1-3. 実験ステーション
1-3-1. 共用ビームライン
BL01B1
XAFS

1. 概要

BL01B1では、広いエネルギー領域（3.8～117 keV）にわたって、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。2017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、マニュアルなどの情報はBL01B1のホームページ（http://bl01b1.spring8.or.jp/）に掲載されている。2017年度における主な活動状況は下記の通りである。

2. XAFS-IR同時計測システムの開発

BL01B1では、化学反応が進行中の試料に対する*operando* XAFS計測システムの整備を進めている。2017年度は、固体触媒などの表面反応過程において、固体表面の状態や吸着種の動的観察に有効な赤外線吸収分光計測（IR）を同時に行うことが可能な、XAFS-IR同時計測システムの開発を行った。本計測システムの構築により、同一条件下で試料表面の状態や吸着種と電子状態および構造の動的変化を同時に測定することが可能となるため、より詳細な機能発現機構のモデルを構築することが期待される。また、個別の計測データ間で生じる測定条件の微妙な違いがなくなるため、計測データの信頼性が向上する。

本同時計測システムは、透過XAFS計測システムおよび拡散反射型IR計測システムから構成される。図1に示すように、本システムは新たに製作した昇降機構付定盤上に構築し、既存の実験定盤の下流側に設置した。図2に拡散反射型IR計測システムの機器配置を示す。拡散反射型IR計測システムは、赤外線分光装置、拡散反射光学装置、赤外光を輸送するための平板、放物面ミラー、赤外線検出器から構成される。拡散反射光学装置は、X線が透過するように装置内の楕円面ミラーにX線透過用の穴が開けてあり、X線光軸上に配置することによって、試料上にX線と赤外光が照射されるようになっている。赤外線検出器には、微弱な赤外光を高感度に検出し高速スキャンが可能なMCT検出器を使用する。赤外線光学系は、CO_2および水蒸気による赤外線の吸収を防ぐために、光学系全体をアクリルカバー内に格納し、窒素発生装置によって窒素ガスパージする。現在、本計測システムは立ち上げ過程にあり、XAFS-IR同時計測データが測定されつつある状況である。今後は、高効率な計測制御システムの構築や低ノイズIR計測のための装置の改良、2016年度に導入した反応ガス制御・分析装置と組み合わせた*operando*計測・制御システムの構築を図る予定である[1]。

3. ガス供給排気装置の高性能化

触媒や電池材料などの反応ガスを使用する*in-situ*実験では、これまでは少流量の反応ガスを使用することが大半であったが、近年、実用環境下に近い測定条件でその場観察を行うために、大流量でのガス利用の要望が増加している。BL01B1では、反応器からの排出ガスを希釈処理装置によって爆発下限界の1/2以下に希釈処理した後、排気設備によって毒性ガス除害装置を経て屋外に連続的に排気している。しかし、実験ハッチから除害装置間の配管径が細いために排気口では十分な排気流量が得られていなかったため、使用できるガス流量が制限

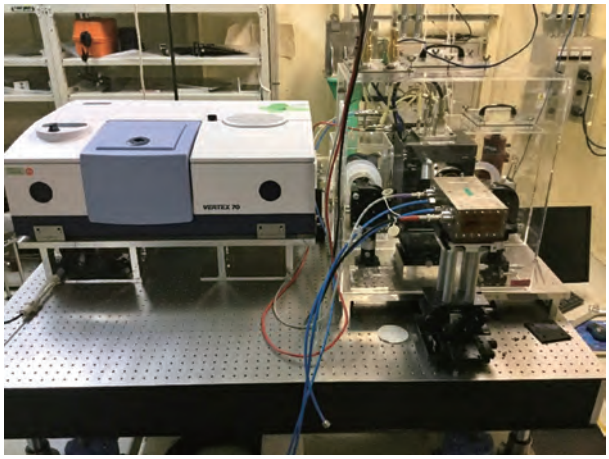

図1　XAFS-IR同時計測システムの概観

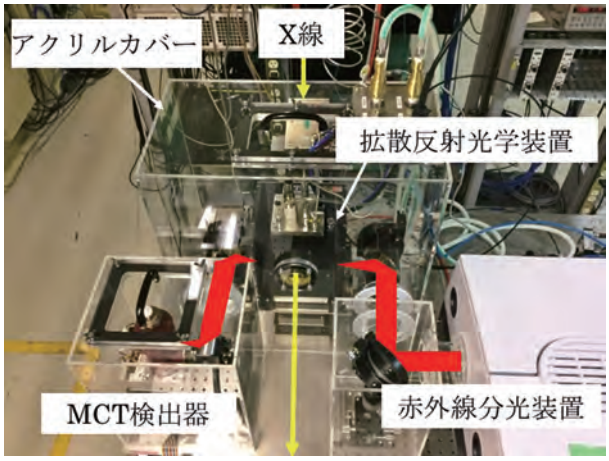

図2　拡散反射型IR計測システムの機器配置

されていた。また、2016年度に導入した反応ガス制御・分析装置のうちガスクロマトグラフィーにおいて、排気側でのガスの滞留による圧力変動により、クロマトグラムのベースラインに周期的なノイズが生じるといった問題があった。そこで2017年度では、実験ハッチから除害装置間の配管を3/8インチ管から1インチ管への変更および排出ガスおよび希釈処理用窒素ガスの導入方法の改良を行った。これにより、希釈処理用窒素ガス流量25 L/minにおいても排出ガス投入口で十分な排気流量が得られるようになり、上記問題が解消されるとともに可燃性ガスをこれまでの2.5倍の流量で使用することが可能となった。また、同時に使用する可燃性ガスの種類が増加してきていることから、可燃性ガス供給ラインを1系統増設した。

4. *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。2017年度までに、測定セルを作製して試料環境制御（ガス制御、温度制御）でのテスト測定を行い、XAFSとXRDの両データを統合的に解析することにより、単独データの解析では得ることが困難な混合状態に対する構造情報を得ることに成功している。到達温度は650℃で、温度ステップは50℃であった。2017年度は、600℃以上の高温下で試料温度を10℃刻みで精密調整する手順を確立し、温度依存構造変化を高精度に計測することを目的として高性能化を実施した。

試料を開発した温度・ガス雰囲気を制御可能な*in-situ*セルにセットし、試料下流に設置したイオンチェンバーおよびPILATUS 100 K検出器を用いて、XAFSスペクトルおよび回折X線をそれぞれ計測した。回折X線計測の際、ビームストップは、試料直下流に設置し、自動ステージを用いて最適位置へ調整を行った。計測する回折角に合わせ、試料－検出器間距離を調整した。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。温度制御の精度を上げ、また、急激な温度変化を避けるため、最大出力を80%とし、新たなPIDを作成した。

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、2016年度までと同じく、1 wt% Ru $(PPh_3)_3Cl_2$/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。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。また、600℃以上の温度領域においても測定時の温度変化が数度以下となり、安定した測定を行うことができた。2016年度までに昇温過程の*in-situ*計測では、XAFS、XRD共に、650℃においてRu金属の生成を示す変化が生じていることを報告した。図3(a)－(c)にRu $(PPh_3)_3Cl_2$/zeoliteの*in-situ* XRDパターン（Ru金属の（100）面近傍）および*in-situ* XANESスペクトルとその拡大データを示す。図3(a)より、610℃からRu金属の生成を示す変化が生じていることがわかった。また、図3(c)より、600℃から650℃のスペクトルに等吸収点が見られたた

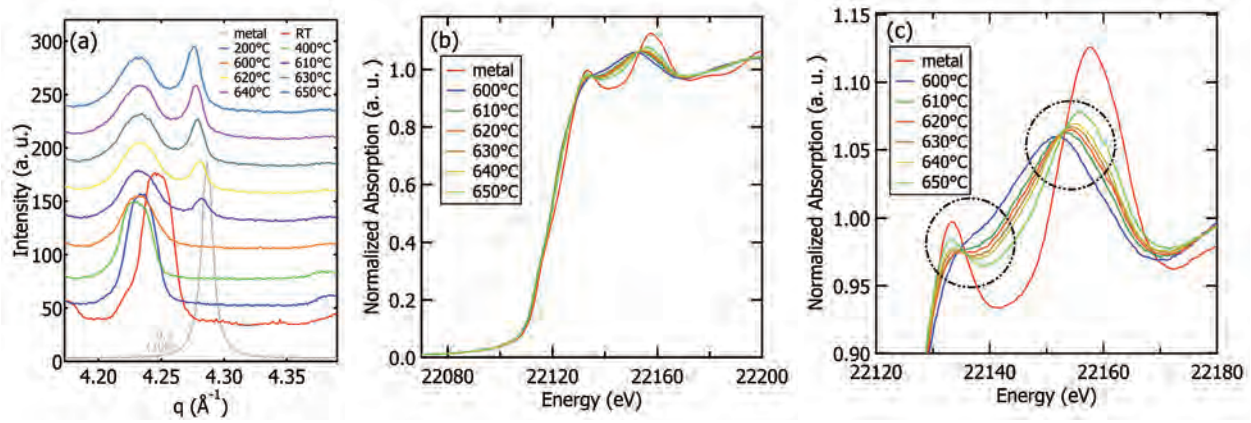

図3　Heフロー下での室温、200℃、400℃、600℃、610℃、620℃、630℃、640℃、650℃の1 wt% Ru $(PPh_3)_3Cl_2$/zeoliteペレットに対するXRDプロファイル（a）、XANESスペクトル（b）とXANESスペクトルを拡大したもの（c）。

め、610℃からはRu金属が生成しつつも、600℃までのナノクラスタが残っていると予想される。

本件により、*in-situ*下で同一試料に対するXAFSとXRDを同時系列計測することにより、どちらか一方の計測では得られない情報の入手や、誤ったデータ解釈が防げるなど、その有用性が再確認された。今後、幅広く利用が展開されることが期待される。また、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。

References:
[1]SPring-8・SACLA年報、2016年度, 31-32.

JASRI 利用研究促進部門
宇留賀 朋哉

分光解析Ⅰグループ
加藤 和男、伊奈 稔哲