

# 波長分散型 XAFS を応用した測定手法の開発

片山真祥<sup>1</sup>、丹羽尉博<sup>2</sup>、稲田康宏<sup>1</sup>

1 立命館大学、2 KEK-PF

X 線吸収微細構造 (XAFS) 法は、材料中の活性金属種がどのように機能を発現するのか、その場 (in-situ) で追跡するために広く利用される。波長分散型 XAFS (DXAFS) は故松下正先生らによって開発された XAFS 測定法の一つであり、湾曲結晶 (ポリクロメータ) で白色 X 線を分光し、試料を透過した後の X 線を位置敏感検出器で測定する。エネルギーキャンのための分光器の機械的動作を必要としないことから高速での連続測定に適しており、検出器にゲート信号をかければ放射光 1 パルスのような極短時間でのスペクトルも得られる[1]。Operando 観察にとってはエネルギーごとの時間差がないという点も、一般的な二結晶分光器によるエネルギーキャンに比べて有利である。我々のグループでは、DXAFS を適用可能な対象を拡大するため、DXAFS を応用した手法の開発を進めている。これまでに開発した三種の手法について、開発に至った背景とその手法を利用した研究を紹介する。

DXAFS を不均一触媒や二次電池電極といった実際の反応系に適用すると、いくつかの制約や限界があることに気付く。粉末試料の実験では、試料からの X 線散乱がしばしば問題になる。DXAFS では波長を分散させた一定幅の X 線を取得する必要があるため、試料による散乱はスリットによる除去ができず、検出器に到達して DXAFS スペクトルのエネルギー分解能を低下させる。特に小角散乱が大きい粉末試料では、まともなスペクトルは得られない。これを解決するために、試料透過後の発散する X 線を再びポリクロメータに入射し、二度目の分光を行うことで散乱成分を除去した DXAFS スペクトルを取得できることを実証した。

電極反応のその場測定で問題となるのは、反応が均一に進行するとは限らないことである。これは通常の XAFS 測定でも同じことであるが、反応の各段階で試料の異なる位置についての測定を繰り返すことで、ある程度は状況を把握することができる。しかしながら、時間分解しつつ空間的な情報を得ようとする、どちらかをかなり犠牲にすることになる。そこで、空間的な反応の状況を追跡する手法として、鉛直方向波長分散型 XAFS (VDXAFS) を開発した。これは試料中の線分状の領域 (一次元の空間情報) についての時間分解 DXAFS 測定を行う手法であり、二次電池の不均一な電極反応を追跡するために活用している。

その場測定における DXAFS のもう一つの制約は、異なる吸収端エネルギーへの切り替えが容易ではないことである。1 枚のポリクロメータで分光するため、試料や検出器の位置は測定するエネルギー領域に依存する。そのため、系内に注目している元素が複数あったとしても、どちらかの測定を行った後、光学系を切り替えてから再度実験を始める必要がある。そこで、複数のポリクロメータをあらかじめ配置し、複数の元素の吸収端 (現状では二種) のエネルギーを同時に見込む二元素同時 DXAFS (DE-DXAFS) を開発した。二次電池や不均一触媒中の複数の金属元素の協同的な反応機構を解析するために活用できる新しい手法である。

## 参考文献

[1] 稲田康宏, 丹羽尉博, 野村昌治, *放射光*, **20**, 242–249 (2007).