

BL37XU 分光分析

1. 概要

BL37XUでは、走査型顕微分光分析を主体として全視野型分光イメージングや、蛍光分光法・深さ分解計測法などの高輝度X線分光法により、物質の形態・元素分布・化学状態・局所構造の解析を通して、物質のもつ性質や機能解明に向けた利用研究が行われている。2015年度は、in-situ 2次元投影型XAFSイメージング法の開発を実施した。

2. 2次元検出器を利用した2次元投影型XAFSイメージング法の開発

反応環境や試料自体の不均質性により空間的に不均一に進行する化学反応に対して、化学状態変化のその場イメージ観察を実現することを目的として、高輝度・高強度なアンジュレータ光の特性を生かした2次元投影型XAFSイメージング計測法の構築を行った。本計測システムで得られる化学状態イメージの空間分解能は、検出器の空間分解能により決定され、最高1 μm 程度である。

本計測では、非集光のアンジュレータ光をスリットで目的のサイズに整形し、2次元イメージング検出器を用いて、入射X線ビームプロファイルと、試料を透過したX線ビームプロファイルを計測し、両者から2次元吸光度イメージを計算する。実験ハッチ1内に設置したdiffuserを用いて均質化したX線を、実験ハッチ2内に

設置したスリットにより100 μm 角程度に整形し、コリメータを用いて試料位置まで導く。試料は自動ステージに設置し、精密位置調整を行う。X線像の計測には、蛍光板とレンズを用いてX線像を可視光拡大像に変換し、それをsCMOS検出器で計測する可視光変換型X線イメージ検出器を用いた。本検出器は、レンズの倍率により空間分解能と視野サイズの調整が可能である。空間分解能：1 μm 程度での計測の場合には、拡大率：10倍のレンズを用いた。

本計測システムにより、測定目的元素の電子状態や局所構造に対する高速イメージング計測が可能となった。今後、本計測システムを2014年度に開発したon the flyクイックXAFS計測と組み合わせることにより、operando条件下での時間分解XAFSイメージング計測システムを構築し、利用展開を進める計画である。

3. 充放電過程のLiイオン電池に対する2次元XAFSイメージング計測

2次元XAFSイメージング法の応用事例として、Liイオン電池(LIB)の充放電過程で正極である LiCoO_2 合剤電極内で起こる化学反応分布の計測結果について紹介する。測定はCo K吸収端(7709 eV)付近で行った。X線が透過できる模擬電池セルを作製し、充放電過程での電気化学計測とXAFSイメージング計測を同時に行った。

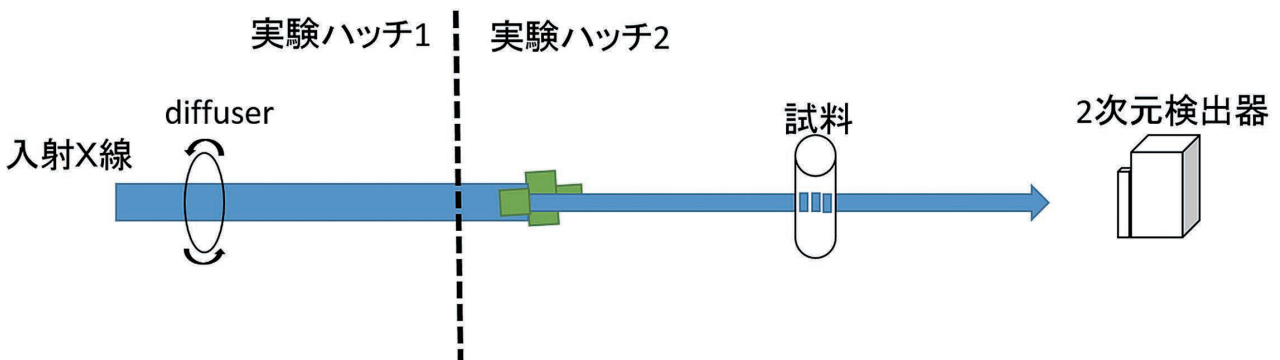


図1 2次元投影型XAFSイメージング法の模式図。

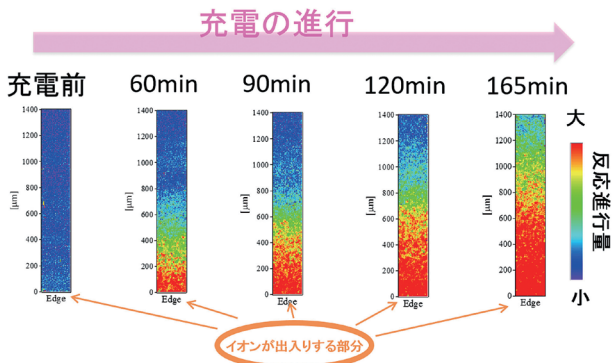


図2 2次元 XAFS イメージングにより明らかになったLIB内の反応進行の様子。

図2は、得られた2次元XAFSイメージングから計算したCoの価数分布イメージである。空間分解能は、 $1\ \mu\text{m}^2$ である。青から赤への変化はCoが酸化されていることを示す。この結果から、充電反応はイオンの出入りする電極部分から正極内部に向かって徐々に拡散的に進行することが明らかになった。

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