

# BL14B1 QST極限量子ダイナミクスII

## 1. 概要

BL14B1は偏光電磁石を光源とし、SPring-8では唯一となる白色光と単色光の両方が使えるビームラインである。主要光学系は2枚のX線全反射ミラーと定位置出射2結晶分光器で構成される。白色X線の実験時には、これらの光学素子は光軸上から退避される。高エネルギー白色X線を利用した実験は高温高压その場合粉末X線回折測定、および、分散型時分割XAFS測定であり、新規機能性材料の合成条件探索、および、機能発現機構の解明を行う。また、高エネルギー白色X線の高い透過能を利用し、材料中の応力測定を行う。単色X線を利用した実験はおもに粉末X線回折測定とXAFS測定であり、合成された材料の平均構造から局所構造、中距離秩序に至る精密な構造評価、および、化学状態の評価を行う。白色X線と単色X線の測定を相補的・総合的に行うことにより1ビームラインでの材料開発研究の完結が可能となる。本ビームラインでは放射光微細構造解析拠点として独自研究のみならず、共同研究、および、施設共用制度によるユーザー支援を行い、ひるく材料研究の発展に貢献することを目指す。

(齋藤 寛之、米田 安宏)

## 2. 高温高压合成

高压ステーションでは、キュービックマルチアンビルを用いた高温高压実験が進められている。エネルギー分散法による高温高压下のその場合粉末X線回折測定により、合成条件の探索、および、最適化、合成反応機構の解明に関する研究が行われている。新規機能性水素化物を中心に研究を進めている<sup>[1-4]</sup>。

鉄錯体水素化物に水素陰イオンを加えることで、これまで報告されている3d遷移金属錯体水素化物中で最も高い重量水素密度を有する錯体水素化物を合成することに成功した。錯体水素化物は18電子則を満たすように組成が制限されるため、錯イオンが決まると、陽イオンの組み合わせが限定される。ここで、水素陰イオンを錯体水素化物中に加えると、陽イオンの組み合わせ数が増大し、組成の自由度が大幅に向上し、これまで合成されていなかった水素化物が実現可能となる。この方針に従い、第一原理計算によって合成可能であることが予測された $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ の高温高压合成を試みた<sup>[1]</sup>。 $\text{LiH}$ 、 $\text{AlH}_3$ 、 $\text{Fe}$ の混合粉末を5 GPa、600°Cで

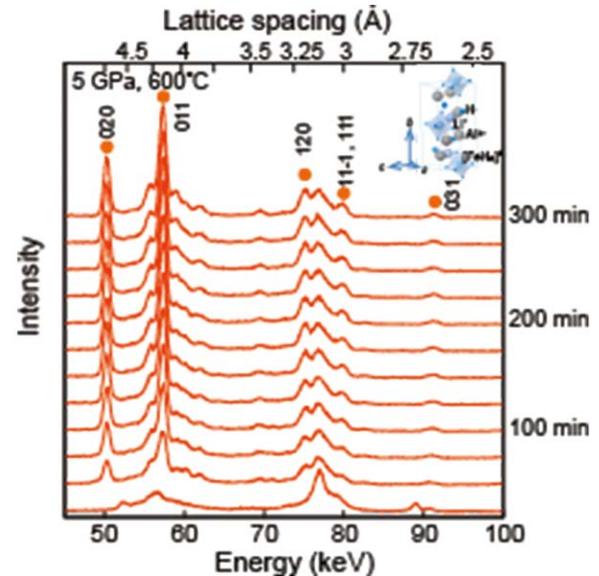


図1  $\text{LiH}$ 、 $\text{AlH}_3$ 、 $\text{Fe}$ 混合粉末を5 GPa、600°Cで水素化した場合に得られたその場合粉末X線回折プロファイル。600°Cに加熱後約30分で理論計算予測された新規水素化物 $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ の単位格子で指数付け可能なブラッグピーク(図中丸印)の生成が観察された。

水素化した。放射光その場観察により得られた粉末X線回折プロファイルの時間変化を図1に示す。第一原理計算による構造最適化によって予想された $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ の生成をその場観察により確認した。高温高压下で合成された $\text{Li}_3\text{AlFeH}_8$ は常温常圧下に回収することが可能であった。

放射光その場観察技術により開発された大容量試料用高温高压合成セルを用いて、中性子回折実験用の試料合成を行うための技術を開発した。この技術をもとに数10mgの9配位錯体水素化物 $\text{Li}_3\text{MoH}_{11}$ を合成し中性子回折実験を行った。その結果MoのまわりにHが9個配位した特異な構造を有することを明らかにした<sup>[4]</sup>。

(齋藤 寛之)

## 3. 応力測定

構造材料における疲労・破壊メカニズム解明のためには、多結晶粒で構成させる構造材料内の1結晶粒( $\sim 10 \mu\text{m}$ )、さらにその内部のひずみや転位密度分布の導出が必須であり、そのような評価技術としては白色X線と2次元検出器の組み合わせがもっとも簡便である。そこで2016年度も2015年

度より継続してJASRI検出器チームと協力し、現在開発中の高エネルギー認識型X線画像検出器の評価を行った。JASRI検出器チーム担当の検出器の大型化に関しては、2015年度に比べて素子面積が4倍大きい、CeTeを基板センサーとする大面積シングルモジュール型実機（ピクセルサイズ200  $\mu\text{m}$ 、ピクセル数190 $\times$ 200）の開発に成功し、Pilatusと比較して開発中の検出器が高エネルギーに対して非常に敏感であることから幅広いエネルギー範囲での利用が可能であることを確認した<sup>[5]</sup>。一方、測定技術開発を担当するJAEA側は、試料を回転させる方法による新たな3次元イメージングの手法開発を実施し、ラウエ斑点から結晶方位、および、検出された回折強度をエネルギースペクトル解析することにより $10^{-3}$ 程度の精度による格子定数の決定が可能であることを明らかにした。2017年度は本手法を金属材料に適用し、弾塑性変形における内部ひずみの導出を目指す。

核融合炉用ダイバータの構造材料として期待される、繊維強化型SiC複合材料（SiCfSiC）とタングステン（W）との接合材料の界面近傍の反応相をX線回折実験で調べた。接合界面近傍のSEM観察で、接合熱処理下でSiCfSiCが分解して拡散した、Cを含むW相（W-C相）やSiを含むW相（W-SiC）を確認したが、その相に関する知見は未だ得られていなかった。そこで、高原子番号の材料であるWに対して比較的透過力の高い、高エネルギーX線を含む白色X線を用いて界面近傍に対して、X線回折実験を行った。その結果、界面近傍領域においては、複数のWC及び $W_2C$ のピークが確認でき、W-Cが固溶相ではなく、W-Cによる化合物を形成することが分かった。一方で、W-Si化合物に相当するピークは確認できず、SiがWに固溶していることを示唆する結果を得た。

（安田 良、城 鮎美、菖蒲 敬久）

#### 4. 表面回折計

BL14B1に設置されている $\kappa$ 型回折計を用いて、X線反射率測定により、イオン液体/電極界面のその場構造解析を行った。イオン液体はカチオンとアニオンのみで構成される液体の有機化合物の塩であり、イオン液体/電極界面の様子は、水溶液/電極界面のそれとは全く異なるが、その詳細はまだ十分に理解されていない。そこで界面におけるイオン液体分子の配列構造を、その場構造解析法の1つであるX線反射率測定により解析した。X線反射率強度の電極電位依存性を測定し、その結果を電気化学測定法の1つであるインピーダンス測定の結果と比較すると、インピーダンス測

定では可逆に界面のイオン液体分子の配列構造は変化していることを示しているのに対して、反射率測定の結果は、不可逆に変化していることを示していることがわかった。このことは、電極表面のごく近くに存在するイオン液体分子のみが、可逆に配列構造を変えられることを示唆している。

（田村 和久）

#### 5. PDF

新規に導入した $\kappa$ 型回折計の最大の特徴は大型の $2\theta$ アームの位置再現性が飛躍的に向上したことである。これによってバックグラウンドの除去の際、ラグランジュ補間の必要がなくなり、PDF解析におけるデータセットの作成が容易になった。また、PDF解析だけでなく、Bragg反射の測定に置いても精密に測定できるようになったため、リートベルト解析による構造パラメーターの信頼性が高まった。図2(a)は高エネルギー粉末X線回折で得られたニオブ酸カリウムのリートベルト解析の結果である<sup>[6]</sup>。非常に良いフィット結果が得られている。また、この結果から結晶構造を描画したものが図2(b)である。さらにMEM解析によって得られた電子密度マッピングの結果が図2(c)である。このようにPDF解析として利用する同一のデータセットで従来の結晶構造解析を行うことができるようになった。同一のデータセットで得られた平均構造はPDF解析の初期パラメーターとしても有効で、PDF解析においても利便性が高まっている<sup>[7,8]</sup>。

（米田 安宏）

#### 6. XAFS

BL14B1では、白色X線実験ハッチにおいてエネルギー分散型光学系によるXAFS測定が行われていると共に、単色X線実験ハッチにおいて通常型のXAFS測定が実施されている<sup>[9-13]</sup>。高速実時間分割測定から低濃度測定まで、各種XAFS測定を実施できる環境が整えられている。

エネルギー分散型光学系では、様々なその場観測条件を整え、各種反応系における実時間分割XAFS測定が行われている。ガスフローメータ、バルブ、ポテンシオスタット、インジェクター等の遠隔操作システムを常備させ、ガス雰囲気下反応、電極反応、溶液滴下による錯形成反応等を対象とした時分割測定を実施してきている。2016年度においては、水素安全対策の1つである水素再結合（水生成反応）触媒に対して、反応中におけるPd触媒の構造変化を2 Hz程度の時間分解能で観測した。結果、水素再結合反応中にPd触媒の水

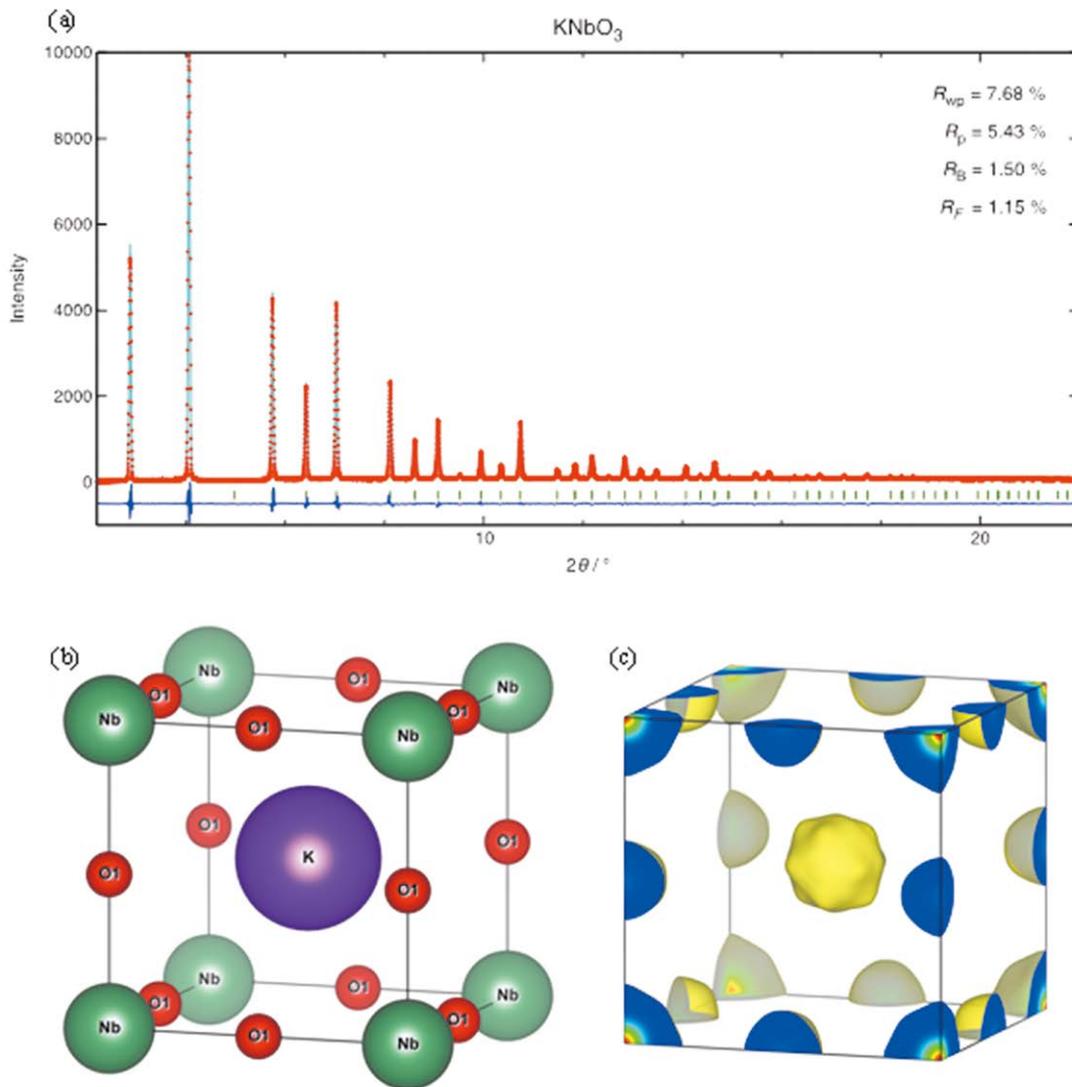


図2 新規回折計の導入によってリートベルト解析などの従来型の結晶構造解析も高エネルギーX線回折によって得られたデータセットを用いて行うことができるようになった。(a) KNbO<sub>3</sub>のリートベルト解析の結果。(b) 解析で得られた結晶構造を描画。(c) MEM解析で得られた電子密度マッピング。リートベルト解析にはRIETAN-FPを、図の描画にはVESTAを使用。

素化は起こらず、触媒の酸化膜表面上で反応が進行することが分かった<sup>[13]</sup>。

放射性Csが吸着した土壌の減容化へ向けて、物理粉砕処理を施した際のCs吸着状態に対して、蛍光検出器として36素子SSDを使用し、10 ppmレベルまでの濃度依存局所構造解析を実施した。その結果、Cs元素が粘土鉱物中に安定して存在するには、粘土の層構造が重要であることが判明し、この層構造を破砕することでCsを選択的に回収することができる可能性が見出された。

(松村 大樹、辻 卓也、小林 徹)

#### 参考文献

- [1] H. Saitoh, S. Takagi, T. Sato, Y. Iijima, S. Orimo: *Int. J. Hydro. Energy*, **42**, (2017) 22489-22495.
- [2] H. Saitoh, A. Machida, H. Sugimoto, T. Yagi, K. Aoki: *J. Alloys Compd.*, **706**, (2017) 520-525.
- [3] T. Ogata, T. Sato, S. Takagi, H. Saitoh, Y. Iijima, B. Paik, S. Orimo: *Mater. Trans.*, **58**, (2017) 157-159.
- [4] S. Takagi, Y. Iijima, T. Sato, H. Saitoh, K. Ikeda, T. Otomo, K. Miwa, T. Ikeshoji, S. Orimo: *Sci. Rep.*, **7**, (2017) 44253.
- [5] H. Toyokawa, C. Saji, M. Kawase, S. Wu, Y. Furukawa, K. Kajiwara, M. Sato, T. Hirono,

- A. Shiro, T. Shobu, A. Suenaga, H. Ikeda: *Journal of Instrumentation*, **12**, (2017) C01044.
- [6] T. Nakai, M. Kobune, T. Nagamoto, T. Kikuchi, Y. Yoneda: *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **41**, (2016) 251-254.
- [7] Y. Yoneda, T. Nagamoto, T. Nakai, M. Kobune: *Trans. Mat. Res. Soc. Japan*, **41**, (2016) 197-200.
- [8] Y. Yoneda, R. Aoyagi, D. Fu: *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, (2016) 10TC04.
- [9] T. Sakamoto, H. Kishi, S. Yamaguchi, D. Matsumura, K. Tamura, A. Hori, Y. Horiuchi, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, H. Tanaka: *J. Electrochem. Soc.*, **163**, (2016) H951.
- [10] R. Lang, T. Li, D. Matsumura, S. Miao, Y. Ren, Y.-T. Cui, Y. Tan, B. Qiao, L. Li, A. Wang, X. Wang, T. Zhang: *Angew. Chem. Int. Ed.*, **55**, (2016) 16054.
- [11] T. Yaita, D. Matsumura, T. Kobayashi, S. Suzuki, T. Tsuji, M. Okumura, M. Machida, R. Motokawa, H. Mukai, T. Kogure: *Global Environ. Res.*, **20**, (2016) 33.
- [12] T. Sakamoto, T. Masuda, K. Yoshimoto, H. Kishi, S. Yamaguchi, D. Matsumura, K. Tamura, A. Hori, Y. Horiuchi, A. Serov, K. Artyushkova, P. Atanassov, H. Tanaka: *J. Electrochem. Soc.*, **164**, (2017) F229.
- [13] D. Matsumura, M. Taniguchi, H. Tanaka, Y. Nishihata: *Int. J. Hydrog. Energy*, **42**, (2017) 7749.

国立研究開発法人量子科学技術研究開発機構

量子ビーム科学研究部門

関西光科学研究所 放射光科学研究センター

高圧・応力科学研究グループ

齋藤 寛之、安田 良、城 鮎美

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

物質科学研究センター

放射光エネルギー材料研究ディビジョン

環境・構造物性研究グループ

米田 安宏、田村 和久、松村 大樹、辻 卓也

放射光分析技術開発グループ

菖蒲 敬久

アクチノイド化学研究グループ

小林 徹