

先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業
立命館大学SRセンター「放射光軟X線を用いた機能性材料の評価」
利用成果報告書

無償トライアル利用

平成 26 年 3 月 31 日

所属 古河電気工業株式会社 横浜研究所 解析技術センター

職名 一般

氏名 西田 真輔

所在地 〒220-0073

Tel/Fax 045-311-1212/045-314-5190

E-mail address: nishida.shinsuke@furukawa.co.jp

課題番号	R1361
利用課題名	軟 X 線 XAFS による Li 化合物の化学状態分析
ビームライン	BL-2
利用期間	H26 年 2 月 28 日
背景と利用目的	<p>Li は産業用途として光学ガラス、ガラスの添加剤、リチウムイオン二次電池として様々な化合物形態のものが利用されており、Li を含む材料の化学状態を評価する技術を構築することは重要である。一般的に様々な材料の化学状態を評価する手法としては XPS がよく用いられている。しかし、Li 化合物の場合、電子状態の違いが僅かであるため、XPS で Li の化学状態を評価することは困難である。XPS 以外に Li 化合物の化学状態を評価できる手法としては、軟 X 線 XAFS が挙げられる。</p> <p>本研究では、Li を含む材料について、Li の化学状態評価を最終目的としている。そのために、Li 標準物質について軟 X 線 XAFS による Li-K 吸収端の測定を行い、測定の適切な前処理手法及び Li 標準物質のピーク帰属の検討を行った。</p>

実験・解析方法

測定試料は、粉末の Li 標準物質である Li_2CO_3 , Li_2SiO_3 , Li_2O とその混合物(混合体積比はおおよそ 1:1:1)である。これらのすべての測定試料は大気による変質を抑えるために、購入後直ちにアルゴン雰囲気下で保管し、試料前処理及び試料搬送も同雰囲気下で行った。試料前処理は、すべての測定試料をメノウの乳鉢・乳棒により粉碎した後、In 板もしくはカーボンテープに薄く塗布することで行った。測定は、Al フィルターを用いて Li-K 吸収端(測定範囲 50~72eV)を MCP 検出器による全蛍光収量(TFY)で行った。得られた XANES スペクトルについては、In 板もしくはカーボンテープのデータが含まれるため、それらの XANES スペクトルを差し引くことで補正を行った。

成果の概要

1. 粉末試料の前処理手法の検討

Li_2CO_3 について、In 板及びカーボンテープに薄く塗布した場合に得られる XANES スペクトル(補正前後)を図 1 に示す。ここには示さないが文献の Li_2CO_3 の XANES スペクトル[1]に対し、補正前の XANES スペクトルを比較すると、In 板を用いた場合、カーボンテープに比べて XANES スペクトルの大きな歪み及び S/N 比の低下が認められた。これらの原因としては、In 板によるバックグラウンド変化がカーボンテープに比べて大きいことが原因として考えられる。次に、補正後の XANES スペクトルを比較すると、スペクトルの形状は補正によりほぼ同じ形状になることがわかった。しかし、S/N 比については、補正後でも In 板を用いた方で S/N 比の低下が認められた。以上の結果から、粉末試料の Li-K 吸収端測定の前処理としては、測定試料をカーボンテープに薄く塗布する方法が適切であると判断した。

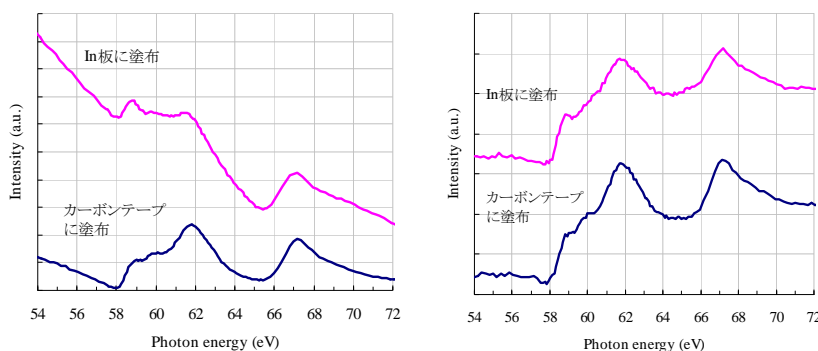


図 1. Li_2CO_3 を In 板及びカーボンテープに薄く塗布したときに得られる Li-K 吸収端の XANES スペクトル(左図：補正前、右図：補正後)

2. Li 標準物質(Li_2CO_3 , Li_2SiO_3 , Li_2O)のピーク帰属の検討

Li 標準物質(Li_2CO_3 , Li_2SiO_3 , Li_2O)とその混合物(混合体積比はおよそ 1:1:1)について、カーボンテープを用いた場合に得られる XANES スペクトル(補正後)を図 2 に示す。各 Li 標準物質については、 Li_2CO_3 は 61.8eV, 67.1eV (黒破線)に、 Li_2SiO_3 は 59.6eV(青破線)に、 Li_2O は 58.1eV, 62.8eV(緑破線)に主要なピークが認められた。Li 標準物質の混合物については、61.0eV 以上では、61.8eV, 67.1eV に Li_2CO_3 のピークが、62.8eV に Li_2O のピークが認められ、 Li_2CO_3 及び Li_2O のピーク帰属が可能であると考えられる。一方で、61.0eV 以下では、 Li_2CO_3 , Li_2SiO_3 , Li_2O それぞれのピークの立ち上がりが重複したスペクトルとなっており、ピーク帰属は困難であるが、Li 標準物質とのスペクトル形状の比較により、含有の有無を推定することは可能と考えられる。以上のことから、今回の Li 標準物質の混合物中では、 Li_2CO_3 及び Li_2O については、ピーク帰属が可能であり、 Li_2SiO_3 については、含有の推定にとどまると判断した。

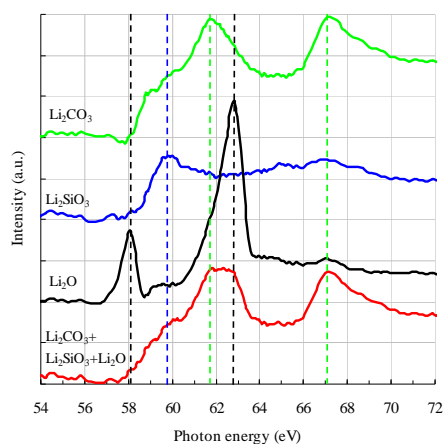


図 2. Li 標準物質(Li_2CO_3 , Li_2SiO_3 , Li_2O)と混合物の Li-K 吸収端の XANES スペクトル(補正後)

参考文献

1. Qiao R, Chuang Y-D, Yan S, Yang W (2012) Soft X-Ray Irradiation Effects of Li_2O_2 , Li_2CO_3 and Li_2O Revealed by Absorption Spectroscopy.

PLoS ONE 7(11): e49182. doi:10.1371/journal.pone.0049182

社会、経済への波及効果の見通し

今回のトライアル利用により、Li を含む材料における前処理及び化学状態評価の基礎的な知見が得られたと考えている。今後は、 Li_2CO_3 、 Li_2SiO_3 、 Li_2O 以外の Li 標準物質についても同様の測定を行い、更なる知見の取得を得ることで、Li を含む材料の化学状態評価法の構築を目指す。この評価手法の構築により製品開発の期間短縮に繋げることが期待できる。