

酸化物反応の時間・空間分解計測

—Photon Factory での研究例—

Temporal and Spatial Observation of Oxide Reactions
Key-words : Synchrotron radiation, *In situ*, XAFS, XRD, X-ray microscopy, Persistent homology

木村 正雄

Masao KIMURA
 (High Energy Accelerator Research Organization (KEK))

1. はじめに

Photon Factory (PF) は、茨城県・つくば市にある高エネルギー加速器研究機構 (KEK) が運営する放射光施設である。PF リング (2.5 GeV) とアドバンスリング: PF-AR (6.5 GeV) の特徴ある2つの放射光蓄積リングがあり、物質・生命の構造から機能発現のしくみを明らかにする幅広い研究を推進している。

PF は大学共同利用機関の施設として国内外の広い分野の研究者に共同利用の場を提供しており、毎年約800件の実験課題が実施され、約3000人(実数)の研究者が利用研究を行っている。また産業界のニーズに合った形で放射光が利用できるようにさまざまな形態での利用が可能である。

放射光施設の各ビームラインや利用方法の詳細については、ホームページ¹⁾を参照いただくとして、本稿ではPFで進めている酸化物反応の時間・空間分解能測定について紹介する。

酸化物材料の反応を時間・空間分解能測定するには、目的とするスケールや時間に応じてさまざまな手法を使う必要がある(図1)。その中で放射光(X線)を

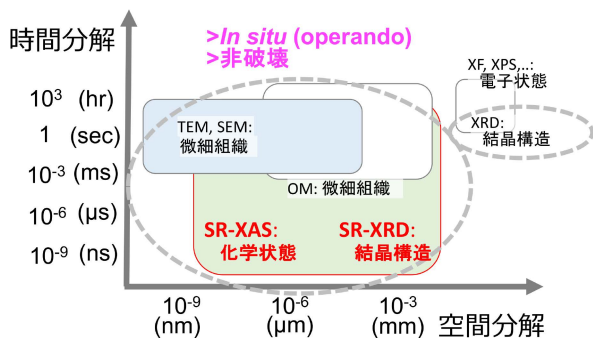


図1 時間・空間分解能測定のためのさまざまな計測法

用いる最大の理由は、さまざまな反応環境で非破壊で試料内部の *in situ* 観察が可能である点であろう。言うまでも無く、酸化物関連の反応の多くは、高温・ガス雰囲気・湿潤・応力下等のさまざまな環境で進行する。その *in situ* 観察には、入射ビームと検出ビームの両方を硬 X 線で行う計測法 (photon-in & photo-out) が威力を発揮する。それを代表的な研究例で紹介する。

2. DXAFS によるペロブスカイト構造の変化の *in situ* & 動的観察

放射光は、電子バンチ (固まり) が電場によって曲げられた際に発生するパルス光である。そのパルス X 線に同期してレーザー光を試料に照射することで、そのレーザー光がトリガーとなって生じる反応を極短時間分解能で観察することができる。例えば、金属のレーザー衝撃破壊に伴う原子配列の変化を DXAFS^{*1,2)} と XRD の両手法を用いて、ns (10^{-9} s) オーダーで時分割計測可能である (図2)³⁾。本節では、ペロブスカイト構造の酸素の出入りを ms (10^{-3} s) オーダーの時間分解能で *in situ* 観察した例⁴⁾を紹介する。

Sr-Fe-O 系の複合酸化物を担体としてその表面に Pd ナノ粒子を分散させたペロブスカイト型触媒: Pd/Sr-Fe-O は、高い排ガス浄化機能を有する。これは、触媒の周りのガス雰囲気が酸化⇔還元と変わる環境で、担体を構成する Sr-Fe-O 系ペロブスカイト酸化物が酸素を吸蔵・放出することで Pd ナノ粒子が酸化や粗大化することなく触媒機能を発現するからと考えられている。そこで、触媒周りの雰囲気を酸素および水素雰囲気に交互に変えて、その構造変化を DXAFS 法で観察した⁴⁾。触媒を還元雰囲気に保持した後、一旦真空にして酸素を導入した際の観察結果を図3に示す。

得られた XAFS スペクトルの解析から、触媒中の酸化状態の Pd^{II} の割合 (左軸)、ペロブスカイト相の密度 (右軸) の変化を ms の時間分解能で観察するこ

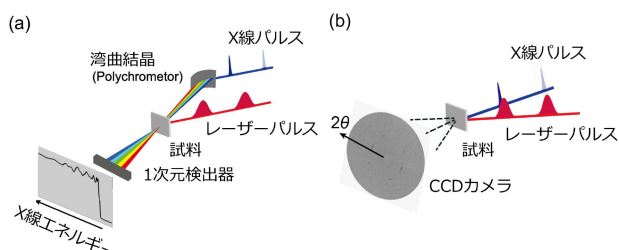


図2 放射光パルスとレーザーパルスを組み合わせた時分割計測の模式図。(a)DXAFS, (b)XRD法を用いた構造解析の例。

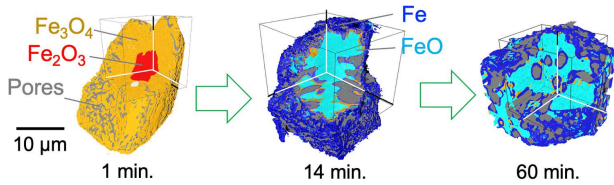


図5 Fe_2O_3 粒子の還元反応に伴う Fe の化学状態 (価数) および空隙の 3 次元可視化. 水素雰囲気 ($\text{H}_2/\text{N}_2=25/75$), 973 K での還元時間による微細構造の違いが明瞭に確認できる.

る. そのため, 粒子の還元反応を理解するためには, 3次元空間内で, 空隙やクラックがどのように発生し, Fe の化学状態が変化していくかを可視化する必要があり, 非破壊の X 線顕微鏡の出番である.

還元時間の異なる Fe_2O_3 粒子について, X 線顕微分光により「空間+化学状態」の 4次元データを計測し, 各 voxel に格納された XAFS スペクトルの解析により Fe の化学状態を決定して, その 3次元可視化を実現した. 但しこの精密測定ではエネルギーを変えて X-CT 観察を行うため測定に 8.5 時間を要する. そこで, 特定の X 線エネルギー (7018.15 eV) での X 線吸収率が Fe の化学状態 (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Fe) で大きく異なることを利用して, このエネルギー単一の X-CT 測定をセグメンテーションする短時間測定 (20 分) を併用した. 973 K での観察結果を図 5 に示す⁸⁾.

還元初期 (1 min.) では, Fe_2O_3 粒子表面から還元が進み (topochemical 反応), それに対応して微細な空隙が発生する. 還元中期 (14 min.) では, 還元の進む粒子表層付近に金属 Fe が層状に形成する. そのため水素の粒子内部への拡散が阻害され, 還元末期 (60 min.) でも内部に FeO 相が残存していることが明瞭に観察された. 一方 1173 K では, 還元初期 (1 min.) での反応が大きく異なることが確認された. 還元で生成した Fe_3O_4 が, マトリックスの Fe_2O_3 と結晶整合性を保つ形で還元が進み (topotaxial 反応), 空隙が $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{Fe}_2\text{O}_3$ に沿って生成した. そのためこの空隙に沿って水素が粒子内部にまで拡散し, 粒子全体が Fe に還元されるという大きな違いが確認できた.

このように, X 線顕微分光を用いることで, 酸化物粒子内の微細構造だけでなく, 構成元素の化学状態を非破壊で 3次元可視化できる. そして酸化物を微細に粉碎した試料で計測するだけでは分からない, 大きさのあるバルク材料としての反応に関して情報を得ることができる. そのため電池の電極材料のように, さまざまな構成相で階層構造を形成して機能発現する材料において, 化学種の拡散反応を理解するために X 線顕微分光の利用が広がっている.

4. 多次元データからの情報抽出

2 節で時分割, 3 節で空間分解の顕微鏡観察の例を紹介した. このように時間・空間分解の計測を行うと測定データが大容量化し時には数 10 テラバイト以上になることも珍しくない. そうなると, データの解析はもちろん, 単に人間が目視で確認することさえ至難の業になる. そのため, 得られた多次元データから情報を抽出し, 特定の反応の起点 (=trigger sites) を特定するためには, 新たなアプローチが必要になる. 本節では X 線顕微鏡で得られた画像から, き裂発生の trigger sites を数理 (幾何学) と情報科学を用いて特定する新たなアプローチについて紹介する.

焼結鈷は Fe_2O_3 粒子が融着層 (Fe_2O_3 相+カルシウムフェライト (Ca-Fe-O) 相) により固着した複合酸化物であり, 融着層には複雑な気孔網が存在して還元ガスの流路となって反応を加速する. 焼結鈷の還元では酸化物の還元に伴う体積変化により, き裂が発生する. この挙動は焼結鈷の還元粉化特性に直結するため, どのような微細組織がき裂の発生起点 (trigger sites) になっているかを特定することは工学的にもプロセス最適化のためにもとても重要である.

焼結鈷の融着層の領域を X 線顕微分光で計測し, そのデータの解析により得られた Fe の化学状態 (価数) マッピングの例を図 6(a) に示す⁹⁾. 還元反応は不均一に進行し 3 つの化学状態 (Fe^{III} (赤), $\text{Fe}^{\text{II}}+\text{Fe}^{\text{III}}$ (白), Fe^{II} (青)) の領域が複雑に不均一に混じり合いながら, 還元反応が進行していることが明瞭に確認できる.

通常の画像解析では, 3 つの化学状態の比率や (形を円として仮定した場合の) サイズ分布の評価にとどまる. 知りたいのは, 還元に伴い 3 つの状態の形や分布が互いにどのように変化していくか (不均一の 'かたち') である. そこでパーシステントホモロジーによる位相的データ解析 (Topological data analysis: TDA)^{10,11)} を用いた解析を行った. この手法の特徴は, 画像データの特徴を (生成時間, 消滅時間) という 2 つのパラメータで記述して, その点 (=生成消滅対) の分布として表現することができる (この図をパーシステンス図と呼ぶ) 点である¹²⁾. 解析の詳細は割愛するが, 図 6(a) のそれぞれの化学状態の領域の 'かたち' の特徴—サイズ, 形, 隣の領域との距離などが, TDA を用いることでパーシステンス図での生成消滅対の分布として記述できる (図 6(b)). 還元前では, 試料のすべての領域が Fe^{III} (赤) であり, かつ領域の形も単純であるため, 生成消滅対の数は少ない (図 6(b) 左). それに対して, 還元途中では, 3 つの状態 (Fe^{III}

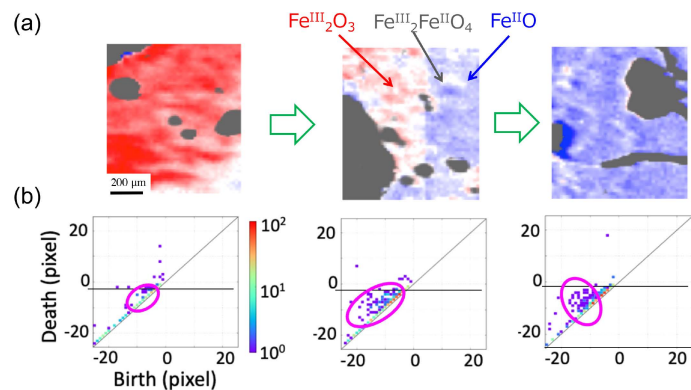


図6 (a)焼結鉍の融着層 (Fe_2O_3 , Ca-Fe-Oの複合酸化物)のCO還元反応に伴うFeの化学状態(価数)の2次元可視化。(b)それぞれの画像データのTDAから得られたパーシステンス図。

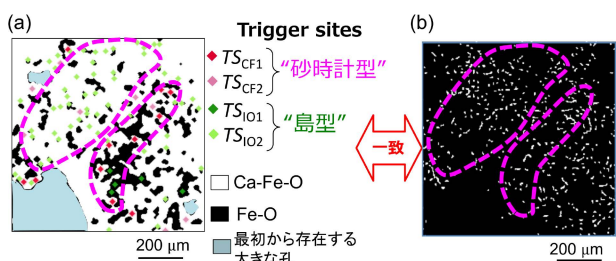


図7 (a)パーシステントホモロジーによるTDAにより予測されたき裂発生の起点(=trigger sites)。(b)X-CTで観測された実際に発生したき裂。

(赤), $\text{Fe}^{\text{II}}+\text{Fe}^{\text{III}}$ (白), Fe^{II} (青))が混在しているので, TDAで記述された生成消滅対の数が多く, 広い領域に分散している(図6(b)中)。

このように, X線顕微鏡により得られた画像データの特徴を, 生成消滅対の分布というベクトルデータ(デジタルデータ)として抽出できれば, さまざまな情報科学の手法を使って, マクロ特性との相関をとることができる。実際に, 還元反応の進行程度が異なる試料について化学状態の顕微測定を行い, その画像データのTDA解析の結果とマクロ特性(実際に発生したき裂の量)との相関を主成分解析(Principal component analysis)してみた。その結果, き裂発生に最も相関の高い4種の‘かたち’を特定することができた(図7(a))¹²⁾。予測されたき裂の発生起点(trigger sites)は, 80%以上の確率で実際にき裂が発生していることがX-CTで確認された(図7(b))。このように顕微法により得られた多次元ビッグデータについて, TDAと情報科学の手法を組み合わせることで, 反応の特徴量を抽出するだけでなく, 反応の起点(trigger sites)を人間の判断なしに予測することも可能なのである。

5. おわりに

材料や反応の観察手法は毎年どんどん高度化する一方で, かつて高度な観察法と言われていた手法が自動化・商用化されて汎用化(場合によっては一般化・陳腐化)が進んでいる。そのため本稿で紹介した例をはじめとして, 読者の皆さんがさまざまな時間・空間分解測定を利用する機会はこれからどんどん増えてくると思う。

ただ, ハイスループットや自動化測定を活用して, こうした時間・空間分解測定を進めると, 時には膨大なデータを持て余す(有り難い?)状況になることすらある。今後は, 計測技術のハード面の高度化だけでなく, 得られたデータから目的とする情報を抽出するソフト面の高度化がますます重要になると考える。4節ではその一例を紹介したが, 急速な発達が進む情報科学やAI技術を活用して, 先端計測で得られた多次元のビッグデータから情報を引き出すための新たなアプローチが求められる時代に突入したのである。

謝辞 本研究を進めるにあたってお世話になった方々, 特にKEK物質構造科学研究所および日本製鉄(株)の関係者の皆様に深く感謝いたします。

研究を進めるにあたり, 以下の研究支援をいただきました。
 ・JSPS学術変革領域研究(A)22H05109, 科研費JP19H00834
 ・未来社会創造事業JPMJMI22C1
 ・JST 戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「革新的構造材料」

日本製鉄(株)との共同研究は研究推進の大きな励みとなりました。またPFでの放射光実験は, PF-PAC課題2016S2-001, 2019S2-002, 2022S2-001, 2025S2-001で行いました。

注

*1 X線吸収分光: XAFS (X-ray Absorption Fine Structures)は注目元素の吸収端近傍のエネルギーで吸収率を測定して得られたスペクトルから, その元素周りの局所構造を調べる手法である。通常はエネルギーを掃引して測定するが,

短時間の時分割測定のために白色光を用いてすべてのエネルギー域の吸収率を同時に測定するのがDXAFS (Dispersive XAFS) と呼ばれる手法である²⁾.

文 献

- 1) <https://www2.kek.jp/imss/pf/index.html>.
- 2) Y. Inada, A. Suzuki, Y. Niwa and M. Nomura, *AIP Conf. Proc.*, **879**, 1230 (2007).
- 3) Y. Niwa, K. Takahashi, K. Ichiyangi and M. Kimura, *Mater. Trans.*, **62**, 155 (2021).
- 4) M. Kimura, Y. Niwa, K. Uemura, T. Nagai, Y. Inada and M. Nomura, *Mater. Trans.*, **54**, 246 (2013).
- 5) M. Kimura, Y. Takeichi, T. Watanabe, Y. Niwa and K. Kimijima, *Chem. Rec.*, **19**, 1462 (2019).
- 6) Y. Niwa, Y. Takeichi, T. Watanabe and M. Kimura, *AIP Conf. Proc.*, **2054**, 050003 (2019).
- 7) H. Igarashi, D. Kido, Y. Ishii, Y. Niwa, A. Okamoto and M. Kimura, *J. Synchrotron Radiat.*, **32**, 162 (2025).
- 8) T. Takayama, T. Harano, S. Ushio, K. Fujino, Y. Niwa, Y. Takeichi, D. Kido, R. Murao, T. Iijima and M. Kimura, *Acta Materialia*, **301**, 121470 (2025).
- 9) M. Kimura, Y. Takeichi, R. Murao, I. Obayashi, Y. Hiraoka and Y. Liu, *J. Phys. Conf. Ser.*, **849**, 012015 (2017).
- 10) I. Obayashi, Y. Hiraoka and M. Kimura, *J. Appl. Comput. Topology*, **1**, 421 (2018).
- 11) 木村正雄, 大林一平, 材料科学のための位相的データ解析とパーシステントホモロジー, 森北出版, (2026, 刊行予定).
- 12) M. Kimura, I. Obayashi, Y. Takeichi, R. Murao and Y. Hiraoka, *Sci. Rep.*, **8**, 3553 (2018).

筆者紹介



木村 正雄 (きむら まさお)

1993.3 京都大学・博士 (工学). 1987.4 新日本製鐵(株)(1993-1995 Northwestern Univ.), 2013.10より現職. 材料科学 (特に, 金属, 触媒, 電池), 放射光科学 (特に XAFS, XRD, X線顕微分光, 反応の *in situ* 観察), 位相的データ解析 (主にパーシステントホモロジー).

[連絡先] 〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1 高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 物質構造科学研究所

E-mail : masao.kimura@kek.jp