

4 九州大学硬X線ビームライン (BL06 ; 九州大学)

1. はじめに

九州大学ビームライン (九大BL) は、X線吸収微細構造 (XAFS) 測定システム、及び小角X線散乱 (SAXS) 測定システムをエンドステーションに備え、学内・外に利用を開放している共同利用設備である。

2. Tender X-ray *in-situ* XAFS システムの開発

高温かつ反応性ガス雰囲気下の *in-situ* XAFS を軟X線と硬X線の境界領域のX線 (Tender X-ray、又は柔X線) を用いて実現するシステムの開発を前年度より開始した。Tender X-ray領域 (ここでは、2-4 keVを指す) では、大気中でのX線の減衰が大きく、光路や試料雰囲気をHe置換 (又は真空) する必要がある。測定試料のX線透過率も小さいため蛍光法XAFSが多く用いられるが、SDDや窓材の熱によるダメージを如何に回避するかが課題であった。

He置換光学パスを独自に開発し、市販の昇温ガスセルに組み合わせ *in-situ* XAFS のシステムを実現した。昇温ガスセルは、幕張理化学製作所の縦型試料昇温ガラスセルを採用した。縦に設置されたガラス管の上部に加熱ヒーター、下部に透過実験用の窓が取り付けられており、白金線で内部に吊るされた試料ホルダ

を上下させて使用する。セル底面側から上方にガスをフローさせる構造で、加熱ヒーターで700°C程度までの昇温が可能である。セル透過窓の高さでの断面図およびシステム全体の写真を図1に示す。光学パスは、I₀イオンチャンバー (IC) に接続され、入射X線はICおよびパスを通過しカプトンフィルムを透過して試料に照射される。試料から発生する蛍光X線は、90°方向のパスを通してSDDで検出される。光学パスSDD側は、冷却水を循環させる2重構造とし、Heインレットを貫通させ、光学パスだけでなくパス内に入るHeも冷却する構造とした。セル上部の加熱ヒーター一部で昇温された試料を透過窓部まで下げてカプトンフィルムが熱で破損することなく、また、蛍光X線をSDDで正常に検出できていることを確認した。反応性ガス雰囲気下で700°C程度まで試料の昇温が可能で、その後大気に暴露することなく蛍光法XAFSが可能である。リンや硫黄のK吸収端 (P-K : 2.1 keV、S-K : 2.4 keV) に適用可能である。

本システムにより、メタンと二酸化炭素を反応させて水素と一酸化炭素に変換する反応 (改質反応 $\text{CO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$) において、高濃度の硫化水素の導入で高い改質反応の活性を示す酸化セリウム触媒について硫黄のK吸収端を測定し、触媒表面上の硫黄種の動的挙動や酸化セリウムの酸化還元特性について追跡し、硫化水素共存による改質反応活性の向上効果について明らかにした^[1]。

3. 利用申請ウェブシステムの開発

九大BLの利用申請およびその後の採否・利用日決定のプロセスの迅速化かつ省力化を目的としてウェブシステムを開発した。ウェブページ上において、利用申請、技術・課題審査、採否決定、利用日調整の機能を実装した。利用者は、各自アカウントを作成しログインして利用申請を行う。その後、管理者が技術・

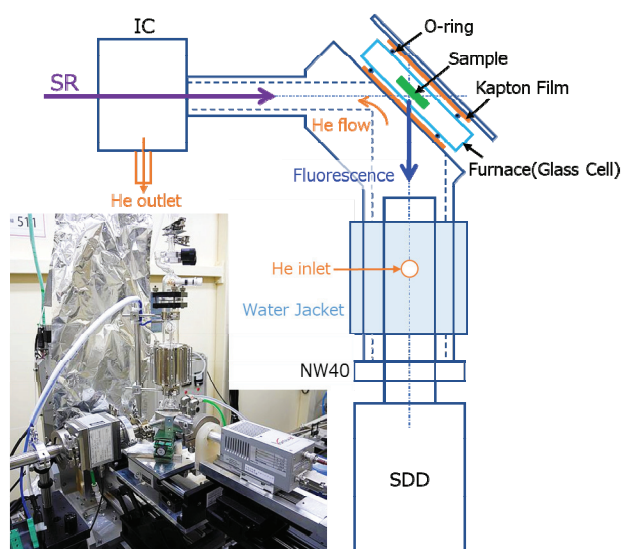


図1 Tender X-ray *in-situ* XAFS (蛍光) cell



図2 利用申込ウェブページ (ログイン後)

課題審査へ移行し、審査者は、ウェブページ上で審査を行う。採否の決定後、利用希望日からカレンダー機能を用いて利用日の決定を行う。申請課題毎に採否の結果、利用日の通知が行われる。英語での表示に対応している。本システムは、令和2年度第I期から運用を開始する予定であり、既存のメールアドレスの申請と比較して、大幅な迅速化と省力化が期待される。

4. 利用状況及び成果

令和元年度のユーザー利用件数は、年間計38件(利用日数計117日間)であり、その内、XAFS利用課題35件、SAXS利用課題3件であった。ユーザー利用以外の時間は、新規ユーザー及び関連研究グループによる新規研究利用への準備・高度化として利用された。

九大BLにおける実験結果を基にした研究成果は、これまでの累計として、学術雑誌等における論文85報(紀要・報告書等含む)、学術会議等での招待講演

31件、口頭発表140件、ポスター発表147件に上り、7名の学会賞等の受賞となった。教育研究の成果として、博士論文5件、修士論文43件、学部卒業論文21件に九大BLにおける実験結果が使用された。

5. シンクロtron光シンポジウムの開催

九州大学エネルギーウィーク 2020 において、2020年1月31日(金)に九州シンクロtron光研究センターにてシンポジウムを開催した。佐賀県産業労働部の澤田 斉司 部長、および文部科学省科学技術・学術政策局研究開発基盤課量子研究推進室の奥 篤史 室長を来賓としてお迎えし、ご挨拶を賜った。デルフト工科大学(オランダ)の浦川 篤 教授に特別講演をいただき、招待講演では、あいちシンクロtron光センターの竹田 美和 所長、および東北大学・多元物質科学研究所の中村 哲也 教授からご講演をいただいた。依頼講演では、九州シンクロtron光研究センターの妹尾 与志木 所長、および住友電気工業株式会社 解析技術研究センターの山口 浩司 主幹にご講演をいただいた。最後に、当センターを代表して先導物質化学研究所の高原 淳 教授が講演を行った。活発で楽しい議論が行われ、九大 BL および県有 BL の見学もいただき理解を進めていただいた。(図3 集合写真)

[1] K. Taira, T. Sugiyama, H. Einaga, K. Nakao, K. Suzuki, *J. Catal.*, **389**, 611-622 (2020).

九州大学シンクロtron光利用研究センター
杉山武晴・吉岡聡・石岡寿雄・原田明・高原淳・
徳永信・永長久寛・副島雄児(センター長)



図3 九州大学エネルギーウィーク 2020 シンポジウム集合写真(九州シンクロtron光研究センター)