

異種元素相関イメージング XAFS 分析による Sr 吸着特性の解析 Chemical analysis of Sr adsorption probed by imaging XAFS technique

岡本芳浩^{1,*}, 渡部 創², 永井崇之²

¹ 日本原子力研究開発機構 (量子ビーム), 〒319-1195 茨城県那珂郡東海村大字白方 2-4

² 日本原子力研究開発機構 (核サ研), 〒319-1194 茨城県那珂郡東海村村松 4-33

Yoshihiro Okamoto^{1,*}, Sou Watanabe² and Takayuki Nagai²

¹Japan Atomic Energy Agency (QuBS), Tokai 311-95, Japan

¹Japan Atomic Energy Agency (NCL), Tokai 311-94, Japan

1 はじめに

イメージング XAFS 分析法は、従来の XAFS 測定に位置分解能を付加することで[1]、活用の幅を広げることが出来る[2]。我々は、イメージング XAFS 分析法の拡張版として、異種元素間の化学的な相関関係の解明を目指している。これは、イメージング XAFS 測定を、同一の試料の同一のエリアを対象に、複数元素について行うことで、異種元素間の相関を導き出すものである。たとえば、ある元素についてイメージング XAFS 分析を実施すると、元素の分布と領域ごとの化学状態が把握できる。その情報をもとに、その元素と化学的な相関が予想される異種元素のイメージング XAFS 分析を行う。これにより、異種元素間の分布上の相関が明らかに出来る。

本報告では、Sr の吸着材として知られるチタン酸樹脂について、骨格元素である Ti と吸着元素である Sr の間の相関に着目し、イメージング XAFS 分析を行った。この解析から、Sr を吸着するチタン酸化合物の特徴を明らかにすることが目的である。

2 実験

イメージング XAFS 実験は、BL-27B ステーションにおいて、Ti の K 吸収端 ($E_0=4.966\text{keV}$) と Sr の K 吸収端 ($E_0=16.105\text{keV}$) を対象に、透過法 XAFS のレイアウトを使って実施した。測定に使用した試料は、Fortum 社製の Sr-Treat というチタン酸ナトリウムで、あらかじめ Sr を吸着させた状態のものを分析試料とした。イメージング画像は、ビームモニタ AA40 および高感度 CCD カメラ C11440-22CU (ともに浜松ホトニクス株製) を使用した。X 線テストチャート JIMA RT RC-02 を使用して、分解能が Ti と Sr の双方の測定エネルギー帯で、約 $10\mu\text{m}$ であることを確認した。

測定は XAFS 測定と同様に、Ti については $E=4.85\sim 5.45\text{keV}$ 、Sr については $E=15.95\sim 16.65\text{keV}$ の範囲でエネルギースキャンを行った。まず、吸着した Sr のイメージング XAFS 測定を行う。その結果から、Sr の分布とそれが吸着されたものであることが確認できる。Sr の分布は均一ではなく、たくさん分布し

ているところとそうでないところに分かれる。次に、同じ領域の Ti のイメージング XAFS 測定を行う。その結果から、Sr がたくさん分布している領域の Ti と少ない領域の Ti を分離して XAFS スペクトルを抜き出す。これらを比較することで、Sr が吸着しやすい Ti の化学状態を知ることが期待できる。

3 結果および考察

図 1 にチタン酸樹脂試料のイメージング XAFS 測定で取得した CCD 画像と、Sr 元素の分布を示す。画像中には吸収の度合いで濃淡が現れるので、グレースケールの値を X 線強度とする。グレースケール値を使い、X 線吸収スペクトルを、画像中のピクセルごとに求める。これを Ti と Sr の両元素について実施すると、画像中の各ピクセルに対して、2つの吸収スペクトルが取得されたことになる。その吸収端ジャンプ量は、各元素の存在量に比例する。図 1 の Sr の分布は、吸収端ジャンプ量を可視化したものである。

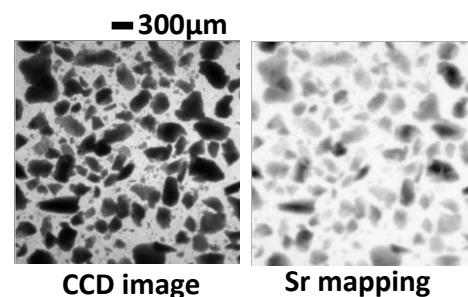


図 1 : イメージング XAFS で取得された CCD 画像と吸収端ジャンプ量の可視化による Sr 分布

次に、Ti の吸収端ジャンプ量を横軸に、Sr の吸収端ジャンプ量を縦軸に、画像中の各ピクセルについてプロットした結果を図 2 に示す。もし、Ti と Sr の分布と存在量の間に関係性、つまり Ti が多いところに Sr も多く吸着しているのであれば、このプロットは、右上がりの分布を示すはずである。しかしながら、分布の底部では Ti の増加とともに Sr の

緩やかな増加が認められるものの、Ti がわずかでも Sr が多く分布しているピクセルもある（図中の赤い領域）など、全体で明瞭な相関があるとは言いがたい。

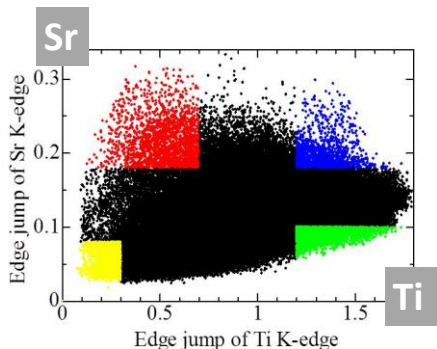


図 2 : Ti および Sr 元素のイメージング XAFS 吸収端ジャンプ量プロット

そこで、プロットの中で、Ti が多く分布しているにもかかわらず Sr の量が少ない領域（緑）と Sr が多い領域（青）ごとに、Ti の XAFS スペクトルを取得した。その結果を図 3 に示す。図 2 の各点は、Ti と Sr の吸収端ジャンプ量に基づくプロットであるが、各点には画像中の位置情報が備わっている。つまり、図 2 で色分けした領域は、そのまま図 3 に示すように画像中のフィードバックできる。そこで、各領域のイメージング XAFS スペクトルを調べたところ、緑と青の 2 つの領域の特徴は、チタン周りの構造が結晶質か非晶質かに明瞭に分けられた。つまり、結晶性が高い吸着材よりも、非晶質を多く含む吸着材のほうが、Sr をより多く吸着することを示唆する。Ti と Sr のイメージング XAFS を同じ領域に適用することで、Sr の吸着特性を Ti の化学状態と結びつけることができたことになる。

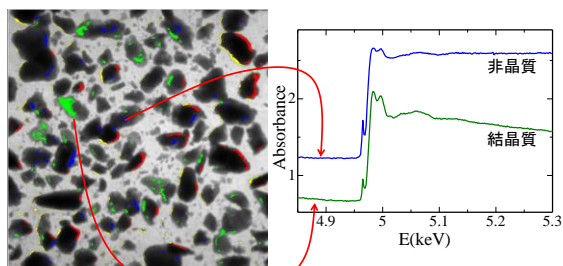


図 3 : Ti と Sr の分布相関から画像へのフィードバックと分離抽出したイメージング XAFS

イメージング XAFS は万能のように感じるが、実際には質の高い XAFS スペクトルを得ることはむずかしいかしく、問題も多い。各ピクセルがそれぞれ高性能な検出器であることは難しく、またグレースケールの変化範囲、つまりレンジの問題もある。これらの限界を有しながら、微弱な EXAFS 振動を捉えるのは困難である。しかしながら、ここで取得された

Ti のスペクトルは比較的良質であったので、さらに試験的な解析を試みた。

図 3 から明らかのように、非晶質と見られる領域のスペクトルは、結晶性の高い領域のものとは異なる。この 2 つの間の違いを利用して、画像中の Ti を結晶質と非晶質で分けて評価してみた。その結果を図 4 に示す。イメージング XAFS 得られた、Ti と Sr の分布と Ti 周りの構造が非晶質であるほうが Sr をより吸着しやすいという結果の延長として、この図は Sr の吸着のしやすさを表していることになる。

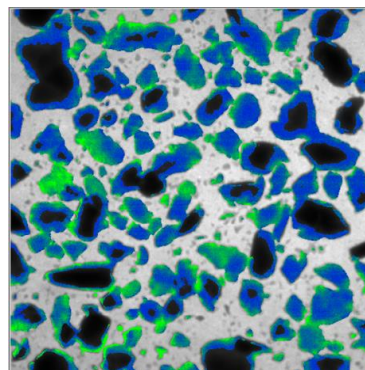


図 4 : 吸着材中 Ti の局所構造の分布（青は非晶質、緑は結晶質であることを示している）

4 まとめ

位置分解能を備えたイメージング XAFS を、チタン酸吸着材の骨格元素 (Ti) と吸着元素 (Sr) に適用することで、吸着量の大小と Ti の化学状態との相関を導出した。

参考文献

- [1] Y.Okamoto *et al.*, Adv. X-ray Chem. Anal., **42**(2011)183.
- [2] Y. Okamoto *et al.*, Trans. Atom. Energ. Soc. Jpn. **11** (2012) 127.

* okamoto.yoshihiro@jaea.go.jp