

3-3 実験ステーション

3-3-1 共用ビームライン

BL01B1

XAFS

1. はじめに

ビームラインBL01B1では、広いエネルギー領域（3.8～117 keV）に渡り、微量元素測定や時間分解測定など多様な手法を用いたXAFS研究が実施されている。2015年度も、実験ステーションに大きなトラブルはなく、概ね順調にユーザー利用に供された。最新のビームラインの状況、マニュアルなどの各種情報はBL01B1のホームページ (<http://bl01b1.spring8.or.jp/>) に掲載されている。

2. In-situ XAFS/XRD同時計測システムの開発

BL01B1では、2014年度より反応過程にある試料に対しin-situ XAFS/XRD同時計測システムの開発を進めている。本計測システムの構築により、XAFSからは、測定対象元素の化学状態および局所構造情報が得られる。また、XRDからは、試料の結晶子部位の結晶構造に関する情報（結晶系、結晶子サイズ、結晶格子長、結晶の生成・消滅等）が得られる。両データを統合して解析することにより、反応過程にある測定試料に対し、より詳細な構造・化学状態変化のモデルを構築することが期待できる。また、本計測システムにより、同一観察領域に対して連続的に同一条件下で測定することが可能となるため、個別計測で問題となる観察領域や測定条件の微妙な違いに由来する計測データの偏差を考慮する必要がなくなり、測定の信頼性が向上する。2015年度は、試料環境（温度、ガス雰囲気）を制御できる試料セルに対して冷却水流路、X線窓形状などの部分の改良を行い、それを装備

したin-situ XAFS/ XRD同時計測システムの構築を進めた。

試料セルの目標到達温度は、800°Cとした。試料セルの昇温にはロッド型ヒーターを用い、熱電対により試料近傍の温度計測を行い、フィードバック制御し温度制御する方法を採用した。2014年度報告のセルでは窓枠部の冷却機構がなく、高温保持するとカプトン窓部の接着材に炭化が生じたため、今回、窓枠部に冷却水を流すことにより冷却を行う方式に改良した。また、最高温度を向上するため、冷却窓とセル本体部の間をCuのガスケットでシールし、ガスケット部以外での接触を制限することにより、本体から冷却窓部への熱伝導を低減する設計とした。計測試料は、ガスの透過性を高めるため、ステンレス製リング状試料ホルダー（7 mm Φ）内に粉末状試料をハンドプレスで圧縮し詰め、試料ホルダーごと試料セル内に設置する方式を採用した。

試料セルは、自動XZステージ上に設置し、精密位置制御を行った。試料下流にイオンチェンバーおよび2次元ピクセル検出器PILATUS 100Kを設置し、透過法XAFSスペクトルおよびXRD像をそれぞれ計測した。XRD計測時は、ビームストップを試料直下流に設置し、自動XZステージを用いて最適位置に精密調整を行った。

次に、本計測システムに対するテスト計測の結果について以下に述べる。テスト試料は、1 wt% Ru(PPh₃)₃Cl₂/zeoliteペレットを用いた。測定は、試料のガス雰囲気として100 ml/min Heフロー下で行った。図1(a)～(c)に

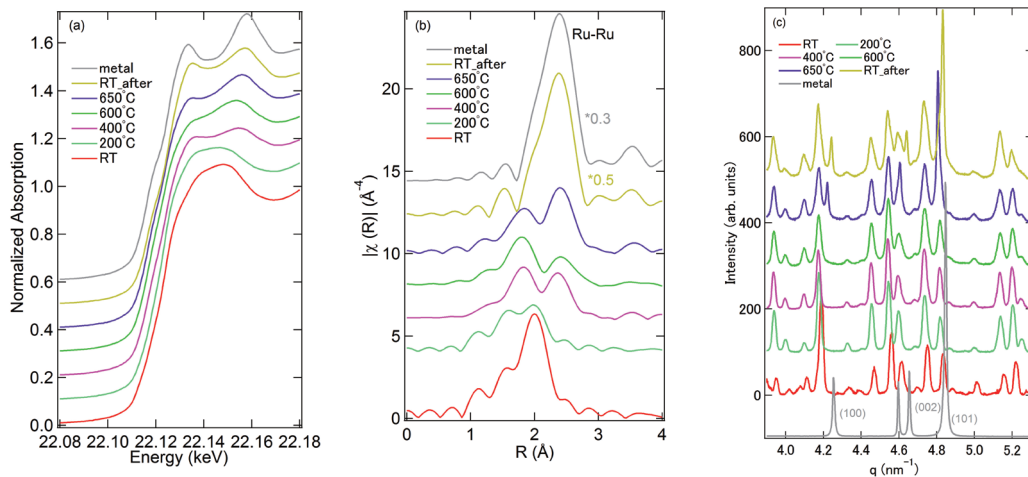


図1 Heフロー下での室温、200°C、400°C、600°C、650°C、および650°C昇温後室温に戻した1 wt% Ru(PPh₃)₃Cl₂/zeoliteペレットに対するXANESスペクトル(a)、動径構造関数(b)、XRDプロファイル(c)。

Ru(PPh₃)₃Cl₂/zeolite の in-situ XANES スペクトルおよび in-situ XRD パターンのデータを示す。15分程度の計測で XAFS、XRD 共に解析に十分な質のデータを得ることができ、温度に依存した XAFS、XRD の変化を確認することができた。昇温過程の in-situ 計測では、XAFS、XRD 共に、650°C において Ru 金属の生成を示す変化が生じていることが確認できた。一方、650°C 昇温後室温に戻した試料では、XAFS、XRD 共に、ほぼ完全に Ru 金属に還元されていることを示している。本件では、反応をクエンチした状態と in-situ 状態との間に大きな差が見られ、in-situ XAFS/XRD 測定の有用性が再確認された。

また、従来セルで見られた高温保持によるカプトン窓部接着材の炭化は見られず、繰り返し昇温降温操作を行っても試料反応セルの機密性は保持されていた。しかしながら、セル温度の最大到達温度は 650°C に留まり、目標最高温度 800°C まで上昇することができなかった。現在、加熱機構およびセル設計の変更など、到達温度向上に向けた検討を進めている。

利用研究促進部門 分光物性 I グループ
伊奈 稔哲、加藤 和男
新田 清文、宇留賀 朋哉