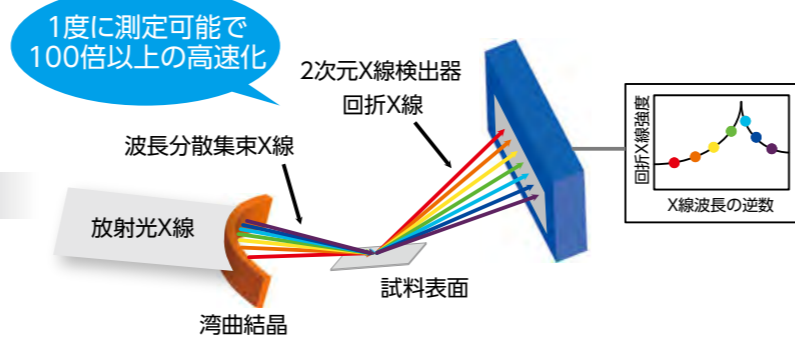
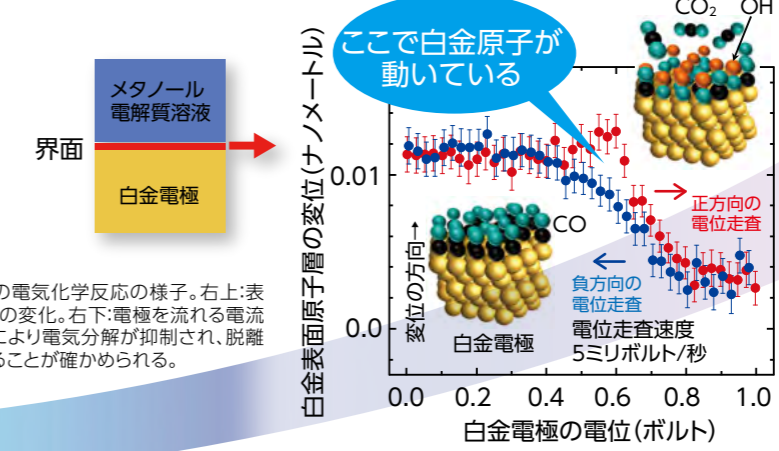


第13回 原子の動きをリアルタイムではかる

固体と液体の界面での原子の動きを解明！



■図1 単一の波長のX線ではなく、いろいろな波長が混じった「白色X線」を用いる。湾曲結晶に照射すれば、プリズムに当たった可視光のように波長の異なるX線を異なる入射角で試料の1点に当てられる。



■図2 メタノール電池の電気化学反応の様子。右上:表面の原子の位置の変化。右下:電極を流れる電流からCOの吸着により電気分解が抑制され、脱離により促進されることが確かめられる。

環境負荷の低減やエネルギー問題の解決に向け、高効率の燃料電池や蓄電池の新技术が注目されている。開発には、電池内部の電気化学反応の深い理解が不可欠だ。このため、固体の電極や触媒と液体の電解質が触れ合う固液界面において、原子レベルでの構造変化を電池の動作状態に近い時間スケールで追跡することが求められる。産業技術総合研究所物質計測標準研究部門の白澤徹郎主任研究員は、新しいX線回折法の開発に挑み、固液界面の構造のわずかな変化を従来の約100分の1に当たる1秒以下の時間スケールで捉えることに成功した。

物質表面の化学反応をリアルタイムで観察したい

物質の構造を原子レベルで調べる方法として、X線回折がある。X線を入射角 θ で結晶に当たった時、X線の波長を λ 、隣り合う原子面の間隔を d とするとブラッグの法則の式「 $2d\sin\theta=n\lambda$ 」が成り立つ時に強く反射する。これは「回折」と呼ばれる現象だ。通常の実験室にあるX線装置は単一の波長 λ しか使えない。そこで試料を動かしてX線の入射角 θ を変えながら回折のピークを探し、いくつかのピーク位置の角度から対応する間隔 d を求め、結晶構造を決定する。

しかし、化学反応で起こる表面構造のわずかな変化は、ピークとピークの間に現れる極めて弱い反射X線の中に潜んでいる。その強度は回折線のピーク強度の100万分の1以下と弱く、従来の方法で捉えることは困難だ。また、測定には数十秒かかるため入射角度を

変えて測定する間に化学反応が進んでしまうので、反応中の変化をリアルタイムで捉えることはできなかった。

白澤さんは、この難題に挑んだ。単一波長のX線ではなく、波長が連続的に分散している「白色X線」を用いれば、入射角度を変えずに、一度の照射で回折線の分布を同時に得られると考えたのだ(図1)。原理的にはごく短時間での測定が可能になり、反応が進む過程を知ることができる方法だ。

「3種の神器」をどうやって手に入れるか

白澤さんによると、X線回折法には「3種の神器」が必要だという。「光源、光学系、検出器」の3つです。この3つがうまくそろって初めて、新しいX線回折法の開

発ができるのです。光学系で最も重要な部品となるシリコン湾曲結晶は、すでに別のX線分光の分野で広く使われていた。白澤さんはこれをX線回折に応用しようと考えた。これは誰もやっていない試みだった。

「一方、光源となる強い白色X線源も高感度のX線検出器も研究開始当初にはありませんでした。この2つをどうするかが課題になりました」と白澤さん。

光源については、回折X線の強度分布を正確に捉えるために、波長に対して強度が滑らかに分布する白色X線が必要だ。求めるX線を作り出せる施設が日本に1つだけあった。高エネルギー加速器研究機構のシンクロトロンPF-ARだ。電子を光速に近いところま

で加速させ、多くの磁石を並べた「アンジュレーター」という装置にくぐらせて、電子を何回も蛇行させながら放射光を発生させる。放射光は一般に赤外線から可視光、紫外線、加えてX線などさまざまな電磁波を含むが、PF-ARでは、他の施設にはない滑らかな波長分布を持つ白色X線を取り出せる。これを光源とすることにした。

「一番ハードルが高かったのは検出器でした。表面のわずかな原子位置の変化を捉えるには、回折X線のピークの裾野部分を正確に測定しなければなりません。その強度はピーク強度の100万分の1しかありません」。家庭で使うカメラのレンズに強い光が入るとハレーションを起こすように、強いX線のごくわずかな変化を捉えられる検出器はまだなかった。

しかし幸運なことに、研究に着手した頃にピクセルアレー検出器(PILATUS)が開発されていた。X線を検出するCMOS半導体素子をいくつも縦横に並

べて画像として検出するという技術だ。世界最高性能の放射光を生み出せる理化学研究所の大型放射光施設「Spring-8」で使用して実績を積み、ハレーションを起こすことなく測定できていた。白澤さんは、すぐにこれを使うことを決めた。

こうして「3種の神器」を使った実験装置で測定を開始したのだ。

電極の表面の変化をリアルタイムで捉えた

この研究はさきがけに採択され、専用の測定装置を作製できた。それまでのように実験のたびに装置を組み立てるの必要がなくなり、使用時間が限られた放射光施設でも着実に研究を進められた。そして、ついに2017年秋にゴール。従来の方法より100倍以上の高速化に成功し、1秒以下の短時間でのデータ取得が可能になった。

重要な反応をリアルタイムに調べられるこの方法は、燃料電池電極の劣化過程や蓄電池の界面反応過程の追跡

への応用が期待されている。

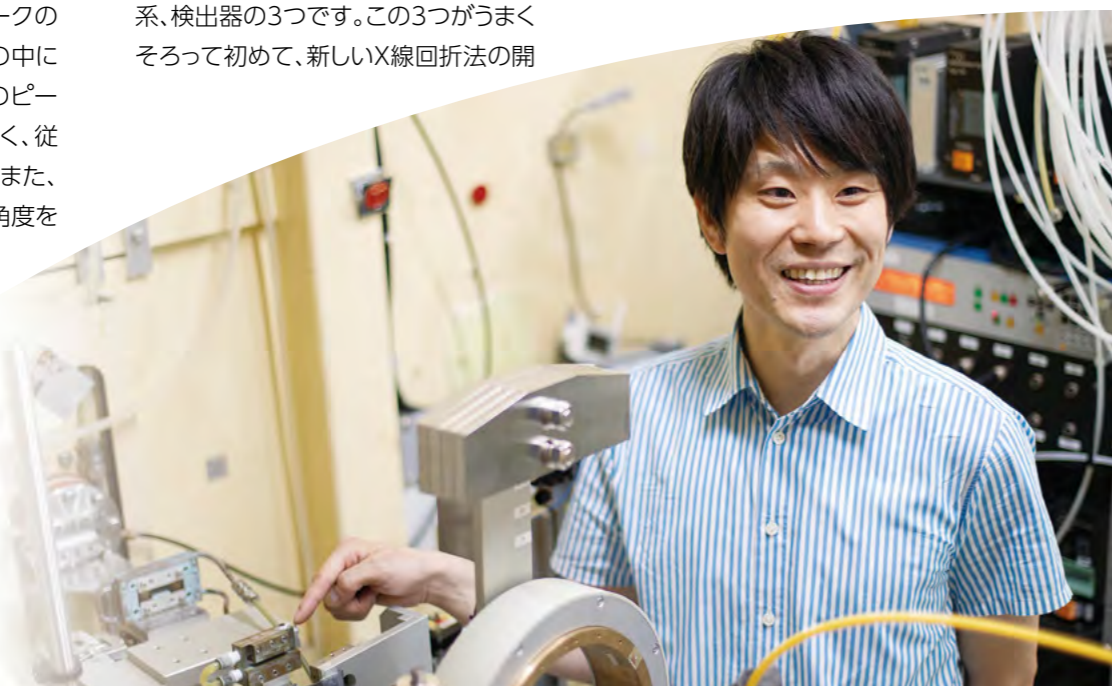
白澤さんは、手始めに燃料電池の一種であるメタノール電池の電極表面付近の構造変化を調べた。この電池の問題として、反応の過程で一酸化炭素(CO)が白金の触媒電極を覆って反応を止めてしまう「CO被毒」がある。電極に正方向の電荷を流すとCOは剥がれ、反応が復活することは知られていたが、電極表面でどのような変化が起こっているかは分かっていなかった。

今回、構造のリアルタイムでの観察により、電位の変化に伴って表面原子の位置が変化することや、COが電極表面に吸着したり剥がれたりする様子が明らかになった(図2)。この知見を用いればさらなる課題を解決に導けるはずだ。液体を使わない全固体電池の研究開発への応用など、ここから開発のブレークスルーが生まれることが期待されている。

「ただし、この方法は物質の表面が平らなモデル材料にしか適用できません。電池の触媒などでは、表面積を増やすために粒状の材料が使われるので、そういった材料も測定できるように実験手法を検討していきます」と、白澤さんは先を見つめる。将来は、物質の変化をさまざまな空間スケールや時間スケールで段階的に捉えられる計測技術を開発したいという。

物質表面で繰り広げられる原子の構造変化をより詳しく知る計測法を得たことで、物質世界に入る新しい扉が開かれようとしている。

しらすわ てつろう
白澤 徹郎
産業技術総合研究所
物質計測標準研究部門 主任研究員
表面科学、表面回折学を研究領域とし、X線回折をベースとした計測技術の開発に取り組み。相界面の動的構造変化の観察を可能にし、材料開発に役立てたいと語る。13年よりさきがけ研究者。
(右:湾曲結晶の位置を示しながら装置の説明をする白澤さん)



湾曲シリコン結晶
「この湾曲結晶が肝です」と白澤さん。PF-ARの強い放射光から得た連続する分散波長X線を、絶妙に湾曲させたシリコン結晶に照射し、試料の表面の1点に収束、回折させる。さまざまに回折したX線は強度の範囲がとて広く検出が難しいが、新しく開発された検出器は全てを一度に捉えられる。