

## BL-9A を利用した S, P K-edge の XAFS 測定

赤井俊雄

シーエーシーズ株式会社 横浜分析センター

### S, P K-edge XAFS measurements with BL-9A

Toshio AKAI

Yokohama Laboratory, Center for Analytical Chemistry and Science (CACs) Inc.

#### 1. はじめに

BL-9A は、高エネルギー加速器研究機構の野村先生によって建設された XAFS 測定用ビームラインである [1,2]。このビームラインは、従来の BL-7C と同等以上の高強度、BL-12C 以上の高分解能と使い勝手を兼ね備えており、その特徴や使用にあたっての問題点、注意点に関しては、既に北海道大学の朝倉先生により紹介されている [3]。一方、BL-9A のもう一つの特徴として、高調波除去ミラーと He パスを用いる事によって 2keV 付近までの低エネルギー領域の XAFS 測定が大気圧下で可能となっている点がある。これは、これまで高真空下でなければ測定できなかったリンや硫黄のような軽元素の XAFS が常圧 He 雰囲気下で測定でき、従来のビームラインでは汚染等の問題も含めて測定困難であった蒸気圧の高い、気化しやすい試料でもある程度測定できる事を意味している。この特徴は、高真空という観点で見ればあまりきれいでない材料を取り扱う事の多い実用材料研究者には非常に魅力的であり、BL-9A は、これまでは軽元素 XAFS 測定をあきらめていたような試料系への XAFS の適用を見直させてくれるようなビームラインである。

BL-9A における低エネルギー領域の蛍光 XAFS 測定例に関しては、既に名古屋大学田渕先生が半導体材料への適用例で紹介されているが、検出器としては SSD を用いており、また He パスを用いた軟 X 線領域測定用のセットアップで測定された結果ではなかった [4]。

そこで本稿では、軟 X 線領域測定用にセットアップされた BL-9A で、野村先生によって開発された蛍光法と転換電子収量法を同時に測定できるライトル検出器を用いて、これまで我々が行なってきた S, P K-edge XAFS (XANES) の測定を通じて経験したことを紹介すると共に、研究の一部も紹介し、その有用性についても触れたいと思う。

#### 2. 軟 X 線領域測定用セットアップ及びライトル検出器

Fig. 1 に、BL-9A における軟 X 線領域測定用にセットアップを示す。ここでは蛍光法と転換電子収量法を同時に測定できる用に設計されたライトル検出器を用いている。また、スリット部から入射光強度をモニターする  $I_0$  測定用イオンチェンバー、ライトル検出器の試料格納部までのすべての部分が He ガスフローで He 雰囲気に保たれ、X 線の吸収を最小限に抑えている。

軟 X 線領域測定用ライトル検出器は、基本的構造は通常

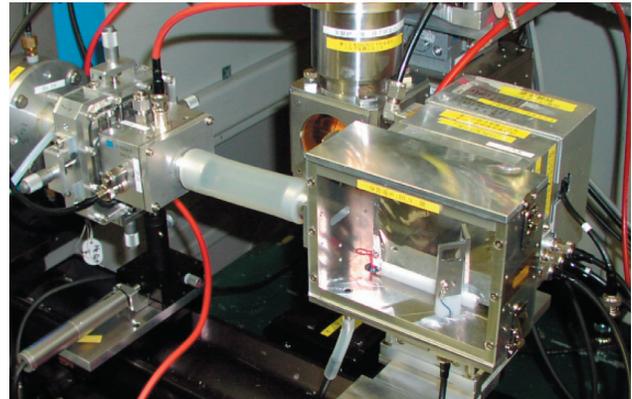


Figure 1 XAFS measurement system for soft X-ray region at BL-9A.

のライトル検出器と同じであるが、試料格納部の開閉部分にはシールが取り付けられて密閉状態になるように工夫され、また試料交換時に空気の混入を最小限に防ぐため、試料セット用の開口部は下側で直径 20mm と小さくなっている。

蛍光法の場合は通常のライトル検出器と同じく Ar ガスを用いたイオンチェンバーで蛍光 X 線を検出する。一方、転換電子収量法の場合は、ソーラーリット前に取り付けられたマイラー箔に Al を蒸着した電極に 700 ~ 800V 程度の高電圧を印加し、試料から放出される電子が He ガスを電離してねずみ算的に発生する電子をその電極で捕集している。この捕集電子による電流を直接測定することも可能であるが、本システムではこれら一連の現象により試料の方に流れる微弱な電流を検出している。この電流を検出することによっても、直接捕集した電子による電流検出の場合と同じ XAFS のシグナルを得る事が出来る。特徴的なのは、Al 蒸着マイラー電極が 12.5 $\mu$ m と極めて薄いため、この電極を透過する蛍光 X 線強度の減衰が比較的抑えられ、蛍光法と転換電子収量法が同時に測定できることである。この特徴により同一試料で、表面 1 $\mu$ m 付近の比較的大域的な情報と表面 10nm 付近の比較的表面敏感な情報を同時に得ることが出来る。転換電子収量法の測定原理、検出深さ等については、他の文献を参照されたい [5,6]。

#### 3. S K-edge XAFS (XANES)

##### 3-1. 転換電子収量法と蛍光法

標準試料として測定した Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 粉末の S K-edge XANES

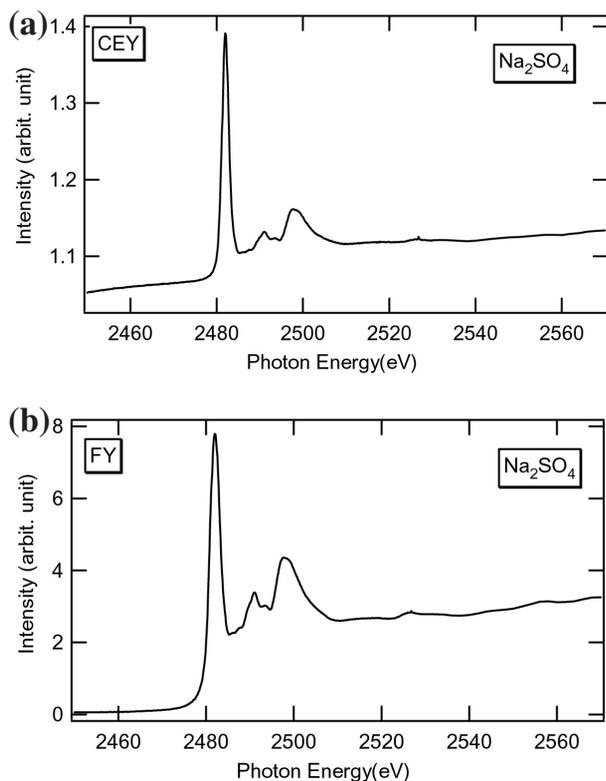


Figure 2 S K-edge XANES spectra of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (a) measured with Conversion Electron Yield and (b) measured with Fluorescence Yield.

スペクトルを Fig. 2 に示す。(a) が転換電子収量法、(b) が蛍光法によって得られたスペクトルである。どちらも 1 点 1 秒の積算で測定時間は約 15 分である。S 濃度の高い標準試料ではあるがこの程度の積算で充分 S/N の良いスペクトルが得られている。この 2 つのスペクトルを比較すると、吸収端の高さに対するピーク強度が明らかに異なっている。すなわち (a) の転換電子収量法の方が (b) の蛍光法に比べあきらかに吸収端高さに対するピーク強度が高くなっている。これは、表面とバルクの違いでなく (b) の蛍光法の場合は自己吸収の影響が現れてピーク強度が真の値より小さくなっているためであると考えている。(a) の転換電子収量法の場合も自己吸収効果が全くないわけではないが、ほとんど無視できるほど小さく、(a) の方がより真の吸収スペクトルに近い形をしていると考えられる。尚、(a) のスペクトルは、全電子収量法で測定された、既に文献で報告されているスペクトルによく一致している [7]。

Fig. 2 の  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  粉末のスペクトルの場合は、試料の中身、状態が良くわかっているため、上記のように転換電子収量法と蛍光法のスペクトルの違いを自己吸収効果の違いと解釈できたが、実試料の場合は判断が必ずしも容易ではない。従って、中身の良くわからない実試料では、試料中の S の濃度や、表面付近での深さ方向濃度分布を別の方法で調べておき、それらの情報を総合して表面とバルクの違いなのか、自己吸収効果の違いなのかを判断すべきである。

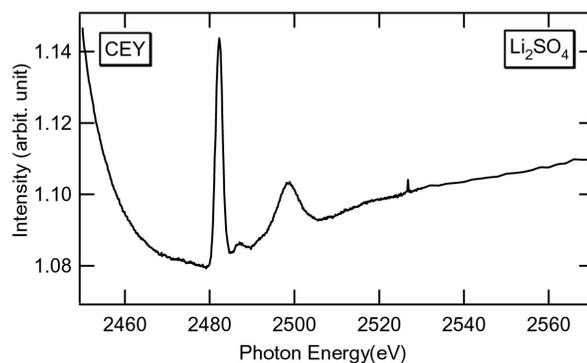


Figure 3 S K-edge XANES spectra of  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  measured with Conversion Electron Yield.

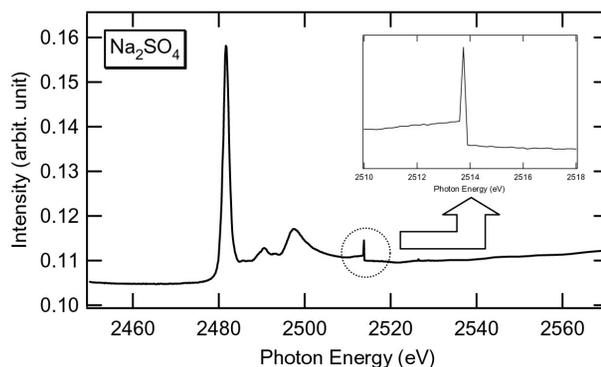


Figure 4 S K-edge XANES spectra of  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  measured with Conversion Electron Yield.

### 3-2. 転換電子方測定の際の注意点

転換電子収量法の場合は、He 置換のよし悪しがスペクトルのバックグラウンドに影響を与える。Fig. 3 に示したのは、転換電子収量法で測定した  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  粉末の S K-edge XANES スペクトルの一例である。この時には、試料交換後すぐに測定を開始し、十分に He 置換のための時間を取らなかったために、バックグラウンドが測定雰囲気中の He 濃度変化の影響を受けて大きく変化してしまっている。このような曲線状のバックグラウンドは、解析の際に差し引くのも容易でなく、なるべく変化の影響を小さくすることが望ましい。尚、十分に He 置換を行なった状況では、Fig. 2(a) のように平らで直線的なバックグラウンドになり、バックグラウンド差し引きも容易である。

また、転換電子収量法で測定した場合、Fig. 4 に示すようにスペクトルに“とび”が生じ、段差のついたスペクトルになってしまう場合がある。この時同時に測定した蛍光法によるスペクトルには段差が無く、転換電子収量法だけで生じた現象であった。しかも Fig. 4 は段差が比較的小さくまだ良い方であるが、ひどい場合は吸収端の高さより大きくなったり、一つのスペクトル中に何段も段差が出来たりすることがあった。この現象が生じた際いろいろ調べてみた結果、Al マイラー電極表面の導電性が悪くなっており、それが原因でスペクトルに“とび”を生じさせていることがわかった。実際、導電性の良い新しい電極に交換すると、このような現象は全く起こらなくなったことから、電極の導電性悪化が原因であることにほぼ間違いないと考

えている。導電性の悪くなった電極では、試料に向き合っている近辺の部分で汚れが生じており、特に有機系の試料を測定したときに付着した汚れであろうと推定している。

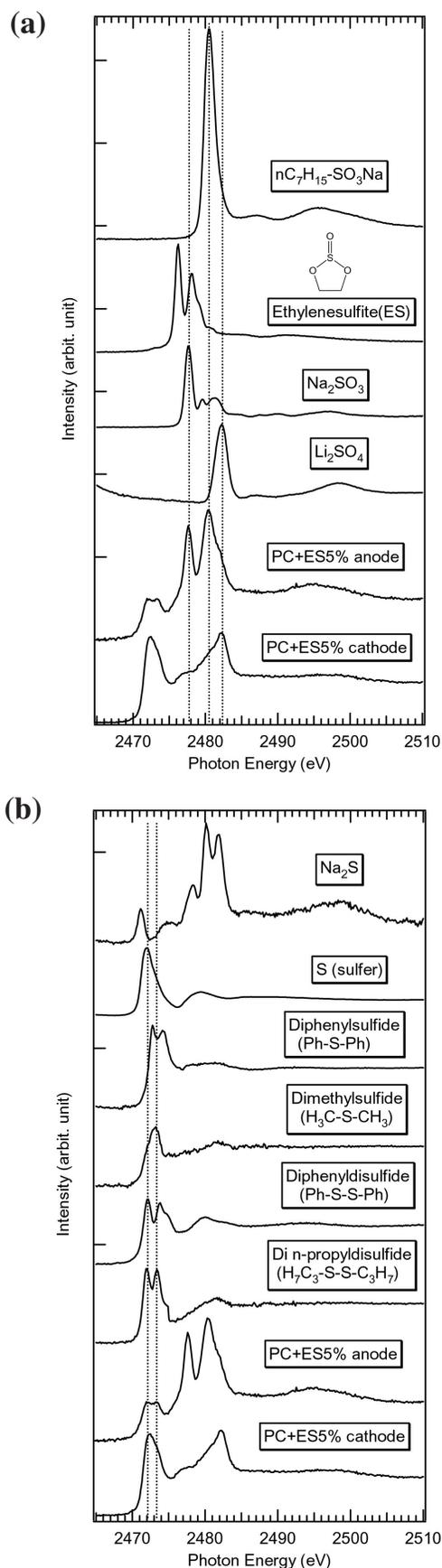
その他、試料自身のチャージアップが原因と思われる、バックグラウンドの乱れやスペクトルの“とび”が観測されることも経験した。転換電子収量法の場合、He 気体中の電子やイオンが帯電を中和する方向に働くので絶縁物の測定でも可能であるが [5]、絶縁性の強い物質の場合は、帯電が起こりにくくする工夫がやはり必要である。

### 3-3. 電池材料への応用

この BL-9A の軟 X 線領域測定セットアップ及びライトル検出器を用いて、我々の研究グループが行なっている Li 二次イオン電池電極の被膜解析の研究例を次に紹介する。Li 二次イオン電池は、現在ではノートパソコン、ビデオ、デジタルカメラ、携帯電話等非常に多くの電化製品に使われている軽くて強力、充電可能な電池である。通常、負極は黒鉛系材料、正極は  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  等の Li を含んだ酸化物系材料が用いられ、電解液には、Li 塩を溶解した有機系溶媒が用いられる。Li を負極材、もしくは正極材にインターカレートさせることにより充電、放電を行なわせるのであるが、このときしばしば電極表面と電解液とが反応し、電解液の分解やガスの発生、Li の析出等が起こり劣化を引き起こす原因になったり、ひどいときには全く充放電できなくなってしまうりする。実際の電池ではこれらの望ましくない反応を防ぐ目的で、各種の添加剤を電解液中に添加し、電極表面に異常反応を防ぐ被膜を形成する工夫がなされているが、どのような被膜を形成するかで、電池性能が大きく変わってくる。今回は、プロピレンカーボネート (PC) に  $\text{LiPF}_6$  を溶解した溶液を電解液として用い、添加剤であるエチレンサルファイト (ES) を 5% 添加して、負極に黒鉛、正極に  $\text{LiCoO}_2$  を用いて充放電した時に、S を含んだどのような化合物の被膜が電極表面に形成されているかを調べる目的で、S K-edge XANES を測定した。

負極 (anode)、正極 (cathode) の S K-edge XANES スペクトルを、各種の標準試料と比較したものを Fig. 5(a), (b) に示す。標準試料は S の濃度が高く自己吸収の影響があるため、転換電子収量法によるスペクトル、S の濃度が低く、蛍光法でも自己吸収の影響が無視できる電極試料のスペクトルは、より S/N の良かった蛍光法のスペクトルを示している。尚、標準試料のうちエチレンサルファイト (ES)、Diphenylsulfide、Di-n-propyldisulfide は液体試料である。

Fig. 5(a) 中のエチレンサルファイト (ES) との比較から、負極、正極上には未反応の ES は残っていないことがわかる。Fig. 5(a) におけるその他の化合物との比較では、負極の 2478eV、2480eV 付近のピークはそれぞれ、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{nC}_7\text{H}_{15}\text{-SO}_3\text{Na}$  のメインピークのエネルギー位置に良く一致することから、実際には  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{R-SO}_3\text{Li}$  のような化合物が負極上に形成されていると考えられる。更に、2482eV 付近のショルダーは  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  が存在する可能性も示唆して



**Figure 5** S K-edge XANES spectra of graphite anode and  $\text{LiCoO}_2$  cathode compared with standard sulfur reagent. (a)  $\text{nC}_7\text{H}_{15}\text{-SO}_3\text{Na}$ , Ethylenesulfite(ES),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{SO}_4$ , (b)  $\text{Na}_2\text{S}$ , S(sulfur), Diphenylsulfide(Ph-S-Ph), Dimethylsulfide ( $\text{H}_3\text{C-S-CH}_3$ ), Diphenyldisulfide(Ph-S-S-Ph), Di n-propyldisulfide( $\text{H}_7\text{C}_3\text{-S-S-C}_3\text{H}_7$ ).

いる。一方、正極では 2482eV 付近のピーク強度が強く、2478eV、2480eV 付近のピークは見られないことから、正極表面には  $\text{Li}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{R-SO}_3\text{Li}$  は存在せず  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  が中心的に存在している事がわかる。

Fig. 5 (b) では、有機 S 系の標準物質と比較しているが、正極、負極の 2472 ~ 2473eV 付近のピークが、-C-S-C-、-C-S-S-C- を含んだ有機化合物のメインピークとほぼ一致する事から、実際の負極、正極表面にもこのような結合を持った有機物が被膜として存在すると考えられる。このエネルギー付近のピークは、負極ではピークが分裂しているが、正極では 1 本のピークである。このことから、負極と正極では生成している有機被膜の種類が異なる、もしくは複数種存在する有機物の存在比率が異なる可能性がある。

これらの結果より、負極上には、 $\text{Li}_2\text{SO}_3$ 、 $\text{R-SO}_3\text{Li}$ 、-C-S-C-、-C-S-S-C- を含んだ有機化合物が存在し、一方、正極上には、無機成分として  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  と S 含有有機化合物が存在することがわかった。本研究では他に XPS、TOF-SIMS の測定も実施しており、それらの結果も合わせて被膜の解析を行なっている [8]。今後、更に電解液の種類、充放電の条件、温度等を変化させた各種の試料系での解析を行なう予定である。

#### 4. P K-edge XAFS (XANES) 測定

BL-9A のスペックでは低エネルギー側の限界は 2.2keV と書かれているが [1,2]、野村先生のアドバイス等もあり P K-edge XAFS の測定も試みた。 $\text{H}_3\text{PO}_4$  の測定結果を Fig. 6 に示す。(a) が転換電子収量法、(b) が蛍光法によるスペク

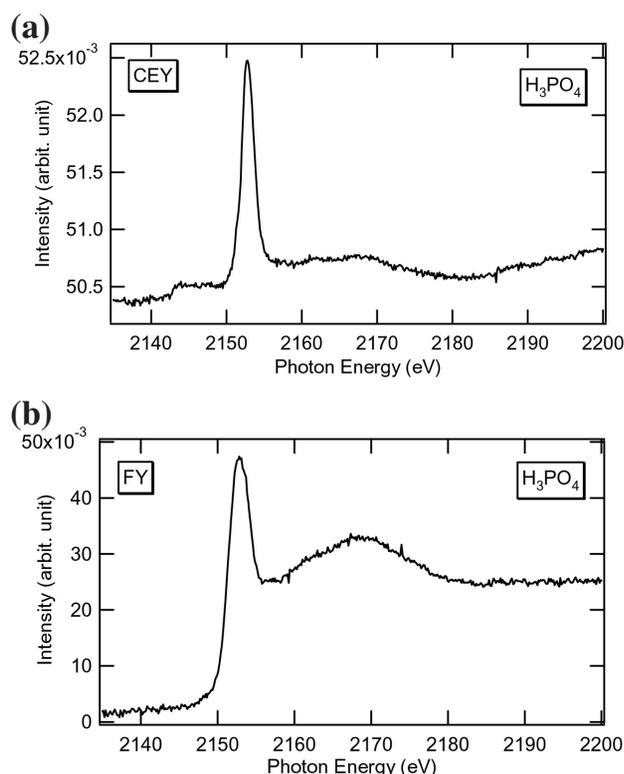


Figure 6 P K-edge XANES spectra of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (a) measured with Conversion Electron Yield and (b) measured with Fluorescence Yield.

トルである。Fig. 2 の場合と同様 1 点 1 秒で積算しており、S の場合より S/N は悪いが XANES のスペクトル比較には充分使えるスペクトルである。P に関しては、まだ測定を始めたばかりであるが、実用的に充分使えそうなスペクトルがとれているので、今後実試料への適用を広げていきたいと考えている。

#### 5. おわりに

以上、BL-9A の軟 X 線領域測定用セットアップ及び改良型ライトル検出器を用いてこれまで我々の研究グループが電池材料解析を通じて行なってきた S K-edge、P K-edge XAFS (XANES) の測定例を紹介してきた。利用してみた結果、本測定システムがこれまでの真空下で測定する軟 X 線領域測定用ビームラインでは適用し難いと思われる試料系でも、従来の PF の XAFS 測定用ビームラインと同程度の手軽さで測定できることがわかった。また、従来のライトル検出器とほぼ同じ使い勝手で、He 転換電子収量法と蛍光法両方が同時に測定できるのも材料研究者には大きなメリットである。

S、P という元素は、電池材料だけでなく触媒、高分子、有機エレクトロニクス材料、石炭、石油系材料等非常に幅広い分野で使われており、今後 BL-9A がいろいろな分野で広く利用される事が期待される。また、軽元素だけでなく、いくつかの重元素の L-edge がこの BL9A のシステムで測定可能となるが、重元素の L-edge も XANES による化学状態の解析をする場合 K-edge より情報が得やすい場合があるので、そちらの方での利用も広がる可能性が考えられる。

今回、EXAFS 領域での抽出スペクトルやフーリエ変換等の解析結果は我々が未実施であるため紹介できなかった。また、検出限界がどの程度かも正確には見積もっていない。ただこれまで使ってみた感触としては、EXAFS 領域でも充分使えそうであるし、感度もかなり高そうである。

最後に、本稿での Li 二次イオン電池電極の被膜解析は、シーエーシーズ (株) 太田一司氏、浪田秀郎氏と共同で行なった研究である。また、BL-9A、軟 X 線領域測定用セットアップ、ライトル検出器を開発、整備して下さり、民間共同研究を通じて我々に測定の機会を与えてくださった物質構造科学研究所の野村昌治教授に感謝申し上げます。これまでの利用で我々は、Li 二次イオン電池の被膜解析において非常に貴重なデータを得ることが出来た。今後更に BL-9A の特徴を生かした新しい応用例の開拓、研究を実施することによって BL-9A の有用性をアピールし、BL-9A の発展、ひいては PF の発展に微力ではあるが寄与したいと思っている。

#### 引用文献

- [1] M. Nomura and A. Koyama, J. Synchrotron Rad., **6**, 182 (1999).
- [2] <http://pfwww.kek.jp/nomura/hx/b19a.html>
- [3] 朝倉清高, PHOTON FACTORY NEWS, **20** (1), 36

(2002)

- [4] 田淵雅夫、PHOTON FACTORY NEWS, **20** (2), 29 (2002)
- [5] 太田俊明編、「X線吸収分光法 -XAFS とその応用 -」 p.111, アイピーシー (2002)
- [6] 柳瀬、嵩、崎山、東海、渡辺、原田、高橋、応用物理 **65**, 1267 (1996)
- [7] H. Sekiyama, N. Kosugi, H. Kuroda and T. Ohta, Bull. Chem. Soc. Jpn., **59**, 575 (1986)
- [8] H. Ota, T. Akai, H. Namita, S. Yamaguchi and M. Nomura, Extend abstract no.243, in: Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Meeting on Lithium Batteries, Monterey, California (2002); H. Ota, T. Akai, H. Namita, S. Yamaguchi and M. Nomura, J. Power Sources; to be published.

### 著者紹介

赤井俊雄 Toshio AKAI

シーエーシーズ株式会社 横浜分析センター

機能解析グループリーダー

〒 227-0033 横浜市青葉区鴨志田町 1000

TEL: 045-963-3155

FAX: 045-963-4261

e-mail: 1102382@cc.m-kagaku.co.jp

略歴：1985年大阪大学大学院基礎工学研究科物理系物性学修士課程修了、同年三菱化成工業株式会社（現在、三菱化学株式会社）入社、2000年三菱化学株式会社分析部門がシーエーシーズ株式会社に分社化されると共に同社に出向、現在に至る。理学博士。

最近の研究：XAFSによる電池材料の解析。

趣味：飲酒、美食、旅行、読書。