

大気圧極端軟 X 線転換電子収量 XAFS 測定システムの開発

清水啓史¹, 伊勢川和久¹, 市川理世¹, 豊島遼¹, 武安光太郎², 中村潤児², 間瀬一彦³, 近藤寛¹¹慶應義塾大学理工学部, ²筑波大学数理物質系, ³物質構造科学研究所

The Development of Ultrasoft X-ray Conversion Electron Yield Ambient Pressure XAFS System

Hiroshi SHIMIZU¹, Kazuhisa ISEGAWA¹, Rise ICHIKAWA¹, Ryo TOYOSHIMA¹, Kotaro TAKEYASU², Junji NAKAMURA², Kazuhiko MASE³, Hiroshi KONDOH¹¹Department of Chemistry, Keio University, ²Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ³Institute of Materials Structure Science

Abstract

近年、実際の動作条件下に置かれた試料を分析するオペランド測定の需要が高まっている。転換電子収量法は、大気圧環境下に置かれた試料に対しても表面敏感な XAFS 測定が可能な手法である。しかしながら、軽元素 K 端や 3d 遷移金属 L 端の測定に必要な極端軟 X 線を用いる場合、X 線の透過力が低いため大気圧中での測定は困難だとされてきた。そこで本研究では、大気圧環境下でも極端軟 X 線を用いた転換電子収量 XAFS 測定が可能なセルを開発し、その性能を検証した。

1. はじめに

近年、触媒や電子デバイス、蓄電池材料などの分野で、実際の反応条件に近い状態の試料を測定するオペランド測定の需要が高まっている。数ある分析手法の中でも、物質透過力の高い硬 X 線を用いた分析手法は、実作動条件下に置かれた試料の状態分析を行うのに適している。特に X 線吸収微細構造 (XAFS) は、X 線励起に伴う目的元素の内殻軌道から空軌道や連続帯への電子遷移を観測しており、元素選択的に酸化数をはじめとした化学状態や局所構造を観測できる手法である。4 keV 以上のエネルギーを持つ硬 X 線領域における XAFS 測定では、薄膜試料に X 線を照射し、試料を透過した X 線の強度から吸光度を算出する Lambert-Beer 型の透過法がメジャーな手法である。X 線が透過しない厚い試料の場合は、目的元素が発する蛍光 X 線を選択的に検出する蛍光収量法や、試料から放出されるオージェ電子・二次電子の量を測定する電子収量法を用いることで、透過法と同様のスペクトルを得ることができる。

硬 X 線領域において、重金属 K 端のオペランド XAFS 測定は広く行われてきた。しかし、軽元素 K 端や 3d 遷移金属 L 端の観測には 1 keV 以下のエネルギーを持つ極端軟 X 線が必要であり、硬 X 線と比べて透過率が低いため、ガス存在下での分析は制約が大きい [1]。具体的には、X 線を透過させる性質を持つ非常に薄い Si₃N₄ 膜や SiC 膜を用いて、超高真空中に保たれたビームラインと反応ガスを流す領域を仕切る必要がある。ガス存在下における極端軟 X 線 XAFS 測定には、電子よりも透過力の高い蛍光 X 線を

検出する蛍光収量法が有効である。しかし、蛍光収量法は電子収量法に比べてはるかにバルク敏感な測定手法であるため、実際に変化が起こっている場である表面の化学状態を観測するには、観測したい元素が表面近傍に局在している必要がある。また、蛍光収量法では自己吸収によってスペクトルのバックグラウンドが歪んでしまうため、濃い試料の分析には不向きである。

1998 年に Knop-Gericke らは転換電子収量 (CEY) 法を用いて最大 20 mbar の反応ガス存在下で極端軟 X 線 XAFS 測定が可能な装置を開発した [2]。CEY 法では、X 線透過率の高い He ガス中に試料を置き、試料と集電電極の間に電圧をかけ、X 線吸収によって発生したオージェ電子を加速することで、He を電離させて二次電子を生成させる。He の電離によって雪崩的に信号を増幅し、増幅した電子を電極で捕集することで XAFS スペクトルを得ることができる。この報告以降、極端軟 X 線領域における大気圧電子収量 XAFS 装置が幾つか開発されている [3-5]。近年、Cástan-Guerrero らが開発した CEY XAFS 測定装置では、Si₃N₄ 膜の支持基板 Si に電圧をかけることで CEY XAFS 測定を行っている [6]。しかし、こうした CEY XAFS 測定のほとんどは試料から放出される電子の流れ (試料電流) を測定する方法で行われており、動作時に電流が流れている電子デバイスの測定は難しい。Schlögl らが 2014 年に報告した装置では、電圧をかけたファラデーカップを用いてオージェ電子および二次電子を捕集しており、試料電流ではなく電極で捕集した電子の流れ (電極電流) を用いた CEY XAFS 測定を行っている [7]。こうした電極電流を

用いた XAFS 測定では、測定可能な試料の幅がより広がると考えられる。一方で、電圧をかけた集電電極収量による XAFS 測定では、試料の意図しない還元 (autoreduction) が起きることも報告されている [8, 9]。こうした X 線照射によるダメージは反応に伴う試料の状態変化を観測し難くするため、ダメージの少ない測定手法の開発が強く望まれている。

2. 装置開発

大気圧環境下で極端軟 X 線を用いた CEY XAFS 測定を行う場合、気体による X 線および電子の減衰を抑えるために、試料と X 線透過膜および電極の距離を短くする必要がある。また、電極電流による XAFS 測定を行うためには、電極とセルが完全に絶縁されている必要がある。

そこで、Fig. 1 に示すような測定セルを開発した [10]。セルは「電極ブロック」と「試料ブロック」の 2 種類のフランジで構成されている。Fig. 1(a) に電極ブロックの構造を示す。アクリル製の基部を CF40 規格のフランジに取り付け、その上に Cu/Au 電極をネジ止めすることで、セルと電極を絶縁している。電極とアクリル基部の間には Si_3N_4 膜 (厚さ 200 nm) が挟まっており、O-ring A によって大気圧領域と真空領域を仕切っている。電極の裏側に

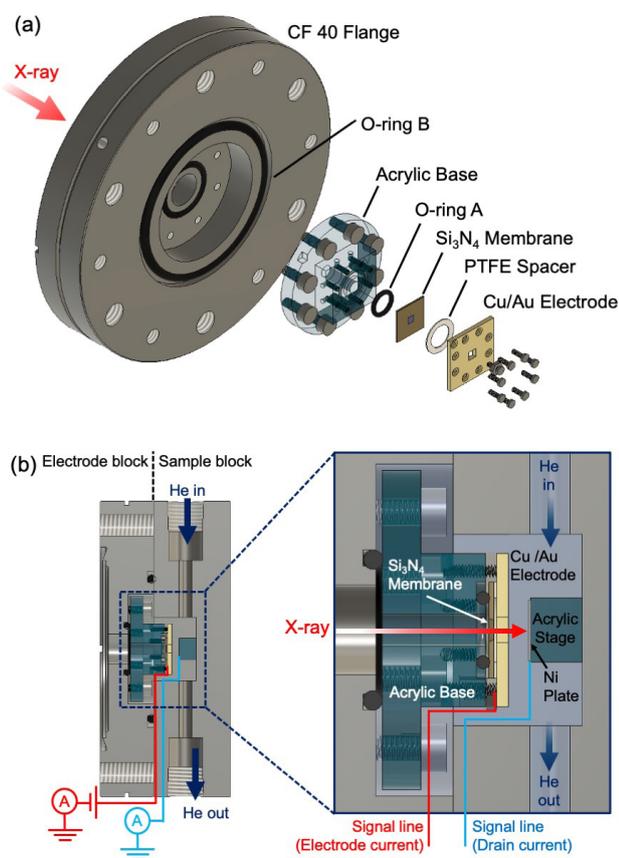


Figure 1 A schematic drawing of the ambient-pressure CEY XAFS cell. (a) Exploded view of electrode block. (b) Cross sectional view of the assembled cell (left) and enlarged view around the sample (right). Reproduced from Ref.10 with permission from the PCCP Owner Societies.

テフロン被覆された信号線を取り付けることで、電極電流を外部に取り出せるようになっている。

Fig. 1(b) は電極ブロックと試料ブロックを組み合わせたときの断面図である。試料ブロックの中心には試料を設置するための空間が設けられている。アクリル製の試料台によって試料とセルを絶縁しており、信号線と繋がった Ni 箔の上に試料を乗せることで、試料電流を測定できるようになっている。試料ブロックの側面にはガスラインを設けており、試料と電極間にガスを導入することが可能である。電極ブロックと試料ブロックを O-ring B でシールすることにより、試料周囲の空間と外部空間を仕切っている。電極ブロックによって真空領域と大気圧領域を仕切り、試料ブロックに試料を取り付けているため、真空を破ることなく試料ブロックを取り外すだけで試料交換が可能である。また、アクリル試料台の高さを変えることで試料と電極の距離を調節することが可能である。本研究では、電子の減衰を抑えつつ十分に He を電離できるように、試料と電極の間の距離を約 1 mm に設定した。

3. 実験結果

3-1. 実験方法

本研究で開発したセルを用いて、KEK-PF の BL-13A にて以下の 2 手法による電子収量 XAFS 測定を行った。なお、入射 X 線強度のプロファイルはビームライン下流の Au ミラーで測定した電流値を用いて補正した。入射 X 線のエネルギーは窒素ガスの $\text{N } 1s \rightarrow \pi^*$ 遷移のエネルギー (401.0 eV) を用いて補正した [11]。測定は全て室温で行った。

(1) 全電子収量 (TEY) 法: 試料を真空 ($\sim 1.0 \times 10^{-6}$ Torr) 中に置き、ピコアンメータを用いて X 線照射によって生じる試料電流を測定した。

(2) CEY 法: 1 気圧の高純度 He ガスを流量 50 mL/min でセル内に導入し、Cu/Au 電極に加速電圧を印加しながら試料に X 線を照射して、電極電流および試料電流を測定した。電圧印加には乾電池および電圧源 (Keithley model 6487) を使用した。

3-2. 大気圧環境下に置いた試料の測定

開発したセルを用いて極端軟 X 線大気圧 CEY XAFS 測定が可能であることを確かめるために、安定な表面構造を持つステンレス板 (SUS304: SS) の $\text{Fe-L}_{2,3}$ 端 XAFS 測定を行った。測定前に試料表面を研磨し、エタノール中で 10 分間超音波洗浄を行った。Fig. 2(a) 上は CEY 法 (+1.5 V)、下は TEY 法で測定した $\text{Fe-L}_{2,3}$ 端 XAFS スペクトルである。図から明らかな通り、真空中と大気圧下ではほぼ同一のスペクトルが得られていることがわかる。このことから、本研究で開発したセルを用いて、極端軟 X 線大気圧 CEY XAFS 測定が可能であることが確かめられた。Fig. 2(a) に示した $\text{Fe-L}_{2,3}$ 端 XAFS スペクトルのうち、 ~ 708.4 eV のピークは表面に存在する酸化鉄の Fe^{2+} 成分を、 ~ 709.8 eV のピークは Fe^{3+} 成分を表している [12]。また、 ~ 707.5 eV に

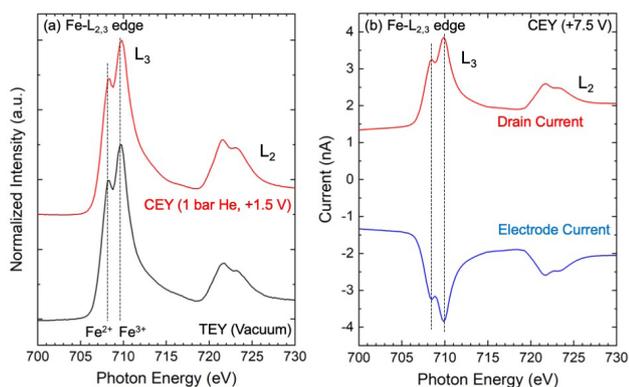


Figure 2 (a) Fe- $L_{2,3}$ edge XAFS spectra for the SUS substrate measured with the CEY method (upper line, in 1 bar He, +1.5 V) and the TEY method (lower line, in vacuum). (b) The profiles of electrode current (lower line) and drain current (upper line) taken for Fe- $L_{2,3}$ edge XAFS with the CEY method (+7.5 V). Reproduced from Ref.10 with permission from the PCCP Owner Societies.

現れる Fe^0 成分のピークは観測されなかった。先行研究より SUS304 の表面酸化層の厚みは ~ 2 nm とされているため [13], CEY 法では極めて表面敏感な XAFS 測定がなされていることがわかる。Fig. 2(b) は CEY 法 (+7.5 V) でステンレス Fe- $L_{2,3}$ 端 XAFS スペクトルを測定した際の試料電流 (上) および電極電流 (下) である。両者でほぼ異符号同電流値の結果が得られていることから、本研究で開発した大気圧 CEY XAFS 測定セルでは、電極電流と試料電流で同じスペクトルを与えることが確かめられた。

3-3. CEY XAFS 測定に伴う試料の還元とその抑制

次に、大気圧環境下における CEY XAFS 測定による試料へのダメージを評価するため、加速電圧を +7.5 V に設定し、ステンレス Fe- $L_{2,3}$ 端 XAFS スペクトルの時間変化を観測した。その結果、時間経過に従って Fe- L_3 端のピーク強度比が変化する様子が観測された (Fig. 3(a))。また、測定開始から 2145 s 後に加速電圧の極性のみを反転したところ (-7.5 V), 可逆的にスペクトル形状が変化する様子が確かめられた。比較のためそれぞれのスペクトルを Fe^{3+} 成分の強度で規格化したものを Fig. 3(b) に示す。加速電圧 +7.5 V では時間経過に従って Fe^{3+} 成分に対する Fe^{2+} 成分の相対強度が増加している、すなわち酸化鉄が還元されていることがわかる。一方で、加速電圧 -7.5 V では時間経過に従って Fe^{3+} 成分に対する Fe^{2+} 成分の相対強度がわずかに減少している、すなわち酸化鉄がわずかに酸化されていることが見て取れる。このことから、大気圧環境下における CEY XAFS 測定により、試料表面の化学状態が変化してしまうことが確かめられた。

試料表面において還元が起こるメカニズムは明らかではないが、原因の1つとしてX線照射による格子酸素の脱離が起きたことが挙げられる。試料にX線を照射した際、オージェ電子および二次電子によって試料表面の原子が励起され、脱離する現象が知られている [14]。真空環境下で金

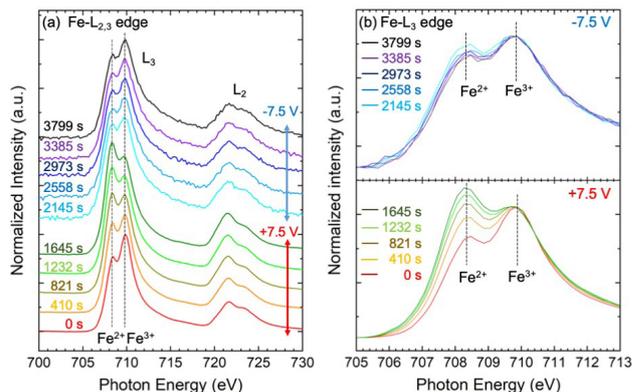


Figure 3 (a) Time evolution of Fe- $L_{2,3}$ edge XAFS measured for the SUS substrate with the CEY method (+7.5 V for lower group and -7.5 V for upper group) in 1 bar He. (b) Fe- L_3 edge XAFS spectra of each group in Fig. 3(a) normalized to the intensity of Fe^{3+} component. Reproduced from Ref.10 with permission from the PCCP Owner Societies.

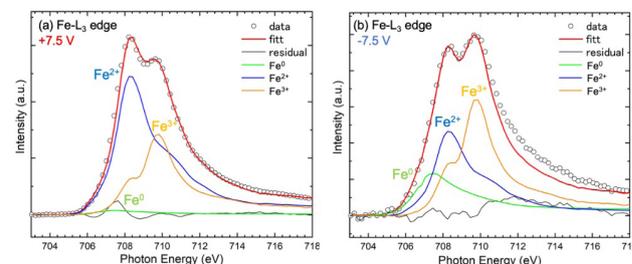


Figure 4 Deconvolution of the Fe- L_3 edge XAFS spectra measured for the SUS substrate with the CEY method at a bias voltage of (a) +7.5 V and (b) -7.5 V. Reproduced from Ref.10 with permission from the PCCP Owner Societies.

属酸化物試料にX線を照射した場合、格子酸素が励起され、中性酸素種が表面から脱離することで還元が起こると考えられる。しかしその影響は限定的であり、還元の進行はすぐに停止する。一方で、大気圧環境下で加速電圧を印加しながら金属酸化物試料にX線を照射した場合、試料表面には電離された He^+ イオンが捕集されており、正に帯電した状態になっている。これによって表面への酸素イオンの輸送が促進され、継続的な還元が起こった可能性が考えられる。ここで、加速電圧の極性を反転させる直前 (1645 s) と直後 (2145 s) のスペクトルを比較すると、Fe- L_3 端の強度比が著しく異なることがわかる。これは、加速電圧の極性を反転してすぐに素早く酸化が起き、その後緩やかに酸化が進行したことを表している。素早く酸化が進行した原因としては、隣接する2つの Fe^{2+} -O 結合がX線照射によって解離し、 Fe^{3+} と Fe^0 に分かれる不均化が起きた可能性が考えられる。Fig. 4 にそれぞれのスペクトルを Fe^{3+} , Fe^{2+} , Fe^0 成分の参照スペクトルでカーブフィッティングした結果を示す。なお、 Fe^{3+} , Fe^{2+} 成分の参照スペクトルは大気圧 CEY XAFS 測定によって完全酸化 / 還元されたステンレスの Fe- $L_{2,3}$ 端 XAFS スペクトルを使用し、 Fe^0 成

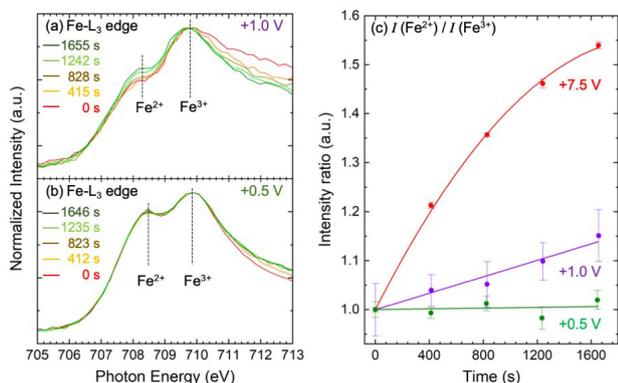


Figure 5 Time evolution of Fe-L₃ edge XAFS measured for the SUS substrate with the CEY method at the bias voltage of (a) +1.0 V and (b) +0.5 V in 1 bar He, which is normalized to the intensity of Fe³⁺ component. (c) The relative intensity of Fe²⁺ component at different bias voltage (upper plots for +7.5 V, center plots for +1.0 V, lower plots for +0.5 V, respectively) compared by further normalization to the first data. Reproduced from Ref.10 with permission from the PCCP Owner Societies.

分の参照スペクトルは参考文献 [12] から引用した。Fig. 4 から分かるように、(a) 加速電圧が正の場合は Fe²⁺ 成分が主成分であったのに対し、(b) 加速電圧の極性反転後では Fe²⁺ 成分が減少し、Fe³⁺ 成分と Fe⁰ 成分が増加している。すなわち、加速電圧の極性反転直後に不均化が起きていることがわかる。隣接した Fe²⁺-O 結合同士で素早く不均化が起きた後は、離れた Fe²⁺-O 結合同士で不均化が起こることにより、緩やかに酸化が進行するものと考えられる。

測定装置由来の化学状態変化は、試料表面で起こる反応由来の変化を観測し難くしてしまうため、オペランド測定には不向きである。そのため、こうした測定由来の化学状態変化を抑える方法を検討する必要がある。大気圧 CEY XAFS 測定では、大気圧環境下で電極に加速電圧をかけることで酸化/還元が進行した。そこで、Fig. 5 に示すように電極に印加する加速電圧を (a)+1.0 V、(b)+0.5 V に下げて同様の測定を行った。図から明らかな通り、(a) 加速電圧 +1.0 V では若干の還元が見られ、(b) 加速電圧 +0.5 V ではほとんど還元は見られなかった。比較のために、加速電圧 +7.5 V、+1.0 V、+0.5 V の 3 条件において、Fe³⁺ 成分に対する Fe²⁺ 成分の相対強度の時間変化をプロットした図を Fig. 5(c) に示す。それぞれ 1 本目のスペクトル測定時を時間軸の原点 ($t=0$ s) とし、その時の強度比 (Fe^{2+}/Fe^{3+}) を 1 として表している。図から明らかな通り、還元速度には加速電圧依存性があり、今回の場合では加速電圧 +0.5 V ではほぼ還元が抑制できていることがわかる。以上のことから、測定由来の酸化/還元を抑制するには加速電圧の値を十分下げることが有効であると考えられる。ただし、加速電圧を下げると二次電子の転換効率が下がるためスペクトルの S/N 比が悪化すること、および還元を抑制できる加速電圧の値は試料ごとに異なることに注意が必要である。

4. まとめと今後の展望

大気圧環境下で極端軟 X 線を用いた CEY XAFS 測定を行うことを目的とし、測定セルの開発を行った。ステンレスを標準試料とし、開発したセルを用いて真空環境下と大気圧環境下で同等の XAFS 測定が可能であることを確認した。また、試料電流と電極電流を測定する手法で同じスペクトルが得られることを確かめた。大気圧環境下で金属酸化物試料の CEY XAFS 測定を行う場合、試料が酸化/還元される様子が観測された。こうした試料表面の化学状態変化には電極に印加した加速電圧が関係しており、加速電圧の値を十分下げることで還元を抑制できることを見出した。今後は開発したセルを用いて、動作中の触媒表面のオペランド XAFS 測定に挑戦していく予定である。

謝辞

本研究における XAFS 測定は、物質構造科学研究所の放射光共同利用実験（課題番号：2018G595, 2020G623）のもとで行われました。PF スタッフの皆様には大変お世話になりました。この場を借りまして厚くお礼を申し上げます。

引用文献

- [1] S. K. Beaumont, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18747 (2020).
- [2] A. Knop-Gericke, M. Hävecker, T. Neisius, T. Schedel-Niedrig, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* **406**, 311 (1998).
- [3] T. Herranz, X. Deng, A. Cabot, J. Guo, M. Salmeron, *J. Phys. Chem. B*, **113**, 10721 (2009).
- [4] C. Escudero, P. Jiang, E. Pach, F. Borondics, M. W. West, A. Tuxen, M. Chintapalli, S. Carencio, J. Guo, M. Salmeron, *J. Synchrotron Radiat.* **20**, 504 (2013).
- [5] Y. Tamenori, *J. Synchrotron Radiat.* **20**, 419 (2013).
- [6] C. Castán-Guerrero, D. Krizmancic, V. Bonanni, R. Edla, A. Deluisa, F. Salvador, G. Rossi, G. Panaccione, P. Torelli, *Rev. Sci. Instrum.* **89**, 054101 (2018).
- [7] C. Heine, M. Hävecker, E. Stotz, F. Rosowski, A. Knop-Gericke, A. Trunschke, M. Eichelbaum, R. Schlögl, *J. Phys. Chem. C* **118**, 20405 (2014).
- [8] W. M. Heijboer, A. A. Battiston, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, R. Mayer, H. Bluhm, R. Schlögl, B. M. Weckhuysen, D. C. Koningsberger, F. M. F. de Groot, *J. Phys. Chem. B* **107**, 13069 (2003).
- [9] W. M. Heijboer, A. A. Battiston, A. Knop-Gericke, M. Hävecker, H. Bluhm, B. M. Weckhuysen, D. C. Koningsberger, F. M. F. De Groot, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 4484 (2003).
- [10] H. Shimizu, R. Toyoshima, K. Isegawa, K. Mase, J. Nakamura, H. Kondoh, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 2988 (2022).
- [11] C. T. Chen, Y. Ma, F. Sette, *Phys. Rev. A* **40**, 6737 (1989).

- [12] M. Giménez-Marqués, E. Bellido, T. Berthelot, T. Simón-Yarza, T. Hidalgo, R. Simón-Vázquez, Á. González-Fernández, J. Avila, M. C. Asensio, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre, P. Horcajada, *Small*. **14**, 1 (2018).
- [13] K. Odaka, S. Ueda, *Vacuum*. **47**, 689 (1996).
- [14] R. Dupuy, M. Bertin, G. Féraud, C. Romanzin, T. Putaud, L. Philippe, X. Michaut, P. Jeseck, R. Cimino, V. Baglin, J. H. Fillion, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 15965 (2021).
- (受付日：2022年3月18日)

著者紹介

清水啓史 Hiroshi SHIMIZU



慶應義塾大学大学院理工学研究科
基礎理工学専攻 修士課程2年
〒223-8522
神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1
e-mail: h.shimizu@chem.keio.ac.jp
略歴：2020年3月慶應義塾大学理工学部卒業，同年4月慶應義塾大学大学院理工学研究科基礎理工学専攻修士課程入学
最近の研究：グラフェン系燃料電池触媒のオペランド測定に向けた極端軟X線大気圧XAFS測定装置の開発
趣味：卓球，テニス

伊勢川和久 Kazuhisa ISEGAWA 博士(理学)
慶應義塾大学大学院理工学研究科 博士課程修了

市川理世 Rise ICHIKAWA
慶應義塾大学大学院理工学研究科 修士課程修了

豊島遼 Ryo TOYOSHIMA 博士(理学)
慶應義塾大学理工学部 助教

武安光太郎 Kotaro TAKEYASU 博士(工学)
筑波大学数理物質系 助教

中村潤児 Junji NAKAMURA 博士(理学, 工学)
筑波大学数理物質系 教授

間瀬一彦 Kazuhiko MASE 博士(理学)
高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 教授

近藤寛 Hiroshi KONDOH 博士(理学)
慶應義塾大学理工学部 教授