

BL11 における低温・高温環境下での XAFS 測定

大谷亮太、岡島敏浩

九州シンクロトロン光研究センター

近年、燃料電池用材料・触媒材料といったエネルギー・環境分野の材料開発が盛んに進められている中で、反応ガス雰囲気下、高温下といった実動作条件における XAFS 測定を用いた局所構造解析が注目されている。一方、測定試料を冷却することで、XAFS 振動が大きくなり高波数領域までノイズの少ない良質なデータが得られることなどから、低温環境における測定が望まれている。今回、我々は BL11 において、高温および低温 XAFS スペクトルの測定が可能となるシステムを導入した。高温側は最高 800 °C までの加熱が、低温側は最低~13 K までの冷却が可能である。高温 XAFS 測定では透過法による測定が可能で、石英ガラスセルの採用により反応ガス雰囲気下での測定も可能である。一方、低温 XAFS 測定では透過法および蛍光法による測定が可能である。図は Cu 箔の XAFS スペクトルを室温および 15 K の低温で透過法により測定したものである。試料を低温にすることで熱による格子振動が弱くなり、高い波数領域まで XAFS 振動のぼけが改善されていることがわかる。当日は測定システムの詳細と現状および応用例について報告する。

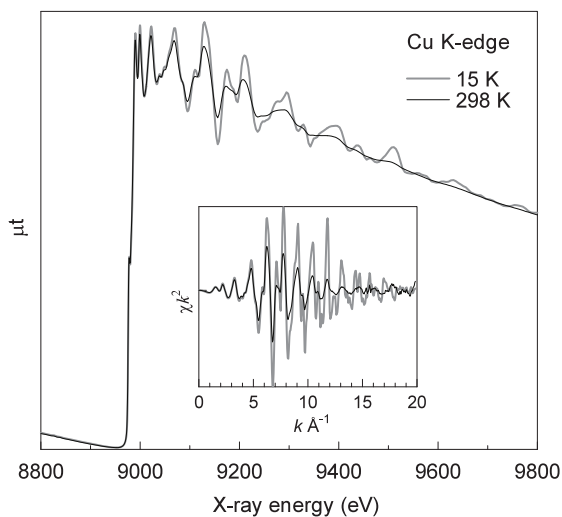


図 室温(298K)および低温(15K)における Cu 箔の EXAFS スペクトルの比較。



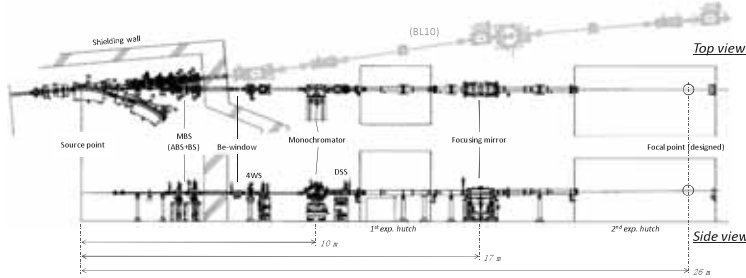
BL11における低温・高温環境下でのXAFS測定

大谷亮太, 岡島敏浩

九州シンクロtron光研究センター

近年、燃料電池用材料・触媒材料といったエネルギー・環境分野の材料開発が盛んに進められている中で、反応ガス雰囲気下、高温下といった実動作条件におけるXAFS測定を用いた局所構造解析が注目されている。一方、測定試料を冷却することで、XAFS振動が大きくなり高波数領域までノイズの少ない良質なデータが得られることなどから、低温環境における測定が望まれている。今回はSAGA-LS局所構造ビームラインBL11に導入した、高温および低温XAFSスペクトルの測定システムについて報告する。

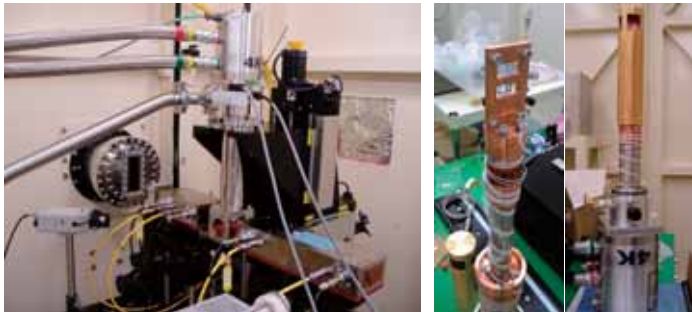
SAGA-LS Local Structure Analysis Beamline BL11



- ・光源: 偏向電磁石
 - 臨界エネルギー1.9 keV
 - 水平アクセプタンス 最大 8 mrad
- ・分光器: 定位置射出Si(111)二結晶分光器
 - エネルギー範囲 2.1~23 keV
- ・集光ミラー: 擬似トロイダル(ペントシリンダリカル)
 - 熔融石英製、表面にRhを100 nmコーティング
 - サジタル集光方向の曲率半径 $R_{\text{sagittal}}=46.94$ mm
- ・利用可能なXAFS測定手法:
 - 透過法, 蛍光法(SDD or Lytle), 転換電子収量法
- ・光強度: 3×10^9 photons/sec, $E_{\text{ph}}=7.2$ keV
(非集光条件、蓄積電流値300mA換算)

Low-temperature XAFS

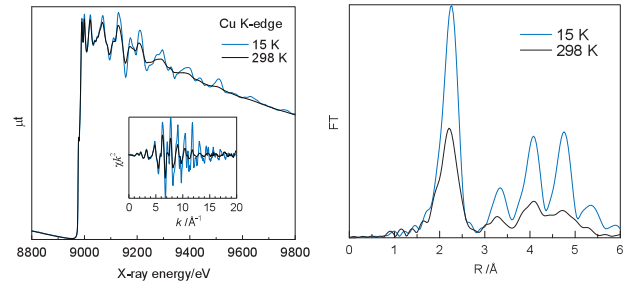
実験配置(透過法)



Heクライオスタットを用いた透過法低温XAFSシステムの外観写真。

サンプルセッティング。試料形態は板、箔、粉末等いずれも可能。

標準試料の測定例(銅箔)



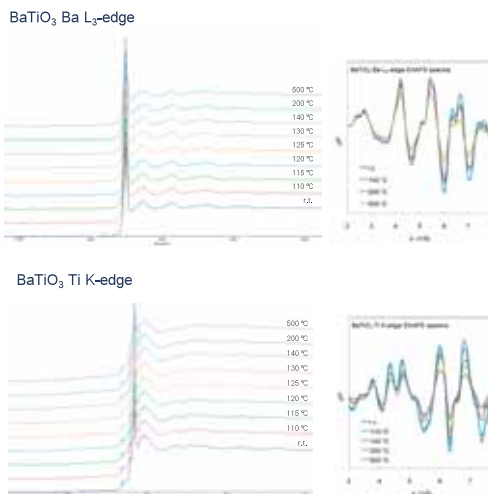
室温および低温時におけるXAFSスペクトルとEXAFS振動、フーリエ変換後の動径構造関数の比較。試料を冷却することにより振動構造のぼけが低減され、高い波数領域までS/Nのよいデータが取得できる。動径構造関数においてもより遠い距離にある結合まで明瞭に観測されている。

High-temperature XAFS

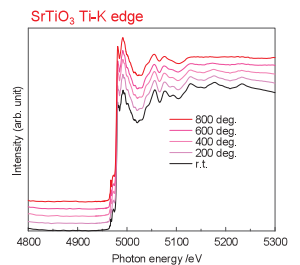
実験配置(透過法)



標準試料の測定例(BaTiO₃)



石英ガラスセル



- ・800 °Cまでの加熱が可能
- ・石英炉のため、より反応性の高いガスが使用できる。
- ・容積が大きく、バッチ式の実験向き。

京和真空製ASPF-20-03を使用
 昇温方法: カートリッジヒーター 4本
 測温方法: シース熱電対 φ1.6 mm
 サンプル径: 7 mm (サンプルホルダ外径 10mm)
 窓: カプトン or Al箔 窓間距離: 40 mm
 最高温度: 500 °C

高温になるにつれ、格子の熱振動によりEXAFS振動が減衰する様子が観測された。

平成21年度の温度可変システム整備により、10Kから1000K程度までのXAFSスペクトル温度依存性測定が可能となった。ガス排気除害装置の整備による反応雰囲気化での測定や、Quick-XAFSを用いたその場観察法の実現などが今後の課題である。