

極端軟X線を用いた転換電子収量大気圧XAFS測定セルの開発 The Development of Ultrasoft X-ray Conversion Electron Yield Ambient Pressure XAFS System

清水啓史^{1*}, 伊勢川和久¹, 市川理世¹, 豊島遼¹, 武安光太郎², 中村潤児², 間瀬一彦³, 近藤寛¹

¹慶應義塾大学, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1

²筑波大学, 〒305-8577 茨城県つくば市天王台1-1-1

³高エネルギー加速器研究機構 物質構造科学研究所 放射光, 〒305-0801 つくば市大穂1-1

Hiroshi SHIMIZU^{1*}, Kazuhisa ISEGAWA¹, Rise ICHIKAWA¹, Ryo TOYOSHIMA¹,
Kotaro TAKEYASU², Junji NAKAMURA², Kazuhiko MASE³, and Hiroshi KONDOH¹

¹Keio University, 3-14-1 Hiyoshi Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa, 223-8522, Japan

²University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 307-8577, Japan

³Photon Factory, Institute of Materials Structure Science,

High Energy Accelerator Research Organization, 1-1 Oho, Tsukuba, 305-0801, Japan

1 はじめに

X線吸収微細構造(XAFS)法は測定試料の制約が少ない化学分析手法であり, 様々な分野で活用されている. 中でも転換電子収量(CEY) XAFSはHeガスを電離して得られた電子を収集することで大気圧条件での表面敏感な測定を可能としている. しかし, 物質透過力の低い極端軟X線領域では, 環境中のガスによる減衰が著しいため, 従来法の適用が困難である. 極端軟X線領域には炭素(C), 窒素(N), 3d遷移金属(Fe, Ni etc.)といった触媒や機能性材料にとって重要な元素の吸収端が存在する. そのため, 大気圧環境下での極端軟X線表面分析手法の開発が求められている^[1]. 本研究では, 大気圧反応ガス存在下において触媒表面のその場分析を行うために, 1000 eV以下の極端軟X線を用いた大気圧CEY XAFS測定セルを開発することを目的とした.

2 実験

大気圧環境で作動条件下の触媒に対して極端軟X線CEY XAFSを測定することを目指して, 右図1のような測定セルの立ち上げを行った. 測定セルはICF70規格のフランジ2枚で構成されており, 内部で集電電極用のAuを蒸着したX線窓(SiC, 厚さ100 nm)を用いて大気圧ガスが流れる試料室とビームラインを仕切っている. Au電極はテフロン製

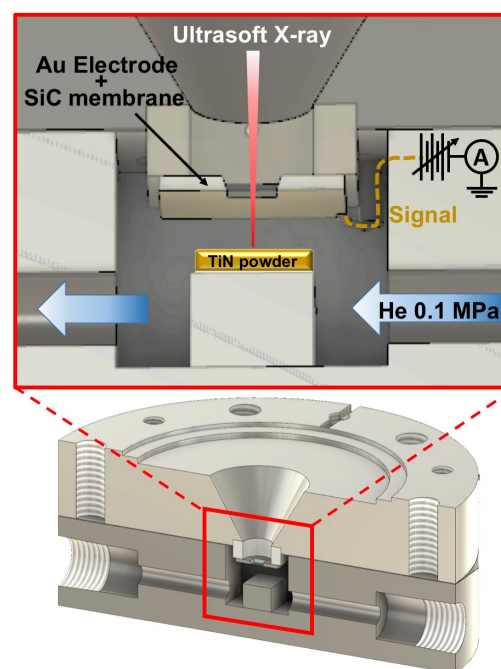


図1:大気圧 CEY XAFS 測定装置

の支持材に取り付け, 信号ラインのアースからの絶縁は, 200 GΩ以上であった. Au電極と試料間の距離は2 mm程度で, 可変バイアス電圧源とピコアンメータにより, 転換電子を捕集, 計測する.

図1に示したセルに0.1 MPaのHeガス30 mL/minを供給し, 標準試料としてTiN粉末のTi-L端XAFSを測定した. 電極に印加するバイアス電圧は0 Vと+9 Vの2種類を設定した.

また、参照スペクトルとしてTiN粉末を真空中に置き、全電子収量(TEY)法によるXAFS測定を行った。全ての測定はPFのBL-13Aで行った。

3 結果および考察

TiN Ti-L端XAFSについて、TEY法により真空中で測定した参照スペクトル(上)及びCEY法により大気圧He環境下で測定したスペクトル(下)を図2に示す。図2より、バイアス電圧0 VではHe⁺イオン収量によると考えられる信号が得られ、参照スペクトルと同じ位置にピークが観測されていることがわかる。Tiの2p軌道から3d軌道への遷移(L端)はスピン軌道相互作用によって2つに分裂し、460 eV付近のピークはL₃端、465 eV付近のピークはL₂端に対応する^[2]。さらにTiNの結晶は岩塩型構造を取っている^[3]ため、O_h配位子場によってそれぞれのピークがt_{2g}軌道とe_g軌道の2つに分裂する。これら4つのピークが観測されたことから、本研究で作製したセルを用いて、大気圧環境下での極端軟X線XAFS測定が可能であることがわかった。一方バイアス電圧+9 Vでは、目的とする信号は観測できなかった。原因としては、強いX線の連続照射によって、セル内に残留した空気中の炭化水素などの不純物が励起され、試料表面に堆積していたことが考えられる。

今後は測定の安定性を高めるために、X線透過膜のサイズや膜厚の検討を進めるとともに、ガス内の炭素系不純物を十分に除去して測定環境の清浄化を図る。

4 まとめ

極端軟X線を用いた大気圧CEY XAFS測定セルを開発し、TiN粉末試料のTi-L端XAFS測定を行った。測定の結果、真空中で測定したTEYスペクトルと同じエネルギー位置にピークを観測し、大気圧環境下での極端軟X線XAFS測定が可能であることがわかった。今後、CEY法による測定の最適印加電圧を求めるため、さらなる装置改良を進める。

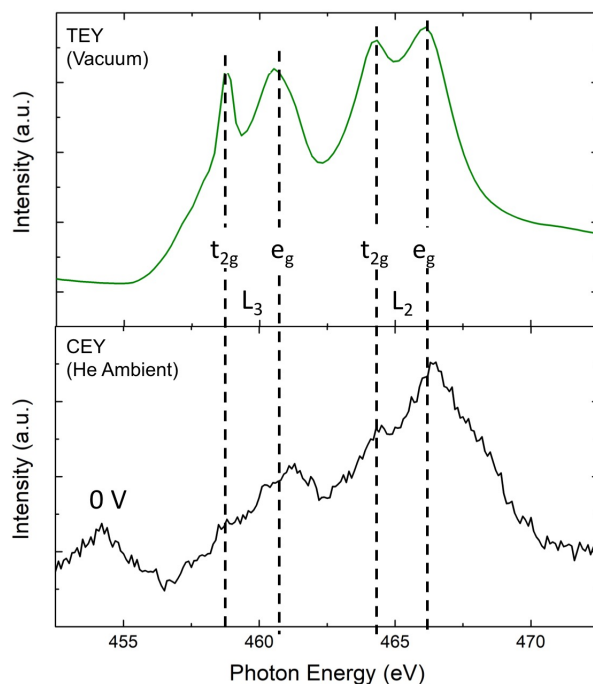


図2: TiN Ti-L 端 XAFS スペクトル
(上)真空中, TEY 法
(下)大気圧 He 中, CEY 法, バイアス電圧 0 V

謝辞

本研究はJSPS科研費 挑戦的研究(萌芽) JP18K19064の助成を受けたものです。ここに感謝致します。

参考文献

- [1] E. Frei *et al.*, *ChemCatChem* **11**(6), 1587 (2019).
- [2] Y. Rattanachai *et al.*, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **436** (October), 292 (2018).
- [3] M. Konyushenko *et al.*, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* **196**, 117 (2014).

* h.shimizu@chem.keio.ac.jp