X線吸収分光 (XAS) による反応観察

木村 正雄^{*1,*2}

Observation of Reactions using X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)

Masao KIMURA^{*1,*2}^{*1}Photon Factory (PF), Institute of Materials Structure Science (IMSS) High Energy Accelerator Research Organization (KEK), 1-1 Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0801, Japan^{*2}Dept. Materials Structure Science, School of High Energy Accelerator Sci., SOKENDAI (The Graduate University for Advanced Studies), 1-1 Oho, Tsukuba-shi, Ibaraki 305-0801, Japan

(Received July 7, 2016, Accepted September 21, 2016)

Application of X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) to observation of various reactions is reviewed. XAS is a unique tool for studying the local structure around a selected element at atomic scale. XAS can be applied to materials such as crystals, amorphous systems, and liquids, which are situated in various conditions (in gas, at high temperature, with an applied stress, ...). Thus XAS is one of the most powerful techniques to investigate the structure change of materials during reactions and understand the mechanism. In this paper, some of typical examples—redox of catalyst, corrosion of steel, heterogeneous reduction of oxides—are shown and their key points are discussed.

1. はじめに

材料をある環境下 (高温, ガス中, 応力印加, 電場印加, ...) におくと, 時間と共に材料中に変化が生じる. その変化—特に原子レベルの構造の変化—を時系列観察することが「反応を観察する」のひとつである (Fig. 1). それにより, 材料の製造プロセスの開発, 供与環境での機能発現のメカニズム解明, 長期使用に伴う劣化現象の解明, 等, 材料の一生を理解し制御するための知見が得られる.

「反応を観察する」ためには, 「反応条件」, 「時間」, 「計測」の3つの軸で, 材料中の構造の変化を観察することが必要になる. 具体的に反応を観察するためには様々な計測手法があり, 本稿で取り上げる X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) (X-ray Absorption Fine Structures (XAFS)) では, エネルギーの異なる X 線の吸収率を測定する. つまり, XAS による観測では「計測」の軸とは, 吸収率の依存性を測定するエネルギー軸になる. なお, 「反応条件」と「時間」を重視して観察を行うのは所謂「その場 (*in situ*) 観察」もしくは「オペランド (*operando*) 観察」と呼ばれる. 後者は, 材料が実際に機能していることを確認しながら観察を行うことを強調した表現である.

反応に伴う構造の変化は多くの場合材料中で不均一であることがほとんどであるので, 実際には, 「反応条件」, 「時間」, 「計測 (XAS ではエネルギー軸)」の3つにさらに, 「空間 (3次元)」を加えた6次元で観察を行うことが理想となる (Fig. 1).

もちろん対象とする反応により, 簡便な測定で目的を達成できる場合もある. 例えば, 試料内での反応が均一に進行し, ある状態を凍結 (例えば高温からの急冷) ができる場合

Fig. 1 (Color online) The six-dimensional (6D) approach to *in situ* (or *operando*) observation of various reactions.

には, 凍結した試料全平均について測定を行えば良い. つまり, 「反応条件」と「計測 (エネルギー軸)」の2次元の観察でよい. しかし, 材料の不均一性 (heterogeneity) や表面/界面を活用した材料設計や, そうした系での反応メカニズムを解明していくためには, 究極の6次元での観察が不可欠となるケースも多々ある. そうした材料の進化に対応して, 放射光や XFEL といった高度計測のための施設の整備が進んでいる. その結果, 究極の6次元での観察が実現可能なレベルになり, 急速に様々な分野に広がりつつある.

そこで本稿では, 「反応条件」, 「時間」, 「計測」, 「空間 (3次元)」の視点から, XAS を使った反応観察の例を紹介し, それぞれの次元 (因子) のポイントを述べたい. そして最後に究極の6次元に向けた計測についても触れたい.

2. 排ガス浄化触媒の酸化還元反応観察

「反応条件」「時間」「計測 (エネルギー軸)」の3次元を同時に測定する典型的な例として, 排ガス浄化触媒の酸化還元反応を DXAFS (Dispersive XAFS) 法^{1,2)}により観察した例を紹介する. DXAFS 法では, 広範囲のエネルギーを含む

^{*1} 高エネルギー加速器研究機構, 物質構造科学研究所 (〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1)

^{*2} 総合研究大学院大学 (総研大), 高エネルギー加速器科学研究所, 物質構造科学専攻 (〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1)

X線ビーム（白色ビーム）を光学素子で試料に集光する（**Fig. 2**）。試料を透過した発散X線を一次元型検出器で測定することにより、異なるエネルギーでの透過率—即ちXASスペクトルを“すべてのエネルギーで同時”に測定することができる。反応観察の「計測」の際にエネルギー等を“掃引（スキャン）”すると、その間に反応が進行する恐れがある。そのため、“掃引（スキャン）”無しに全てのエネルギーを“同時”に計測することは、反応観察のための基本的な要件となる。（DXASや触媒反応観察の詳細については本特集内で別途詳細に解説があるので、本稿では概要にとどめる。）

エンジンからの排ガス中に含まれる NO_x , SO_x , CO 等の物質を含有するガスの浄化を高効率に行うことは、環境負荷を低減するための重要な技術である。そのためには、安価・高効率・長寿命の条件を満たす触媒開発が重要となる。一般的なガソリンエンジンは、空気/燃料比率が化学両論比に近い環境で使用されるが、運転状況によって排ガスは酸化雰囲気（未反応空気が残る）と還元雰囲気（未反応燃料が残る）の間を秒単位で変化する。そのため、実環境での排ガス浄化触媒の挙動を原子レベルで観察するためには、ガス雰囲気下で

Fig. 2 (Color online) Outline of the experimental setup of DXAFS.

サブ秒の時間分解能をもった観察技術が必要となり、DXAFS法を用いた反応観察を実施した。「エンジンからの排ガス成分の変化に応じて触媒中の活性貴金属元素の状態が変化する過程」を、数10 msの短時間で*in situ*観察することに成功した³⁾。モデル的試料である $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の還元反応の観察例を**Fig. 3**に示す。

こうした観察により、酸化還元反応に伴う構造変化が解明され、反応速度論の観点から反応メカニズムに関する知見を得た⁴⁾。酸化反応の際の全Pd中の Pd^{II} の比率と反応に伴う触媒の原子ペルの構造変化、即ちPdの価数と酸素欠陥濃度の変化（**Fig. 4(a)**）を定量的に測定し、その反応モデル（**Fig. 4(b)**）を解明することができた。酸素ガス導入直後の $t=0\sim0.2$ secに（直前の還元サイクルで）Pdに吸蔵されて

Fig. 3 (Color online) Change of the local structure around Pd supported on Al_2O_3 substrate during reduction. Fourier transforms (FTs) of EXAFS data $k^3\chi(k)$ are plotted as a function of the reaction time.

Fig. 4 (Color online) (a) Change of the ratio of $\text{Pd}^{\text{II}}/(\text{Pd}^{\text{II}} + \text{Pd}^0)$ as a function of the reaction time, and (b) schematic diagram of change in the structure of $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst during oxidation.

いた水素が除かれる反応の後、触媒担体のペロブスカイト酸化物中の酸素欠陥が急激に回復する反応 (Ox-I) が進行する。その後、 $t=2.0\sim 11.0$ sec の時間帯に Pd の酸化が進行すると共に、酸素欠損がさらにさらに現象していく。こうした多段階反応は、触媒担体のペロブスカイト酸化物と Pd 粒がナノレベルで混在した構造であることを示しており、そうした構造が Pd の凝集を抑制して、少量の Pd でも高い触媒活性を示すことが期待できる⁴⁾。こうしたメカニズムに立脚して、排ガス浄化特性に優れた触媒の設計指針として、(a) 排ガス中の酸素ポテンシャルに対応して Pd ナノ粒子が生成⇌消滅する、(b) その反応を短時間かつ可逆的に進行させるための酸素原子の出入りが容易な結晶構造を有する担体、を提案した。こうした指針をもとに、新たな Fe 系排ガス浄化触媒が開発され貴金属量の低減効果が確認された⁵⁾。

こうした時分割測定の実験技術は、ms レベルであれば様々な反応に適用可能なレベルになっている。この時間域は原子や分子の拡散に伴う反応に相当するため、様々な反応系に適用可能である。そのためこうした時分割測定はこれから様々な材料・反応系に広がっていくと考えられる。

さらに短時間の反応観察についても研究が進んでいる。反応系や試料の形態が限定されるが、光励起反応といった可逆反応系 (繰り返し可能な反応) では、繰り返し観察した結果を積算して S/N 比を高めることにより fs~ps といった極短時間の時間分解能での測定が可能になっている。例えば溶液分散している光励起の可逆反応系 (繰り返し可能な反応) であれば fs, ps での測定が可能になっている⁶⁾。こうした時分割測定は多くは、光やガスの導入といったトリガーを反応の起点として極短時間後の反応を観察するものである。

一方、不可逆反応の観察でも、工夫によりさらに短時間の観察が可能である。上述した触媒の例のように、実際の材料系では、「反応条件」を同様に制御しても、繰り返し反応すると劣化等の現象が観察される等、厳密な意味では同じ反応が進行するとは限らないケースも多い。例えば、材料の破壊や劣化といった現象が代表的なものである。このような一度の測定でデータを得るしかない不可逆な反応系でも、工夫す

ることにより上述した触媒の例 (ms) よりもさらに時間分解能を向上させた測定ができる。例えば、放射光のパルス性 (一定の時間間隔で X 線が発生する) を利用して、X 線が発生するタイミングに合わせてレーザー照射するシステム^{7,8)} (Fig. 5) により不可逆反応の観察が可能である。そのシステムにより例えばレーザー圧縮にともなう構造の変化の観察を ns の時間スケールで *in situ* 測定可能となっている⁸⁾。今後こうした観察法は、破壊や相転移といった、多くの材料に共通する基本的現象 (不可逆反応) のリアルタイム観察も可能になることが期待できる。

3. 耐候性鋼の大気腐食反応の観察

反応を明らかにするためには複数の「計測」を行う必要があるケースも多い。XAS 法では材料中特定元素の原子周りの局所構造、すなわち short-range order (SRO) の情報に限られる。そのため、複数の相補的な「計測」手法を用いて反応観察を行うことがそのメカニズム解明のために必要となる場合があり、本節ではその例として鉄鋼の大気腐食の反応観察の例を紹介する。

鉄はすぐさびる・・・と思われているが、工夫することにより実用に耐える耐大気腐食性を付与することができる。耐候性鋼と呼ばれる低合金耐食鋼は、鋼中への 1 mass.% 以下の僅かな量の Cu, Cr の添加により耐候性 (= 屋外大気中の耐食性) が向上する。その理由として耐候性鋼を大気中で使用すると数年のうちに表面に緻密なさび層が形成され、酸素や水分の地鉄へ進入が低減しそれ以降の腐食速度が低下すると考えられている。しかし、なぜわずかな元素添加によりさびが緻密化するかについては 30 年以上不明であった。これは、実際に腐食が進行する環境 (塩分を含む水分に濡れた状態⇌乾燥した状態の繰り返しサイクル) で、特定の添加元素がどのように作用しているかを *in situ* 観察することが困難であったからである。

そこで放射光を用いた湿潤環境を再現する反応セル (Fig. 6(a)) を用いて、大気腐食の反応観察を実施した⁹⁾。反応を「計測」するために、XAS により添加元素の SRO の情報と、

Fig. 5 (Color online) Schematic diagram of a developed system to investigate the time-evolution of structure after laser shock using DXAFS at NW2A of the PF-AR in KEK^{7,8)}. The change of structure in specimen after laser-shock is measured by DXAFS, where a spectrum covering the full energy range of interest can be obtained at once using a bent crystal (polychromator) at once without any mechanical movements. A time-resolution in order of ns can be achieved by controlling the timing between the laser pulse, and the X-ray one.

XRD の一つの手法である異常散乱法による long-range order (LRO) の情報を合わせて計測した (Fig. 6(a)). どちらの手法も, X 線のエネルギーを元素特有の吸収エネルギーにチューニングすることにより特定の添加元素の構造情報を得るものである. 電子顕微鏡でも電子線を照射した際に発生する蛍光 X 線を用いて元素の種類・量を測定可能であるが, X-ray in & X-ray out の条件ではさらにその元素のナノレベルの原子情報を得られるのが放射光を用いた *in situ* 観察の大きな特徴である.

その結果, 「腐食初期に生成するコロイド状さび→乾燥後の微結晶さび (結晶サイズ~数 nm)」の反応を直接観察し, その原子構造変化から添加元素の及ぼす反応メカニズム (Fig. 7)^{9,10)} を解明することに成功した. 金属添加元素の無い炭素鋼では腐食速度が速くさび (FeOOH) の結晶粒が急

速に発達し粗大なさび層が形成される. Cr, Cu を微量に添加すると, それらが起点となってさびの結晶粒が微細化し, 緻密なさび層が形成される. そのため, 水分等の腐食を加速する化学種が外界から地鉄界面に (粒界) 拡散しづらくなっている程度の耐食性を示す. 微量な Ni を添加して緻密なさび層の表面電荷を正から負にすると, 塩化物イオンの侵入も低減し, 海岸近くのより過酷な環境でも耐食性を示すことが科学的に立証された.

こうしたメカニズムに立脚して, 大気腐食性に優れた材料の設計指針として, (a)コロイド科学的視点から生成する腐食生成物と地鉄との界面での pH の低下を防止する, (b) H^+ , Cl^- イオン等の界面への拡散を妨げる, を提案した¹¹⁾. こうした考えは新たに開発された Ni 高耐候性鋼で実現化され, さらに寿命予測技術や保守/補修技術を含めた総合的な

Fig. 6 (Color online) Experimental setups for simultaneous observation using different techniques. (a) *In situ* observation of corrosion using XAS, and XRD, and (b) two-dimmmensional mapping of chemical states using XAS, and XRD (at BL-15A1 in PF, KEK).

Fig. 7 (Color online) Schematic diagram of the evolution of the $\text{Fe}(\text{O}, \text{OH})_6$ nano-network of rust formed on the advanced weathering steel in an atmosphere containing relatively high air-born salinity (above), which is compared to conventional weathering steel (middle), and mild steel (below) exposed in milder conditions^{9,10)}.

利用技術の開発により、低環境負荷により社会基盤インフラを支える技術の提供が可能となった。

社会基盤インフラ材料の様に長期に使用する材料はもちろん、寿命は短期であっても充放電可能な電池のように使用中に特性が大きく変化する材料では、材料特性の安定性を如何に制御するかが重要になる。そのためには様々な加速試験が行われているが、その妥当性の検証や、経時変化の直接的検証による本質的理解のためのアプローチが強く求められている。劣化などの複雑な現象の理解には単一の手法での観察だけでは不十分なことも多く、複数の「計測」手法によって反応観察を行い、得られる情報を総合化していくことが重要になる。

ここで紹介した研究例は観察の領域（X線の照射領域）がmmオーダーと大きいために、試料中で進行する反応の“平均値”を測定することができ、測定視野や試料を変えた実験を行っても再現性良く反応を観察できた。そのため、XASとXRDを同時に測定した場合と、個別に測定してもその結果はほぼ同一であり、必要に応じてその測定法を使い分けた（同時の測定では、実験上の制約でそれぞれの手法のベストの条件で測定できないケースもあるため）。しかし、次章に述べるように、「空間のheterogeneity」を複数の手法で測定する場合には、複数の「計測」を同時に測定することが必須である場合もあり、実験的にはさらにチャレンジになる。

4. 焼結鉄（Fe-Ca-O系複合酸化物）の化学状態マッピング

反応観察の重要な次元として、「空間（3次元）」のheterogeneityについて最後に紹介したい。反応に伴う構造や組織の変化は多くの場合材料中で不均一であり、そのheterogeneityの変化を含めた反応観察が、メカニズム解明やプロセス設計に重要となる。本節では、著者らの研究グループの取り組み例として、焼結鉄（Fe-Ca-O系複合酸化物）の還元反応観察の例^{12,13}を紹介する。

鉄鋼製造の最重要プロセスのひとつである製鉄プロセスでは、鉄鉱石を液相焼結により融着させた焼結鉄を還元性のCOガスで還元する。粒子サイズが数mm～数10mmである焼結鉄は、種々のFe酸化物（ α -Fe₂O₃, Fe₃O₄）および種々のカルシウムフェライト（CaFe₂O₄, Ca₂Fe₂O₅等）から構成されており、それらの微細組織（microstructure）の間にサブ μ m～数mmの気孔網が存在している。その通気網内の還元性ガスの流れと、酸化物およびカルシウムフェライト相からなる微細組織が、焼結鉄の還元挙動に大きな影響を与える。その過程を理解し制御するためには、各相のバルクとしての理想的な還元速度だけでなく、焼結鉄内の微細組織の中でどのように不均一に還元反応が進行するかを観察する必要がある。

放射光からのX線ビーム（直径約20 μ m）を試料に照射し、XASおよびXRDの測定から、鉄の化学状態（価数等の電子状態および鉄原子周りの局所構造）と結晶構造を同視野測定する光学系（Fig. 6(b)）での測定を、KEK, PF, BL-15A1^{14,15}で行った。蛍光X線を検出しながら試料位置を走

Fig. 8 (Color online) Two dimensional mapping of a partially-reduced iron sinter: (a) chemical state of iron, and (b) compositions of Fe, and Ca.

査、さらに光エネルギーをFe K端の周りで変化させることで、FeやCaの分布、さらにFeの価数の情報を同視野測定した。還元途中の焼結鉄の測定例をFig. 8に示す。Fig. 8(a)は、鉄の3～2価の価数分布を示しており、空白はFeの蛍光X線強度が少ない、すなわち空孔の領域（通気網の一部）を表す。Fig. 8(b)は、鉄およびカルシウムの元素濃度を示す。両者の結果から、必ずしもマクロ的な大きな孔（気孔網）の付近から還元が進行するのではなく、Ca濃度の少ない部分から還元が進行することが明らかになった。還元の程度の異なる試料についてこうした観察を行うことにより、焼結鉄の還元プロセスを明らかにすることができ、効率的な還元プロセスのための指針につながる基礎的情報を提供することができる。

さらにX線computed tomography（CT法）を併用することにより、化学状態の3次元観察が可能となる。具体的には、測定する元素の吸収端近傍のX線が透過する程度まで試料のサイズを小さくし（今回の焼結鉄試料では10–20 μ m程度）、試料を回転させながら透過X線を用いて同様の測定を行い、得られた透過像の再構成を行う。これにより、化学状態や組織等の「空間（3次元）」のheterogeneityに関する情報をさらに測定可能になる。

現状の放射光を用いればこうした測定を数10分程度の時間で測定可能である。そのため比較的ゆっくりと進行する反応であれば、エネルギー可変の「計測（エネルギー軸）」により化学状態を観察する手法において、「空間（2～3次元）」でのheterogeneityを、「反応条件」「時間」を変えて測定することも可能であり、触媒や電池等の様々な系での研究が近年盛んになってきている^{16–19}。なお、本稿ではX線のエネルギーが10 keV前後の領域に限って紹介したが、軟X線の領域では、二次元の化学状態マッピング技術（X-ray scanning transmission X-ray microscopy(STXM), 例えば^{20,21}）が確立され、炭素系材料や有機物材料に広く展開されている。

反応に伴う構造の変化は多くの場合材料中で不均一であることがほとんどであることを考えると、「反応条件」「時間」「計測（エネルギー軸、回折角度軸、…）」「空間（3次元）」の6次元の反応観察は、材料の製造・開発、機能発現メカニズムの解明、機能の劣化や経時変化の観察、のすべての局面で重要な情報を得るために欠くことのできない反応観察技

術としてこれからの発展が期待できる。

5. おわりに

本稿では、XAS法を用いて反応を観察するために重要なポイントである「反応条件」「時間」「計測」「空間（3次元）」heterogeneity, について、具体例を通じて紹介した。これらの各軸（視点）からの反応観察は、手法開発から材料開発への応用フェーズに入りつつある。こうした手法を活用することにより、材料の製造・開発から、機能発現メカニズムの解明、そして機能の劣化や経時変化に至る、材料の一生を理解し制御するために大きく役立つと期待できる。それにより、例えば、“必要最小限のエネルギーと資源を用いて、必要最低限の機能（スペック）を有する材料を開発”といった、従来にない視点からの材料開発を展開できると考えている。

最後にこうした多次元の計測を行う際に新たに課題となるビッグデータの取り扱いについてコメントしたい。例えば、ある試料を $100 \times 100 \times 100$ の三次元の領域に分割し、各領域で100ステップのエネルギーステップのXASスペクトルを測定し、それを100ステップの時間で測定するとする。すると1つの粗測定の手間サイズは、 $10^{10} = 10 \text{ G}$ になる。さらに空間分解能をあげるために $1000 \times 1000 \times 1000$ の分割で測定したとすると、データサイズは $10^{13} = 10 \text{ T}$ になる。こうした膨大なサイズのデータとなると、その扱い（コピーや保存）はもちろん、その解析方法も従来と全く異なったアプローチが必要になるのは明白である。つまり、反応を観察するためには、ハード面の進歩に加えて、ソフト的な進歩が不可欠であり、情報学や応用数学との連携無しには材料研究が立ちゆかない時代がすぐそこに迫っているといっても過言でないであろう。

謝辞

本研究は、新日鐵住金㈱と高エネルギー加速器研究機構の共同研究として、多くの方々の協力で実施されたものであり、この場を借りて関係各位に感謝申し上げます。特に、丹羽尉博氏、武市泰男博士、村尾玲子博士、紀平寛博士、上村賢一博士には共同研究者として大変お世話になりました。また4節の研究の一部は、内閣府 戦略的イノベーション創造プログラム 革新的構造材料 ユニット D66 (SIP-IMASM) の一環として実施しました。4章の研究の一部はPhoton Factory Program Advisory Committee (Proposal No. 2014G707, 2015S2-002, 2016S1-001) の承認の下で実

施しました。

〔文 献〕

- 1) T. Matsushita and R. P. Phizackerley: Jpn. J. Appl. Phys., **20** (1981) 2223.
- 2) Y. Inada, A. Suzuki, Y. Niwa and M. Nomura: AIP Conf. Proc., **879** (2006) 1230.
- 3) M. Kimura, K. Uemura, T. Nagai, Y. Niwa, Y. Inada and M. Nomura: J. Phys. Conf. Ser., **190** (2009) 012163.
- 4) M. Kimura, Y. Niwa, K. Uemura, T. Nagai, Y. Inada and M. Nomura: Mater. Trans., **54** (2013) 246.
- 5) K. Uemura, T. Nagai, M. Kimura, W. Ito and M. Kasuya: Proc. Society of Automobile Engineers of Japan, No.80-08 (2008) 19.
- 6) K. H. Kim, J. G. Kim, S. Nozawa, T. Sato, K. Y. Oang, T. W. Kim, H. Ki, J. Jo, S. Park, C. Song, T. Sato, K. Ogawa, T. Togashi, K. Tono, M. Yabashi, T. Ishikawa, J. Kim, R. Ryoo, J. Kim, H. Ihee and S. Adachi: Nature, **518** (2015) 385.
- 7) K. Ichiyonagi and K. G. Nakamura: Metals, **6** (2016) 17.
- 8) Y. Niwa, T. Sato, K. Ichiyonagi, K. Takahashi and M. Kimura: High Pressure Research, **36** (2016) 471.
- 9) M. Kimura, H. Kihira, N. Ohta, M. Hashimoto and T. Senuma: Corros. Sci., **47** (2005) 2499.
- 10) M. Kimura, T. Suzuki, G. Shigesato, M. Saito, S. Suzuki, H. Kihira, K. Tanabe and Y. Waseda: J. Japan Inst. Metals, **66** (2002) 166.
- 11) M. Kimura, T. Mizoguchi, H. Kihira and M. Kaneko: *Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces*, ed. Y. Waseda and S. Suzuki (Springer, 2006) chapter 11, p. 245.
- 12) M. Kimura, Y. Uemura, T. Takayama, R. Murao, K. Asakura and M. Nomura: J. Phys. Conf. Ser., **430** (2013) 012074.
- 13) M. Kimura, R. Murao, N. Ohta, K. Noami, Y. Uemura, Y. Niwa, K. Kimijima, Y. Takeichi and H. Nitani: J. Phys. Conf. Ser., **712** (2016) 012077.
- 14) N. Igarashi, N. Shimizu, A. Koyama, T. Mori, H. Ohta, Y. Niwa, H. Nitani, H. Abe, M. Nomura and T. Shioya: J. Phys. Conf. Ser., **425** (2013) 072016.
- 15) N. Igarashi, H. Nitani, Y. Takeichi, Y. Niwa, H. Abe, M. Kimura, T. Mori, Y. Nagatani, T. Kosuge and A. Kamijo: AIP Conf. Proc., **1741** (2016) 040021.
- 16) F. Meirer, J. Cabana, Y. Liu, A. Mehta, J. C. Andrews and P. Pianetta: J. Synchrotron Rad., **18** (2011) 773.
- 17) Y. Liu, F. Meirer, J. Wang, G. Requena, P. Williams, J. Nelson, A. Mehta, J. C. Andrews and P. Pianetta: Anal. Bioanal. Chem., **404** (2012) 1297.
- 18) T. Saida, O. Sekizawa, N. Ishiguro, M. Hoshino, K. Uesugi, T. Uruga, S. Ohkoshi, T. Yokoyama and M. Tada: Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **51** (2012) 10311.
- 19) S. Bauer, L. de Biasi, S. Glatthaar, L. Toukam, H. Geßwein and T. Baumbach: Phys. Chem. Chem. Phys., **17** (2015) 16388.
- 20) Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, C. Miyamoto, T. Ueno, K. Mase, Y. Takahashi and K. Ono: Rev. Sci. Instrum., **87** (2016) 013704.
- 21) Y. Takeichi, N. Inami, H. Suga, K. Ono and Y. Takahashi: Chem. Lett., **43** (2014) 373.