

# BL27SU 軟X線光化学ビームライン

BL27SUは、8の字アンジュレータを光源とする軟X線ビームラインである。直線偏光の高輝度軟X線を利用することができ、主として、大気圧から低真空領域での軟X線顕微分光測定に利用されている。ビームラインは異なるエネルギー領域を供給する二つのブランチから構成されており、広帯域の高輝度軟X線を利用できることが特徴となっている、Bブランチでは、Si(111)結晶分光器を利用して2.1～3.3 keVの高エネルギー領域の軟X線を利用可能であり、一方のCブランチでは、回折格子型分光器を利用して0.17～2.2 keVの低エネルギー軟X線を利用することができる。軟X線吸収分光、蛍光X線分析/軟X線発光分光などの分光分析や、軟X線マイクロビームを利用した走査型軟X線顕微測定による軽元素分布の観察、あるいは吸収分光測定と顕微観察を組み合わせた化学状態マッピングなどの測定に利用されている。また、差動排気や真空窓を使用することで、大気圧環境（ヘリウムパス）から高真空まで、試料特性に合わせて幅広い圧力領域下での測定が可能である。実環境・実材料中の軽元素の化学状態・電子状態分析を中心として、地球化学・環境分析・有機化学・材料科学・触媒化学・電気化学など、幅広い分野での利用が行われている。本稿では、BL27SUの現在の利用状況と、2014年度のビームラインの利用状況ならびに、整備状況について報告する。

## 1. ビームラインの課題申請状況

図1に、2001～2014年度の期間に各研究分野から申請された、課題申請数の推移を示した。ここでは課題申請数の推移を示したが、課題採択数・申請シフト数などを元にした統計においても、ほぼ同様の傾向を示している。ビームラインの利用が開始された2000年度の時点では、BL27SUの主たる研究テーマは原子・分子科学分野ならびに、軟X線照射実験による基礎光化学的研究が中心であった。その後、2001年度にユーザーの持ち込みによる固体・表面分光物性装置が導入され、気相・固相・表面さらには界面にいたるまで、軟X線励起によって引き起こされる様々な光化学過程の基礎的理解を目指した研究が行われてきた。

2007年度以降、GIGNOプロジェクト「大気圧環境下で窓なしで軟X線を利用するための技術開発」の実施を契機として<sup>[1, 2]</sup>、実環境・実材料の分析にも適用可能な新しい分析手段として軟X線利用を発展・普及させるべ

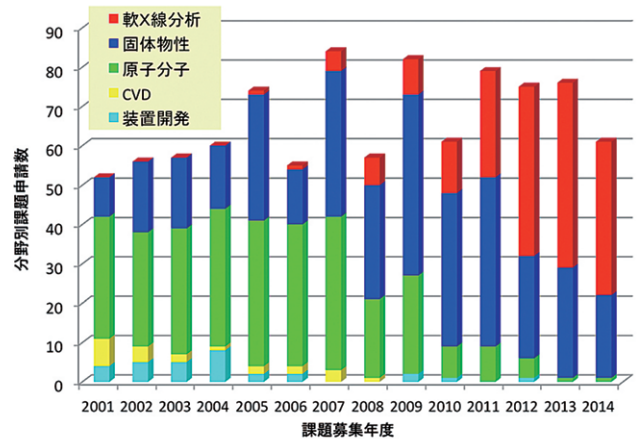


図1 2001～2014年度期間の研究分野ごとの課題申請数の変遷

く、ビームラインの高度化整備を進めてきた。一般に、軟X線の利用には高真空を必要とする。従って、実験的な困難さを伴うとともに扱える試料が制限されるため、従来の軟X線を利用した研究は、実験のために最適化し試料を対象とした基礎科学的な分野が中心であった。本高度化を通して、高真空を必要としない軟X線分析装置や<sup>[1, 2]</sup>、軟X線領域での高感度な蛍光収量法の開発<sup>[3]</sup>などを実施してきた結果、ビームラインの利用分野はこの2～3年の間に大きく転換され、現在では軟X線分光分析を多種多様な試料に応用する実験が利活用の活性化につながっている。軟X線分析（軟X線吸収/蛍光X線分析/小角散乱などによる分析）の利用者は2009年頃から大きく増加しており、2014年度は全利用実験課題数の約75%に至っている。

図2では、2014A期と2014B期の申請課題数の合計を利用研究テーマ毎に分類した。本年は電池開発分野の研究課題がほぼ1/3の利用課題を占めている。電池以外にも、希少金属を使用しない触媒開発や、汎用元素を用いた構造材開発など、近年社会的要請が強い元素戦略や省エネルギー対策を指向した研究課題が増加している。これらの利用課題では、BL27SUでは酸素を中心とした軽元素の化学状態・電子状態の分析が行われた一方で、硬X線XAFSやX線回折などの手法も利用する、ビームラインを横断した複合的な課題が多い。さらに、これらの研究分野では単なる材料の分析にとどまらず、軟X線を用いたその場観察実験を中心とした利用研究が増加していることも特徴的である。他にも、環境・地球化学分野

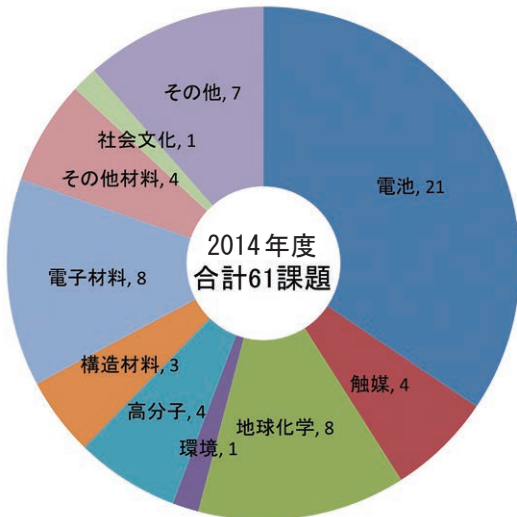


図2 2014年度に申請された利用課題の研究テーマによる分類

など、従来の軟X線利用ではその利用が限定的であった研究分野を含めて、多彩な分野へ利用が波及しつつある。

## 2. 各ブランチの利用状況

### 2-1 B, Cブランチ共通設備：大気非暴露試料準備用グローブボックスの整備

現在BL27SUの主要な研究分野となっている電池や触媒研究においては、取り扱う試料の反応性が高く、試料が空気中の酸素や水に触れることで反応・劣化するものが多い。このような場合、試料準備ならびに試料搬送過程で試料が大気中に暴露されることで試料が劣化することが問題となってきた。この問題を解決するため、グローブボックス中で試料の準備作業を行い、大気非暴露環境を維持した状態で分析装置まで搬送するシステムを導入した(図3)。

このシステムでは、利用者は試料をアルゴン雰囲気などで密封して持ち込み、アルゴン置換したグローブボッ

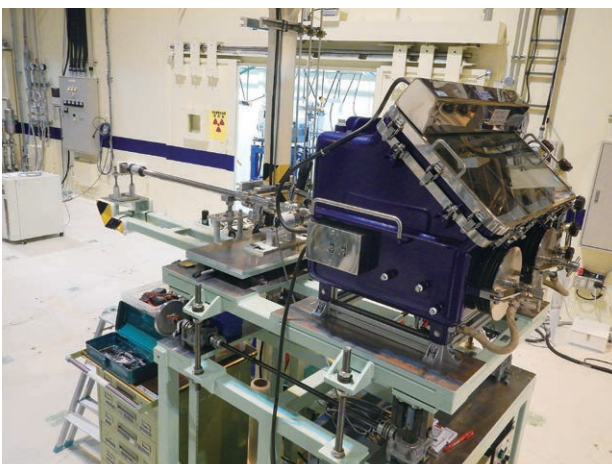


図3 大気非暴露環境での試料準備用グローブボックス

クス内で試料ホルダに設置する作業を行う。また、グローブボックスから分析槽までの試料移送も、アルゴン雰囲気を維持可能なベッセルを利用して行う。試料ベッセルは真空ゲートバルブによって封じられているため、分析槽の真空フランジに直接接続することが可能であり、分析装置に接続したベッセルと接続部を一括で真空排気することで、試料を大気に暴露すること無く分析槽へと導入できる。本装置は、電池の電極材料や、水や酸素に敏感な触媒の分析研究などにおいて、広く利用されている。

### 2-2 Bブランチの利用状況

BL27SUの光源である8の字アンジュレータは、基本波で0.1～5 keVの広範なエネルギー領域をカバーしている<sup>[4]</sup>。特に、2 keVを超える高いエネルギーの軟X線領域でアンジュレータの基本波を利用できることは、BL27SUの大きな特徴の一つである。この特徴を最大限活用するべく、従来から利用してきた回折格子型分光器に加え、2009年度にBブランチにSi(111)結晶分光器を配備し、利用可能なエネルギー領域の広帯域化を進めてきた<sup>[5, 6]</sup>。現在では、2.1～3.3 keVの高いエネルギー領域の軟X線利用が可能であり、P, S, ClのK殻、あるいは、Pd, MoのL殻などの吸収端を共鳴励起することができる。Bブランチでは、試料点において入射光が10 μm程度まで集光されている。そのため、マイクロビームを利用した蛍光X線分析ならびに元素マッピング、さらには、軟X線吸収分光を組み合わせたスペシエーション解析が利用研究の中心となっている。

2014年度は、Bブランチ・Cブランチへの利用課題申請数が、それぞれ16課題・41課題、両ブランチを併用する課題申請が2課題であった。Bブランチの利用申請課題は、全て硫黄を含む化合物の分析(約2.5 keVを利用)となっており、BL27SUの利用申請課題の一つの特徴となっている。これらの利用研究では、ゴム材料中の硫黄の架橋状態の分析や、鉍物試料中の硫黄のレドックス状態の分析などが行われた。

### 2-3 Cブランチの整備状況

回折格子分光器による単色光を利用するブランチでは、0.17～2.2 keVの低いエネルギー(軟X線)領域の利用が可能である。本ステーションには、汎用軟X線吸収分光装置が常設され、他にも、気相試料用光電子分析装置ならびに固体表面分析用光電子・発光分光器が、スライドレールにより切り替え可能な配置で設置されてきた。2014年度は、BL25SUのビームライン高度化に伴い、光電子分光装置等について、両ビームライン間における分析装置の整理統合を進めた。ここでは、光電子分光を中

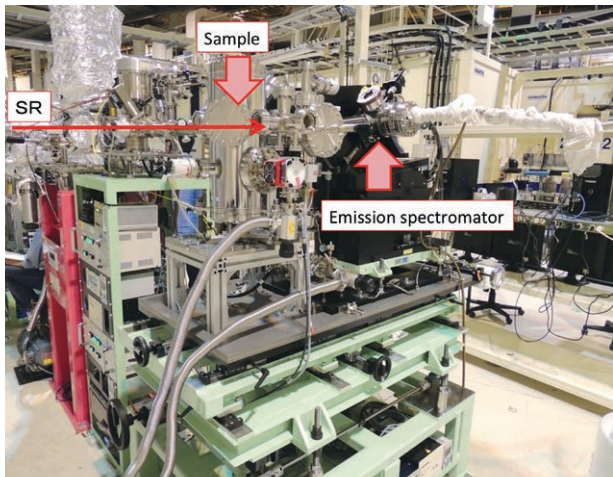


図4 C ブランチ最下流に配置した軟X線発光分光器

心に、超高真空を必要とする固体・表面を対象とした研究環境をBL25SUに集約し、それにともないCブランチ最下流に配置されていた固体分析装置の運用を終了した。また、気相試料用光電子分光装置についても、近年のユーザー利用実績がないことから、今後装置の運用を終了する予定である。

光電子分光分析の利用をBL25SUに統合した一方で、これまで固体分析装置に併設して運用してきた発光分光器に関しては、専用の架台と分析槽を新たに製作し、独立した装置として再整備を行った(図4)。本装置は、主として低真空から高真空( $10^{-6}$ Pa程度)の利用を想定し、軟X線発光分光測定用の高分解能回折格子型分光器と、蛍光収量軟X線吸収測定用の半導体型軟X線蛍光X線検出器を備えている。絶縁性試料を含め、本装置を利用することで試料の吸収・発光分光解析が同一の試料配置で可能である。また、発光分光器を設置する最下流の実験ステーションは、常設装置を置かないフリーポートとして運用を行う予定であり、ユーザー持ち込み装置の設置にも対応可能である。

#### 参考文献

- [1] Y. Tamenori : *J. Synchrotron Rad.* **17** (2010) 243.
- [2] Y. Tamenori : *J. Synchrotron Rad.* **20** (2013) 419.
- [3] Y. Tamenori, M. Morita and T. Nakamura : *J. Synchrotron Rad.* **18** (2011) 747.
- [4] T. Tanaka, et al.: *Rev. Sci. Instrum.* **70** (1999) 4153.
- [5] SPring-8年報、2009年度、P72-73.
- [6] SPring-8年報、2010年度、P74-75.

利用研究促進部門、分光物性Ⅱグループ

為則 雄祐

利用研究促進部門、応用分光物性グループ

室 隆桂之