

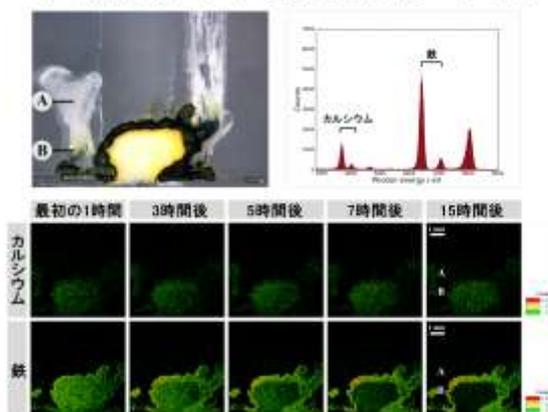
化学反応中の元素の時々刻々の動きを X 線の動画として取得する方法を確立

配布日時：平成 29 年 8 月 28 日 14 時
国立研究開発法人 物質・材料研究機構

概要

1. 国立研究開発法人物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点 桜井健次 首席研究員と趙文洋 NIMS ジュニア研究員は、化学反応中に時々刻々と変化する各元素の動きを、X 線の動画として連続取得することに成功しました。今回開発した蛍光 X 線動画イメージング法は、さまざまな化学反応系に柔軟に適用できるため、今後、化学反応における元素の役割をこれまでよりも詳細に理解できるようになると期待されます。
2. 多くの化学反応では、構成元素の拡散や移動が起こります。反応中に、それぞれの元素の量・濃度がどの位置でどのように変化してゆくのかを正確に理解することは、再現性の高い合成法を確立し、さらに優れた合成の方法を見出してゆく上で非常に重要です。例えば、ケミカルガーデンと呼ばれる化学反応では、塩化カルシウムと硫酸鉄の混合粉末から、時々刻々に、ちょうど樹木が成長するように反応が進み、色や形が複雑に分布する物質が得られます（図左上）。これまでは、こうした色や形状の変化を光学顕微鏡等によって観察し、元素の量や濃度の変化を間接的に解釈していたに過ぎず、直接元素をとらえる方法が模索されていました。
3. 物質に X 線を照射した際に出てくる蛍光 X 線のエネルギーから元素の種類が、その強度から量がわかることが知られています。この蛍光 X 線分析の技術を大幅に革新させ、イメージング、それも時々刻々の変化を記録する動画のイメージングの技術として発展させることができれば、化学反応の過程を追跡できるようになります。
4. 研究チームは、可視光用途に提供されている冷却 CCD カメラや CMOS カメラを用いて、投影法による蛍光 X 線イメージングの動画撮影に成功しました。実際、ケミカルガーデンの反応過程を撮影したところ、図の下部に示すように、鉄とカルシウムのそれぞれが異なる拡散速度で移動しており、ケミカルガーデンの色や形状の違いが鉄とカルシウムの濃度の差異によって生まれていることを明らかにしました。

ケミカルガーデンの蛍光 X 線イメージング



左上 ケミカルガーデンの光学顕微鏡観察（化学反応終了後）

右上 ケミカルガーデン全体の蛍光 X 線スペクトル（化学反応終了後）

下 ケミカルガーデンのカルシウムと鉄の蛍光 X 線動画イメージング

5. 今後は、さらに多くの化学反応系に応用し、そのメカニズムを元素の観点で解明し、材料開発に貢献したいと考えています。
6. 本研究成果は、ACS Omega（アメリカ化学会のオンライン論文誌、DOI: 10.1021/acsomega.7b00930）に掲載されました（オンライン公開：現地時間 2017 年 8 月 8 日）。

研究の背景

物質・材料の研究では、優れた機能を持つ新しい化学物質を発見するとともに、誰がやっても同じものが得られるような再現性の高い合成法を確立することが求められています。その物質の化学組成（元素の種類とそれぞれの量的な比率）と原子レベルの構造を解明し、科学的な知識を取得することは、必須であり、現在知られているほとんどの物質・材料について、そのような解析が行われています。それに加え、技術的な困難度が高いものの、得られた物質についてだけではなく、化学反応を詳細に理解することも、さらに優れた合成の方法を見出していく上で重要です。化学反応によっては、場所的に均一ではないことが多く、その部位のそれぞれで色や形状が異なり、しかも反応の進行とともに、それらが時々刻々変化することが知られています。その変化の要因としては、構成元素の拡散、移動が関わることが多くあります。従って、それぞれの元素の量・濃度がどの位置でどのように変化してゆくのかを正確に理解することは非常に重要です。

物質・材料研究機構の桜井健次上席研究員を中心とする研究チームでは、蛍光 X 線分析法と呼ばれる元素の識別ができる分析技術を大幅に高度化し、元素の動画イメージングのツールとして材料研究に活用するための研究を行ってきました。

研究内容と成果

物質に X 線を照射した際に出てくる蛍光 X 線のエネルギーから元素の種類が、その強度から量がわかることが知られています。通常の蛍光 X 線分析法は、均一な試料を対象とし、広い面積にわたっての平均的な化学組成を求める方法として広範な産業分野で用いられています。小さなビームを作り、限られた面積だけの分析ができるようにしたうえで、試料を XY 走査すると元素の画像を得ることができますが、その測定時間は相当に長いものになり、一枚の画像を得るだけでも、半日～一日かかるような測定になってしまいます。研究チームでは、蛍光 X 線のイメージングの方法として、これまで主流を占めていた走査法（小さなビームを試料にあてて XY 走査することで画像を得る）に対し、投影法（大きなビームを試料の観察視野に照射してカメラのような二次元検出器で画像を得る）を採用して技術開発を行ってきました。2003 年頃には、シンクロトロン放射光と呼ばれる加速器からの非常に強力な X 線を用いて、成長する結晶からの初めての蛍光 X 線動画の取得にも成功しました。他方、実際の多種多様な化学反応を研究するためには、通常の実験室でも利用できる小型・軽量・低消費電力の機器を用いて同等以上の水準の X 線画像を取得できるようにする必要がありました。研究チームは、実験室レベルの X 線管と可視光用の冷却 CCD カメラ、CMOS カメラ等からなる機器開発に取り組み（2017 年 4 月プレス発表）、現在では、元素の動画イメージングも、ごく普通の実験室で、市販の機器を用いて行えるようになりました。

今回研究チームがとりあげたケミカルガーデンと呼ばれる化学反応では、塩化カルシウムと硫酸鉄の混合粉末を水ガラス中に置くと、樹木のように成長し、色や形が時々刻々複雑に変化して分布します。この反応の過程を鉄とカルシウムのそれぞれについて蛍光 X 線イメージングを連続的に行うと、光学顕微鏡で観察された黒っぽい濃緑色が鉄、白っぽい部分がカルシウムの濃集している部分と対応することがわかります。さらに、その過程を追うことにより、反応初期に原料粉末と媒質の間に形成される膜を突き破ってできる細い管状の分布がほぼカルシウムに対応し、最後まで残る原料粉末の塊の周辺部分に鉄が選択的に集まり、カルシウムはほとんど動かないことなどがわかります。これらは拡散係数などを考慮するとともに結果ですが、実際に直接的に元素の動画画像として観察されたのはこれが初めてです。

今後の展開

蛍光 X 線動画イメージングの技術が、ごく普通の実験室でも利用できるようになったことで、たくさんの化学反応系の観察が可能になります。今後は、ケミカルガーデンだけでなく、もっと広範な興味ある物質・材料の化学反応の計測に取り組む予定です。

掲載論文

題目：Realtime Observation of Diffusing Elements in a Chemical Garden

著者：Wenyang Zhao and Kenji Sakurai

雑誌：ACS Omega, 2 (8), 4363-4369 (2017)

DOI：http://dx.doi.org/10.1021/acsomega.7b00930

掲載日時：2017年8月8日（オンライン公開）

本件に関するお問い合わせ先

（研究内容に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 先端材料解析研究拠点

上席研究員 桜井健次（さくらいけんじ）

E-mail: SAKURAI.Kenji@nims.go.jp

TEL: 029-859-2821

URL: <http://www.nims.go.jp/xray/lab/>

（報道・広報に関すること）

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室

〒305-0047 茨城県つくば市千現 1-2-1

E-mail: pressrelease@ml.nims.go.jp

TEL: 029-859-2026, FAX: 029-859-2017