

研究論文

電子顕微鏡画像による XAFS/LCF 解析の定量的補正法の検討

野本豊和^{*1}、柴田佳孝^{*2}、杉山信之^{*3}、杉本貴紀^{*4}Quantitative Correction for XAFS/LCF Analysis
by Electron Microscope ImagesToyokazu NOMOTO^{*1}, Yoshitaka SHIBATA^{*2}, Nobuyuki SUGIYAMA^{*3}
and Takanori SUGIMOTO^{*4}Research Support Department^{*1*2*3*4}

XAFS スペクトルを LCF 解析して求めた定量値と仕込値のずれを補正するため、それぞれの粒子径を変化させた Cu と CuO の混合粉末をモデルケースとして検討を行った。補正に用いるパラメータを得るため、SEM 観察像の解析から粒子径分布を求めた。また、BET 測定による比表面積の情報も取得した。これらのパラメータを用いて補正を行った結果、CEY 測定では粒子径の小さな領域で十分な修正効果が得られた。しかし、PFY 測定ではモデルが不十分であり、ほとんど修正されなかった。

1. はじめに

あいちシンクロトロン光センター等の放射光施設でしか実質測定ができない X 線吸収微細構造(XAFS)は、元素を選択して化学状態や局所構造の分析ができる有用な手法であり、現在では多くの企業が研究開発に用いている。そのスペクトルの解析法には様々なものがあるが、含まれる成分が予想できる場合には、既知成分のスペクトルの足し合わせで、未知スペクトルを再現する LCF 解析(Linear Combination Fitting)を適用することができ、各成分の比を容易に算出することが可能である。

しかしながら、成分比の調整が容易な標準粉末の混合試料を作製し、LCF 解析を実際に適用してみると、想定した成分比から大きくずれた値を示すことがある。この原因には、密度、電気伝導度等、様々な要因が考えられるが、昨年度の研究¹⁾により、最も支配的な要因は粉末の粒子径の差であり、粒子径や測定手法毎の分析深さ等、幾何学的要因によって説明可能であることを明らかにした。

このような背景から、本研究では粉末の粒子径を電子顕微鏡観察像等の画像解析により詳細に求め、その情報を元に XAFS/LCF 解析の結果に補正を行い、仕込値にどこまで近い値に修正が可能かを検討した。

2. 実験・解析方法

2.1 試料の作製

空气中で安定な物質という観点から、金属銅(Cu)と酸化銅(II) (CuO)を標準粉末として選んだ。市販の試薬か

ら、粒子径の目安となる表記値があるものを選び、次のものを用意した。Cu 粉末は、平均 1 μ m, 平均 5 μ m, 45 μ m M pass, 75 μ m M pass, 150 μ m M pass の 5 種類、CuO は、平均 1 μ m, 平均 5 μ m, 300 μ m M pass の 3 種類とした。これらの標準粉末を用いて混合試料を作製し、含まれる銅の原子数は Cu と CuO で全て等量となるよう調整した。メノウ乳鉢を用いて、粒子が潰れないよう配慮しながら、5 分間の混合を行った。合計 15 種類の粉末粒子混合試料を作製した。

2.2 粒子の観察

用意した各標準粉末の粒子径分布を求めるために、走査電子顕微鏡(SEM)での観察を行った。取得した観察像について、画像解析を行い、各標準粉末の粒子径分布を求めた。画像解析は ImageJ(Fiji)²⁾を用いて行った。

2.3 BET 比表面積の測定

粒子径分布の代替パラメータを検討するため、各標準粉末の比表面積の測定を行った。測定は日本ベル製の Belsorp max を用いて、窒素ガス吸着法で行った。

2.4 シンクロトロン光を用いた XAFS 測定

あいちシンクロトロン光センターの硬 X 線 XAFS ビームライン(BL5S1)を利用した。Cu K-edge XAFS 測定の入射 X 線は 8685eV~9485eV の範囲で走査した。ビームサイズは、0.5×0.5 mm であり、試料表面からの入射角は 10 度とした。信号の取得方法は、転換電子収量法(CEY)及び部分蛍光収量法(PFY)とした。このエネルギー領域での分析深さは、CEY でも 100 nm に達し、Cu 表面の酸化膜は検出上、無視できる。

^{*1} 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室 (現あいちシンクロトロン光センター) ^{*2} 共同研究支援部シンクロトロン光活用推進室 (現共同研究支援部 計測分析室) ^{*3} 共同研究支援部 シンクロトロン光活用推進室 ^{*4} 共同研究支援部 計測分析室

2.5 XAFS スペクトルの LCF 解析

取得した XAFS スペクトルの LCF 解析には、XAFS 解析ソフト Athena を用いた。各スペクトルは、エッジジャンプ(立上がり構造の高さ)を 1 に補正する規格化を行い、標準スペクトルとして Cu と CuO を選んだ。この条件で Athena の LCF 解析を行い、Cu と CuO それぞれの割合を算出した。

3. 実験結果

3.1 粒子の観察

SEM 像の画像解析から各粒子の断面積を求め、これを元に粒子を球形と仮定して直径とした。粉末粒子の SEM 観察像と得られた粒子径分布の一部を図 1 に示す。ただし、45 μm M pass の Cu 粉末は針状の形状であり、球形とは程遠いため、今回の解析対象からは除いた。分布にすることで、各粉末に含まれる粒子の最頻値や分布の幅などを具体的に捉えることができた。この分布自体、もしくは最頻値を XAFS/LCF 解析結果を補正するパラメータの算出に用いた。

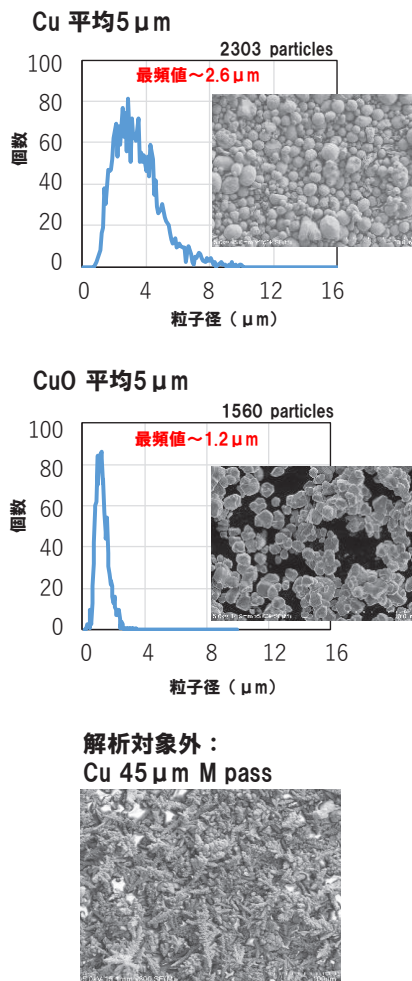


図 1 SEM 像の画像解析から求めた粒子径分布

3.2 BET 比表面積

図 2 に BET 測定で得られた吸着等温線を示す。BET 比表面積は吸着等温線を元に BET-PLOT を行い、傾きから求めた。得られた BET 比表面積の値を表 1 に示す。

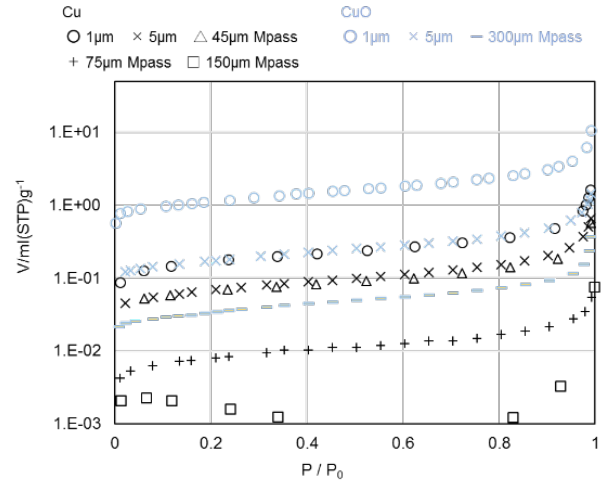


図 2 吸着等温線(N_2 吸着)

表 1 画像解析から得られた粒子径の最頻値と BET-PLOT から求めた BET 比表面積

種類	表記値[μm]	最頻値[μm]	BET比表面積[m^2g^{-1}]
Cu	1	0.6	6.1E-01
	5	2.6	2.4E-01
	45	—	2.3E-01
	75	13.0	2.9E-02
	150	85.0	5.3E-03
CuO	1	0.3	3.9E+00
	5	1.2	6.0E-01
	300	12.0	1.2E-01

3.3 XAFS/LCF 解析における Cu/CuO 割合の変化

図 3 に取得した Cu K-edge XAFS スペクトル、表 2 に XAFS スペクトルを LCF 解析して求めた Cu の割合をまとめた。以下、この報告では LCF 解析により実験的に求めた Cu の割合を「LCF-Cu」と表記する。また、LCF-Cu を様々なパラメータにより補正したが、その際用いた補正パラメータと Cu の割合の表記法を以下の通り定義する。

- ・粒子径分布: LCF-dis-Cu
- ・粒子径最頻値: LCF-most-Cu
- ・BET 比表面積: LCF-BET-Cu

表 2 から分かる通り、仕込値である 50% 近傍のデータは少数であり、LCF-Cu の変化は数%~90%という非常に広い範囲に及んだ。これらのずれた数値を 50%に修正することが本研究の目的である。

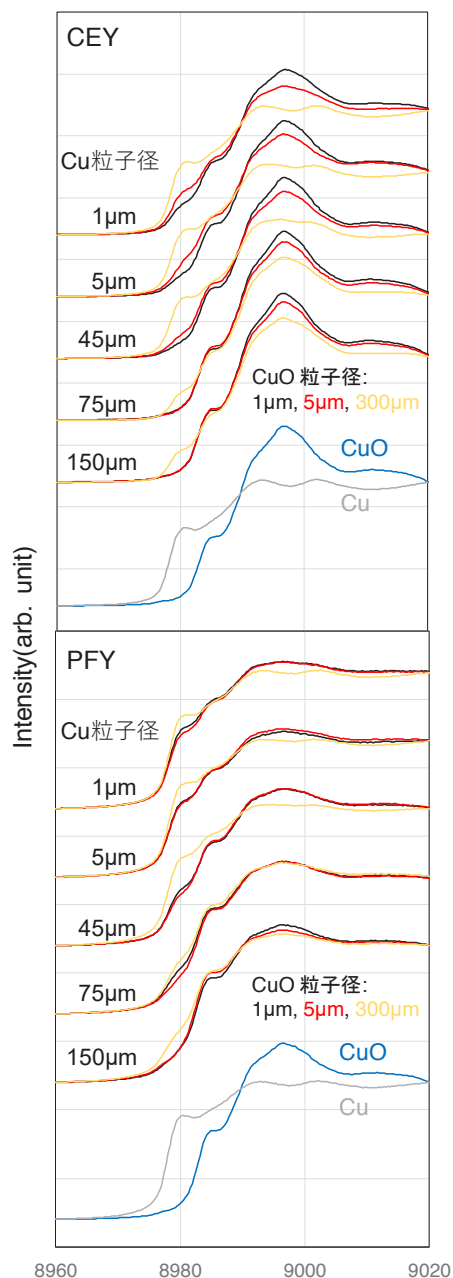


図3 Cu K-edge XAFS スペクトル

表2 XAFS/LCF 解析で求めた LCF-Cu

手法	Cu表記値 [μm]	LCF-Cu(原子数%)		
		CuO 1 μm	CuO 5 μm	CuO 300 μm
CEY	1	31.9	49.6	92.6
	5	18.5	35	83.3
	45	11.9	21.4	80.9
	75	4.9	7	39
	150	3.6	5.4	46
PFY	1	68.6	64.3	89.5
	5	64	60.5	86.7
	45	40.3	32.8	74.7
	75	23.7	15.1	32.6
	150	7.5	5.3	28.4

3.4 分析される体積の算出

文献等^{3),4)}を参考に、CEY 測定の実験深さを約100nm(電子の脱出深さに依存)、PFY の分析深さを約4μm(入射 X 線の侵入深さに依存)と仮定した。この深さをを用いて、粒子径分布、最頻値の2種類のパラメータを用いて、各手法で分析に寄与する体積の総体積に占める割合を求めた(表3)。粒子径分布を用いる場合、計算は一個一個の粒子に対して行い、全体の総和で割合を算出した。

表3 各粒子の分析に寄与する体積の割合(%)

種類	表記値 [μm]	粒子径分布から計算		最頻値から計算	
		CEY	PFY	CEY	PFY
Cu	1	20.9	100.0	45.2	100.0
	5	12.2	99.9	11.3	100.0
	45	—	—	—	—
	75	1.7	51.4	2.3	66.8
	150	0.6	20.4	0.4	13.5
CuO	1	76.0	100.0	68.9	100.0
	5	32.8	100.0	23.9	100.0
	300	2.0	57.0	2.5	70.4

3.5 粒子径情報による補正

表3で求めた割合を元に式(1)により、LCF 解析で得られた LCF-Cu に重み付けをして値の補正を行った。

$$\text{修正値 } a' = \frac{100 \times a/v}{\frac{a}{v} + (100 - a)/w} \quad (1)$$

a : 元の数値(成分 A の LCF-Cu)
 v : 成分 A の分析される体積割合
 w : 成分 B の分析される体積割合

2種類のパラメータにより LCF-Cu を補正した結果を、表4に示す。PFY では粒子径の大きい領域、CEY では粒子径の小さい領域で修正の効果が高く、LCF-Cu が修正されて50%に近づいた。特に CEY で粒子径の小さな領域での効果が高かった。最頻値で代表させた場合でも修正効果は得られているが、粒子一個一個の情報で計算を行う「粒子径分布」を用いた場合により高い効果が得られた。

各手法とも修正に効果が表れる領域とそうでない領域、修正し過ぎていない領域が存在しており、計算モデルが不十分であることが示唆された。分析深さが1粒子を超える可能性がある PFY の場合、粒子一つ一つで考えるのではなく、深さ方向に第2、第3の粒子を考えるとといった計算モデルの修正が必要であると考えられ、今後さらなる検討の必要がある。

表 4 粒子径情報による補正結果

手法	Cu表記値 [μm]	LCF-dis-Cu(原子数%)			LCF-most-Cu(原子数%)		
		CuO 1 μm	CuO 5 μm	CuO 300 μm	CuO 1 μm	CuO 5 μm	CuO 300 μm
CEY	1	63.0	60.7	54.5	41.6	34.2	40.7
	5	58.6	59.1	45.0	58.0	53.2	52.2
	45	-	-	-	-	-	-
	75	69.7	59.2	42.9	60.8	44.0	40.9
	150	83.8	77.3	75.6	88.0	79.5	85.7
PFY	1	68.6	64.3	82.9	68.6	64.3	85.7
	5	64.0	60.5	78.8	64.0	60.5	82.1
	45	-	-	-	-	-	-
	75	37.7	25.7	34.9	31.7	21.0	33.7
	150	28.4	21.5	52.6	37.6	29.4	67.5

3.6 BET 比表面積による補正

代替パラメータを検討するため、CEY の結果について BET 比表面積による補正を試みた。重み付けに用いる数値を求めるため、BET 比表面積から分析に寄与する体積の割合を求めるための変換式を求めた。その手順は以下の通りである。

- (1) 平均 5μm の粒子は完全な球形で、すべて最頻値の径を持つ集団であると仮定し、比表面積を求めた。
- (2) 平均 5μm の粒子の BET 比表面積と上記比表面積の比を形状補正係数とした。
- (3) 形状補正係数は粒子の理想的な球形からの乖離を表すパラメータで、粒子径が異なっても共通と仮定し、この値を用いて BET 比表面積から比表面積を算出した。
- (4) 比表面積から幾何学的に球の直径を算出し、次いで 3.4 で用いた方法で分析に寄与する体積を求めた。
- (5) BET 比表面積と分析に寄与する体積の割合のデータセットを 3 次式でフィッティングし、式(2)、(3)の変換式を導いた。

このようにして得られた変換式から、各標準粉末に対して分析に寄与する体積の総体積に占める割合を算出し(表 5)、CEY における LCF-Cu を補正した(表 6)。BET 比表面積を用いた場合には、粒子径の小さな領域で概ね 50%の値に修正された。しかし、粒子径が大きな領域や、明らかに球形でない粒子(例えば、45μm M pass の Cu 粉末)では 50%からの差異が大きくなった。これには、粒子の表面粗さや、粒子形状が影響を及ぼしていると推察される。

Cu 粒子:

$$y = 0.034x^3 - 0.3148x^2 + 0.9717x - 6^{-15} \quad (2)$$

CuO 粒子:

$$y = 0.0221x^3 - 0.2359x^2 + 0.8413x - 2^{-14} \quad (3)$$

y : 分析される体積の割合
x : BET 比表面積[m²g⁻¹]

表 5 BET 比表面積から求めた CEY での分析に寄与する体積の割合(%)

種類	表記値[μm]	BET比表面積[m ² g ⁻¹]	BET比表面積から求めた分析される体積の割合
Cu	1	6.1E-01	48.6
	5	2.4E-01	21.8
	45	2.3E-01	21.0
	75	2.9E-02	2.8
	150	5.3E-03	0.5
CuO	1	3.9E+00	100.0
	5	6.0E-01	42.1
	300	1.2E-01	9.4

表 6 BET 比表面積による補正結果

手法	Cu表記値 [μm]	LCF-BET-Cu(原子数%)		
		CuO 1 μm	CuO 5 μm	CuO 300 μm
CEY	1	49.1	46.0	70.7
	5	51.0	51.0	68.3
	45	39.1	35.3	65.4
	75	64.9	53.2	68.3
	150	87.9	82.3	93.9

4. 結び

粉末(Cu と CuO)の SEM 像の画像解析から粒子径の情報(最頻値や分布)、BET 測定から比表面積の情報を取得し、LCF-Cu の補正が可能かどうかを検討した。各粒子及び測定手法における分析される体積の割合を算出し、これによる重み付けにより補正を行った結果、以下の効果が得られた。

- (1) いずれの方法(粒子径と BET 比表面積)でも、LCF-Cu の変化の幅を狭める修正効果が得られた。
- (2) 特に表面敏感な CEY 測定で粒子径が小さな領域での修正の効果が高かった。
- (3) XAFS/LCF 解析で得られる成分比率には潜在的に仕込値とのずれが生じており、各粒子及び測定手法で分析される体積を考慮することで解消が可能である。

謝辞

本研究の実施に当たって、比表面積の測定にご協力頂いた産業技術センターの濱口様にお礼を申し上げます。

文献

- 1) 野本豊和: あいち産業科学技術総合センター研究報告, **11**, 6(2022)
- 2) Rasband, W.S.: ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <https://imagej.nih.gov/ij/>, 1997-2012(2023/08/01)
- 3) 野中敬正: 放射光, **21**(6), 313(2008)
- 4) B.L. Henke et al.: Atomic Data and Nuclear Data Tables, **54**(2), 181(1993)