

BL37XU 分光分析

1. 概要

BL37XUは、周期長32 mmのSPring-8標準アンジュレータを光源とし、幅広いエネルギー領域に渡る顕微イメージング、深さ分解計測、高感度計測などの先端硬X線分光法（XRF、XAFS）を利活用する利用研究及び計測法の高度化が行われている。2014年度は高速走査型2次元XRF計測による顕微XRF分析の高効率・高速化やQuick XAFS法の整備による計測時間短縮など、“on the fly”をキーワードとする計測手法を中心とした開発及び利用実験を実施した。on the fly計測では、Quick XAFSではモノクロメーターの回転軸を、高速走査型2次元XRF計測ではサンプルステージのx軸を一定速度で連続走引しながら、トリガー信号によりX線強度やモノクロメーター角度の計測のタイミングを同期制御し、連続的に計測を行う。本報告では、計測システムの概要と応用事例について述べる。

2. Quick XAFS計測システムの整備

BL37XUでは従来、モノクロメーターの二結晶を各エネルギー位置に移動・停止後にX線吸収計測を行う「ステップスキャンXAFS計測システム」を整備していたが、文部科学省「低炭素研究ネットワークプログラム」(理研)により新たに平行配置二結晶モノクロメーターが導入され、二結晶のブラック角度を高速走引することが可能になった。そこで結晶角度を連続的に高速走引しながら結晶角度とX線吸収度をon the fly計測する「Quick XAFS計測システム」を整備した。本計測システムは、モノク

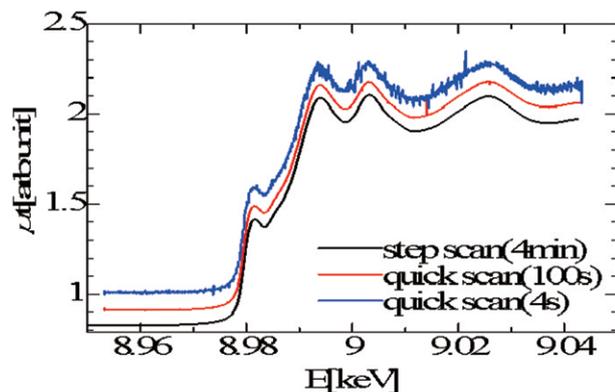


図1 Cu箔のCu K吸収端透過法XANESスペクトル。ステップスキャン（黒）、クイックスキャン（露光時間：100秒（赤）、4秒（青））

ロメーター回転軸のエンコーダー角度信号を新たに導入したエンコーダーカウンターでデジタル化し、イオンチェンバー等X線検出器の出力信号と同期計測することにより、容易にタイミング制御が可能なシンプルなシステムとして構築できた。

図1に両計測法により計測されたCu箔のCu K吸収端透過法XANESスペクトルの比較を示す。Quick XAFS計測では、アンジュレータのGapは固定した。ステップスキャン方式で分オーダーを要していた計測が、Quick XAFS方式により秒オーダーに短縮された。計測時間：4秒のQuick XAFSスペクトルのS/N比が低い原因は、計測フォトン数の統計精度によるものではなく、イオンチェンバー出力信号計測系が高速Quick XAFS計測に最適化されていないことに起因する。今後、計測系の最適化により、秒オーダーの計測時間で高S/N比をもつスペクトル計測を実現し、時間分解計測にも適用を進める計画である。

3. 2次元高速走査型XRF計測の整備

本計測では、試料水平位置をxステージにより連続走引しながら、一定の時間間隔でパルスモーターコントローラーから出力されるタイミングパルスと同期して透過X線もしくは蛍光X線強度信号をon the fly計測する。試料上下位置をzステージにより移動しながらこの計測を繰り返し行うことにより、2次元XRF像を取得する。蛍光X線検出にはSDDもしくは19素子Ge検出器を用い、アナログアンプもしくはデジタルシグナルプロセッサにより出力増幅後、シングルチャンネルアナライザー(SCA)により所定のエネルギー領域（エネルギー窓）を切り出した蛍光X線シグナルを、イオンチェンバーにより計測された入射X線強度と同期計測する。SCAのエネルギー窓を複数設定することにより、同時に10種以上の元素の蛍光X線に対するマッピングを行うことが可能である。

4. 2次元高速走査型XRF計測法を用いた固体酸化燃料電池に対する利用研究

2次元高速走査型XRF計測システムを利用した例として固体酸化燃料電池(SOFC)電極の電解質/電極界面近傍におけるCoとFeの酸素ポテンシャル(酸化状態)の空間分布の変化をoperand計測した事例を紹介する^[1]。本研究では、電解質/電極界面からの深さに依存したCo

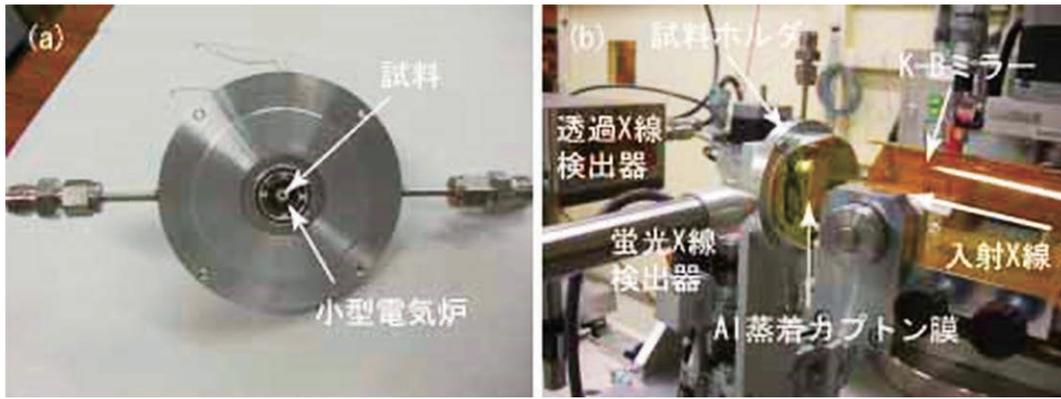


図2 SOFC反応セル (a)、高速走査型2次元XRF計測装置配置 (b)

とFeの化学状態変化を1 μm程度の分解能で繰り返し計測する必要があった。図2に、SOFC反応セルと高速走査型XRF計測装置の配置を示す。電気化学反応下にあるSOFCに対して、2次元XRF計測により界面近傍の元素分布のイメージングを行った後、界面近傍の特徴的な位置においてXANES計測を行うことにより、SOFC電極の印加電圧に依存したCo及びFeの酸素ポテンシャル空間分布を計測した。

図3に、SOFCの電圧印加下と開放電位下において計測したCo K吸収端の立ち上がり近傍のエネルギー(7720 eV)におけるX線吸光度 (Co酸化度の指標) の電解質/電極界面からの深さ方向依存性を示す。電圧印加下では、X線吸光度は界面から20 μm程度の領域で高い値を示している。これは界面近傍ではCoの価数が低いこと、即ち、酸素ポテンシャルがカソード分極によって減少していることを示している。また界面から30 μm程度以上離れた位置では開放電位下と同程度になっており、酸素ポテンシャルが大気下と同程度であることが明らかになった。

参考文献

- [1] K. Amezawa, et al.: *ECS Transactions*, **66 (2)**, 129 (2015).

利用研究促進部門
分光物性Iグループ
新田 清文、寺田 靖子

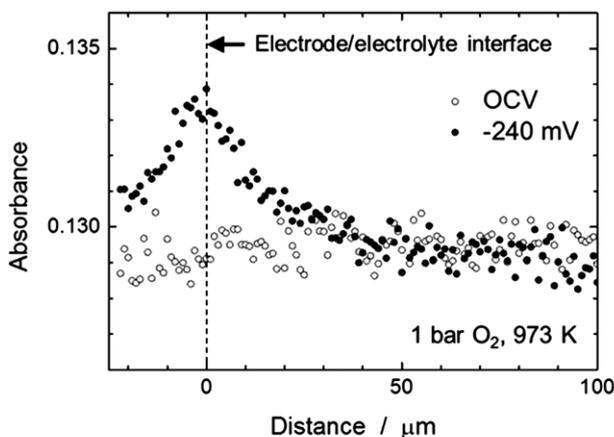


図3 電圧印加下と開放電位下のCo K吸収端の立ち上がり近傍のエネルギー(7720 eV)におけるX線吸光度の深さ依存プロファイル^[1]