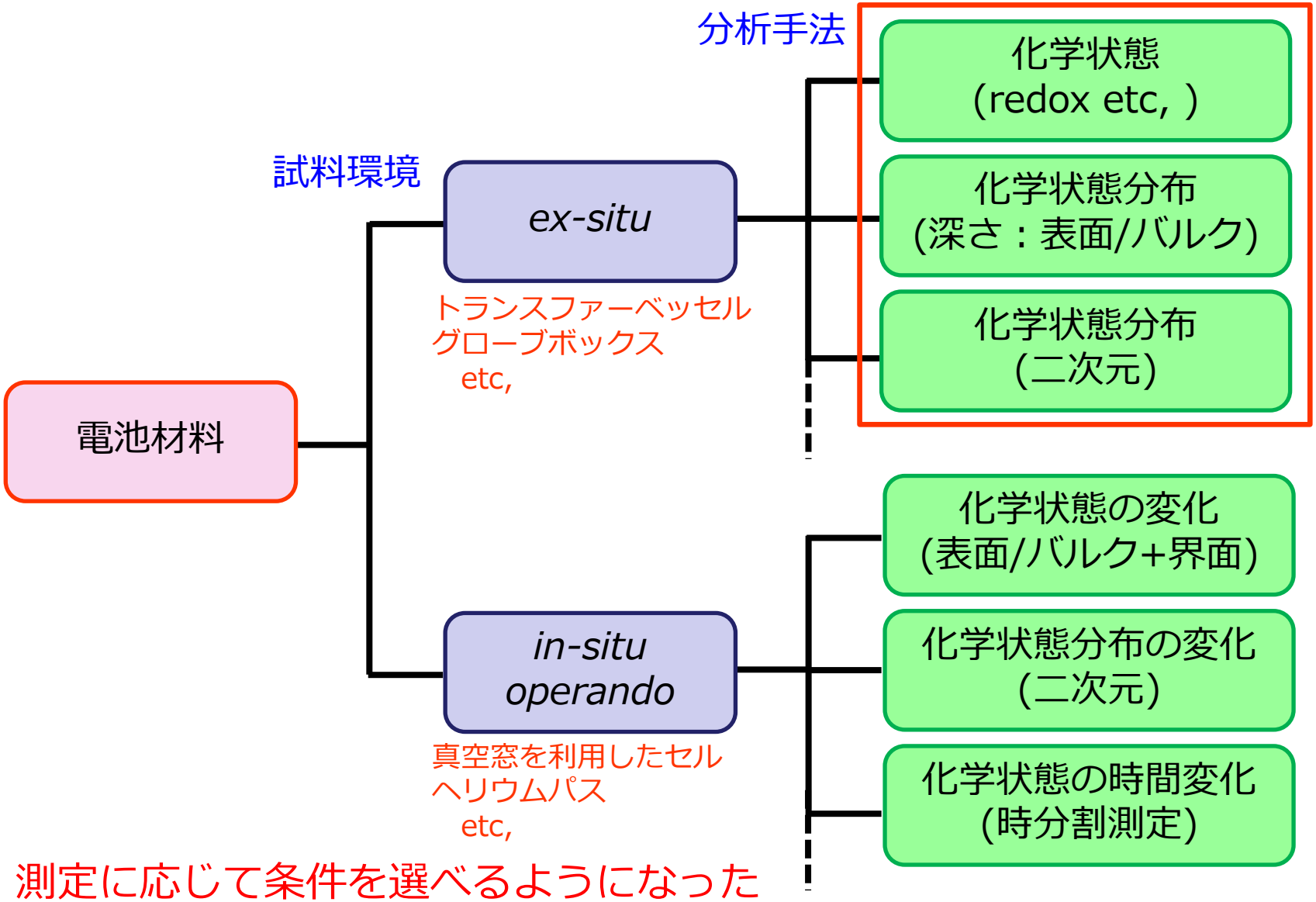
BL27SU@SPring-8





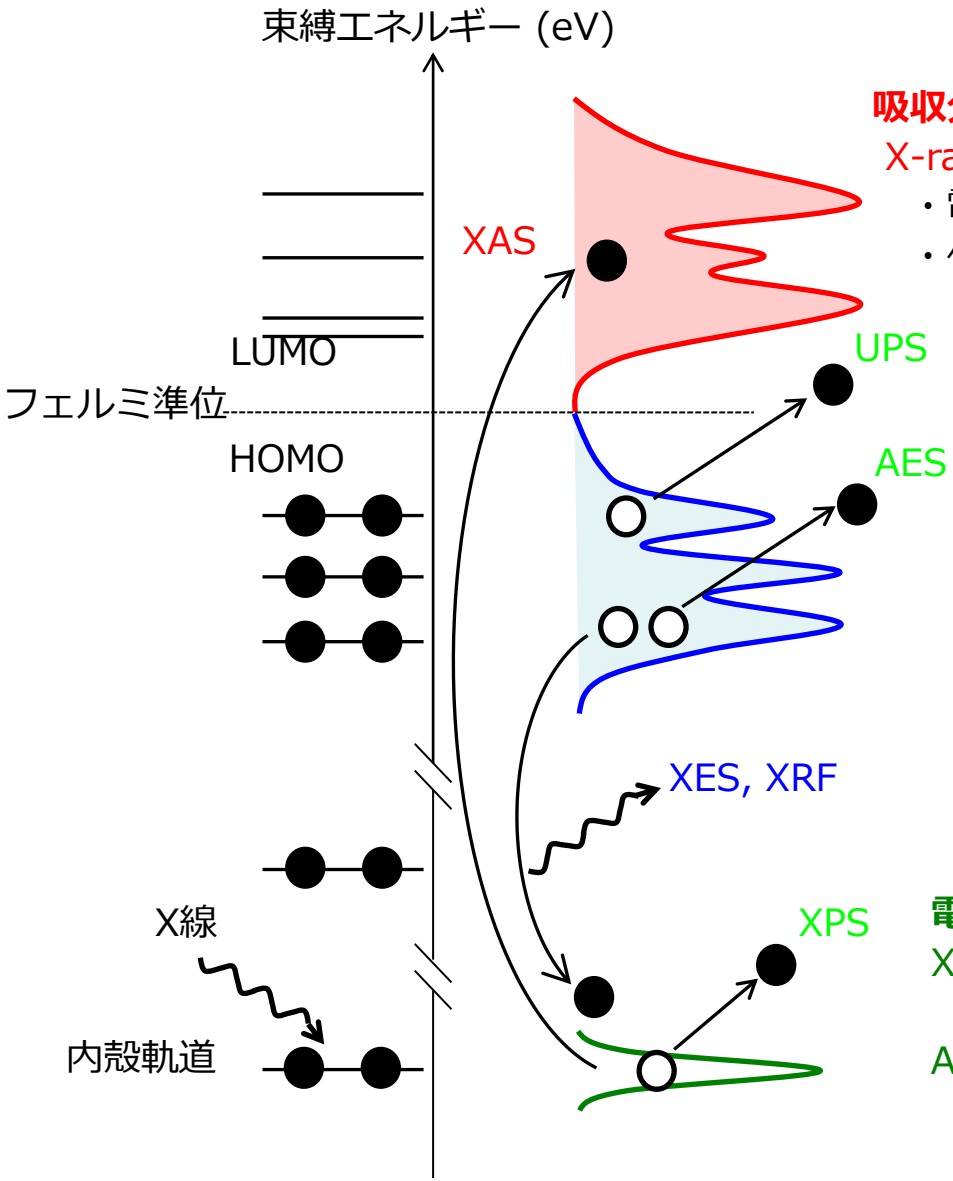
Y. Tamenori, J. Synchrotron Rad. 17, 243-249 (2010)

軟X線を用いた電池材料研究に必要な要素技術



測定に応じて条件を選べるようになった

軟X線分光 ～吸収・光電子・発光～



吸収分光

X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

・電子状態：非占有軌道の部分状態密度

・化学状態：価数・対称性

発光分光

X-ray fluorescence spectroscopy (XRF)

・元素分析

X-ray Emission Spectroscopy (XES)

・電子状態：非占有軌道の部分状態密度

Resonant Inelastic scattering (RIXS)

・電荷移動、dd遷移、フォノン、マグノン

電子分光

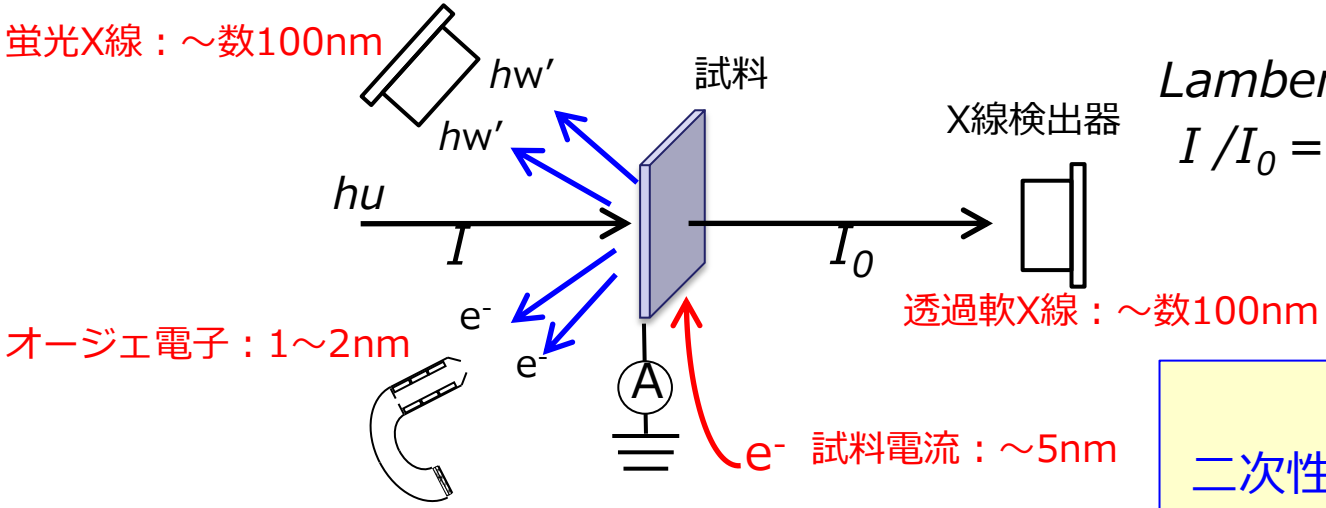
X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

・化学状態：ケミカルシフト

Auger electron spectroscopy (AES)

・元素分析

軟X線XAFSの測定法と分析深さ

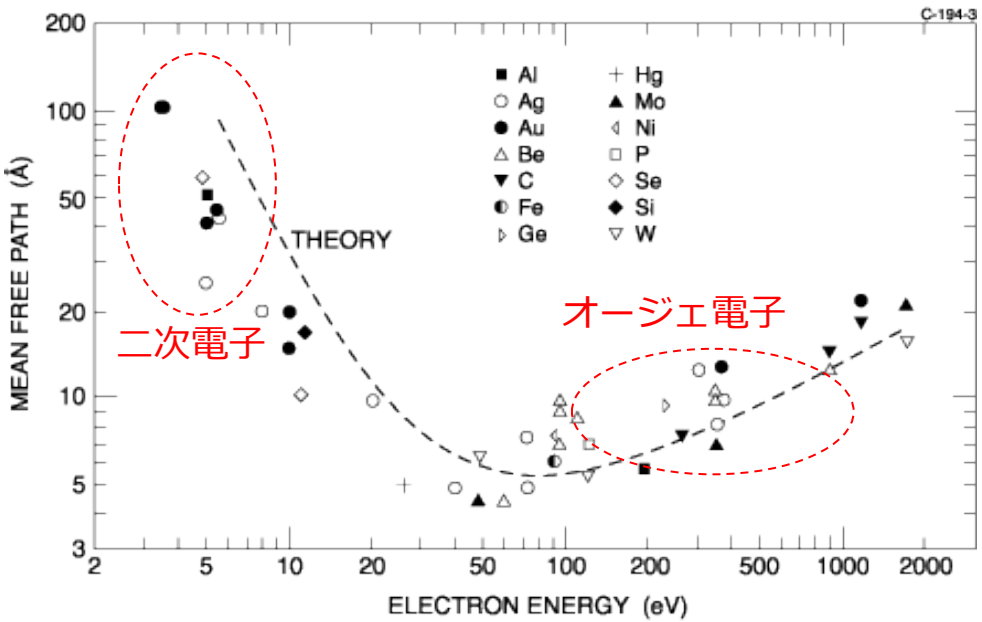


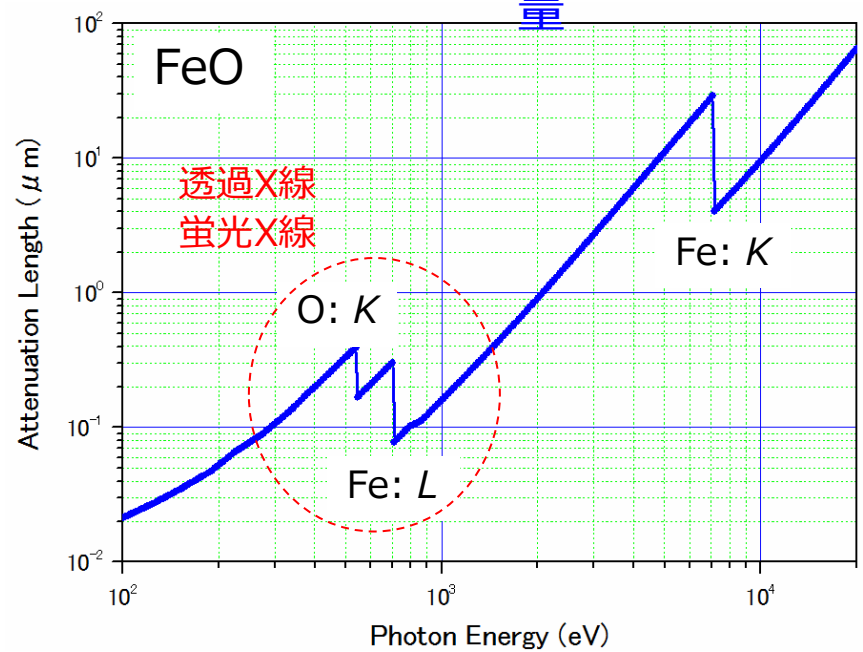
Lambert-Beer's law

$I / I_0 = \exp(-\sigma_t N L)$

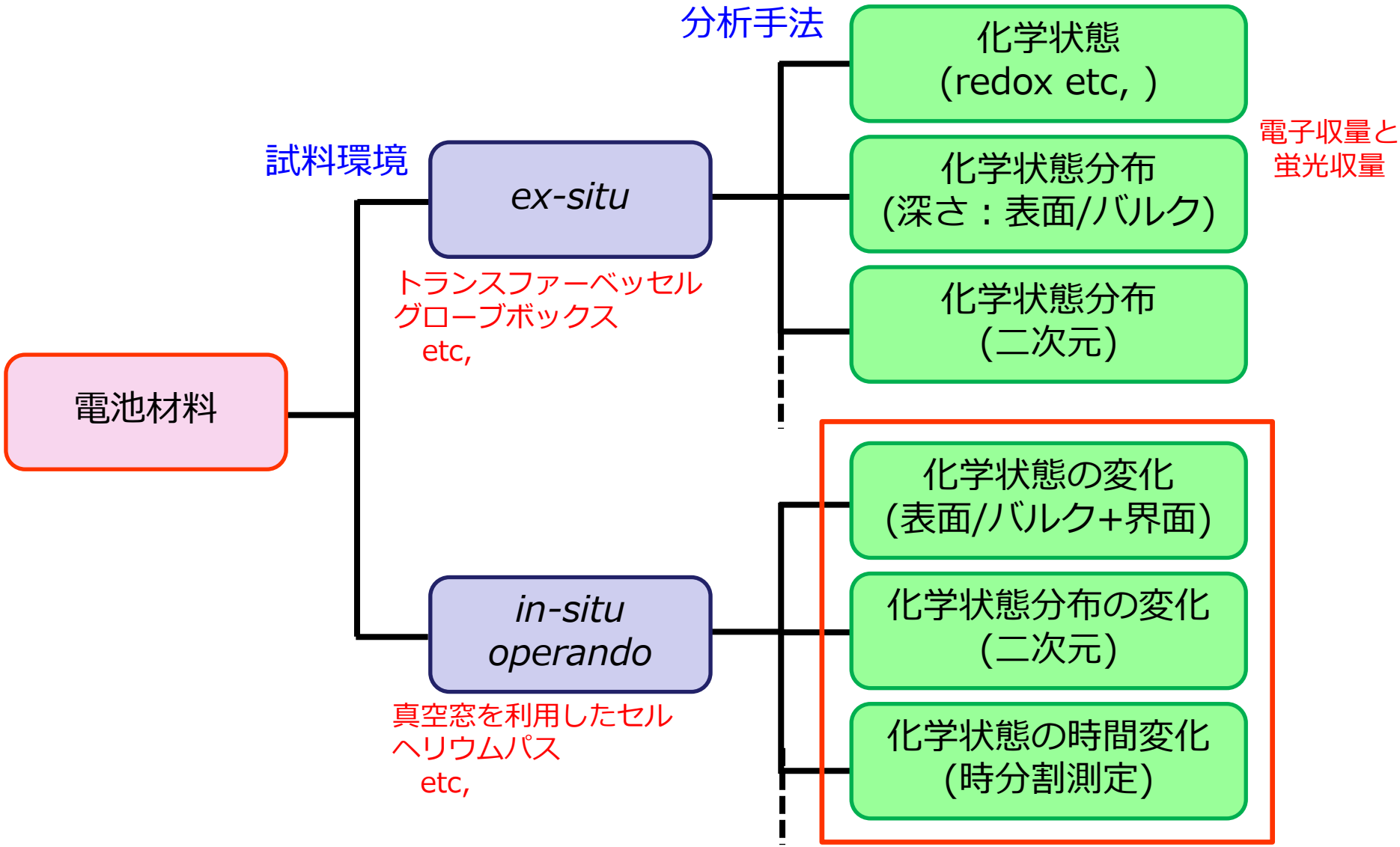
軟X線XAFS

二次性生物の収量 ∝ 吸収量



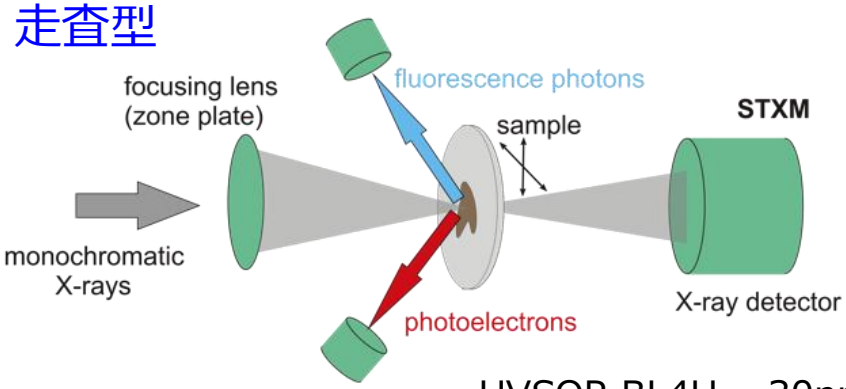


軟X線を用いた電池材料研究に必要な要素技術



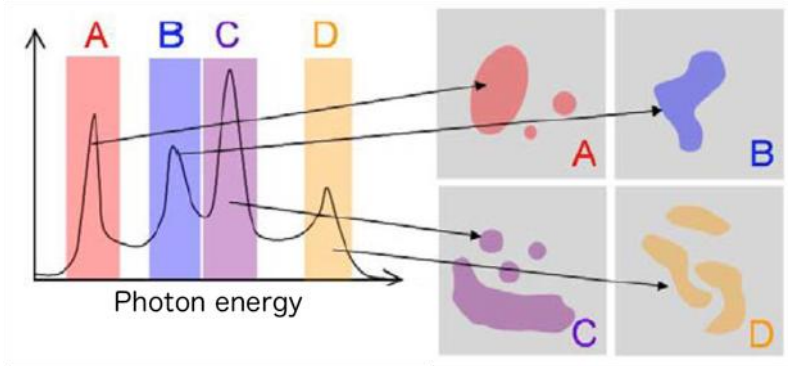
軟Ｘ線顕微分光分析　～化学状態マッピング～

走査型

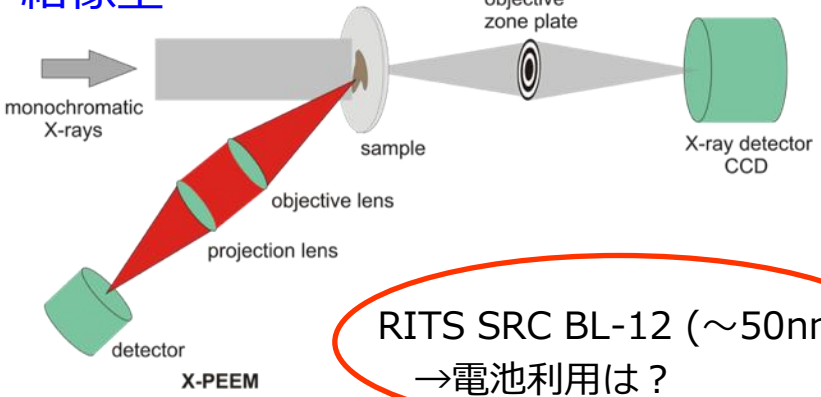


UVSOR BL4U ～30nm
PF BL13A ～40nm

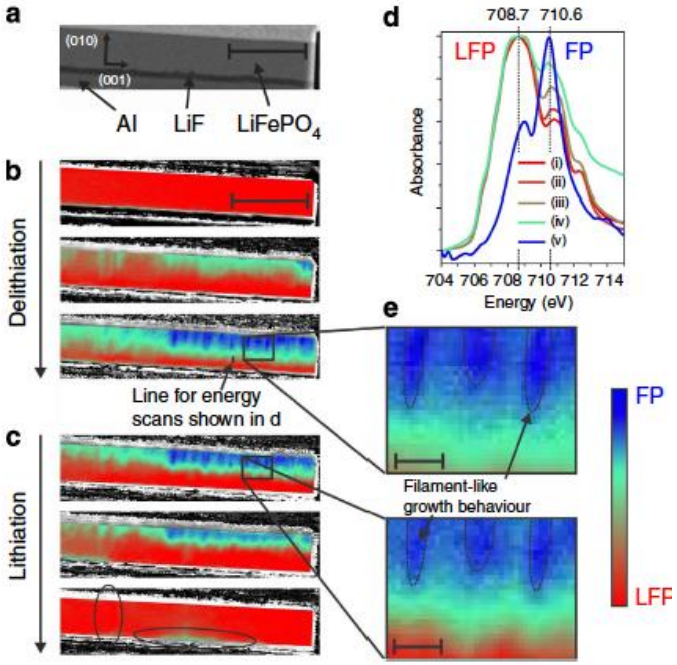
nm～μm領域の”化学状態分布



結像型



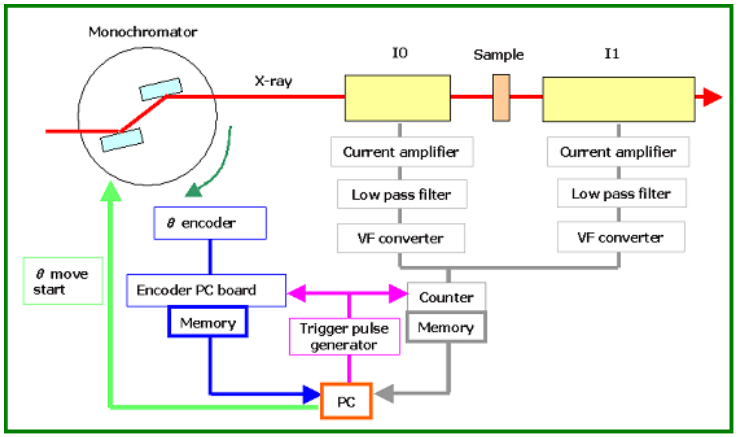
RITS SRC BL-12 (～50nm)
→電池利用は？



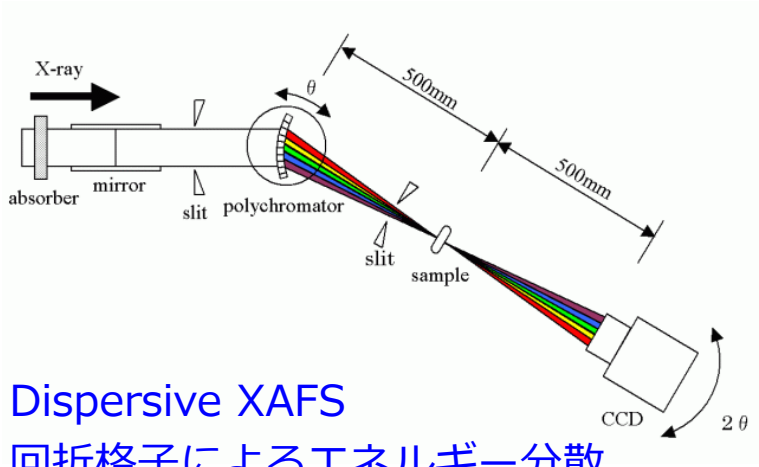
Ohmer, N. et al. Nat. Commun. 6 , 6045 (2015).

時間分解測定

・s～μs

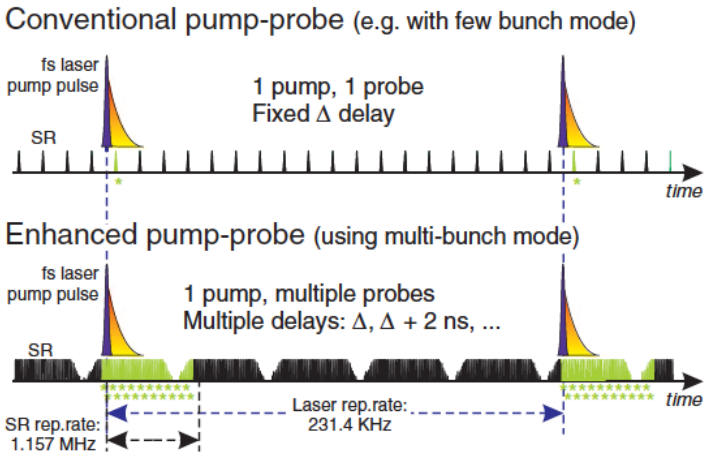


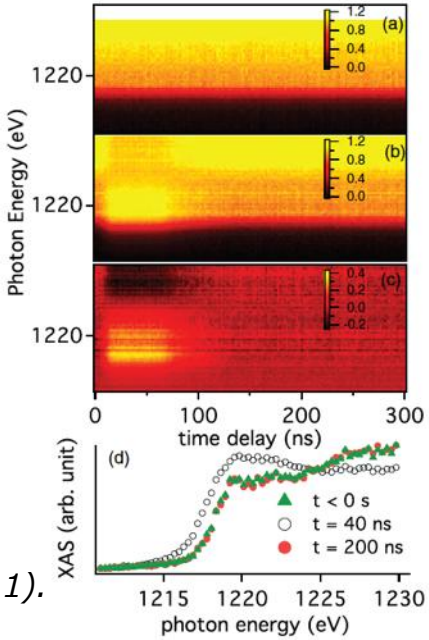
Quick XAFS
回折格子・分光結晶を連続回転



Dispersive XAFS
回折格子によるエネルギー分散

・ps～ns
ポンププローブ
1pump/1probe
1pump/multi probe





L. Stebel et al, Rev. Sci. Instrum., ***82*** *123109 (2011).*

最後に　～理論家と電池研究者の方へ～

理論家の方へ

① スペクトルの解釈を支援して欲しい。
特に、遷移金属のL端のスペクトルは解析しきれていない物が多い

② できれば、化学の言葉で対話して、実験家にも簡単につかえるものを。

電池研究者の方へ

① 「既存の技術でできること」では無く、
「本当に研究しなければならないこと」を議論しましょう。

② お金と人手はお互いに協力して(分担して)。