

高速蛍光 X 線イメージング法による
ZnGa₂O₄ コンビナトリアル試料の迅速評価

江場宏美，桜井健次

Efficient Characterization of Combinatorial ZnGa₂O₄ Using
Quick X-Ray Fluorescence Imaging

Hiromi EBA and Kenji SAKURAI

X線分析の進歩 第38集(2007) 抜刷

Copyright ©
The Discussion Group of X-Ray Analysis,
The Japan Society for Analytical Chemistry

高速蛍光 X 線イメージング法による ZnGa₂O₄ コンビナトリアル試料の迅速評価

江場宏美, 桜井健次

Efficient Characterization of Combinatorial ZnGa₂O₄ Using Quick X-Ray Fluorescence Imaging

Hiromi EBA and Kenji SAKURAI

National Institute for Materials Science
1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305-0047, Japan

(Received 20 November 2006, Accepted 12 January 2007)

Projection-type X-ray imaging method, which does not need any scans of the sample or an X-ray beam and therefore dramatically reduces the amount of time required, can be employed to evaluate materials on a combinatorial substrate efficiently. A combinatorial substrate containing nine samples of photocatalyst ZnGa₂O₄ was prepared from a mixture of zinc nitrate and gallium nitrate. Each of the nine samples was heated at different temperature between 110 and 350 °C. 2-D XRF (X-ray fluorescence) images of the substrate were obtained at BL-16A1 of Photon Factory, KEK. XRF signals from all samples could be observed at once in a short space of time. In order to characterize the chemical state for each of the nine samples arranged on the substrate, fluorescent XAFS (X-ray absorption fine structure) was measured by repeating the imaging during the monochromator scans across Zn K absorption edge. The spectrum of each sample could be drawn by plotting the XRF intensity against energy around the Zn K edge. Multi spectra could be provided simultaneously by only a single energy scan. Hence, a drastic shortening of measuring time for multi samples was realized, using the X-ray imaging system. The spectral change was observed with increasing temperature, and the formation of ZnGa₂O₄ by the decomposition of salts at around 230 °C was confirmed.

[Key words] X-ray fluorescence, X-ray imaging, XAFS, Combinatorial material synthesis, Zinc gallate, Photocatalyst

投影型X線イメージング法は、従来の走査型手法と比べて格段に短時間でX線イメージを得ることができる技術である。これをコンビナトリアル基板の観察に利用すると、基板上の複数の試料を同時に分析・評価することができる。硝酸亜鉛と硝酸ガリウムを混合して110～350の間の異なる温度で加熱することで、9種類の試料が基板上に配列した光触媒 ZnGa_2O_4 のコンビナトリアル試料を作製した。高エネルギー加速器研究機構の放射光科学研究施設、ビームラインBL-16A1の単色X線を利用して、この基板試料の蛍光X線2次元イメージを撮像した。亜鉛のK吸収端近傍でモノクロメータをスキャンしながら撮像を繰り返し、各々の画像から9試料それぞれについて蛍光X線強度を求めてエネルギーに対しプロットすることで、X線吸収微細構造(XAFS)スペクトルを得た。短時間で複数のスペクトルが同時に得られたので、迅速な多試料同時評価が実現したことになる。試料間のスペクトルの比較から、加熱温度上昇とともにスペクトル形状の変化が認められ、230 付近から硝酸塩の熱分解による ZnGa_2O_4 の形成が起こることが確認された。

[キーワード] 蛍光X線, X線イメージング, X線吸収微細構造, コンビナトリアル材料合成, 亜鉛ガリウム酸化物, 光触媒

1. はじめに

新しい無機材料を探索し開発するための効率的な手法として、近年コンビナトリアル材料開発法¹⁾が利用されるようになった。小さい基板上に、化学組成や加熱温度などの条件を変えて複数の試料を平行に合成することで、従来と比べてはるかに短い時間で多種類の生成物を得られる利点がある。ただ、この方法を用いると合成は確かに効率的になるが、生成物の評価となると必ずしも楽ではないという問題がある。既存の評価手段の多くは一つ一つの試料を個別に分析するものであるため複数試料を同時に扱うことはできず、試料数が多いときにはそれだけ長い時間を解析に要することになる。蛍光X線法やX線回折法などのX線分析法は物質・材料における組成や結晶構造、また状態に関する重要な情報を与え、コンビナトリアル基板のスクリーニングにも威力を発揮するが、ここにも同様の問題がある。従来、これらのX線分析法は均一な組成の均質な試料に対して利用されるものであり、試料内に分布が存在する場合には平均情報になってしまうので、分布を調べたいときにはX線や電子線の微小ビームを用いて試料上をスキャンさせながら、一点一点分析して調べるマッピング法が用いられてきた。したがってコンビナトリアル基板の分析においても、放射光を集光したX線マイクロビームを用いたり²⁾、X線管にポリキャピラリ光学系を組み合わせたりすることで³⁾、一点一点スキャンしながら蛍光X線分析を行う試みがなされて

いる。確かにこれらの方法によってコンビナトリアル材料の評価はできるが、決して効率的とはいいがたく、特に放射光を利用する場合には限られたビームタイムを考えると扱えるコンビナトリアル基板の数は限定され、汎用の材料開発手段になるとは考えにくい。このような背景のもと本研究では、スキャンを行わない投影型のX線イメージング法^{4,5)}を用いて、コンビナトリアル基板の迅速評価を行った。このイメージング法は、基板上の元素の種類や濃度の空間的な分布の画像を、0.1～数秒という従来と比べて格段に短い時間で得ることができる新しい技術であり、コンビナトリアル試料の観察に利用すると複数試料の同時分析が可能となる^{6,7)}。本研究では、スピネル型酸化物 ZnGa_2O_4 のコンビナトリアル試料を作製した。 ZnGa_2O_4 は、紫外線照射により水を水素と酸素とに分解することのできる新しい光触媒の一種である⁸⁾。光触媒の性能向上のためには、酸化還元反応の行われる触媒表面の面積を大きくする意味から、微粒子を作ることが一つの有効な手段である。そこで微粒子の合成条件をコンビナトリアル法によって検討した。目的の生成物が得られているかを確認するため、蛍光XAFS(X線吸収微細構造)イメージング法⁹⁾を用いて各試料の化学状態の比較を行った。

2. 実験

ZnGa_2O_4 は低温での塩の熱分解により合成した。1M $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ と1M $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ の各水溶液を1:2の容積比で混合した原料溶液を、 $15 \times 15 \text{ mm}^2$ のアルミナ基板上に2 mLずつ $3 \times 3 = 9$ 点滴下し、それぞれを110～350℃の9通りの異なる温度で加熱しコンビナトリアル基板とした。具体的には、まず350℃に加熱したホットプレート上に基板を置いて1番目の液滴を滴下し、蒸発乾固させてから10分間加熱を継続した。続いて温度を320℃に下げて1番目の試料の隣に2番目の液滴を滴下し、加熱を行うという方法で9試料を作製した。

この基板についての投影型蛍光X線イメージング実験を高エネルギー加速器研究機構(KEK)放射光科学研究施設(PF)のビームラインBL-16A1において行った。マルチポールウィグラーからの高輝度放射光をミラーで平行化し、 $\text{Si}(111)$ 二結晶モノクロメータにより単色化してから、縦方向に若干集光して実験ハッチに導入した。これを0.6 mm(V)×20 mm(H)のスリットを通してから基板に微小角で入射して試料全体を照らした。発生した蛍光X線を、X線を入射するための隙間がわずかに残る程度に基板に近接させて配置したCCDカメラ(浜松ホトニクス製C4880-50, 1024×1024画素)によって観察することでイメージを得た。CCDカメラには、素子の手前にコリメータとして、チャンネル径6 $\mu\text{m}\phi$ 、開口率(チャンネル面積のプレート面積全体に占める

割合) 60%, 厚さ 1 mm の合成石英製マイクロチャンネルプレートを内蔵してある。X 線吸収微細構造 (XAFS) を調べるため, 入射 X 線のエネルギーを亜鉛およびガリウムの K 吸収端近傍で低エネルギー側から高エネルギー側の EXAFS (広域 X 線吸収微細構造) 領域までスキャンしながら, 各エネルギーにおける画像を撮像し, 複数枚の連続画像を得た。ここでは, 1 回の撮像は露光時間 2 秒で行い, 各エネルギーにおいて撮像を 3 回繰り返して画素値を足し合わせることで, 測定精度の向上を図った。これらの画像をデータ処理することで, 各試料について同時に蛍光 XAFS を得た。

コンビナトリアル - イメージング実験とは別に, 原料溶液をビーカーに入れ 350 °C で加熱し, 蒸発乾固・熱分解した試料と, 230 °C において同様に加熱した試料を作製した。回転対陰極からの $\text{Cu K}\alpha$ 線 (40 kV-300 mA) を用い, リガク RINT-2500 X 線回折装置によってスキャンスピード 5 °/min で粉末 X 線回折 (XRD) パターンを測定し, 生成物の同定を行った。

3. 結果

入射 X 線エネルギー 9.67 keV (亜鉛の K 吸収端直上) のときに撮像時間 5 秒で得られた 1024×1024 画素の画像が Fig.1 である。亜鉛の蛍光 X 線による像であり, 白い部分の X 線強度が最も強く, 黒い部分は強度が弱い。基板上的 9 試料の配置そのままに, 亜鉛の分布が観察されている (9 個の大きなスポット状)。試料ごとに液滴の広がり方

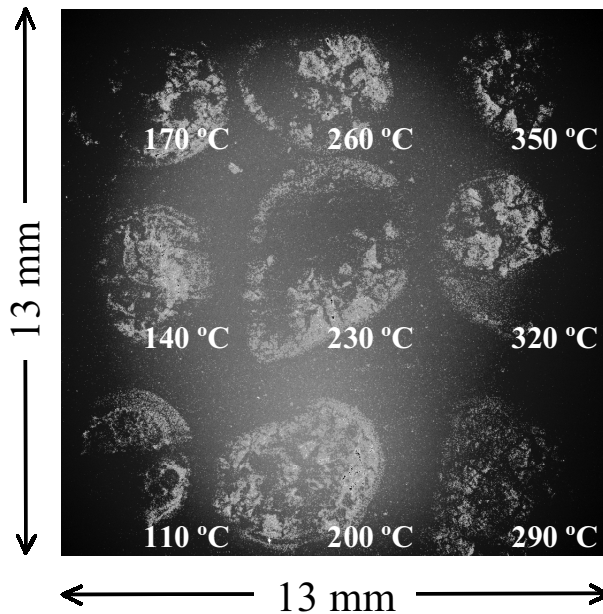


Fig.1 Zn K XRF image (1024×1024 pixels) of ZnGa_2O_4 combinatorial substrate by 5 sec exposure at the incident energy 9.67 keV. The nine samples treated at different temperatures are shown.

が変わってしまったので析出物の形状はまちまちで、また各試料内での析出物の厚さが不均一になっているため蛍光 X 線強度に濃淡が見られている。また、画像の中央付近がぼんやりと広く明るいのは、散乱 X 線の影響と思われる。X 線を平滑な基板に微小角で入射させるときとは違い、析出した試料によって表面に凹凸ができていたためにそこで X 線の散乱が強く起こり、外周部分よりも試料に囲まれた中心付近で散乱が繰り返され明るくなったのではないかと予想している。X 線エネルギーをガリウムの K 吸収端 (10.4 keV) よりも高くすると、亜鉛にガリウムの蛍光 X 線も重なり、全体としてより明るい像となった。原理的には、この像から亜鉛の蛍光 X 線の像 (Fig.1) を減算すればガリウムの蛍光 X 線像となり、亜鉛、ガリウムそれぞれの強度を求めて組成分析ができる(ただし、上述のとおり散乱 X 線も含まれているため、厳密にはそれらをバックグラウンドとして減算する必要がある)。ここでは組成は仕込み値の $\text{Zn} : \text{Ga} = 1 : 2$ であることが既にわかっているので、続いて状態分析を行った。亜鉛 K 吸収端前後の各々のエネルギーにおいて得られた画像について、9 個の各試料の蛍光 X 線強度を各試料スポットの像を構成する画素の画素値を積算することで求め、この強度をエネルギー軸に対してプロットすることで、各試料についての蛍光 XAFS が得られた。つまり各々の試料についてスポット内全体(部分的に生成物にばらつきがある可能性もある)の平均的スペクトルを求めたことになる。ガリウムの K 吸収端における XAFS も同様に測定された。しかし亜鉛、ガリウムいずれの場合も EXAFS 領域では明瞭な構造が見られなかったため、EXAFS 振動の抽出と解析は断念した。満足できる EXAFS 測定ができなかった原因としては、試料の厚さが蛍光 XAFS 用としてはかなり厚いため(滴下した原料溶液の濃度と容量から計算すると、基板全体に均一な厚みに固体が析出したと仮定しても ZnGa_2O_4 換算で厚さ $1.5 \mu\text{m}$ となる)、自己吸収によるスペクトルの歪みと振幅の減衰が大きくなってしまったということが考えられる。

一方、XANES (X 線吸収端近傍構造) における形状の差を議論することは可能である。Fig.2 に、亜鉛の XANES 領域のスペクトルを示した。これは 60 点のエネルギーステップより構成されており、 60×3 枚 = 180 枚の画像を処理して得られたものである。これら全画像の撮像には、モノクロメータの走査に要する時間も含めて、開始から終了まで 10 分少々しか掛からなかった。Fig.2 は、吸収端前の信号強度をバックグラウンド(散乱 X 線や CCD の暗電流)として減算し、吸収端前後でのジャンプが 1 となるように規格化して描いている。また Fig.2 中には、参照試料として 1100 °C での高温固相反応によって得られた ZnGa_2O_4 と、 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液を室温で乾燥させた試料、および ZnO の XAFS も示してある。これらの XAFS は、コンビナトリアル試料をまねて参

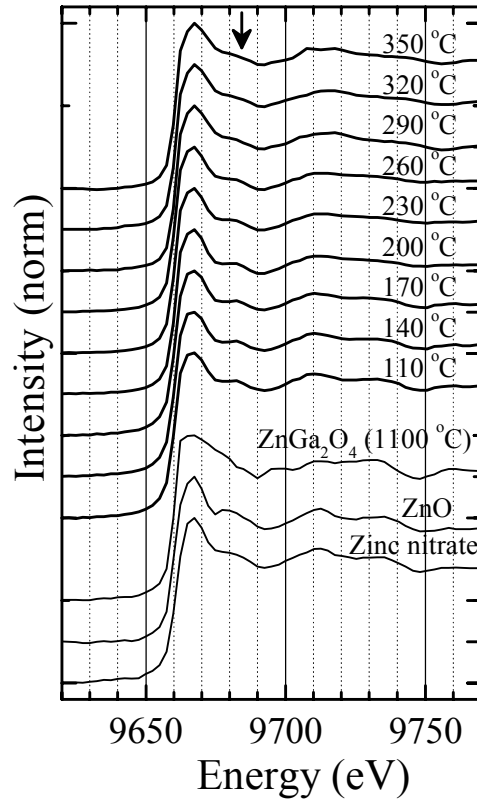


Fig.2
Fluorescence XAFS of the samples on the combinatorial substrate, which obtained from the sequential images around Zn K edge. The spectra were normalized in order that the peak tops equal 1. The arrow indicates the peak observed in nitrate, the intensity of which is gradually decreased with increased temperature.

照試料を基板に順に並べたものを作り，コンビナトリアル試料と同様に蛍光X線イメージングによって測定したものである。 $ZnGa_2O_4$ では，Znはスピネル型構造のAサイト，四面体型4配位位置にある。 ZnO は $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ を300 程度まで加熱したときに，結晶水と NO_x の脱離によって生成するもので，ウルツ鉱型構造であるので，これもZnはOによって四面体型4配位されている。 $Zn(NO_3)_2$ 水溶液の乾燥試料は，粉末X線回折によって確かめたところ主に $Zn(NO_3)(OH) \cdot H_2O$ が析出しており， $Zn(NO_3)_2$ の水和物（二，四，六水和物が知られている）も混ざっていると思われるが，いずれにしるZn周りはOの八面体型6配位である（この参照試料をここでは硝酸亜鉛と呼ぶことにする）。亜鉛および他の多くの遷移金属において，第一近接の陰イオンが八面体型6配位をするときにK吸収端のホワイトライン（第1ピーク）が強くなり，四面体型4配位をするときには相対的に弱くなることが知られている¹⁰⁻¹²）。Fig.2からも，6配位の硝酸亜鉛のホワイトライン（9665 eV付近）が，4配位の $ZnGa_2O_4$ より切り立っているように見える。しかしながら，同じく4配位の ZnO のホワイトラインと比較すると両者の間にそれほど差は出ていない。これは基板上に作製した試料の厚さが理想よりも厚く，蛍光X線法であるためのX線の自己吸収による強度の歪みが存在し，

この影響が試料ごとに異なるためと考えられ、試料間でのライン(ピーク)強度を用いた配位数の議論・比較は困難と思われた。一方で、ホワイトラインのすぐ高エネルギー側にある第2ピークにも構造的情報が含まれている。これは多重散乱によるものであり、中心のZnから見てより遠くの構造を反映し、第2近接の金属イオンの数が多いほど強くなり、またZnからの距離が遠くなるほどエネルギーがホワイトラインに接近すると報告されている^{12,13)}。Fig.2ではこれは9680 eV付近に、硝酸亜鉛では肩のように、ZnOではピーク状に観察されている。一方、ZnGa₂O₄ではこのような形状は見られない。ZnOとZnGa₂O₄の第2近接はいずれも金属イオンの12配位であるが、後者(Gaによる対称的12配位)のほうが前者(Znによる歪んだ12配位)よりも距離が遠いため、ホワイトラインと重なって、ホワイトラインが高エネルギー側に緩やかな勾配で裾を引くように太く観測されていると予想される。

コンピナトリアル試料のXANESを参照試料のそれと比較すると、まず1100 eVの試料はスペクトル全体が硝酸亜鉛とよく似た形状をしており、ホワイトラインの高エネルギー側に肩も見られる。スペクトルの形状は、加熱温度上昇とともに徐々に変化していくが、特に2300 eV付近から温度とともに肩が次第に小さくなっていき、ホワイトラインの高エネルギー側から続く緩やかな勾配に変わる(Fig.2中の矢印)。3500 eVにおけるスペクトル形状を1100 eVで合成したZnGa₂O₄のものと比較しても全体的には一致はしていないので、ZnGa₂O₄が生成しているとは判断しづらいが、少なくとも加熱による何かしらの変化が起きていることはわかる。これは硝酸亜鉛の分解と考えられ、分解後に生成する酸化物としては、肩の消失からZnO(上述のとおり硝酸亜鉛が単独で熱分解されるとき生成物である)ではないことが明らかで、したがってガリウムが化合した酸化物になっていると予想できる。

以上の結果を踏まえて低温熱分解における生成物を同定するために、コンピナトリアル-イメージング実験とは別に、原料溶液を3500 eVで加熱した試料と、2300 eVにおいて加熱した試料についてXRDパターンを調べた結果をFig.3に示す。加熱時間を長くするとよりシャープな回折ラインとなり、Fig.3はそれぞれの温度において2時間加熱して得られた試料のXRDパターンである。いずれも結晶相はZnGa₂O₄のみであり、単相の酸化物が得られているように見える。またブロードな回折線からナノ粒子の生成が示唆される。したがって2300 eV~という低温度での硝酸塩の熱分解によってZnGa₂O₄の微粒子を合成できることが確認できた。

2300 eV以上でZnGa₂O₄は生成するものの、コンピナトリアル試料のXANESの形状が1100 eVの高温固相合成によるZnGa₂O₄のそれと一致しなかった理由としては、コンピナトリアル試料では加熱時間が10分と短かったために硝酸塩の未分解成分が共存

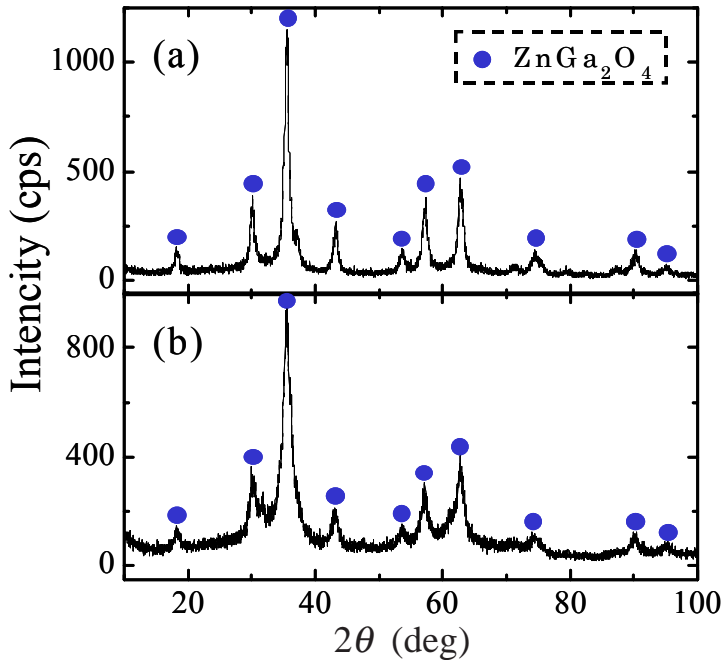


Fig.3 XRD patterns of ZnGa_2O_4 powder samples synthesized at 350 °C (a) and 230 °C (b), observed by Cu K α radiation.

しており、 ZnGa_2O_4 とそれらとの重ね合わせのスペクトルが得られたためと考えられる。またXRDパターン中においても、 ZnGa_2O_4 以外の結晶相は見られないもののアモルファス状の成分が重なっている可能性はある。したがって純粋な ZnGa_2O_4 を得るにはさらに工夫（硝酸塩の完全分解または、未分解成分の除去など）がいりそうだが、いずれにしろこれらの温度の加熱で ZnGa_2O_4 が生成することは確認できた。本実験によって合成された ZnGa_2O_4 微粒子には光触媒活性が確認された。350 °Cにおいて合成した試料を用い、 RuO_2 微粒子を担持して純水中に懸濁させ、Hg-Xeランプからの紫外光を照射することで触媒的水分解による水素生成が観測された。

なお、ガリウムのK吸収端XANESも亜鉛のXANESと同様の手順で得られたが、原料の硝酸ガリウムと ZnGa_2O_4 のスペクトルは類似しており、 ZnGa_2O_4 生成に伴う変化を確認することが難しかった。原料の硝酸ガリウムと ZnGa_2O_4 は両者ともに、ガリウムの最近接が酸素6配位であり、局所的に構造が類似しているためであろう。

4. まとめ

以上のとおり、高速な投影型の蛍光X線イメージング法を用いることで、コンピナトリアル基板上的複数試料の評価を短時間で同時に行うことができた。XANESスペ

クトルから、230 ~ という低温度での硝酸塩の熱分解が確認され、XRD により ZnGa₂O₄ 微粒子の生成が確かめられた。

今回のコンビナトリアルXAFSイメージング実験においてXANES領域のスペクトル測定(Fig.2)に要した時間は約10分である。この1回の測定時間だけをみると通常の蛍光XAFS法と変わらないが、1回の測定で同時に9試料のスペクトルが得られたので、測定スピードとしては一桁近く向上したことになる。一方、本実験のコンビナトリアル基板一枚あたりの試料数は9試料と、コンビナトリアル法と呼ぶにはかなり少ない。今回のコンビナトリアル試料では基板上に各試料液滴を手動で並べる方法をとったため、多数の試料を配列させることが困難であったということが一番大きな理由である。より試料数の多い基板や、基板全体において連続的にパラメータを変化させたものを仮に用意できれば、一度にもっと多くの試料の評価ができることになる。今回の測定では、例えば350 の試料については5万個弱の画素の強度を積算して蛍光X線強度を求め、XANESスペクトルを描いた。同じ測定条件で同等のスペクトルを得ようという場合、100万画素の画像システムに対しては5万画素サイズの試料を隙間なく配置すれば20個分並べることができるので、これだけの数の試料の同時分析も可能といえる。もっともっと試料数を増やすこともできるが、一つあたりの試料に対応する画素数が少なくなると、観測されるX線強度はこれに比例して弱くなるため、統計精度は悪くなる。これを補うためには測定時間を長くしたり、撮像を繰り返して積算したりする必要性が出てくる。結局は試料数と測定時間とのトレードオフになるので、測定系のさらなる改良(光源の高輝度化、イメージングシステムの高感度化)が必要になってくるかもしれないが、多試料同時分析の可能性を開いた本研究には意義があると考えている。

謝 辞

KEK 物質構造科学研究所の澤博教授、若林裕助助手、内田佳伯技師には、PF BL-16A1 における蛍光X線イメージング実験(課題番号:2005G535)においてお世話になりました。ここに感謝いたします。本研究は、(財)日産科学振興財団・第30回日産学術研究助成および、科学研究費補助金・若手研究B(課題番号:17750146)のもと遂行されました。

参考文献

- 1) X.-D.Xiang, X.Sun, G.Briceno, Y.Lou, K.-A.Wang, H.Chang, W.G.Wallace-Freeman, S.-W.Chen,

- P.G.Schultz: *Science*, **268**, 1738 (1995); G.Briceno, H.Chang, X.Sun, P.G.Schultz, X.-D.Xiang: *Science*, **270**, 273 (1996).
- 2) E.D.Isaacs, M.Marcus, G.Aeppli, X.-D.Xiang, X.-D.Sun, P.Schultz, H.-K.Kao, G.S.Cargill III, R. Haushalter: *Appl. Phys. Lett.*, **73**, 1820 (1998).
 - 3) T.C.Miller, G. Mann, G.J.Havrilla, C.A.Wells, B.P.Warner, T.Tom Baker: *J. Comb. Chem.*, **5**, 245 (2003).
 - 4) 桜井健次: X線分析の進歩, **33**, 245 (2002).
 - 5) K.Sakurai, H.Eba: *Anal. Chem.*, **75**, 355 (2003).
 - 6) H.Eba, K.Sakurai: *Chem. Lett.*, **34**, 872 (2005).
 - 7) H.Eba, K.Sakurai: *Appl. Surf. Sci.*, **252**, 2608 (2006).
 - 8) K.Ikarashi, J.Sato, H.Kobayashi, N.Saito, H.Nishiyama, Y.Inoue: *J. Phys. Chem. B*, **106**, 9048 (2002).
 - 9) K.Sakurai, M.Mizusawa: *Nanotechnology*, **15**, S428 (2004).
 - 10) J.Garcia, A.Bianconi, M.Benfatto, C.R.Natoli: *J. de Phys. Colloq. (Paris)*, **47**, C-8, P.1-49 (1986).
 - 11) J.Rose, I.Moulin, A.Masion, P.M.Bertsch, M.R.Wiesner, J.-Y.Bottero, F.Mosnier, C.Haehnel: *Langmuir*, **17**, 3658 (2001).
 - 12) G.A.Waychunas, C.C.Fuller, J.A.Davis, J.J.Rehr: *Cosmochim. Acta*, **67** (5), 1031 (2003).
 - 13) L.Galoisy, L.Cormier, G.Calas, V.Briois: *J. Non-Crystall. Solids*, **293-295**, 105 (2001).