

# 硬 X 線 XAFS 測定用ペレットの作製効率化の検討

高濱 謙太郎<sup>1,2</sup>

1 名古屋大学全学技術センター 計測・制御技術支援室 シンクロtron光技術グループ

2 名古屋大学シンクロtron光研究センター シンクロtron光利用研究部門

粉末状の試料を透過法で X 線吸収微細構造 (XAFS: X-ray Absorption Fine Structure) 測定するために、試料と窒化ホウ素 (BN) の粉末を乳鉢で混合し、錠剤成型器でペレットを作製する手法が一般的に行われている。この際、ペレット中の試料の粒径や分布の均一さが測定結果の S/N を決定する要因であることが知られているため、乳鉢による粉末の混合作業は 20 分程度の時間をかけて行われることが多い。しかし、試料数が多い場合には長時間の混合作業は実験者にとって大きな負担であり、均一さの質を保ち続けることも難しい。そこで、今回著者は、自動乳鉢の一種であるダンシングミルを用いた粉末の自動混合方法を検討したので報告する。

**Key Words** : 硬 X 線 XAFS シンクロtron光 試料作製技術 ダンシングミル

## 1. はじめに

### (1) XAFS 測定の概要<sup>1)</sup>

シンクロtron光を用いた XAFS 測定は、物質に含まれる元素の化学状態 (酸化数, 分子対称性等) やその付近の局所構造 (原子間距離, 配位数等) を調べる実験手法である。本手法では、秩序だった構造を有する試料だけでなく、アモルファス, 薄膜, 粉末, 溶液等といった多様な形態の試料も測定可能であることから、材料工学や環境科学等における非常に強力なツールとして注目されている。

硬 X 線 (光子エネルギーが約 5 keV 以上の高エネルギー)

X 線) 領域における一般的な XAFS 測定手法の 1 つに透過法がある。透過法では、図-1 の模式図で示すように、X 線検出装置である 2 台のイオンチェンバの間に測定対象物を設置し、X 線のエネルギーを掃引しながら前のイオンチェンバで入射 X 線強度を、後ろのイオンチェンバで透過 X 線強度をそれぞれ計測することで測定対象物の XAFS スペクトルを得ることが出来る。典型的な例として、透過法で測定した厚さ 5 ミクロンの鉄箔の XAFS スペクトル (図-2) を示す。XAFS スペクトル中で、吸収端から 50 eV 程度までの領域に現れる構造を X 線吸収端近傍構造 (XANES: X-ray Absorption Near Edge Structure) と呼び、標的元素の化学状態に

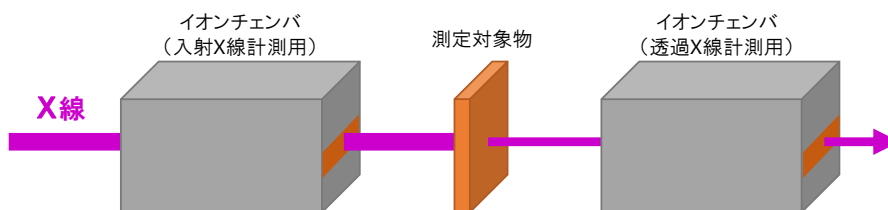


図-1 透過法による XAFS 測定の模式図

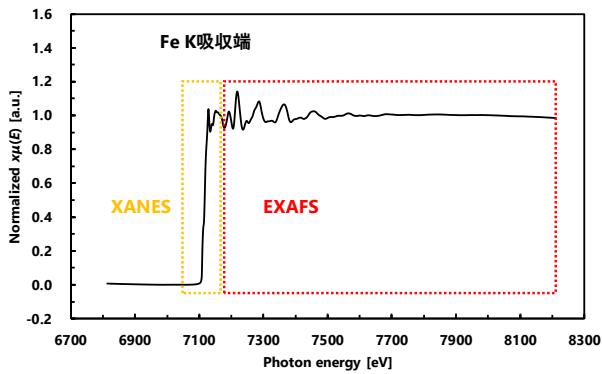


図-2 鉄箔の透過法 XAFS スペクトル

関する情報を含んでいる。また、50 eV 程度から 1000 eV 程度の高エネルギー側に現れる構造を広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS: Extended X-ray AbSORption Fine Structure) と呼び、標的元素付近の局所構造に関する情報を含んでいる。透過法は測定対象物に入射して透過するシンクロトロン光を直接計測するためシグナル強度が強く、数分程度の測定時間でも良好な S/N の XAFS スペクトルを得ることが出来る場合がある。一方、測定対象物の形状、厚さ、標的元素の濃度分布等の不均一さに敏感であることから、測定前の準備には十分な注意が必要である。

## (2) 透過法 XAFS 測定用ペレットの作製

透過法の特徴を踏まえ、粉末状の試料を透過法で測定するために、測定対象元素を含む試料と BN の粉末を乳鉢で混合し、その混合粉末を錠剤成型器で押し固めてペレットを作製する手法が一般的に行われている。この際、ペレットに含まれる試料の粒径や分布を均一にするために、乳鉢による粉末の混合作業は 20 分程度の時間をかけて慎重に行われることが多い。しかし、試料数が多い場合には混合作業が長時間に及び、作業者にとって大きな身体的負担となる。また、そのような長時間の作業の中で、試料の粒径や分布の均一さについての質を保ち続けることも困難である。そこで、粉末の混合方法の自動化について、これまでに複数の手法が検討されてきた。<sup>2)-4)</sup> 過去に著者は、アズワンで販売されているマグネット自動乳鉢 (図-3) を用いた粉末の混合方法を検討し、試料と BN を半自動的に混合する手法を

確立している。<sup>2), 3)</sup> この手法はいちシンクロトロン光センターのユーザー支援<sup>5)</sup>にも取り入れられ、作業者の負担軽減に一定の成果を上げているが、使用している中で利点だけでなく複数の課題が明らかになった。今回著者らは、ダンシングミルを用いることでこれらの課題を解決したので報告する。

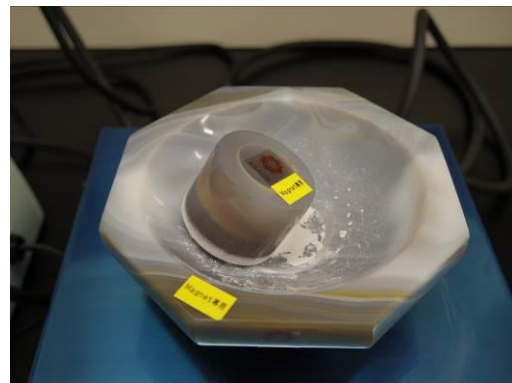
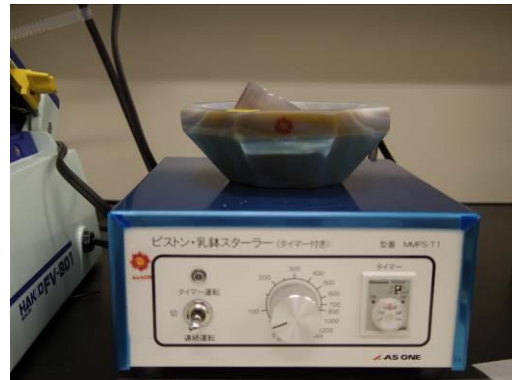


図-3 マグネット自動乳鉢<sup>2)</sup>

## 2. マグネット自動乳鉢を用いる手法について

### (1) マグネット乳鉢の良い点

マグネット乳鉢を用いた試料と BN を半自動的に混合手法の良い点は、以下の 3 点である。

- ① 混合作業を半自動化できるため、作業者の負担が軽減できる。
- ② 器具に付着した粉末は、スクレイパー等による掻き落としで殆ど回収できるためロスが少なく、少量の粉末混合作業に向いている。
- ③ スターラーの機体サイズは 180 mm × 190 mm × 80 mm と小さいので、グローブボックス等への持ち込みも可能な場合がある。

このことから、XAFS 測定用ペレット作製を行うユーザーに頻繁に利用されており、著者らの過去の報告や実験マニュアル<sup>5)</sup>を参考に、複数のユーザーが会社や大学の実験室での導入を検討してきた。

## (2) マグネット乳鉢の問題点

マグネット自動乳鉢について明らかになった問題点は、以下の3点である。

- ① 混合中に乳鉢壁面や乳棒に粉末が付着するため混合効率があまり高くない。(図-4)
- ② 乳鉢壁面や乳棒に付着した粉末を手作業で複数回掻き落とす必要があり、混合作業の完全な自動化は出来ず手間が掛かる。(図-5)
- ③ 粘性のある試料や磁性ある試料の混合が困難な場合がある。(図-6)



図-4 混合中に乳鉢に付着した粉末<sup>5)</sup>

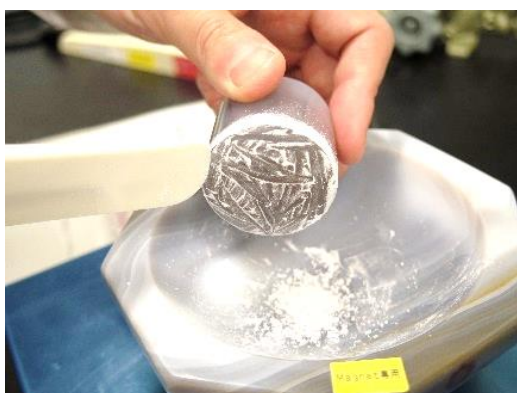


図-5 スクレイパーによる粉末の掻き取り<sup>5)</sup>

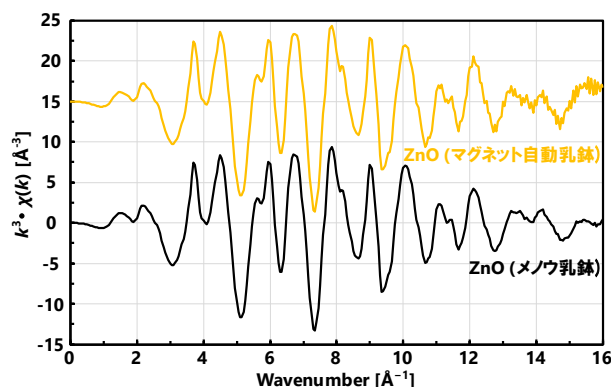


図-6 マグネット自動乳鉢またはメノウ乳鉢によって作製したペレットのEXAFSスペクトル

混合が困難な粉末の例では、粘性が高い酸化亜鉛 ZnO 粉末を用いた. SPring-8 が提供している XAFS 試料調製ガイドプログラム<sup>6)</sup> の計算結果に従い ZnO と BN を秤量し、マグネット自動乳鉢またはメノウ乳鉢による手作業で 20 分間混合し、作製したペレットの EXAFS スペクトルを図-6 に示す. EXAFS スペクトルは、横軸に波数  $k$  をとって吸収端エネルギーを  $k = 0 \text{ \AA}^{-1}$  とし、EXAFS 領域のスペクトルに  $k^3$  の重みを付けてプロットしたものである. ZnO (マグネット自動乳鉢) と ZnO (メノウ乳鉢) の結果を比較すると、 $k = 10 \text{ \AA}^{-1}$  までの領域では両者の S/N は殆ど変わらないが、それ以上の高波数の領域では ZnO (マグネット自動乳鉢) の波形が乱れ、S/N が悪くなっている. この現象はペレット中に含まれる試料の粒径や分布が不均一な時に顕著に見られるもので、マグネット自動乳鉢では ZnO と BN が均一に混合されていないことを示している.

これらの問題点を解消するために、著者は壁面等に付着した粉末を自動で掻き落とすことが可能で、混合の動作に磁力を使用していない機器を使用することを考え、既製品の中から条件に当てはまるものを探した. その結果、日陶科学株式会社製のダンシングミルが適切だと思われたため、ダンシングミルを用いた粉末の自動混合方法を検討した. 詳細は次章に示す.

## 3. ダンシングミルによる粉末の自動混合

### (1) ダンシングミルの仕様<sup>7)</sup>

日陶科学株式会社の Web サイトのデータ示す.



図-7 ダンシングミルの外観写真

- ・ メーカー 日陶科学株式会社
- ・ 型番 ALM-90DM
- ・ 乳鉢, 乳棒の材質 アルミナ
- ・ ヘラの材質 シリコンゴム
- ・ 動作速度 (60 Hz) 回転数, ストローク数 98 rpm

ダンシングミル (図-7) では, 乳鉢の上部のアームに付けられた乳棒がスプリングで強く乳鉢の内面に押し付けられ, 乳鉢が回転動作と前後にストロークする動作 (図-8) を繰り返すことで, 粉碎及び混合を行う. 混合中に乳鉢壁面に付着した粉末は, 乳棒と同じアームに付けられたシリコンヘラによって, 自動的に掻き落とされる.

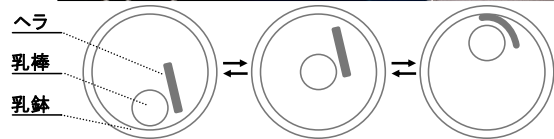


図-8 ダンシングミルの動作

実際に粉末試料と BN を混合している動画は, 名古屋大学シンクロトン光研究センターの硬 X 線 XAFS グループの Web サイトにて著者が公開している.<sup>8)</sup>

## (2) ダンシングミルによる自動混合結果

ダンシングミルによる混合結果をマグネット自動乳鉢と比較するため, 粘性がある粉末の例として ZnO を, 磁性がある粉末の例として酸化鉄 FeO をそれぞれ BN と 20 分間混合してペレットを作製した. 測定した EXAFS スペクトルを図-9 に示す. ZnO についての結果を比較すると, マグネット自動乳鉢で混合したものは  $k = 10 \text{ \AA}^{-1}$  を超える高波数側の領域で S/N が悪いのに対し, メノウ乳鉢で混合したものとダンシングミルで混合したものは同等の良好な S/N を示している. このことから, ダンシングミルでは手作業と同等の均一さで粉末が混合されていると考えられる. また, FeO についての結果を比較すると, マグネット自動乳鉢で混合したものは高波数側の  $k = 12 \text{ \AA}^{-1}$  前後の領域から S/N が悪化しており, メノウ乳鉢で混合したものは比較的 S/N が良好であるものの,  $k = 14 \text{ \AA}^{-1}$  前後からやや S/N が悪化している. 一方, ダンシングミルで混合したものは他 2 つと比べて最も良い S/N を示していることから, ダンシングミルによる混合状態が最も均一であると考えられる. FeO は元々の粉末の粒径が 120 ミクロンと大きく粒子も硬いため, 混合効率の良いダンシングミルの結果がメノウ乳鉢による手作業を上回った可能性がある.

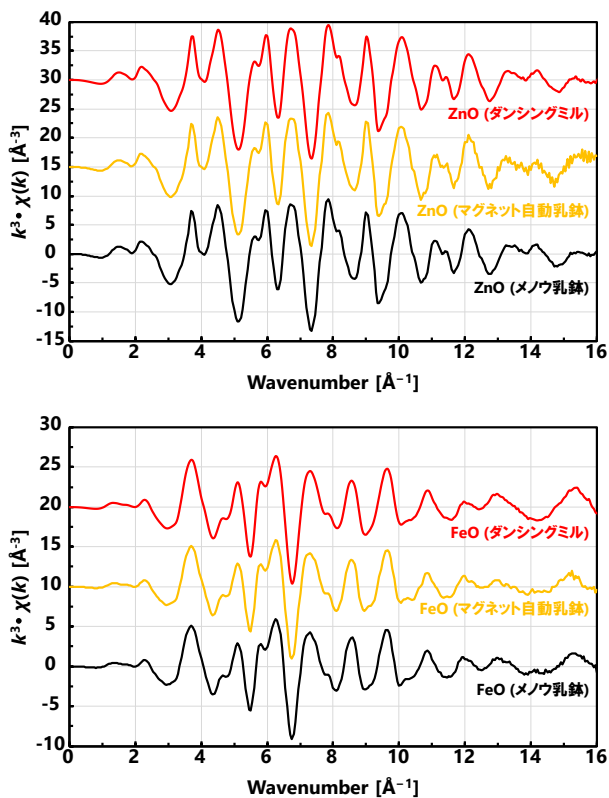


図-9 ダンシングミルによる ZnO および FeO の混合結果

### (3) 様々な種類の粉末試料の自動混合結果

ダンシングミルが様々な粉末試料に対しても使用可能であることを確認するために、(2)で示した ZnO, FeO 以外の多数の粉末試料と BN をダンシングミルで混合してペレットを作製した。それらのペレットの測定結果の一部を図-10に示す。いずれの EXAFS スペクトルも良好な S/N を示しており、ダンシングミルが様々な粉末試料の混合に有用であることが明らかになった。あいちシンクロトロン光センター硬 X 線 XAFS ビームラインでは、図-10に示した 5 種類の試料を含む数十種類の参照試料ペレットをダンシングミルによって作製した実績がある。また、共通機器としてユーザー利用に供しており、好評を得ている。<sup>9)</sup>

### (4) ダンシングミルの良い点及び問題点

本研究の中で示されたダンシングミルの良い点及び明らかになった問題点を以下にまとめる。

#### 良い点

- ① 混合作業を完全自動化できるため、マグネット自動乳鉢以上に作業者の負担が軽減できる。

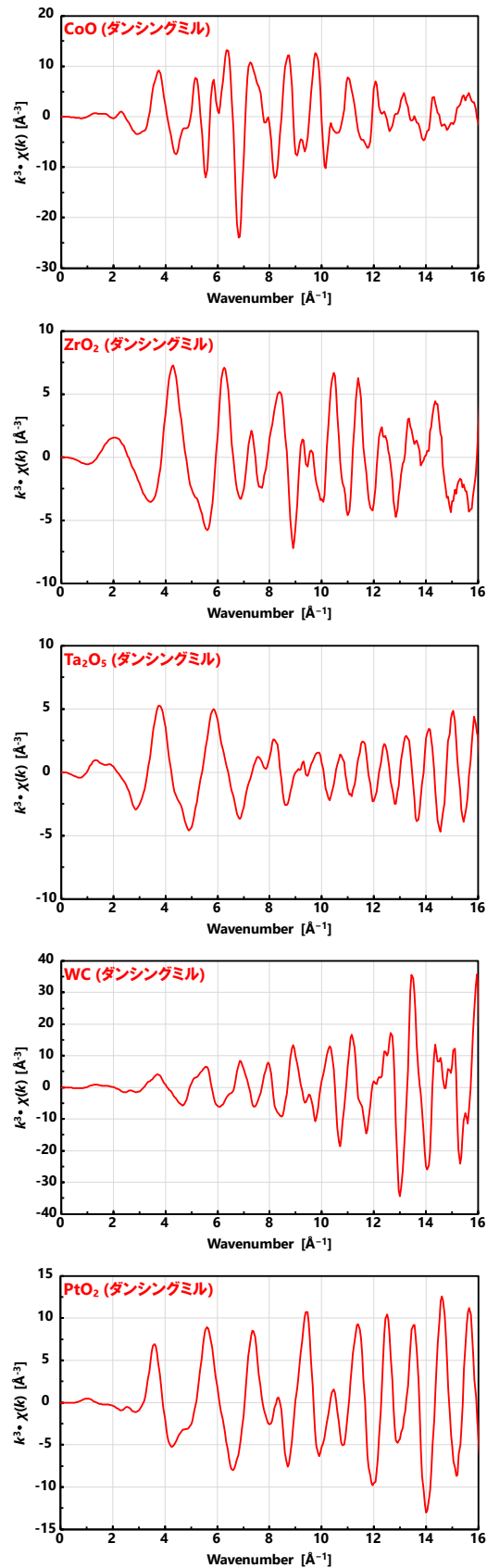


図-10 ダンシングミルによる様々な粉末試料の混合結果

- ② シリコンヘラで常に粉末の掻き落としを行うため、マグネット自動乳鉢より粉末の混合効率が高い。
- ③ 硬い、粘性が高い、磁性がある等の粉末の混合も可能である。

#### 問題点

- ① シリコンヘラ等に付着した粉末は回収が難しくロスが大きいため、少量の粉末の混合には向かない。
- ② 機体が大きいため、グローブボックス等の狭い空間に持ち込むことは難しい。
- ③ マグネット自動乳鉢は概ね 20 万円以内で一式購入可能だが、ダンシングミルはそれより高価であるため、導入にやや高額な費用を要する。

#### 4. 結論

本研究では、マグネット自動乳鉢の問題点を解決するために、ダンシングミルを新たに導入した。ダンシングミルでは混合作業を完全自動化できるため、作業効率が向上するとともに、手作業と同等以上の均一さで粉末を混合できることが分かった。このことから、一般的な粉末試料を BN と混合する際には、ダンシングミルを使用するのが良いと考えられる。一方、ダンシングミルは同時に 1 つの混合作業しか行えないため、大量の試料を網羅的に解析する場合等にはペレット作製に時間がかかる。そこで、今後は多数の試料を一度に処理できる方法についても検討する必要がある。

#### 謝辞

本研究は、著者が 2017 年 4 月から 2020 年 3 月まで在籍していた名古屋大学シンクロトン光研究センターシンクロトン光利用研究部門及びあいちシンクロトン光センター 硬 X 線 XAFS ビームライン BL5S1 で行われたものである。本研究の実施にあたり、ご指導、ご協力いただいた下記の方々に感謝の意を表する。

スプリングエイトサービス株式会社

廣友 稔樹 氏

加藤 弘泰 氏

竹田 晋吾 博士

名古屋大学シンクロトン光研究センター

田淵 雅夫 教授

陰地 宏 博士 / 技師 (全学技術センター)

須田 耕平 博士 / 副技師 (全学技術センター)

あいちシンクロトン光センター

塚田 千恵 博士 / 産業利用コーディネーター

福岡 修 主任技術研究員 (順不同)

#### 参考文献

- 1) XAFS の基礎と応用, 日本 XAFS 研究会, 2017
- 2) XAFS 測定用サンプル作製の自動化方法の検討, 高濱謙太郎, 平成 29 年度 第 13 回名古屋大学技術研修会, 2018  
<http://www.tech.nagoya-u.ac.jp/archive/h29/Vol13/honkou/O7.pdf> (2020 年 5 月 28 日 最終閲覧)
- 3) マグネット乳鉢を使用したペレット用粉末の半自動混合, 廣友稔樹, 高濱謙太郎, 塚田千恵, 田淵雅夫, 第 21 回 XAFS 討論会, 2018
- 4) 透過 XAFS 測定用ペレット試料作成準備効率化のための手法検討, 大淵博宣, 本間徹生, 第 32 回日本放射光学会年会, 2019
- 5) マグネット乳鉢によるペレット用粉末の半自動混合  
[http://www.astf-kha.jp/synchrotron/userguide/files/magnet\\_mortar\\_manual.pdf](http://www.astf-kha.jp/synchrotron/userguide/files/magnet_mortar_manual.pdf)  
(2020 年 5 月 28 日 最終閲覧)
- 6) XAFS 試料調製ガイドプログラム  
[https://support.spring8.or.jp/xafs/xs\\_290.zip](https://support.spring8.or.jp/xafs/xs_290.zip)  
(2020 年 5 月 28 日 最終閲覧)
- 7) 日陶科学株式会社 Web サイト  
<https://www.nittokagaku.com/Search/detail/434/2>  
(2020 年 5 月 28 日 最終閲覧)
- 8) 名古屋大学シンクロトン光研究センター 硬 X 線 XAFS グループ Web サイト (高濱)  
<http://titan.nusr.nagoya-u.ac.jp/Tabuchi/BL5S1/doku.php> (2020 年 5 月 28 日 最終閲覧)
- 9) ダンシングミルによるペレット用粉末の自動混合  
[http://www.astf-kha.jp/synchrotron/userguide/files/dancing\\_mill\\_manual.pdf](http://www.astf-kha.jp/synchrotron/userguide/files/dancing_mill_manual.pdf)  
(2020 年 5 月 28 日 最終閲覧)