

ナノ材料のオペランド観察に向けた X 線吸収スペクトルと小角 X 線散乱の同時計測法の開発



白澤 徹郎*¹
Shirasawa Tetsuroh



フォグリ ヴォルフガング*²
Voegeli Wolfgang



荒川 悦雄*²
Arakawa Etsuo

1 はじめに

小さいことが意味を持つナノ材料では、原子の並び方や電子状態だけでなく、サイズや形状といったナノスケールの構造もその機能に關与する。例えば、燃料電池電極や触媒に用いられるナノ粒子では、その反応効率はナノ粒子の配位構造や化学状態だけでなく、ナノ粒子の表面積/体積比によっても変わる。このためこのようなナノ材料の分析では、原子スケールからナノスケールにわたる構造や電子状態に關する情報を得ることが重要である。

このような分析には放射光の利用が有効である。中でも、X 線吸収分光 (XAS) 法と小角 X 線散乱 (SAXS) 法は広く用いられている方法である。XAS

は注目する元素の X 線吸収端近傍の吸収スペクトルを測定することで、その元素の化学状態や周辺原子との結合距離や配位数等を調べる方法である (図 1 左上)。一方、SAXS は概ね数度以下の小さな角度範囲における散乱 X 線の強度分布を測定し、ナノ材料のサイズや形状等を調べる方法である (図 1 左下)。XAS と SAXS の相補利用により、原子~ナノスケールに及ぶ複数の情報を得ることができ、ナノ材料の分析に極めて有効である。X 線を用いた非破壊分析法であるため、材料の実働環境下での観察 (「オペランド観察」という) に適しており、触媒ナノ粒子の反応中観察等に用いられている^{1,2)}。

一般にこれらの実験は専用の実験ステーションで個別に行われるが、前記のような複数の情報を同一

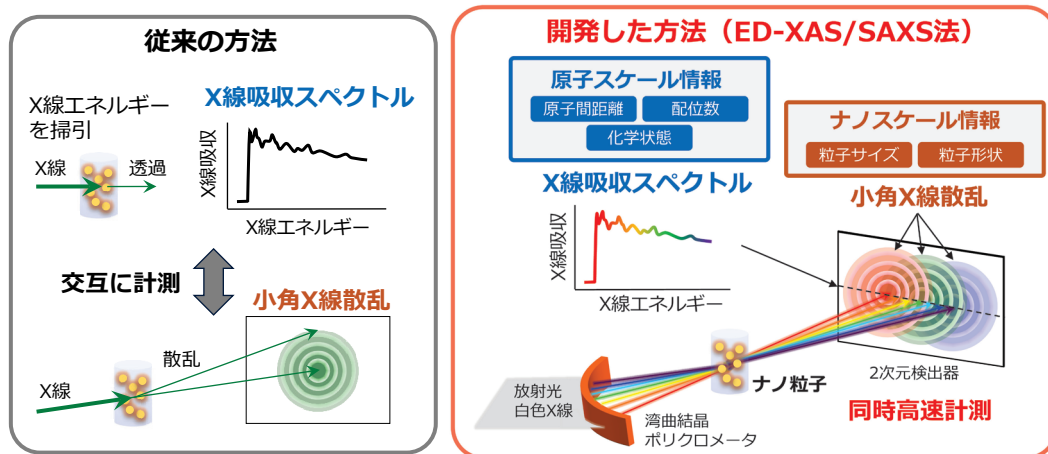


図 1 XAS/SAXS 同時計測法

環境下で取得したいというニーズから、XAS と SAXS を同一の実験ステーションで行う方法が開発されている³⁻⁵⁾。本稿では、筆者らが開発した新しい XAS/SAXS 同時計測法と、触媒ナノ粒子の分析事例について紹介する⁶⁾。本手法により、測定時間 0.1 s でナノ粒子のサイズ/形状、及び、原子間距離/配位数/化学状態の同時観察が実現した。これは従来行われていた交互測定法より約 100 倍も高速であり、マルチモーダルなオペランド観察法としての利用展開が期待される。

2 XAS/SAXS 同時計測法の開発

従来の XAS/SAXS 測定では、XAS と SAXS をそれぞれ個別の検出器で交互に測定する方法が用いられていた (図 1 左)。この方法では、XAS 測定における X 線エネルギーの掃引や検出器の入れ替えが律速となり、最新の報告でも時間分解能は数十 s 程度であった⁵⁾。これでは反応追跡等の実験にはやや物足りないことが多いだろう。時間分解能を上げるうえで、単色 X 線を用いる限りエネルギー掃引の問題は避けられない。そこで筆者らは、エネルギー掃引を省略して XAS スペクトルを一度に測定する波長分散型 XAS (ED-XAS) 法⁷⁾に着目し、同一の検出器で ED-XAS と SAXS を一度に測定する同時計測法を着想した (図 1 右)。以下、この方法を ED-XAS/SAXS 法と呼ぶ。

ED-XAS 法では、放射光白色 X 線の単色化に用いられる平板結晶モノクロメータではなく、結晶を湾曲させたポリクロメータが用いられる。これにより X 線エネルギーと伝搬方向が一对一の関係にある波長分散集束 X 線を作り出し、試料からの透過 X 線強度を位置敏感型検出器で測定して入射強度で規格化することで、X 線吸収係数のエネルギー依存性に相当する XAS スペクトルを一度に測定することができる。ED-XAS は XAS の高速測定法として、触媒ナノ粒子のオペランド観察等に用いられている。従来の ED-XAS 測定では 1 次元検出器が用いられるが、筆者らの方法では 2 次元検出器を用いて SAXS 分布も一緒に計測する。これにより、エネルギー掃引と検出器の入れ替えを省略し、高速な同時測定が可能になった。

ここで問題になるのは、波長分散集束 X 線を用

いた場合の SAXS 強度の解析である。すなわち、本方法で検出される SAXS 強度は各波長成分の SAXS 強度が重なり合ったものであり、従来の単色 SAXS に比べて解析が複雑になるが、これを解決しないと構造情報を得ることができない。本開発では以下の方法で定量解析を実現した。

図 2 に示すように、検出器画素 P で記録される SAXS 強度 I_p は、各波長成分の SAXS 強度 $I_{\text{SAXS}}(E, q_p)$ に X 線透過率 $T(E)$ の重みを掛けた値を、すべての波長成分について足し合わせた値になる。ここで、 E は X 線エネルギーであり q_p は画素 P における散乱ベクトルである。 $T(E)$ は同時に計測した透過 X 線スペクトルから直ちに得られる。一方、 $I_{\text{SAXS}}(E, q_p)$ の計算では、 E 近傍に吸収端を持つ原子からの散乱について E に依存する異常散乱項 $f'(E) + if''(E)$ を考慮する必要があるが、その虚部 $f''(E)$ は ED-XAS スペクトルから計算することができ、実部 $f'(E)$ は $f''(E)$ との Kramers-Kronig の関係式から計算することができる。非共鳴項 $f_0(q)$ については従来どおり文献値を用いて計算すれば良い。こうして I_p の計算に必要な材料は揃うため、構造モデルについて計算した値を実験値にフィッティングすることで、所望の構造情報を得ることができる。

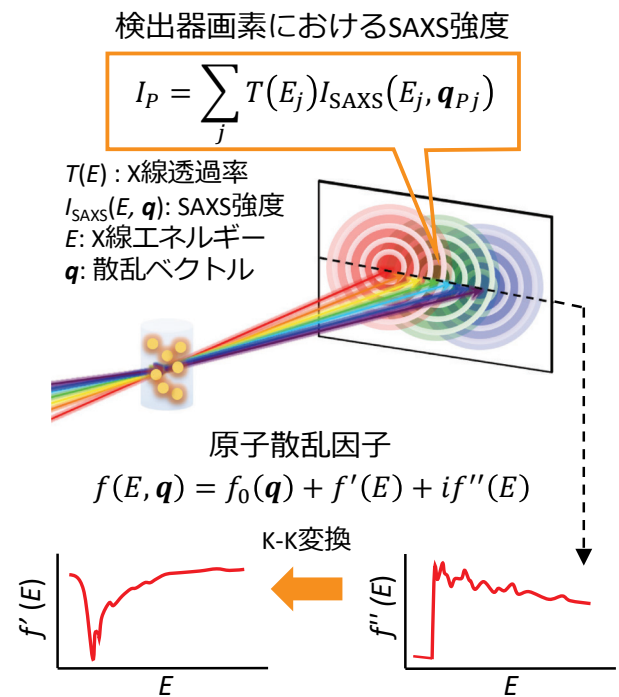


図 2 ED-XAS/SAXS 法における SAXS 強度の解析法の概要

3 触媒ナノ粒子の分析事例

本計測法の原理実証として、燃料電池電極に用いられる Pt 被覆 Pd (Pt@Pd) コアシェル型ナノ粒子 (Pt/Pd : 4 wt %, C : 36 wt %, BN : 60 wt %) 試料を測定した (C はナノ粒子の担持材であり, BN は試料成形のために添加した)。実験は高エネルギー加速器研究機構 放射光実験施設 PF-AR のビームライン NW2A で行った。ポリクロメータには厚さ 50 μm の両面研磨 Si 単結晶ウェハを湾曲させたものを用い, エネルギー範囲は Pt L_3 吸収端 (約 11.56 keV) をカバーする 11.45~12.2 keV に設定した。試料位置でのビームサイズは, 半値全幅で垂直方向に 0.28 mm, 水平方向に 0.15 mm であった。検出器にはピクセルアレイ検出器 PILATUS-300 K (DECTRIS 社) を用いた。同時に測定できる散乱ベクトル q の範囲は $0.15\sim 3.3\text{ nm}^{-1}$ であり, 概ね 1 nm~数十 nm の粒子サイズ測定が可能である。測定条件から見積もったエネルギー分解能 $\Delta E/E$ は 2×10^{-4} 程度, q 分解能 $\Delta q/q$ は $q=0.15\text{ nm}^{-1}$ のとき 0.036,

$q=3.0\text{ nm}^{-1}$ のとき 0.0018 であった。これらの分解能は XAS と SAXS の定量解析に十分である (詳細は文献 6 を参照)。

図 3 左上に, 観察された ED-XAS/SAXS の画像データを示す。測定時間は 0.1 s である。画像の下部に見えるライン上の信号は透過スペクトルである。これを入射スペクトルで規格化することで図 3 左下に示す XAS スペクトルが得られた。図中に比較しているとおり, 従来のエネルギー掃引法で得られた XAS スペクトルと同等のデータが得られており, 解析により, Pt 原子間距離や配位数等の情報を抽出することができた (図 3 右下)。他方, 検出器画像の上部に見えるのが SAXS 強度分布である。従来の単色 SAXS で観察される同心円状の強度分布とは違って, 予想どおり, 同心円状の散乱を横に連ねたような分布になっている。図 3 右上は前述の方法で計算した SAXS 強度分布であり, 実験データをよく再現している。これにより, 粒子サイズと形状及びシェル部の厚さの情報が得られた (図 3 右下)。ED-XAS/SAXS の解析で得られたこれらの値

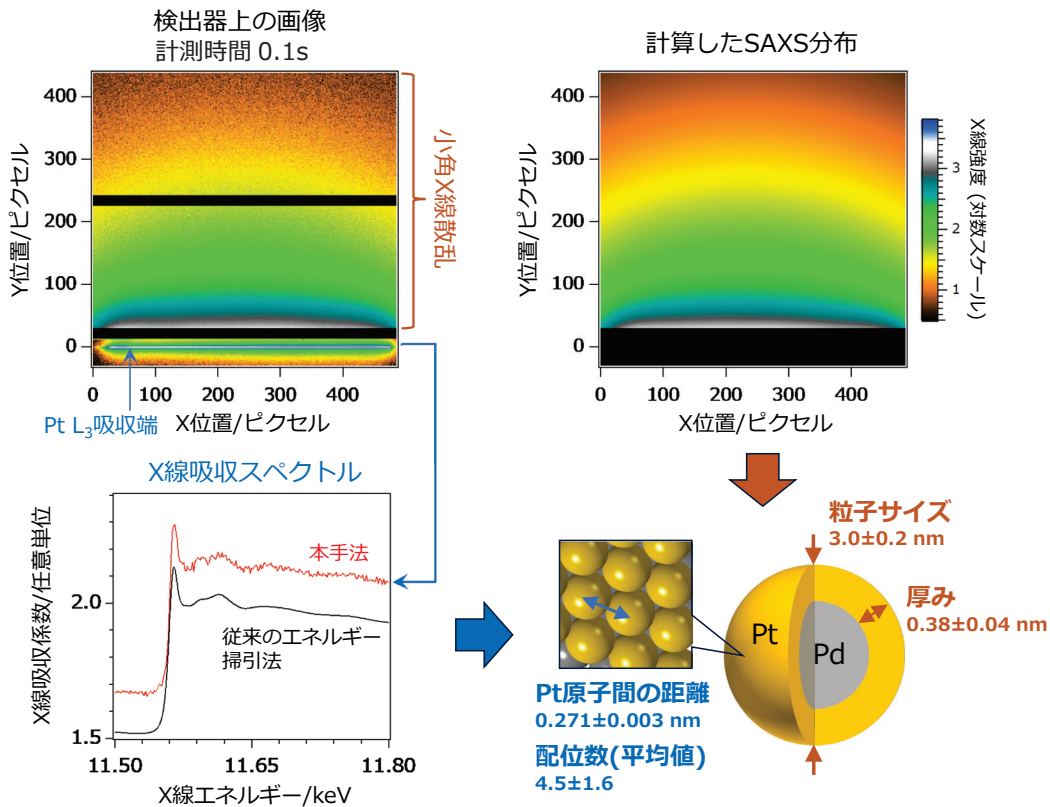


図 3 ED-XAS/SAXS による Pt@Pd ナノ粒子の分析結果

は、すべて従来法の XAS と SAXS から得られた値と不確かさの範囲内で一致した⁶⁾。このことは、今回用いた比較的希薄な試料に対しても、0.1 s での同時分析が可能であることを示している。これは従来の方法よりも 100 倍以上早い。

4 課題と今後の展望

ED-XAS/SAXS 法には 3 つの課題がある。1 つ目は、ED-XAS 法と同様に透過 XAS 測定にしか対応できないことである。このため、微量分析に用いられる蛍光 X 線収量法や表面敏感な分析に用いられる電子収量法には対応できない。2 つ目は、SAXS 強度が透過強度に比べて無視できないほど強い場合、ED-XAS スペクトルを歪ませることがある。今回の実験では、SAXS 強度は透過強度の 1% 未満であったため無視できたが、無視できない場合は、アナライザー平板結晶等を用いて透過 X 線のみを反射させて別の検出器で測定する等の対策が必要になる。3 つ目は、前述したように検出される SAXS 強度 I_p は複数の波長成分の散乱を含むため、実験データを直ちに I vs. q の形にプロットできないことである。したがって、伝統的に用いられている Guinier プロットや Porod プロット等から試料構造の大まかな情報を直接的に抽出することができない⁸⁾。このため、予備情報が少ない複雑な試料についてはフィッティングが困難になる恐れがある。

このような原理的な制約はあるが、ED-XAS/SAXS 法は従来のエネルギー掃引/交互測定法よりも短時間で化学状態、局所原子スケール構造、ナノスケール構造等の情報を同時に得ることができ

るため、例えば燃料ナノ粒子の粗大化による反応効率の劣化等のマルチスケール現象の研究に魅力的なツールになると思われる。ED-XAS 測定を行えるビームラインであれば、比較的簡単 (ED-XAS 検出器を 2 次元検出器に置き換え、SAXS のフライトチューブを設置する) に、この方法を導入できる。また、X 線回折用の検出器を追加することで、長距離秩序構造の同時観察も可能になる。更に、この方法は 1 回の露光ですべてのデータセットを取得するため、ポンププローブ実験との相性が良く、超高速ダイナミクスの観察にも有効であると考えている。また、このような時間発展を含む複数の情報をマルチモーダル分析することで、ナノ材料機能との相関を明確化し、機能を最大化するナノ材料の構造の予測等につながることも期待される。今後、様々な試料への適用や技術の拡張を進めて、有益な技術に育てていきたい。

参考文献

- 1) C. R. A. Catlow, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **22**, 18745 (2020)
- 2) D. Cao, *et al.*, *Adv. Mater.* **35**, 2205346 (2023)
- 3) A. M. Beale, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 12386 (2006)
- 4) M. Povia, *et al.*, *ACS Catal.*, **8**, 7000 (2018)
- 5) Z. Wu, *et al.*, *Nano Res.*, **16**, 1123 (2023)
- 6) T. Shirasawa, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **26**, 18493 (2024)
- 7) T. Matsushita, *et al.*, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **20**, 2223 (1981)
- 8) T. Li, *et al.*, *Chem. Rev.*, **116**, 11128 (2016)

(*1 産業技術総合研究所 物質計測標準研究部門,

*2 東京学芸大学 教育学部)