

令和 5 年 6 月 14 日現在

機関番号：82626

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2022

課題番号：20K21137

研究課題名（和文）波長分散型小角X線散乱法の開発とナノスケール構造・局所原子配列構造の同時高速観察

研究課題名（英文）Development of a XAFS/SAXS simultaneous measurement system in a multi-wavelength dispersive mode for high-speed characterization of nanoscale and local atomic structures

研究代表者

白澤 徹郎（Shirasawa, Tetsuro）

国立研究開発法人産業技術総合研究所・計量標準総合センター・主任研究員

研究者番号：80451889

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：ナノ材料のナノスケール構造の分析に用いられる小角X線散乱（SAXS）測定と、注目元素の局所原子スケール構造の分析に用いられるX線吸収微細構造（XAFS）測定を、同時かつ高速に行うための新規計測技術の開発を行った。波長分散集束X線を用いた計測システムと新規解析法の開発により、ナノ粒子試料のナノスケール構造と局所原子スケール構造の同時観察（時間分解能100ミリ秒）に成功し、既存の方法に比べて1000倍以上の高速化を達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノテクノロジーの根幹であるナノ材料の品質評価・管理や新規材料開発には、その構造や化学状態の評価が不可欠である。SAXS法とXAFS法はX線を用いた材料分析の代表的な手法である。両手法の相補利用により、異なる長さスケールの構造や化学状態の情報を取得できるため、ナノ材料の特性の理解に極めて有効である。両手法は従来は個別に用いられていたが、本研究により、同時かつ高速計測（従来比1000倍以上）が可能になった。これにより、ナノ粒子を利用した燃料電池などのデバイスにおいて、動作中のナノ粒子の挙動追跡が可能になり、当該デバイスの機能改善や新規ナノ材料開発の加速に繋がること期待される。

研究成果の概要（英文）：A novel measurement technique was developed for simultaneous fast measurement of SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) and XAFS (X-ray Absorption Fine Structure). A measurement system using a wavelength-dispersive convergent X-ray beam and a novel analysis method were developed, and simultaneous observation of nanoscale structure and local atomic-scale structure of nano-particles with a time resolution of 100 ms was successfully achieved, which is more than 1000 times faster than existing methods.

研究分野：表面科学

キーワード：ナノ材料 小角X線散乱 X線吸収分光 ナノスケール構造 局所構造 放射光

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

ナノテクノロジーの根幹であるナノ材料の品質評価・管理や新規材料開発には、その構造および化学状態の評価が不可欠である。さらに近年では、材料の機能発現のメカニズムを真に理解するために、動作条件下での観察（オペランド観察）が重要視されており、エネルギー、省資源化などナノテクノロジーが関係する研究プロジェクトや、放射光施設など大型実験施設のアップデートにおいてキーワードに挙げられるなど、世界的な研究トレンドとなっている。

小角 X 線散乱 (SAXS) 法と X 線吸収微細構造 (XAFS) 法は、ナノ材料の分析法として広く用いられている。SAXS 法は、図 1(a)に示すように、試料からの散乱 X 線を散乱角が数度以下の範囲で測定する手法であり、散乱強度の散乱ベクトル依存性から、1~100 nm 程度のサイズを持つナノ構造の大きさ、形状、密度等を定量的に解析できる手法である。SAXS 法は、真空中での分析をベースとした電子顕微鏡などの分析法に対して、気体中、液体中、固体中など様々な試料環境下での非破壊観察が可能であり、オペランド観察との相性が非常に良く、無機/有機材料から生体試料の観察に至るまで様々な分野で利用されている。XAFS 法は、ナノ材料の原子スケール構造および化学状態の分析法として広く用いられている分析法である。XAFS は X 線吸収スペクトルであり、注目する元素について、その X 線吸収端近傍の吸収スペクトルの形状を解析することにより、その元素の化学状態および局所構造（原子間距離、配位数、配位種）を非破壊的に決定することができる(図 1(b))。

SAXS 法と XAFS 法は、放射光を利用した材料分析法の代表的な手法であり、様々なナノ材料の分析やオペランド観察に用いられている。両手法の相補利用は、異なる長さスケールの構造や化学状態の情報を取得できるため、ナノ材料の特性の理解において極めて有効である。両手法を同時に観察する方法として、単色平行 X 線を用いた XAFS/SAXS の並行観察法が報告されていた (Beale 等, J. Am. Chem. Soc. 128, 12386 (2006))。この方法は、X 線波長を変化させながら XAFS と SAXS を交互に測定するものであり、X 線分光器の操作時間が律速になるため、時間分解能は分オーダーに留まっており、オペランド観察法としての利用は限定的であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、従来は個別に行われていた SAXS と XAFS を同時かつ高速に計測する技術の開発である。これにより、ナノスケール構造と注目元素の化学状態・原子スケール局所構造情報の同時高速取得（時間分解能 100 ミリ秒以上）を可能にし、触媒ナノ粒子の反応中のナノスケール構造情報および活性元素の化学状態・局所構造の同時観察などの、オペランド・マルチスケール観察を開拓し、幅広い分野への波及を狙うことを目的とした。

3. 研究の方法

図 2 に、本研究で開発した波長分散型 SAXS/XAFS 法の概要を示す。湾曲分光結晶を用

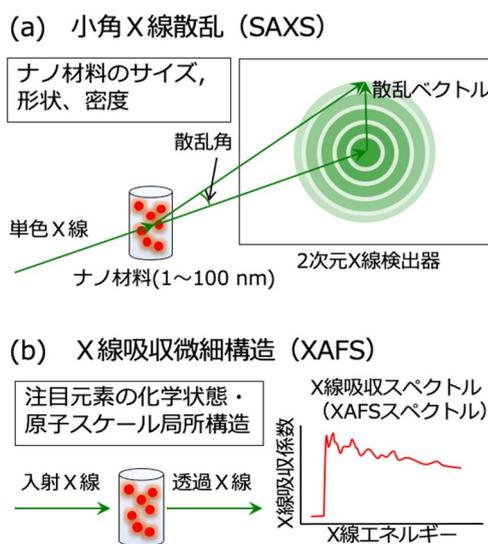


図 1: 一般的な(a) SAXS 法と(b) XAFS 法。

ナノ材料のサイズ、形状、局所構造、化学状態の同時観察

小角 X 線散乱・X線吸収分光の高速同時測定  
時間分解能：100ミリ秒

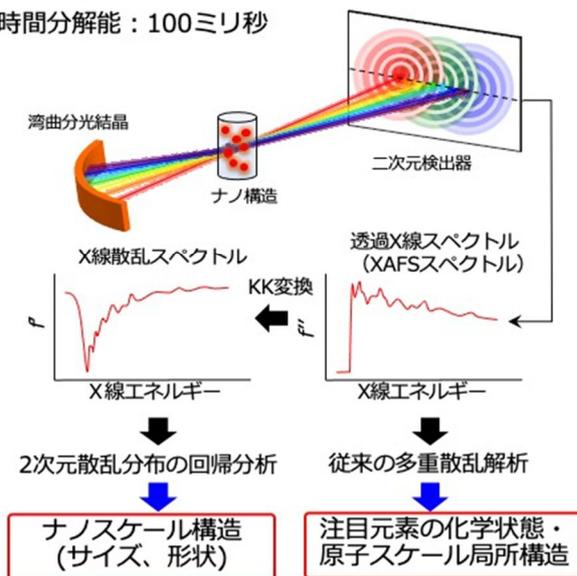


図 2: 新規開発した波長分散型 SAXS/XAFS 法による、ナノ材料のサイズ、形状、局所構造、化学状態の同時観察

いて、白色放射光 X 線から波長分散集束 X 線を作り出して試料に入射し、透過 X 線吸収スペクトルおよび小角 X 線散乱分布を 2 次元 X 線検出器で同時測定する方法である。透過 X 線吸収スペクトルは XAFS スペクトル、X 線散乱分布は各波長成分からの SAXS の重ね合わせに相当し、この小角 X 線散乱分布と XAFS スペクトルの解析により、ナノスケール構造（サイズ、形状）と局所構造（原子間距離、配位数）および化学状態の同時取得が可能になる。

これらの情報を取得するために、以下の手順による解析法を考案した。(i) 透過 X 線吸収スペクトルを従来の多重散乱理論に基づく XAFS 解析法により解析し、X 線吸収原子の化学状態および局所構造を得る。(ii) XAFS スペクトルから得られる X 線異常散乱項の虚部  $f''(E)$  から、Kramers-Kronig (KK) の関係式によって X 線異常散乱項の実部  $f'(E)$  を得る。(iii)  $f'(E)$  を用いてナノスケール構造情報（散乱体の大きさ、形状、密度）を変数として、2 次元検出器に記録された散乱分布を再現するように回帰分析を行い、上記ナノスケール構造情報を抽出する。

本研究では上記の測定系および解析法を新規開発し、Pt ナノ粒子（粒径約 3 nm）および Pt 被覆した Pd ナノ粒子（粒径約 3 nm）を参照試料に用いて原理検証を行い、新規オペランド観察手法として確立することを目指した。

#### 4. 研究成果

本研究で開発した波長分散型 SAXS/XAFS 計測システムを図 3 に示す。実験は、高エネルギー加速器研究機構 Photon Factor 放射光施設のビームライン NW2A で行った。NW2A は、テーパードアンジュレーターを用いた高強度の白色放射光を利用でき、かつ、当該波長分散法において定量分析の妨げとなる X 線分光器からの高調波 X 線を除去するためのミラーシステムを備えているため、国内放射光施設では本研究開発に最も適したビームラインである。湾曲分光結晶には Si 結晶を用い、上記ナノ粒子試料に含まれる Pt 原子の L3 吸収端（11.56 keV）近傍の X 線エネルギー範囲をカバーするように湾曲形状を設計した。この結果、Si 113 透過回折配置において、エネルギー範囲 11.5 ~ 12.2 keV をカバーする波長分散集束 X 線ビームを得ることに成功した。ナイフエッジスキャンによって評価した焦点（試料位置）でのビームサイズは、半値全幅が縦 0.3 mm × 横 0.2 mm であった。次に、SAXS 測定においてバックグラウンドとなる空気散乱を低減するために、試料後方に He 雰囲気中のビームパス（長さ約 1.7 m）を設置した。2 次元検出器には PILATUS-300K を用い、検出器下部で透過 XAFS を、上部で SAXS を同時検出するように配置した（図 3(a) 側面図を参照）。透過 XAFS の強度は大きく、検出器の不感時間による数え落としが生じたため、検出器前に減衰板（Al 板）を設置してこれを防いだ。この際、減衰板からの散乱 X 線が検出器上部の SAXS 検出領域にバックグラウンドとして入ることが確認されたため、減衰板の上に寄生散乱シールド（Ta 板、厚さ 0.1 mm）を設置して、これを防ぐことに成功した。この測定系における、一度に観察可能な SAXS の散乱ベクトルの範囲は  $0.1 \sim 2.8 \text{ nm}^{-1}$  であり、直径数 nm から数 10 nm のナノ粒子の分析が可能である。この計測システムを用いて、上記の Pt ナノ粒子、および Pt 被覆した Pd (Pt@Pd) コアシェルナノ粒子からの SAXS/XAFS データを同時取得した。本手法の時間分解能を評価するために、10 ミリ秒から 1000 秒まで露光時間を変えて測定した。また、本手法による解析結果の妥当性を評価するために、参照データとして、従来の単色平行 X 線を用いた XAFS と SAXS のデータを個別に取得した。

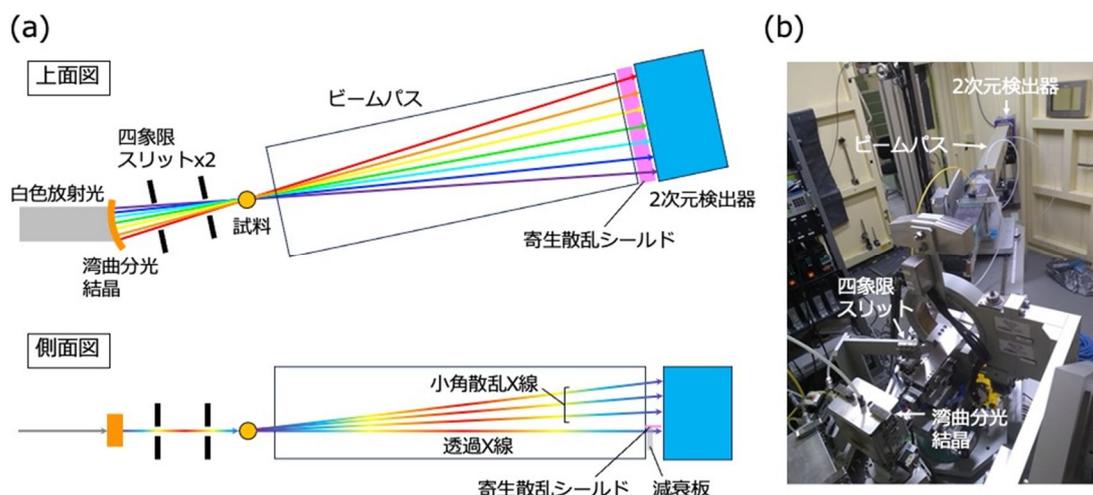


図 3: (a) 本研究で開発した波長分散型 SAXS/XAFS 計測システムの概略図。(b) 計測装置の写真。

次に、上記の測定システムを用いて取得した SAXS 分布から、ナノ粒子の形状、粒子サイズおよびサイズ分布を定量評価するためのソフトウェアの開発を行った。SAXS と同時に取得した透過 XAFS スペクトルから、Kramers-Kronig の関係式により X 線異常散乱項の実部を取得し、これを用いて、2 次元検出器上の SAXS 分布を計算することに成功した。この解析ソフトを Pt ナノ粒子、および Pt@Pd コアシェルナノ粒子から取得した実験データに適用し、Pt ナノ粒子にお

いては、粒子形状、粒子サイズおよびサイズ分布、Pt@Pd ナノ粒子においては、これらの情報に加え、Pt シェル層の厚さを抽出することに成功した。また、同時に取得した Pt L3 吸収端近傍の透過 XAFS スペクトルの解析により、Pt - Pt 原子間距離と Pt - Pd 原子間距離の抽出に成功した。これらの値は、単色 X 線を用いて取得した参照データの解析から得られた値と不確かさの範囲内で一致した。Pt@Pd コアシェルナノ粒子における実験データと解析結果を図 4 に示す（露光時間 100 ミリ秒のデータ）。これにより、当初の目的であった、ナノスケール構造と、注目元素の化学状態・原子スケール局所構造の同時観察法の開発に成功した。また、露光時間 100 ミリ秒で取得したデータの解析が可能であることが確認され、上記先行報告の XAFS/SAXS 並行測定法に比べて 1000 倍程度の高速観察化を達成した。本手法は、今後、新規オペランド観察法としての利用が大きく期待される。

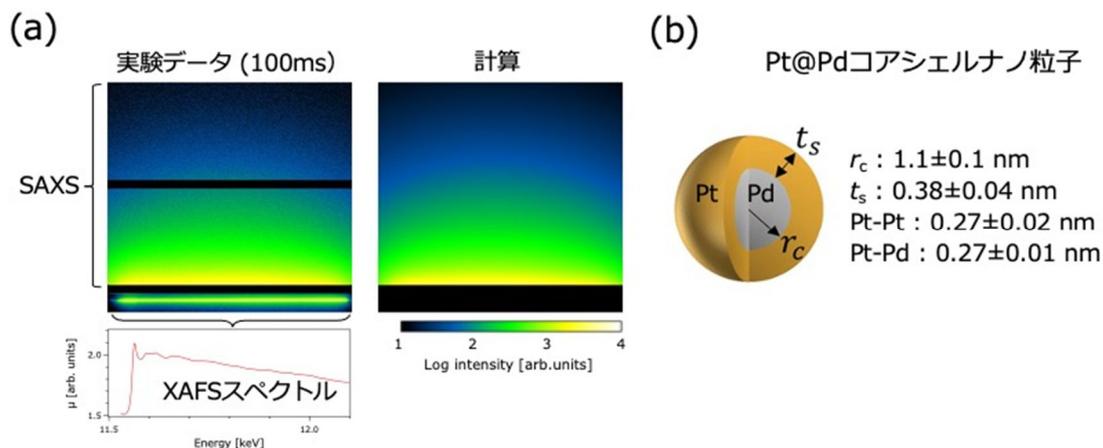


図 4: 本研究で開発した波長分散型 SAXS/XAFS 測定システムにより得られた Pt@Pd コアシェルナノ粒子の実験データと解析結果。(a) (左図) 同時測定した SAXS 分布と XAFS スペクトル。露光時間は 100 ミリ秒。(右図) 開発した解析ソフトを用いて計算した SAXS 分布。(b) 解析から得られた Pt@Pd コアシェルナノ粒子の形状、サイズ、および原子間距離。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 SHIRASAWA Tetsuroh	4. 巻 64
2. 論文標題 Purpose of This Special Issue: "Energy Conversion and Transport at Interfaces"	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 540 ~ 541
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.64.540	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 KOBAYASHI Shigeru, NISHIO Kazunori, SHIRASAWA Tetsuroh, HITOSUGI Taro	4. 巻 64
2. 論文標題 Controlling the Ionic and Electronic Transport at the All-solid-state Battery Interfaces	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Vacuum and Surface Science	6. 最初と最後の頁 542 ~ 547
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1380/vss.64.542	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nishio Kazunori, Shirasawa Tetsuroh, Shimizu Koji, Nakamura Naoto, Watanabe Satoshi, Shimizu Ryota, Hitosugi Taro	4. 巻 13
2. 論文標題 Tuning the Schottky Barrier Height at the Interfaces of Metals and Mixed Conductors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 15746 ~ 15754
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.0c18656	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Kobayashi Shigeru, Arguelles Elvis F., Shirasawa Tetsuroh, Kasamatsu Shusuke, Shimizu Koji, Nishio Kazunori, Watanabe Yuki, Kubota Yusuke, Shimizu Ryota, Watanabe Satoshi, Hitosugi Taro	4. 巻 14
2. 論文標題 Drastic Reduction of the Solid Electrolyte-Electrode Interface Resistance via Annealing in Battery Form	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 2703 ~ 2710
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsami.1c17945	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	Voegeli Wolfgang  (Voegeli Wolfgang)  (90624924)	東京学芸大学・教育学部・准教授     (12604)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------