

特集 研究を支える最先端の計測分析技術—構造解析、形態観察を中心とした分析技術—

化学工学に限らず、様々な分野において、現象の解明や、物質の特性を把握する上で、分析・計測技術は必要不可欠である。分析・計測技術が進歩することで、これまで未知な部分や未解明な部分が明らかになり、その結果、新しい知見の発見となり、科学技術が進展することとなる。

本特集では、その分析・計測技術の中でも、構造解析や形態観察を中心とした最先端分析技術について紹介する。構造解析では、X線を用いた構造解析を中心に、技術が進展した点と、その進展によって新たに解明できた事例などを、形態観察では、顕微鏡の進展や、中性子ラジオグラフィーや高速度二次元偏光を用いた研究事例を紹介する。

(編集担当：山口哲正)†

ヘリウム大気圧における 溶液試料の軟X線吸収分光測定

野本 豊和・八木 伸也・竹田 美和

1. はじめに

軟X線領域のシンクロトロン光を用いた吸収分光測定(以降、XAFS: X-ray Absorption Fine Structureと表記する)では、光が空気により著しく減衰するため、15年程前までは「高真空条件下(10^{-5} Pa程度)」でおこなうことが一般的であった。しかしながら、約1 keV以上の光であれば、ヘリウムパスという技術を用いることで大気圧条件下でもXAFS測定をおこなうことは可能であり、特に産業利用の盛んな比較的小型のシンクロトロン光施設を中心にこの技術の導入が進ん

できた¹⁻³⁾。

この領域の光で分析可能な代表的元素としては、シリコン・リン・硫黄・塩素等が挙げられる。生体反応に深く関わる元素が多く、生体という環境下での測定が望ましい。また、硫黄は燃料電池触媒においてプロトン伝導体として重要なスルホン酸基に存在する。このようにwetな環境下で作用する元素が多く、真空中では実環境の状態を維持できない。これらの分野においてin-situ(その場環境)測定を軟X線領域で実現するためにはヘリウムパスを用いた工夫が必須であり、近年特に産業利用分野でその需要が高まっている。

本稿では、「あいちシンクロトロン光センター」の軟X線ビームラインを例に挙げて、システムの概要と溶液試料の測定例について紹介する。

2. あいちSRの軟X線XAFSビームライン

「あいちシンクロトロン光センター(あいちSR)」は平成25



Soft X-ray Absorption Spectroscopy for Liquid Sample under He Atmospheric Condition
Toyokazu NOMOTO
2009年 名古屋大学大学院工学研究科博士後期課程修了(博士(工学))
現在 (公財)科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センター 技術研究員
連絡先: 〒489-0965 愛知県瀬戸市南山口町250番3「知の拠点あいち」あいちシンクロトロン光センター内
E-mail aichisr@astf.or.jp



Shinya YAGI
1995年 広島大学大学院理学研究科博士課程修了(博士(理学))
現在 名古屋大学エコトピア科学研究所教授
連絡先: 〒464-8603 愛知県名古屋市中種区不老町
E-mail s-yagi@nucl.nagoya-u.ac.jp



Yoshikazu TAKEDA
1977年 京都大学大学院工学研究科博士課程電子工学専攻満了(工学博士)
現在 (公財)科学技術交流財団 あいちシンクロトロン光センター 所長
連絡先: 〒489-0965 愛知県瀬戸市南山口町250番3「知の拠点あいち」あいちシンクロトロン光センター内
E-mail aichisr@astf.or.jp

2015年4月6日受理

† Yamaguchi, A. 27, 28年度化工誌編集委員(8号特集主査)
(一財)電力中央研究所 エネルギー技術研究所

年3月に供用開始した国内で最も若いシンクロtron光施設である⁴⁾。特に産業利用に重点を置いたこの施設では、それぞれエネルギー領域の異なる4本のビームラインを吸収分光測定用に設置し、ほぼ全ての元素のXAFS測定をおこなえることが特徴のひとつである。4本の内で中間のエネルギー帯を担っているのが軟X線XAFSビームラインBL6N1であり、前述したヘリウムパスを用いた測定システムを組み上げることによって、多くの企業・大学等の研究開発に利用されている。

ここで図1に1気圧・300 mmパス長の空気、1気圧・300 mmパス長のヘリウム、20 μm 厚のBeに対するX線透過率をまとめた⁵⁾。1 keV以上のX線は非常に薄いBe窓を透過することが分かる。このBe窓は1気圧と真空の圧力差に耐えることができる。そのため、このエネルギー領域の軟X線は真空から大気中に取り出せることが分かる。しかし、軟X線は空気中では著しく減衰する。特に3 keV以下では試料に到達することが困難である。しかし、ヘリウム雰囲気ではほぼ減衰を無視できるため、ヘリウムガスで置換をおこなった経路を用いれば光を試料まで導くことが可能となる。

ヘリウムパスを用いたHe大気圧XAFSシステムのレイアウトを図2に示す。超高真空中を進んで来るシンクロ

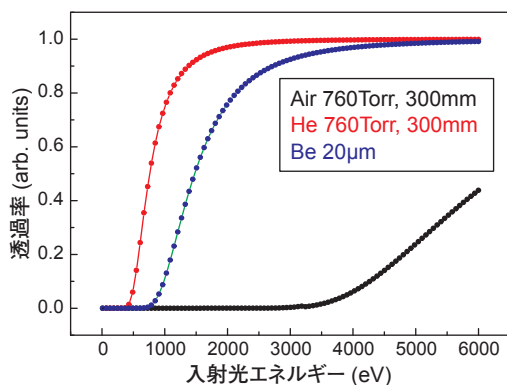


図1 空気(1気圧(760 Torr), 300 mmパス長), ヘリウム(760 Torr, 300 mmパス長), Be膜(厚さ20 μm)におけるX線透過率

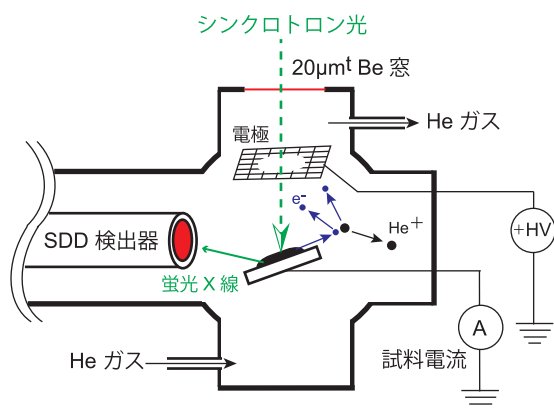


図2 He大気圧XAFSシステム(あいちSR BL6N1)

ロン光は、厚さ20 μm のベリリウム窓を透過し、1気圧のヘリウムで満たした測定室に設置した試料に照射される。これにより試料から発生する蛍光X線をシリコンドリフト検出器(SDD: Silicon Drift Detector)で検出し蛍光収量によるXAFS測定をおこなっている。また、測定室がヘリウムガスで満たされていることを利用し、対向する電極に電圧を印加することで試料から放出される電子をガス増幅・検出する転換電子収量によるXAFS測定をおこなうことも可能である。本ビームラインではこれら2種類の収量法を同時に測定できることが特徴であり、表面からおおよそ100 nmまでの平均情報を転換電子収量により、また、 μm オーダーの平均情報を蛍光収量により、一度に取得することが可能である。これらの測定において試料は1気圧のヘリウムガス中に置かれるため、試料ホルダへの適切な固定方法により、気体・液体・固体のいずれの試料でもXAFS測定が可能である。

3. 軟X線領域における溶液試料の測定

3.1 測定セルについて

軟X線領域で溶液試料のXAFS測定をおこなう際は、前述した1気圧のヘリウム雰囲気中に試料を置く。また、液体はその形状を保つことが困難なため、我々は図3に示するようなポリエチレン製のフィルムに封入して試料調整をおこなっている。この容器によっても光は減衰するので、極力薄いものを用いる必要がある。(a)は梱包材として用いられる「プチプチ袋」(エアキャップ)を一つ分切り出したものである。また(b)はポリエチレン製のフィルムを加工して独自に作製した溶液セルである。テフロン製の枠を入れて中に空間を設けている。この中に注射器等を用いて液体試料を注入し測定試料とする。

試料セルの材質としてポリエチレンを用いているが、これらは製造工程で用いられる触媒の違い等によって、異なる種類・量の不純物を含んでいる。図4は幾つかのポリエチレン製のプチプチやフィルムの蛍光X線分析をおこなった結果である。主にMg, Al, Si, P, S, Cl等が含まれて

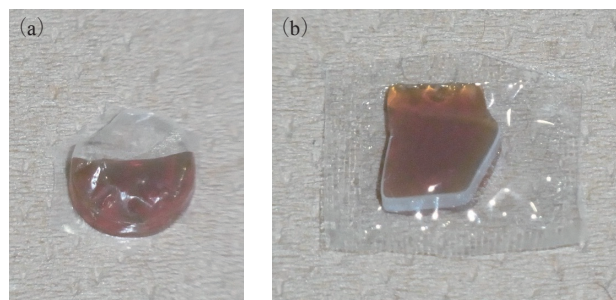


図3 軟X線XAFS測定用の溶液セル: (a) プチプチ袋, (b) 硫黄測定用セル

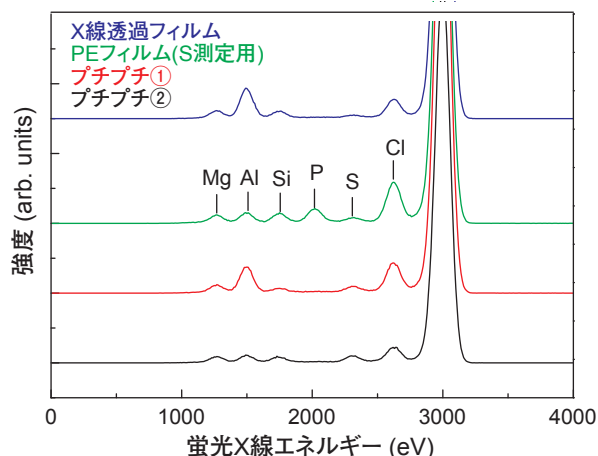


図4 各種ポリエチレンの蛍光X線スペクトル(入射光3000 eV)

おり、特にAlとClが多い傾向であった。分析装置用に販売されているX線透過フィルムであってもある程度の不純物が検出された。文献によると、これらの成分は数ppm～数十ppmの濃度でポリエチレンに含まれている⁶⁾。これらの不純物元素はまさに軟X線領域で頻繁にXAFS測定をおこなうものばかりであり、試料における該当元素の濃度が非常に薄い場合、これらの不純物がXAFSスペクトルに大きな影響を及ぼすことになる。このため、軟X線領域の溶液試料のXAFS測定では、対象元素の不純物がいかに少ない材質をセルに用いるかが検出限界を決めると言っても過言ではない。蛍光X線分布から分かるように、ポリエチレンはロットによって各不純物の含まれる割合が異なるため、我々は元素ごとにロットを使い分けている。例えば図3(b)は硫黄含有量が非常に少ないポリエチレンフィルムを採し出し、これを希薄な硫黄を含む溶液試料用に加工したものである。

3.2 実際の測定例

図3の溶液試料は液中プラズマ法によって作製した銀ナノ粒子分散溶液である⁷⁾。この液中分散状態での銀ナノ粒子の化学状態を特定するため、He大気圧XAFSシステムを用いた蛍光収量法でAgの吸収端近傍の測定をおこなった。標準試料として測定した金属銀および硝酸銀のスペクトルとの比較をおこなった結果が図5である。銀ナノ粒子分散溶液のスペクトルでは、図中の縦の波線で示す3380 eV, 3400 eV, 3435 eV付近に3つの特徴的な構造を持っており、これは0価の金属銀のスペクトルと一致している。1価の銀では硝酸銀のスペクトルから分かるように3355 eV付近に鋭いプレエッジピーク(図中の矢印)が生じるのが特徴的であるが、銀ナノ粒子分散溶液中にはこの構造は全く見られない。このことから、分散溶液中で銀ナノ粒子は

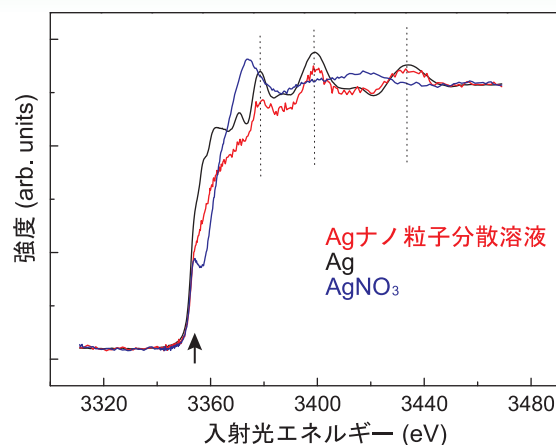


図5 銀ナノ粒子分散溶液、銀(金属)、硝酸銀のAgの吸収端XAFSスペクトル(L_{II}殻からの電子遷移に基づく)

酸化されずにはほぼ金属銀として存在していると考えられる。しかし、スペクトル形状を厳密に見てみると、金属銀のスペクトルと比較して吸収端の立ち上がりが緩やかであることに気付く。この変化は金属銀以外の銀化合物が混在した状態ではないかと予想し、様々な標準化合物との比較をおこなったが、現在までに明確な答えには至っていない。銀がナノ粒子になることによる結晶構造の変化や、ナノ粒子表面と分散剤や水との相互作用の効果ではないかと我々は推測しており、今後更なる研究や議論を進める必要があると考えている。

4. 今後の展望

光の減衰が大きな足枷となる軟X線領域であっても、ヘリウムパスを用いれば大気圧中で様々な試料のXAFS測定が可能であることを紹介した。この技術は測定を手軽にし、試料の適用範囲を大きく広げ、軟X線領域のXAFS測定の数居を大きく下げた点で意義のあるものである。それだけではなく、今後はこの領域における*in-situ*測定に欠かせないものとなっていくであろう。実際、あいちSRの軟X線領域においてもユーザーによる本格的な*in-situ*実験が始まりつつあり、その可能性を肌で感じているところである。

参考文献

- 1) Nomura, M. *et al.* : *J. Synchrotron Rad.*, **6**, 182-184(1999)
- 2) Nomura, M. *et al.* : *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.*, **A467-468**, 733-736(2001)
- 3) 八木伸也 : 放射光, **18**(5), 316-320(2005)
- 4) Takashima, Y. *et al.* : Proceedings of the 11th Annual Meeting of Particle Accelerator Society of Japan, 420-423(2014)
- 5) Henke, B. L. *et al.* : *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, **54**(2), 181-342(1993)
- 6) 山本昭彦 : *TOSOH Research & Technology Review*, **45**, 49-53(2001)
- 7) 行本啓記 : 愛産研ニュース9月号, p.2(2011)