

Title	硬X線スペクトロタイコグラフィの開発と固体触媒材料の化学状態ナノイメージングへの応用
Author(s)	広瀬, 真
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76525
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (広瀬 真)

論文題名

硬X線スペクトロタイコグラフィの開発と
固体触媒材料の化学状態ナノイメージングへの応用

論文内容の要旨

X線タイコグラフィは、コヒーレントX線を用いた走査型レンズレス顕微法である。試料を二次元走査して計測したX線回折パターンに位相回復計算を実行することで、X線領域では未踏であったナノスケールの空間分解能で位相像と吸収像を再生することができる。X線タイコグラフィ計測を入射X線のエネルギー軸方向に発展させることで、試料の微細構造に加えて化学状態なども可視化できるX線スペクトロタイコグラフィへ拡張できる。特に透過力の大きい硬X線をプローブとする硬X線スペクトロタイコグラフィは、他の顕微分光法では難しいバルク材料内部の微細構造ならびに化学状態を解析する手法として有望視されてきたが、像再生が難しく、これまで実証されてこなかった。本研究の目的は、像再生の課題を解決することで硬X線スペクトロタイコグラフィを実証し、固体触媒材料の化学状態ナノイメージングへ応用することである。さらにその実用化に向けて、硬X線スペクトロタイコグラフィの測定スループットの課題を解決するための方法論を提案し、実証する。本論文の要旨は次の通りである。

第1章では、硬X線スペクトロタイコグラフィの背景を述べた。具体的には、代表的な量子ビーム顕微法と比較しつつ、顕微分光分野における硬X線タイコグラフィの位置づけを示した。そして、硬X線スペクトロタイコグラフィの課題と意義を説明した後、本研究の目的について述べた。

第2章では、X線スペクトロタイコグラフィの原理について詳述した。はじめにX線タイコグラフィで想定するX線と物質の相互作用を整理し、タイコグラフィ研究の歴史的背景を整理した後、代表的な反復的位相回復アルゴリズムを定式化した。またX線吸収分光法についても説明した。最後に軟X線領域において先行したスペクトロタイコグラフィの研究例を紹介した。

第3章では、硬X線スペクトロタイコグラフィの開発についてまとめた。はじめに第三世代放射光施設Spring-8における測定環境と測定性能を示した。次に硬X線スペクトロタイコグラフィの測定性能を向上するために考案した、Kramers-Kronig Relation (KKR) を拘束条件として利用する位相回復アルゴリズムについて述べた。計算機実験において本解析法の優位性を確認した後、放射光X線を用いた原理実証実験を行った。放射光実験ではMn酸化物試料を測定し、KKR拘束つき位相回復法を駆使することでナノスケールX線吸収スペクトルを取得することに成功した。この結果、従来のレンズ型X線顕微分光法よりも高い空間分解能において、化学状態分析と結合長解析が可能であることを示した。

第4章では、硬X線スペクトロタイコグラフィを自動車排ガス浄化触媒材料の化学状態ナノイメージングに応用した結果についてまとめた。具体的には、酸化中途状態に制御された自動車触媒粒子を測定し、粒子表面から酸化反応が進行する様子を高い空間分解能で二次元的に描出することに成功した。さらに硬X線スペクトロタイコグラフィ法にコンピュータ断層撮影 (Computed Tomography, CT) 法を取り入れた硬X線スペクトロタイコグラフィ-CT測定系を構築し、粒子内部における化学状態分布を三次元観察することにも成功した。三次元化学状態像の解釈には混合ガウスモデルを想定したデータマイニング解析を導入し、粒子内部での反応過程を四種類に分類した。この結果、各反応過程の粒子内分布を三次元的に高分解能観察した。

第5章では、硬X線スペクトロタイコグラフィの測定時間を短縮するため、マルチビームX線タイコグラフィと多重デフォーカスCXDI (Multiple Defocused Coherent X-ray Diffractive Imaging, MDCXDI) を考案ならびに実証した。マルチビームX線タイコグラフィでは多重スリットを用いて入射X線をマルチビーム化し、少ない走査点数で広い視野を得ることが可能になった。一方、MDCXDIではデフォーカス照明を用いて、集光径より大きな孤立物体を非走査観察することが可能になった。

第6章では、本研究を総括し、本研究の将来展望を述べた。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (広 瀬 真)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	遠藤 勝義
	副 査	教授	山内 和人
	副 査	教授	桑原 裕司
	副 査	教授	安武 潔
	副 査	教授	山村 和也
	副 査	教授	荻 博次
	副 査	教授	森川 良忠
	副 査	教授	高橋 幸生 (東北大学)

論文審査の結果の要旨

バルク機能性材料の微細構造と化学状態をナノスケールで非破壊観察できる顕微分光法が希求されている。硬 X 線スペクトロタイコグラフィは、それを可能にする有望な方法であるが、技術的な課題があり確立されていなかった。本論文では、硬 X 線スペクトロタイコグラフィを確立し、固体触媒材料の化学状態イメージングに応用することを目的としている。主な成果を要約すると以下のようになる。

- 硬 X 線スペクトロタイコグラフィの技術的な課題は、信号強度の微弱な X 線吸収微細構造 (XAFS) をナノスケールで再構成することである。この課題解決のために Kramers-Kronig の関係式を用いる高精度像再生アルゴリズムを考案している。計算機実験によりアルゴリズムの性能評価を行い、従来法に比べて再構成誤差を約 1 桁低減できることを明らかにし、XAFS 再構成が実現可能であることを示している。また、第三世代放射光施設 SPring-8 で行った実証実験の結果、 Mn_2O_3 薄膜の Mn K 吸収端における X 線吸収端近傍構造 (XANES) を 40 nm 分解能で再構成し、Mn 元素の価数識別に成功している。さらに、広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) にエネルギー範囲を拡大することで、48 nm 分解能で MnO 粒子の EXAFS を取得し、MnO の第一配位圏および第二配位圏の結合長の導出に成功している。
- 硬 X 線スペクトロタイコグラフィを自動車排ガス浄化触媒である Pt 担持 $Ce_2Zr_2O_x$ (Pt/CZ-x) 粒子の酸化状態観察に適用している。13 nm 領域の Ce L_3 吸収端 XANES を再構成することに成功し、酸化状態、還元状態、および酸化中途状態における 3 種類の Pt/CZ-x 試料の Ce 価数の二次元分布を導出している。さらに硬 X 線スペクトロタイコグラフィとコンピュータ断層撮影を組み合わせられる測定系を構築し、酸化中途状態に制御された Pt/CZ-x 粒子の Ce 価数の三次元分布を可視化することにも成功している。三次元 Ce 価数像に対して価数ヒストグラム解析を行い、粒子内部で準安定相が形成されていることを示している。さらに教師なし学習に基づいたデータマイニングを実行することで、酸素吸蔵状態を 4 種類に分類し、粒子表面と粒子内部では酸化反応様式が異なることを明らかにしている。
- 硬 X 線スペクトロタイコグラフィを実用化するためには、測定時間を短縮することが課題である。この課題解決のために、マルチビーム X 線タイコグラフィと多重デフォーカスコヒーレント X 線回折イメージングを提案している。マルチビーム X 線タイコグラフィでは、多重スリットを試料上流に配置することで入射 X 線を 3 つに多重化し、入射強度を約 3 倍に高めるとともに再構成視野を約 2 倍に拡大している。また、多重デフォーカスコヒーレント X 線回折イメージングでは、回折限界集光径よりも約 4 倍大きな試料を非走査観察している。これらの方法により、従来のタイコグラフィ測定と比較して測定時間を 2 倍以上短縮することが可能になっている。

以上のように本研究では、硬 X 線スペクトロタイコグラフィの技術的な課題を解決し、固体触媒材料内部の酸化状態分布を三次元可視化することに成功している。そして、実用化に向けて測定時間を短縮する測定法を提案している。今後、硬 X 線スペクトロタイコグラフィは様々な機能性材料へ適用され、物質科学の発展に大きく貢献することが期待される。よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。