

# 極端軟X線を用いた転換電子収量大気圧XAFS測定システムの開発 The Development of Ultrasoft X-ray Conversion Electron Yield Ambient Pressure XAFS System

清水啓史<sup>1\*</sup>, 伊勢川和久<sup>1</sup>, 市川理世<sup>1</sup>, 豊島遼<sup>1</sup>, 武安光太郎<sup>2</sup>, 中村潤児<sup>2</sup>, 間瀬一彦<sup>3</sup>, 近藤寛<sup>1</sup>

<sup>1</sup>慶應義塾大学, 〒223-8522 神奈川県横浜市港北区日吉3-14-1

<sup>2</sup>筑波大学, 〒305-8577 茨城県つくば市天王台1-1-1

<sup>3</sup>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<sup>1\*</sup>, Kazuhisa ISEGAWA<sup>1</sup>, Rise ICHIKAWA<sup>1</sup>, Ryo TOYOSHIMA<sup>1</sup>,  
Kotaro TAKEYASU<sup>2</sup>, Junji NAKAMURA<sup>2</sup>, Kazuhiko MASE<sup>3</sup>, and Hiroshi KONDOH<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Keio University, 3-14-1 Hiyoshi Kohoku-ku, Yokohama, Kanagawa, 223-8522, Japan

<sup>2</sup>University of Tsukuba, 1-1-1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki, 307-8577, Japan

<sup>3</sup>Photon 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)法は測定環境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)法は表面敏感な測定手法である. CEY法では, He中に置いた試料へのX線照射で生じるオージェ電子がHeガスを電離することで発生した二次電子を捕集する. しかし, 軽元素の測定に用いられる極端軟X線領域では環境中のガスによる減衰が著く, 大気圧で動作する軽元素触媒の表面分析例は限られている<sup>1</sup>. 本研究では極端軟X線を使用し, 大気圧ガス存在下で触媒表面のその場分析が可能なCEY XAFS測定セルの開発を目指した.

## 2 実験

図1に本研究で開発した測定セルを示す. 測定セルは2枚のフランジ(ICF70規格)で構成されている. 上流側のフランジにはアクリル製の突起を取り付け, X線窓(厚さ200 nm, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)で試料室(大気圧)と真空領域を仕切っている. 下流側のフランジにはアクリル製の試料ステージを取り付け, 側面のガスラインからガスを導入する. Au蒸着した集電電極をX線窓と試料の間に取り付け, 電極との距離が約1 mmになるように試料位置を調整した. 集電電極は外部の可変バイアス電圧源及びピコアンメータに接続しており, 二次電子及びHe<sup>+</sup>イオンを捕集, 計測する.

図1の測定セルに0.1 MPaのHeガス50 mL/minを供給し, 標準試料としてステンレスのFe-L端XAFSを測定した. 電極に印加するバイアス電圧は±117 Vに設定した. 比較のためにステンレスを真空中に置き, ドレインカレントを測定する全電子収量(TEY)法でXAFS測定を行った. ガスによる減衰の影響を考慮し, 大強度の極端軟X線を利用するため, 全ての測定はPFのBL-13Aで行った.

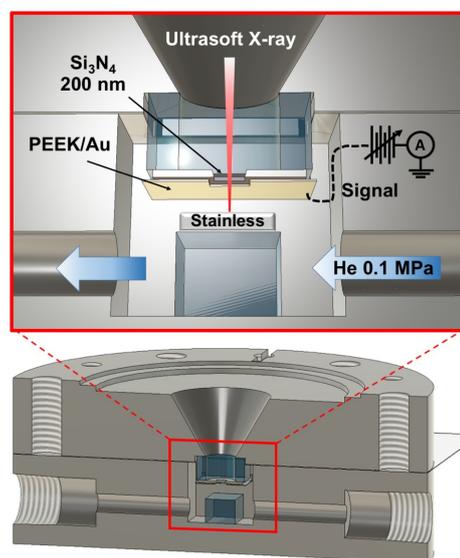


図1 大気圧CEY XAFS測定セル

## 3 結果および考察

図2は, CEY法(上, 大気圧He中)とTEY法(下, 真空中)で測定したステンレスのFe-L<sub>2,3</sub>端XAFSスペクトルである. 図2より, バイアス電圧+117 V(電子を捕集)の場合と-117 V(He<sup>+</sup>イオンを捕集)の場合の両方で, ステンレスのFe-L<sub>2,3</sub>端XAFSを測定可能なことを確認した. なお, スペクトルのノイズは入射X線由来のものである. Fe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, 710 eV付近のピークはL<sub>3</sub>端, 723 eV付近のピークはL<sub>2</sub>端に対応する. Fe-L<sub>3</sub>端の出現位置は酸化数によって異なり, Fe<sup>2+</sup>は708.5 eV付近に, Fe<sup>3+</sup>は710 eVと708.5 eV付近に強度比2:1のピークを示す. このことから, バイアス電圧+117 VではFe<sup>3+</sup>の還元が, -117 VではFe<sup>2+</sup>の酸化が起きていることがわかる. 原因としては, X線照射によって発生した電子及びHe<sup>+</sup>イオンが電荷キャリアーとなり, 電気化学的な酸化/還元が起きた可能性が考えられる.

今後は酸化/還元の原因解明, 及び試料への影響の緩和を目指す.

#### 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, ステンレスのFe-L端XAFS測定を行った. 真空中での測定(TEY法)と同じエネルギー位置にピークが観測されたことから, 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. ただし, 測定によって試料が酸化/還元される現象が起きており, 原因解明と対策が求められる.

#### 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] Beaumont, S. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, 18747–18756.

#### 成果

1. JSR2021学生発表賞受賞

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

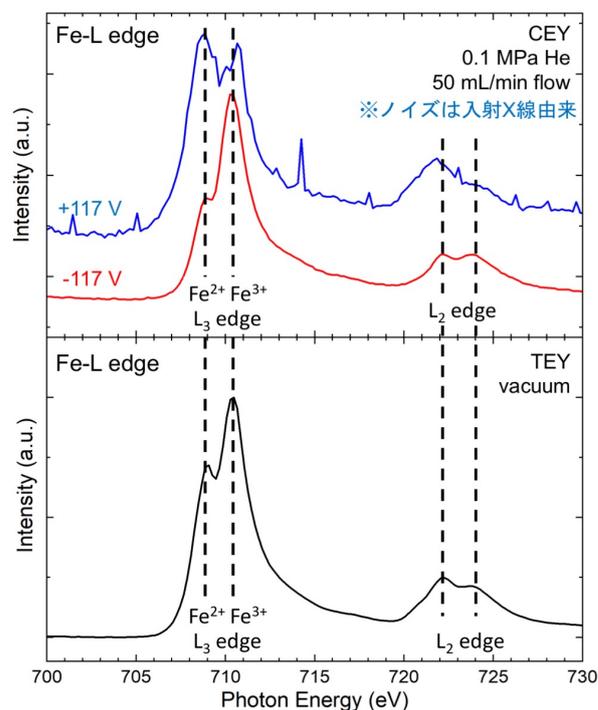


図2 ステンレスFe-L端XAFSスペクトル