

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5626750号
(P5626750)

(45) 発行日 平成26年11月19日(2014.11.19)

(24) 登録日 平成26年10月10日(2014.10.10)

(51) Int. Cl.
G O 1 N 23/06 (2006.01)

F I
G O 1 N 23/06

請求項の数 5 (全 15 頁)

| | |
|--|---|
| <p>(21) 出願番号 特願2009-181704 (P2009-181704) (22) 出願日 平成21年8月4日 (2009.8.4) (65) 公開番号 特開2011-33537 (P2011-33537A) (43) 公開日 平成23年2月17日 (2011.2.17) 審査請求日 平成24年6月22日 (2012.6.22)</p> | <p>(73) 特許権者 504136568 国立大学法人広島大学 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号 (74) 代理人 100095407 弁理士 木村 満 (74) 代理人 100138955 弁理士 末次 涉 (74) 代理人 100151873 弁理士 鶴 寛 (74) 代理人 100109449 弁理士 毛受 隆典 (72) 発明者 早川 慎二郎 広島県東広島市鏡山一丁目4番1号 国立 大学法人広島大学大学院工学研究科内</p> |
|--|---|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 測定装置及び測定方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

少なくとも5 keV ~ 30 keVのエネルギー帯域の成分を含むX線を放射するX線源と、
 前記X線源から放射されたX線を集光するポリキャピラリールレンズと、
 前記集光素子によるX線の集光位置に対して、サンプルを進入退避可能に載置する試料台と、
 前記集光位置から発散するX線を斜入射することにより、反射するX線を分光する分光結晶と、
 前記分光結晶により分光されたX線の強度分布を検出する位置敏感X線検出器と、
 を備え、
 前記分光結晶では、
前記X線が入射する部分が、所定のエネルギー帯域以上のX線を通過させる厚みとなっている、
測定装置。

10

【請求項2】

所定のエネルギー帯域のX線だけを前記ポリキャピラリールレンズに入射させるフィルタをさらに備える、
 ことを特徴とする請求項1に記載の測定装置。

【請求項3】

20

前記ポリキャピラリールレンズと前記分光結晶との間に、
前記ポリキャピラリールレンズに入射したX線のうち、前記ポリキャピラリールレンズにより集光されなかったX線の前記分光結晶への入射を遮断する遮断部が設けられている、
ことを特徴とする請求項1又は2に記載の測定装置。

【請求項4】

前記ポリキャピラリールレンズと前記分光結晶との間に、
所定のエネルギーを超えるエネルギー帯域のX線を透過させ、所定のエネルギー以下のX線を全反射させるビームスプリッタをさらに備え、

前記分光結晶は、

前記ビームスプリッタで全反射したX線を斜入射する、

ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれか一項に記載の測定装置。

10

【請求項5】

X線源から放射された少なくとも5keV～30keVのエネルギー帯域の成分を含むX線を、ポリキャピラリールレンズを用いてサンプル上に集光する集光工程と、

集光位置から発散するX線を、入射部分が所定のエネルギー帯域以上のX線を通過させる厚みとなっている分光結晶に斜入射することにより、反射するX線を分光する分光工程と

、
前記分光結晶で分光されたX線の強度分布を、位置敏感X線検出器を用いて検出する検出工程と、

を含む測定方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、物質の微細構造を測定する測定装置及び測定方法に関する。

【背景技術】

【0002】

物質における微小な部分のX線吸収微細構造測定、すなわちマイクロXAFS (Micro X-ray Absorption Fine Structure) 測定では、光源として、一般的なX線源が用いられていたが、近年では放射光の利用の発展に伴って、もっぱら放射光が用いられるようになっている(例えば、非特許文献1、2参照)。直進性が高く、エネルギーの強い放射光を用いた方が、物質の微細構造を高精度に測定できるためである。

30

【0003】

この他、X線により物質の微細構造を測定する測定装置として、高精度、高感度な蛍光X線分析装置等が提案されている(例えば、特許文献1、2参照)。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【特許文献1】特開平5-312737号公報

【特許文献2】特開平11-51883号公報

【非特許文献】

40

【0005】

【非特許文献1】Shinjiro Hayakawa, Yohichi Gohshi, Atsuo Iida, Sadao Aoki, Kohei Sato, "Fluorescence x-ray absorption fine structure measurements using a synchrotron radiation x-ray microprobe", Rev. Sci Instrum. 62(11), November 1991 American Institute of Physics 2545-2549

【非特許文献2】Tadashi Matsushita and R. Paul Phizackerley, "A Fast X-Ray Absorption Spectrometer for Use with Synchrotron Radiation", Japanese Journal of Applied Physics, Vol.20 No.11, November, 1981 pp.2223-2228

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

50

【 0 0 0 6 】

しかしながら、放射光の光源であるシンクロトロンは、極めて巨大な施設であり、誰しもが用いることができる施設ではない。そこで、一般的なX線源を用いて、物質の吸収スペクトルを高精度に測定できる測定装置の登場が望まれている。しかしながら、一般的なX線源を用いると、高いエネルギー分解能を得るために、光源又は入射スリットのサイズを小さくせざるをえず、ビーム強度が犠牲になってしまう。

【 0 0 0 7 】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、一般的なX線源を用いて、高精度なXAFS測定を行うことができる測定装置及び測定方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 8 】

上記目的を達成するため、本発明の第1の観点に係る測定装置は、
 少なくとも5 keV ~ 30 keVのエネルギー帯域の成分を含むX線を放射するX線源と、
 前記X線源から放射されたX線を集光するポリキャピラリーレンズと、
 前記集光素子によるX線の集光位置に対して、サンプルを進入退避可能に載置する試料台と、
 前記集光位置から発散するX線を斜入射することにより、反射するX線を分光する分光結晶と、
 前記分光結晶により分光されたX線の強度分布を検出する位置敏感X線検出器と、
 を備え、
前記分光結晶では、
前記X線が入射する部分が、所定のエネルギー帯域以上のX線を通過させる厚みとなっている。

【 0 0 0 9 】

この場合、例えば、所定のエネルギー帯域のX線だけを前記ポリキャピラリーレンズに入射させるフィルタをさらに備える、
 こととしてもよい。

【 0 0 1 0 】

また、例えば、前記ポリキャピラリーレンズと前記分光結晶との間に、
 前記ポリキャピラリーレンズに入射したX線のうち、前記ポリキャピラリーレンズにより集光されなかったX線の前記分光結晶への入射を遮断する遮断部が設けられている、
 こととしてもよい。

【 0 0 1 1 】

また、例えば、前記ポリキャピラリーレンズと前記分光結晶との間に、
 所定のエネルギーを超えるエネルギー帯域のX線を透過させ、所定のエネルギー以下のX線を全反射させるビームスプリッタをさらに備え、
 前記分光結晶は、
 前記ビームスプリッタで全反射したX線を斜入射する、
 こととしてもよい。

【 0 0 1 3 】

本発明の第2の観点に係る測定方法は、
 X線源から放射された少なくとも5 keV ~ 30 keVのエネルギー帯域の成分を含むX線を、ポリキャピラリーレンズを用いてサンプル上に集光する集光工程と、
集光位置から発散するX線を、入射部分が所定のエネルギー帯域以上のX線を通過させる厚みとなっている分光結晶に斜入射することにより、反射するX線を分光する分光工程と
 前記分光結晶で分光されたX線の強度分布を、位置敏感X線検出器を用いて検出する検出工程と、
 を含む。

10

20

30

40

50

【発明の効果】

【0014】

本発明によれば、少なくとも所定のエネルギー帯域の成分を含むX線を、集光素子によってサンプル上に集光する。サンプルでは、X線の一部は吸収され、一部は透過する。

【0015】

透過したX線は、発散しながら、分光結晶に斜入射する。斜入射するX線は、発散しているため、X線の入射角度は、その入射位置に応じて連続的に変化ようになる。分光結晶に入射したX線は、ブラッグの条件に従って、ブラッグ反射する。すなわち、分光結晶から、X線の入射角度に対応する特定の波長（エネルギー）のX線が入射角と同一の角度で出射される。これにより、分光結晶から入射したX線が、分光される。

10

【0016】

分光されたX線は、X線のエネルギーに関するX線の強度分布を表すものとなる。位置敏感X線検出器は、分光X線の強度分布を検出する。

【0017】

すなわち、本発明によれば、少なくとも特定のエネルギー帯域の成分を含むX線を、集光素子を用いて、サンプル上に集光するので、サンプルに照射されるX線のビーム強度の損失を小さくした状態で、X線のビームサイズを小さくすることができる。この結果、シンクロトロン等の大規模な光源を必要とすることなく、一般的なX線源を用いて、高いエネルギー分解能でのXAFS測定が可能となる。

【図面の簡単な説明】

20

【0018】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る測定装置の構成を示す模式図である。

【図2】集光素子の構造を示す模式図である。

【図3】分光結晶における分光の様子を示す模式図である。

【図4】物質のX線の吸収スペクトルを測定する方法を説明するためのフローチャートである。

【図5】本発明の第2の実施形態に係る測定装置の構成を示す模式図である。

【図6】X線フィルタの特性図である。

【図7】本発明の第3の実施形態に係る測定装置の構成を示す模式図である。

【図8】キャピラリ内のX線の光路図である。

30

【図9】本発明の第4の実施形態に係る測定装置の構成を示す模式図である。

【図10】本発明の第5の実施形態に係る測定装置の構成を示す模式図である。

【図11】図11(A)は、リチウムイオン2次電池（ボタン電池）の斜視図であり、図11(B)は、リチウムイオン2次電池の内部構造を示す断面図である。

【図12】リチウムイオン2次電池の内部構造の模式図である。

【図13】リチウムイオン2次電池の正極におけるNiのK殻のX線吸収スペクトルの一例である。

【発明を実施するための形態】

【0019】

(第1の実施形態)

40

次に、本発明の第1の実施形態について、図面を参照して詳細に説明する。

【0020】

図1に示すように、本実施形態に係る測定装置1は、X線源2と、集光素子3と、試料台4と、分光結晶5と、検出装置6と、演算装置7と、蛍光X線顕微鏡8と、を備える。

【0021】

X線源2は、X線を放射する。X線は、例えば、少なくとも5keV～30keVのエネルギー帯域を含む。X線源2から放射されるX線は、白色X線であってもよいが、測定対象となるエネルギー帯域の成分を含んでいればよい。X線源2としては、出力が50kW程度の空冷式のものを用いることができ、大出力のものを用いる必要はない。エネルギーの効率化の観点からすると、X線源2として、微焦点な光源を用いるのが望ましい。

50

【 0 0 2 2 】

集光素子 3 は、X 線の集光素子であり、ここでは、ポリキャピラリーレンズである。集光素子 3 は、X 線源 2 から放射された X 線を入射する。集光素子 3 は、その出力端から出射した X 線を点 F に集光する。

【 0 0 2 3 】

集光素子 3 では、図 2 に示すように、複数のキャピラリ 3 0 が束ねられている。キャピラリ 3 0 は、極めて小径な中空のガラス管である。各キャピラリ 3 0 には、それぞれ X 線源 2 (図 2 では、点光源 S として示している。)からの X 線が入射する。キャピラリ 3 0 に入射した X 線は、キャピラリ 3 0 の内壁を、全反射しつつ、その出力端へ向かう。

【 0 0 2 4 】

集光素子 3 では、その全体の光軸付近のキャピラリ 3 0 は、ほぼ、直線状となっているが、集光素子 3 全体の光軸から、その外周方向に向かえば向かうほど、キャピラリ 3 0 の曲率が大きくなっている。これにより、各キャピラリ 3 0 の出力端から出射された X 線は、点 F で集光される。この点 F を、以下では、集光位置 F と呼ぶ。

【 0 0 2 5 】

試料台 4 は、測定対象のサンプル 1 0 を載置する。試料台 4 は、集光素子 3 によって集光された X 線の集光位置 F に対して、サンプル 1 0 を進入載置可能である。サンプル 1 0 を、集光位置 F に進入させると、集光位置 F に集光された X 線の一部は、サンプル 1 0 で吸収され、一部は透過する。サンプル 1 0 を透過した X 線は、集光位置 F から、発散しながら分光結晶 5 の方へ進む。

【 0 0 2 6 】

この X 線は、発散 (すなわち一度の発散で) しながら分光結晶 5 に斜入射する。分光結晶 5 は、例えば、シリコンの単結晶から成る。図 3 に示すように、分光結晶 5 は、次式で示されるブラッグの条件に従って、斜入射する X 線をブラッグ反射させる。

【 0 0 2 7 】

【数 1】

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \dots (1)$$

ここで、d は、分光結晶 5 の周期構造の幅である。θ は、分光結晶 5 の結晶面に対する X 線の入射角度である。λ は、ブラッグ反射する X 線の波長である。n は、反射の次数を表す整数である。

【 0 0 2 8 】

上記式 (1) によれば、白色 X 線を分光結晶 5 に斜入射させた場合、上記式 (1) を満たす波長の X 線だけが、ブラッグ反射して、分光結晶 5 の結晶面から出射する。なお、X 線は、その波長とエネルギーとが 1 対 1 の関係にあるため、上記式 (1) は、特定エネルギーの X 線だけが、ブラッグ反射して、分光結晶 5 の結晶面から出射されることを意味している。

【 0 0 2 9 】

図 3 に示すように、集光位置 F からの X 線が、分光結晶 5 の位置 x 1 から位置 x 2 の間に斜入射するものとする。ここで、位置 x 1 における X 線の入射角度を θ₁ とし、位置 x 2 における X 線の入射角度を θ₂ とする。

【 0 0 3 0 】

位置 x 1 から位置 x 2 に至るまで、X 線の入射角度は、θ₁ から θ₂ まで連続的に変化する。ここで、位置 x における X 線の入射角度を θ(x) とすると、θ₁ = θ(x₁)、θ₂ = θ(x₂)、θ(x) は θ₁ から θ₂ まで連続的に変化する。

【 0 0 3 1 】

前述のように、位置 x では、上記式 (1) のブラッグの条件式を満たす、すなわち上記式 (1) に θ(x) を代入したときに得られる波長 λ(x) の X 線、すなわちエネルギー E

10

20

30

40

50

(x) の X 線が、位置 x から出射される。例えば、位置 x_1 からは、波長 (x_1)、すなわちエネルギー $E(x_1)$ の X 線が出射され、位置 x_2 からは、波長 (x_2)、すなわちエネルギー $E(x_2)$ の X 線が出射される。

【0032】

このようにして、分光結晶 5 は、発散しながら斜入射する X 線を分光する。

【0033】

分光結晶 5 でブラッグ反射により反射した X 線は、検出装置 6 に入射する。この X 線は、分光されているため、X 線のエネルギー(波長)に関する強度分布 $I(x)$ を形成した状態で、検出装置 6 の受光面に入射する。検出装置 6 は、その強度分布 $I(x)$ を検出して、演算装置 7 に出力する位置敏感 X 線検出器(すなわち、受光面の各位置に入射する X 線の強度を検出可能なセンサ)である。本実施形態では、検出装置 6 として、CCD(電荷結合素子)が採用されている。

10

【0034】

なお、波長 (x)、エネルギー $E(x)$ は、上記式(1)で与えられる関係に従うため、強度分布 $I(x)$ は、 $I(E)$ と置き換えることができる。

【0035】

演算装置 7 は、検出装置 6 によって検出された強度分布 $I(E)$ に基づいて、集光位置 F におけるサンプル 10 の X 線吸収スペクトルを、演算により求める。

【0036】

蛍光 X 線顕微鏡 8 は、X 線が照射されたサンプル 10 で発生する蛍光 X 線を検出し、検出された蛍光 X 線に基づく 2 次元画像を作成する。この 2 次元画像は、オペレータが観察可能となっている。オペレータは、この 2 次元画像を観察して、サンプル 10 内の測定対象となるべき部分を探索する。

20

【0037】

次に、本実施形態に係る測定装置 1 を用いて測定動作について説明する。

【0038】

図 4 に示すように、まず、オペレータは、サンプル 10 上の測定箇所を決定する(ステップ S1)。より具体的には、サンプル 10 を、X 線の光路上に進入させた状態で、蛍光 X 線顕微鏡 8 を用いて、サンプル 10 の 2 次元画像を観察し、サンプル 10 における測定箇所、すなわち集光位置 F に位置決めさせる場所を決定する。ここでは、例えば、取得される 2 次元画像が、他の場所とは著しく異なる場所が、測定箇所として選択される。

30

【0039】

続いて、サンプル 10 を載置する試料台 4 を退避させた状態で、検出装置 6 で検出される X 線の強度分布の測定を行う(ステップ S2)。ここでは、まず、試料台 4 を駆動して、サンプル 10 を、X 線の光路上から退避させる。そして、この状態で、X 線源 2 から X 線を発生させる。

【0040】

X 線源 2 から出射した X 線は、集光素子 3 で集光位置 F に集光され、さらに発散して、分光結晶 5 に斜入射する。分光結晶 5 で分光された X 線は、検出装置 6 で受光される。演算装置 7 は、検出装置 6 で受光された X 線の強度分布 $I(E)$ を取得する。このとき取得された強度分布 $I(E)$ を、 $I_0(E)$ とする。 $I_0(E)$ は、サンプル 10 を通過しないときの X 線の強度分布であり、この $I_0(E)$ が、X 線吸収スペクトルを求めるための基準となる。図 4 では、X 線エネルギー 8.34 keV 周辺の強度分布 $I_0(E)$ の一例が示されている。

40

【0041】

続いて、試料台 4 を駆動して、サンプル 10 を X 線の光路上に進入させた状態での強度分布 $I(E)$ の測定を行う(ステップ S3)。ここでは、試料台 4 を駆動して、サンプル 10 を、X 線の光路上に進入させ、ステップ S1 で決定した測定箇所を、集光位置 F に位置決めする。そして、この状態で、X 線源 2 により X 線を発生させる。すると、その X 線は、サンプル 10 に入射し、集光素子 3 で集光位置 F に集光する。

50

【 0 0 4 2 】

サンプル 10 を透過した X 線は、発散しつつ、分光結晶 5 へ進む。分光結晶 5 で分光された X 線は、検出装置 6 で受光される。演算装置 7 は、検出装置 6 で受光された X 線の強度分布 $I(E)$ を、取得する。

【 0 0 4 3 】

続いて、演算装置は、ステップ S 2 で取得された強度分布 $I_0(E)$ と、ステップ S 3 で取得された強度分布 $I(E)$ とに基づいて、次式を用いて、サンプル 10 の X 線の透過率 $T(E)$ を算出する (ステップ S 4)。

$$T(E) = I(E) / I_0(E) \quad \dots (2)$$

【 0 0 4 4 】

続いて、演算装置 7 は、透過率 $T(E)$ の逆数、すなわち X 線吸収スペクトル $S_p(E)$ を演算する (ステップ S 5)。この X 線吸収スペクトル $S_p(E)$ を参照すれば、集光位置 F におけるサンプル 10 の微細構造を分析することができる。

【 0 0 4 5 】

以上詳細に説明したように、本実施形態によれば、X 線源 2 で発生した X 線を、集光素子 3 を用いて、X 線をサンプル 10 上に集光する。これにより、サンプル 10 に照射される X 線のビーム強度の損失を小さくした状態で、その X 線のビームサイズを小さくすることができるようになり、エネルギー分解能が向上する。この結果、シンクロトロン等の大規模な光源を必要とすることなく、一般的な X 線源を用いて、高いエネルギー分解能での XAFS 測定を行うことができる。

【 0 0 4 6 】

(第 2 の実施形態)

次に、本発明の第 2 の実施形態について説明する。

【 0 0 4 7 】

上記第 1 の実施形態に係る測定装置 1 では、集光素子 3 を用いて、X 線のビームを集光させ、ビーム強度の損失を小さくした状態で、X 線のビームサイズを小さくし、エネルギー分解能を向上させた。この測定装置 1 では、検出装置 6 に、測定対象となるエネルギー帯域の X 線だけが入射されるのが理想である。しかしながら、X 線源 2 から発生する X 線は、測定対象のエネルギー帯域以外のエネルギー帯域の X 線も発している。このような測定対象外のエネルギー帯域の X 線が、散乱等により、検出装置 6 の受光面に入射すると、検出装置 6 で検出される強度分布に、それらの成分が混入し、強度分布の検出精度が低下する。

【 0 0 4 8 】

以下の実施形態に係る測定装置 1 は、その高いエネルギー帯域の X 線の検出装置 6 への混入を防止するための上記第 1 の実施形態に係る測定装置 1 の変形例である。

【 0 0 4 9 】

図 5 に示すように、本実施形態に係る測定装置 1 の構成は、上記第 1 の実施形態に係る測定装置 1 の構成とほぼ同じであるが、X 線源 2 内に、X 線フィルタ 11 が設けられている点が、上記第 1 の実施形態と異なる。

【 0 0 5 0 】

X 線フィルタ 11 は、金属フィルタである。X 線フィルタ 11 は、特定のエネルギー帯域の X 線のみを透過させる。図 6 には、例えば、X 線フィルタ 11 として銅が用いられた場合の透過率の特性曲線が実線で示されている。図 6 に示すように、この特性曲線は、X 線エネルギーが大きくなるに従って増大し、銅の K 吸収端の近傍であって、かつ、K 吸収端よりも若干小さいエネルギーにおいてピークとなる。そして、この特性曲線は、銅の K 吸収端の手前で急激に減少する。

【 0 0 5 1 】

したがって、X 線フィルタ 11 は、銅の K 吸収端 (物質に固有の X 線吸収スペクトルが不連続に大きくなる点) の手前のエネルギー帯域、すなわち約 8.0 keV 周辺のエネルギー帯域の X 線だけ透過させる。このエネルギー帯域の X 線は Ni-K 殻 XAFS 測定に適している。X 線源 2 にこの X 線フィルタ 11 をセットすれば、集光素子 3 には、その X 線フィ

10

20

30

40

50

ルタ 11 を透過した特定のエネルギー帯域の X 線だけが入射されるようになる。

【0052】

この X 線フィルタ 11 を設けることにより、測定対象のエネルギー帯域以外のエネルギー帯域の X 線の成分の混入を防止することができるので、より高精度な XAFS 測定が可能になる。

【0053】

なお、X 線フィルタ 11 の材質は、測定対象となるエネルギー帯域に応じて選定するのが望ましい。8.0 keV 周辺を、測定対象とするときには銅を採用してもよいし、9.0 keV 周辺を、測定対象とするときには亜鉛を採用してもよい。アルミニウムをフィルタに用いる場合と比較すれば、銅フィルタにより 8.0 keV 周辺のエネルギー帯域の X 線が選択的に透過されることがわかる。

10

【0054】

なお、X 線フィルタ 11 の材質は、1 種類である必要はなく、例えば、銅とアルミニウムを併用するなど 2 種類以上の材質を用いることができる。このようにすれば、測定対象となるエネルギー帯域をさらに詳細に設定できるようになる。

【0055】

また、本実施形態では、X 線フィルタ 11 を X 線源 2 内に設けたが、X 線フィルタ 11 は、X 線源 2 と、集光素子 3 との間に挿入されていればよい。

【0056】

(第 3 の実施形態)

次に、本発明の第 3 の実施形態について説明する。

20

【0057】

図 7 に示すように、本実施形態に係る測定装置 1 の構成は、上記第 1 の実施形態に係る測定装置 1 の構成とほぼ同じであるが、スリット 12 が設けられている点が、上記第 1 の実施形態と異なる。

【0058】

スリット 12 は、サンプル 10 の後段、すなわち集光位置 F の後段であって、分光結晶 5 の前段に設けられている。スリット 12 は、集光素子 3 によって集光位置 F に集光した X 線のみを通過させ、光路をそれた X 線を遮断する。

【0059】

集光素子 3 の各キャピラリ 30 に入射した X 線は、その内壁で、全反射しながら管内を進み、各キャピラリ 30 の出力端から出射する。しかしながら、図 8 に示すように、キャピラリ 30 内を進む X 線のうち、エネルギーの高い X 線の中には、キャピラリ 30 をそのまま透過して、外部に出射するものもわずかながら存在する。

30

【0060】

キャピラリ 30 の途中で透過した高いエネルギーの X 線は、集光せず、例えば、図 7 の太線に示すように、集光素子 3 の出力端から出射された X 線とは異なる方向に進む。スリット 12 は、その X 線が分光結晶 5 に入射して散乱し、最終的に検出装置 6 で検出されるのを防止すべく、その X 線を分光結晶 5 の手前で遮断する。

【0061】

このスリット 12 を設けることにより、測定対象となるエネルギー帯域よりも高いエネルギー帯域の X 線の成分が計測結果に混入するのを防止することができるので、より高精度な XAFS 測定が可能になる。

40

【0062】

(第 4 の実施形態)

次に、本発明の第 4 の実施形態について説明する。

【0063】

図 9 に示すように、本実施形態に係る測定装置 1 の構成は、上記第 1 の実施形態に係る測定装置 1 の構成とほぼ同じであるが、ビームスプリッタ 13 が設けられている点が、上記第 1 の実施形態と異なる。

50

【 0 0 6 4 】

ビームスプリッタ 1 3 は、サンプル 1 0 の後段、すなわち集光位置 F の後段であって、分光結晶 5 の前段に設けられている。ビームスプリッタ 1 3 は、所定のエネルギーを超えるエネルギー帯域の X 線を透過し、所定のエネルギー以下のエネルギー帯域の X 線を全反射する。

【 0 0 6 5 】

このビームスプリッタ 1 3 を設けることにより、測定対象となるエネルギー帯域よりも高いエネルギー帯域の X 線の成分が計測結果に混入するのを防止することができるので、より高精度な X A F S 測定が可能になる。

【 0 0 6 6 】

(第 5 の実施形態)

次に、本発明の第 5 の実施形態について説明する。

【 0 0 6 7 】

図 1 0 に示すように、本実施形態に係る測定装置 1 の構成は、上記第 1 の実施形態に係る測定装置 1 の構成とほぼ同じであるが、分光結晶 5 に代えて、分光結晶 5 ' が設けられている点が、上記第 1 の実施形態と異なる。

【 0 0 6 8 】

分光結晶 5 ' は、上記各実施形態に係る分光結晶 5 よりも極めて薄くなっている。分光結晶 5 ' の厚みは、例えば、200 μm である。分光結晶 5 ' を極めて薄くしているため、所定のエネルギー以上のエネルギー帯域の X 線が分光結晶 5 ' に入射しても、その大部分は、図 1 0 に示すように、分光結晶 5 ' を透過する。これにより、所定のエネルギー以上のエネルギー帯域の X 線が、分光結晶 5 ' 内で散乱して、検出装置 6 の受光面に入射し、その成分が計測結果に混入するのを防止することができる。この結果、より高精度な X A F S 測定が可能になる。

【 0 0 6 9 】

分光結晶 5 ' の厚みは、200 μm に限られない。200 μm 近傍又は 200 μm 以下としてもよい。分光結晶 5 ' の厚みは、X 線が入射する部分が、測定対象のエネルギー帯域の上限以上のエネルギー帯域の X 線を透過させる厚みとなっていればよい。分光結晶 5 ' の厚みは、測定対象のエネルギー帯域に応じて適宜調整すればよい。

【 0 0 7 0 】

また、分光結晶 5 ' では、X 線が入射する部分 (X 線の光路上の部分) が、薄くなっていればよい。その他の部分の厚みについては、十分に厚くするのが望ましい。分光結晶 5 ' の破損等を防止するためである。

【 0 0 7 1 】

(リチウムイオン 2 次電池の正極物質の測定)

上述した上記各実施形態に係る測定装置 1 により、一般的な X 線源を用いて、高精度な X A F S 測定が可能となった。測定装置 1 では、あらゆる物質の微細構造の測定が可能である。

【 0 0 7 2 】

上記各実施形態に係る測定装置 1 は、X 線のビーム強度を強めているので、光路上を真空に保つ必要はなく、サンプル 1 0 が比較的厚くても、X 線吸収スペクトルの測定が可能となる。例えば、測定装置 1 は、リチウムイオン 2 次電池の正極物質の測定に好適に用いられる。

【 0 0 7 3 】

まず、リチウムイオン 2 次電池について説明する。図 1 1 (A) に示すように、パソコン等に用いられるリチウムイオン 2 次電池 2 0 は、例えば厚さ 3 mm、直径 2 0 mm のボタン電池となっている。上記実施形態に係る測定装置 1 は、このような厚いものでも、X 線吸収スペクトルを測定可能である。

【 0 0 7 4 】

図 1 1 (B) に示すように、リチウムイオン 2 次電池 2 0 の内部には、負極 2 1、正極 2 2、セパレータ 2 3 などが設けられている。リチウムイオン 2 次電池 2 0 の正極 2 2 の

10

20

30

40

50

材料には、様々なものがある。正極 2 2 の材料の 1 つとして、例えば、ニッケル酸リチウム (LiNiO_2) がある。

【0075】

図 1 2 に示すように、正極 2 2 では、ニッケル酸リチウムは、充放電時に、リチウムを引き抜いたり、出したりすることが可能となるように層状構造となっている。電池を大容量化したり、充放電の回数を増やしたりするためには、充放電等に伴う性能劣化を極力低減する必要がある。

【0076】

充放電等に伴う性能劣化の原因の 1 つに、4 価のニッケルの増大がある。元々、リチウムイオン 2 次電池 2 0 の正極 2 2 内のニッケルは、3 価のニッケルである。充電の回数が増えたり、過酷な条件で使用されたりすると、4 価のニッケルが生成され、それが性能劣化の原因となることがわかっている。上記実施形態に係る測定装置 1 を用いれば、正極 2 2 に含まれる 4 価のニッケルが、正極 2 2 にどの程度含まれているか否かを高精度に測定することができる。

【0077】

図 1 3 には、測定装置 1 で測定された、リチウムイオン 2 次電池 2 0 の正極におけるニッケルの K 殻の X 線吸収スペクトルの一例が示されている。図 1 3 に示すように、4 価のニッケルが増えれば増えるほど、ニッケルの K 殻の X 線吸収スペクトルは、全体的に、次第にシフトするようになる。

【0078】

ところで、測定装置 1 のエネルギー分解能を E とする。エネルギー分解能 E は、得られた X 線吸収スペクトルを用いて、どの程度微細な構造まで観察できるか否かの能力を示す数値である。エネルギー分解能 E は、次式で定義される。

【0079】

【数 2】

$$\Delta E = E \cot \theta_B \Delta \theta = E \cot \theta_B \frac{s+d}{L} \quad \dots(3)$$

ここで、 θ_B はブラッグ角である。例えば、測定対象が Ni である場合、その K 殻吸収端のエネルギーは 8.33 keV である。分光結晶 5 を $\text{Si}(111)$ とすると、3 次反射 ($n=3$) では θ_B は、 45.3 度となる。また、 L は、集光位置 F でのビームウエストから検出装置 6 までの距離である。また、 $\Delta \theta$ は、角度誤差である。 s は、ビームサイズであり、集光素子 3 で決まる。 d は、検出装置 6 の分解能である。

【0080】

$s = 20 \mu\text{m}$ 、 $d = 50 \mu\text{m}$ 、 $L = 800 \text{ mm}$ とすると、 $E = 8.33 \text{ keV}$ に対して $E = 0.7 \text{ eV}$ となる。エネルギー分解能がこのレベルであれば、充放電時におけるニッケル酸リチウム中のニッケルの酸化数の変化を測定することが十分に可能である。

【0081】

なお、上記各実施形態に係る測定装置 1 は、このようなりチウムイオン 2 次電池 (ボタン電池) の材料のほか、例えば、ガラス容器内の試料に対しても、測定が可能である。

【0082】

上記第 2 ~ 第 5 の実施形態では、X 線フィルタ 1 1、スリット 1 2、ビームスプリッタ 1 3、分光結晶 5' を用いたが、これらを組み合わせて用いてもよい。

【0083】

このように、上記各実施形態に係る測定装置 1 では、X 線の集光素子 3 を採用して、分散型光学系を構築することにより、一般的な X 線源 2 を光源とした高精度な XAFS 測定

10

20

30

40

50

を可能とした。この分散型光学系を用いれば、特定のエネルギー帯域のX線の強度分布を、一度に測定することができる。

【0084】

一度に測定が可能となるので、上記各実施形態に係る測定装置1では、例えば、X線に対して分光結晶5への入射角を変化させるために、分光結晶5を回転させる必要がない。これにより、回転機構等の機械的なガタによる測定誤差が測定結果に混入することがない。また、一度に強度分布を測定できるので、その測定時間を短縮することもできる。

【0085】

また、上記各実施形態では、X線の集光素子3として、ポリキャピラリレンズを採用したが、他の集光素子を用いてもよい。

10

【0086】

また、上記各実施形態では、検出装置6として、CCDを採用したが、イメージングプレートを採用してもよい。イメージングプレートを採用した場合には、検出装置6と、演算装置7との間は、図1に示すように、信号ケーブル等で接続されない。位置敏感X線検出器であるイメージングプレートの受光面に形成されたX線の強度分布は、専用の読み出し装置で読み出され、演算装置7に送られる。

【産業上の利用可能性】

【0087】

本発明に係る測定装置は、物質の微細構造の測定に好適である。特に、上述のように、比較的厚みのある物質、例えば、リチウムイオン2次電池の正極材料の微細構造の測定に好適である。リチウムイオン2次電池は、今後、コンピュータや自動車などのあらゆる装置の電源として利用されることが見込まれる。したがって、今後、測定装置1を用いたりリチウムイオン2次電池等の測定が、幅広い分野で実施されるものと予想される。

20

【符号の説明】

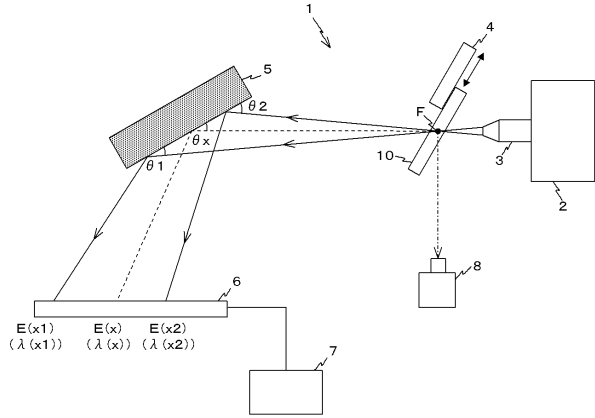
【0088】

- 1 測定装置
- 2 X線源
- 3 集光素子
- 4 試料台
- 5、5' 分光結晶
- 6 検出装置
- 7 演算装置
- 8 蛍光X線顕微鏡
- 10 サンプル
- 11 X線フィルタ
- 12 スリット
- 13 ビームスプリッタ
- 20 リチウムイオン2次電池
- 21 負極
- 22 正極
- 23 セパレータ
- 30 キャピラリ

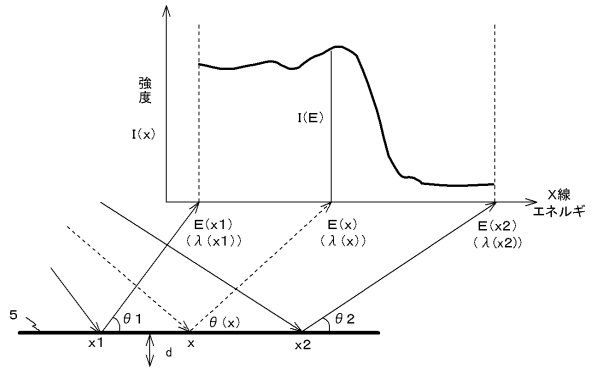
30

40

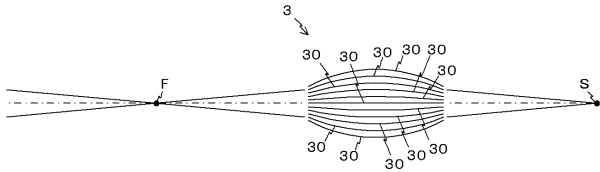
【図1】



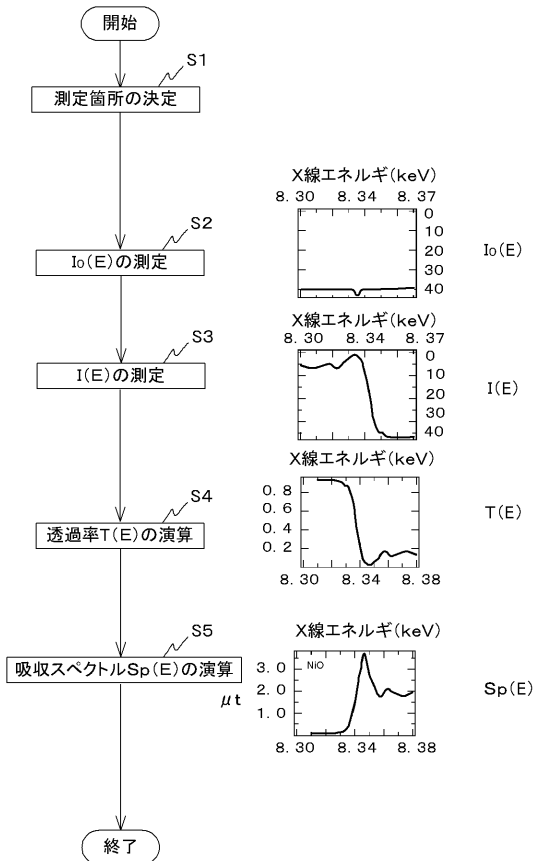
【図3】



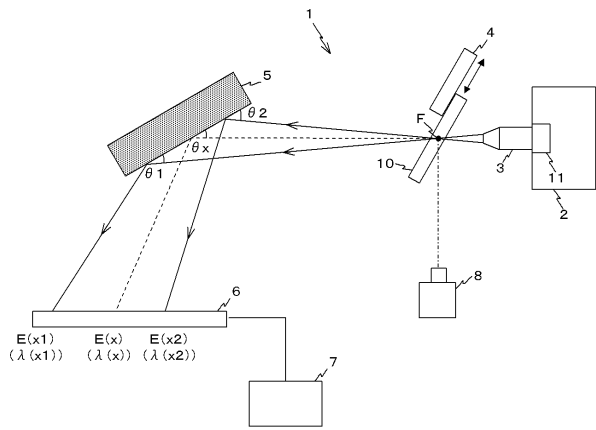
【図2】



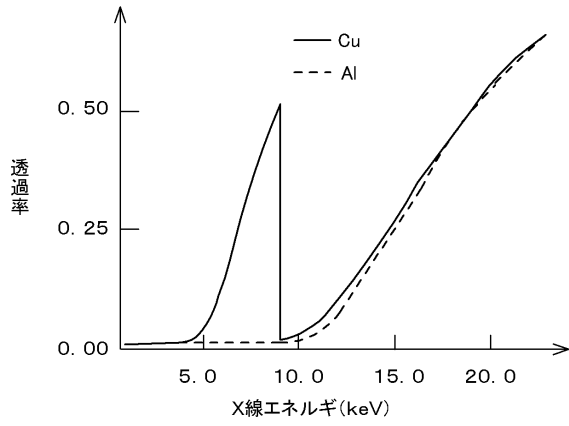
【図4】



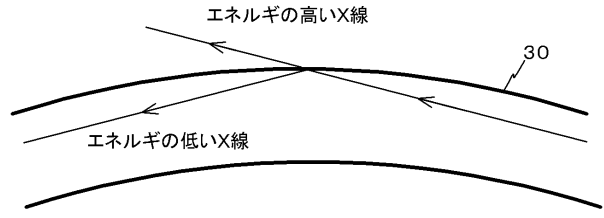
【図5】



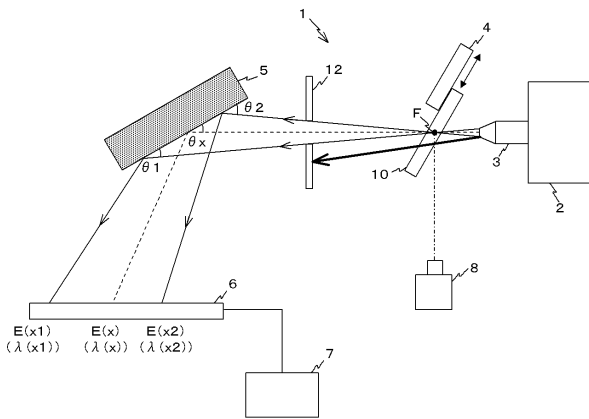
【図 6】



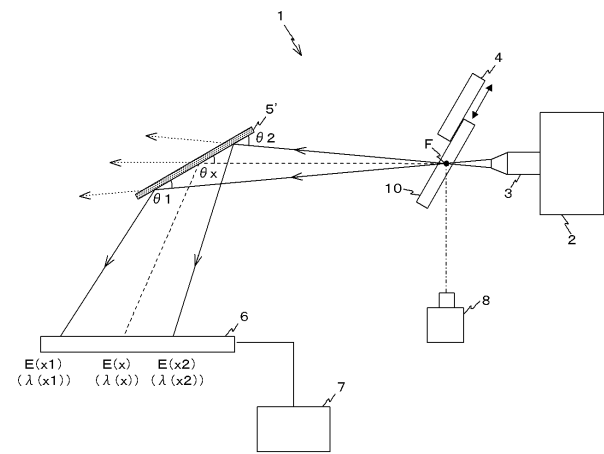
【図 8】



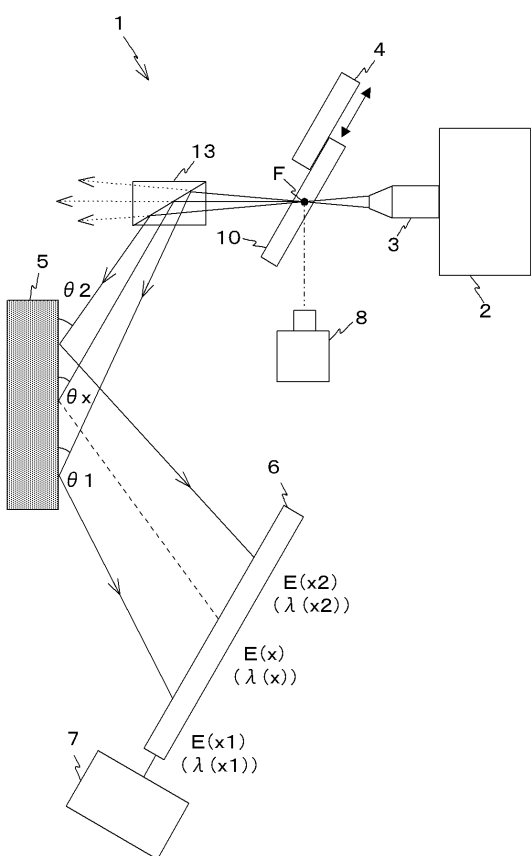
【図 7】



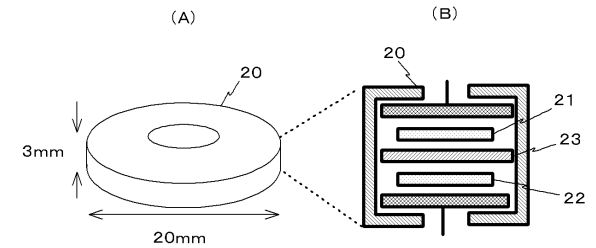
【図 10】



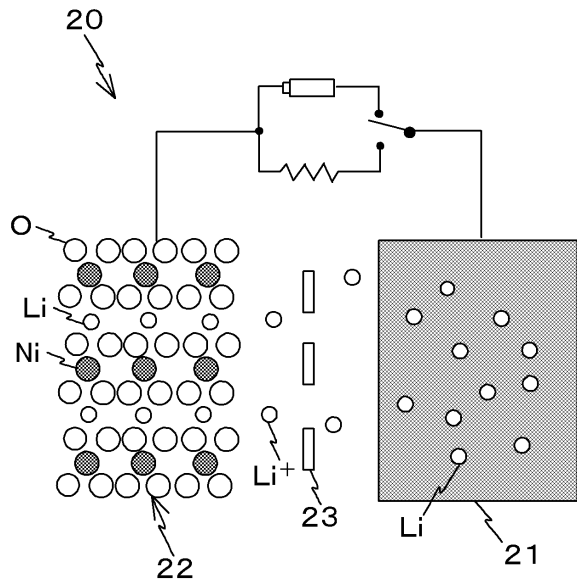
【図 9】



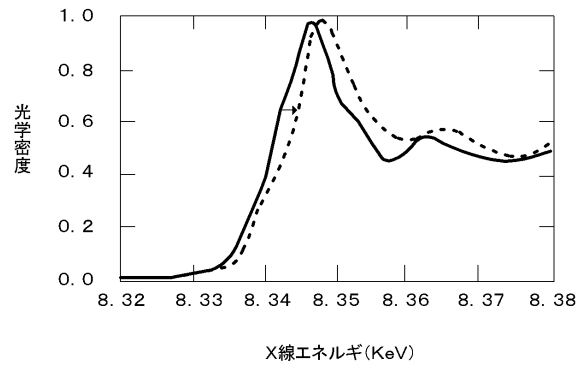
【図 11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

審査官 高 場 正光

- (56)参考文献 特開2007-163339(JP,A)
特開平05-188019(JP,A)
特開平09-145640(JP,A)
特開2002-286657(JP,A)
MACDOWELL,A.A. 他, "Soft x-ray beam line for surface EXAFS studies in the energy range 60 h 11 100 eV at the Daresbury SRS", Review of Scientific Instruments, 1986年11月, Volume 57, Issue 11, Pages 2667-2679
"2.B X-Ray Imaging with Kirkpatrick-Baez Microscopes", LLE Review, 1991年, Volume 46, Pages 91-97
SUN,T. 他, "Characterization of a polycapillary focusing X-ray lens for application in spatially resolved EXAFS experiments", Chemical Physics Letters, 2007年 3月31日, Volume 439, Issues 4-6, Pages 412-414

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G01N23/00-23/227
JSTPlus(JDreamIII)