

2022年度までの ビームライン支援事例

※現在、提供を取りやめた手法が含まれます。

※BL08B2のSAXS、イメージングCTの支援形態が変更となりました。

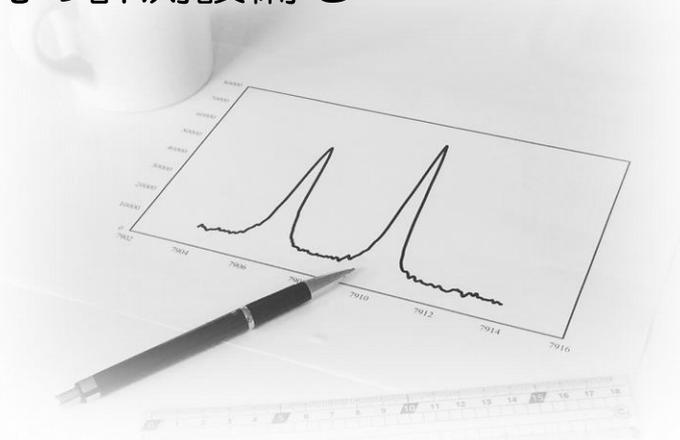
詳細はホームページの「事業内容」をご参照ください。

兵庫県が提供する放射光の産業利用設備

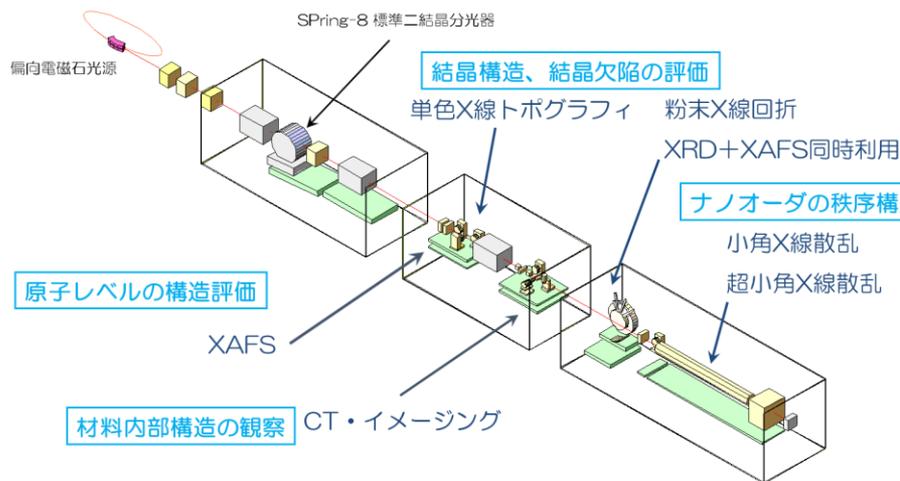
SPring-8 兵庫県ビームライン BL08B2、BL24XUは産業が利用する実験施設である。XAFS、小角X線散乱、X線回折、光電子分光、イメージング・CT、マイクロビーム応用など様々な分析機能を備えている。

今期より、ラボ線源による硬X線光電子分光の計測設備も供用を開始する。

最先端の放射光利用技術を通じて、産業界のものづくりを支援していく。

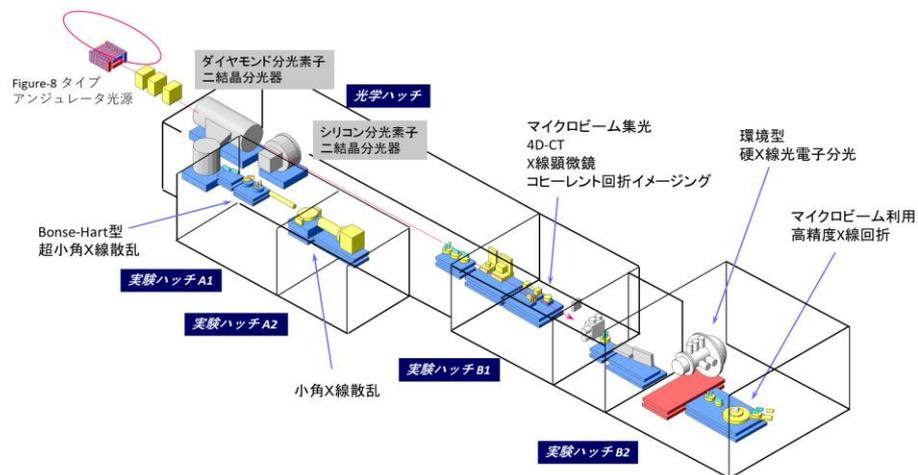


兵庫県ビームライン SPring-8 BL08B2 & BL24XU



偏向電磁石光源

アンジュレータ光源



材料中のナノスケール構造の評価

マイクロビームSAXS

動的SAXSや他手法との同時SAXS測定

BL08B2 JASRIへ委託

BL24XU 装置老朽化により提供終了

BL08B2小角X線散乱ステーション

数ナノメートル～数ミクロンの秩序構造分析
 分解能の幅広い選択性と様々な測定手法を提供

幅広いエネルギーと測定レンジ

エネルギー..... 6 ~ 37 keV
 カメラ長..... 0.5~6 m, 10 m, 16 m

様々な測定手法・各種同時測定

小角/広角散乱同時測定 (SAXS/WAXS)
 斜入射小角散乱測定 (GI-SAXS)
 極小角X線散乱測定 (Ultra-SAXS)
 せん断流下SAXS測定 (Rheo-SAXS)
 Quick-XAFS/SAXS同時測定

利用可能なユーティリティ

加熱ステージ (-190~600 °C、室温~1500 °C)
 せん断セル、多試料自動測定装置等多数

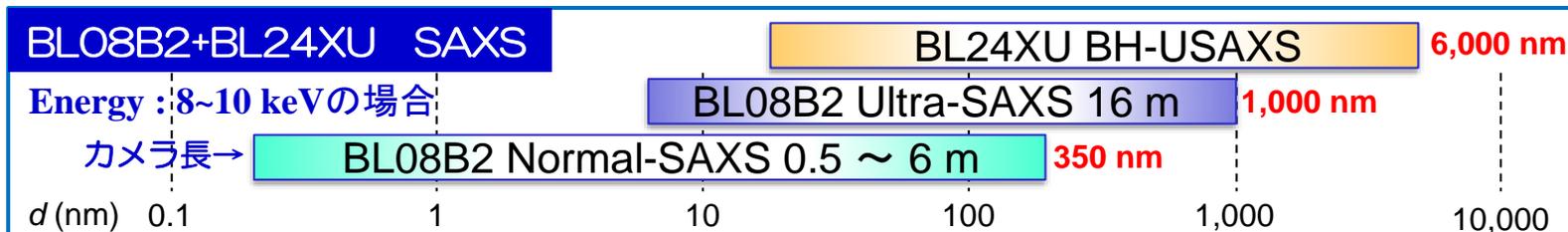


BL08B2-SAXS



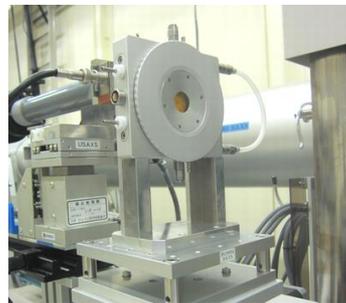
SAXS・XAFS用
 多試料自動測定装置
 ・80試料搭載
 ・SAXS/WAXS対応

多検体測定、測定・データ解析自動化
 →データサイエンスへの応用強化中



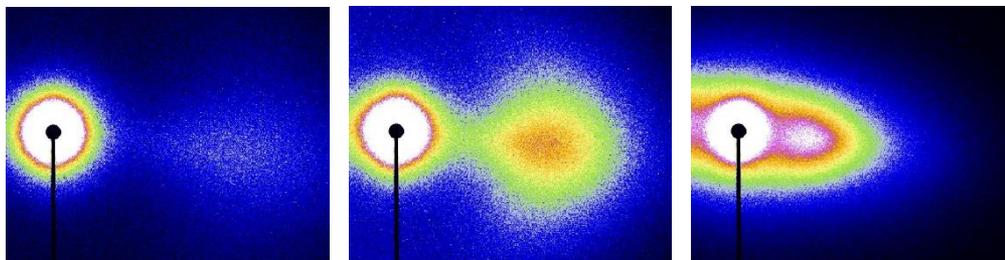
その場観察機能・高エネルギー計測向け整備

加熱過程のその場観察



冷却加熱ステージ
温度範囲 -190~600 °C

配向性PEフィルムの加熱測定 兵庫県ビームライン年報・成果集vol.6より



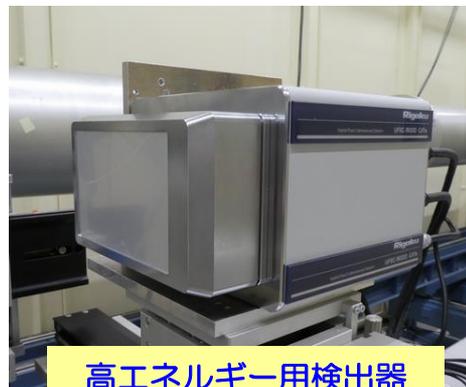
25 °C -----> 130 °C

ユーティリティ機器の加熱炉を利用
その場観察で構造変化を捉えた

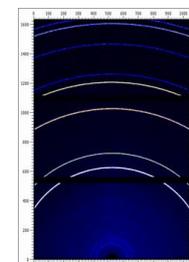
高エネルギーSAXS測定整備

~37keVの高エネルギーSAXS測定が可能

- 金属材料中のナノ構造の統計・定量的評価
- 高濃度・低透過率試料の測定
- 試料交換ロボットによる自動測定可能
- 大面積CdTeセンサー半導体検出器を整備



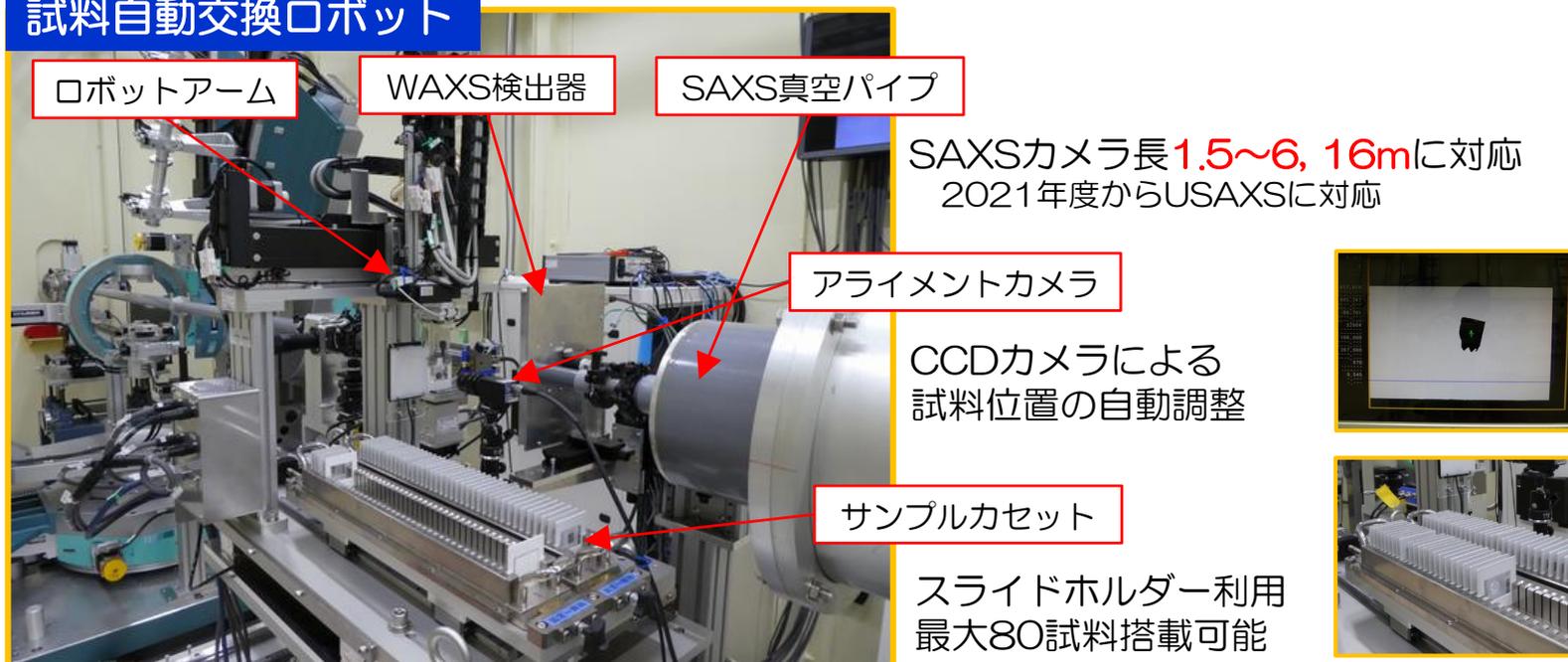
高エネルギー用検出器
Rigaku UFXC-9000 CdTe



ピクセルサイズ
: 75µm/pixel
検出面積(pixels)
: 1041x1634

試料交換ロボットによる自動SAXS測定機能

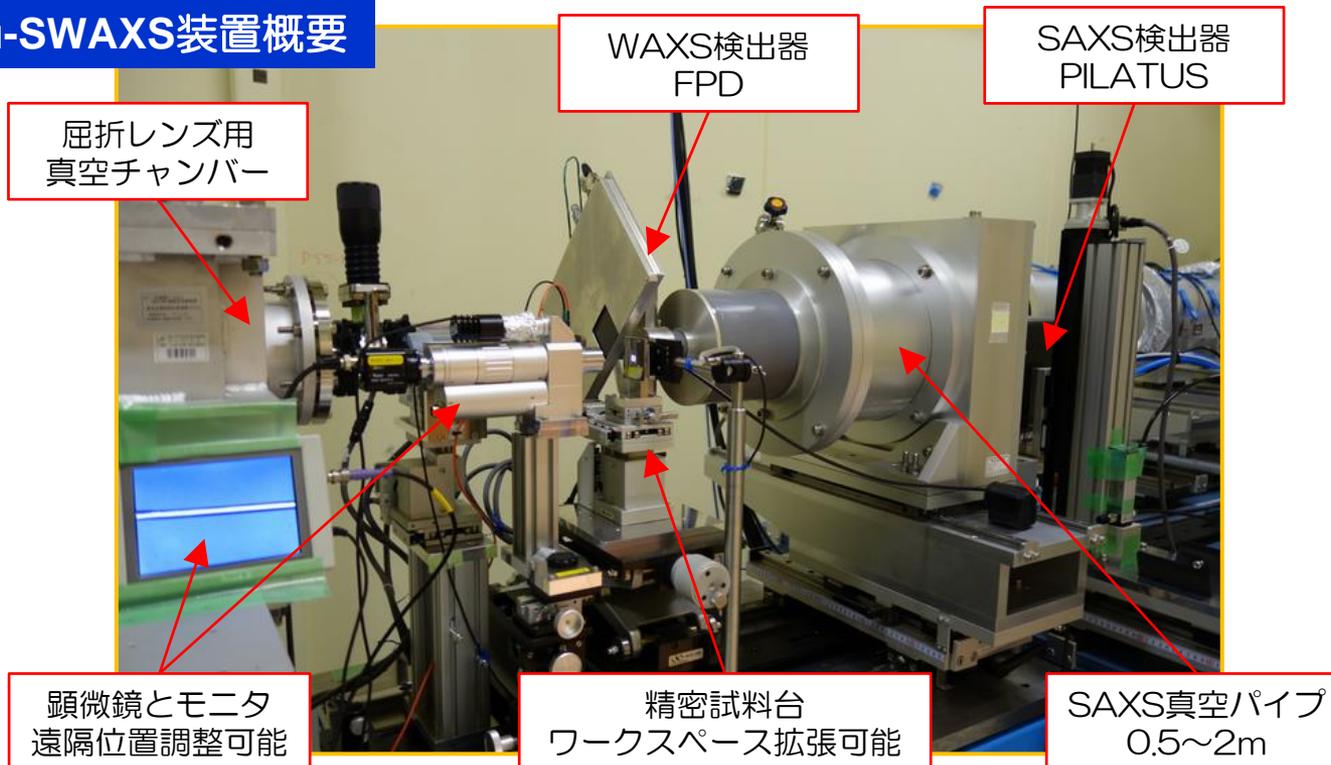
試料自動交換ロボット



- 利用可能手法..... SAXS、SAXS/WAXS、XAFS
- 搭載可能試料数..... 80試料（スライドホルダ利用）
- 試料形状..... ペレット、フィルム、小片、キャピラリーに対応
- アライメント..... CCDカメラによる画像認識
- 装置調整時間..... 約90分 一般利用中の載せ替えに対応
(例えば日中その場観察測定し夜中自動測定)
- 受託研究での利用推奨

BL24XU マイクロビーム-SWAXS

μ-SWAXS装置概要



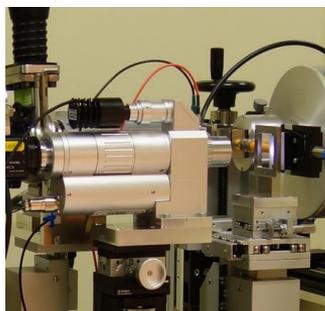
屈折レンズによる高強度集光ビーム

エネルギー : 10 keV
 照射サイズ : **2.5 x 3.0** or **5 x 5 μm^2**
 フォトン数 : **4 ~ 5 x 10⁹ photons/sec.**
 カメラ長 : 0.5 ~ 2 m (真空パイプ)

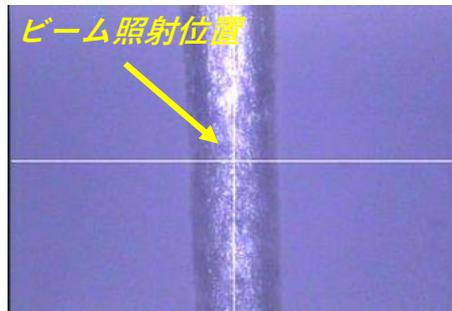
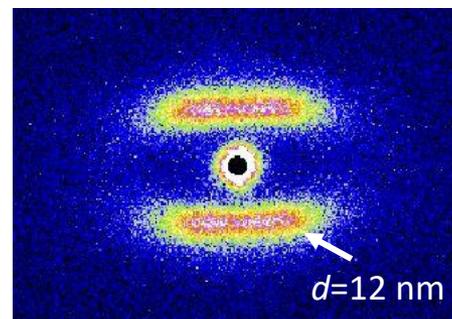
- SAXS/WAXS同時測定
- 加熱炉、引張機等のユーティリティ利用可
- 顕微鏡を利用したピンポイント測定
- 自動ステージによる2Dスキャン測定

マイクロビームSAXS 応用例

細繊維の構造評価



ズーム顕微鏡

ポリエステル繊維 $\phi 40 \mu\text{m}$ 

マイクロフィブリル内微結晶ドメイン構造

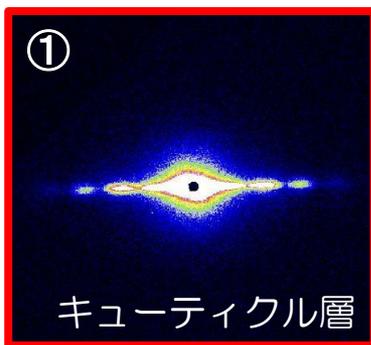
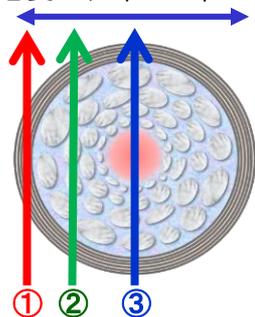
顕微鏡を利用した試料位置調整機構により
細繊維でも容易にビーム照射位置を調整可能

細繊維1本で
解析可能な散乱像を取得可能

毛髪1本の構造評価

各照射位置5~10秒で高速スキャン測定

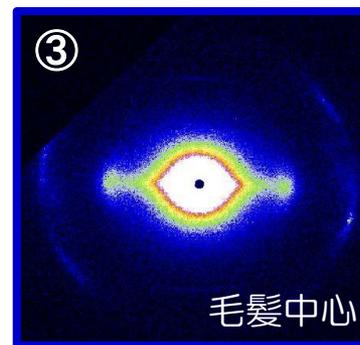
毛髪1本 $\phi 50 \mu\text{m}$



キューティクル層



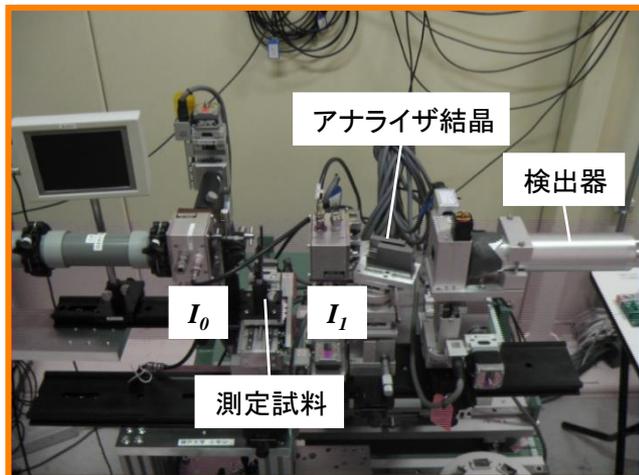
コルテックス領域



毛髪中心

毛髪1本の中で領域ごとに区別して構造評価を実行した

BL24XU Bonse-Hart型USAXS



数十ナノから数ミクロンの長周期構造・凝集体構造が評価できる

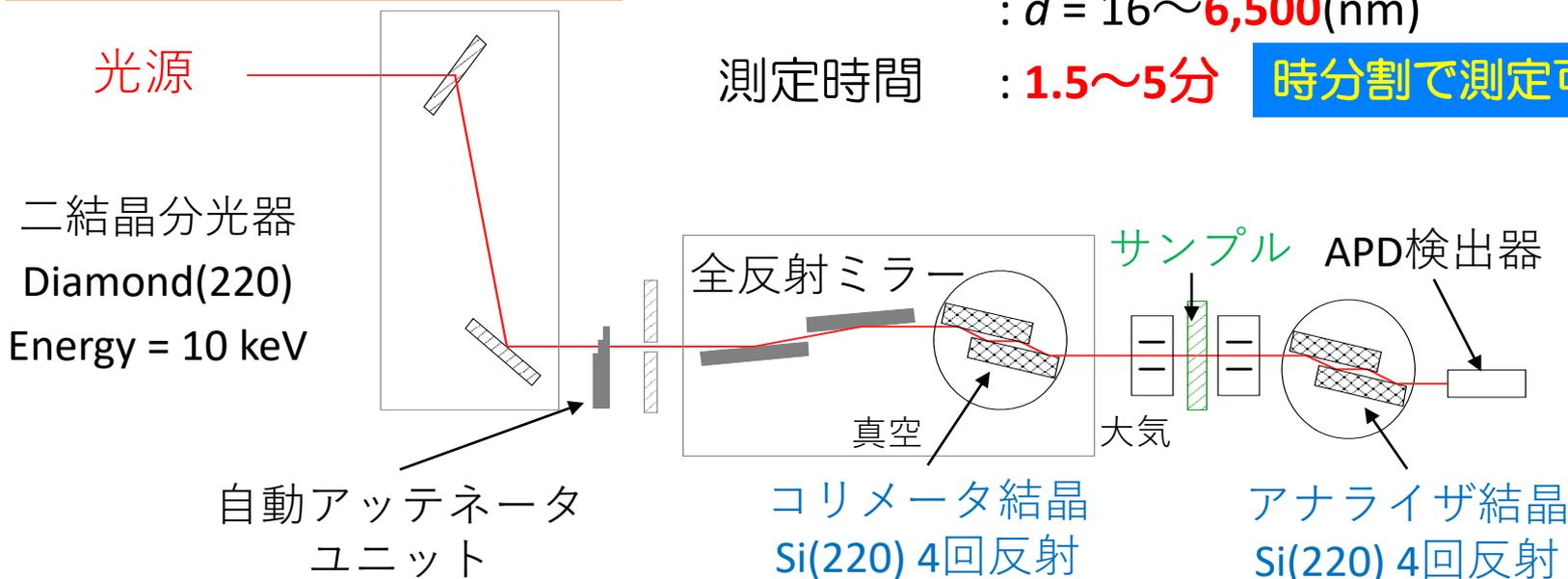
エネルギー : 10.0 keV

角度分解能 : 0.0000111 deg/step

測定領域 : $q = 0.0094 \sim 0.4 (\text{nm}^{-1})$

: $d = 16 \sim 6,500 (\text{nm})$

測定時間 : 1.5~5分 **時分割で測定可能**



BL08B2 & BL24XU

CT・イメージングステーション

材料内部のサブミクロン～ミクロン構造の可視化 高速3次元イメージング

BL08B2 JASRIへ委託

BL24XU 標準手法のみ提供

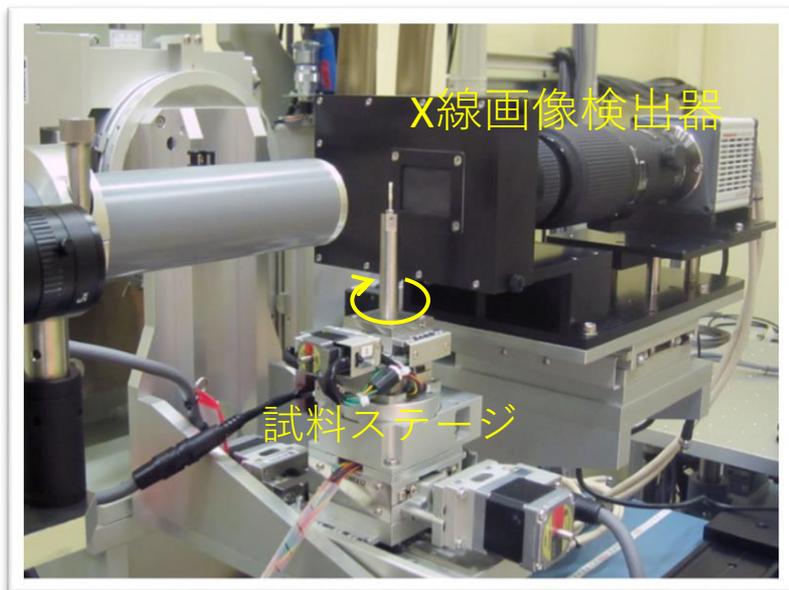
BL24XU担当 兵庫県立大学 エックス線光学講座
籠島

0791-58-0803-3602

kagosima@sci.u-hyogo.ac.jp

CT・イメージング

材料の内部構造をサブミクロン～数ミクロンで可視化

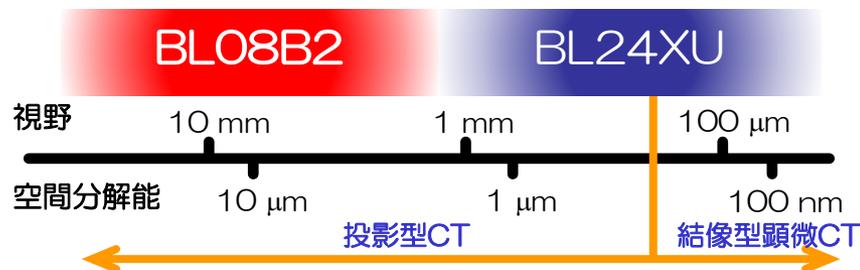


測定条件

- 光子エネルギー： 5 ~ 37 keV
- 空間分解能： 0.325 ~ 6.5 $\mu\text{m}/\text{pixel}$
- 観察視野： 0.66 ~ 13 mm四角

測定手法

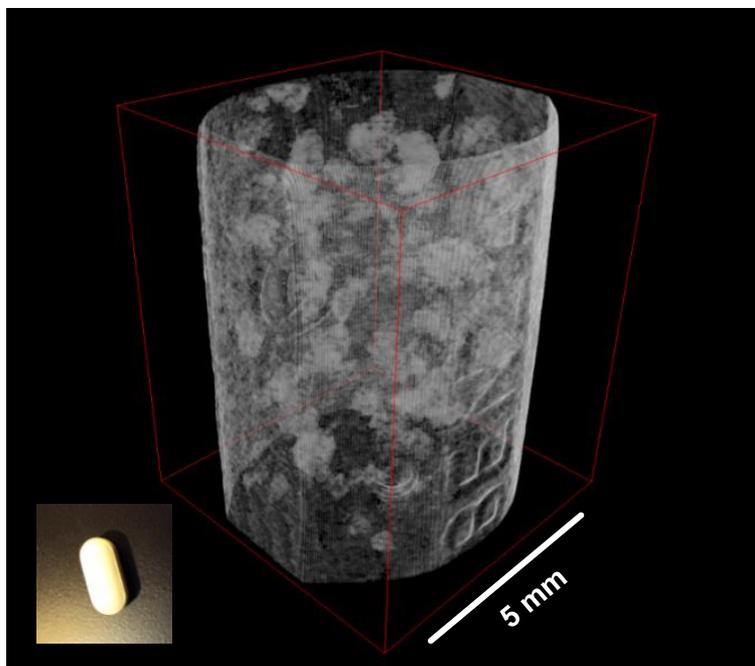
- ラミノグラフィ： 平板試料に対応
- 時分割測定： ~ 100 frame/s
⇒ 1CT当たり数秒
2Dイメージなら0.1秒以下の変化を追跡可能
- 結像型X線顕微鏡：
光子エネルギー： 7 ~ 10 keV
空間分解能： 0.060 $\mu\text{m}/\text{pixel}$ ~
観察視野： 0.1 mmH x 0.15 mmW



投影型CT (BL08B2 & BL24XU)

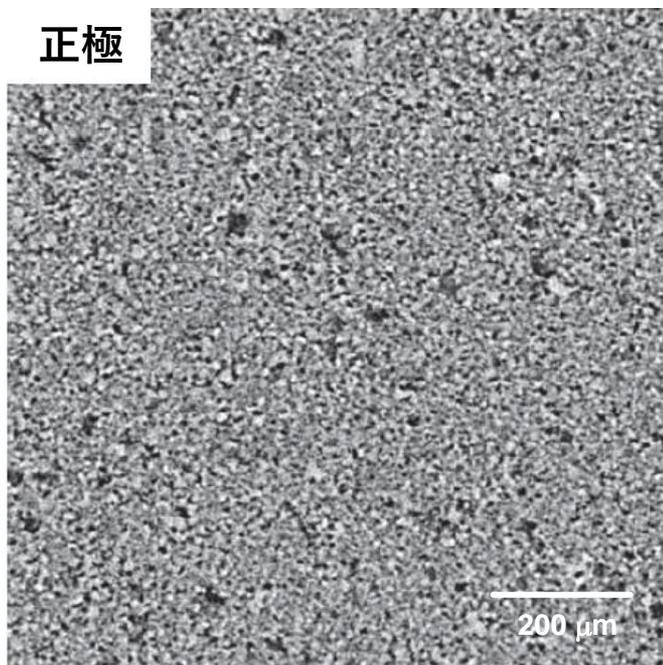
測定例)

標準CT



市販薬

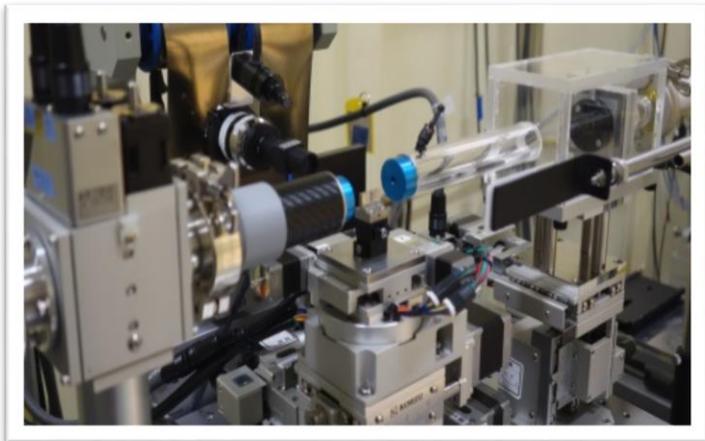
ラミノグラフィ



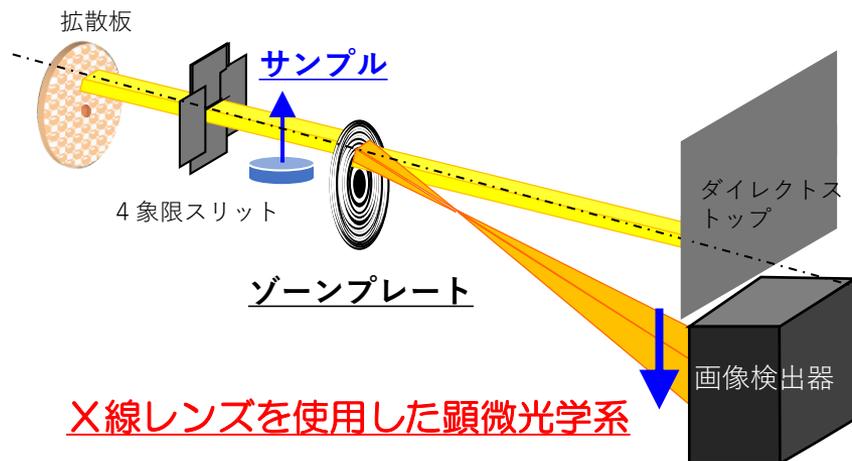
リチウムイオン電池
(電極厚み：約100 μm)

結像型顕微X線CT (BL24XU)

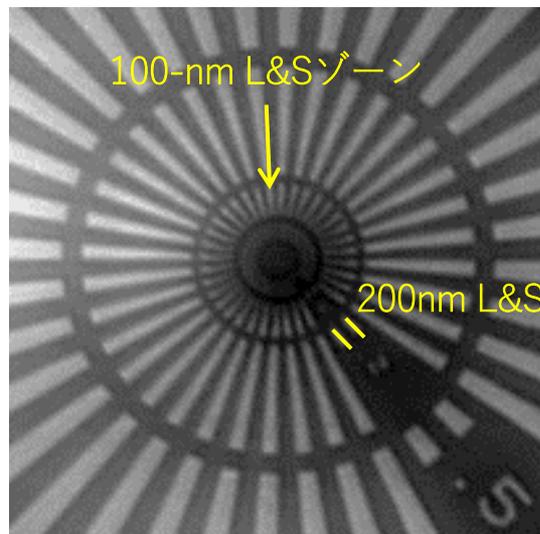
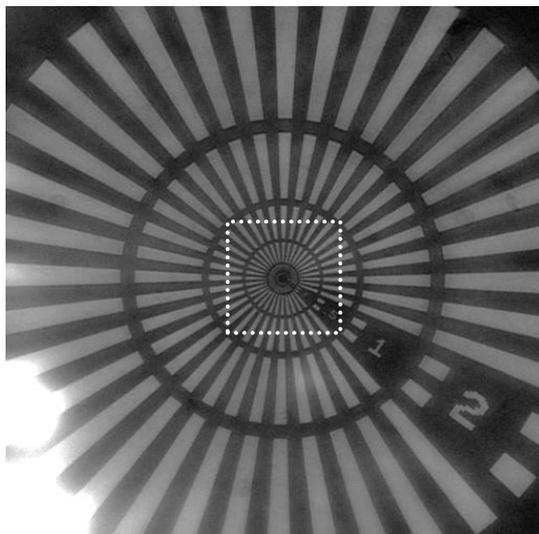
装置外観



測定光学系

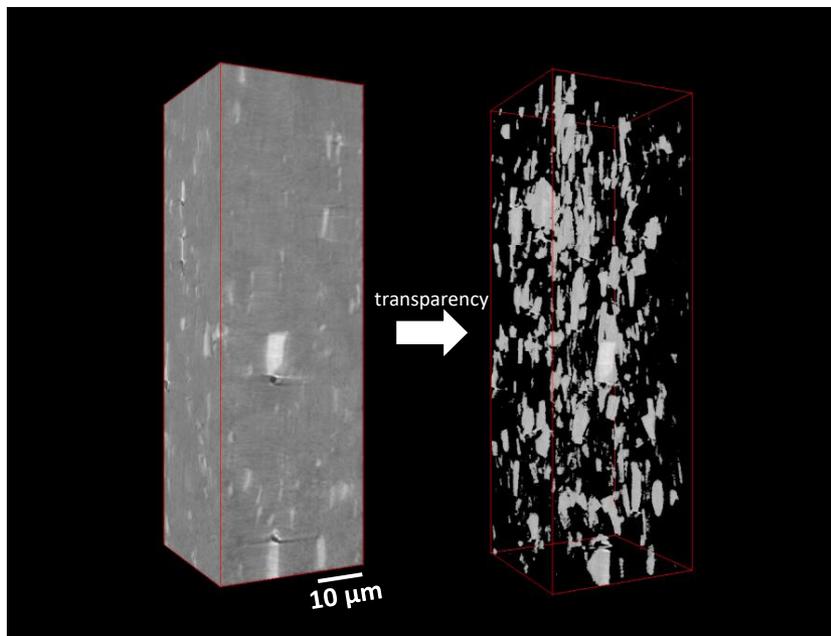


空間分解能： Siemensパターン (8keV, 70nm/pixel)

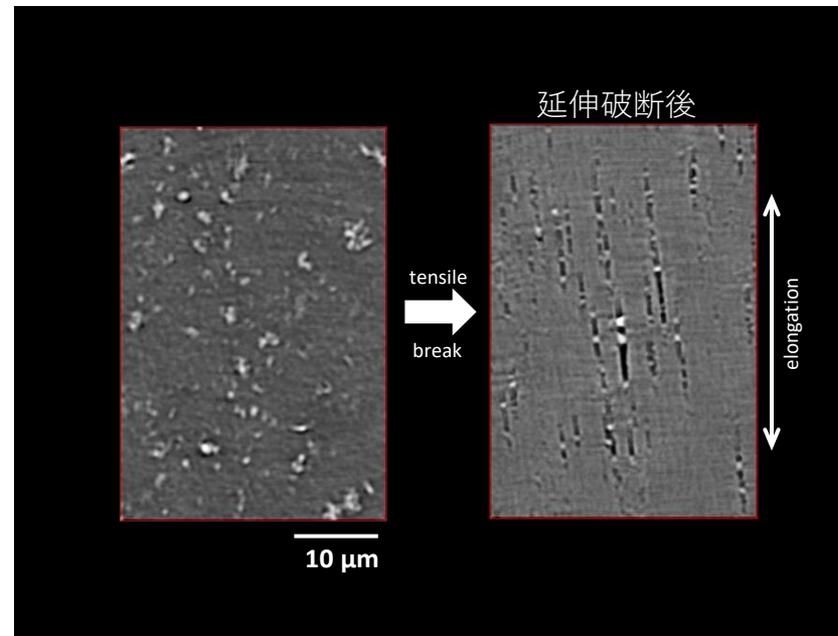


結像型顕微X線CT (BL24XU)

測定例)



アルミニウムロッド



ナノダイヤ分散高分子樹脂

**材料構造と電子状態を
in-situ/operando で観察・評価**

担当 ひょうご科学技術協会 放射光研究センター

芦

0791-58-0803-6654

cong.lu@hyogo-bl.jp

BL08B2 XAFS実験ステーション



利用可能エネルギー領域

4.5 ~ 37 keV (通常モード)

9 ~ 63 keV (アドバンスモード)

測定対象となる元素

K端 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Zr,
Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Sn, Cs, Ce

L端 La, Ce, Dy, Er, Pt, Au, Pb

汎用測定手法

- ★ 透過法XAFS
- ★ 蛍光法XAFS
- ★ 転換電子収量 (CEY)
- ★ クイックXAFS

特殊測定機能

- ★ マイクロビームXAFS
- ★ イメージングXAFS
- ★ XAFS/SAXS/WAXS
同時測定

各種ユーティリティー

- ★ 反応性ガス利用
- ★ 高温・低温の試料環境
- ★ 試料チェンジャーによる
多検体対応

XAFS実験ステーション

アルミナ担持Pd試料の酸化過程の観察
反応性ガス設備の利用

供給



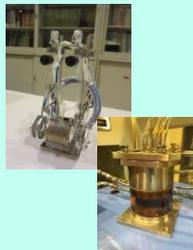
H₂、CO、NOなど

混合



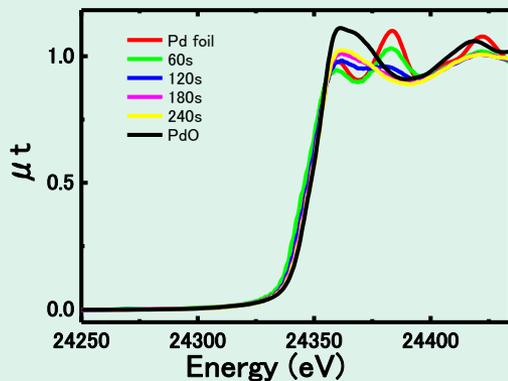
4ライン
200 SCCM

反応器



反応セル
~700 °C

Pd試料XANESスペクトルの変化



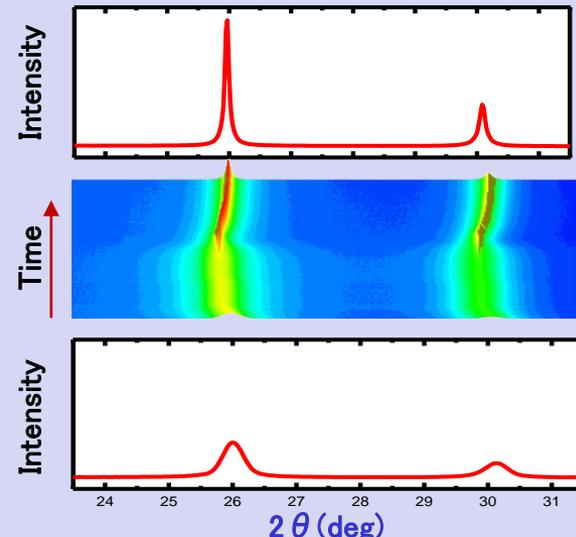
ガス分析



測定質量数:
1~200 amu

金ナノ粒子ペーストの加熱過程の評価
XAFS+XRDの同時利用

加熱過程の粉末回折測定結果



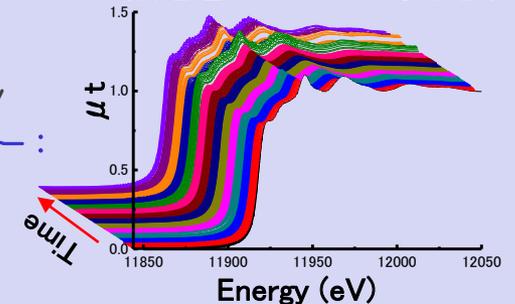
加熱条件:
室温から420 °Cまで

QXAFS測定範囲:
11.64~12.93 KeV

X線回折測定エネルギー:
11.64 KeV

周期時間: 60 s

加熱過程のQXAFS測定結果



結晶性の精密評価・格子欠陥を ビジュアルに精密解析

担当 兵庫県立大学 エックス線光学講座

津坂

0791-58-0803-3603

tsusaka@sci.u-hyogo.ac.jp

微小領域高精度回折・明視野トポグラフィ



・微小領域高精度回折

	高位置分解能	高角度分解能 (一次元集光)	高角度分解能
鉛直方向 サイズ	0.4 μm	0.4 μm	30 μm
水平方向サイズ	1.0 μm	40 μm	30 μm
発散角 (水平面内)	10.0''	0.7''	0.7''

・明視野トポグラフィ

転位密度 $10^5/\text{cm}^2$ 程度まで転位線の観察が可能

X線エネルギー : 10 または 15 keV

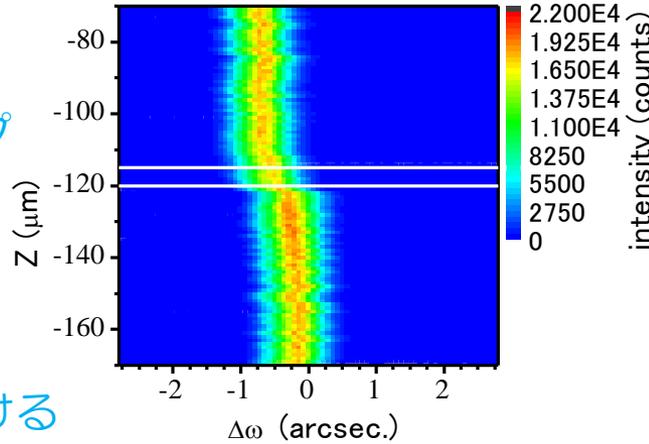
位置分解能 : 1 μm

・対象とする情報

結晶の歪み分布(微小領域)、転位密度、個々の転位の詳細

・微小領域高精度回折計

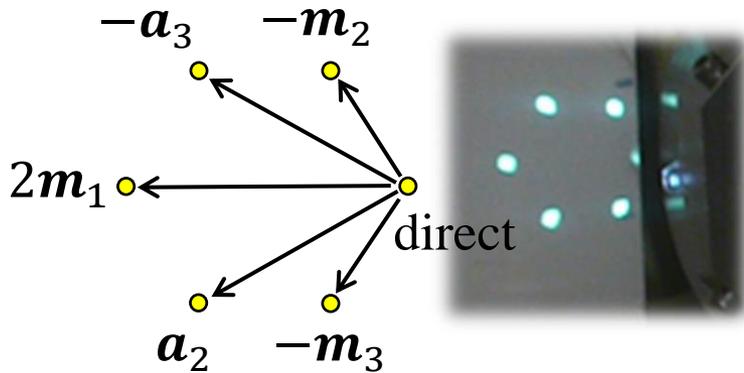
シリコンエピタキシャル膜の
ロックンクカーブマップ



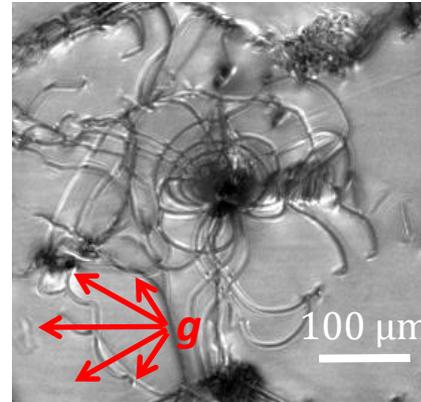
・明視野トポグラフィ

GaN結晶：単結晶材料における
多波回折を利用したトポグラフィ観察法

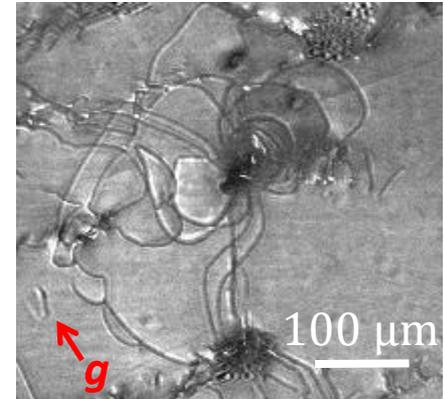
6波励起条件から反射指数を連続的に選択
各反射を撮像 → 転位の精密解析に 응용



6波励起条件を満たす時
(ダイレクトビームを撮像)



特定の回折(-m₂ 励起)
(ダイレクトビームを撮像)



転位 (バーガースベクトル) と回折ベクトルの関係に
依存して一部コントラストが減衰・消滅する

色々な回折ベクトルでのトポグラフィをスピーディ・鮮明に撮像
転位の詳細な解析が可能

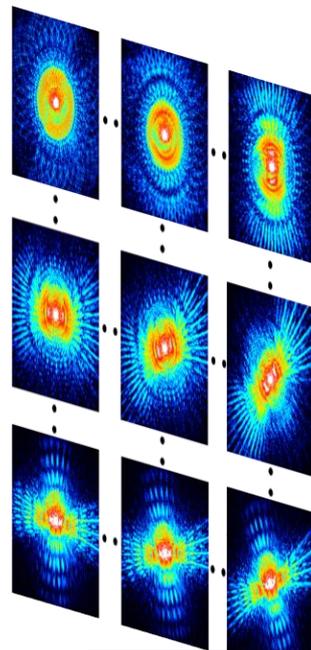
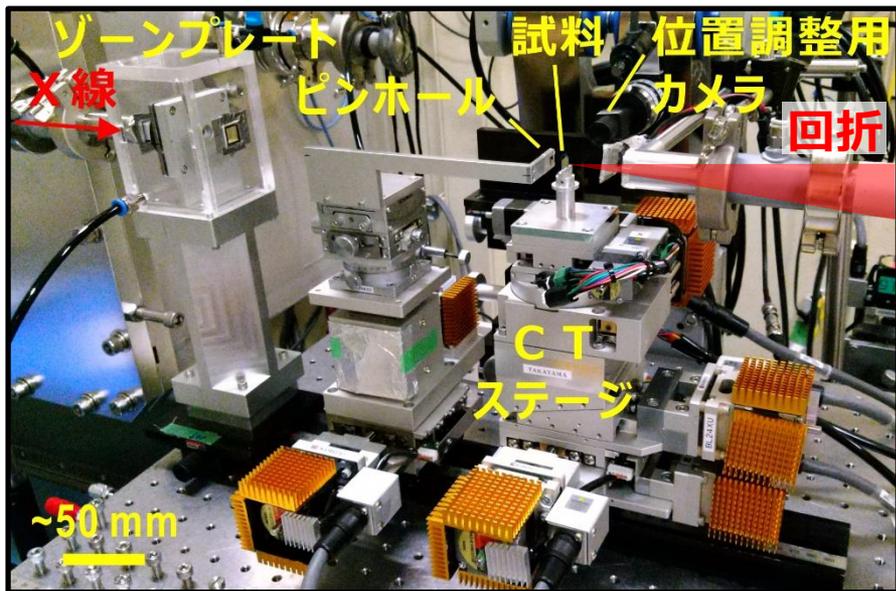
BL24XU コヒーレント回折イメージング

試料内部の構造評価を非侵襲ナノイメージングで

2022年度からの継続案件のみ

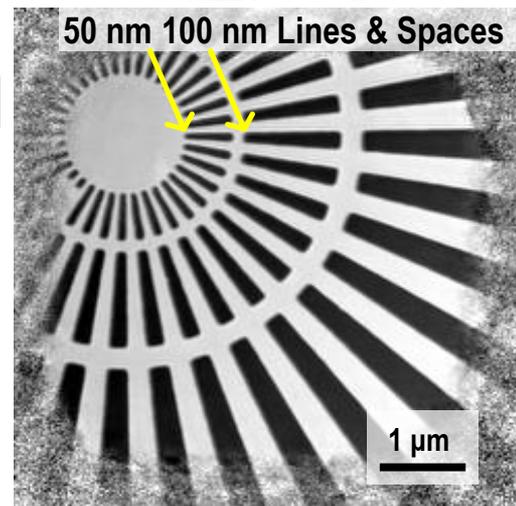
BL24XU コヒーレント回折イメージング / タイコグラフィー

電子顕微鏡では難しいミクロン厚試料の内部を大気環境で
100~20 nm分解能・高コントラスト・非破壊イメージング



試料像再生

タンタルパターン(500 nm厚)
定量位相像



微細粒子の観察(コヒーレント回折)

試料サイズ : 1.5 μm ~ 500 nm
利用ビーム : 8 keV, 2×10^{10} 光子/s,
16 $\mu\text{m}\phi$ (強度半値全幅)

非粒子試料の観察(タイコグラフィー)

視野 : 4 μm 以上
利用ビーム : 8 keV, 1×10^8 光子/s,
2 $\mu\text{m}\phi$, 4 $\mu\text{m}\phi$

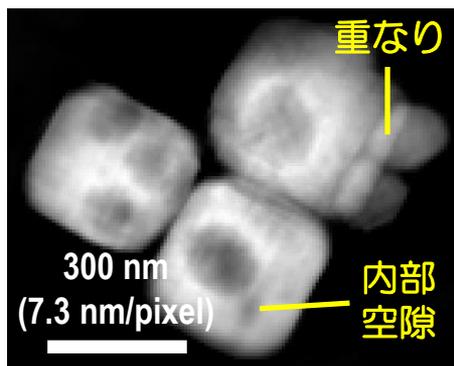
コヒーレント回折イメージング/タイコグラフィー 元素選択・環境制御イメージング応相談

機能性材料のナノ構造形成・環境応答のメカニズムへの応用

金コロイド粒子

電子線が透過しない
高密度微粒子

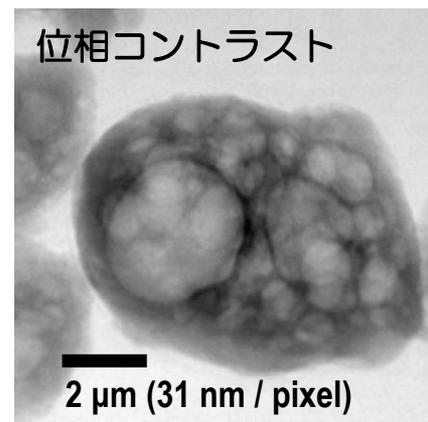
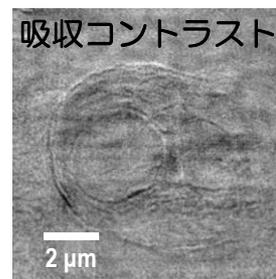
高空間分解能投影像
分解能: 29.1 nm
露光時間: 1時間



複合樹脂材料の位相コントラスト観察

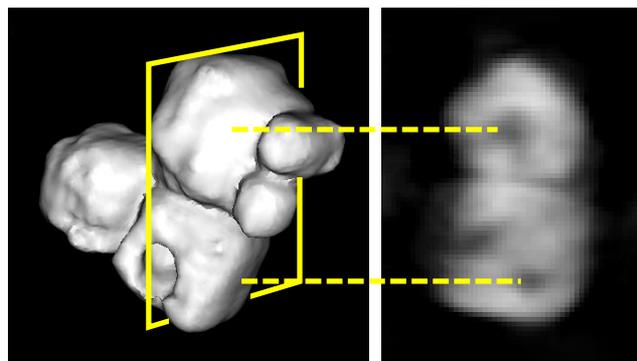
従来のX線顕微鏡(吸収)では実現が難しい
高いコントラスト・空間分解能

走査点数: 21×21
測定時間: 9分



三次元レンダリング(トモグラフィー)

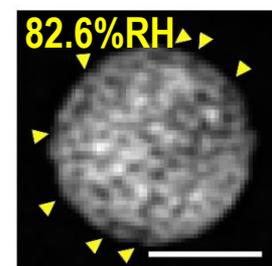
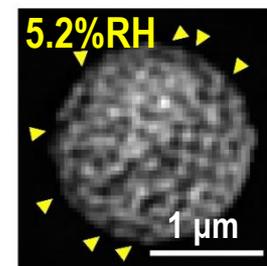
投影像: 135°/33枚, 30~50 nm分解能
測定時間: 7時間



内部空隙の
三次元評価

シリカゲル粒子への水蒸気吸着その場観察

大気環境を
活かした
ガス雰囲気中
その場観察



ラボ光源を用いた硬X線光電子分光法

担当 ひょうご科学技術協会 放射光研究センター
吉村

0791-58-0803-3606

yoshimura@hyogo-bl.jp

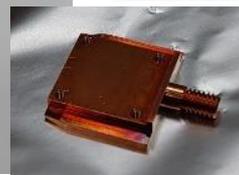
放射光研究センター 硬X線光電子分光

表面から数十nmの深さを観測
界面の化学状態を計測

- 2つのX線源：
 - Ga K_{α} (9.25 keV)
 - Al K_{α} (1.48 keV)
- Arガスクラスタースパッタ装置
 - クラスターサイズ：10 ~ 3000
- 嫌気性試料搬送機構
 - (シエントオミクロン社製
トランスファーベッセル)
- 多サンプル用サンプルホルダー
 - 100試料を自動測定
 - (試料サイズが 10 mm×10 mmの場合)
- 試料加熱機構、中和銃



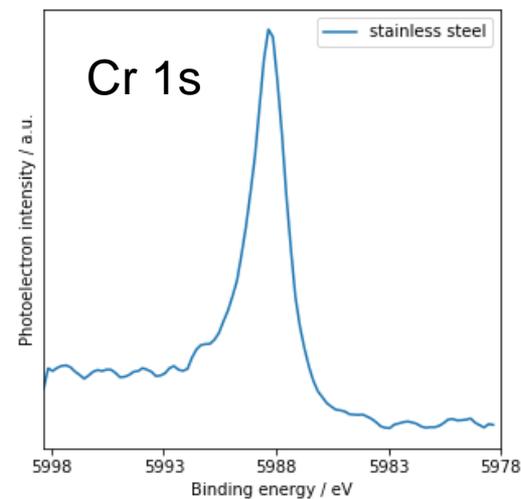
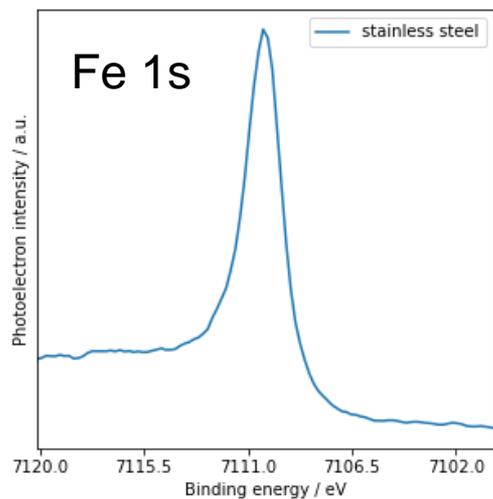
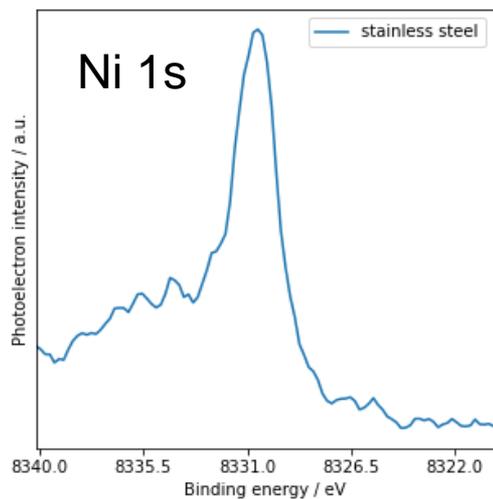
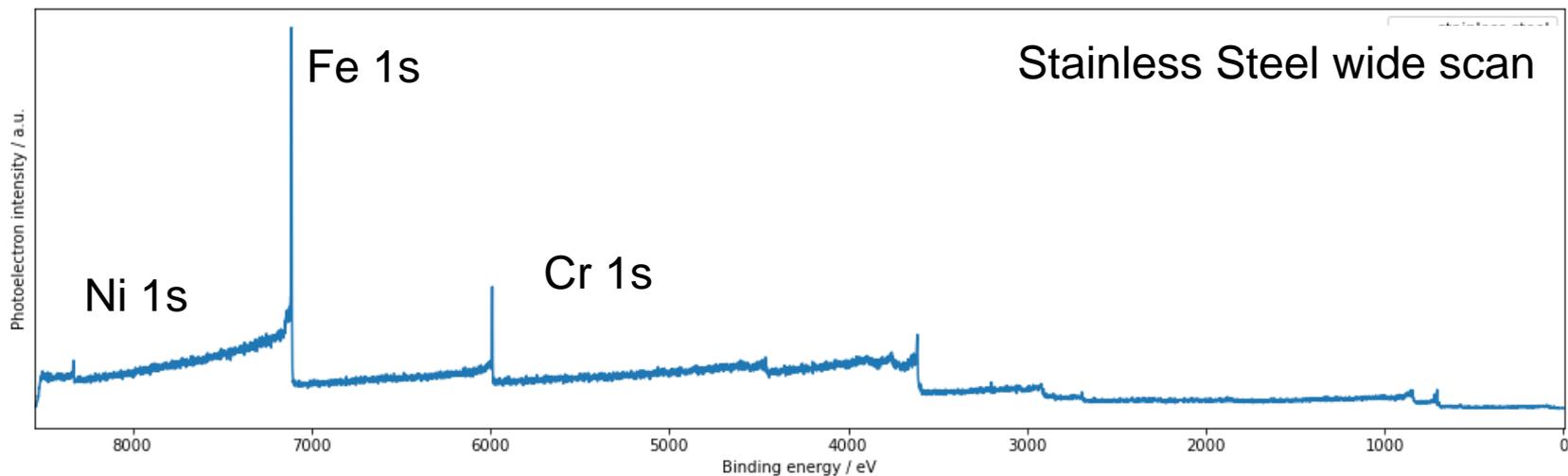
サンプルホルダーと
トランスファーベッセル



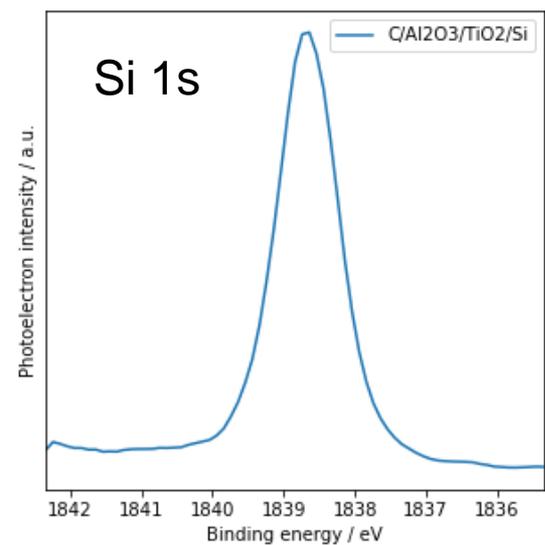
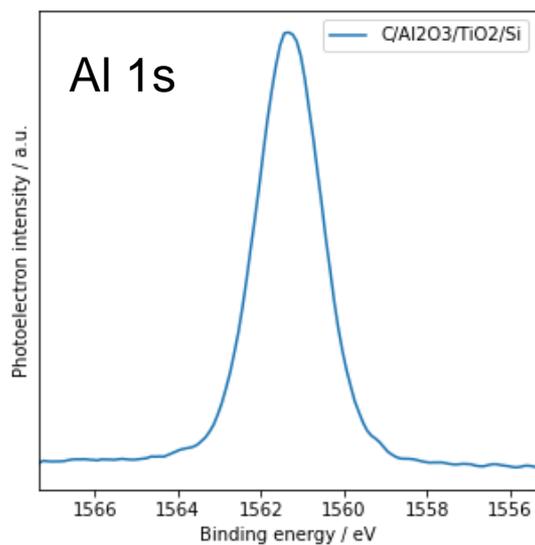
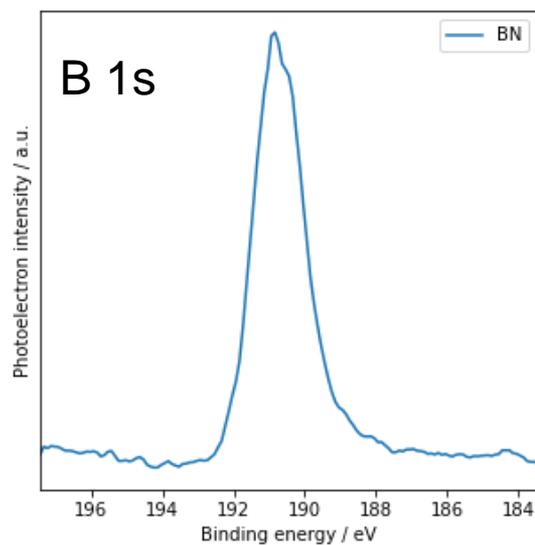
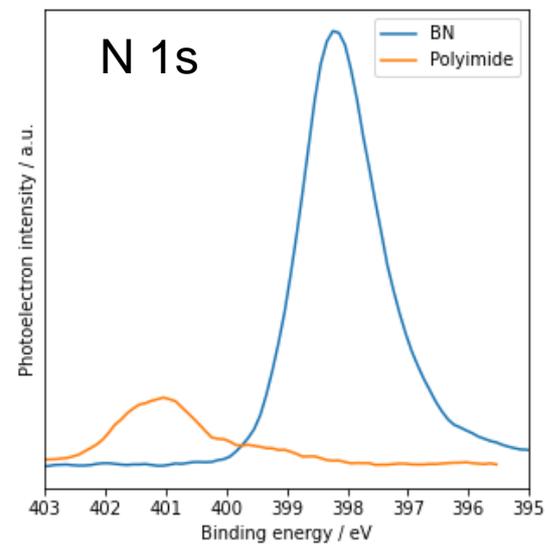
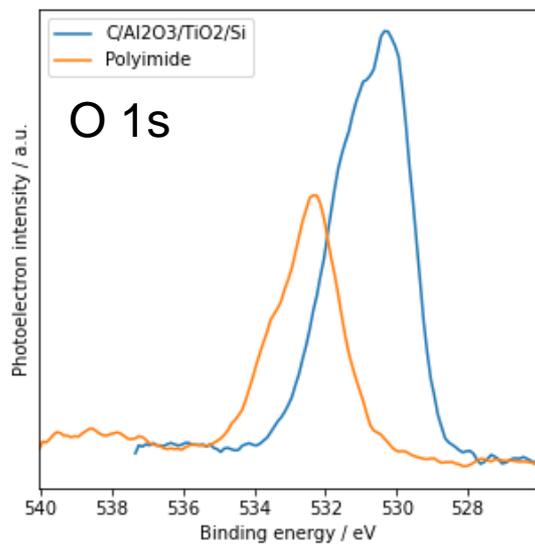
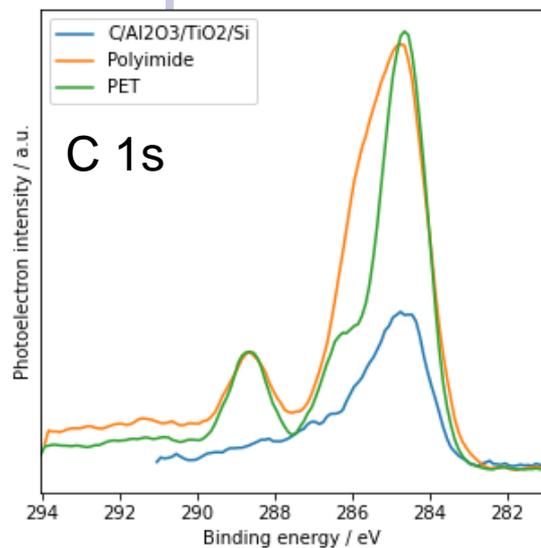
100試料搭載十角柱形
サンプルホルダー



高結合エネルギー準位の測定例



軽元素の測定例



放射光を利用するものづくりソリューション

マテリアルズ・インフォマティクスの利用支援



担当 ひょうご科学技術協会 放射光研究センター
0791-58-1452
office@hyogo-bl.jp

蓄電池材料への応用

放射光計測データの利活用

国立研究開発法人物質・材料研究機構
 情報統合型物質・材料開発イニシアティブ、
 兵庫県、企業との連携協力による成果例

イメージング、CT、トポグラフィ等の
 画像処理やスペクトル解析などの計測
 インフォマティクスに取り組みながら
 ユーザーへの技術供用を進める。

二次電池材料における *in situ* XAFS / XRD同時計測システムの 開発と取得データへのインフォマティクスの適用

森 拓弥¹、世木 隆¹、稲葉 雅之¹、坪田 隆之¹
 李 雷²、横山 和司²、福山 直樹³
 1 株式会社 コベルコ科研
 2 兵庫県立大学産学連携・研究推進機構 放射光ナノテクセンター
 3 兵庫県企画県民部 科学情報局

兵庫県における取り組み

取り組み内容
 ①兵庫県マテリアルズ・インフォマティクス研究会の発足
 ②国プロジェクトとの連携
 ③兵庫県ビームラインの高度化
 ④産学官連携コンソーシアム構築

材料開発向けビッグデータ収集システムの検討

兵庫県ビームラインで得られた知見を、グループ間で共有し、材料開発の加速化を目指す

実用材料の評価課題～例：二次電池材料～

二次電池材料における反応解析
 ⇒ 電池動作下・電池までの測定が望ましい
 ⇒ 電池動作下・電池までの測定が望ましい

従来の解析フロー = 解体分析

その場分析データの課題
 ・解体分析と変わらない？
 ・新たな知見が埋もれている？
 ⇒ 簡単に判別できない

データサイエンスの活用
 ⇒ データを定量的に可視化し議論したい！

本報告
 > 兵庫県BLでの二次電池その環境境 XAFS/XRD同時計測システムの開発
 > それにより得られた多量データ分析による新規反応解析手法の検討

in situ XAFS/XRD同時計測とインフォマティクス適用によるLiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂充電過程のレドックス因子推定

兵庫県ビームライン BLO8B2での二次電池 *in situ* XAFS/XRD同時計測システム

測定対象に合わせたプログラムも作成
 XAFS/XRD測定・XAFSデータ分割、画像データの一次元処理の自動化

サンプルひとつで一連のデータセットを取得

リチウムイオン電池セルの構成
 正極: LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂
 AB: PVdF = 86 : 8 : 6 wt%
 on Al
 セラミカ: ポリプロピレン電解質
 ハレータ
 負極: Li foil
 電解液: 1M LiPF₆ EC: DEC = 1 : 1 (vol%)
 単層ラミネートセル

