

S23027

第2族（軽アルカリ土類）元素のK吸収端X線吸収スペクトルの精密解析

Analysis of K-edge X-ray absorption spectra
of early alkaline earth metal compounds池田 篤史^{a*}, 家路 豊成^b, 入澤 明典^bAtsushi Ikeda-Ohno^a, Toyonari Yaji^b, Akinori Irizawa^b^a 日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター, ^b 立命館大学 SR センター^aAdvanced Science Research Center, Japan Atomic Energy Agency, ^b SR Center, Ritsumeikan University

*E-mail: ikeda.atsushi16@jaea.go.jp

現行蓄電池の主流であるリチウムイオン蓄電池の補強・代替物として有力な候補の一つとして、マグネシウム (Mg) やカルシウム (Ca) といった第2族の軽アルカリ土類元素を利用した蓄電池システムが検討されている。当該蓄電池システムの開発には、システム内の電荷輸送体 (Mg/Ca イオン) の化学状態を理解することが必要不可欠である。本課題では、蓄電池システム内の Mg/Ca の化学状態分析法としての X 線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) の適用可能性を検討するため、Mg/Ca 固体化合物の K 吸収端 X 線吸収スペクトル (XANES 及び EXAFS) を取得した。測定データを解析した結果、XANES・EXAFS 両スペクトルと理論解析を組み合わせることで、Mg/Ca-K 吸収端 X 線吸収分光は Mg/Ca 化学状態を包括的に分析出来る手法であることがわかった。

As an alternative to the currently dominating lithium-ion rechargeable battery, batteries based on the early Group 2 elements (alkaline earth metals, e.g. Mg or Ca) are considered to be the potential candidates. The development of such batteries requires fundamental understanding of the physical/chemical states of charge carriers (i.e. Mg/Ca ions) in the battery system. This study aims at evaluating the potential of X-ray absorption spectroscopy (XAS) for a comprehensive analytical tool to investigate the physical/chemical states of Mg/Ca ions in the battery systems by measuring and analyzing the K-edge X-ray absorption spectra of series of solid Mg/Ca compounds.

Keywords: early alkaline earth metals, K-edge XAS, XANES, EXAFS, theoretical calculation

背景と研究目的

二酸化炭素をはじめとした Green House Gases (GHG) の削減には、既存エネルギー源の利用法・バランスの検討に加えて、様々な再生可能エネルギーの開発・導入が必要不可欠である。再生可能エネルギーの主流は太陽光や風力等の自然エネルギーであるが、これらのエネルギーは季節・気候の影響を受けて変動する不安定なエネルギーであり、エネルギー貯蓄源と組み合わせではじめて安定なエネルギー源になる。現在のエネルギー貯蓄源はリチウム蓄電池が支配的であり、当該蓄電池の高性能化に資する研究開発が加速する一方で、資源をリチウム一つに依存する不安定な状態でもある。蓄電池分野における“リチウム依存”を緩和し、資源を分散させて安定なエネルギー貯蓄源を構築することは、再生可能エネルギーの今後のさらなる発展・安定化には必要不可欠である。このような観点から、マグネシウム (Mg) やカルシウム (Ca) を利用した蓄電池は、リチウム蓄電池を支える重要な役割を担う可能性を有している。

MgやCaを用いた蓄電池の実現には、蓄電池システムを構成する正極・負極・電解液の各要素が抱える様々な技術的課題を乗り越える必要がある。そのためには、当該システム中における電荷輸送体 (Mg²⁺・Ca²⁺) の化学状態把握が必要不可欠である。放射光X線を利用したX線吸収分光 (X-ray absorption spectroscopy: XAS) は、目的元素の電子状態や構造情報を、試料形態を問わずに獲得できる分析手法であり、固相と液相が混在している蓄電池システム中のイオンの化学状態を調べる分析手法として、非常に強力且つ稀有な手法と言える。本研究は、Mg/Ca-XASの蓄電池システム研究開発

への適用可能性の検討を目的としている。具体的には、“Mg/Ca蓄電池システム内で存在し得る/形成され得る”化学種の参照となり得る標準化合物のK吸収端XASデータ（XANES及びEXAFS）を取得し、測定スペクトルを理論計算を用いて詳細に解析することにより、Mg/Ca化学種・化合物同定分析への適用可能性を検討する。

実験

以下のMg及びCa標準化合物（富士フィルム和光純薬社より購入）の粉末試料について、Mg-及びCa K吸収端（Mg K-edge: 1.305 keV、Ca K-edge: 4.038 keV）のXAS測定（XANES及びEXAFS）を実施した。

Mg：金属Mg、MgO、Mg(OH)₂、MgCO₃、MgF₂

Ca：CaO、Ca(OH)₂、CaCO₃、CaF₂

XAS測定は、立命館大学SRセンターのBLにて実施した。Mg K-edge XASはBL-10（分光結晶：KTP(011)）にて、Ca K-edge XASはBL-13（分光結晶：Si(220)）にて、室温環境下でスペクトルを取得した。測定は試料電流による全電子収量(TEY)にて行われた。測定中の試料チャージアップを緩和するため、試料粉末はカーボンテープに塗布した状態で測定を実施した。取得されたXASスペクトルは、XASデータ処理・解析用プログラムWinXAS[1]にて処理・解析を実施した。EXAFS理論フィッティングに必要な理論パラメーターは、計算コードFEFF（Ver. 8.20）[2]を用いて算出した。

結果及び考察

取得されたMg及びCa K-edgeのXANESスペクトルをFig. 1に示す。Mg、CaのどちらのXANESスペクトルについても、化合物に非常に特徴的なスペクトル形状を示していることがわかる。Mgのスペクトル（Fig. 1-(a)）については、吸収端の位置（エネルギー値）が酸化状態（Mg⁰及びMg²⁺）を顕著に反映していることも確認出来る。

酸化カルシウム（CaO）について、取得されたEXAFSスペクトルに理論フィッティングを実施した結果をFig. 2に示す。第一近接の酸素原子（O₁）、第二近接のカルシウム原子、及び第三近接の酸素原子（O₂）の構造情報まで見えていることがわかる。理論フィッティングにより得られた原子間距離（R：Ca-O₁ = 2.40 Å、Ca-Ca = 3.42 Å、Ca-O₂ = 4.22 Å）は、CaO結晶中の原子間距離（Ca-O₁ = 2.40 Å、Ca-Ca = 3.39 Å、Ca-O₂ = 4.16 Å）[3]とよく対応している。このことから、解析したスペクトルのEXAFS振動は適切に抽出されており、実施した理論フィッティングも有意であると言える。

以上の結果から、Mg/Ca K-edge XASは化学種・化合物同定に非常に強力な包括的分析ツールであることがわかった。今後は、取得したXANES・EXAFSスペクトル全てについて理論計算との比較を実施し、EXAFSについてはさらに理論フィッティングを実施する。このような理論計算との比較・理論フィッティングの結果を踏まえ、Mg/Ca K-edge XASに関する理論的解釈を体系的に進め、未知化学種・化合物の分析同定に供するための基盤構築を目指す。

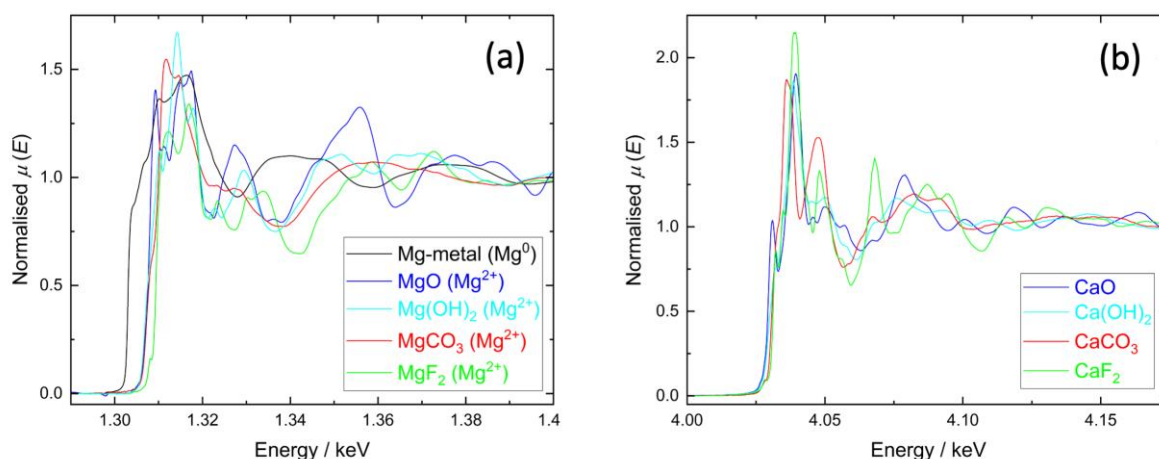


Fig. 1. Mg K-edge XANES spectra of Mg compounds (a) and Ca K-edge XANES spectra of Ca compounds (b).

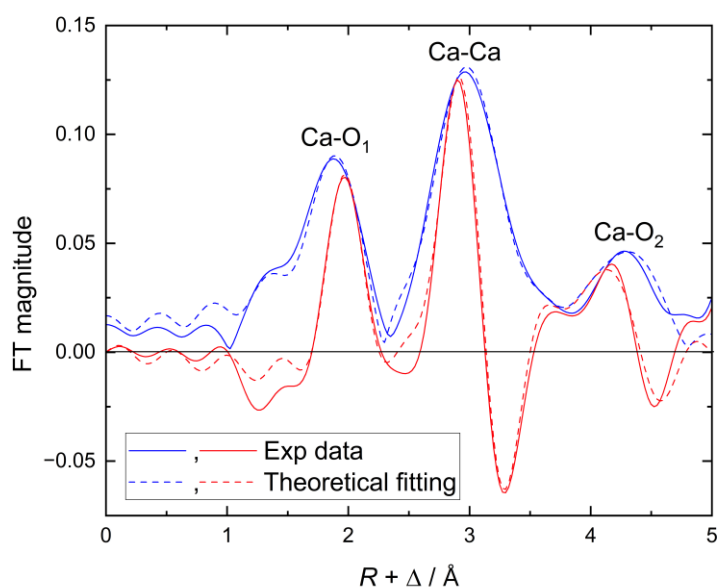


Fig. 2. Fourier transform (radial structure function) of Ca K-edge EXAFS spectrum of calcium oxide (CaO). Blue lines; absolute part, red lines; imaginary part. Phase shifts (Δ) are not corrected. FT range; $k = 3.2 - 10.0 \text{ \AA}^{-1}$.

参考文献

- [1] T. Ressler, J. Synchrotron Rad. **5** (1998) 118.
- [2] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson, Phys. Rev. B **58** (1998) 7565.
- [3] W. Primak, H. Kaufman, R. Ward, J. Am. Chem. Soc. **70** (1948) 2043.

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・本研究は、JST 事業「革新的 GX 技術創出事業：GteX」の課題「資源制約フリーを目指したマグネシウム蓄電池の研究開発」(グラント番号: JPMJGX23S1)の一部として実施されたものである。本研究の成果は当該 GteX 事業に関連する成果報告会等で発表予定の他、材料・分析化学分野の学術雑誌に投稿・発表予定である。