

BL33XU 豊田ビームライン

1. はじめに

BL33XU（豊田ビームライン）は、（株）豊田中央研究所が管理・運営するビームラインである。2009年4月にコミッションを行い、2009B期より利用を開始している。ビームライン建設は2段階に分かれており、2009年度末までに、高速XAFS測定技術を中心とした第1期分が完了し、2011, 2012年度に第2期の設備導入を実施した。第2期では、豊田ビームラインのもう一つの柱である3次元X線回折（3DXRD）顕微鏡法の実現を一番の目的としているが、他の汎用的な分析手法の導入も同時に実施している。

2. ビームライン・実験装置の概要

この節では主に2期設備導入による追加・変更機能を説明する。

2-1 全体構成

実験棟内に実験ハッチ3を設置した。これにより、実験ハッチ2では高速XAFS測定、X線小角散乱測定を、実験ハッチ3ではX線回折測定、走査型3DXRD顕微鏡およびマイクロビームを用いた測定装置を常設できるようになった（図1）。また、実験ハッチ3はマイクロビームを用いた長時間にわたる測定を安定して実施できるように、精密温度空調器を設置し、壁と天井を断熱仕様としている。



図1 実験ハッチ内の機器構成

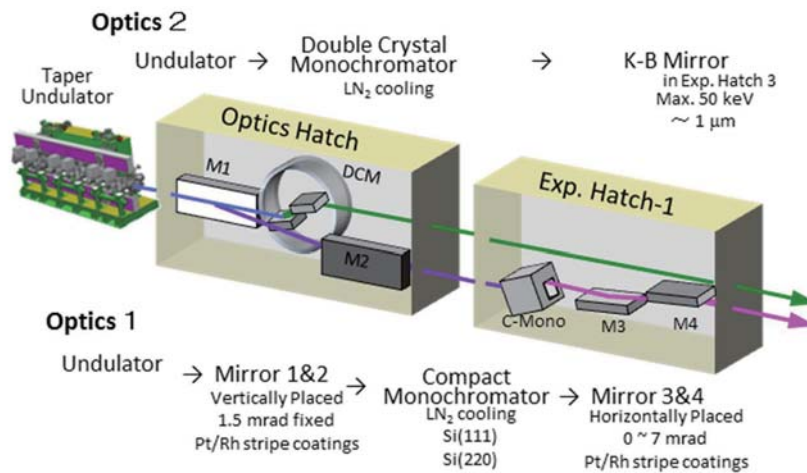


図2 豊田ビームラインの光学系構成

表1 光学系の構成と主な特性

	水平反射ミラー対	分光器	エネルギー範囲	垂直反射ミラー対
第1光学系	M1, M2 Pt/Rh コート 1.5 mrad 固定 バンド機能 (M2)	コンパクト分光器 液体窒素冷却 Si(111) Si(220)	4.5-27 keV 6.5-45 keV	M3, M4 Pt/Rh コート 退避、1.5~8 mrad バンド機能
第2光学系	—	2結晶分光器 液体窒素冷却 Si(111) Si(311)	4.5-35 keV 8.8-72 keV	M4, M5 Pt コート 退避、1.5~6 mrad バンド機能 (M4)

2-2 光学系

これまでのコンパクト分光器に加えて、光学ハッチ内に液体窒素冷却2結晶分光器を設置した。分光器の増設により、本ビームラインはほぼ独立した2つの光学系を有することになった(図2)。それぞれの光学系は第1ミラーの挿入/退避によって切り替えられるため、2結晶分光器を用いる時は水平方向の集光ができない。また、高次光カットのために実験ハッチ2内に第5ミラーを追加設置した。それぞれの光学系の仕様を表1にまとめる。

2-3 XAFS

本ビームラインの特徴のひとつに高速XAFS測定があるが、従来は計測系エレクトロニクスの制約により、その機能を十分に発揮できていない面があった。以前に用いていたA-D変換器(Yokogawa製 WE7272)は最大変換レート100 kS/秒(16 bit)で100万データしか一度に計測できなかったため、最大レートでは10秒以上の連続測定ができなかった。新たに導入したA-D変換器(National Instruments製 PXI-5922)では最大変換レート1 MS/秒(22 bit)でハードディスクにデータ保存できるので、高速・高精度での長時間連続測定も可能となった。

検出器に関しても、応用光研工業製 高速型イオンチェンバー、Vortex製 4素子SDD、DECTRIS製 PILATUS 300Kの導入に加えて、高温転換電子検出器、高温蛍光検出器等を開発して各種のXAFS測定に対応できるようになっている。

2-4 走査型3DXRD顕微鏡

3DXRD法による金属材料内部の塑性変形挙動を非破壊で観察する手法は、これまでも複数報告されている^[1]。しかし、主に試料断面の結晶粒数の制限から実用材料の解析への適用は難しいと考えられた。そこで、我々は3DXRDを応用した走査型3DXRD顕微鏡法を提案し、その実証実験を実施した(4. 研究事例で報告)。実証実験ではスリットで20 μm角に制限したビームを用い、想定された金属内部の構造解析が可能であることを示した。本測定用の装置は、現在、立上げ・調整中で運用は2014年度からを予定している。本測定では、K-Bミラーにより数μm以下のマイクロビームを用いることで、より高分解能での3DXRD顕微鏡測定を計画している。

2-5 X線回折・小角散乱

X線回折用の多軸ゴニオメーター(Huber製)に専用の架台と水平2θ軸を追加し、PILATUS等の2次元検出器を用いた回折測定も可能とした。

小角散乱用の2次元検出器としてDECTRIS製PILATUS 300Kを導入した。カメラ長は最大で約5 mである。

3. 利用状況

2012年度に実施した実験課題数は25課題であった。測定対象は排ガス浄化触媒や2次電池等の自動車に関係する環境・エネルギー関連材料が中心であるが、他に、ゴム材料や半導体材料の測定に加えて、3DXRDの予備検討実験を実施した。測定手法としては、XAFS測定が全体の約7割を占めており、他には回折による応力測定、小角散乱を行った。これらの傾向は、ほぼ2011年度までと同じである。

4. 研究事例

豊田ビームラインを用いた成果として2012年度には、論文4報、口頭発表またはポスター発表15件の発表を行った。それに加えて、第9回SPRING-8産業利用報告会において、第3回豊田ビームライン研究発表会として口頭発表2件とポスター発表7件を実施している。以下に、豊田ビームラインならではの研究事例を紹介する。

(1) 自動車排気用触媒のOperando XAFS解析^[2]

触媒の活性評価と放射光による触媒の状態解析とを同一触媒で同時評価することにより、より詳細な反応機構の議論が可能となる。このような手法はOperando XAFSと呼ばれ、近年の高速XAFS測定技術の進歩と相まって、触媒の分野で盛んに行われるようになってきた。BL33XUでは、自動車の排ガス環境を模擬した各種ガス雰囲気下でのその場観察が常時可能であるという特長を有している。

今回実施した実験手法の一例を示す。通常の場合、含浸法で調製したCu(6wt%)/CeO₂触媒20 mgを500°Cにて酸化前処理を行った後、下記のRichおよびLeanガス(100 ml/min)を30 sec毎に交互(Periodic)に触媒に通過させながら、室温から500°Cまで10°C/minの速度で昇温させた。

1) Periodic

Rich (30sec): O₂ (0%) + CO (0.65%) + NO (0.15%) + C₃H₆ (0.3%) + H₂O (3%) / He

Lean (30sec): O₂ (0.8%) 以外はRichと同じ

また、上記変動評価の比較として、下記のSlight rich 定常 (Static) 雰囲気における評価も行った。

2) Static

Slight rich: O₂ (0.4%) 以外は上記Richと同じ

同時に評価中における触媒のCu K-edgeおよびCe K-edge XAFSスペクトルを所定の間隔で測定しCuおよびCeの酸化状態を調べた。

図3 a) はPeriodicおよびStatic昇温評価におけるCuの酸化状態の変化を示している。PeriodicにおけるCuは、Staticに比べ低温から還元された。さらに、図3 b) に示されるように、PeriodicにおけるCuおよび担体Ceの酸

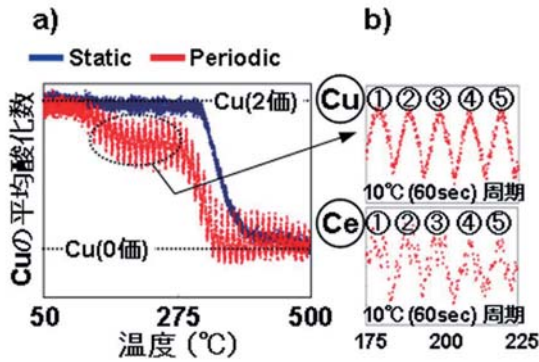


図3 昇温評価でのCuのa) 酸化状態変化およびb) CuとCeの価数変化の同期

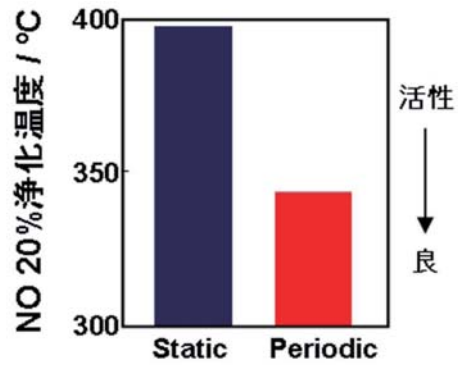


図4 NO浄化活性

化状態も雰囲気に応じて変動し、Ceの価数変動周期はCuの変動と同期(シンクロ)した。この時のNO浄化活性については、PeriodicにおけるNO浄化活性はStaticに比べ高活性であった(図4)。Periodic評価において、CuとCeの価数変化がシンクロすることにより、Cuの低温での還元性が高まり、NO浄化活性が向上したと考えられる。

(2) 走査型3DXRD顕微鏡の開発^[3, 4]

3DXRD法の解析では基本的には図5のように二次元検出器上で回折斑点が重ならないようにする必要があるため、X線が一度に入射する結晶粒数に上限がある。典型的な3DXRD法では入射X線ビームとして図5のz方向に1次元集光させたx方向に広いラインビームを用いており、試料外径を極端に細くしなければならないことから、試料内部が試料加工層により損傷を受けたり、試験ハンドリングの困難が予想される。そこで我々は、入射ビームをx方向にも集光した二次元集光ペンシルビームを利用する走査型3DXRD手法を新たに検討した。

集光装置を立ち上げるに先立って入射ビーム(40 keV)にx方向及びz方向制限スリット(20 × 20 μm)を用いて実験を行った。試料は粒径を入射ビームサイズより粗大化させた純鉄線(平均粒径60 μm, 外径500 μm, フェライト単相)とした。図5のように回転とx軸の2軸走査によりxy面内の二次元結晶方位マッピングを測定し、それをz方向に積み重ねることにより得た3次元方位マッピングを図6に示す。3DXRD法で観察した断面を切り出して電子線後方散乱回折法(Electron Backscatter Diffraction: EBSD)法で観察した結果、EBSD法で観察された結晶粒はほぼ全て3DXRD法で観察された。

参考文献

[1] 例えば、H.F. Poulsen, "Three-Dimensional X-Ray Diffraction Microscopy" Springer (2004).
 [2] 長井康貴 他：SPring-8 利用課題実験報告書 2012B7001

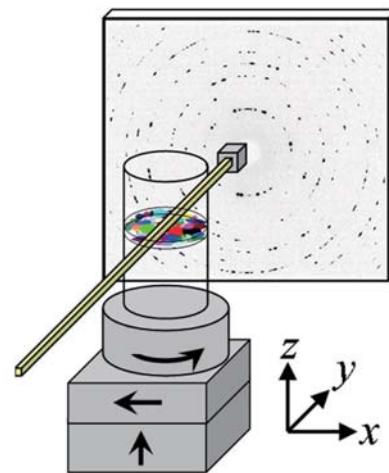


図5 豊田ビームラインにおける3DXRD顕微鏡法の実験セットアップ

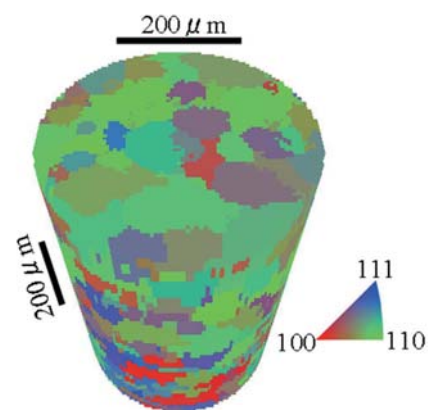


図6 粗大粒化フェライトの結晶方位3次元マッピング

[3] 林雄二郎：SPring-8 利用課題実験報告書 2012A7002, 2012B7002
 [4] 林雄二郎、広瀬美治：SPring-8 利用課題実験報告書 2011B7002

(株)豊田中央研究所 分析研究部
 堂前 和彦