

研究目的

● 実験組織：○高橋嘉夫^{1,2}、武市泰男²、井波暢人²、菅大暉¹、坂田昂平¹、宮本千尋¹、光延聖³、朱鳴³、櫻井岳暁⁴、守友浩⁴、上岡隼人⁴、和頼朗太⁵、山口紀子⁵、浅野真希⁵、数田ひかる⁶、間瀬一彦²、小野寛太²(¹広島大、²KEK-PF、³静岡県立大、⁴筑波大、⁵農環研、⁶大阪大)
 ● 課題有効期間：2013年4月～2016年3月 ● 実験ステーション：13A、16A (ビームタイム：各期12h×18日程度)

持続可能な(サステナブル)社会の実現は、人類にとって必須の課題である。そのため現代の科学者は、それぞれの専門の立場からあらゆる観点でサステナブル科学(=サステナブル社会実現のための基礎科学)を推進することが期待されている。一方、走査型透過X線顕微鏡(STXM)は、軟X線領域の顕微分光法で、高い空間分解能を持ちながら、X線吸収スペクトルによる元素の化学状態も評価でき、その適用範囲は炭素などの軽元素から重元素に及ぶという、汎用性の高いハイスループットな装置である。一方、STXMは世界的に広く普及しているにも関わらず、日本では稼働している装置が少ないため十分な利用がなされていない。そのため我々はPFにおいてSTXMの開発と応用を進めており、本S2課題では、PF-STXMの立ち上げ・最適化と様々な応用研究の展開を図ることを目的としている。STXMはその汎用性の高さから多分野での利用が期待できるが、ここでは特に材料科学から環境科学に渡る以下の3つの領域で、サステナブル科学の観点を軸にSTXMの利用研究を展開する。

- **サステナブル物質科学** - 構成元素ごとの磁区構造を可視化、希土類磁石におけるDy添加量の抑制技術を開発、薄膜集積・冶金学的プロセス・高性能磁石開発
- **サステナブル環境科学** - エアロゾルによる地球冷却効果解析、炭素サイクルにおける土壌の役割解明と地球温暖化、放射性セシウムなどの有害元素の環境挙動
- **サステナブル資源科学** - 海底の有機資源の濃集機構解明、バイオリッチングなどによる資源リサイクル、有機物分析による生物多様性の研究

達成度

(i) PF-STXMの特徴：独自の設計により市販品よりも大幅に小型で設置・運搬が可能な装置であり、1号機は既に基本的な部分で完成し、さらにユーザーの利便性を向上させるためにハードソフト両面での改良を常時行っている。

(ii) コンパクトな設計のため、複数のビームラインでの利用が可能である。今年度はその性能テストを行うと共に、様々なサステナブル社会の実現に資する研究への応用に着手した。S2課題初年度にて既に実際の応用研究に入り、複数の応用研究の論文が既に投稿段階に入っている。これは、当初計画をはるかに上回るペースであり、初年度の達成度は極めて高い。

(iii) **主な利用研究**として、以下が挙げられる(詳細は以下)。

- 希土類磁石などの磁性材料のSTXM像を得ると共に、磁区観察を行った。
- 有機薄膜太陽電池の開発のため、薄膜表面における特定の有機分子種の分布像を得た。
- C K端、Al K端の範囲の吸収スペクトルを測定し、炭素などの化学種マッピング像を得た。
- 炭素表面に存在する微生物と鉱物の界面に存在する有機物のキャラクタリゼーションを行った。
- 大気中の酸性物質が黄砂中のCaCO₃粒子表面により中和されるプロセスの解明を行った。
- エアロゾル中のナトリウムが大気中で受ける化学反応の解明を行った。
- 河川懸濁粒子の有機物による放射性セシウムの吸着の阻害効果の解明に利用した。
- 高い炭素蓄積能を持つ火山灰土壌の微細粒子中の炭素と鉄の空間分布を評価した。

(iv) 2年目は、これら応用研究をさらに進展させると共に、そのために必要な装置の改良やより高エネルギー側に対応し、蛍光法も行う。またBL13で偏光したX線を用いた実験が可能になる予定であるため、磁性材料評価に関する実験も開始される。

軟X線用“Compact STXM”の開発 (PF小野G、広大大)

Scanning transmission X-ray microscopy (STXM)

Fresnel zone plate (FZP) を用いてX線を集光(約50 nm)し、透過X線を検出しながら試料を走査して像を得る。

- 高空間分解のXAFS測定 → 元素・化学種のマッピング
- 局所XMCD分析による局所磁気状態の観察

PF-STXMの特徴

- ピエゾ駆動ステージ(粗・微動)全面採用 ⇒ 超コンパクト、高精度、高い熱安定性
- 仮想光源点から検出器までを1台の光学定盤上に設置 ⇒ 汎用ビームラインに設置しやすい、振動特性改善
- BL-13AおよびBL-16Aに設置・測定可能
- 測定エネルギー範囲(BL-13A): 250~1600 eV (C,N,O K端~3d金属L端~Al K端)
- 空間分解能: 50 nm程度
- BL-13Aでは、炭素の汚れが少ないため良質な炭素が測定可能

成果報告

有機薄膜太陽電池材料のSTXM観測 (筑波大、NIMS、産総研G)

284 eV, 300 eVのPC[70]BMの共鳴吸収ピーク位置ではっきりとした像コントラストを観測。

AFMでは判別できないPC[70]BM richな領域をSTXMにより抽出することに成功。

● 複数の有機分子からなる有機薄膜太陽電池のデバイス特性を正確に理解するためには、膜内部の有機分子の凝集状態を知る必要がある。AFMの表面観察だけでは不十分。

● 成分分布を知るには、異なるC-Kedge吸収を有する有機分子を区別可能なSTXMが有効。

銩物を溶かす微生物：シングルセルレベルでの官能基イメージング (静岡県立大G)

バイオリッチング(微生物を使ったレアメタルの溶出法)技術へ貢献

微生物による硫化銩物(バイライト)の溶解

15 days, 36 days

FeS₂ → Fe³⁺, SO₄²⁻

非接触型リーチング / 接触型リーチング

炭素 K-edge XANES

Protein (285.2 eV), Lipid (287.5 eV), Sugar (288.4 eV)

53 days incubation

明視野, Syto 9, Concanavalin A

Image at 288.2 eV, SEM

多糖類: D-マンノース / D-グルコース末端を含む

官能基イメージング → 細胞とpyriteの周りに多糖類濃集!

土壌有機物はどのようなメカニズムで安定化しているのか? (農環技研G)

草原土壌(栗色土) / 火山灰土壌(黒ボク土)

【問題】 土壌によって有機物の分解・蓄積速度が大きく異なり、モデル化が困難 → 温暖化予測の障壁の一つ

【着眼点】 土壌タイプによって主要銩物粒子が異なる。有機物と銩物粒子の相互作用の様式も異なる?

【仮説】 銩物組成が対照的な土壌では、有機無機集合体中の炭素の存在形態や分布が異なる。

この仮説が STXMにより初めて検証可能に!

SEM images showing clay minerals and organic matter distribution.

XANES spectra showing C and Al K-edge signals.

広島大学 放射性セシウム(Cs+)の懸濁粒子への吸着に及ぼす有機物の影響 / エアロゾル粒子中の化学反応過程 (広島大G)

Cs⁺の吸着

有機物が共存すると、通常はCsが純粋な粘土鉱物の層間に内圏錯体として強く吸着する(上図)。

有機物の存在が、Csの吸着にどのような影響を及ぼしているのか? → EXAFS結果

EXAFS結果①: 有機物除去前(b) → 水中にCs⁺が存在している場合(d)と同じピーク(2.3~2.7 Å)が顕著。有機物除去後(c) → 標準粘土鉱物に内圏錯体として吸着(a)した際のピークが顕著(3.3~3.7 Å)。

有機物の部分(③)の黄色線で選択範囲のスペクトルを取得② → 試料のNEXAFSは標準腐植物質(humic acid)とピーク位置が類似 → 阻害している有機物は腐植物質の可能性大!!

③ → STXMによるサブミクロン領域観察により可能に

④ → Csの点線部分の元素分布イメージ

Na K-edge XANES スペクトルのデータは非常に少ない → エアロゾル試料中のNa化学種同定にはNaの標準試料のデータベース作成が必要

エアロゾル中の存在形態として考えられる6種類の化合物のXANESスペクトルを測定

各化合物のフリエッジピークを含むXANESスペクトルは特徴的

STXM/XAFSは未知試料中(特に大気粒子や銩物などの微小サンプル)のNa化学種解析には最適