

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、BL06/SAGA-LS 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。テンダー X 線（2-4 keV）を利用する *in-situ* XAFS（蛍光法）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]。また、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。Hypix-3000 を利用した XRD、及び X 線異常分散効果を利用した計測システムについても構築を進めている。運用においては、利用申請ウェブシステムを開発して 2020 年度から導入し、利用申請・採択プロセスの迅速化・省力化を実現した。利用希望者による計画書のアップロード、利用希望日・不可日等の諸情報の入力、技術・課題審査、採択処理、利用日設定等、全てオンラインで実施可能である。英語にも対応する。

[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. Catal.*, **389** 611-622 (2020).



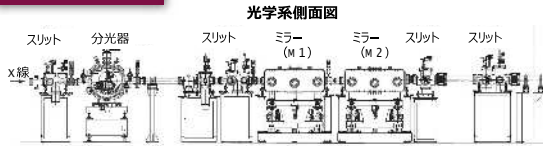
九州大学硬X線ビームライン(BL06/SAGA-LS)の高度化および利用研究

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・MUFUND IRWA Albert・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 電子エネルギー: 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 ¹⁰ 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: P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、触媒反応やレアメタ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。

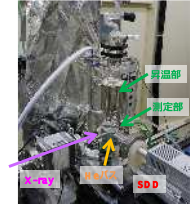
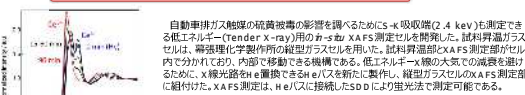
測定モードおよび検出器

- 透過法: イオンチェンバー
- 転換電子法: 転換電子収量検出器
- 蛍光法: フリット検出器、単素子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ガススタンパー
- 設備: ガス供給除去設備、Q-AISS、低温チラー(-25~150℃)

分析対象	分析条件	分析結果	分析装置
元素	RT、RT+Q (昇降も可能)	RT	RT
ガス供給システム	H ₂ , O ₂ , CO, CH ₄ , N ₂ , SO ₂ , NO _x	RT	RT
ガス供給システム	ガス供給	RT	RT
低エネルギー測定 (4-8 keV)	(昇降も可能)	RT	RT
試料の形状	粉末、薄膜、液体	RT	RT
環境	真空、大気	RT	RT



触媒硫黄被毒挙動の解析 重信 悠季・永長 久寛 教授 (九大・総理工)



反応性ガス(H₂, SO₂)環境下における触媒硫黄被毒挙動の解析

自動排気ガス触媒の硫黄被毒の影響を調べるためにCe L-edge(2.4 keV)も測定できる低エネルギー(Tender X-ray)用のHeガスXAFS測定システムを構築した。試料昇降システムは、高純度化学物質の搬送システムを用いた。試料昇降システムは、試料昇降システム内に分かれており、内部で移動できる機構である。低エネルギーX線の被毒の減衰を避けるために、X線光路Heガス交換できるHeガス交換システムを構築した。X線光路Heガス交換システムは、X線光路Heガス交換システムを構築した。X線光路Heガス交換システムは、X線光路Heガス交換システムを構築した。

触媒設計・開発 性能評価 高機能化 触媒の性能、耐久性の向上

高性能な触媒の開発 触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

触媒の性能、耐久性の向上

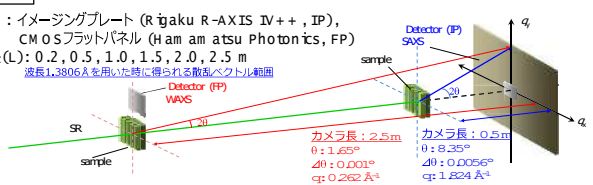
触媒の性能、耐久性の向上

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線を用いた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・総理工)



X線CT(XCT, XAFS-CT)

シンクロtron X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次元カメラ(C13440-20C, 浜松)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(13.440×20.000 μm)、ピクセル数: 2048(H)×2048(V)、読み出し速度は最大30 fps(US8接続)である。シンチレータLuAG結晶(1 m厚)を採用し、1.0倍拡大倍率のイメージングが可能である。X線透過率イメージング(CT)とXAFS解析システムとを組み合わせた連続撮影システムを構築した。連続撮影システムは、連続撮影システムを構築した。連続撮影システムは、連続撮影システムを構築した。

XAFS-CT法によるN系触媒材料の化学状態および3次元観察 島越 拓磨・吉岡 聡 助教・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

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

As prep材料 H₂還元材料 H₂還元+CH₄還元材料

X線回折(XRD: X-ray Diffraction)

新に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年度学内ラーニング経費(若手研究者研究環境整備経費)により、同軸2軸付コネクター(特許権)および高圧2次元カメラ(100 μm)を導入した。高圧材料等に使用できる多軸付コネクターに加え、キヤリブスターを別途整備し、粉末X線回折も可能にしている。試料加熱機構についても整備を進めている。各種試料のXRDを実現するとともに、エネルギー(波長)掃引に組み合わせX線常散乱(DAFS)解析を計画している。

【学内ラーニング経費】若手研究者研究環境整備経費(平成30年度)

【物質・材料科学研究者に係るシンクロtron光ビームラインの整備】

X線回折装置(XRD) 神津機工(0-20) REAKU MyPi-3000

Pixel size: 100 μm Image area: 38.5×77.5 mm Energy range: 4-30 keV 計数率: > 1x10⁶ cps/pk 読み出し: 3.7 m s

X線回折(XRD) 小角X線散乱との同時測定(SWAX) X線反射(XR) X線常散乱法(XAS) 粉末X線回折

若手研究者に各分野に応じた最先端研究環境を提供し自立した研究活動を促進

Sample: Si powder (standard) X-ray energy: 9.0 keV (1.38 Å) Camera path length: 300 mm Exposure time: 5 m s

FWHM ~ 2 pixel

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

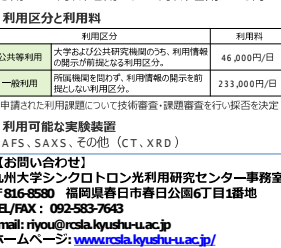
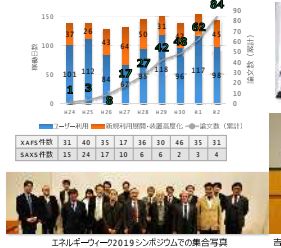
Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

Capillary diameter: 0.2 mm Rotation speed: 60 rpm

成果・活動

論文・学会・受賞等
富田付子学術論文84篇、記事・報告書等18篇
招待・依頼講演37件、学会口頭発表149件、学会ポスター発表140件
アメリカ物理学会フロー(九大初)・ACS Fluoropolymer 2014 3M Award・日本化学会(高松)・九州分析化学会(徳島)・第17回(高松)・第18回(高松)・第19回(高松)・第20回(高松)・第21回(高松)・第22回(高松)・第23回(高松)・第24回(高松)・第25回(高松)・第26回(高松)・第27回(高松)・第28回(高松)・第29回(高松)・第30回(高松)・第31回(高松)・第32回(高松)・第33回(高松)・第34回(高松)・第35回(高松)・第36回(高松)・第37回(高松)・第38回(高松)・第39回(高松)・第40回(高松)・第41回(高松)・第42回(高松)・第43回(高松)・第44回(高松)・第45回(高松)・第46回(高松)・第47回(高松)・第48回(高松)・第49回(高松)・第50回(高松)・第51回(高松)・第52回(高松)・第53回(高松)・第54回(高松)・第55回(高松)・第56回(高松)・第57回(高松)・第58回(高松)・第59回(高松)・第60回(高松)・第61回(高松)・第62回(高松)・第63回(高松)・第64回(高松)・第65回(高松)・第66回(高松)・第67回(高松)・第68回(高松)・第69回(高松)・第70回(高松)・第71回(高松)・第72回(高松)・第73回(高松)・第74回(高松)・第75回(高松)・第76回(高松)・第77回(高松)・第78回(高松)・第79回(高松)・第80回(高松)・第81回(高松)・第82回(高松)・第83回(高松)・第84回(高松)・第85回(高松)・第86回(高松)・第87回(高松)・第88回(高松)・第89回(高松)・第90回(高松)・第91回(高松)・第92回(高松)・第93回(高松)・第94回(高松)・第95回(高松)・第96回(高松)・第97回(高松)・第98回(高松)・第99回(高松)・第100回(高松)



1. 利用期間 (SAGA-LSの稼働日に準ずる)
第I期: 4-7月、第II期: 8-12月、第III期: 1-3月

2. 利用区分と利用料

利用区分	利用料
公共等利用	46,000円/日
一般利用	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

3. 利用可能な実験装置
XAFS、SAXS、その他 (CT, XRD)

【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
TEL: 816-5580 福岡県春日市春日公園6丁目1番地
TEL/FAX: 092-583-7643
Email: rhyo@rcsl.kyushu-u.ac.jp
ホームページ: www.rcsl.kyushu-u.ac.jp/