

蛍光 X 線イメージングによる元素移動過程の動的観察

江場宏美，桜井健次

Observation of Transferring Elements by Quick X-Ray Fluorescence Imaging

Hiromi EBA and Kenji SAKURAI

X線分析の進歩 第38集(2007) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

蛍光 X 線イメージングによる元素移動過程の動的観察

江場宏美, 桜井健次

Observation of Transferring Elements by Quick X-Ray Fluorescence Imaging

Hiromi EBA and Kenji SAKURAI

National Institute for Materials Science
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

(Received 31 January 2007, Accepted 2 February 2007)

Usual X-ray imaging method which uses scanning beam takes too much time depending on the number of pixels. Projection-type X-ray imaging method, which does not need any scans of sample or X-ray beam, can reduce the amount of time required, therefore it can take not only an instant image, but also video image. X-ray fluorescence imaging experiments were performed at PF BL-4A and BL-16A1, KEK, and distributions of elements in conductive media were observed dynamically. Electrochemical deposits of metals from aqueous solution in a compact cell were observed. In addition to the morphology, elemental composition and concentration in the deposits and electrolyte could be observed. By the dynamic observation, formation process of the characteristic pattern could be understood. An imaging experiment was also performed for a set of cation conducting solid electrolytes. Cationic distribution in them was changed, and the cation migration was confirmed. Using the quick X-ray imaging method, in-situ observation of various phenomena with mass transfer in $\mu\text{m} \sim \text{mm}$ scales can be realized, and will lead to the understanding of such phenomena.

[Key words] X-ray imaging, X-ray fluorescence, Video image observation, Electrochemical deposition, Dendrites, Cation conducting solid electrolyte

従来の X 線イメージング法はビームの走査を伴うものであるため、高画素数のイメージを得ようとするとその分だけの非常に長いイメージング時間を要することになるが、非走査型の投影型 X 線イメージング法では格段に短時間でイメージングができ、動画計測も可能である。本

研究では、高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設、ビームラインBL-4A およびBL-16A1 において蛍光X線イメージングを行い、導電性媒質中における元素やイオン分布の変化を動的に観察した。小型の電気分解セルを用いて金属塩の水溶液から金属が電解析出・成長する過程を観察したところ、析出物の形状だけでなく、析出物や電解液中における成分や溶質濃度の分布がわかり、さらにそれらの動的変化を観察することで、特徴的なパターンが形成される過程が理解された。また陽イオン導電体を合成して、その中のイオン分布の変化を観察したところ、陽イオンの移動が実際に確認された。高速イメージング法が開発されたことで、マイクロメートル～ミリメートル・スケールの物質移動を伴うさまざまな現象のその場観察が実現し、それらの系の理解に役立てられるものと思われる。

[キーワード] 蛍光X線, X線イメージング, 動画観察, 電解析出, 樹枝状晶, 陽イオン導電体

1. はじめに

物体表面における元素分布の観察を行う蛍光X線イメージング法は、従来、マイクロビームを試料に照射し、その位置を走査して一点一点分析するマッピング法が主に用いられてきた。この場合イメージングに要する時間は走査点数に比例するので、高画素数のイメージを得ようとするとそれに応じて非常に長い時間がかかってしまうことになる。一方、走査を必要としない手法として開発されたのが投影型X線イメージング法である。試料への微小角X線入射と、平行光学系を備えた二次元検出器の密着配置により、格段に短時間でのイメージ観察が可能となった^{1,2)}。特に高輝度放射光と組み合わせると、イメージ1枚あたりの撮像時間は0.1～数秒にまで短くでき、これはビデオレート（毎秒30フレーム）と呼ばれるテレビやビデオ画像のコマ送り速度に近いことから、ほぼテレビ画面の映像として物体の動きを見る感覚で、元素が移動するところを動的に観察できることに相当する。

本研究では、この投影型イメージング法を動的な現象の観察に実際に用いた例を紹介すること、またこの手法を用いることで新たに可能となるサイエンスについて検討することを目的として、水溶液中から金属が析出し成長する過程と、陽イオン導電体中をイオンが移動する過程を観察対象として取り上げた。溶液から析出する金属は、美しいフラクタルパターンなど条件によって多様な様相を現すが³⁾、パターン形成機構を議論するにはその成長過程を動的に観察することが有効と考えられる。だが元素分布にまで踏み込んで形態の観察をした研究例は相対的に少なく、しかもそれを動的になるとほとんど見当たらない。一方陽イオン導電体は、固体電解質の中を陽イオ

ンが移動して電気を運ぶことができる物質である。陽イオンの移動は、陰極表面における金属の析出をEPMA分析などによって観察することで、いわば状況証拠として確認することがよく行われるが、本研究では元素分布の変化を動的に観察することで、イオンの移動を可視化する試みを行った。

2. イメージング実験

2.1 金属の電解析出

金属イオン水溶液を電気分解し、陰極から金属が析出する過程を観察した。電気分解は、内径16 mmの純銅リングをアクリル製の台の上に水平に固定して陽極とし、陰極としてリング中央に垂直に直径0.7 mmの銅線を配した小型のセルを用いて行った。なお銅リングとしては使用済みの真空フランジ用ガスケットを再利用した。陽極リング内側に金属イオン水溶液を電解液として入れ、リング上面に観察窓としての厚さ6 μm のマイラーフィルムを下面（アクリル面）と平行になるよう平らに張り、約200 μm の均一な厚さの液層ができるようにした。両極間に2.5 Vの直流定電圧を印加することで電気分解により陰極から金属を析出・成長させた。

2.1.1 亜鉛樹

電解液として0.36 mol/Lの硫酸亜鉛水溶液を用いて金属亜鉛の析出する過程を観察した。投影型蛍光X線イメージング実験は高エネルギー加速器研究機構（KEK）、放射光科学研究施設（PF）のビームラインBL-16A1において行った。マルチポールウィグラーからの高輝度放射光を、ハッチ内に設置した2枚のW/B₄C多層膜よりなるモノクロメータ⁴⁾によって準単色化（8 keVにおけるエネルギーバンド幅約7%）し、0.3 mm(V) × 20 mm(H)のスリットを通してから、試料面に微小角で入射した。チャンネル径6 $\mu\text{m}\phi$ 、開口率60%、厚さ1 mmの合成石英製マイクロチャンネルプレートをコリメータとして内蔵したCCDカメラ（浜松ホトニクス製C4880, Liveモード、画素数：992 × 1018, A/Dコンバーター：10ビット）を試料面に近接配置させ、試料上の12 mm × 12 mm領域の蛍光X線イメージを観察した。このイメージング法の原理など詳細については文献^{1,2)}をご参照いただきたい。入射X線のエネルギーは亜鉛K吸収端の上の9.8 keVに合わせ、電解セルに電圧を印加した直後から撮像を開始した。一枚の画像は露光時間0.1秒で撮像し、1.5秒ごとに一枚の間隔で15分間撮像を繰り返して計600枚の画像を得た。これらの画像を連続表示することで電解析出物が成長する過程を記録した動画像が得られた。

2.1.2 銅 - 亜鉛樹

電解液として、0.25 mol/L の硫酸銅と0.18 mol/L の硫酸亜鉛を共に含む水溶液をセルに封入した。蛍光X線イメージング実験はKEK PFのBL-4Aにおいて行い、偏向電磁石からの放射光をSi(111)二結晶モノクロメータにより単色化したX線を用いた。入射スリットとして試料手前に0.6 mm (V) × 15 mm (H)のスリットを入れ、CCDカメラとしては浜松ホトニクス製C4880 (Acquireモード、画素数：1000×1018、A/Dコンバーター：14ビット)を用いた。電解析出物中の銅と亜鉛からは異なるエネルギーをもつ蛍光X線が発生するので、CCD素子における電荷発生量のX線エネルギー依存性を用いれば両者の識別が可能であるが(単一光子計測法)、強度の十分な画像を得るためには読み出しの繰り返しと画像演算が必要となるため高速撮像には向いていない。したがってここではより簡便な選択励起法(吸収端コントラスト法)を利用した。入射X線のエネルギーを亜鉛のK吸収端の下に合わせれば銅のみが励起されて銅の蛍光X線イメージとなり、吸収端の上に合わせれば銅と亜鉛両者を重ね合わせたイメージとなる。エネルギーを亜鉛のK吸収端の下である9.3 keVと、上である9.8 keVの間で交互にスイッチしながら、イメージングを繰り返し、銅と亜鉛それぞれの分布の変化を観察した。一枚のイメージは60秒の撮像時間で得た。(BL-4Aの単色光源はBL-16A1 + 多層膜モノクロの準単色光と比べれば強度は1/100未満であるため、撮像時間は長くなっている。)モノクロメータの走査時間(撮像のブランク時間)を挟みながら、連続的に撮像して17分半で各エネルギー6枚ずつ、計12枚のイメージを撮像した。

2.2 イオン導電体

高い導電率をもつ陽イオン導電体として古くから知られている、銀イオン導電体 RbAg_4I_5 ⁵⁾と銅イオン導電体 $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ ⁶⁾を合成した。 RbAg_4I_5 はヨウ化ルビジウムとヨウ化銀の粉末を混合し、融解・急冷することで得られた。 $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ は塩化ルビジウム、塩化銅、ヨウ化銅を混合し、乾燥してから融解、徐冷により固化し、粉碎した後アニールして得られた。0.22gの RbAg_4I_5 と0.30gの $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ の両粉末を隣り合わせにして錠剤成型器に入れ、一緒にプレスして直径13 mmφ、厚さ0.9 mmの接合ペレットを作製した。 $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ 側には銅電極をとりつけ、 RbAg_4I_5 側は銀ペーストによって電極を接着した。

両極を電流計の両端につないでからBL-16A1においてイメージングを行った。入射スリットは、0.6 mm (V) × 10 mm (H)とし、CCDカメラは浜松ホトニクス製C8800S (画素数：1000 × 1000、A/Dコンバーター：16ビット)を用い、1枚のイメージング

(8 mm × 8 mm 視野) を1秒間で行い、撮像を繰り返した。

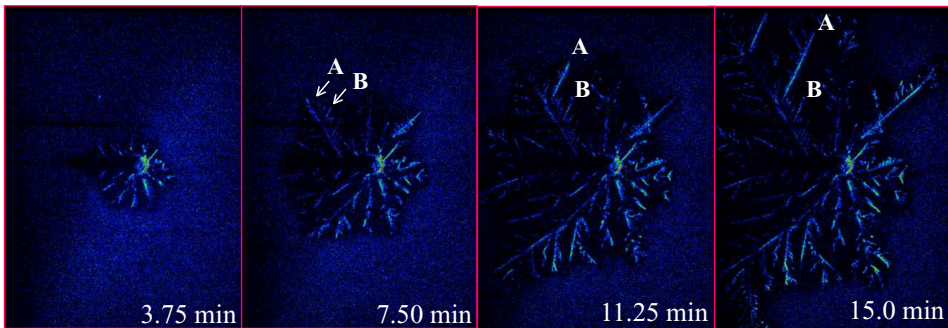
3. 結果と考察

3.1 電解析出

3.1.1 亜鉛樹

電解セルに直流電圧を印加すると、陰極から金属亜鉛が析出し、金属光沢のある枝が伸び、さらに分岐して2次元状のパターンが形成された。光学顕微鏡像を Fig.1(b) に示す。このような亜鉛樹のパターンは典型的な樹枝状晶 (dendrites) として以前⁷⁾ より知られているものである。このときの成長過程の蛍光X線イメージを連続的に撮像することで動画像が得られたが、紙面上では動画を見せられないので、3.75 分おきに得られた4つの画像を選んで Fig.1(a) に並べた。ここでは画像の 12 mm × 9 mm (992 × 730 ピクセル) の部分だけを選んで表示してある。明るい部分が亜鉛の K 蛍光X線が強く、亜鉛濃度が高い部分に相当する。マルチポールウィグラーと多層膜モノクロメータとの組み合わせによる強力なX線を利用したことで、一枚あたり0.1秒

(a)



(b)

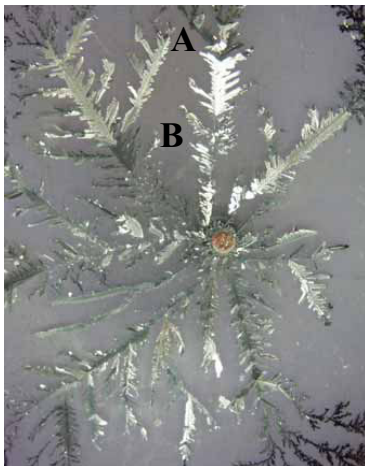


Fig.1

(a) XRF images of growing zinc dendrites from 0.36 mol/L ZnSO₄ aqueous solution with 2.5 V applied voltage, which were taken by quasi-monochromatic irradiation at 9.8 keV. Image size for each is 12 mm × 9 mm and, exposure time, 0.1sec / 1 image. The time noted in each image is elapsed time for the deposition. (b) Optical photo of zinc dendrites taken after the imaging (a). For the signs A and B, please see text.

という非常に短い撮像時間（露光時間）でも各成長段階における蛍光X線イメージが撮像できた。

イメージの変化を観察すると、陰極から主枝が伸び、主枝の途中から側枝が発生する様子がわかる。枝と枝との間の角度はおよそ 60° になっていて、亜鉛結晶の六方対称性が現れている。つまりこの成長では、結晶のc軸が電場方向＝成長面内に対して垂直に立つ傾向がある。このような情報はもちろん光学顕微鏡像（Fig.1(b)）でも確認できるわけだが、Fig.1(a)の蛍光X線イメージでは電解液中の濃度分布も見えていることが、光学像との大きな相違点である。電解液中において溶質（ Zn^{2+} ）の分布がコントラストを作っており、成長しつつある樹枝状晶の先端部をぐるりとつないだラインの外側は明るく、すなわち溶質濃度が高く、内部では濃度が低い。この境界部分をよく観察すると、このような樹枝状パターンが形成されていく過程がよくわかる。成長しつつある主枝の先端は電解液の中で溶質濃度の高い部分に接しており、そのまままっすぐ成長して高濃度領域へ突き進み、さらに伸びていく。一方で、主枝の脇から後から出た側枝は既に出遅れた形勢になっており伸び悩むことになる。主枝に多くを持って行かれて溶質濃度が薄くなっているため、伸びようにも伸びられない。そのまま他の枝に囲まれ内側に取り残されると、溶質がなかなか拡散して来ないためにそこで成長は止まってしまう。一方、側枝であっても、何かの弾みでいったん溶質の濃い領域に届いてしまえば、一気に成長して太く長い主枝となることができる。このような成長は例えばFig.1でAと記した枝に見ることができる。それとは対照的にBの枝は成長するチャンスを逃してしまい、細く短い枝のままになっている。このように、樹枝状パターンが太い主枝と、それらのまわりの細かい枝群として形成される過程が理解される。

3.1.2 銅 - 亜鉛樹

Fig.2 (p.338) は、 0.25 mol/L 硫酸銅と 0.18 mol/L 硫酸亜鉛の混合水溶液からの電解析出過程を蛍光X線イメージとして観察したものである。入射X線のエネルギーがZnのK吸収端の下である 9.3 keV のときに撮像したものが上段、吸収端の上である 9.8 keV のときに撮像したものが下段である。上段のイメージでは銅しか励起されないため、銅のみの蛍光X線像とみなされるのに対し、下段では銅および亜鉛の両者が励起されており、銅と亜鉛を重ね合わせた分布像になっている。パターンは先ほどの亜鉛の樹枝状晶とは異なり、細く短い枝が細かく分岐して密に分布したものになっている。まず銅のイメージだけを見ると、銅の析出物が円形に等方的に広がっていく様子がわかる。一方、銅 - 亜鉛の重ね合わせイメージを見ると、析出

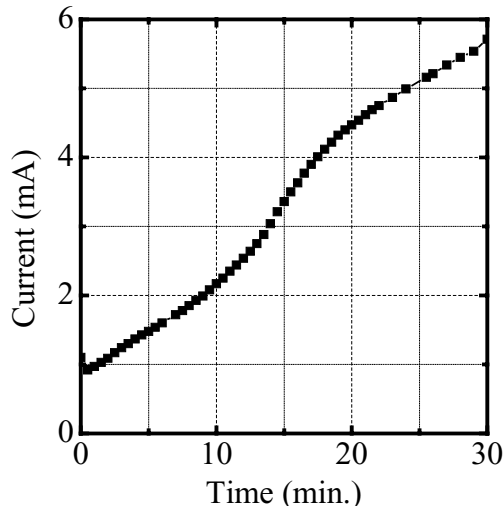


Fig.3 Time dependence of the electric current of the electrolysis cell during the electrodeposition from the mixed electrolyte of CuSO_4 and ZnSO_4 .

物全体がより明るく、亜鉛も銅と同時に析出していることがわかる。時間を横軸にとり、銅のイメージと銅 - 亜鉛のイメージそれぞれにおける成長先端部の電極からの距離（円形状析出の半径）を縦軸にとったグラフを描くと、成長の初期（～10分）においては両者の時間変化曲線はきれいに重なる。つまり、銅と亜鉛の分布は重なっており、この分解能の範囲で見える限り両者が同時に析出していることがわかる。ところが、さらに時間がたつと、銅の析出物は順調に大きくなるのに対し、亜鉛の析出は滞ってくる。銅 - 亜鉛の重ね合わせイメージでは時間変化がなくなり、明るい領域はイメージ視野の隅のほうまでは広がらず、隅は結局暗いまま残る。つまりは亜鉛の析出は中心付近に偏っていることがわかる。Fig.3は、この電解析出時の電流変化を測定したものである。銅 - 亜鉛の同時析出から銅を主体とする析出に移り変わる13～18分頃の傾き（電流の増加率）が大きい。亜鉛よりも電気抵抗の小さい銅が析出の主体になることで、電流値も大きくなると想像がつく。全体的な析出物の形状・パターンには変化は見られないのだが、中心付近と外側とでは析出物の亜鉛含量が異なっているということがわかった。銅と亜鉛からなる析出物は粉末X線回折によって合金であることが確認されており、合金組成が変化しても、パターンとしては連続するということが明らかになった。

なお、銅 - 亜鉛のイメージ (Fig.2) では、亜鉛樹 (Fig.1) で見られたような溶質の濃度分布は、析出物が密であるためにその隙間の溶質が観察しにくいこと、またイメージング時間が桁違いに長い(600倍)ために成長境界がぼやけてしまっていることにより、はっきりしない。しかし純亜鉛からなる樹枝状晶とは対照的な、細かく分

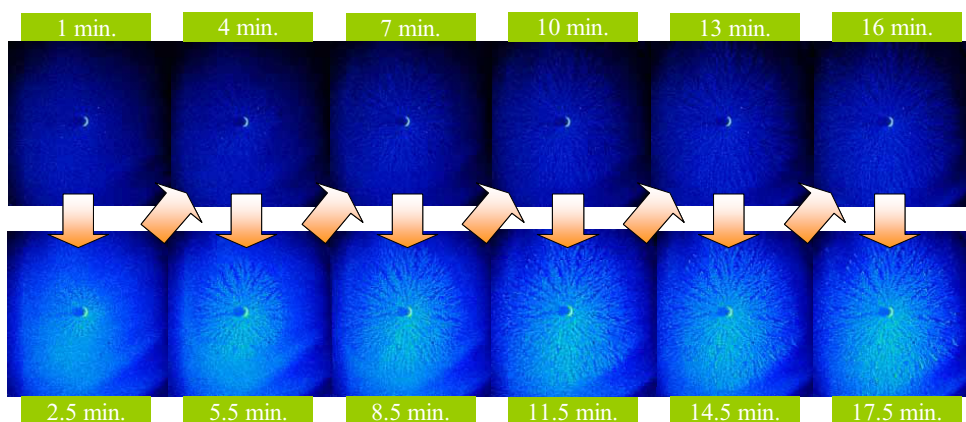


Fig.2 XRF images obtained during the electrodeposition from the mixed electrolyte of 0.25 mol/L CuSO_4 and 0.18 mol/L ZnSO_4 with 2.5 V applied voltage. Upper images are 9.3 keV irradiation (below Zn K-edge), lower images are 9.8 keV irradiation (above Zn K-edge). Exposure time for each image is 1 min and image size is 12 mm \times 12 mm.

岐した密な枝から構成されるパターンの成因は、純銅の析出物が同様のパターンを見せること⁸⁾から考察できる。析出する合金は、亜鉛濃度が一定量以下のときは真鍮(α 黄銅)になる⁹⁾。 α 黄銅は純銅から続く連続固溶体であり、立方晶であるために等方的で、ランダムに細かく分岐する。一方の亜鉛は六方晶であるためにその異方性が特徴的な樹枝状になったと考えられる¹⁰⁾。

3.2 イオン導電体

イオン導電体 RbAg_4I_5 と $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ を接合し、外部回路につなぐと、約 0.3 mA の電流が観測された。接合により電池が構成され、 $\text{Ag}^+ + \text{Cu} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cu}^+$ の反応が起こっているものと考えられた。つまり正極 (RbAg_4I_5 側) では銀イオンの還元反応、負極

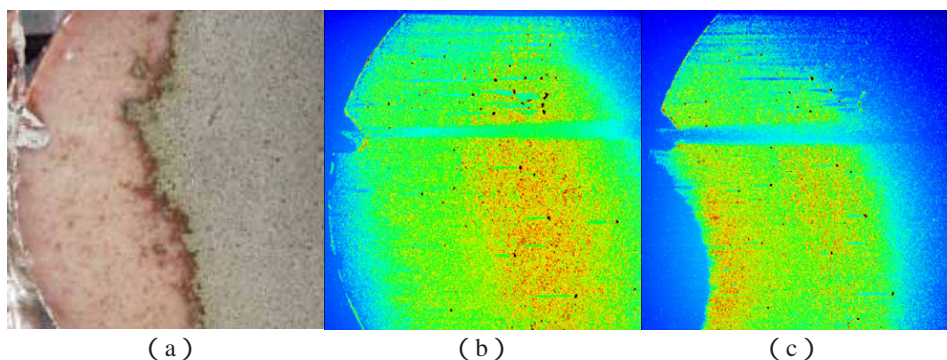


Fig 4 Junction of the ionic conductors RbAg_4I_5 (left part) and $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ (right part). (a) Optical photo of a part of the junction pellet, (b) XRF image of the same part, taken before closing the circuit, and (c) 2 hours after closing the circuit. For the images incident energy is 9.3 keV (quasi-monochromatic, above Cu-K absorption edge), image size is 8 mm \times 8 mm, and exposure time is 1 sec / 1 image.

($\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ 側)では金属銅の酸化反応が起こり、電池内部の接合部分では $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ から RbAg_4I_5 へ Cu^+ が流れる機構が予想された。

Fig.4はこのイオン導電体接合の光学写真(a)と蛍光X線イメージ(b),(c)である。中央付近を縦に走る接合部分の左側が RbAg_4I_5 、右側が $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ である。(b)は回路を閉じる前のイメージであり、入射X線9.3 keV(銅のK吸収端の上)のときに1秒の撮像時間で得られたものである。右側の $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ 部分の銅からの強い $\text{Cu K}\alpha$ 蛍光X線が観察されている(イメージでは濃い黄からやや赤色になっている)。この強度の強い部分と左側の相対的に弱い部分との境界は、光学写真における2つのイオン導電体の境界に一致している。入射X線を銅のK吸収端よりエネルギーの低い8.5 keVにすると、左右両側部分が同程度の強度となったことから、これは銅による蛍光X線であることが明らかであった。回路を閉じイメージングを繰り返すと、銅の移動が確認された。移動は比較的ゆっくりであったので、ここでは約2時間後のイメージを Fig.4(c)に示した。左側の RbAg_4I_5 部分からも $\text{Cu K}\alpha$ 線が強く観測され、全体により均一に銅が分布している。銅イオンは負極から供給され、接合部から RbAg_4I_5 側へ入り、銀イオンを置換したものと思われる。なお(c)では左下と右上からイメージが欠けて(b)に比べて小さくなっているように見えるが、これは正極で銀の析出が起こったことで試料全体が押されて、わずかに試料が動いたためと考えられる。微小角のX線入射であるため、試料とX線との角度関係が変わったことによる影響が出てしまった。それでも接合部の両側では平等な条件でイメージングされており、接合両側での強度変化から、銅の移動が結論される。なおこの試料についてBL-4Aにおいて蛍光XAFS実験を行い、 RbAg_4I_5 部分に移動した銅のK吸収端におけるXANESスペクトルを調べたところ、吸収端エネルギーは $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$ に重なり、同一化学種(Cu^+)として移動していることが確かめられている。

4. まとめ

蛍光X線イメージを観察すると、形状の観察からだけではわからない元素分布や、組成が確認できる。高速イメージング法が開発されたことで、それらの動的な変化を知ることができるようになり、元素の移動や組成の変化と、結晶成長、物質形成過程などのその場観察が可能となった。

金属の電解析出のような現象は、パターン形成学のような研究に利用されるだけでなく、電池の電極における金属の析出と電極間短絡に見られるような応用上の問題も含んでおり、その発生機構解明と阻止対策は重要な課題である。またイオン導電体は

燃料電池の構成部材等として開発が進められており、より高い導電性を示す物質の合成とその導電機構解明が進められているところである。他にも、自然界、物質界においては様々な化学反応や物質形成が行われ、マイクロメートル～ミリメートル・スケールでの元素・物質移動を伴う変化が起こる。これらの現象理解にとって、金属イオンの分布変化を動的に観察できる高速イメージングが役立つ可能性があり、今後活用されていくことを期待している。

謝 辞

KEK 物質構造科学研究所の飯田厚夫教授には、PF BL-4A において蛍光X線イメージング実験を開始した当初からご理解・ご協力をいただき、大変感謝いたしております。また澤博教授、若林裕助助手、内田佳伯技師には、BL-16A1 での蛍光X線イメージング実験においてお世話になりました。ここに感謝いたします。本研究は放射光共同利用実験課題、課題番号：1999G085、02S2003、2005G535 として実施されました。

参考文献

- 1) 桜井健次: X線分析の進歩, **33**, 245 (2002).
- 2) K.Sakurai, H.Eba: *Anal. Chem.*, **75**, 355 (2003).
- 3) T.Vicsek: "Fractal Growth Phenomena", 2nd edition, (1992), (World Scientific, Singapore).
- 4) K.Sakurai, M.Mizusawa, A.Iida: Photon Factory Activity Report 2001 #19, 222 (2002).
- 5) J.N.Bradley, P.D.Greene: *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 424 (1966).
- 6) T.Takahashi, O.Yamamoto, S.Yamada, S.Hayashi: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1654 (1979).
- 7) Y.Sawada, A.Dougherty, J.P.Gollub: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1260 (1986).
- 8) J.R.Melrose, D.B.Hibbert, R.C.Ball: *Phys. Rev. Lett.*, **65**, 3009 (1990).
- 9) H.Eba, K.Sakurai: *J. Electroanalytical Chem.*, **571**, 149 (2004).
- 10) D.Grier, E.Ben-Jacob, Roy Clarke, L.M.Sander: *Phys. Rev. Lett.*, **56**, 1264 (1986).