

BL14B1 極限量子ダイナミクスII

1. 概要

BL14B1は偏向電磁石を光源とし、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、X線反射率測定、および、XAFS測定であり、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、イオン液体と電極界面の構造解析、および、化学状態の評価を行っている。白色X線と単色X線を使った実験を相補的・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、ひろ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。また、高温高压下での液体の構造についての研究も進められている^[1]。

これまでは水素化が困難と考えられてきたアルミ合金を対象として新規水素化物の合成を試み、Al-Co合金の新規水素化物の合成に成功した。アルミニウムとコバルトの粉末をモル比2:1で混合したものを出発物質として用いた。混合粉末を室温で9 GPaまで加圧した後に、750℃まで100℃/minで加熱し水素流体中に保持し、反応過程を放射光その場観察したところ、合金とは異なる構造への変化が観察され、新規水素化物が得られていることが分かった(図1)。合成された水素化物は減圧過程で水素を放出すること無く、常圧下に回収可能であっ

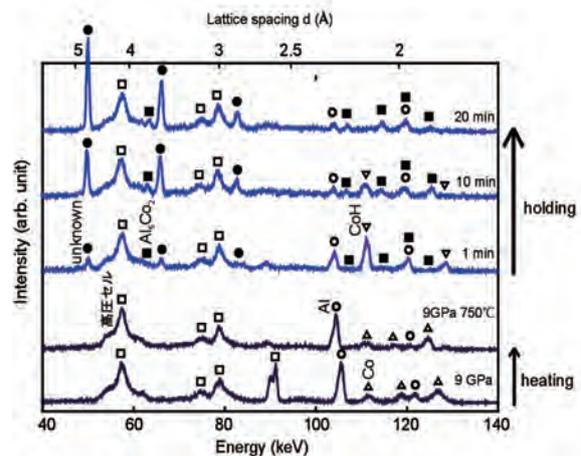


図1 アルミニウムとコバルトの粉末をモル比2:1で混合した粉末を圧力9 GPa、温度750℃の条件で水素化した際の放射光その場粉末X線回折測定結果。□は高压セル、○はAl、△はCo、▽はCoH、■はAl₅Co₂、●は水素化物からのブラッグ反射をそれぞれを表す。

た。回収した合金水素化物を常圧で加熱したところ約170℃で水素放出が観察された。現在は単相の合成条件を決定できていないため、単相試料の合成条件の探索を進めている。単相が得られた場合、放射光と中性子回折実験を行い、構造決定を試みる予定である。Al-Co系以外のアルミ合金の水素化についても研究を進めている。

(齋藤 寛之)

3. 応力

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(~10 μm)、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最も簡便である。2017年度はJASRI情報処理推進室が開発してきたエネルギー認識型X線画像検出器を利用し、JASRI、QST、JAEAが協力して実材料への適用・評価を行った。JASRI検出器チーム担当の検出器の高度化に関しては、ピクセル毎の読み出し回路のオフセット電圧および前置増幅器の利得を個別に調整する手法を確立し、標準蛍光試料を用いて20~150 keVの範囲で良好なエネルギー線形性が得られることを確認した。これにより、回折スポットのエネルギーを $(\Delta E/E)=10^{-3}$ 以下の精度で精密に決定できることを実証した。また、データ収集ソフトウェアも実利

用を見据えて一新し、サンプルおよび検出器設置ステージとの連動測定を迅速に行えるように改良した。一方、測定技術開発を担当するQST・JAEA側は、2016年度に開発した3次元イメージングの手法を利用し、複数の金属材料に適用した。(1) 4点曲げした銅多結晶試料：ラウエ回折を測定し、検出された回折強度をエネルギースペクトル解析した。その結果、回折スポット内ではエネルギーが60~120 keVの領域で分布していた。格子面間隔はスポット内ではほぼ一定で、それぞれ2.106 Å、1.807 Å、1.278 Åであり、これらは銅の主要3方向に対応するCu 111、Cu 200、Cu 220の標準値と一致していることが明らかになった。(2) 4点曲げした銅単結晶試料：弾性変形過程のラウエ回折を測定した結果、負荷ひずみの値が大きくなるにつれ、各ラウエスポットが広がっていく様子が捉えられた。また、スポット毎に広がり具合が異なっており、回折面による変形の難度が異なっていた。さらに、弾性変形から塑性変形へ変化した際に、スポットの広がり他に結晶方位の回転も確認できた。(3) 3次元イメージング手法開発：試料を回転させずにカメラ長を変化させてラウエ回折像を測定する3次元イメージング手法開発を実施した。カメラ長を変化させると、ラウエスポットの形状は変化しないが、見えている視野がより広角になる。カメラ長を変えて撮影された同一ラウエスポットを幾何学的に解析することで、各ラウエスポットに対する試料中の奥行き方向の情報を得ることを可能にした。さらに、試料を放射光に対して垂直方向に動かすことで、像を得ることが可能になった。今後はさらに解析を進め、求めたひずみの精度についての評価を実施する。

(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 κ 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振る舞いを、その場構造解析法の1つであるX線反射率測定により追跡した。今回は、側鎖の長さが異なるイオン液体を電解液に用い、イオン液体分子の構造の違いが界面での振る舞いにどのような影響を与えるかを調べた。カチオンのイミダゾリウム環にn-ブチル基を持つ1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホニル)アミド([BMIM]TFSA)と、n-ヘキシル基を持つ1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチル

スルホニル)アミド([HMIM]TFSA)を電解液とし、Si(100)基板を電極とした。反射率強度の電極電位依存性を測定した結果から、[BMIM]TFSAの場合は、界面のイオン液体分子は不可逆的な振る舞いを示すのに対して、[HMIM]TFSAの場合は、可逆的な振る舞いを示すことが分かった。インピーダンス測定の結果では、電極表面に吸着しているイオン液体分子は、どちらのイオン液体の場合でも可逆に振る舞うことから、この結果は、電極の極近傍では、構造の違いに関係なくイオン液体分子は電極の表面電荷に束縛されるのに対して、沖合に行くと、イオン液体分子同士の相互作用が主として構造を決めていることを示していると考えられる。

(田村 和久)

5. PDF

BL14B1では高エネルギーX線回折によって得られた粉末X線回折パターンから、リートベルト解析とPDF解析の両方を行うことができる。リートベルト解析は最新版のRIETAN-FPでは煩わしい異常分散項の入力が自動的に行われるようになったため、利便性が大いに向上した。なお、最新版のRIETAN-FPは原則として開発者の泉富士夫先生の講習会に参加しなければ入手することはできないのだが、泉先生のご厚意によってBL14B1の κ 型回折計を使用したユーザーへの再配布が許されている。リートベルト解析によって得られた平均構造は、PDF解析の際にも有力な局所構造モデルとなる。また、同じデータセットで平均構造と局所構造解析を行うことによって、平均構造と局所構造との差異をより厳密に抽出することができるようになり、 BaTi_2O_5 ^[2]、 $\text{PbZr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ ^[3]、 $\text{Na}_{0.5}\text{K}_{0.45}\text{Li}_{0.05}\text{NbO}_3$ ^[4]などに適用されている。

(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光学系によるXAFS測定が実施されている^[5-8]。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ostat、インジェクター等の遠隔操作システムを常備させ、ガス変換反応、溶液中電極反応、配位子置換反応等を対象とした時分割測定を実施している。2017年度においては、アルカリ溶液中のPt電極触媒に対して、サイクリックボルタンメトリーを実施しながらPt L_3 吸収

端のXAFSを連続的に観察するCV-XAFS測定を行い、Pt電極触媒の酸素還元反応における律速過程が電位条件によって異なることを明らかにした^[6]。

通常型光学系としては、蛍光検出器として36素子SSDを使用して、低濃度XAFS測定を実施している。その1つとして、放射性Csが付着した土壌の安定的保管や減容化へ向けて、各種粘土鉱物に対して微量のCsを収着させた際のCs *K*吸収端での局所構造測定を行っている。粘土の層構造とCsの収着状態との関連性を見出すことで、Csの移動度評価や選択的回収に繋げていくべく、研究を継続している。

(松村 大樹)

米田 安宏、田村 和久、松村 大樹

放射光分析技術開発グループ

菖蒲 敬久

References:

- [1] K. Fuchizaki, H. Nishimura, T. Hase, H. Saitoh: *J. Phys.: Condens. Matter*, **30** (2018) 045401.
- [2] S. Tsukada, Y. Fujii, Y. Yoneda, H. Moriwake, A. Konishi, Y. Akishige: *Phys. Rev. B*, **97** (2018) 024116.
- [3] Z. Wang, N. Zhang, H. Yokota, A. M. Glazer, Y. Yoneda, W. Ren, Z. Ye: *Appl. Phys. Lett.*, **113** (2018) 012901.
- [4] Y. Yoneda, E. Takata, H. Nagai, T. Kikuchi, M. Morishita, M. Kobune: *Jpn. J. Appl. Phys.*, **56** (2017) 10PB07.
- [5] H. Itoi, H. Nishihara, S. Kobayashi, S. Ittisanronnachai, T. Ishii, R. Berenguer, M. Ito, D. Matsumura, T. Kyotani: *J. Phys. Chem. C*, **121** (2017) 7892.
- [6] S. Kusano, D. Matsumura, K. Asazawa, H. Kishi, T. Sakamoto, S. Yamaguchi, H. Tanaka, J. Mizuki: *J. Electron. Mater.*, **46** (2017) 3634.
- [7] Y. Sekine, R. Motokawa, N. Kozai, T. Ohnuki, D. Matsumura, T. Tsuji, R. Kawasaki, K. Akiyoshi: *Sci. Rep.*, **7** (2017) 2064.
- [8] H. Wang, J. Isobe, T. Shimizu, D. Matsumura, T. Ina, H. Yoshikawa: *J. Power Sources*, **360** (2017) 150.

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
安田 良、齋藤 寛之、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