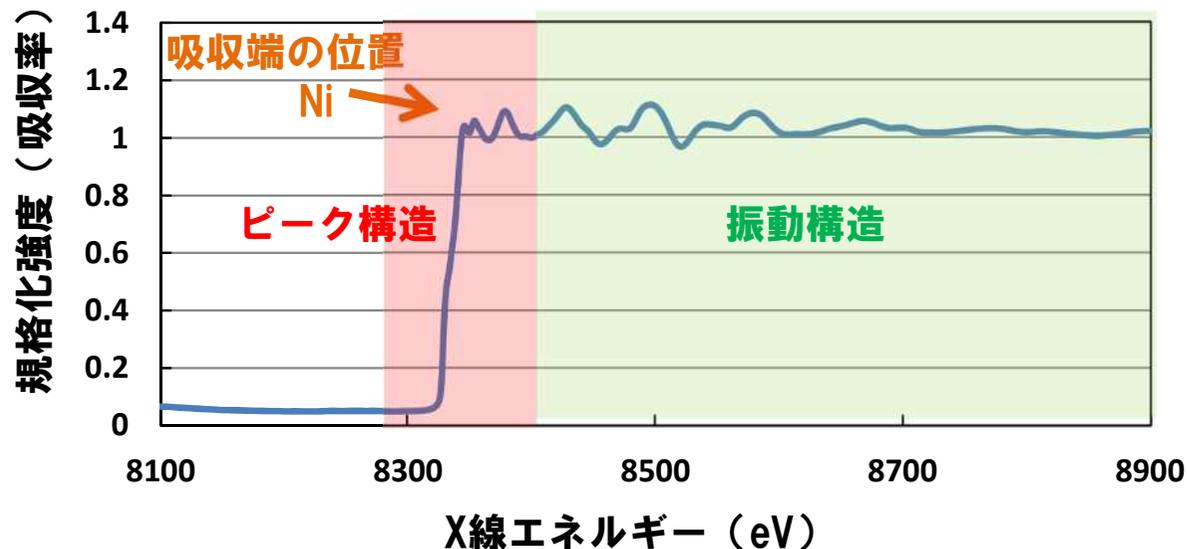


粉末粒子径がXAFSスペクトルの定量性に及ぼす影響

あいち産業科学技術総合センター
共同研究支援部・SR活用推進室 野本豊和

研究の背景・必要性

「XAFS」は非常に有用な化学状態分析手法



様々な物質を区別できる

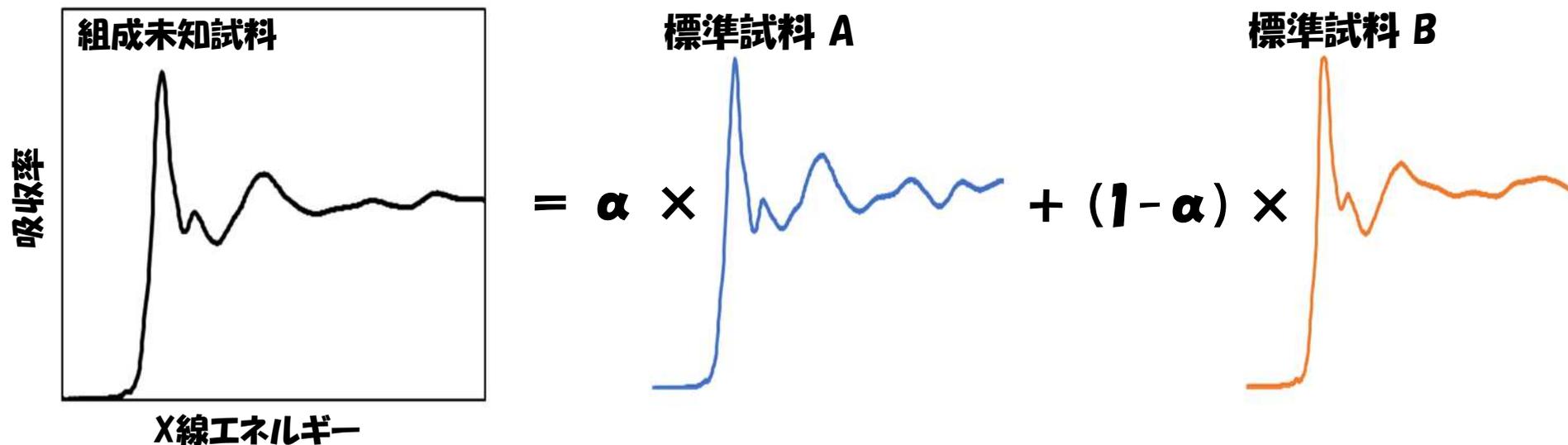
金属単体？

硫化物？

酸化物？

合金？

XAFSスペクトル解析手段の一つ “LCF解析”

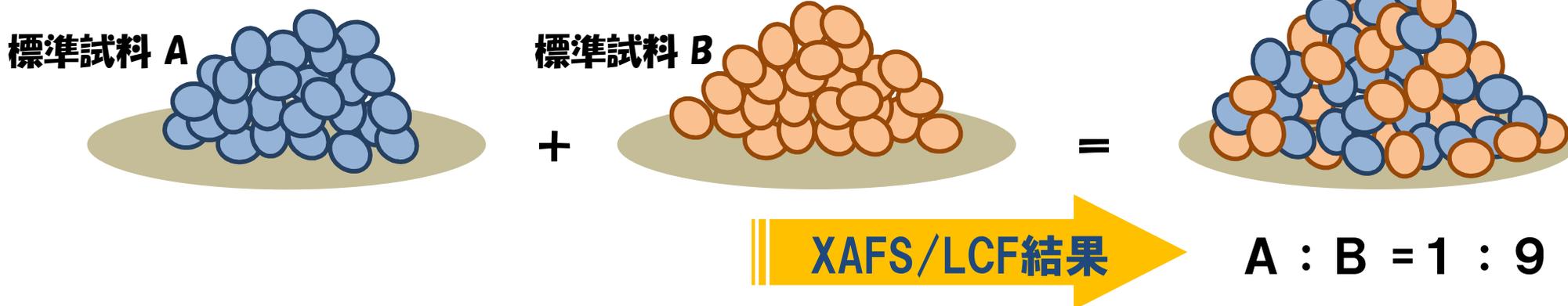


研究の背景・必要性

XAFSに関する研修や講習

LCF解析のモデルケース ⇒ **標準試料（粉末）の混合**

実際に試してみると… 例えば1 : 1で混ぜた場合、



- ・ 既知組成を反映しない、主要要因の究明が必要
- ・ スペクトル解析後の定量値補正などの対策が必要

要因として考えられること

- ① 電気伝導性
- ② 密度
- ③ 粒子径

研究の状況・目的

先行研究の状況

- ①「Si系ハードコートのシンクロトン光分析による評価」(2017年)
→ シラン化合物の成分比:数%程度の精度で定量できていた(蛍光収量)。
- ②Ag + Ag₂O標準粉末混合:Agがほぼ100%のデータとなる(電子収量)。
- ③Mn + Mn₃O₄標準粉末混合:Mn₃O₄がほぼ100%のデータとなる(電子収量)。
- ④NiO + Ni(OH)₂標準粉末混合
: Ni(OH)₂が多く見積もられる(電子収量および蛍光収量)。
ずれの程度は吸収端によって異なり、軟X線XAFSでより大きい。

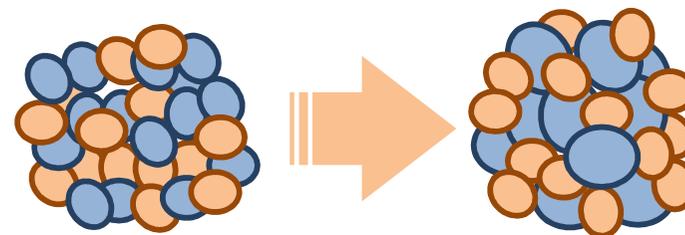
本研究の目的

- 粉末混合サンプルのLCF解析が組成を反映しない主要要因が“粒子径”であることを具体的な例で証明する。
- 電子顕微鏡 ⇒ 粒子径評価
シンクロトン光分析 ⇒ XAFS/LCF解析による原子数比の算出
- 粒子径とLCF結果の相関を明らかにし、対策について指針を明らかにする。

研究内容・研究方法

“粉末粒子混合系”に着目し、組成既知試料に対するXAFS/LCF解析の定量性を調べる。

- “金属銅”と“酸化銅(II)”の組み合わせとする。
- それぞれのCuの原子数比を、“1:1”に調整する。
- 変化させるパラメータは、粉末粒子の“粒子径”のみ。



今回用意した標準粉末（高純度化学研究所製）

純銅Cu	純度99.99%	約1 μm、約5 μm、平均45 μm、平均75 μm、平均150 μm
酸化銅CuO	純度99.9%	約1 μm、約5 μm、平均300 μm

これらを組み合わせて、混合粉末を作製した。

測定

① Cu原子数比の解析

Cu K-edge XAFS @あいちシンクロトロン光センター BL5S1
透過法 or 転換電子収量(CEY)&部分蛍光収量(PFY)同時測定

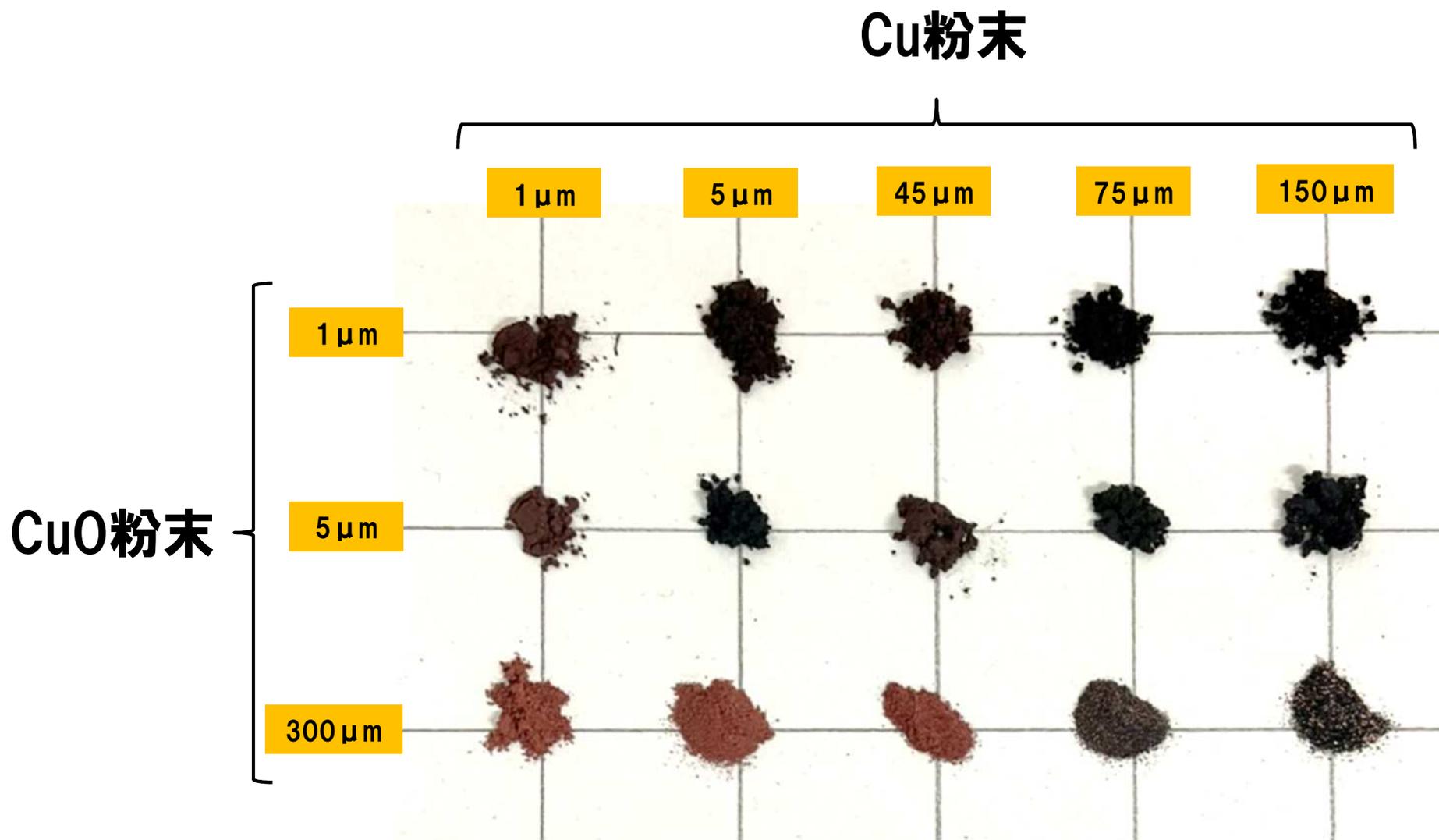
Cu酸化膜を無視できる測定

② 粒径の確認

SEM観察 @あいち産業科学技術総合センター(豊田市)

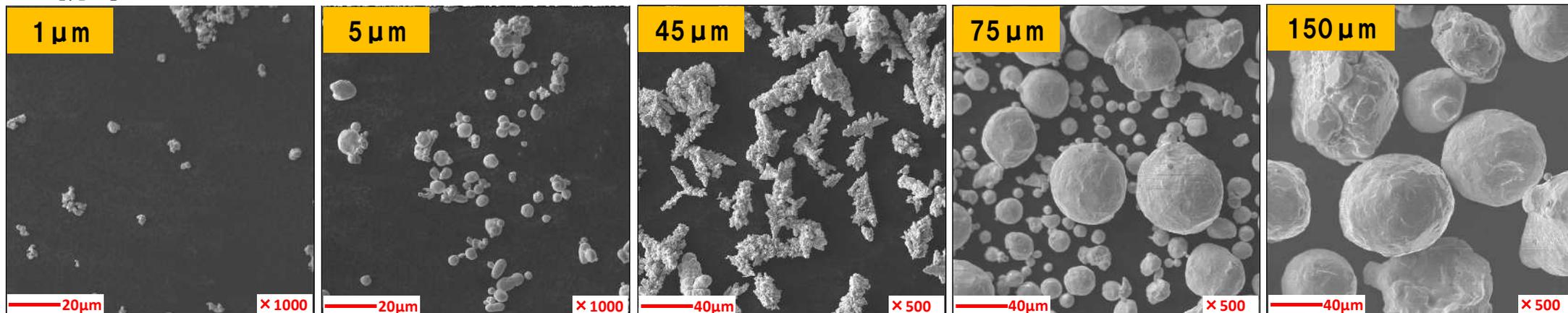
研究内容・研究方法

作製した混合粉末 それぞれのCuの原子数比を、**"1 : 1"** に調整



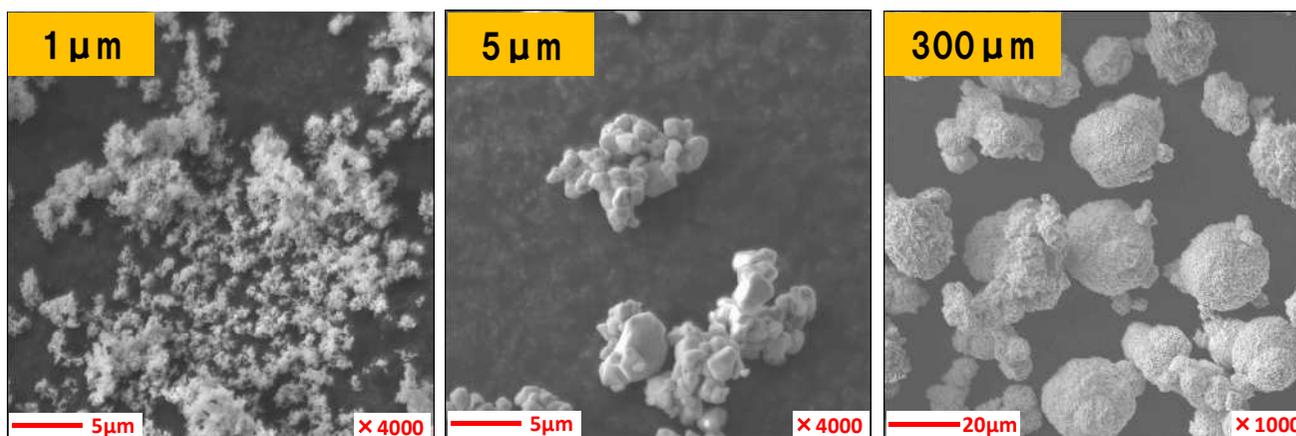
実験結果 粉末の粒子径、粒形の観察(SEM観察)

Cu粉末



Cu粒子 \Rightarrow 表記された粒子径におおむね近い

CuO粉末



CuO粒子 \Rightarrow 表記された粒子径よりもかなり小さい

試薬として表記された粒子径に応じて、
粒子サイズが変化することが確認できた



同じ、5 μm 、1 μm 表記でも…
CuよりCuOの方が粒子が微細であった

実験結果

XAFS測定 @BL5S1

Cu K-edge XAFS エネルギー範囲: 8685~9485 eV、ビームサイズ: 0.5×0.5 mm
CEY、PFY : Step scan (入射角: 3°、フットプリント: 0.5×3 mm)

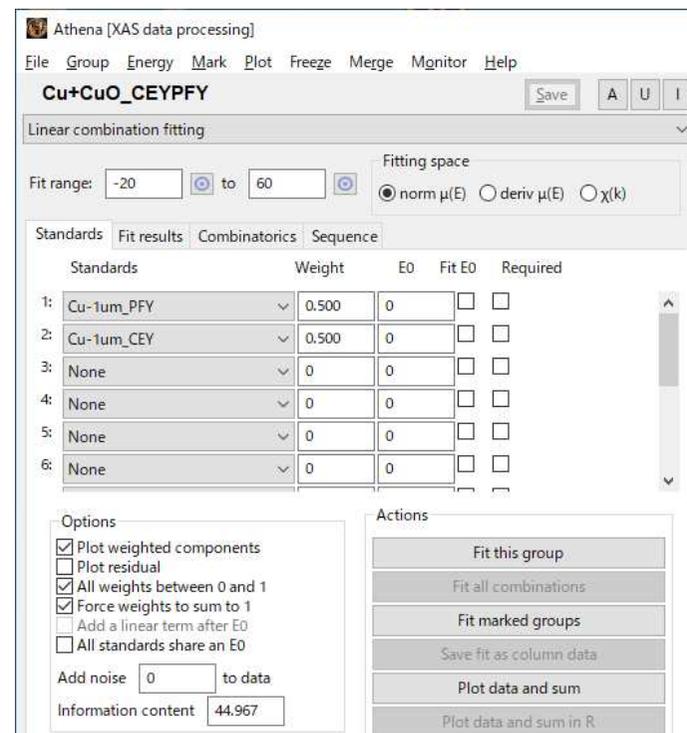


スペクトルの解析 → Athena(無料のXAFS解析ソフト)

原子数比(CuとCuO)の算出

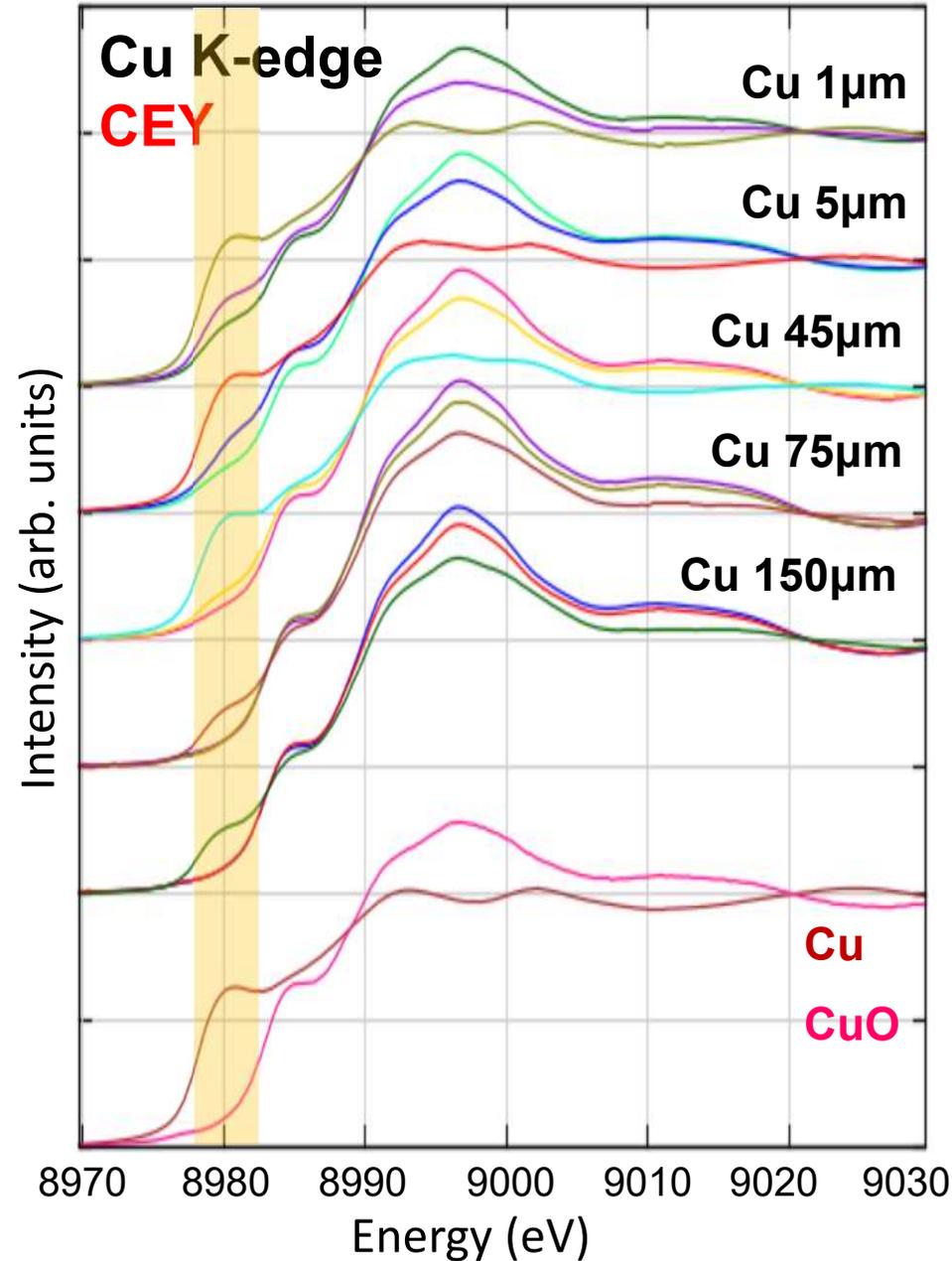
→ AthenaのLinear combination fittingの機能

標準スペクトルとして、
混合粉末の各標準試料
を選んで、フィッティングを
行った。

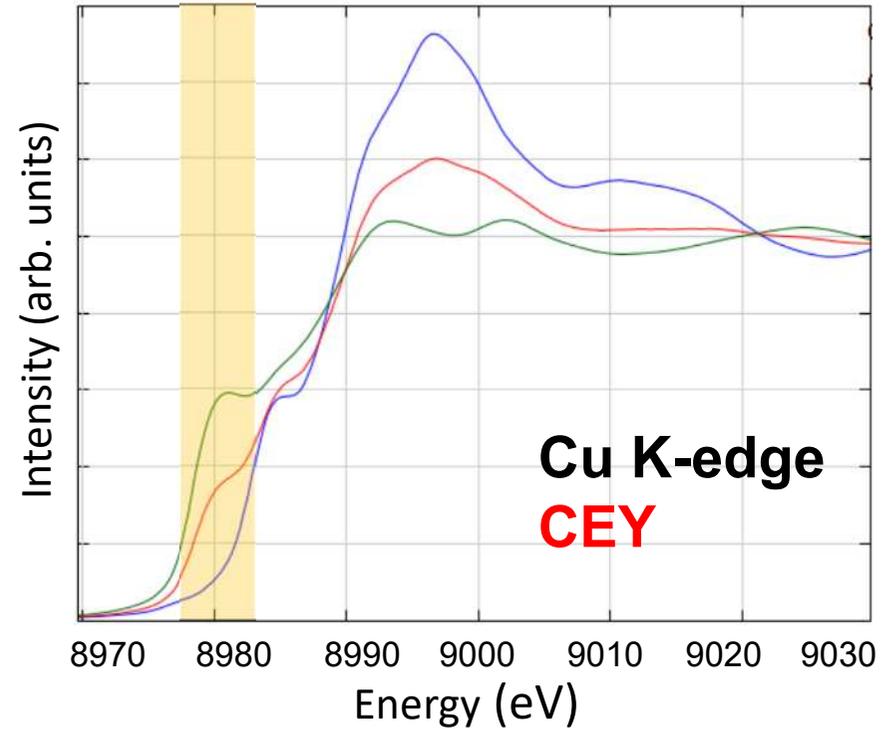


実験結果 CEY: 転換電子収量法

[Cu+CuO混合粉末] Cu原子数比 1:1



代表的な3スペクトル

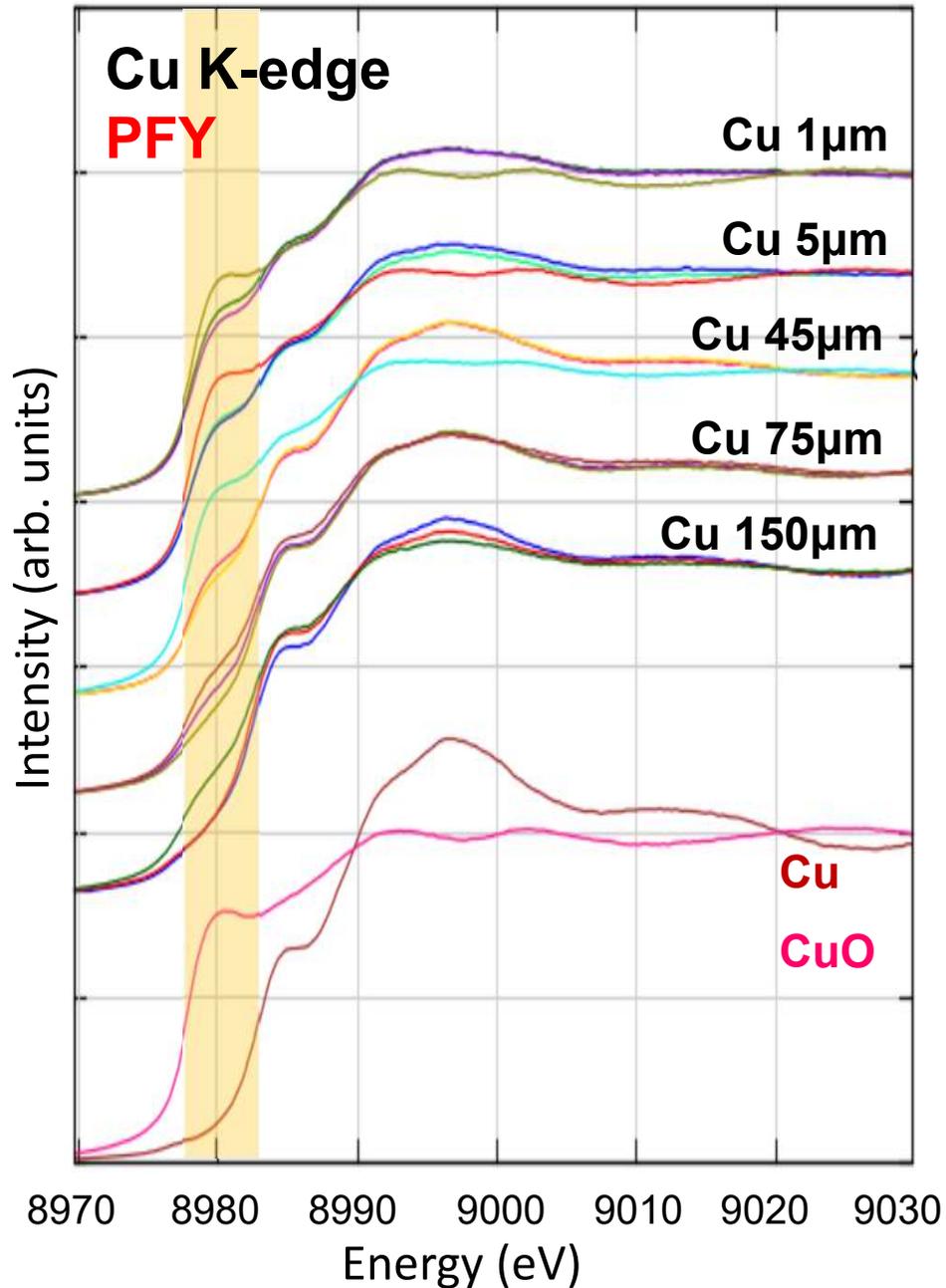


電子収量から分かること、

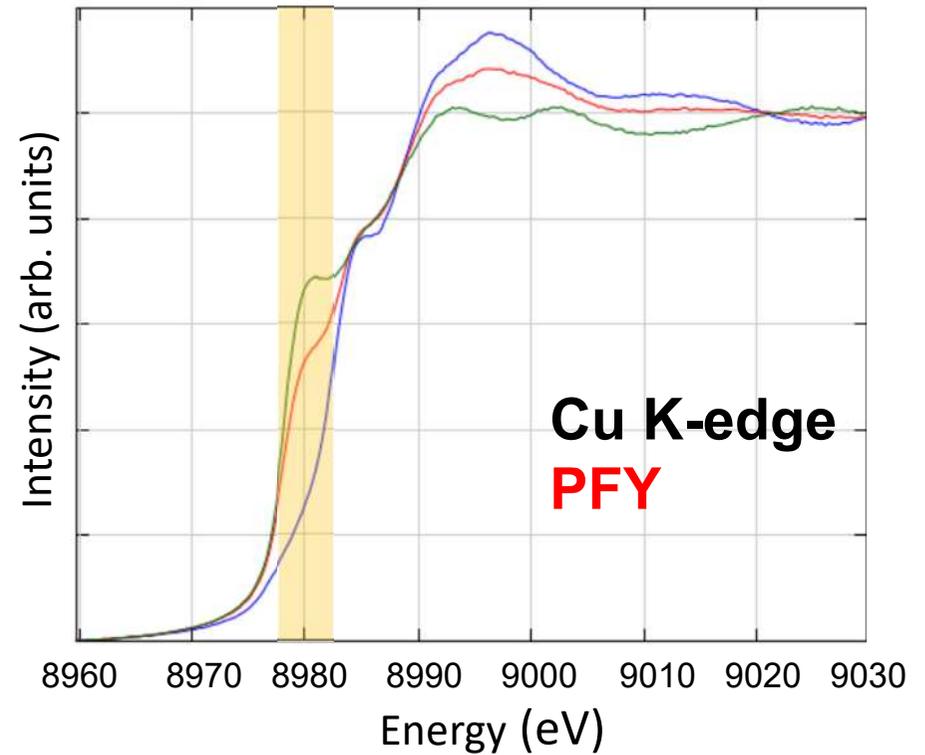
- 組み合わせによっては、Cu or CuOがほとんど検出されていない。
- 粒子径大と粒子径小の組合せ
⇒ 粒子径小の強度が大きい傾向がある。

実験結果 PFY:部分蛍光収量法

[Cu+CuO混合粉末] Cu原子数比 1:1



代表的な3スペクトル

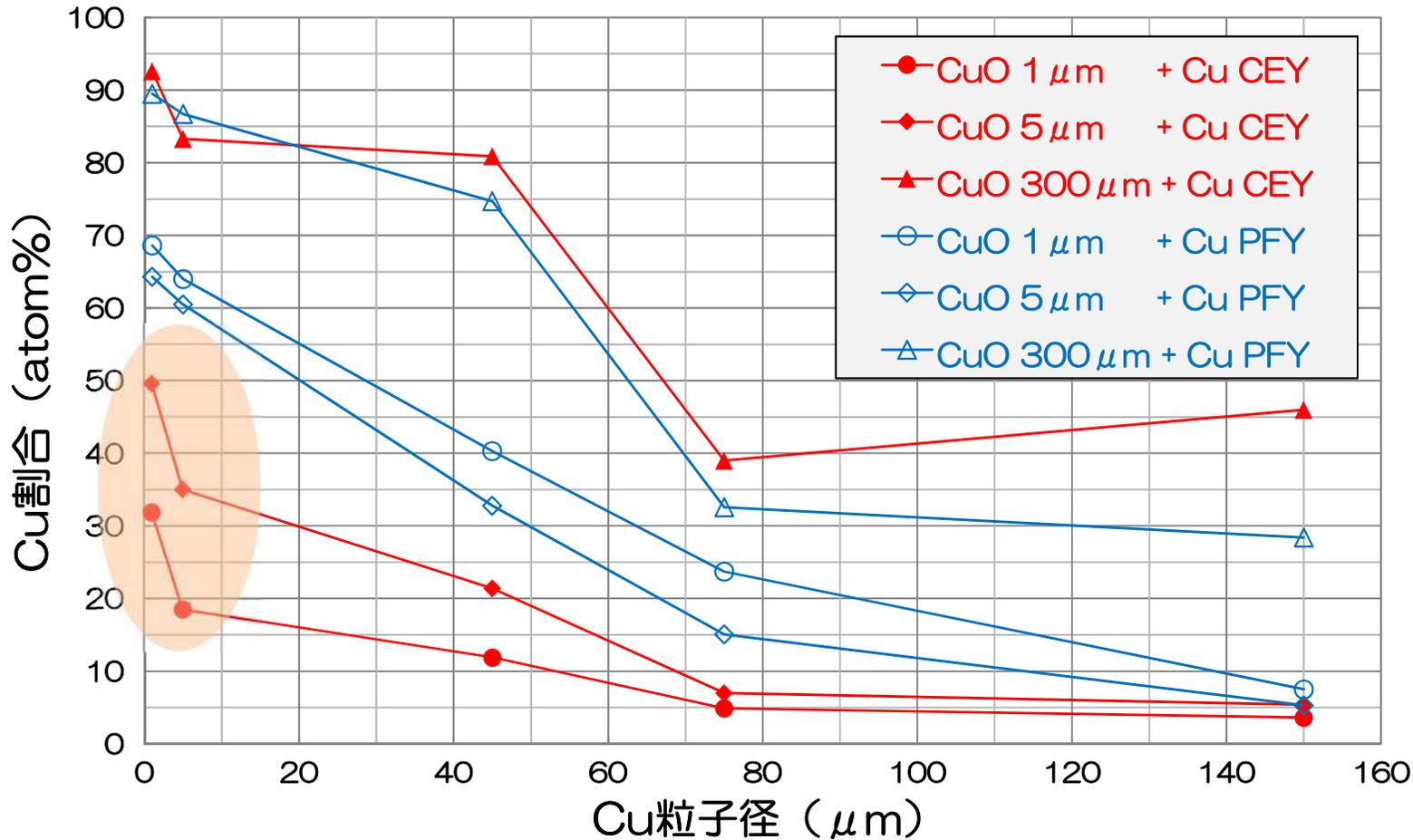


蛍光収量から分かること、

- 電子収量に比べて変化が小さい。
- 粒子径大と粒子径小の組合せ
⇒ 粒子径小が強くなる傾向はCEYと同じ。

実験結果 LCF解析の結果

下図は”金属銅(Cu)”の割合を示す。



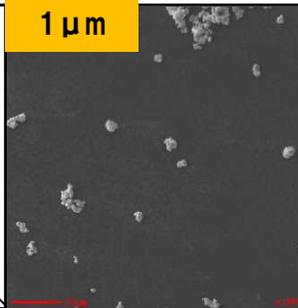
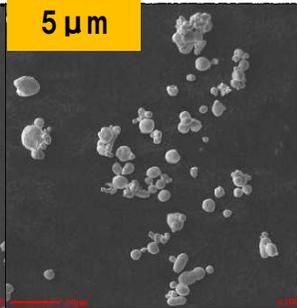
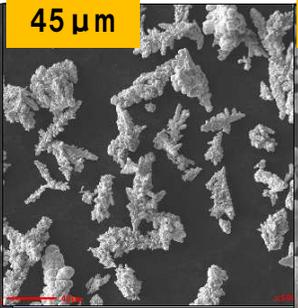
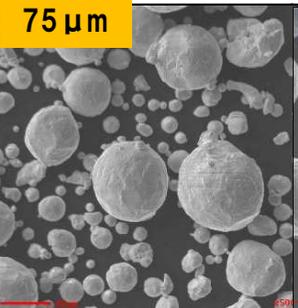
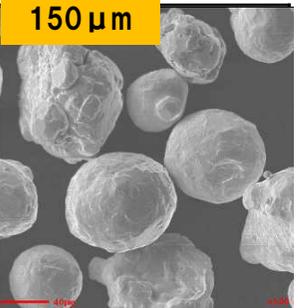
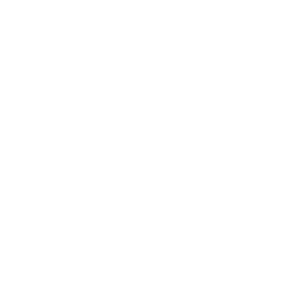
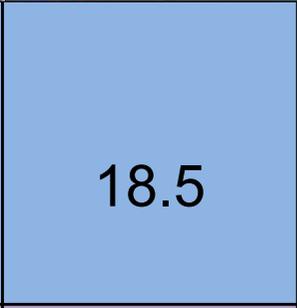
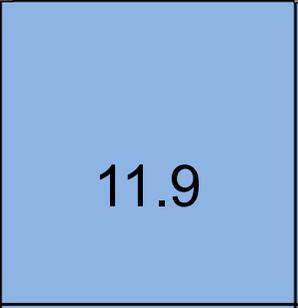
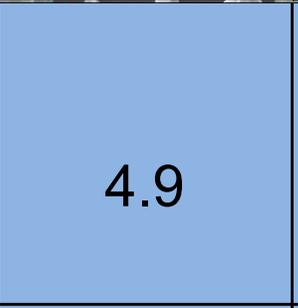
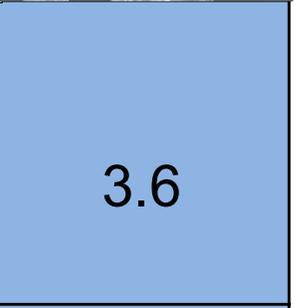
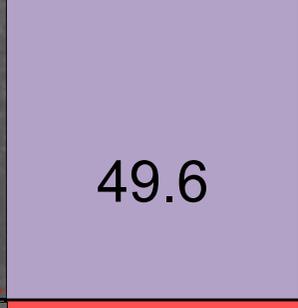
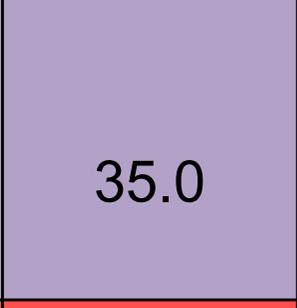
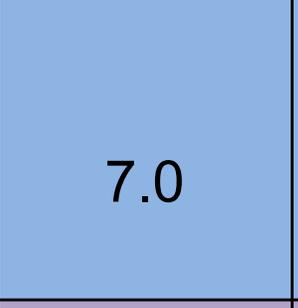
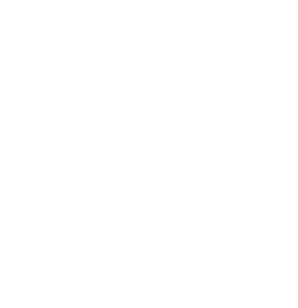
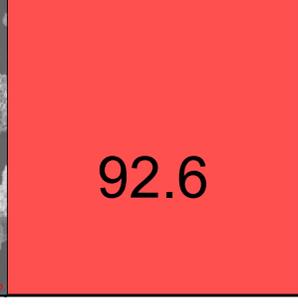
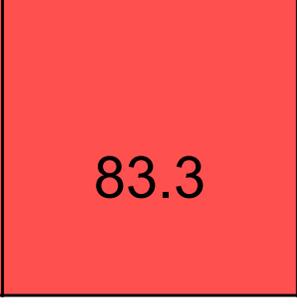
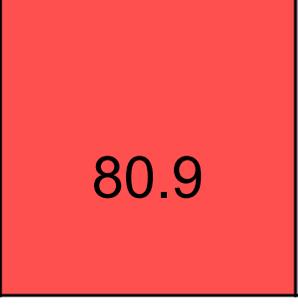
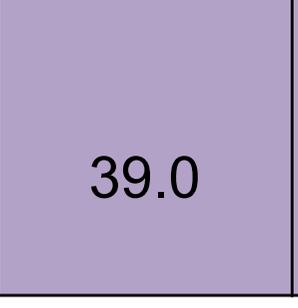
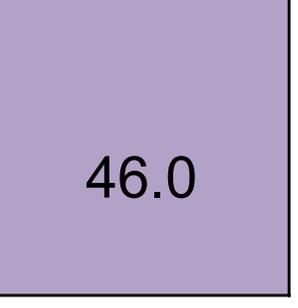
数値の変化から、

CEYは、粒子径が小さくなると”Cu”の割合が急激に増加する。

PFYも同様の傾向にあるが、変化は緩やかである。

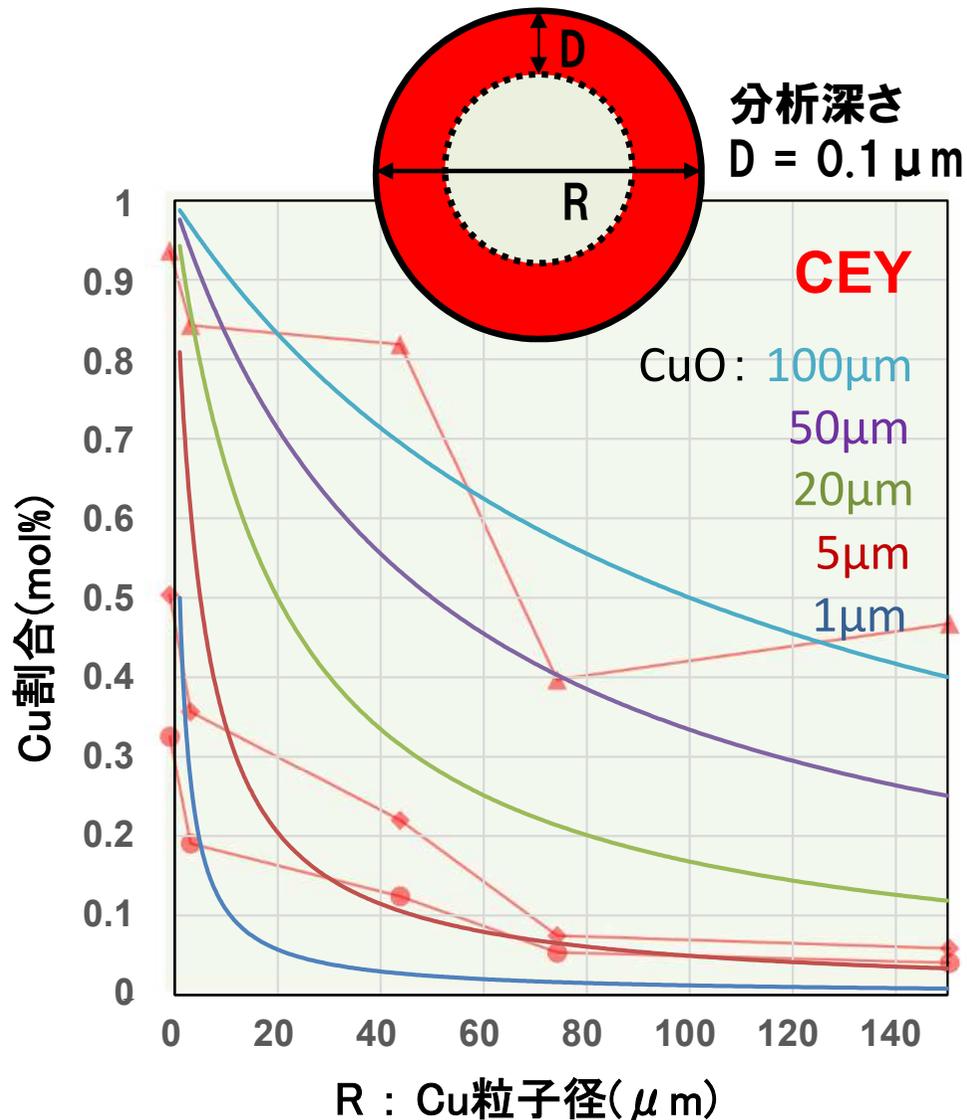
考察① 粒子径の組み合わせと結果を比較: CEYについて

下表は”**金属銅(Cu)**”の割合(atom%)を示す。

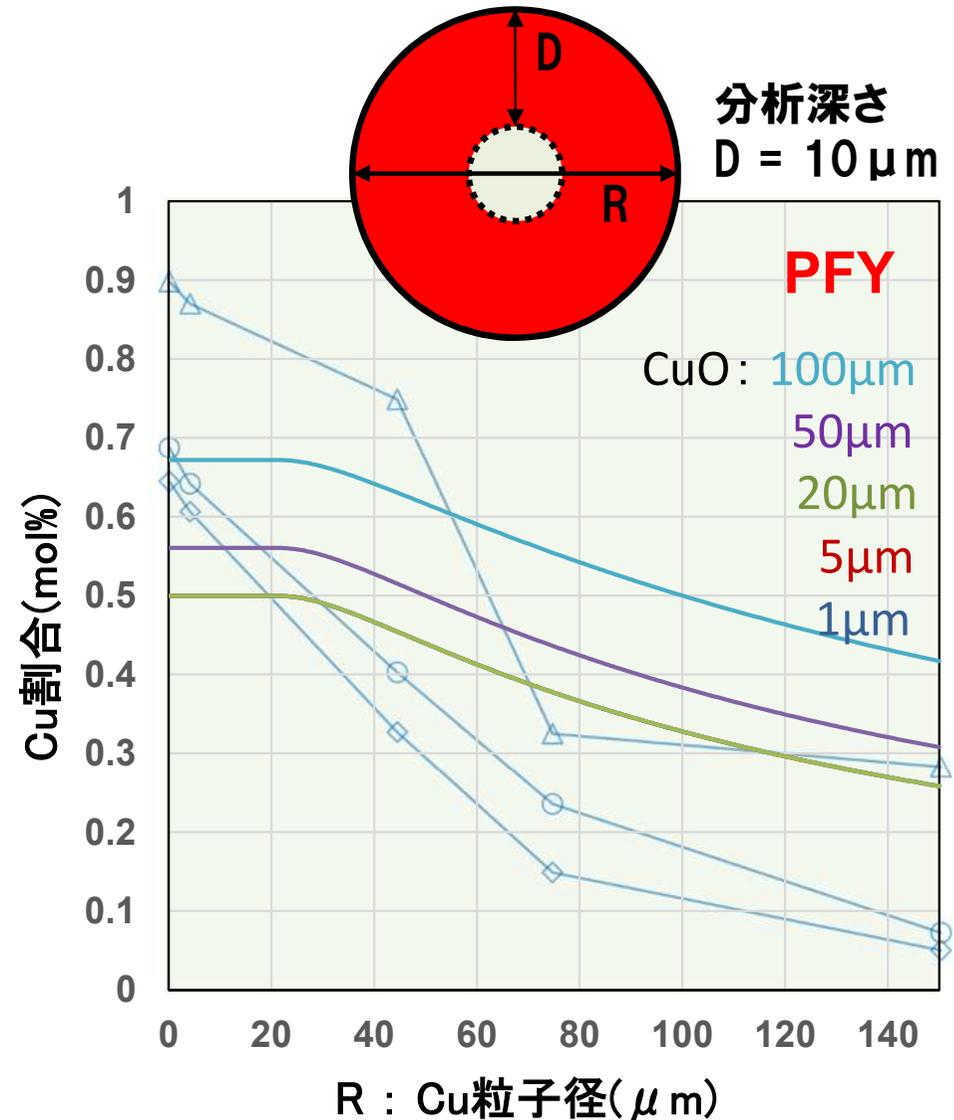
	1 μm	5 μm	45 μm	75 μm	150 μm	
						
						0~33 %
						34~66 %
						67~100 %
	31.9	18.5	11.9	4.9	3.6	
	49.6	35.0	21.4	7.0	5.4	
	92.6	83.3	80.9	39.0	46.0	

考察②

測定時の割合についてモデル計算：CEY、PFYについて



CEYの依存性は、粒子径と分析深さの単純なモデルで説明可能と考えられる。



PFYの依存性は、このモデルでは再現できていない。より複雑なモデルが必要と考えられる。

まとめ

“Cu”と“CuO”の粉末混合系に着目し、“組成が同一の試料(粒子径のみ変化)”に対するXAFS/LCF解析の定量性を調べた。

- ① XAFS/LCFによる定量解析の結果は、粒子径の変化に大きく影響を受け、0~90%の変化が起きた。PFYに比べ、CEYの方が影響が大きく現れた。
- ② SEM観察の結果と比べたところ、粒子径が小さい成分が、大きな割合を示す傾向があり、粒子径に確かに依存することが証明できた。
- ③ 本研究で得られたXAFS/LCF解析結果は、CEYに関しては粒子径と分析深さで計算した単純なモデルで再現可能であり、補正も可能と考えられる。

今後の予定・課題

