



# 軟X線XAFS・光電子分光 I (BL6N1)

# -概要-

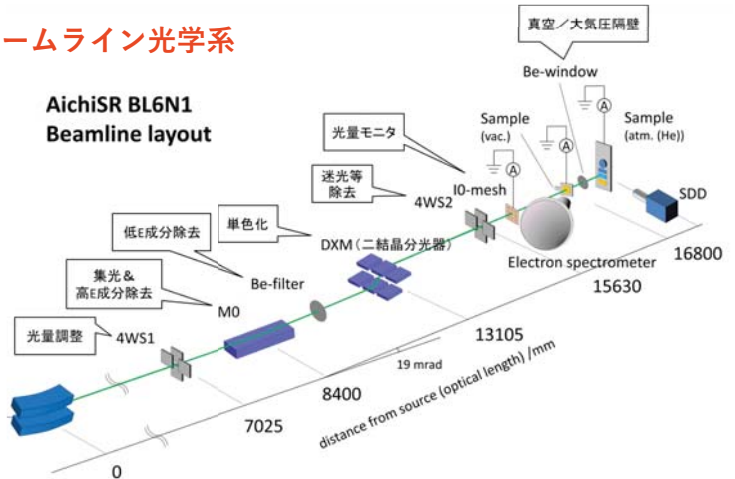
## ビームライン概要

BL6N1はタンダー-X線を励起光とするXAFS及び光電子分光が可能な二結晶分光器ビームラインである。分光結晶としてはInSb(111), Ge(111), Si(111)の3種から選択可能で、1.75 - 6 keVの光が利用できる。

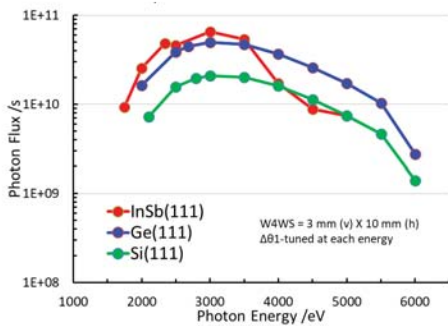
ビームライン末端には真空XAFS・XPS装置と大気圧XAFS装置がタンデムで設置され、前者では、超高真空中でのXAFS測定及び静電半球型電子分光器による光電子分光測定が、後者ではHe雰囲気大気圧下でのXAFS測定がそれぞれ可能である。どちらの装置もトランスファーベッセルによる大気非暴露試料導入に対応している。

|           |  |
|-----------|--|
| 光エネルギー    | 1.75 - 6 keV (0.7 - 0.2 nm)                            |
| Beam size | 2 mm × 1 mm (幅 × 高さ) : 集光モード<br>2 mm × 2 mm : 高E分解能モード |
| E/ΔE      | > 2000@3 keV   |

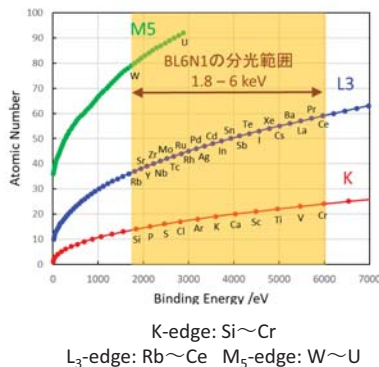
## ビームライン光学系



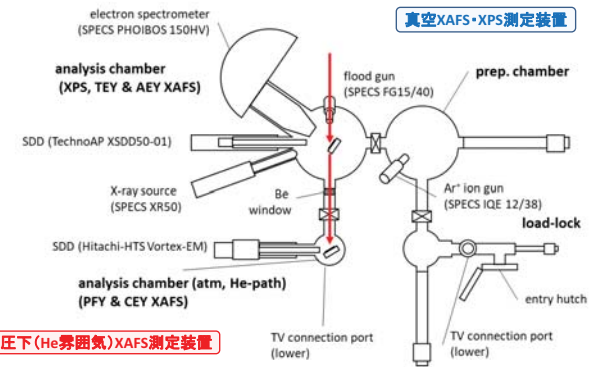
## 分光分布



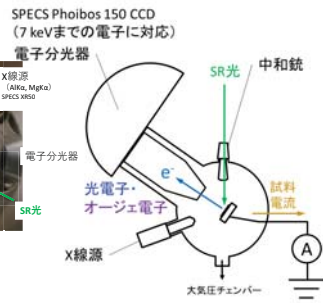
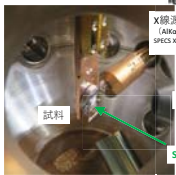
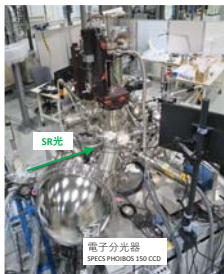
## 測定可能な元素 (XAFS)



## エンドステーション



## 真空XAFS・XPS装置

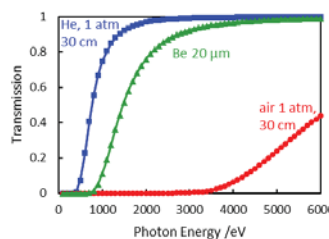
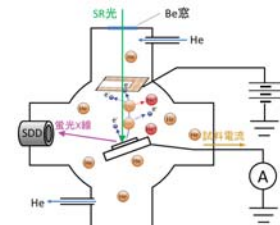
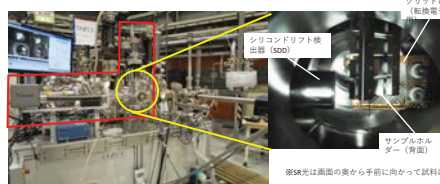


チャンパー内環境：超高真空 (10<sup>-7</sup> Pa台)

## 利用可能な測定手法

- XAFS
  - 全電子収量 (TEY)
  - 部分蛍光収量 (PFY)
  - オージェ電子収量 (AEY)
- ※TEY, PFY, AEYの同時測定が可能
- タンダー-X線光電子分光
  - 励起エネルギー: 1.75 - 5 keV
  - ラボXPSより高い励起エネルギー
  - ラボXPSより分析深度大
  - 励起エネルギーが可変
  - 分析深さを調整可能

## 大気圧XAFS装置



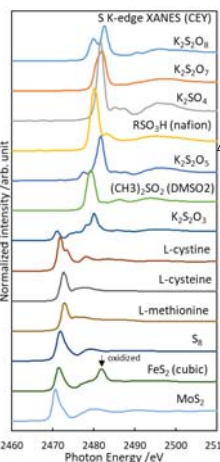
タンダー-X線は大気中ではすぐに減衰してしまいがHe中ならほとんど減衰しない  
→1気圧He雰囲気で大気圧で実験可能

## 利用可能な測定手法

- XAFS
  - 転換電子収量 (CEY)
  - 部分蛍光収量 (PFY)
- ※CEYとPFYの同時測定が可能

## 測定例1

### 様々な硫黄化合物のS K-edge XANES



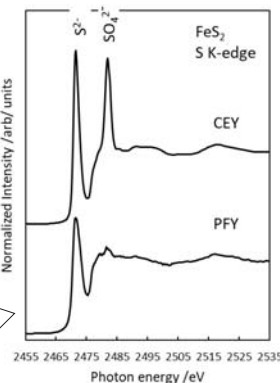
硫黄原子の価数や隣接原子との結合の様子によりXANESスペクトルの形状が大きく異なる。  
→注目元素の化学状態分析に利用

CEYとPFYでは分析深さが異なる  
CEY: 数十 nm  
PFY: 数十 μm

CEYでは表面の酸化された成分  
PFYはバルクの成分  
をそれぞれ観測している

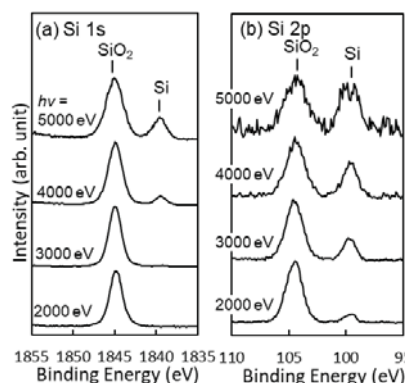
## 測定例2

### FeS<sub>2</sub>のS K-edge XANES ~CEYとPFYの同時測定~



## 測定例3

### SiO<sub>2</sub> (10 nm) / Si 光電子分光スペクトルの 励起エネルギー依存性



励起エネルギーが大きくなるにつれ、光電子の運動エネルギーが大きくなり、より深部から光電子が脱出可能となるため、分析深さが深くなる。

同じ励起エネルギーで比べると、Si 1sよりもSi 2pの方がエネルギー準位がより浅く、放出される光電子の運動エネルギーがより大きくなるため、後者の方が分析深さが深い。



## 固体腐植物質ヒューミンを介した細胞外電子伝達のメカニズムに関する研究<sup>[1]</sup>

### 背景

土壤中に存在する様々な巨大有機分子が寄り集まった集合体のことを総称して腐植物質という。腐植物質は植物や微生物などを構成する分子が何らかの腐化を受けて二次的に生成したものと考えられている。腐植物質はさらに、アルカリと酸のどちらにも可溶なフルボ酸、アルカリに可溶で酸に不溶な腐食酸、そしてアルカリと酸のどちらにも不溶なヒューミンとに分類される。

不溶性のヒューミンはこれまで環境中で不活性なものと考えられてきたが、名古屋大学の片山教授のグループによる最近の研究で、嫌気微生物のエネルギー源（電子供与体）として機能することが分かってきた<sup>[2]</sup>（図1）。

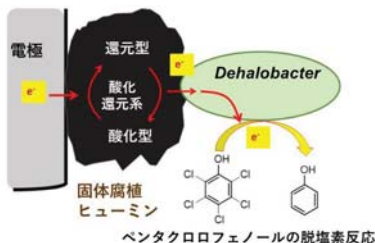


図1 微生物による嫌気の脱塩素反応を促進する生物電気化学システム<sup>[3]</sup>

しかし、不溶性のヒューミンにおける酸化還元中心や電子供与反応機構の調査は可溶性の他の腐植物質と比べて困難で、電子供与反応でヒューミン中の硫黄(S)官能基が反応に寄与している可能性は指摘されていたものの、まだ実証されていなかった。

そこで、片山教授らは注目元素の化学状態の情報が見られるXAFSに注目し、様々なヒューミンの中のSの酸化状態と、それらに電気化学的な酸化還元過程を施した時のSの酸化状態の変化をS K-edge XAFSで調べた。

### 実験

XAFS測定はBL6N1において大気圧ヘリウム雰囲気下で部分蛍光収量法により測定した。ヒューミン中のSの量は0.01-1%と微量だが、微量分析を得意とする部分蛍光収量XAFSにより分析が可能となった。

### 結果と考察

さまざまな土壌から抽出したヒューミンに酸化還元処理を施した時のS K-edgeスペクトルを図2(a)-(c)に示す。まず、収集した土壌によりSの酸化数の割合がかなり異なる。これはそれぞれの土壌の置かれた環境による水環境や酸素可用性を反映していると思われる。しかし、どの土壌から抽出したヒューミンについても、還元処理をした試料では低酸化数のSの成分が大きくなり、酸化処理をした試料では高酸化数のSの成分が大きくなっている。このことから、電気化学的酸化還元過程にヒューミンに含まれるS官能基が寄与していることが分かる。

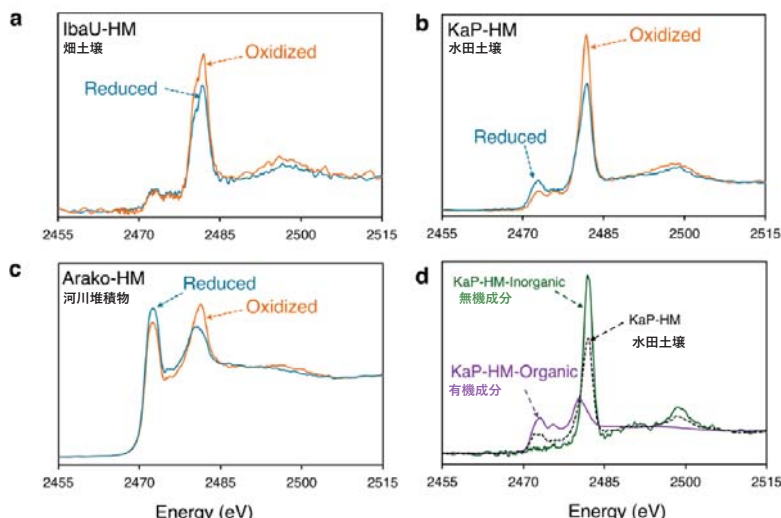


図2 さまざまな土壌から抽出したヒューミンのS K-edge スペクトル。(a)-(c) 畑土壌、水田土壌、河川堆積物からそれぞれ抽出したヒューミンに酸化・還元処理を施した場合。(d) (b)から抽出したヒューミンおよびその有機成分と無機成分。(文献1 Fig.2 (a)-(d)より転載)

図2(d)は水田土壌(b)から抽出されたヒューミンとそれから無機成分と有機成分を抽出した試料のスペクトルであるが、無機成分は+6価のSに対応する2482 eVにのみピークが観測されるのに対し、有機成分は-2価から+5価のSに対応する2471-2481 eVの範囲にピークが観測された。先行研究で電子供与反応で機能するのは無機成分ではなくて有機成分であることが示唆されているため<sup>[2]</sup>、有機成分中のSの-2価から+5価の成分が電子供与反応に寄与していると考えられる。

### 参考文献

1. D. M. Pham, H. Oji, S. Yagi, S. Ogawa, and A. Katayama, *Geoderma* **408**, 115580 (2022).
2. C. Zhang and A. Katayama, *Environ. Sci. Technol.* **46**, 6575 (2012).
3. 片山研究室HP (URL: [http://www.erimass.nagoya-u.ac.jp/AKLab\\_J/research.html](http://www.erimass.nagoya-u.ac.jp/AKLab_J/research.html))より引用

## 水素吸蔵過程におけるPdナノ粒子におけるIn-situ化学状態分析<sup>[4]</sup>

### 背景

Pdは古くから水素吸蔵材料として知られ、常温常圧で水素吸蔵反応を示し耐酸性が高いことから、水素吸蔵放出反応分析のモデル材料となっている。このPdをナノ粒子化すると、水素吸蔵量が大幅に減少し、平均粒径4 nmのPdナノ粒子では水素吸蔵量はバルクのそれと比べて半減するが、その原因についてはいまだ明らかになっていない<sup>[5]</sup>。

Pdナノ粒子のバルクと異なる水素吸蔵特性を明らかにするためには、その水素吸蔵反応を詳細に調べる必要がある。しかし通常用いられる水素吸蔵量測定では、水素圧力と水素吸蔵量の関係しか求められず、水素吸蔵反応の素過程に関する情報は得られない。これを明らかにするため、Pdナノ粒子のPd L<sub>3</sub>-edgeにおける吸収端近傍X線吸収微細構造(NEXAFS)測定を水素雰囲気下で行い、NEXAFSスペクトル中の金属状態と水素化物状態との割合からPdナノ粒子の水素吸蔵における圧力組成等温線(PCI)を取得することを試みた。

### 実験

ナノ粒子試料は9 kPaのHeガス雰囲気下でPdを蒸発させることによって形成されるPdナノ粒子(ガス蒸発法)を金蒸着された水晶振動子基板上に固着させることにより作製した。これをトランスファーベッセルに格納し、大気に曝すことなくBL6N1末端装置に搬送し測定に供した。

Pd L<sub>3</sub>-edge NEXAFS測定はいちSR BL6N1で行った。図3に示すような希釈水素及びHeガス供給ラインと排気ガスラインを測定室周辺に設置し、He及び希釈水素ガスの混合ガスを合計250 sccmに保ちながら、シリコンドリフト検出器(SDD)を用いた部分蛍光X線収量法(PFY)によりNEXAFS測定を行った。

### 結果と考察

希釈水素雰囲気下で測定したPdナノ粒子のNEXAFSスペクトルを図4に示すが、希釈水素の流量を増やす、すなわち水素分圧の増加に伴って、Pd水素化物の形成に伴うスペクトルの変化が見て取れる。この変化はPdの水素吸蔵平衡圧に相当する分圧領域で急速に進行していることから、PCIと相補的なスペクトル変化が取得できたといえる。

水素分圧の変化に伴うNEXAFSスペクトル中の金属状態と水素化物状態の割合からPCIが得られる。また、Pd L<sub>3</sub>-edge NEXAFSでは水素の吸着に特有なスペクトル変化が得られるため<sup>[6]</sup>、吸蔵と吸着を併別したこれまでにないPCIを得ることが可能であると考えられる。

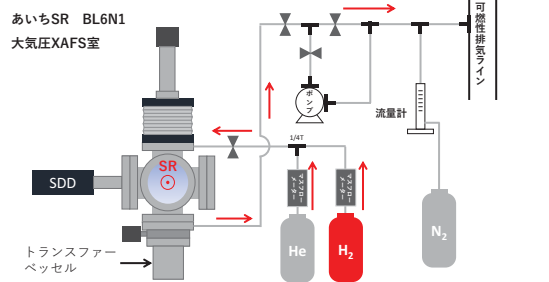


図3 大気圧XAFSチャンバ周辺に接続した希釈H<sub>2</sub>とHeの混合ガスの供給・排気ラインの模式図

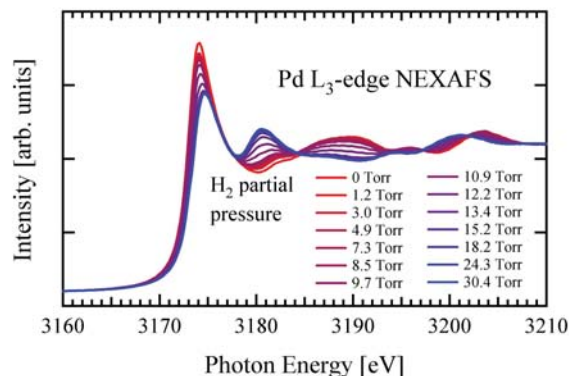


図4 Pdナノ粒子の水素吸蔵時におけるPd L<sub>3</sub>-edge NEXAFS スペクトル

### 参考文献

1. 小川智史, あいちSR公共等利用成果報告書, 実験番号202006021 (2020).
2. S. Ogawa, T. Fujimoto, T. Kanai, N. Uchiyama, C. Tsukada, T. Yoshida, and S. Yagi, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* **13**, 343 (2015).
3. T. Kubota, Y. Kitajima, K. Asakura, and Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 673-681 (1999).