

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2011-33537  
(P2011-33537A)

(43) 公開日 平成23年2月17日(2011.2.17)

(51) Int. Cl.  
G01N 23/06 (2006.01)

F I  
G O I N 23/06

テーマコード (参考)  
2 G O O 1

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 15 頁)

(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)

(71) 出願人 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

最終頁に続く

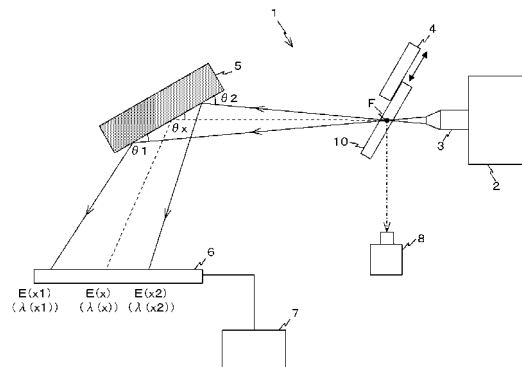
(54) 【発明の名称】 測定装置及び測定方法

(57) 【要約】

【課題】一般的なX線源を用いて、高精度なXAFS測定を行う。

【解決手段】X線源2は、少なくとも所定のエネルギー帯域の成分を含むX線を放射する。集光素子3は、X線源2から放射されたX線を集光する。試料台4は、集光素子3によるX線の集光位置Fに対して、サンプル10を進入退避可能に載置する。分光結晶5は、集光位置Fから発散するX線を斜入射することにより、そのX線を分光する。検出装置6は、分光結晶5により分光されたX線の強度分布を検出する。演算装置7は、検出装置6によって検出された強度分布に基づいて、サンプル10のX線吸収スペクトルを演算により求める。

【選択図】 図1



**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

少なくとも所定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 線を集光する集光素子と、  
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、その 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 線だけを前記集光素子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】**

前記集光素子と前記分光結晶との間に、  
前記集光素子に入射した X 線のうち、前記集光素子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】**

前記集光素子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。

20

**【請求項 5】**

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、  
ことを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか一項に記載の測定装置。

30

**【請求項 6】**

X 線源から放射された X 線を、集光素子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 線を分光結晶で斜入射することにより、その 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。

**【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。

40

**【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 X A F S (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。

**【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

50

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】

【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

10

【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】

【0006】

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。

20

【0007】

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】

【0008】

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、少なくとも所定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線を集光する集光素子と、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、

30

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、その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、を備える。

【0009】

この場合、例えば、所定のエネルギー帯域のX線だけを前記集光素子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。

40

【0010】

また、例えば、前記集光素子と前記分光結晶との間に、前記集光素子に入射したX線のうち、前記集光素子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。

【0011】

また、例えば、前記集光素子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、

50

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。

【0012】

また、例えば、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、  
こととしてもよい。

【0013】

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 X 線を、集光素子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 線を分光結晶で斜入射することにより、その 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

【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。

20

【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。

【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。

30

【図面の簡単な説明】

【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。

40

【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。

【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。

50

【図 1 2】リチウムイオン 2 次電池の内部構造の模式図である。

【図 1 3】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)

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。

10

【0021】

X 線源 2 は、X 線を放射する。X 線は、例えば、少なくとも 5 keV ~ 30 keV 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 50 kW 程度の空冷式のものを採用することができ、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。

【0022】

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。

20

【0023】

集光素子 3 では、図 2 に示すように、複数のキャピラリ 30 が束ねられている。キャピラリ 30 は、極めて小径な中空のガラス管である。各キャピラリ 30 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 30 に入射した X 線は、キャピラリ 30 の内壁を、全反射しつつ、その出力端へ向かう。

【0024】

集光素子 3 では、その全体の光軸付近のキャピラリ 30 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 30 の曲率が大きくなっている。これにより、各キャピラリ 30 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。

30

【0025】

試料台 4 は、測定対象のサンプル 10 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 10 を進入載置可能である。サンプル 10 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 10 で吸収され、一部は透過する。サンプル 10 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。

【0026】

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。

40

【0027】

【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。

【0028】

50

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。

【0029】

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x1から位置x2の間に斜入射するものとする。ここで、位置x1におけるX線の入射角度を $\theta_1$ とし、位置x2におけるX線の入射角度を $\theta_2$ とする。

【0030】

位置x1から位置x2に至るまで、X線の入射角度は、 $\theta_1$ から $\theta_2$ 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 $\theta(x)$ とすると、 $x_1 \leq x \leq x_2$ 、 $\theta_1 \leq \theta(x) \leq \theta_2$ である。

【0031】

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 $\theta(x)$ を代入したときに得られる波長 $\lambda(x)$ のX線、すなわちエネルギー $E(x)$ のX線が、位置xから出射される。例えば、位置x1からは、波長 $\lambda(x_1)$ 、すなわちエネルギー $E(x_1)$ のX線が出射され、位置x2からは、波長 $\lambda(x_2)$ 、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。

【0034】

なお、波長 $\lambda(x)$ 、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。

【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。

【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

10

20

30

40

50

、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。

10

【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。

【0042】

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。

20

【0043】

続いて、演算装置は、ステップ S2 で取得された強度分布  $I_0(E)$  と、ステップ S3 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 S4)。

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

【0044】

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 S5)。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。

30

【0045】

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。

【0046】

(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。

【0047】

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。

40

【0048】

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。

50

## 【0049】

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。

## 【0050】

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。

10

## 【0051】

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。

20

## 【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。

## 【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。

30

## 【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。

## 【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。

40

## 【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。

50



## 【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。

## 【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。

## 【0064】

ビームスプリッタ13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。ビームスプリッタ13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。

## 【0065】

このビームスプリッタ13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。

## 【0066】

(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。

## 【0067】

図10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。

## 【0068】

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 $\mu$ mである。分光結晶5'を極めて薄くしていることで、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10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XAFS測定が可能になる。

## 【0069】

分光結晶5'の厚みは、200 $\mu$ mに限られない。200 $\mu$ m近傍又は200 $\mu$ m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。

## 【0070】

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。

## 【0071】

(リチウムイオン2次電池の正極物質の測定)

10

20

30

40

50

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。

10

【 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。

【 0 0 7 5 】

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。

20

【 0 0 7 6 】

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。

30

【 0 0 7 7 】

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。

【 0 0 7 8 】

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。

【 0 0 7 9 】

40

【 数 2 】

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

ここで、 $\theta_B$  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 . 3 3 k e V である。分光結晶 5 を Si ( 1 1 1 ) とすると、3 次反射

50

( $n = 3$ )では $\theta$ 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、 $\Delta$ 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。

10

【0082】

上記第2～第5の実施形態では、X線フィルタ11、スリット12、ビームスプリッタ13、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。

20

【0085】

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

【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。

30

【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。

【符号の説明】

40

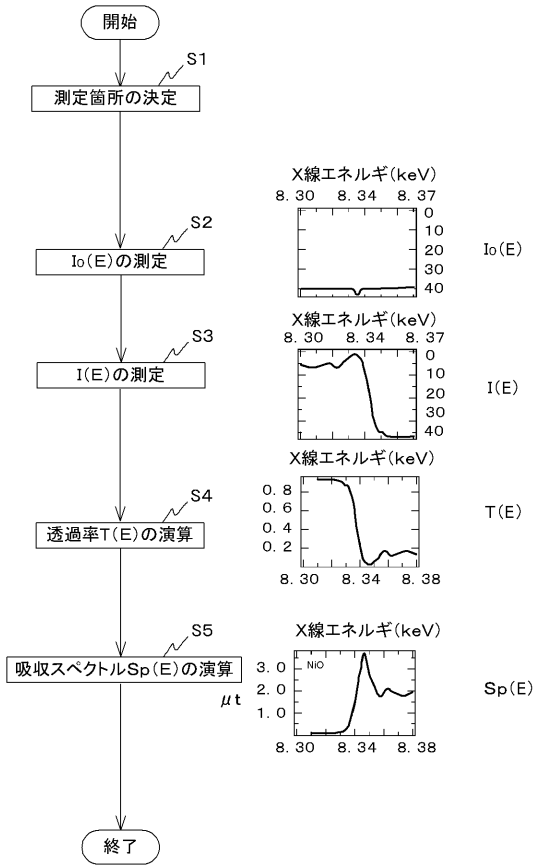
【0088】

- 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

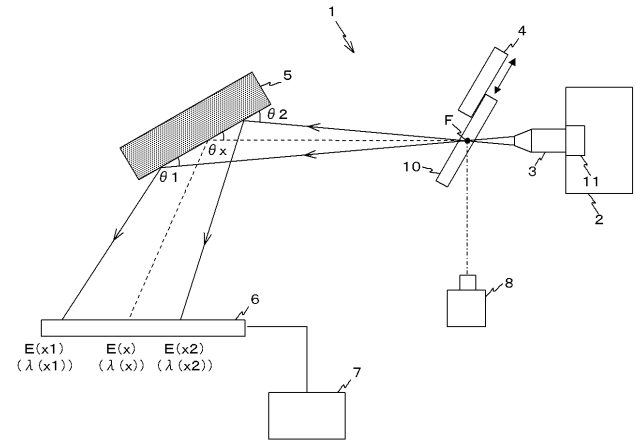
50



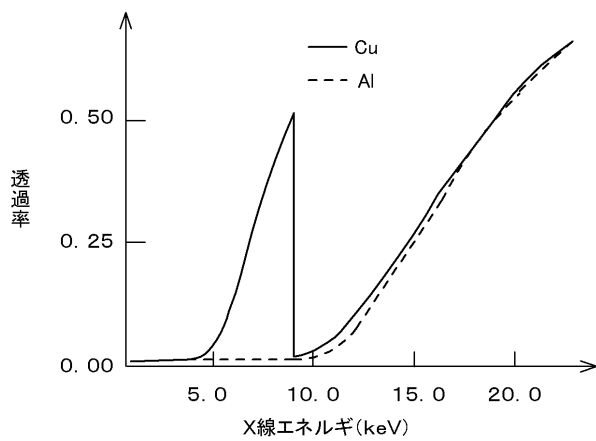
【 図 4 】



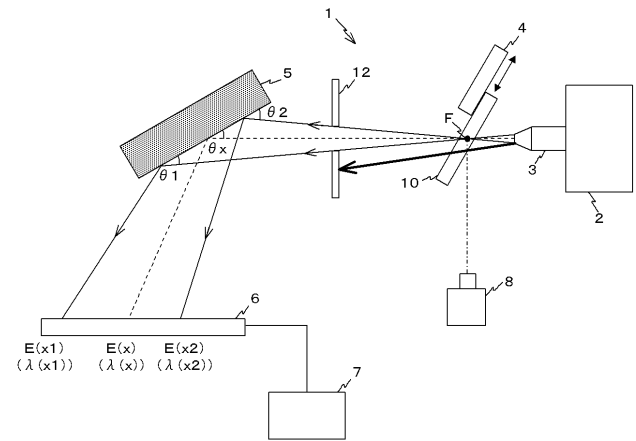
【 図 5 】



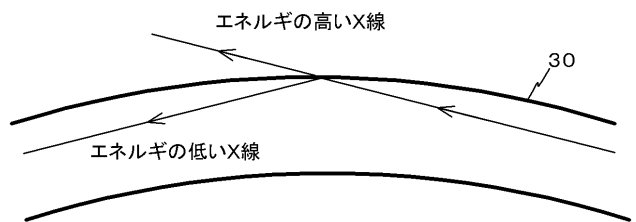
【 図 6 】



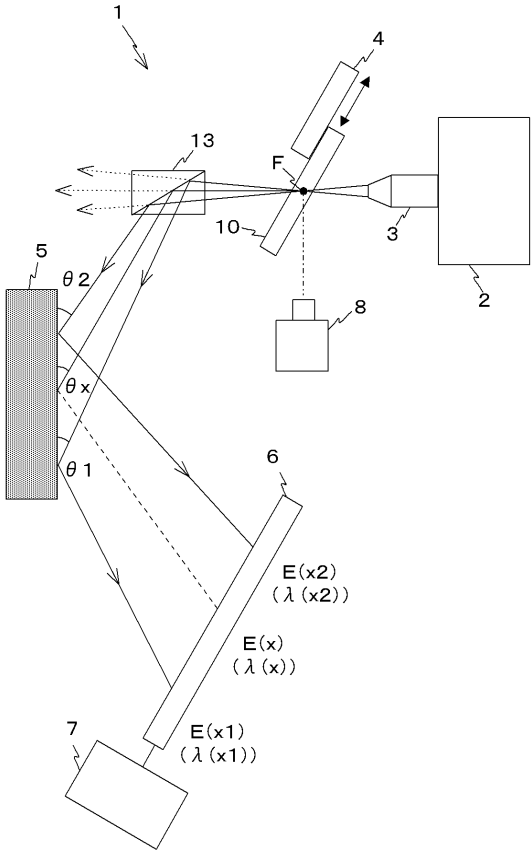
【 図 7 】



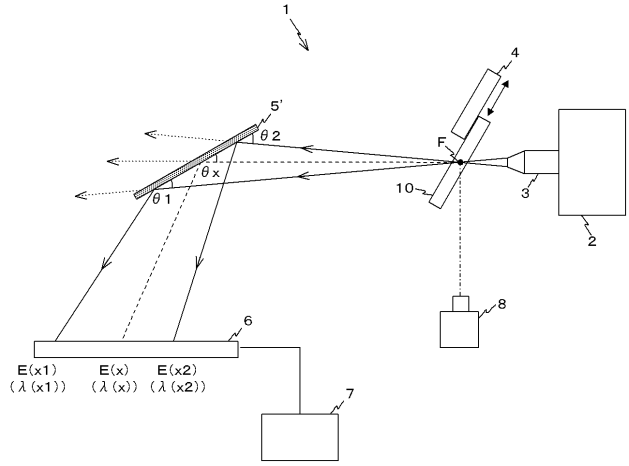
【 図 8 】



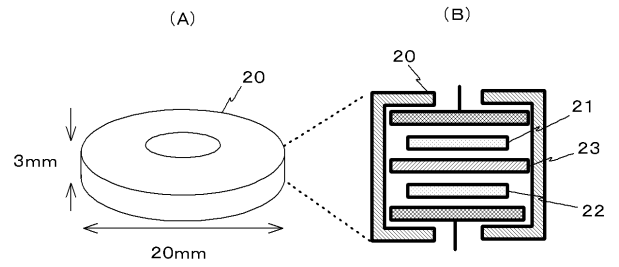
【図 9】



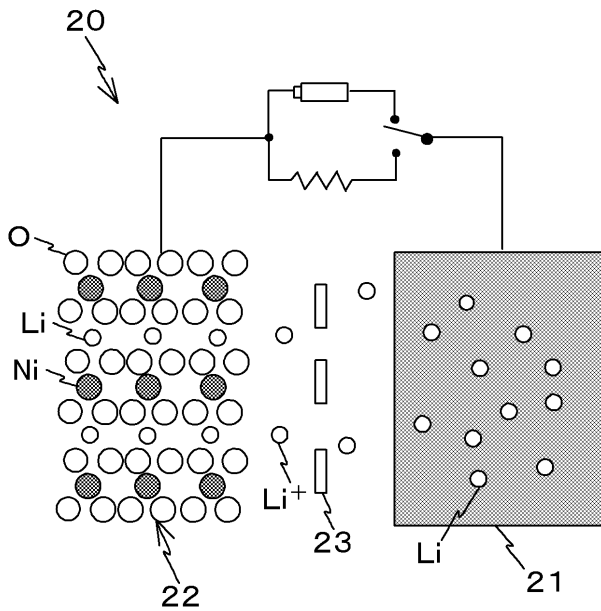
【図 10】



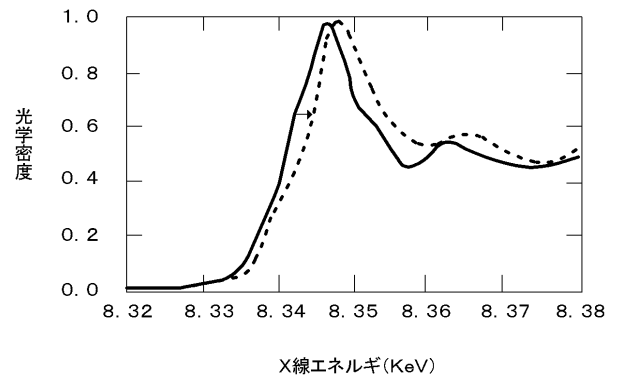
【図 11】



【図 12】



【図 13】



---

フロントページの続き

Fターム(参考) 2G001 AA01 BA04 BA13 CA01 DA09 EA01 EA06 KA12 LA11 MA07  
NA11 NA17 PA11 SA01