

## 九州大学硬 X 線ビームライン(BL06/SAGA-LS)の 高度化および利用研究

杉山 武晴

九州大学シンクロトロン光利用研究センター

九州大学硬 X 線ビームライン（九大 BL）は、SAGA-LS/BL06 の偏向電磁石を光源とする硬 X 線のビームラインであり、主な計測法として XAFS および SAXS を備える [1]。ガス供給・除害装置を付帯設備として有し、水素や硫化水素等を使用した *in-situ* XAFS 実験が可能である。テnder X 線（2-4 keV）を利用する *in-situ* XAFS（蛍光法）システムを新たに開発し、硫化水素下で高い改質反応活性を示す触媒の機構を硫黄の K 吸収端の測定等から明らかにした [2]。大型プロジェクト等により PILATUS3 300K（DECTRIS Ltd.）、4 素子 SDD（Rayspec Ltd.）、HyPix-3000（リガク）等を整備しており利用者に供用されている。なお、PILATUS3 300K は、X 線検出下限を 2 keV まで拡大するチューニングを実施した特別仕様である。また、大型プロジェクトと連携して、拡大光学系を組み合わせたイメージング XAFS を整備しており、CT 画像再構成による断層画像の取得、入射 X 線エネルギーの掃引と組み合わせた触媒材料の断層画像内での状態解析を実現している。更に、HyPix-3000 を利用した XRD のシステムを新たに整備中である。

[1] 吉岡 聡, 石岡 寿雄, 放射光, 25(3), 184-187 (2012).

[2] K. Taira, T. Sugiyama, H. Einaga, K. Nakao, K. Suzuki, *J.CatL.*, **389** 611-622 (2020).

# 九州大学硬X線ビームライン(BL06/SAGA-LS)の高度化および利用研究



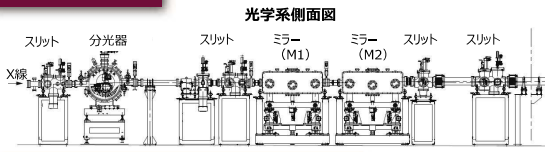
九州大学  
KYUSHU UNIVERSITY

九州大学シンクロtron光利用研究センター 杉山 武晴・吉岡 聡・石岡 寿雄・村山 美乃・高原 淳・永長 久寛・副島 雄児・徳永 信・原田 明

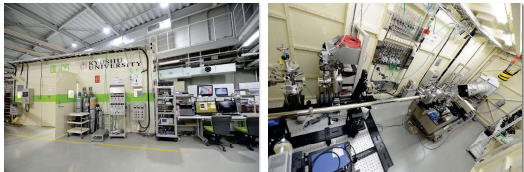
## 概要

九州大学ビームライン(九大BL)は、X線吸収微細構造(XAFS)及び小角X線散乱(SAXS)をエンドステーションに備え、学内・外に利用を開放している共同利用設備である。九州大学シンクロtron光利用研究センターが九大BLを所管しており、概算要求による機能強化経費(機能強化経費促進分)戦略③(イノベーション創出と牽引)において「ゼロエネルギー社会への変革を先導する放射光連携グリーンマテリアル教育研究」(平成28-33年度、代表 副島 雄児 教授)を獲得し、九大BLの維持・高度化、専任人員の雇用、及び利用研究を推進している。また、九大BLの利用料収入により、運営費の一部自立化を進めている。平成25-29年度において、文部科学省光・量子融合連携研究開発プログラム「量子ビーム連携によるソフトマテリアルのグリーンイノベーション」(代表 高原 淳 教授)を実施した。XAFS、SAXSに加えて、CREST(九大・松村晶教授)と連携してX線CTの導入・高度化、また、学内予算措置によるXRDの整備を進めている。

## BL仕様



スペック	
光源	偏向電磁石 貯蔵エネルギー: 1.9 keV 水平取り込み角度: 5 mrad
エネルギー	2.1 ~ 23 keV +15keV以上の利用は限定的
光子数	2×10 <sup>19</sup> photons/s (300 mA, 6.5 keV (M1集光))
分光器	Si(111)二結晶分光器
集光ミラー	第一ミラー: Ptコート 第二ミラー: Rhコート



## エンドステーションと高度化

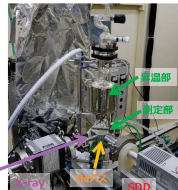
### X線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure)

XAFSは、触媒反応やシヤメル等の研究において、元素の価数や近接原子間距離の解析により、結晶構造や反応原理の究明等に利用されている。

#### 測定モードおよび検出器

- 透過法: イオンチャンバー
- 転換電子法: 乾換電子検出器
- 蛍光法: フラット検出器, 単光子SDD
- エネルギー掃引方式: Step scan, Quick scan
- 試料セル: 高温セル, 軽元素用Heガシヤンバー
- 設備: ガス供給装置, Q-MAX, 低温チャンバ(-25~150°C)

検出器	透過法	蛍光法	転換電子法
管検出器	パルク	パルク	パルク
単光子SDD	RT	RT	RT
ガス検出器	H <sub>2</sub> , O, Cl, Cu, Ni, S, Se, Mo, Xe	RT	RT
He-Neセル	Heガス	Heガス	Heガス
低エネルギー測定 (eV単位)	(軽元素対応)	Heガス	Heガス
試料の形状	粉末, 薄膜, 液体	粉末, 薄膜	粉末, 薄膜
冷却	不要	不要	必要



触媒硫黄被毒挙動の解析 原田 明・永長 久寛 教授 (九大・理工)

自動排ガス触媒の硫黄被毒の影響を調べるためにCu K吸収端(2.4 keV)を測定できる低エネルギー(Tender X-ray)用のin-situ XAFS測定セルを開発した。試料容量が大きいセルは、常圧化学製作用の反応器に採用した。試料容量が小さいセルは、反応器内部に内蔵されており、内部で移動できる機構もある。低エネルギーX線の入射を遮断するために、X線光源をHe置換できるHeセルを新たに開発し、縦型ガスクラムXAFS測定部に組み付けた。XAFS測定は、Heセルに接続したSDDにより遠隔操作が可能である。

#### 触媒設計・開発 性能評価 高度化

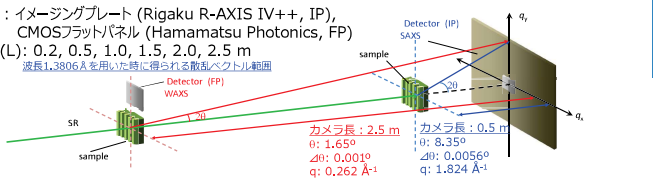
- 触媒の性能, 耐久性の向上
- 高性能触媒開発 触媒劣化の原因
- 触媒温度の高い燃料への対応
- 自動車業界のアジア展開に貢献

### 小角X線散乱 (SAXS: Small Angle X-ray Scattering)

SAXSは、散乱角が数度以下の散乱X線を用いてnmオーダーの構造を解析する手法である。主に、微細な粒子サイズの測定、粒度分布、配向性を明らかにするために利用されている。CMOSフラットパネルの併用によりSAXS・WAXS同時測定が可能。

#### X線検出器

- 検出器: イメージングプレート (Rigaku R-AXIS IV++, IP), CMOSフラットパネル (Hamamatsu Photonics, FP)
- カメラ長(L): 0.2, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 m
- 波長1.3806 Åを用いた時に得られる散乱ベクトル範囲



文部科学省科学技術試験研究委託事業 光・量子融合連携研究開発プログラム (H25-29) 高原 淳 教授 (九大・先導研)

- ① 高エネルギーX線システム
- ② 試料輸送システム
- ③ PILATUS用真空システム
- ④ PILATUS真空対応改造
- ⑤ PILATUS 300K 真空対応アップグレード

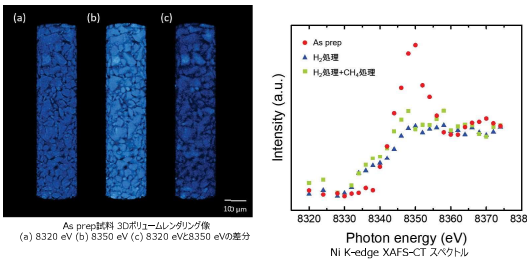
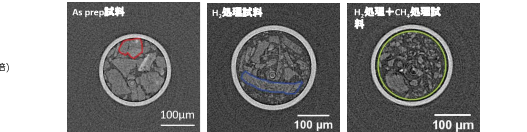
### X線CT (XCT, XAFS-CT)

シンクロtronX線を利用した微小領域のイメージング(2D/3D)及びXAFS解析システムを構築した。下記CRESTプロジェクト(九大・松村 晶 教授)と連携し、2次元から3次元(CT)へと拡大光学系を組み合わせた微小領域X線イメージングシステムを構築した。カメラは、ピクセルサイズ: 6.5 μm、ピクセル数: 2048(H)×2048(V)、読み出し速度は最大 30 fps (USB接続) である。シンチレータにLuAG:Gd(1mm厚)を採用し、10μm径大物レンズを組み合わせた。X線透過像撮影に加え、高精度回転試料ステージ(神津精機製)と組み合わせた連続撮影システムを構築した。電圧NiX線の透過像から、実効厚12.5μm、実効空間分解能0.52 μmを達成した。一部の透過像からCT画像再構成による断面画像の取得を実現するとともに、入射X線エネルギーの掃引と組み合わせ、断面画像からのXAFSスペクトルの抽出を実現した。

#### XAFS-CT法によるNi基触媒材料の化学状態および3次元観察

原田 明・吉岡 聡 助教授・松村 晶 教授 (九大・工学)

#### 断面画像中の任意領域からXANESスペクトルを抽出

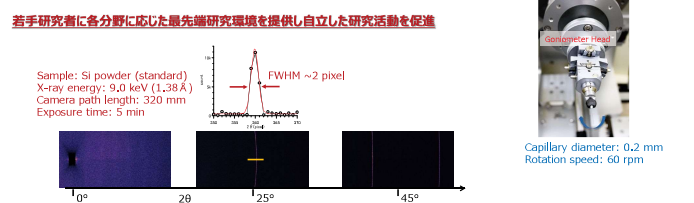


### X線回折 (XRD: X-ray Diffraction)

新たなX線回折(XRD)システムの開発を進めている。学内予算措置である平成30年度年度リーダーシップ奨励(若手研究者研究環境整備経費)により、同軸2軸付カメラ(神津精機)および高速2次元X線カメラ(CIF)を導入した。薄層試料等に使用できる多軸試料ステージに加え、キヤンビーターを別途設置し、粉末X線回折が可能になっている。試料回転機構についても整備を進めている。XAFS解析と連携し、粉末X線回折を実現するとともに、エネルギー(波長)掃引と組み合わせX線異常散乱(DAFS)解析を計画している。

【学内リーダーシップ経費】若手研究者研究環境整備経費(平成30年度) 「物質・材料科学者に係るシンクロtron光ビームラインの整備」

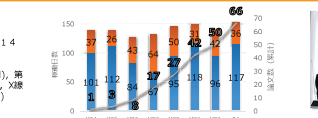
- Pixel size: 100 μm
- Image area: 38.5×77.5 mm
- Energy range: 4-30 keV
- 計数率: >1x10<sup>10</sup> cps/pix
- 読み出し: 3.7 ms



## 成果・活動

### 論文・受賞

査読付学術論文66篇, 紀要・報告書等17報  
招待・依頼講演31件, 学会口頭発表140件, 学会ポスター発表147件  
アメリカ物理学会口頭(九大)ACS Fluoropolymer 2014 3M Award・日本化学会(高野), 九州化学会(原田明), 第17回XAFS討論会(原田明), 東京大学(大塚), X線分析討論会 学生賞(山岡), 九州分析化学奨励賞(川本大祐)



### 外部資金・共同研究

博士論文研究5件, 修士論文研究43件, 卒業論文研究21件  
外部資金・共同研究等  
内閣府・革新研究推進プログラム(IMPACT), 文科省・光・量子融合連携研究開発プログラム, 科研費, 民間企業共同研究, 宇津・民間共同研究, 特許等

プログラム	2015	2016	2017	2018	2019	2020
XAFS研究	31	46	35	17	36	46
SAXS研究	15	24	17	10	6	2

九州大学エネルギーフォーラム2017-2018-2019-2020, ソフトマテリアル量子ビーム連携シンポジウム, 「日本の科学と工学の原動力を学ぶ」(共催), 先導型科学技術研究推進プログラム(IMPACT), クラウドマテリアル・エネルギー・材料科学技術研究会(共催), クラウドマテリアル・エネルギー・材料科学技術研究会(共催), Spring-8ユーザー共同団体(SPRUC)代表機関, 日本放射化学学会年金会編纂, シンクロtron光に関する大学間連携研究会

- 利用期間 (SAGA-LS稼働日に準ずる)  
第1期: 4-7月, 第2期: 8-12月, 第3期: 1-3月
- 利用区分と利用料
 

利用区分	利用料
公共利用	大学および公共研究機関の方、利用情報の開示が前提となる利用区分。46,000円/日
一般利用	研究機関等に所属する、利用情報の開示を前提とした利用区分。233,000円/日

※申請された利用課題について技術審査・課題審査を行い採否を決定

【お問い合わせ】  
九州大学シンクロtron光利用研究センター事務局  
〒816-8580 福岡県春日市春日公園6丁目1番地  
TEL/FAX: 092-583-7643  
Email: rjyou@rcsl.kyushu-u.ac.jp  
ホームページ: www.rcsl.kyushu-u.ac.jp