

BL-15A1 : XAFS (セミマイクロビーム) 実験ステーション

武市 泰男^{1,3}, 仁谷 浩明^{1,3}, 松岡 亜衣¹, 五十嵐 教之^{2,3}, 木村 正雄^{1,3}

¹物質構造科学研究所放射光科学第二研究系, ²物質構造科学研究所放射光科学第一研究系

³総合研究大学院大学高エネルギー加速器科学研究科物質構造科学専攻

1. 概要

BL-15A1 のビームライン光学系は、短周期アンジュレータから供給される光エネルギー 2.1 ~ 15 keV の大強度 X 線を各種ミラーで 20 μm に集光して供給する [1]。このエネルギー領域には 3d 遷移金属元素 K 端や希土類元素 L 端など材料科学で基礎となる元素、P (リン) や S (硫黄) といった環境科学や高分子材料で重要な元素が含まれ、さまざまな元素に着目した分析を行うことができる。BL-15A1 は図 1 に示すような多彩な検出器群を備えており、透過 X 線、蛍光 X 線、X 線回折パターンの同時測定が可能である。試料中の特定の領域の X 線吸収 (XAFS) スペクトルを測定したり、試料位置をスキャンして試料中に含まれる微量元素の分布を観察したりすることができる。また試料位置と光エネルギーの両方をスキャン、あるいは回折パターンのスキャンをすることで、元素分布だけでは判別できな

い化学状態や結晶構造を識別し、その分布を可視化することができる (図 1 右)。

そのほか全反射 XAFS 法や微小領域の小角散乱測定など、20 μm に集光された大強度 X 線を利用することで可能になる先鋭的な測定法の実施にも対応している。

2. 整備開発および運用状況

BL-15A1 は 2013 年に建設を開始し、2014 年度秋からユーザー共用を開始した。大強度 X 線を室温や光エネルギーなどによらず常に試料上の同じ場所に照射するには、ビームライン光学系にさまざまな工夫が必要となる。これまで二結晶分光器の定位置出射性や集光ミラー調整方法の再検討を中心に、ユーザー共用と並行してビームライン調整を継続してきた。その結果、図 2 に示すように 20 μm サイズに X 線が集光できていることを確認し、DECTRIS RIGI

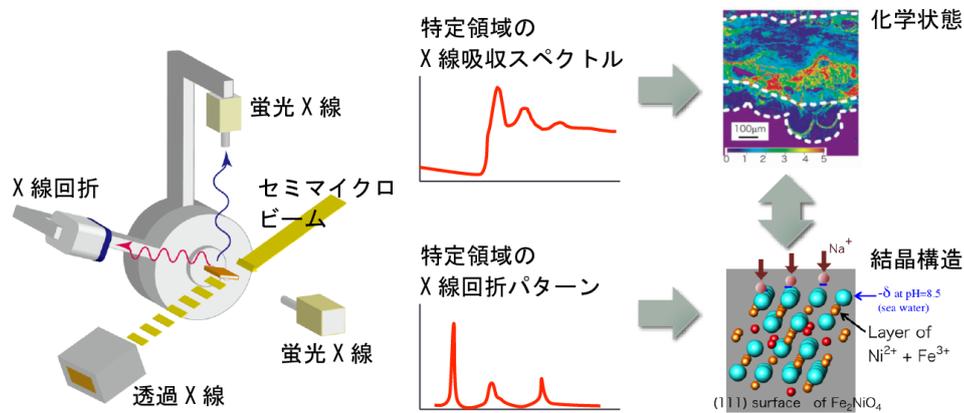


図 1 BL-15A1 で行われる測定の模式図。透過・蛍光・回折 X 線の測定が同時にでき、特定領域の X 線吸収スペクトルや回折パターンが得られ、化学状態や結晶構造の分布を可視化することができる。

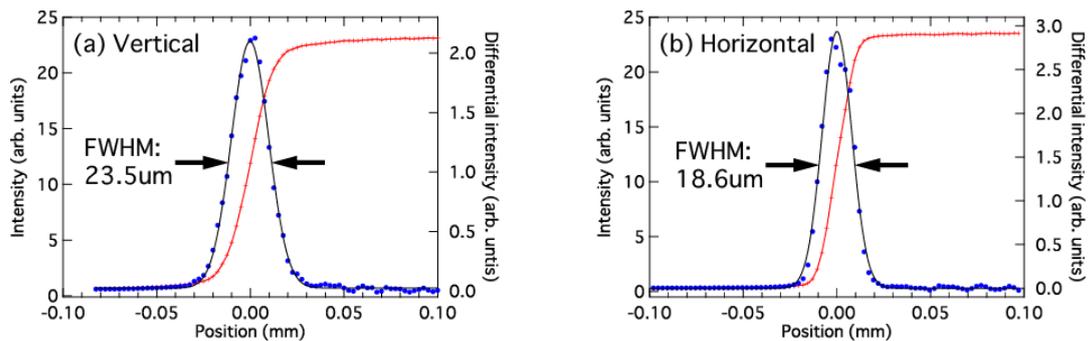


図 2 BL-15A1 試料位置で測定した、(a) 垂直方向、(b) 水平方向の X 線ビームサイズ

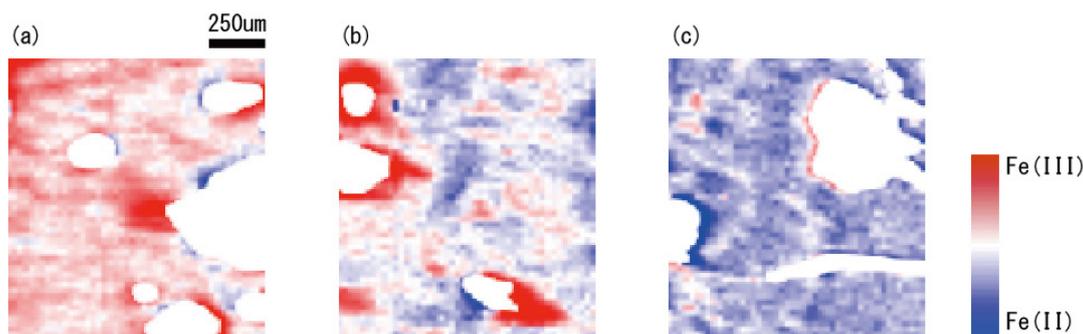


図3 BL-15A1でのマッピング測定により得られた、鉄焼結鉱の還元反応におけるFeの価数分布。(a)から(c)へ向かって、FeのIII価からII価への還元が進行している。

によるビーム位置検出とフィードバック処理によって、エネルギーを変化させた際のビーム位置ずれを無視できる程度まで抑えることができた。

測定に関わる装置や制御ソフトウェア、解析技術の更新も継続して行っている。2016年度には、高速に空間分布を取得するオン・ザ・フライ試料走査、高速にXAFSスペクトルを測定する分光器クイックスキャンを実装した。また、フリーの画像解析ソフトウェアと独自開発のプラグインにより、高度なデータ解析が行うことができる環境整備を進めている。

このような解析の事例を、図3に示す[2]。ここで測定された試料は、鉄鋼の製造過程において溶鉱炉内部で還元される鉄焼結鉱である。蛍光X線を検出し、試料位置をスキャンするマッピングに加えて光エネルギーをFe K端のまわりで変化させることで、鉄の価数分布を得ることに成功した。焼結鉱全体でIII価からII価への還元反応が進行しているに加え、還元反応の進行度合いは空孔・亀裂の分布に応じて局所的に異なっている様子が可視化されており、これまで「想像」で語られてきた溶鉱炉内部の化学反応の分布に直接的な描像を与える結果が得られた。なお、本ビームラインの整備の一部、上記研究の一部(図3)は、内閣府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(SM4I)のユニットD66(SIP-IMASM)での研究推進の一環として実施された。

また、環境科学・地球化学物質の微量元素の分布を捉え、さらにXAFSやXRDによって元素の吸着状況を分析するといった、BL-15A1の大強度と複合分析を生かした研究成果も上がってきている[3]。

3. ビームタイム利用状況

現在のユーザー層は、BL建設当初から深く関わってきた大学共同利用ユーザー、これまでBL-9Aほか旧物質化学ビームラインでのXAFS実験や、BL-4Aでのマイクロビーム分析実験の経験があるユーザーが中心である。従来のビームラインのビームサイズ・強度では困難であった実験や、XAFSという単独の分析手法で解決できなかった課題を、BL-15A1のアプローチ(multi-scale, multi-modal)で取り組みたいとするニーズが高まっていると考えられる。

2018年度はPFの運転期間によって、希望を満たすビームタイム配分が行われた期と、希望の約半分程度しか配分できなかった期とがあった。BL-15A1の複合的アプローチのメリットを最大限活かすには事前の予備検討とマンパワーが重要である。各ユーザーグループの研究進捗タイミングや構成メンバーの出入りによって、多くのユーザーが実験を希望する時期に偏りがあることが原因だと考えられる。

こうした複合アプローチは、実材料開発の面でもニーズが高い。事実、株式会社日立製作所によるLiイオン電池セルの充放電状態の分析[4]、新日鐵住金株式会社による鉄鉱石の還元反応過程の分析[5]、JXTGエネルギー株式会社による潤滑材料の化学状態分布解析といった企業研究者の利用が活発に行われている。

4. 今後の展望

BL-15A1の整備状況や利用例が学会などで報告されるにつれ、新規の利用申請や問い合わせが増加している。今後も測定の効率化、X線ビームのさらなる安定化による調整負担の軽減を行い、増加する需要に応えていく。

引用文献

- [1] N. Igarashi, N. Shimizu, A. Koyama, T. Mori, H. Ohta, Y. Niwa, H. Nitani, H. Abe, M. Nomura, T. Shioya, K. Tsuchiya and K. Ito, *J. Phys.: Conf. Ser.* **425**, 072016 (2013).
- [2] M. Kimura, R. Murao, N. Ohta, K. Noami, Y. Uemura, Y. Niwa, K. Kimijima, Y. Takeichi and H. Nitani, *J. Phys.: Conf. Ser.* **712**, 012077 (2016).
- [3] H.-B. Qin, Y. Takeichi, H. Nitani, Y. Terada, and Y. Takahashi, *Environ. Sci. Technol.* **51**, 6027 (2017).
- [4] H. Konishi, T. Hirano, D. Takamatsu, A. Gunji, X. Feng, S. Furutsuki, T. Okumura, S. Terada, and K. Tamura, *J. Solid State Chem.* **258**, 225 (2018).
- [5] M. Kimura, I. Obayashi, Y. Takeichi, R. Murao, and Y. Hiraoka, *Sci. Rep.* **8**, 3553 (2018).