

分散型光学系を用いた XAFS 測定による 実時間分割構造変化観測

松村大樹

日本原子力研究開発機構 物質科学研究センター 〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

加藤和男

高輝度光科学研究センター 放射光利用研究基盤センター 〒679-5198 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

分散型光学系を用いた X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure, XAFS) 分光法は、機械的に動く機構が無いという特徴から、高い実時間分解能と高い相対精度が期待できる。我々は「その場」かつ「時間分解」XAFS 測定システムを立ち上げ、多くの反応系に適用させ、化学反応の真の姿を理解するという目的の下、研究開発を行ってきた。分散型光学系による XAFS 測定のこれまでの研究を概説すると共に、手がけたいいくつかの研究例を説明する。

1. はじめに

X 線吸収微細構造 (X-ray absorption fine structure, XAFS) 分光法は元素選択的に局所構造を決定することのできるユニークな手法である¹⁾。一般的な X 線を用いた構造解析手法である X 線回折法が結晶試料の周期的構造を決定する手法であるのに対し、XAFS 法は特定元素から生じた光電子波の近接原子における散乱に伴う干渉効果を利用することから、ターゲットとした特定元素近傍の数 Å 程度の範囲における局所構造を求めることができる。そのため、溶液、アモルファス、微粒子といった、周期的構造に欠けている試料に対しても、XAFS 法により局所構造の情報を得ることができる。また、全ての元素はそれぞれ内殻電子の結合エネルギーに応じた固有の X 線吸収端を持ち、XAFS 法はその内殻電子の非占有状態への遷移を利用するものであるから、元素選択性が与えられる。このように XAFS 法は「局所構造敏感性」と「元素選択性」といった特徴を有し、他の構造解析手法では得ることのできない情報を与え、特に担持微粒子触媒など機能を有する元素が材料全体の微量成分である場合などにおいては、試料の特性を決めうる決定的な情報を与えることもある。

XAFS スペクトルは大きく 2 種類に分けられる。1 つは X 線吸収エネルギー近傍における微細構造を見るもので、これは X 線吸収端近傍構造 (X-ray absorption near edge structure, XANES) と呼ばれ、内殻準位にある電子の各種非占有軌道への遷移を観測し、吸収端の元素の電子状態に富んだ情報を与える。もう 1 つは、吸収端から離れた高エネルギー領域における X 線吸収の微細構造を捉えるもので、広域 X 線吸収微細構造 (Extended X-ray

absorption fine structure, EXAFS) と呼ばれ、ある程度の高い運動エネルギーを持った光電子が隣接原子から散乱されることによる元の光電子波との干渉効果を利用するもので、特定元素近傍の原子二体分布関数に似た局所構造情報を与える。XAFS 法は X 線エネルギーに応じた吸収係数を求めるもので、幅広いエネルギー領域における連続 X 線を必要とすることから、ほぼ放射光施設においてのみ測定が可能な手法である。

XAFS スペクトルの測定は、入射プローブとしても検出源としても X 線を使用し、いわゆる photon-in photon-out と呼ばれるものである。X 線は電子線や他の粒子線と比べると、比較的透過能が高く、材料と外界とを隔てる窓材の選択が容易であることを示しており、実際の動作条件に近い環境で材料の構造変化を観測するという「その場」観測に適していることを意味している。例えば材料としての触媒の構造解析を実施する際に、単に室温大気雰囲気下でその触媒の構造を調べても、触媒の構造は雰囲気に依存して大きく変化するものであるから、どのような構造が触媒特性とつながるのか分からない場合がままある。触媒の性質に直結する真の構造を同定するには、触媒をなるべく動作条件に近い状態において観測する必要がある。「その場」観測を行う事で触媒の性質に対する決定的な情報を与えることも多い。

白色 X 線を湾曲分光結晶で分光して、1000 eV 程度のエネルギー幅を持った分散 X 線を一度に試料に入射する分散型光学系を用いた XAFS 測定は、機械的に動作する要素が無く測定時間の短縮が図れることから、「その場」観察に強力なアプローチである。通常型 XAFS 測定においては、白色 X 線を平面二結晶分光器にて分光するが、スペクトル測定のため入射 X 線エネルギーを変化させる

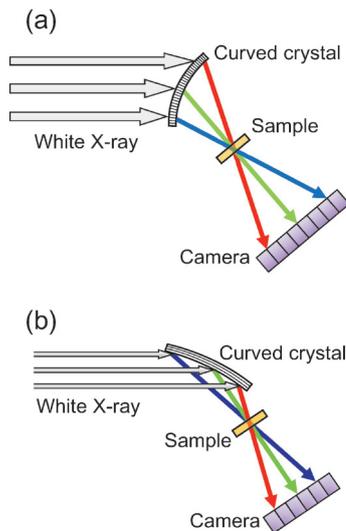


Fig. 1 (Color online) Schematic pictures of optical setup for dispersive X-ray absorption fine structure spectroscopy with (a) Laue and (b) Bragg configurations.

ためには分光器への入射角度が変更するよう結晶を回転させる必要がある。一方、分散型光学系においては、**Fig. 1**に示されているように、白色 X 線に対して湾曲分光結晶を導入する形になり、入射光の位置により分光結晶への入射角が異なるため、位置分散情報が角度分散情報へと変換され、異なる位置から異なるエネルギーの X 線が放出されることとなる。生じた X 線は一旦試料位置にて集光された後、透過 X 線として再び発散する。発散された X 線を位置分解型検出器で検知することにより、機械的に光学素子を走査することなくスペクトルの測定が可能である。分光結晶の配置には Laue タイプの透過型と Bragg タイプの反射型があるが、15 keV 程度を境目にしてそれより低エネルギーの吸収端には Bragg 型、高エネルギーには Laue 型が使われることが多い。分散型光学系の機械的に動く機構が無いという特徴は、1つは光学素子の掃引時間がかからないということから連続測定としての高い時間分解能を与え、もう1つは位置安定性が高くなることからスペクトルの高い相対精度を与える。

2. 分散型 XAFS

分散型 XAFS 法は、1980年代に松下らによって開発されたものである^{2,3)}。一方、その後の実験手法としての主な展開は欧州の European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) のグループによってなされた。分散型光学系の顕著な適用例は、一過性の不可逆な化学反応に対して実時間連続測定を行う事である。分散型 XAFS の研究展開の初期においては、主に自動車触媒のような気体-固体界面反応の観測に使われた。その中でマイルストーンと言えるべき成果を挙げたのが ESRF のグループのマルチプレー

ブ観測である。自動車触媒としての Pd 金属微粒子を対象として、自動車触媒の浄化対象である一酸化炭素と一酸化窒素とを10秒ごとに交互導入して触媒反応を起こさせ、Pd 微粒子の構造・電子状態変化を実時間分割 XAFS で測ると共に、表面吸着種の変化を拡散反射型の赤外分光測定を用いて測定することで、X 線と赤外光との同時計測を行う複眼的観測を行った⁴⁾。表面吸着種と金属微粒子自身の構造変化とを別々の手法でサブ秒の時間分解能にて同時観測したインパクトは大きく、触媒反応における中間種としてのイソシアネートを同定すると共に Pd 金属微粒子の特異的な構造変化を特定するに至った。

ESRF においては、分散型光学系の「高い相対精度」という特徴に関しても先駆的な成果を挙げている。強磁性体には磁化した際に磁性体の外形が変化する磁歪という現象が存在するが、一般にその変化量は 10^{-5} から 10^{-6} 程度の割合であり、熱膨張量と比べると数桁低く、マクロな磁歪現象が観測された際に局所的な原子間距離の膨脹収縮がどう起こっているかという点は必ずしも明らかでなかった。ESRF のグループでは、X 線磁気線二色性と分散型光学系を組み合わせることでその解決を試みた⁵⁾。すなわち、X 線の偏光方向である水平方向に磁場をかけた際と偏光方向と直交する垂直方向に磁場をかけた際の変化を記録したものである。この場合、線二色性を測定するには磁場の向きを90度回転させるだけで済み、光学素子の駆動が無いことから微細な二色性の差分スペクトル取得が可能である。結果、磁歪に伴う fm オーダーの原子間距離シフトの観測に成功している。一般の EXAFS における原子間距離測定の誤差は0.01–0.001 Å、すなわち1000–100 fm 程度である。EXAFS の原子間距離決定は絶対値としては誤差が大きいですが、分散型光学系においては安定性が高いことから相対精度が高くなり、fm オーダーといった詳細な原子間距離シフトの観測が可能となった。

一般に分散型光学系においては湾曲分光結晶を使用して分散 X 線を発生させているが、より低いエネルギー領域、特に軟 X 線領域において X 線分光素子として通常使われている回折格子は、元より分散 X 線を発生させる構造にある。これを利用して軟 X 線領域においても、位置分解型電子検出器を使用することにより分散光学系を用いた時間分解 XAFS 測定が行われている⁶⁾。この場合、試料にある程度幅を持った X 線を当てて、異なる試料位置から放出される電子を観測することで、異なるエネルギーを持った軟 X 線照射による放出電子量を観測するという形になるので、試料の均一性が前提となる。その意味で、軟 X 領域の測定ということもありもっぱら表面科学分野の測定に対して行われている。単結晶表面上において均一性は保たれている場合が多く、測定に際して大きな妨げになってはいないものと考えられる。この軟 X 線領域の分散型 XAFS 測定においては、Rh 金属表面上でのアンモニア生成反応メカニズムを明らかにするなど、基礎表面科学の

観点から意義の高い成果が多く出されている^{7,8)}。

光学系の進展という点では、稲田らによる二結晶型湾曲分光結晶の採用が挙げられる^{9,10)}。一度に幅広いエネルギーを持った X 線を生成する一方で異なるエネルギーの光が異なる経路を取る分散型光学系においては、試料からの小角散乱による透過 X 線の広がり、エネルギー分解能の劣化を誘発する。ただでさえ湾曲分光結晶に対する結晶厚み効果の問題により分散型光学系においてはエネルギー分解能が悪くなりがちではあるが、試料の影響により更にエネルギー分解能の劣化を招く。二結晶型湾曲分光結晶においては、試料を透過した分散 X 線を更に 2 つ目の湾曲分光結晶にて反射させることにより、散乱に伴い角度変化を起こした X 線が反射条件を満たさなくなることで小角散乱成分を除去できるため、1 つだけの湾曲分光結晶を使う場合より高いエネルギー分解能が実現可能である。2 つの湾曲分光結晶を使用するため求められる光学素子の精度は高くなるものの、試料本来の吸収スペクトルを得ることのできる有力なアプローチである。

本稿における「時間分解測定」は、基本的に一過性の不可逆過程に対する連続測定の意味で用いており、ポンプ・プローブの手法を使うような繰り返し可能な系に対するパルス性を用いた超高速測定とは区別される。しかしながら、分散型分光器のメカニズムは、SACLA におけるポンプ・プローブを用いた超高速 XAFS 測定にも適用されており、その場合には分光自体は平面分光結晶を用いるものの、XFEL の広がり角における角度分散をそのまま利用している¹¹⁾。元々の分散型 XAFS 光学系も、実験室光源である X 線管の発散角度分散を平面分光結晶により X 線エネルギー分散に変換したものである²⁾。また、湾曲分光結晶により広いバンド幅の X 線を供給できるということは、XAFS のように異なる X 線エネルギーの吸収係数を求めることだけに適用できるのではなく、異なるエネルギーを持った X 線では散乱ベクトルの方向が異なることを使用して、XAFS 以外の測定手法にも寄与させることができる。結晶湾曲半径を 100 mm 程度までに短くして数 10 keV のバンド幅の X 線を一度に取り出すことによる波長分散型時間分解 X 線反射率測定は、分散型 XAFS の開発者である松下らによって行われた¹²⁾。反射率測定と同様な表面・界面観測へのアプローチとして、波長分散型 X 線 Crystal truncation rod (CTR) 測定にも使用されている¹³⁻¹⁵⁾。これらは表面・界面の動的観測に適用され、様々な異種界面における構造変化の抽出に役立てられている。

先に述べたように、分散型光学系を利用した XAFS 測定の最も顕著な適用例は、一過性で不可逆の化学反応を対象とした「その場」実時間分割測定である。本稿では以下の章において、SPring-8 の BL14B1 及び BL28B2 にて実施された分散型光学系を利用した時分割 XAFS 測定の中から、どのような系に対して「その場」観測が適用できる

かの実例を紹介する。この 2 つのビームラインは、どちらも偏向電磁石を光源として白色 X 線が利用可能な多用途ビームラインであり、それぞれ試料周りや光学素子に特徴を持っているものの、およそ似た分散型光学系を用いて XAFS 測定を実施することが可能である。

3. Pd 金属微粒子の水素化反応

水素のエネルギー源としての利用が広がるにつれ、水素をどのように貯めるかということも問われてきており、その解の 1 つとして、水素貯蔵合金がある。高压ポンプによる水素貯蔵と比べると安全性の点でメリットはあるものの、水素貯蔵合金は、水素含有量、水素貯蔵・放出速度等の観点から材料として問題を抱えているのも事実である。水素と金属との反応様式を詳しく調べるために、典型的な水素吸蔵金属である Pd を対象として、水素吸蔵速度を時分割 XAFS の観点から評価した。

一般に X 線では水素は検出されないが、水素が材料に与える構造変化を間接的に探ることによって、材料と水素との関係性を X 線測定により明らかにすることができると。水素は原子半径が小さい分、親和性の高い水素吸蔵金属においては極めて高速に反応が行われる。本研究においては、時間分解 XAFS システムの高速化を図ることで反応速度を決定し、速度論からの反応様式解明を狙った。

Fig. 2 に載せているのは、各圧力の水素を導入した際の、Pd (4 wt%)/Al₂O₃ 金属微粒子における Pd-Pd 原子間距離の時間変化である¹⁶⁾。測定は室温にて行い、一旦試料を真空引きした後、時間軸が 0 秒の時点で所定の圧力の水素ガスを導入した。Pd K 吸収端における EXAFS スペクトルは 200 Hz で計測、すなわち 5 ms 毎に測定して、解

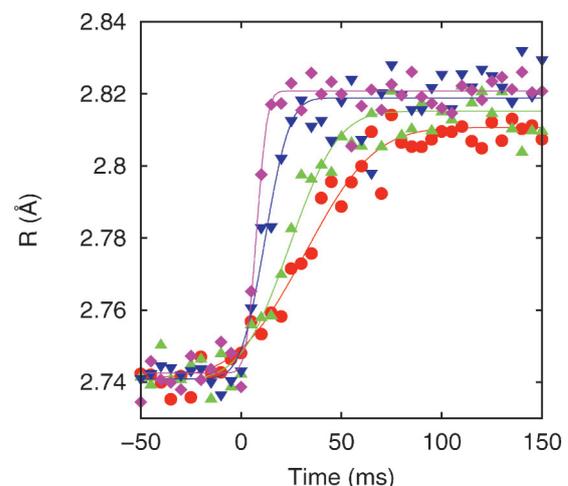


Fig. 2 (Color online) Interatomic distance of Pd-Pd atomic pair for Pd(4 wt%)/Al₂O₃ under hydrogenation reaction for hydrogen pressure of 160 (●), 230 (▲), 410 (▼) and 660 (◆) kPa.

析により最近接原子間距離を抽出した。図を見ると、水素ガスの導入により、およそ原子間距離が2.74 Å から2.82 Å へと、0.08 Å 程度膨張していることが見て取れる。水素は fcc 構造をもつ Pd 金属の八面体間隙を占有することが知られており、格子間隙の占有により Pd 金属格子が膨張したものである。その反応速度は数10 ms オーダーであり、水素圧力が増大するに伴い原子間距離の膨張速度も上がっていることが見て取れ、最大圧力である660 kPa においては10 ms 程度の時間で反応が完了している。速度論的解析の結果、この反応は水素圧力に対しておよそ一次反応であり、すなわちこの系においては内部拡散過程ではなく Pd 金属微粒子表面における解離吸着反応が律速過程であることが解り、10 ms レベルの反応に対して反応様式を決定することに成功した。

繰り返しが可能なポンプ・プローブのような系と異なり、多くの吸蔵反応は一過性の不可逆反応で、一回きりの反応をなるべく高いスループットで速やかに測定することが求められる。本研究は Pd (4 wt%)/Al₂O₃ という、金属濃度も充分にあり担体の X 線吸収量も少ないという、比較的 XAFS 測定が容易な試料ではあるものの、200 Hz 測定で0.01 Å 程度以下の相対精度で原子間距離を決定できることを示した。

4. サイクリックボルタンメトリーとの同時測定

新エネルギー材料の1つである燃料電池の開発は盛んに行われている。一方、電極触媒反応は固体-気体-液体の3相界面における反応であり、吸着イオン種も多く、構造の解明が困難な場合も多い。本研究では、印加電圧を掃引しながら応答電流を測定するサイクリックボルタンメトリーと XAFS 法とを同時観測する手法を立ち上げ、新たなアプローチから電極触媒の構造解明を試みた。

日本において自動車から放出される二酸化炭素量は社会全体の約四分の一を占めており、低炭素化社会の実現へ向けて、炭素源であるガソリンを使用しない自動車の開発が強く望まれている。燃料電池自動車は、走行時に二酸化炭素を全く排出しないという特長があり、精力的に研究開発が行われているが、電極触媒に多量の白金を使う必要があるなど、克服すべき課題が多い。Pt 触媒は酸化により劣化するものと考えられており、燃料電池の動作中に Pt 金属微粒子がどう酸化されるかを調べることは重要である。XAFS 法は元素選択性を持ち、電極構成要素の Pt だけの情報を選択的に得て、酸化状態を決定できる。分散型 XAFS 測定を利用して、触媒にかかる電圧を掃引して電極触媒反応を変化させながら XAFS スペクトルを連続測定し、触媒反応中における Pt 金属の酸化状態変化を観測した。

燃料電池の反応では酸素還元反応が律速過程と考えられ

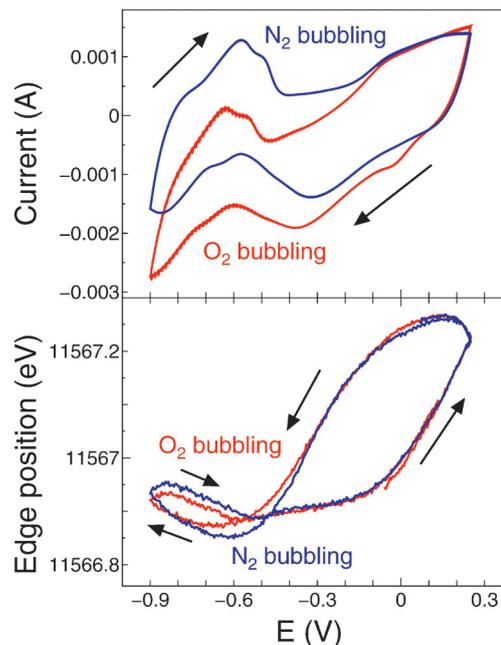


Fig. 3 (Color online) Result of simultaneous observation of cyclic voltammetry and XAFS spectra at Pt L₃-edge for Pt/C electrocatalyst. Changes of electric current (top) and X-ray absorption edge position (bottom) are plotted.

ており、実験では電極を浸した溶液に酸素バブリングを施すことで酸素還元反応を実現させ、酸素を追い出した窒素バブリングの結果と比較した。Pt (40 wt%)/C 電極触媒に対して電位を掃引させ、触媒反応等に伴う電流変化(サイクリックボルタンメトリー)と、1 Hz のレートで同時測定した Pt L₃ 吸収端 XANES スペクトルの吸収端位置変化とを、Fig. 3 に併せて示す¹⁷⁾。電位は Hg/HgO 参照電極に対してのもので 5 mV/s で掃引し、KOH 1M 環境下にて測定した。正方向に電位を掃引した際に見られる吸収端位置の上方シフトは Pt 金属微粒子の表面酸化を示しており、Pt 金属微粒子がどの電圧で表面酸化膜が作られ、また消失するかが電流値と比較したリアルタイムで読み取れる。電位を高電位側から低電位側に変化させていくと、0.1 V 以下では酸素バブリング下の電流が負方向に増大していることが見て取れる。これは酸素の還元反応に伴い負の電流が新たに流れたためである。この反応開始電位において、X 線吸収端位置は比較的高い値を取っており、吸収端位置が高いほど Pt が酸化されていることを示していることから、Pt 触媒表面が酸化膜で覆われた状態にて酸素還元反応が開始することが理解された。また、電位を下げるにつれ吸収端位置が低下していくが、酸素バブリングの環境下の方が緩やかな傾きを示すことから、酸素の存在により Pt 触媒表面の還元反応が阻害されることも解った。-0.6 V 以下の複雑な変化は、Pt 金属微粒子表面に水素原子が吸着したことに由来するものである。

サイクリックボルタンメトリーと XAFS 法とを組み合わせて同時時間軸で測定するという本研究により、酸素還元

反応開始電位における Pt 触媒の酸化状態を決定でき、酸素還元反応をより高電位側に広げる高性能な触媒の開発に繋がらうものと考えている。

5. 粘土鉱物の Cs 吸着反応

放射性 Cs の土壌からの除去は、原子力事故後の環境回復のために極めて重要である。土壌においては粘土鉱物が Cs イオンを強く吸着することが知られており、粘土鉱物における Cs イオンの吸着過程や脱着過程の詳細を探ることは、環境動態解明や除染作業に貢献しうるものである。

2011年3月に発生した福島第一原子力発電所の事故に伴い、核燃料分裂生成物である放射性物質が環境中に漏洩した。中でも、比較的融点の低い Cs は多量に放出され、¹³⁷Cs の半減期は30年と長いこともあり、周辺地域に重篤な環境汚染を引き起こしている。Cs は、土壌中の、特に粘土鉱物（層状珪酸塩）の層間に入り込むことで、不可逆的に吸着されることが指摘されている。Cs の土壌成分における吸着過程を科学的に明らかにし、演繹的に脱着過程の方針を構築することで、汚染された土壌の除染に貢献することを試みた。

粘土鉱物と CsCl を固相で混ぜ合わせたものを出発試料とし、これに対して上方から水を滴下した際の反応を 1 Hz 程度の Cs K 吸収端実時間連続 EXAFS 測定により追跡した。これは、土壌に降り注いだ Cs 固体化合物が、降雨により土壌内に侵入し粘土鉱物に吸着される過程をシミュレーションしている。粘土鉱物の中でも Vermiculite は Cs に対する吸着力が強いことが報告されており、これを選択した。Vermiculite は四面体-八面体-四面体の重ね合わせを主な骨格とする、パイロフィライト型層状珪酸塩の一種である。Fig. 4 及び 5 は、水滴下前後における EXAFS 関数及びそのフーリエ変換の時間変化である^{18,19)}。図では測定開始後100秒程度で水を滴下しているが、フーリエ変換を見ると、水の浸透直後に Cs の局所構造が大きく変化することが解る。水浸透後に新たに現れる 3.5 Å 付近のピークは、Vermiculite の層間に取り込まれた Cs からの四面体中心元素の配位ピークである（主に Cs-Si）。このピークは、最近接配位ピークに屈曲が生じた後に現れる。最近接ピークは、水滴下前は Cs-Cl であり、滴下直後は水和の Cs-O をもち、その後速やかに粘土鉱物に取り込まれ、取り込み後は粘土層間の Cs-O が見えることが理解された。また、3.5 Å のピークは、生成直後はやや長い原子間距離を取り、取り込みに伴わずかに収縮される結果が解析により得られた。これは、Cs を取り込む際に Vermiculite の層が10秒オーダーの短時間で口を閉じることを表している。

反応過程の解明により、Cs の環境中移行の評価や汚染土壌からの効率的 Cs 剥離の方策が導かれうるものと期待している。粘土鉱物のイオン取り込み反応は固相-液相界

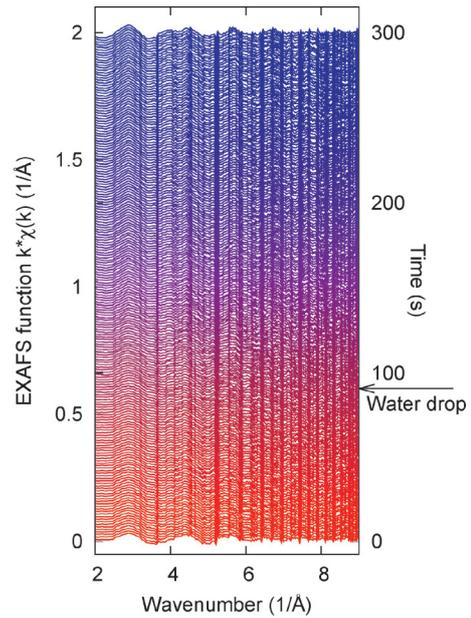


Fig. 4 (Color online) Continuous observation of Cs K-edge EXAFS spectra for mixture of CsCl and vermiculite clay under water drop.

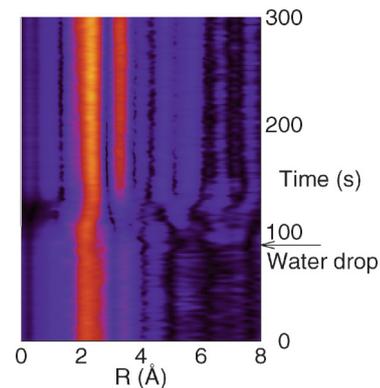


Fig. 5 (Color online) Fourier transforms of EXAFS functions of Fig. 4 expressed by a color scale (max: orange, min: black).

面反応と捉えられるが、このような系でも時間分解 XAFS が効果的であることを示すことができた。

6. 昇温反応法との同時測定

原子炉の電力喪失時などにおける水素安全性を担保するために、無電力で水素を除去することのできる水素再結合触媒の開発が進んでいる。実際に反応が起こっている際の触媒の状態を観測し、より良い触媒の開発へとフィードバックすることを試みた。

原子力施設や核燃料廃棄物の保管容器内部は、放射線による水の分解反応から、可燃性ガスである水素が常に発生する環境にある。東日本大震災に伴う福島第一原子力発電所の事故においては、原子炉内部において水素が大量に発

生し、水素爆発を引き起こして建屋を崩壊させ、多量の放射性物質を環境へと拡散させる要因になった。原子炉における水素ガスのハンドリングは、かねてより原子炉の安全性を担保する要素として考えられていたが、全交流電源喪失といったシビアアクシデント時においては、電源が必要とされる熱反応式水素除去装置は作動させることができなかった。原子炉の安全性をより確かなものとするために、外部電源を必要としない水素ハンドリング技術が求められている。近年、外部電源を必要としない、触媒を利用した水素濃度低減法が注目を集めている。これは、静置するだけで発生した水素と大気中の酸素とを非爆発的に水素再結合反応（水生成反応）を起こさせ、外部電源が無い条件下でも水素濃度の低減が可能で、有効な水素ハンドリング技術と考えられる。シビアアクシデント時においては触媒被毒効果を持つCOの発生が予想されることから、触媒被毒の様子を触媒構造の観点から観測することで最適なシステム設計へとつなげることが目的である。

水素再結合触媒としてPt (4 wt%) /Al₂O₃を取り上げ、四重極質量分析器によりガス成分をモニターしながら時分

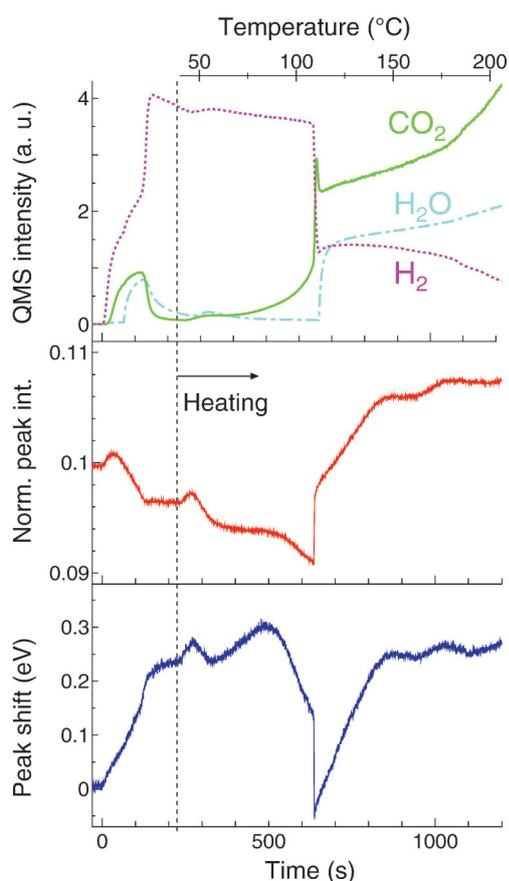


Fig. 6 (Color online) Result of simultaneous observation of temperature-programmed reaction and Pt L₃-edge XAFS spectra for Pt/Al₂O₃ during H₂/O₂/CO mixture gas flow. Changes of gas component (top), XAFS peak intensity (middle) and peak shift (bottom) are plotted.

割 XAFS との同時測定を実施した²⁰⁾。Fig. 6 においては、昇温反応法によるガス成分変化と、2 Hz 程度の時分割 XAFS 測定によって得られた Pt L₃ 吸収端ピーク強度とピーク位置とを示している。0 秒の時点から H₂(10%) + O₂(4%) + CO(1%) 混合ガスをフローしており、点線の時点から 10 K/min で昇温を開始している。Pt L₃ 吸収端ではピーク強度から Pt の酸化具合が調べられ、CO の吸着はピーク位置を高エネルギー側にシフトさせることから、Pt L₃ 吸収端のピーク位置と強度を調べることで、Pt 金属微粒子表面に酸素が吸着しているか CO が吸着しているかを見分けることができる。図では、混合ガス導入直後わずかに H₂O と CO₂ のピークが観測されるものの、すぐに消失している。XAFS スペクトルにおいては、ガス導入直後にピーク強度の僅かな上昇がみられるものの、その後値を小さくし、一方ピーク位置は高エネルギー側に大きくシフトしている。このことは、混合ガス導入により一瞬表面酸化膜が形成されて H₂ と CO の酸化反応に寄与したものの、速やかにそれは消失し、Pt 金属微粒子表面が CO で覆われてしまったことを示している。引き続いての昇温後の結果を見ると、120°C 付近から急激に水素再結合（水生成）反応が始まることに伴い、H₂ の減少と H₂O の増加が見て取れる。同時に CO の酸化反応も始まり CO₂ が生成される。その時の XAFS 結果では、120°C 付近においてピーク位置が負方向、ピーク強度が正方向へと急激に変化し、表面吸着 CO が短時間で一気に除去されると同時に、Pt 微粒子表面が酸化膜で覆われて、水素再結合反応が進行することが解った。

この結果は、反応メカニズムを明確に示した。それと共に、本触媒は室温において受動的に動作することが必要である故に、CO 存在環境下では触媒として役に立たないことを示している。その後、担体を変えた実験を行うことにより、Pt 表面に酸化膜が形成されやすい状態になることで室温かつ CO 存在環境下でも有効的に働く触媒が見出されている²¹⁾。

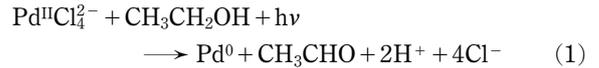
7. レーザー誘起溶液還元反応

水溶液中の貴金属イオンは共存負イオンと錯形成しており、紫外光領域に負イオンから貴金属イオンへの電荷移動を伴う電子励起状態を有する。還元剤のアルコールを添加した貴金属イオン水溶液に紫外光レーザーを照射すると、光励起された貴金属イオン錯体はアルコールと反応して電子を受け取り、アルコールがアルデヒドに酸化されると共に金属イオンは 0 価の金属原子に還元され。その後 0 価金属原子は溶液中で不安定化し、自発的に凝集して金属微粒子を形成する。

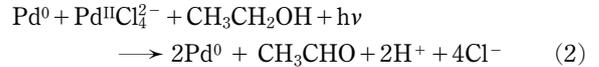
このレーザー誘起溶液還元反応を利用して、化学廃液からの貴金属回収技術の開発が行われている。この方法の利点は、貴金属イオンとニッケルなどの遷移金属イオンが共

存する化学廃液に対しても、遷移金属イオンは紫外光領域に電荷移動を伴う励起状態を持たないために還元されず、貴金属のみがレーザー誘起により微粒子となり選択的に分離されることである。本研究では、塩化パラジウムイオン ($\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$) の水/エタノール混合溶液に、紫外光レーザーを照射したレーザー誘起溶液還元反応のメカニズムについて、分散型光学系を利用した時分割 XAFS 測定により調べた。

測定では、ナノ秒パルス発振紫外レーザー (266 nm, 10 Hz) をビームラインに設置して試料溶液に照射した。反応が比較的緩やかなことから、Pd K 吸収端 XAFS スペクトルは 1 スペクトルあたり 1 分程積算し、XANES 及び EXAFS の解析を行った。Fig. 7 に照射レーザーフルエンスを 19.9–59.7 mJ/cm^2 の範囲で変えた時の、 Pd^{II} 濃度のレーザー照射時間依存性を示す²²⁾。Pd 溶液の濃度は 15 mM であり、 Pd^{II} 濃度変化に関しては、参照試料による XANES フィッティング、EXAFS による Pd–Cl 配位数、ピークの立ち上がりステップ関数で近似した際の幅、といった 3 種類の評価を実施し、どれもほぼ同様な結果を得た。 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$ 溶液に紫外レーザーを照射した際の反応メカニズムを考えると、 $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$ 錯イオンの電荷移動を伴う励起状態に遷移した後エタノールと反応して Pd^{II} が Pd^0 へ還元される過程、



0 価貴金属がある程度の大きさのナノ微粒子まで成長した後にナノ微粒子自身が貴金属イオンの還元触媒として振る舞う自己触媒過程



の 2 つが想定される。反応(1)及び(2)に基づき構築した反応速度論モデルで図の Pd^{II} 濃度変化をフィッティングした結果、図中の実線で示すように実験結果をうまく再現できることが解った。さらに、求めた反応速度係数のレーザーフルエンス依存性を調べた結果、反応(1)が 1 光子依存性を示し、反応(2)が多光子依存性を示す、すなわち自己触媒的の微粒子成長がレーザー照射により多光子反応的に促進されることを発見した。

分散型光学系は試料ムラに弱いのであるが、溶液系は本質的に均一であり、固体試料と比べてきれいな XAFS スペクトルが得やすく、分散型光学系に向いている系であると言えよう。溶液内錯交換反応などにも分散型光学系による時分割 XAFS 測定が有効に活用されている。

8. おわりに

分散型光学系を用いた XAFS 測定に関して、その特徴と共にいくつかの測定例を本稿で説明した。XAFS 法は機能性材料の「その場」測定に有用な手法であり、分散型光学系を用いることにより時分割測定・精密測定が適用できることから、材料の機能発現時における構造変化を同定することで、材料が持つ真の顔を見出すことが可能になり得る。とは言い、分散型光学系の XAFS は必ずしも幅広い試料に適用できるという訳ではない。これまで指摘しきれていなかった分散型光学系の利点・欠点を、通常型光学系と比較する形で改めて述べる。

一般に短時間での XAFS 測定を試みる場合、通常型光学系のまま二結晶分光器やチャンネルカット分光器を高速に掃引するいわゆる Quick XAFS と、これまで説明してきた分散型 XAFS との 2 つの選択肢がある。分散型 XAFS は、物理的に動く光学素子が無いということから、光強度による統計の問題を置いておくと時間分解能は検出器の読み出し速度に依存しており、秒オーダー以下の時間分解測定も比較的容易ではある。Quick XAFS は二結晶分光器であると短時間測定は難があるが、小型チャンネルカット分光器を高速回転させるような方法で、ミリ秒オーダーの短時間測定が行われている。高速回転を採用した場合、エネルギー再現性の問題や、高エネルギー領域においては分光結晶のロッキングカーブ幅が狭くなることから二つの結晶面での角度ズレが生じやすいという問題はあるが、Quick XAFS は通常型の配置であるから、透過光用電離箱の下流に標準試料を設置することで大分軽減でき

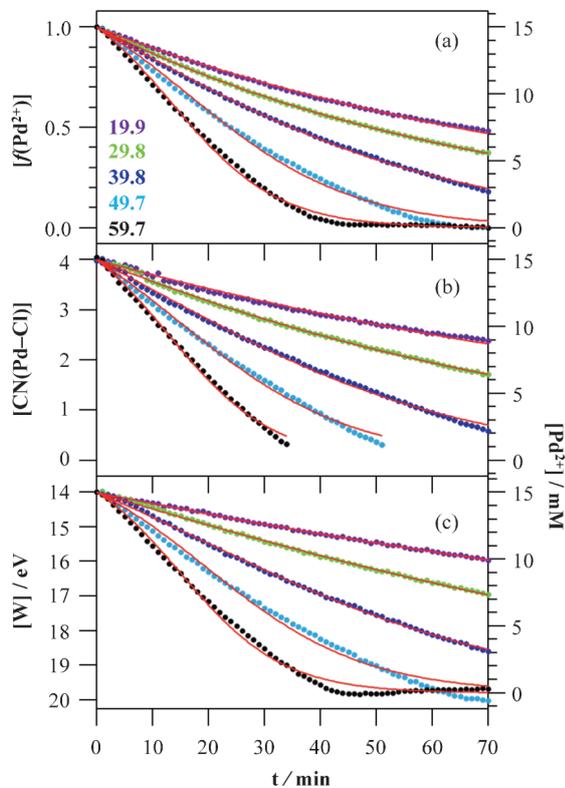


Fig. 7 (Color online) Fraction of Pd^{II} during laser irradiation for $\text{Pd}^{\text{II}}\text{Cl}_4^{2-}$ solution obtained from width of step function (bottom), coordination number of Pd–Cl (middle) and XANES fitting (top).

る。分散型光学系の欠点は、入射光と透過光との同時測定ができないことから光の時間変動の影響を受けやすいこと、白色 X 線からの分光結晶の一次反射という強い X 線を位置分解型検出器で検出することになるため通常型で使われている電離箱と比べると検出器の線形性が不足していること、そのために高次光の混入に対して弱いということが挙げられる。また、湾曲分光結晶を使用しており、かつ X 線の位置分散が X 線のエネルギー分散に対応しているため、湾曲変動が光エネルギーシフトとして乗りやすく、X 線エネルギーの絶対値の校正が簡単ではないという点もある。加えて、一部蛍光法への適用が為されているものの、基本的には透過法に対して用いられる手法であり、エネルギー毎に試料を通過する経路が異なるために試料の濃度ムラ・厚みムラに弱く試料不均一性の影響を受けやすいこともある。光の分散方向ではない鉛直方向にある程度幅のある X 線を利用することでムラの影響を多少軽減できるものの、本質的な改善は困難である。これらのため、通常型の XAFS と比べて目的元素濃度の適用範囲が狭い。測定元素や絶対吸収係数にも大きく依存するが、固体試料の場合エッジジャンプが 0.1 程度無いと EXAFS の測定が難しい場合が多い。

分散型光学系の XAFS 測定には欠点も多くあるが、分散型光学系には測定全領域を同じ時間軸で測定していることから、正しい時間分解測定を行えるというメリットがある。そして何より、物理的に動く光学素子がないまま吸収分光の測定ができるという原理的なメリットは何物にも代えがたく、特に高相対精度測定という観点からは、より効果的な測定が可能なものと感じている。光学系に関して、安定な湾曲分光結晶、線形性が高くダイナミックレンジの広い検出器の適用により、今後も進化するものと考えている。「その場」測定全般に言えることでもあるが、分散型 XAFS は何らかの反応・変化を起こす系に適用されるものであるから、結局のところ試料周り環境の充実が実験データの質の律速になることは多い。より多くの反応系や精密測定への利用を行う事で試料周り環境が洗練され、今後も手法として充実していくことが期待される。

手法の発展としては、分散型 XAFS をイメージング測定へと適用した例も最近報告されている²³⁾。分散型 XAFS の配置にて試料を回転させることでコンピュータ断層撮影 (Computed tomography, CT) を行うもので、XANES スペクトルの形状の違いを利用して、再構成図において各種セレン化合物の分布を独立に求めることに成功している。分散型光学系自体は、XAFS のみならず多くの X 線手法ですでに利用されているものであり、放射光分野の情報を幅広く吸い上げることで光学系としての発展していくことが望まれる。

謝辞

装置開発・実験遂行においてご尽力頂きました、岡島由

佳氏 (スプリングエイトサービス株)、西畑保雄博士、辻卓也博士 (日本原子力研究開発機構)、水木純一郎先生 (関西学院大学)、宇留賀朋哉博士 (高輝度光科学研究センター) に感謝いたします。本稿で使用した図の一部は佐伯盛久博士 (量子科学技術研究開発機構) より提供いただきました。

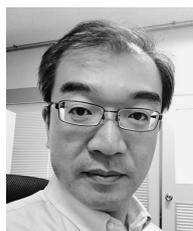
参考文献

- 1) 日本 XAFS 研究会 [編]: XAFS の基礎と応用 (講談社サイエンティフィック, 2017).
- 2) U. Kaminaga, T. Matsushita and K. Kohra: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 355 (1981).
- 3) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: Jpn. J. Appl. Phys. **20**, 2223 (1981).
- 4) M. A. Newton, C. Belder-Coldeira, A. Martínez-Arias and M. Fernández-García: Nat. Mater. **6**, 528 (2007).
- 5) R. F. Pettifer, O. Mathon, S. Pascarelli, M. D. Cooke and M. R. J. Gibbs: Nature **435**, 79 (2005).
- 6) K. Amemiya, H. Kondoh, A. Nambu, M. Iwasaki, I. Nakai, T. Yokoyama and T. Ohta: Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L 718 (2001).
- 7) M. Nagasaka, H. Kondoh, K. Amemiya, I. Nakai, T. Shimada, R. Yokota and T. Ohta: J. Phys. Chem. C **114**, 2164 (2010).
- 8) 雨宮健太: 放射光 **25**, 269 (2012).
- 9) Y. Inada, A. Suzuki, Y. Niwa and M. Nomura: AIP Conf. Proc. **879**, 1230 (2006).
- 10) 稲田康宏, 丹羽尉博, 野村昌治: 放射光 **20**, 242 (2007).
- 11) T. Katayama, Y. Inubushi, Y. Obara, T. Sato, T. Togashi, K. Tono, T. Hatsui, T. Kameshima, A. Bhattacharya, Y. Ogi, N. Kurahashi, K. Mizawa, T. Suzuki and M. Yabashi: Appl. Phys. Lett. **103**, 131105 (2013).
- 12) T. Matsushita, Y. Niwa, Y. Inada and M. Nomura: Appl. Phys. Lett. **92**, 024103 (2008).
- 13) T. Matsushita, T. Takahashi, T. Shirasawa, E. Arakawa, H. Toyokawa and H. Tajiri: J. Appl. Phys. **110**, 102209 (2011).
- 14) 白澤徹郎, 荒川悦雄, Wolfgang Voegeli, 高橋敏男, 松下正: 放射光 **25**, 229 (2012).
- 15) 白澤徹郎, Wolfgang Voegeli, 荒川悦雄, 高橋敏男, 増田卓也, 魚崎浩平: 放射光 **32**, 292 (2019).
- 16) D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata and J. Mizuki: J. Phys.: Conf. Ser. **430**, 012024 (2013).
- 17) S. Kusano, D. Matsumura, K. Asazawa, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Tanaka and J. Mizuki: J. Electron. Mater. **46**, 3634 (2017).
- 18) T. Yaita, D. Matsumura, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Tsuji, M. Okumura, M. Machida, R. Motokawa, H. Mukai and T. Kogure: Global Environ. Res. **20**, 33 (2016).
- 19) 矢板毅, 小林徹, 池田隆司, 松村大樹, 町田昌彦, 奥村雅彦, 中村博樹: 放射光 **27**, 315 (2014).
- 20) D. Matsumura, M. Taniguchi, H. Tanaka and Y. Nishihata: Int. J. Hydrogen Energy **42**, 7749 (2017).
- 21) D. Matsumura, M. Taniguchi, H. Tanaka and Y. Nishihata: submitted to Int. J. Hydrogen Energy.
- 22) M. Saeki, D. Matsumura, T. Yomogida, T. Taguchi, T. Tsuji, H. Saitoh and H. Ohba: J. Phys. Chem. C **123**, 817 (2019).
- 23) P. Qi, N. Samadi, M. Martinson, O. Ponomarenko, B. Basset, A. Gomez, G. N. George, I. J. Pickering and L. D. Chapman: Sci. Rep. **9**, 17734 (2019).

著者紹介



松村大樹
 日本原子力研究開発機構 主任研究員
 E-mail: daiju@spring8.or.jp
 専門：X線吸収分光，金属微粒子
【略歴】
 2004年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了，博士（理学）。日本学術振興会特別研究員，日本原子力研究所博士研究員を経て2017年7月より現職。



加藤和男
 高輝度光科学研究センター 主幹研究員
 E-mail: kkato@spring8.or.jp
 専門：X線吸収分光
【略歴】
 2000年長岡技術科学大学大学院工学研究科材料開発工学専攻修了，工学修士。2000年4月より現職。

Time-resolved observation of structure change in real time by using X-ray absorption fine structure spectroscopy with dispersive optics

Daiju MATSUMURA Materials Sciences Research Center, Japan Atomic Energy Agency, 1-1-1 Koto, Sayo, Hyogo 679-5148, Japan

Kazuo KATO Center for Synchrotron Radiation Research, Japan Synchrotron Radiation Research Institute, 1-1-1 Koto, Sayo, Hyogo 679-5198, Japan

Abstract X-ray absorption fine structure (XAFS) spectroscopy using dispersive optics can be expected to have high real-time resolution and high relative precision because it has no mechanically moving optics. We have developed in situ and time-resolved XAFS measurement system by using dispersive optics and applied it to several reaction systems for the purpose of understanding the true nature of chemical reactions. This paper reviews the previous studies of dispersive XAFS system and describes some examples of the own studies.