

XAFS (X線吸収微細構造解析) 6

～応用例～

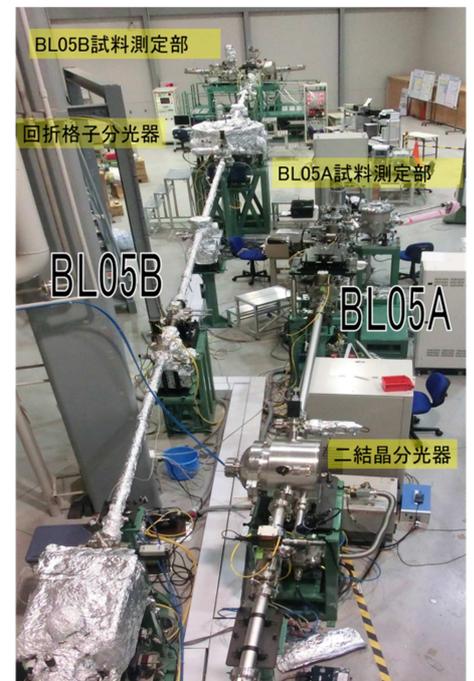
光速に近い高エネルギーの電子の進行方向が磁場で曲げられたとき、その軌道の接線方向に電磁波（光）が放出されます。この現象をシンクロトロン放射、放出される電磁波を放射光と呼び、放射光はマイクロ波からX線にいたる広い範囲の連続スペクトルを有し、かつ指向性が良く、偏光しています。この強力な放射光は、加速器によって得られますが、世界最大の硬X線が得られるスプリング8には、中型放射光施設ニュースバル（兵庫県立大学）が併置されており、同時に軟X線の利用も促進されています。この軟X線と物質の相互作用を利用した種々の分析は、材料解析・評価に用いられます。

ニュースバルBL05では、XAFS（吸収X線分光）とXPS（X線光電子分光）の2つの分析手法が利用可能で、ニュースバルの産業利用を促進するユーザーのコンソーシアムであるシンクロトロンアナリシスLLCが、放射光分析の測定支援・代行測定を行っています。

1. 施設



図1 ニュースバル



- ・2分岐ビームライン: BL05A, BL05B (同時稼動が可能)
- ・BL05A: 二結晶分光器 1300~4000eV XAFS (TEY, FY)
- ・BL05B: 回折格子分光器 50~1300eV XAFS (TEY, FY), XPS
- ・BL05Bエンドステーションでは必要に応じて XAFS/XPSチャンバーを交換

図2 BL05

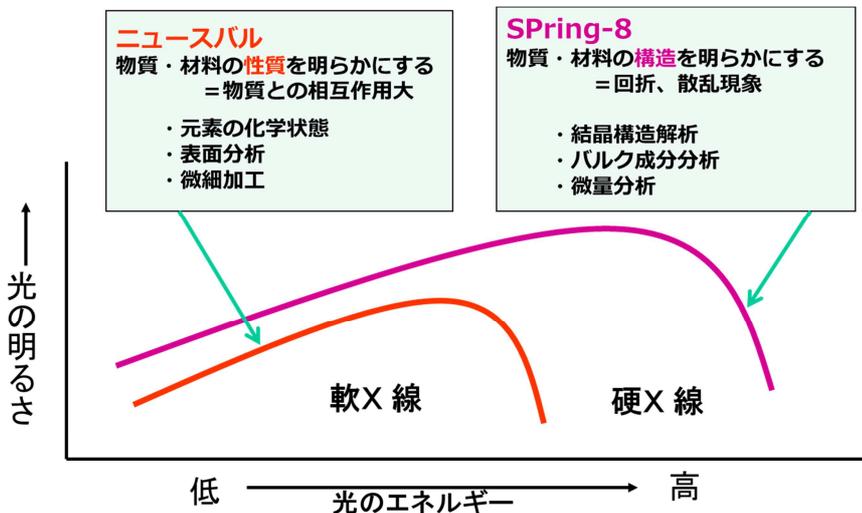
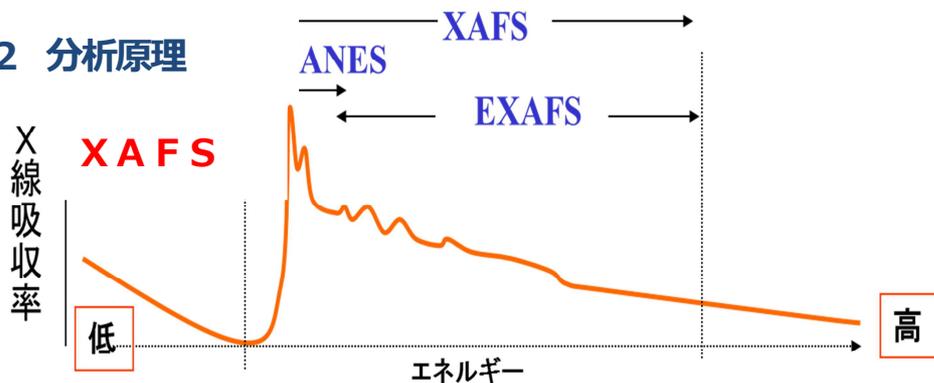


図3 放射光のエネルギー分布

2 分析原理



XAFS: X-Ray Absorption Fine Structure : X線吸収微細構造

XANES: X-Ray Absorption Near Edge Structure : X線近吸収端構造
 吸収端近傍~50eVの微細構造。吸収原子の電子状態・化学結合状態、配位構造を反映。

EXAFS: Extended X-Ray Absorption Fine Structure : 広域X線吸収微細構造
 吸収端から高エネルギー側30~1000eVの微細構造。吸収原子の周辺の物質の結晶構造、配位数、幾何学構造を反映する原子分布：距離、数（配位数）など。

図4 XAFSスペクトル

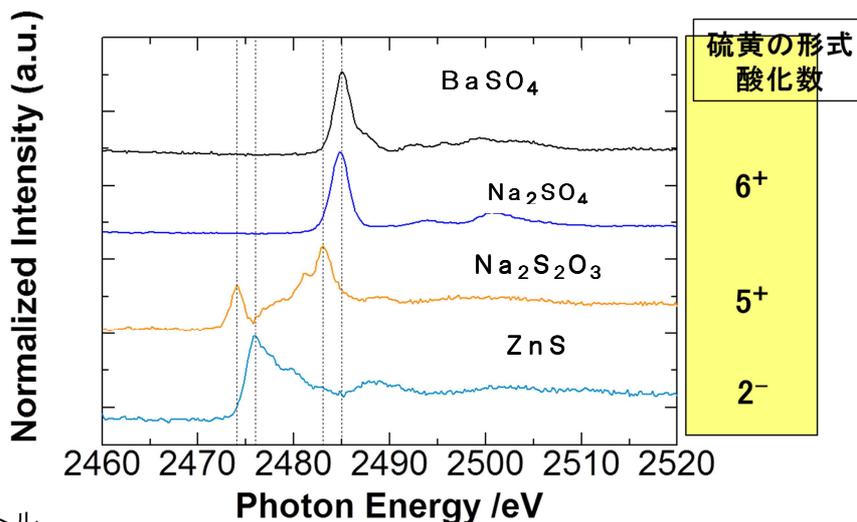
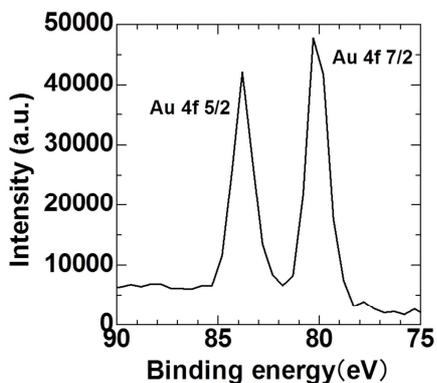


図5 S-K端 XAFSスペクトル

XPS: X-ray photoelectron spectroscopy : X線光電子分光

試料表面にX線を照射すると、光電効果により表面から光電子が真空中に放出、その光電子の運動エネルギーを測定。表面の元素分析・化学状態分析



Excitation energy: 400 eV
 Pass energy: 20 eV
 Slit width: 50 μm
 FWHM=0.65 eV

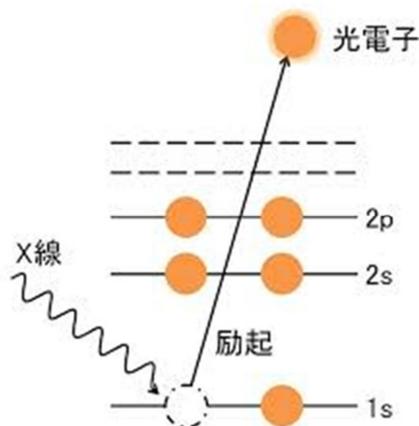


図6 Au 4f XPSスペクトル

図7 XPS 光電子発生の様式図

3 応用例

ニュースバルで利用可能なXAFSとXPSの利用分野は下記のとおりです。(表1)

表1 放射光分析応用分野

分析	対象	
XAFS	触媒性能と構造	初期性能・寿命 (耐久性) 稀元素触媒 合金 局所構造・電子状態 貴金属触媒 F C 分散・電子状態
	薄膜	工具・電極 局所構造
	化合物	原子配置
	表面処理	工具 表面 (電子収量) ・バルク (蛍光)
	高分子	偏光フィルム・液晶 表面処理・炭素結合状態 医療用材料 配向 (強度・延伸・特許)
	微量元素分析	環境・材料
	金属化合物	原子価
XPS	高分解能観察	電子材料・触媒
	軟X線光電子分光	非破壊深さ方向分析

ニュースバルのビームライン (BL05) では、ほぼすべての元素の分析が可能です。

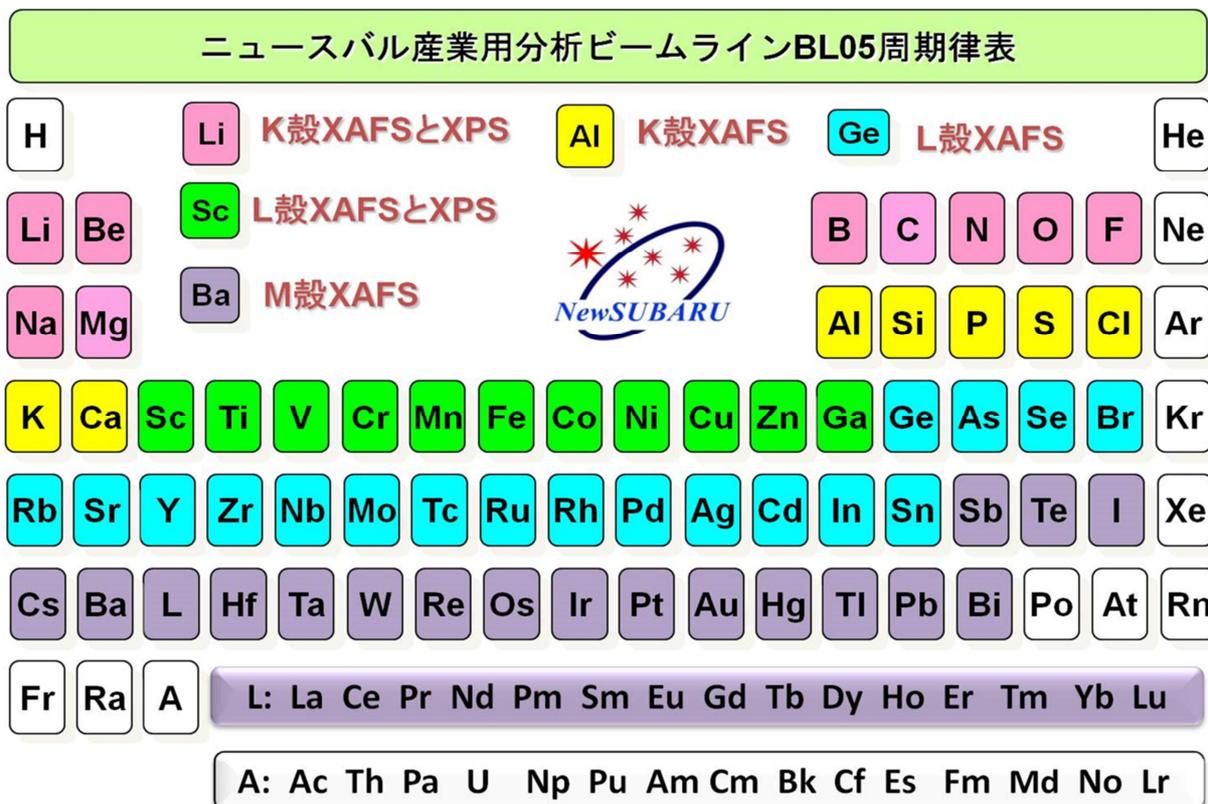


図8 BL05 分析可能元素周期律表

ニューズバルでのトライアルユース分析（成果公開）の実施例・スペクトル例を以下に示します。（表2） これらの詳細はニューズバルのホームページ（<http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/NS/result>）で公開されています。また、2013年度に開催された報告会などで公表された報告・報文の表題をリストアップします。（表3）

表2 ニューズバルにおけるXAFS/XPS分析（トライアルユース）

分類	課題	分析結果	元素
金属	材料中微量成分の状態分析	測定面にh-BNが存在し、かつ配向していることが分かった。	B
金属	鉄鋼材料の表面分析	鉄酸化物と金属鉄のスペクトルの差が明らかになり、状態の区別が可能と推定された。	Fe
セラミックス	セラミックス焼結体の副生成物の分析	セラミックス焼結時の助剤添加による、副生成物の分析を行い、参照物質との比較検討ができた。	Si Ca
触媒	環境浄化用機能性無機化合物の分子構造及び電子状態解析	金属触媒の分子構造・電子状態を触媒担体、処理条件の依存性を評価した。（XAFS/XPS）	Pd Zr O
高分子	ポリマーの架橋構造解析	ゴム/酸化亜鉛/S系で架橋時間を変化させた試料について、ポリスルフィド成分の差を反映した差が得られた。	S
高分子	ファイバー混練プラスチック中のファイバー観察	ファイバーを混練した試料と参照試料のシリカを比較した結果、Siの局所構造の差を反映した結果を得た。	Si
薄膜	Al/Ni基板上に成膜されたカーボン薄膜の構造分析	厚みの異なるカーボン膜に対して、励起エネルギーを変化させたXPS測定を行い、表面による差異を検出している。	C
電子材料	ホウ素含有工業材料の構造解析	REACH規制に対する高懸念物質としてリストアップされている、Bの化学状態評価を検討し、配位数の差を検出した。	B
薄膜	炭素系硬質膜の構造解析	化学気相成長により成膜した試料について、不純物および炭素組成比を評価した。	C
金属	銅表面でのギ酸還元後の表面状態評価	表面酸化物除去のためギ酸ガスによる還元を行っているが、処理表面でのギ酸残査について評価できた。	C 図9
ガラス	ガラス中のMg ²⁺ イオンの分析	ガラス物性制御に有効なMgOのガラス中状態の分析を検討した結果、組成の違いによるMg ²⁺ の構造差が示された。	Mg 図10
有機物	ガラス基板上的有機物分析	ガラス基板の上に製膜したF系薄膜の状態分析により、sp ² , sp ³ の結合について評価できることがわかった。	F C
電子材料	真空排気装置中に付着した物質の解明	蛍光X線分析により、O, F, Feが検出された。また、FとFeの明確な半別のためXAFSを行い、Fを明瞭に観測した。	Fe
酸化物	微細粒子における酸化状態の分析	酸化処理を施したSi微粒子の酸化状態が評価可能であることがわかった。	Si 図11
材料	炭化物の分析	炭化綿試料の製品特性に関連する測定結果が得られ、さらに表面・内部の官能基に関する情報を入手した。	C
薄膜	溶射被膜の分析	HVOF溶射法により成膜したWC-Cr ₃ C ₂ -Ni系炭化物サーメットの特性に影響する各元素の結合状態を評価した。	Cr Ni C 図12
高分子	熱硬化高分子薄膜の表面解析	カルボン酸含有ポリマーとエポキシ系架橋剤を用いた熱硬化膜の硬化過程での化学結合状態の変化を測定できた。	C
材料	綿炭化物の分析	炭化綿のイオン化処理前後の表面の状態分析が可能であった。	C
材料	基材の表面処理と化学結合状態の評価	象牙質の表面状態の異なる試料について微細構造の差を検出した。	Ca

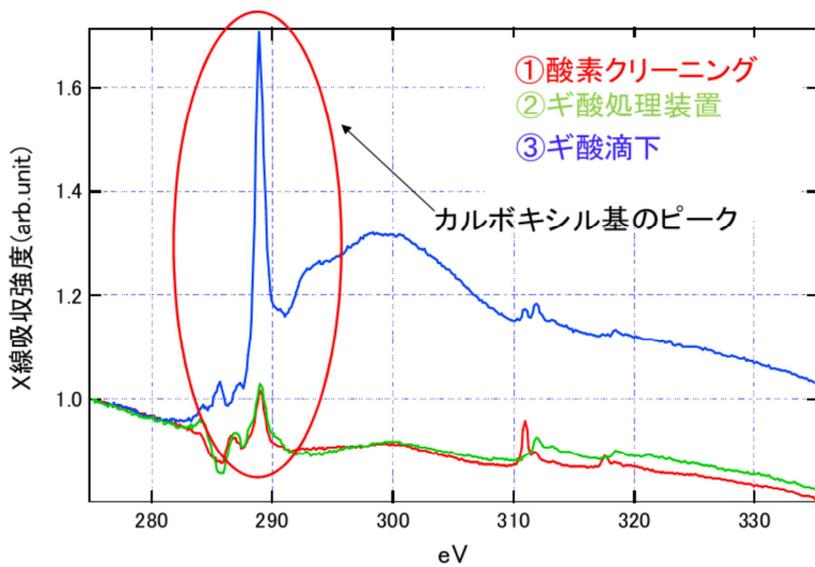


図9 C-K端 XANESスペクトル

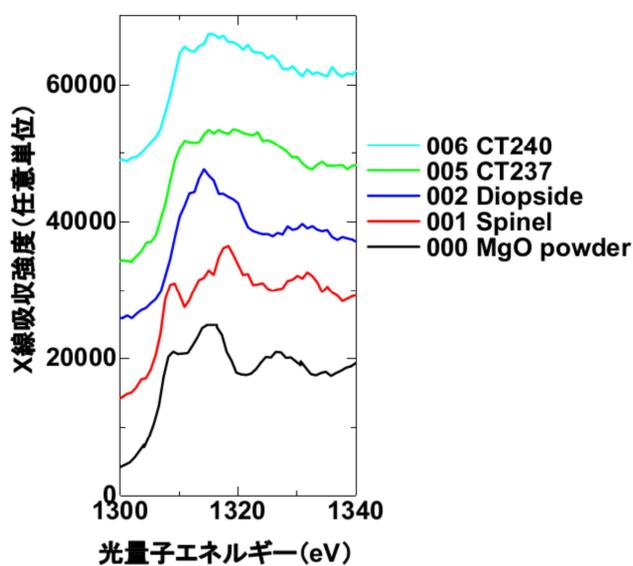


図10 Mg-K端 XANESスペクトル

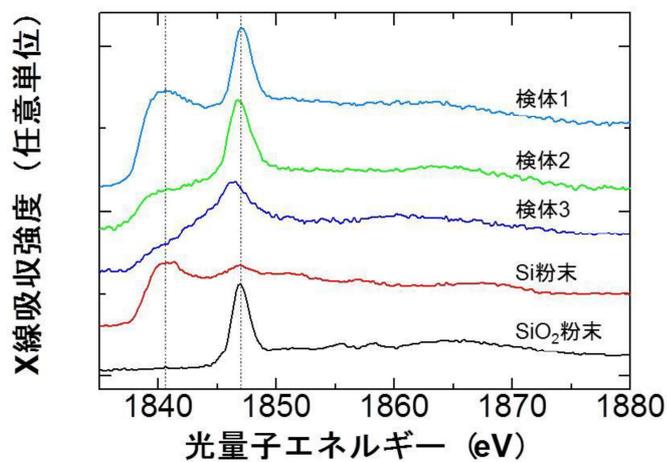


図11 Si-K端 XANESスペクトル

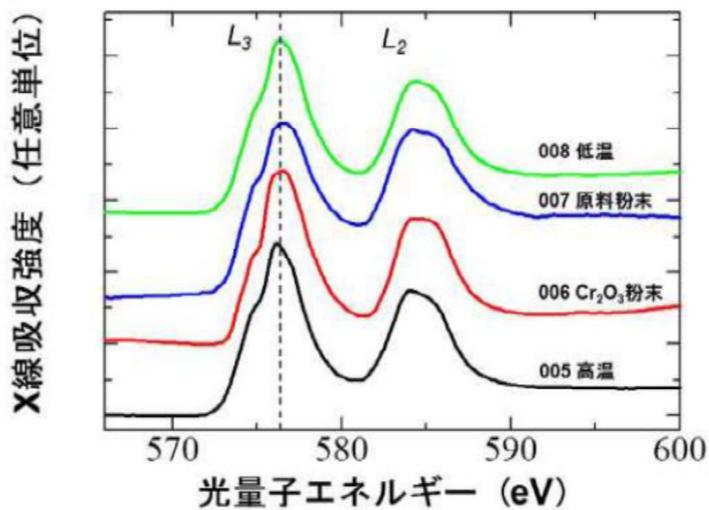


図12 Cr-L端 XANESスペクトル

表3 軟X線利用分析 各施設報告例

発表	内容 (表題)	
兵庫県立大学 先端技術セミナー2014 (2014. 3. 11)		
1	ニューズバブル放射光を用いた機能性材料の電子構造評価 フッ素含有自己組織化膜の電子構造評価 光配向性高分子液晶膜の表面配向性評価	材料
2	多目的ビームライン BL10 における軟 X 線吸収分析 1 工業炭素材料の XANES 測定	材料
3	多目的ビームライン BL10 における軟 X 線吸収分析 2 液体有機電解質の XANES 測定	材料
4	リチウムイオン電池への放射光 XAFS の応用	電池
5	放射光照射による石英系ガラス膜の表面改質とその深さ方向分析	材料
6	軟 X 線照射による S i 含有 D L C 膜における構造変化の解明	材料
7	原子状酸素照射による T i 含有 D L C 膜の表面状態変化	材料
8	軟 X 線照射による T i O ₂ 薄膜の X A S スペクトル形状の回復	材料
9	UV アシスト H e プラズマによりエッチングした n-GaN 結晶の表面ダメージの分析	材料
10	TEY,TFY の併用による Sn 表面酸化状態の深さ分析手法の検討	材料
九州シンクロtron光研究センター (2013. 7. 31)		
1	その場 XAFS 測定による固体酸化燃料電池のアノード触媒解析	電池
2	軟 X 線ビームラインにおける吸収測定の実況	材料
3	X 線吸収分光法の土壌、河川環境問題への応用	環境
4	XANES を用いた逆スピネル型正極の充放電メカニズム	電池
5	超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の光電変換素子への応用に向けた基盤研究	材料
6	Cr-B ドープ超ナノ微結晶ダイヤモンド膜の XAFS 解析	材料
7	ペロブスカイト型複合金属酸化物の XAFS 測定	材料
8	転換電子収量 XAFS を用いた雨水による銅板の酸化に関する研究	環境
立命大 SR センター 研究成果報告会 (2013. 6. 15)		
1	分光と回折の融合による蓄電池・磁石など実用材料評価の新たな展開	電池
2	リチウムイオン電池の反応における階層構造と放射光 X 線解析	電池
3	鉄酸化細菌由来酸化鉄の Li イオン電池 電極材料への応用	電池
4	閉鎖性水域における環境改善材料の XAFS による性能評価	環境
5	ゾルゲル法によるホウ素ドープ Li ₂ MnSiO ₄ 正極活性物質の作成	電池
6	過酸化物・超酸化物の軟 X 線分光評価	材料
7	プロトン挿入脱離反応における層状 (Ni/Co/Mn) 酸化物中の Ni・Co・Mn の電子状態解析	材料
8	In-situ Mg,Pd NEXAFS による Mg-Pd ナノ粒子の化学状態分析	材料
9	通電焼結法で調整したリチウム二次電池用 SiO コンポジット負極材料の Si-XAFS 解析	電池
10	Li ₂ S-FeS ₂ 複合体の作製とその充放電に伴う S XAFS 測定	電池
11	XAFS を用いたアルミニウム二次電池正極 FeS ₂ の充放電反応機構解明	電池
12	XANES 測定による琵琶湖底質土の分析	環境
13	固体電池材料の XAFS 測定	電池
14	加硫における硫黄結合様式の特異性	高分子
15	In Situ イメージング XAFS 法によるリチウムイオン電池 LiNiO ₂ 正極の反応分布解析	電池
16	転換電子収量法による In Situ XAFS 測定法の開発と担持酸化銅触媒への応用	材料
17	シリカおよびγ-アルミナ担持クロム触媒の酸化還元挙動	材料
18	XAFS 法による PdCu 合金触媒の生成メカニズムの解明	材料
19	NEXAFS によるポリイミド薄膜表面の構造解析	高分子

B L 5 で取得したスペクトルの例を以下に示します。

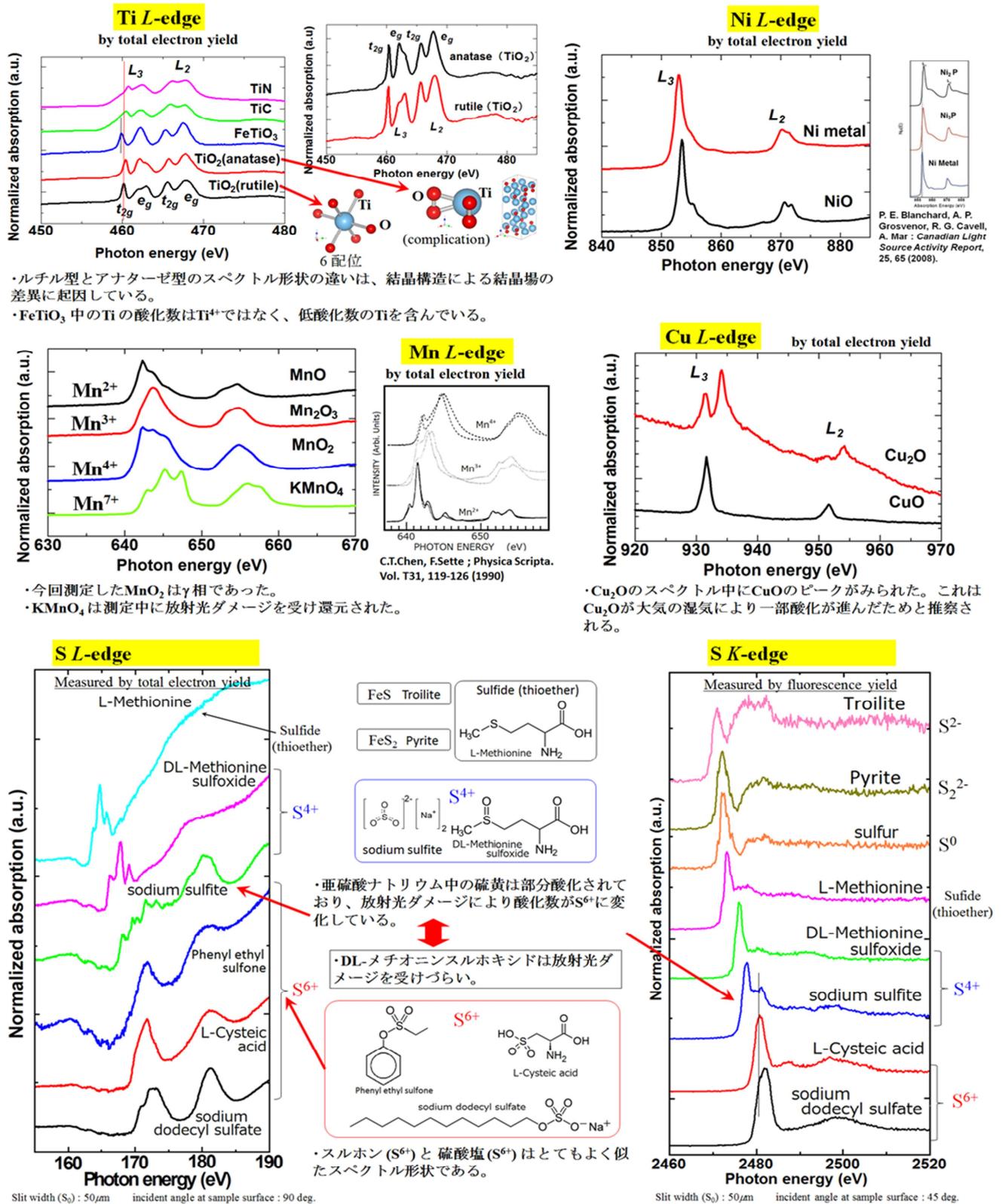


図13 XANESスペクトル例

4. 利用

合同会社シンクロトンアナリシス LLC (SALLC) は B L O 5 の維持管理を行っており、測定受け・測定代行など、使い易い利用環境を整備しています。



測定利用支援 (SALLC)

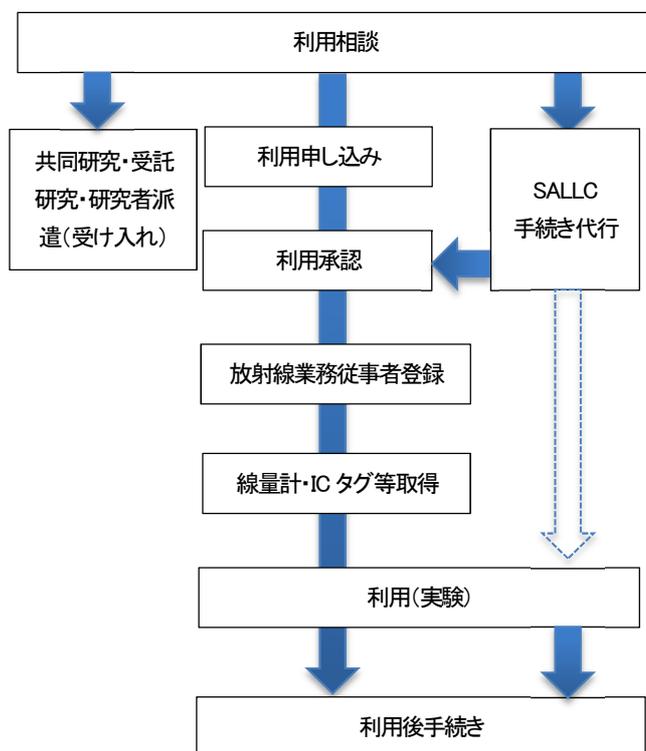
放射光測定の経験がない、または技術者が不在の場合には測定を代行します。経験のある技術者が在籍していても現場に派遣する余裕のない場合にもご活用ください。また、ユーザー企業の技術者が測定するに当たって、あらかじめ設備の調整・準備を行い、操作方法をご説明します。(自身で測定される際には放射線作業従事者の登録が必要です。)

また、利用時間の設定・配分、大学への利用申請手続き・料金納入を代行します。分析成果は専有となり守秘が可能です。

放射光分析のみならず、各種材料分析に関するご相談に応じ、この分野の優れたアドバイザーの諸先生の御支援を受けることも可能です。

トライアルユース (共用促進事業)

共用促進事業では、無料でご利用いただけるトライアルユース制度があり、原則 4 シフト (16 時間) までご利用可能です。但し、成果は公開となります。また対象は企業あるいは産学連携研究チームによる利用です。この利用についても S A L L C が支援致します。



共用促進室

TEL : 0791-58-2543 FAX : 0791-58-2504
MAIL: kyoyo@lasti.u-hyogo.ac.jp

共用促進リエゾン

【<http://www.lasti.u-hyogo.ac.jp/NS/use/staff/>】

合同会社シンクロトンアナリシス LLC (SALLC)

TEL : 090-3351-9715 (担当: 深田 昇)
MAIL: sallc-nf@lasti.u-hyogo.ac.jp
【<http://sallc.jp/>】