硬X線XAFSラウンドロビン実験

君島堅一[1], 瀬戸山寛之[2], 渡辺剛[3], 上原康[4]
阿部仁[1], 岡島敏浩[2], 木村正雄[1], 廣沢一郎[3], 竹田美和[4], 渡辺義夫[4]

[1]KEK-IMSS-PF, [2]SAGA-LS, [3]JASRI, [4]AichiSR

2020/1/12
第33回日本放射光学会年会・放射光科学合同シンポジウム(名古屋)

発表の概要

- HX-XAFS Round Robin実験について
  RRに関係する方(HX-XAFS BLに関係している方々)　：
  RRの背景・目的
  進行状況

- 各施設のHX-XAFS BL　：BLの光学系の違い

- RR実験
  - ✓ 第一段階：各施設・BLの共通性
    共通標準試料(金属箔、酸化物)を用いた測定
  - ✓ 第二段階：低濃度試料の測定
    低濃度試料の測定
  - ✓ 第三段階：実試料の測定
    触媒学会参照触媒

- まとめ
- 今後の課題
- 謝辞

round robin実験に関係する方 (BL関係者)

敬称略/順不同
抜けている方がいたらご指摘下さい

- KEK-IMSS-PF
  君島堅一、木村正雄、阿部仁、仁谷浩明、武市泰男、丹羽尉博
  野村昌治

- AichiSR (科学技術交流財団)、名古屋大学*、 スプリングエイトサービス**
  上原康、須田耕平、池野成裕(現:大林組)、
  竹田晋吾**、廣友稔樹**、加藤弘泰**、髙濵謙太朗*
  竹田美和、渡辺義夫、田渕雅夫*

- SPring-8 / JASRI
  渡辺剛、内山智貴(現:京都大学) 、廣沢一郎、本間徹生、大渕博宣

- SAGA-LS (九州シンクロトロン光研究センター)
  瀬戸山寛之、岡島敏浩(現:AichiSR) 、妹尾与志木

- 立命館大学 SRセンター
  太田俊明、稲田康宏、片山真祥

RR(HX-XAFS)の背景

- 硬X線XAFSを測定可能な放射光ビームラインは、国内に複数(多数)存在
  複数の施設・複数のビームラインで測定が可能
  施設・BL横断的な利用は特殊な事例ではない

  - ✓ 測定データの互換性
    - スペクトルの互換性 → 本報告
    - データの互換性 → 共通format・data base
    - データの可搬性(メタデータの保持) → 共通format・data base
  - ✓ パワーユーザー：個別に情報を持っている
    → (パワー)ユーザーの方が、施設間の差異に詳しいような状況

  - ◆ 「放射光施設(BL)が主体的に」「共通標準試料」を「各施設(ビームライン)」でスペクトル測定
  - ◆ 施設間・BL間の技術的な特徴の認識共有
  - ◆ ユーザーのBL選択を支援する環境(データ)の提供

  施設間の性能競走が目的では無い

文科省 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業
光ビームプラットフォーム の活動の一環として実施

RR実験の進め方

測定対象

Phase 1　施設間の共通性

金属箔・酸化物

- 共通標準試料を用いた測定
  - ✓ 施設の現状把握
    どこまで共通で、どこから特異的か
  - ✓ 測定スペクトルの再現性の評価
  - ✓ これらを通じた、スタッフの技術交流

Phase 2　施設間の差異

低濃度試料

- 施設間の差異の認識

Phase 3　一般化

触媒学会 参照触媒

- 実材料のデータ標準化

各施設のHX-XAFS BL

RR実験を実施したビームライン(赤字)

KEK-IMSS-PF	PF BL-9A, 9C, 12C, 15A1 PF-AR NW10A, NW2A
AichiSR	BL5S1, BL11S2
SPring-8	BL14B2
SAGA-LS	BL07, BL11

BLの異なる特性(主なもの)

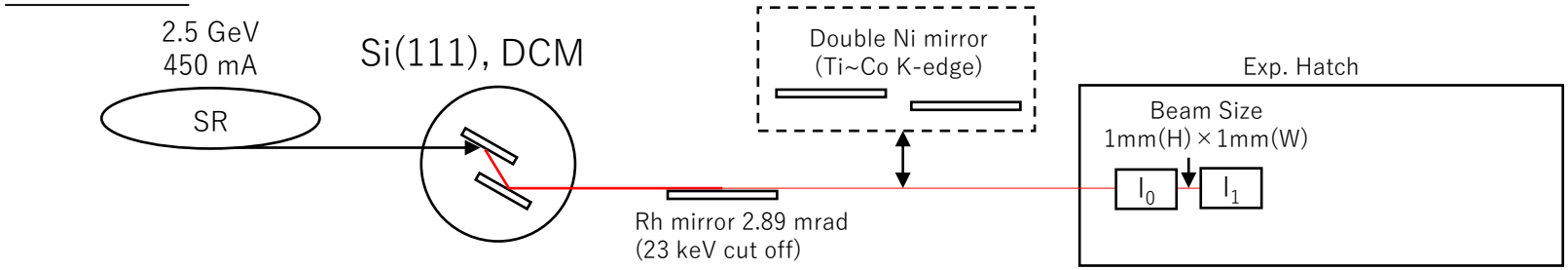
- ✓ 光源(リング特性)の違い
- ✓ 集光の有無
- ✓ 平行化ミラーの有無
- ✓ 高調波抑制ミラーの有無(高調波除去の方法) *PFの一部のBLではdetune
- ✓ 分光結晶

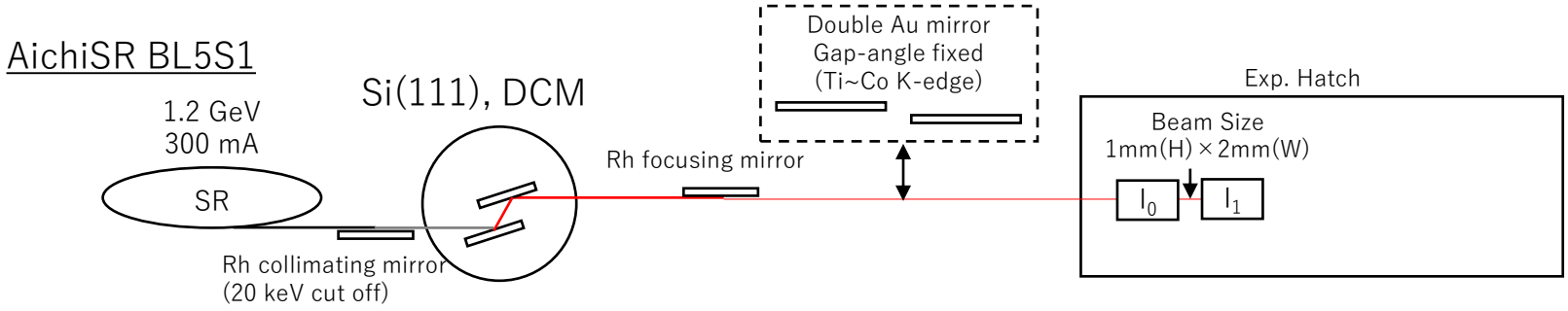
flux・エネルギー範囲
エネルギー分解能
残留高調波・エネルギー校正の考え方
ビームサイズの違い

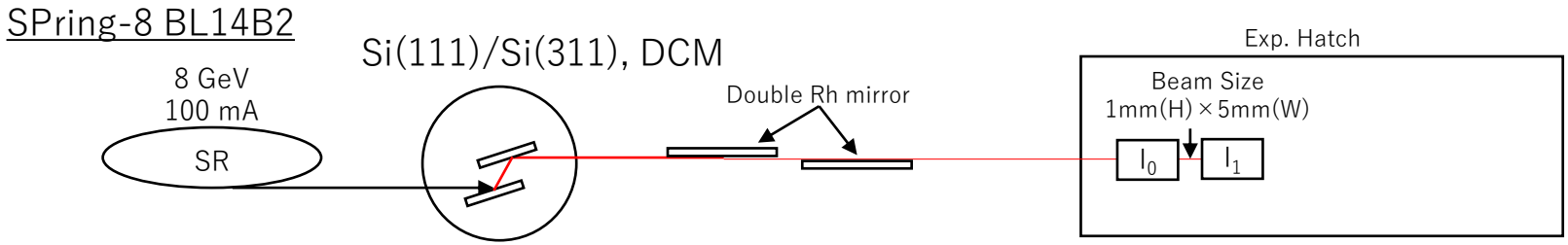
各施設の代表的HX-XAFSのビームラインの構成

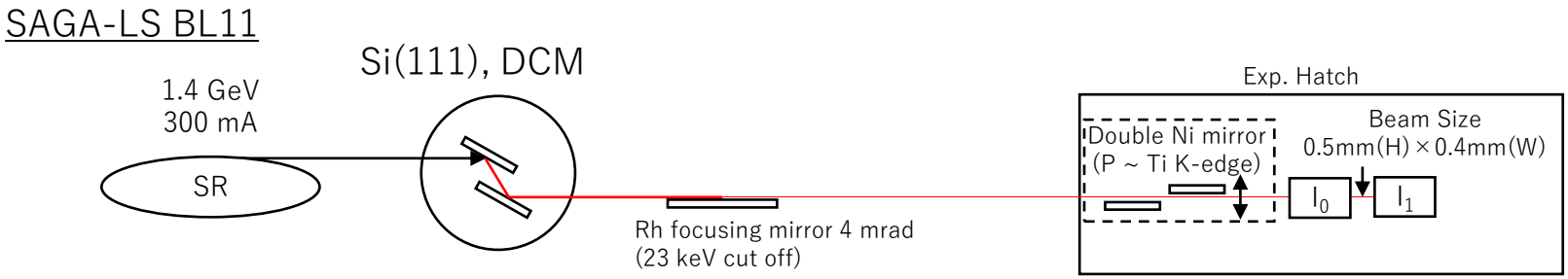
光源　　分光結晶　集光ミラー
平行化ミラー　　高調波抑制ミラー

間違っている場合はご指摘願います









※信号計測系は割愛

IC-
　I/Vアンプ-
　　V/Fコンバータ-
　　パルスカウンタ

phase 1：施設間の共通性

試料：全く同じ試料を測定
　　素性が明らかな試料(金属箔、酸化物)
　　金属箔：GoodFellow社, ニラコ社
　　酸化物：高純度化学研究所

測定： 透過法、Step/Quick
　　(できるだけ条件は揃えた上で)各施設の「標準パラメータ」
　　室温 (温度制御無し)、大気中

ex. PFでの測定パラメータ

測定エネルギー範囲　0.35 eV /(吸収端: -505eV, +1100eV)
Integ. time 36ms / rise time 30ms　(180s/spectrum)
I0: N_2 100%, 140mm(S型), 1500V
I1: N_2 85% / Ar 15%, 280mm(L型), 1500V

パラメータを測定データに付随させ測定の再現性を確保

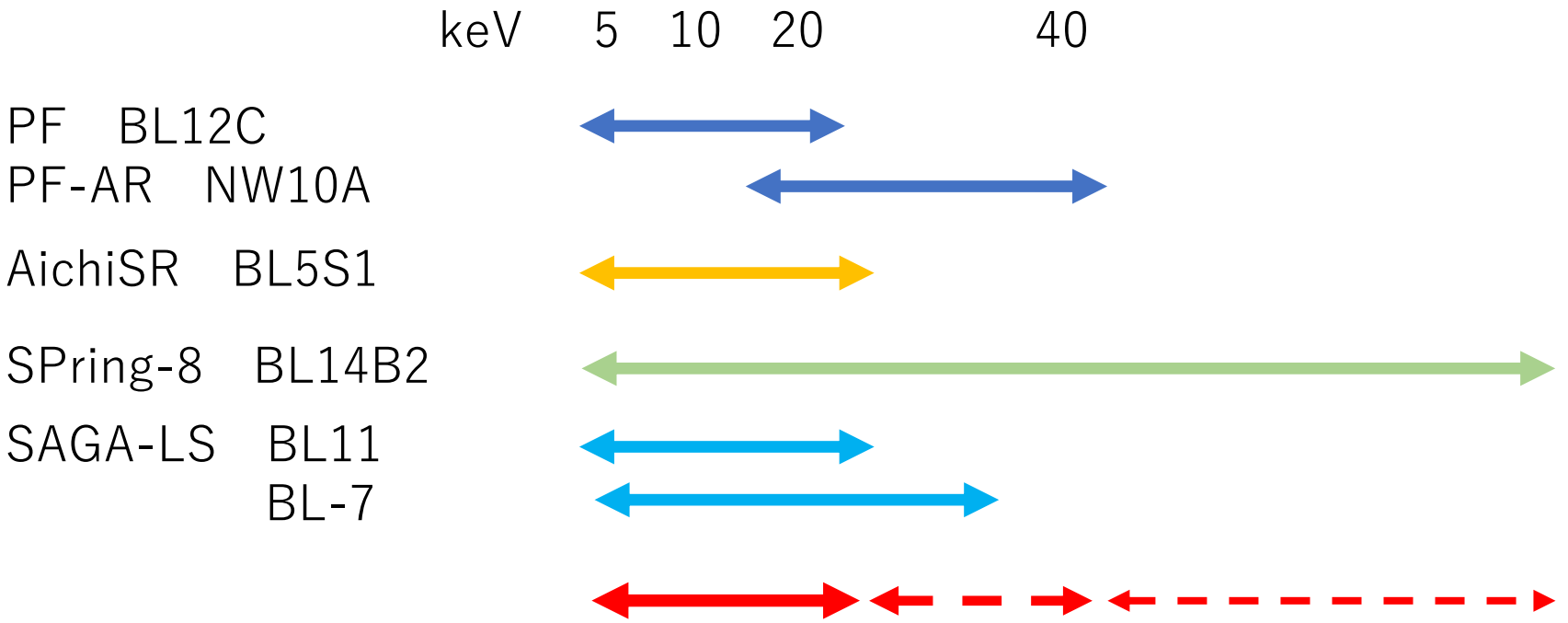
施設毎に用意しているバランスガスが異なる

施設毎(BL)毎に電圧が異なる

※最終的にphoton数で比較することを目的として、エネルギー掃引速度を変更

<u>施設・ユーザー毎の作法の違い</u>
　エネルギー補正の方法が異なる

phase 1：共通標準試料



共通のエネルギー領域 4～20 keV

一部の施設(BL)だけで測定可能な試料

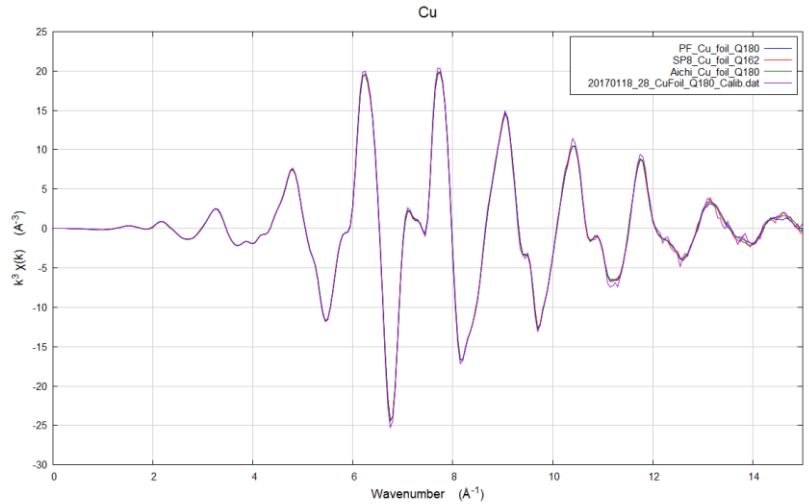
共通標準試料

吸収端	物質
Ti K	Ti foil, TiO_2
Cu K	Cu, CuO
Pt L3	Pt foil
Pb K	PbO
Zr K	Zr foil, ZrO_2

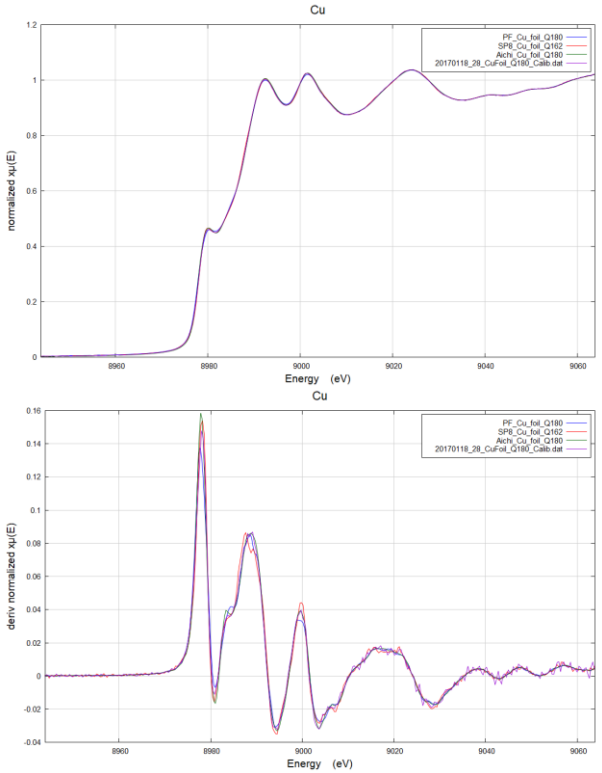
ex.
SP8 BL14B2 は、独自に1000種以上のスペクトルを公開

phase 1：結果(共通的なものの例)

Cu foil
Quick 180s (k=16)



エネルギー分解能



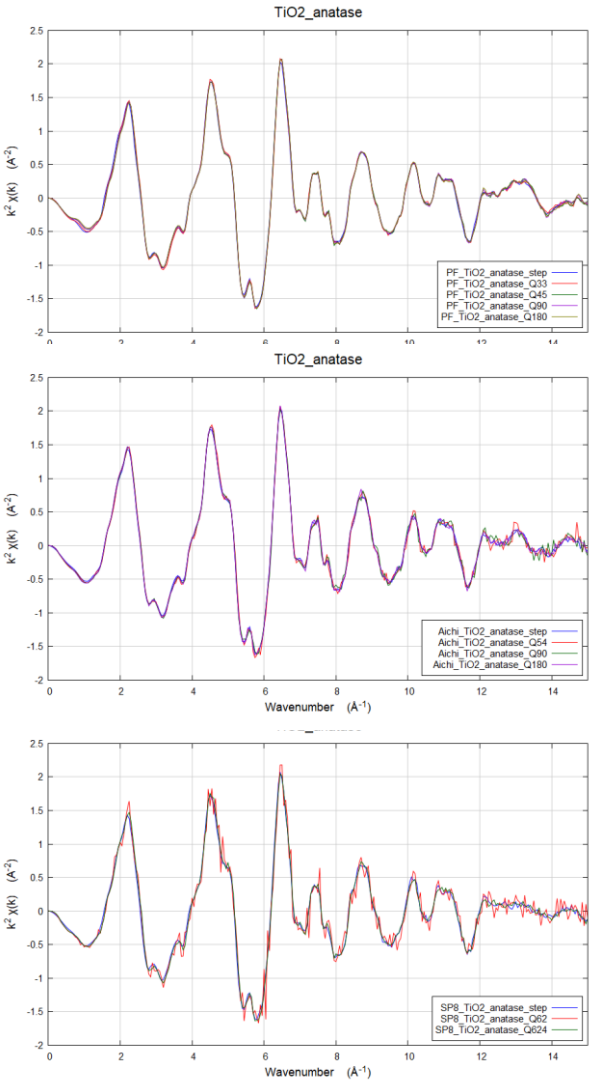
第一配位をフィッティング

facility	S_0^2	R-factor (%)	
KEK-IMSS-PF BL-12C	0.889	0.57	
AichiSR BL5S1	0.886	0.61	
SPring-8 BL14B2	0.885	0.60	
SAGA-LS BL11	0.901	0.70	

phase 1：結果(非共通的なものの例)

低エネルギー側 (5keV ~ Ti K)

flux　　TiO_2　　Step (20min)相当のスペクトル



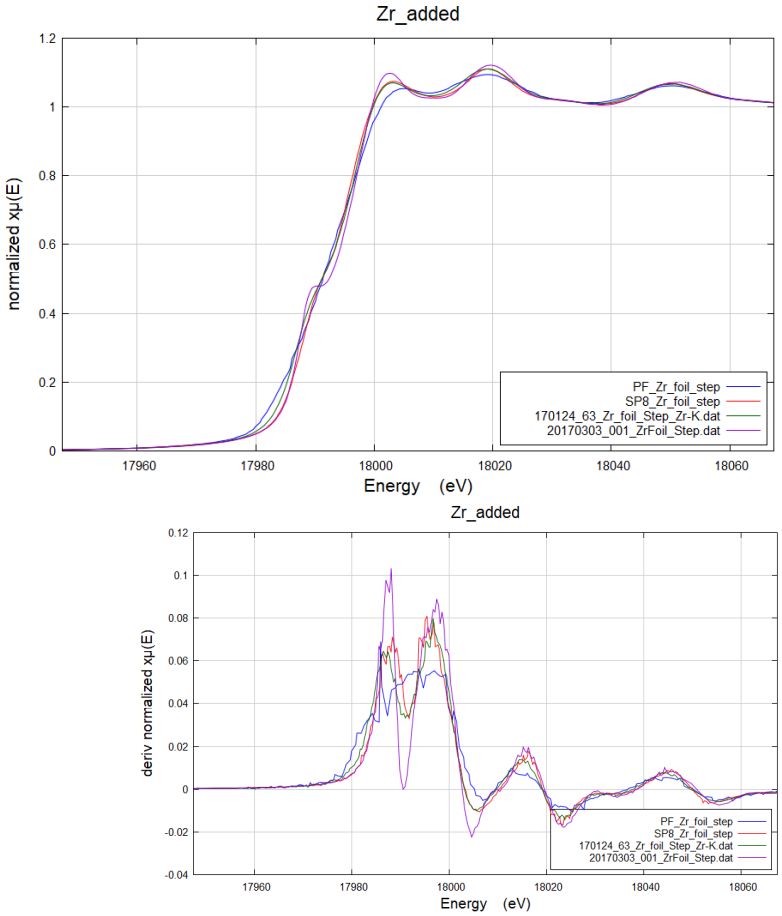
33s

180s 以上

600s 以上

高エネルギー側 (18keV ~ Zr K)

エネルギー分解能　　Zr foil Step



phase 2：施設間の違い　～希薄試料～

低濃度試料の実用的検出限界 の測定

- ✓ ユーザーから問い合わせの多い質問
  低濃度の試料の測定について
  「どのくらいの濃度まで」
  「どのくらいの時間で」
  測定出来るか？

- ✓ 「測定が困難な」「共通標準試料」を「各施設(ビームライン)」で測定して、実用的な[*1]測定限界について施設間の共通認識を持つ。

- ➢ 実施BL

施設	ビームライン
PF	BL-9A
Aichi SR	BL5S1
	BL11S2
SPring-8	BL14B2
SAGA-LS	BL11

- ➢ 試料

  Cu酸化物/BN希釈ペレット
  1～1000 ppm

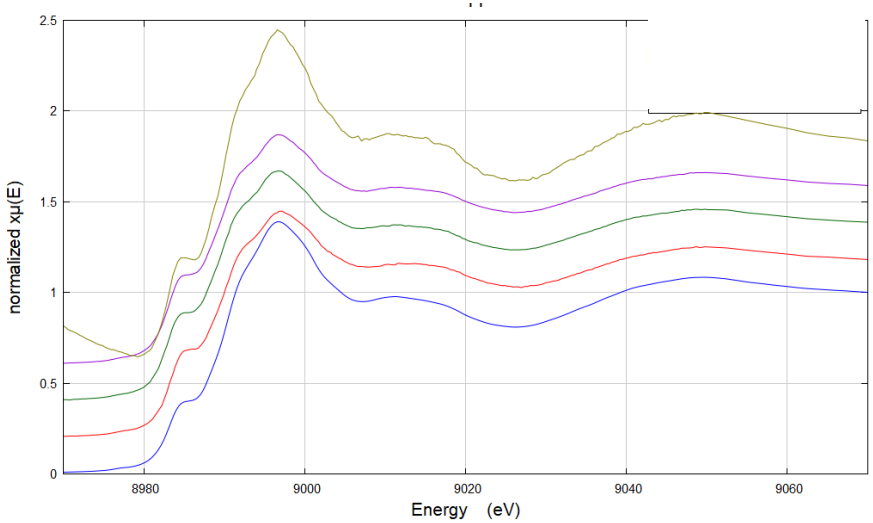
[*1] 実用的な：ユーザーの利用方法を考えて、非現実的な長時間の蓄積を行なわない。

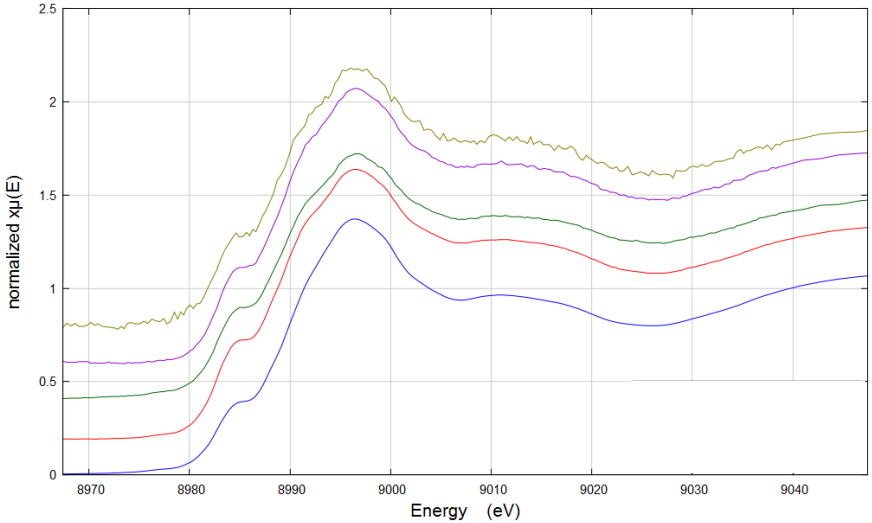
測定条件

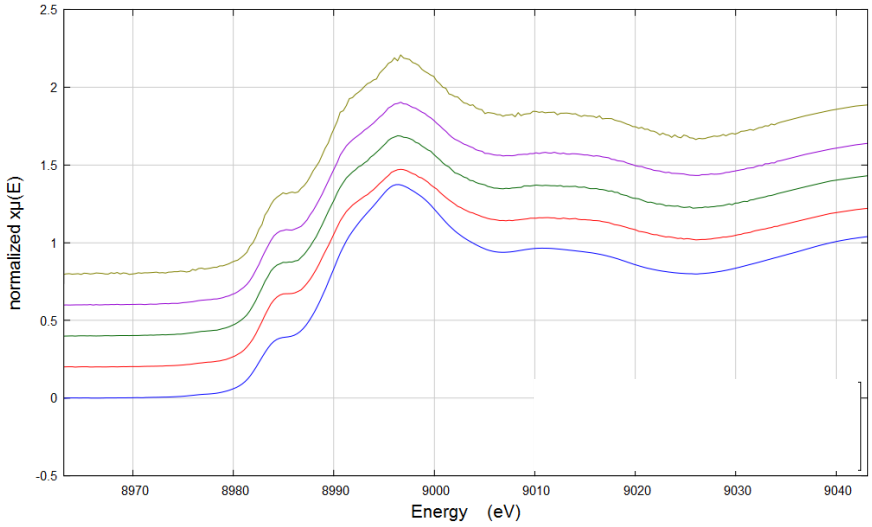
	Detector[*1]	Filter	Slit	測定時間(標準)	ICR /cps @center	mode
PF BL-9A	19Ge(<15)-SSD	Ni 6 μ t	あり	30min × 2	100k	step
あいちSR BL5S1	7(7)-SDD	なし	あり	60min × 1	110k	step
SPring-8 BL14B2	19Ge(18)-SSD	なし	無し	25min × 2	95k	step
SAGA-LS BL11	19Ge(16)-SSD →7(7)-SDD	Ni 3 μ t	あり	35min × 4	10k	step

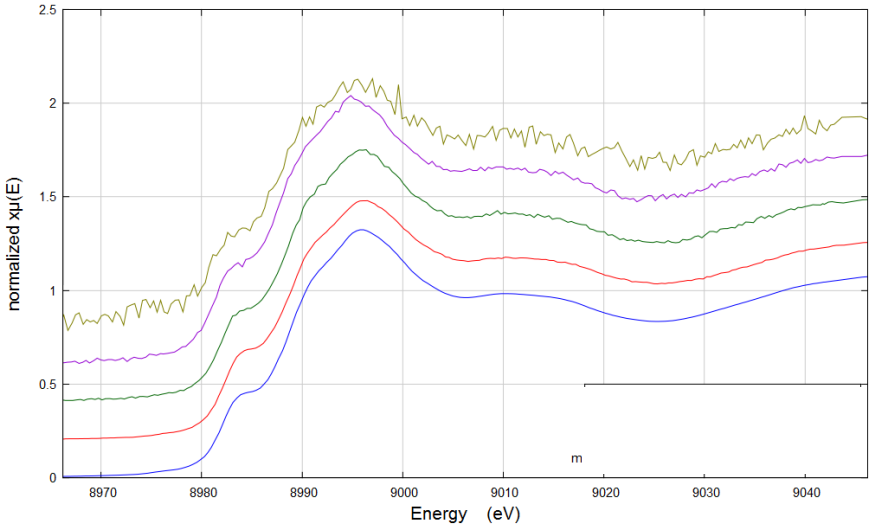
ICR 100k cps
60 min

XANES　　CuO 1～1000ppm

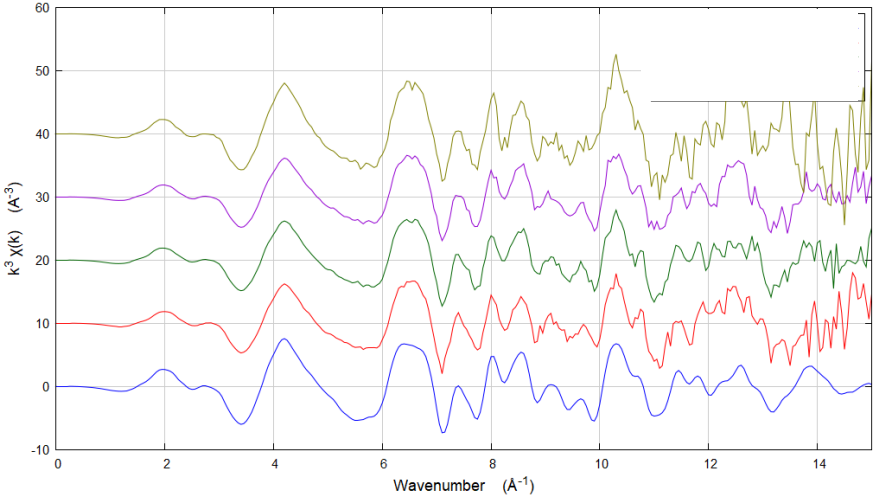


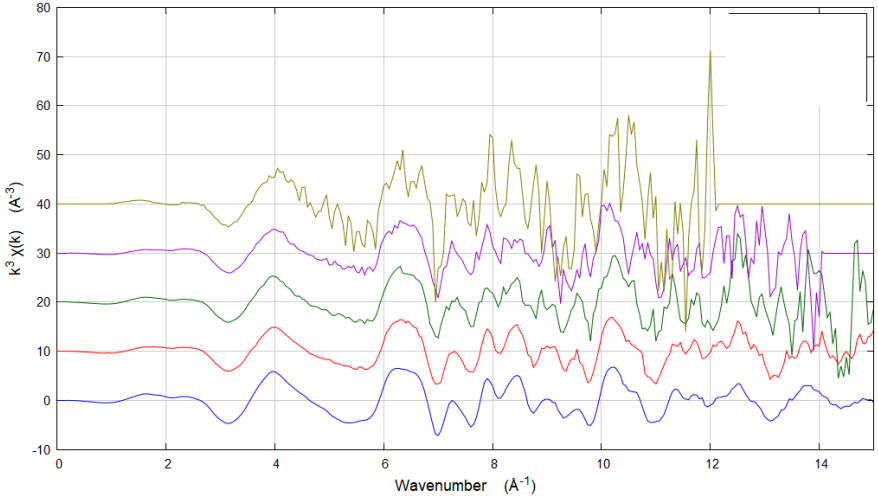




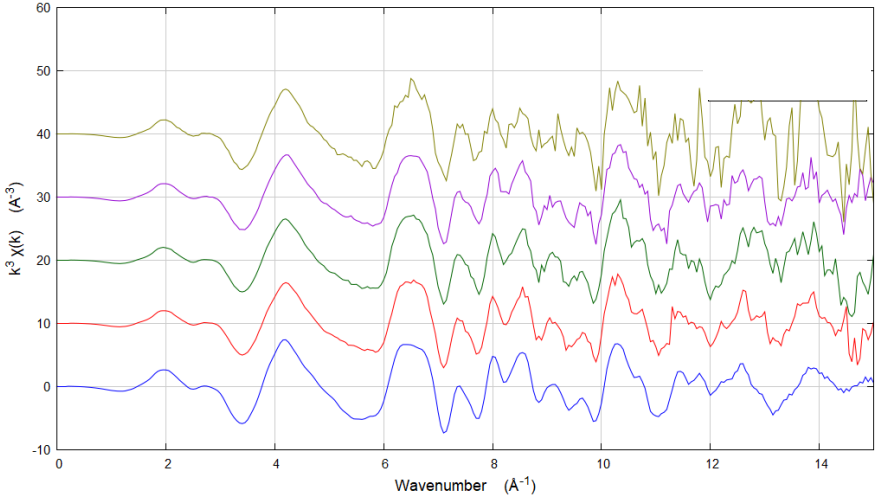


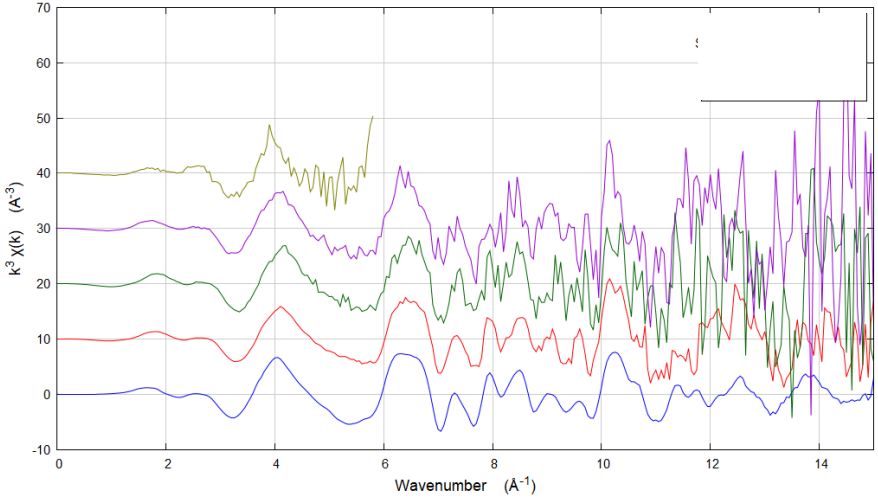
EXAFS　CuO 1～1000ppm





1ppm
10ppm
100ppm
1000ppm
Std(透過)





phase 2：まとめ

- flux、検出器、測定方法の違いの反映

  XANES：「実用的」には、大きな差が無い
  EXAFS：明確に反映される

- 作法の違い。弾性散乱の抑制(フィルターの使用)に対する考え方の違い
  - 施設A：
    - ✓ フィルター(Z-1フィルター)を使用して弾性散乱を減衰
    - ✓ ソーラスリットは、フィルタから蛍光の見込み角を抑制するため
  - 施設B：
    - ✓ フィルターを(原則)使用しない。
    - ✓ ソーラスリットは、迷光を抑制するために使用

  - 副次的効果
    ソーラスリットの共通化(元々検出器は同じ製品)
    19-SSD (Canberra)　：PF
    5~7 SDD (テクノエーピー)　：SAGA-LS

- しかし、検出器の入れ替えが進んでいる
  (20keV以下の領域) 19-SSD → 5~7 SDD への入れ替え

phase 3：実材料

- 実材料
  ユーザーへの実材料の標準データの提供
  最先端の材料のデータを一般公開に供するために測定するのは困難
  デファクトスタンダードな試料

- 触媒学会が提供している標準触媒(日本参照触媒)

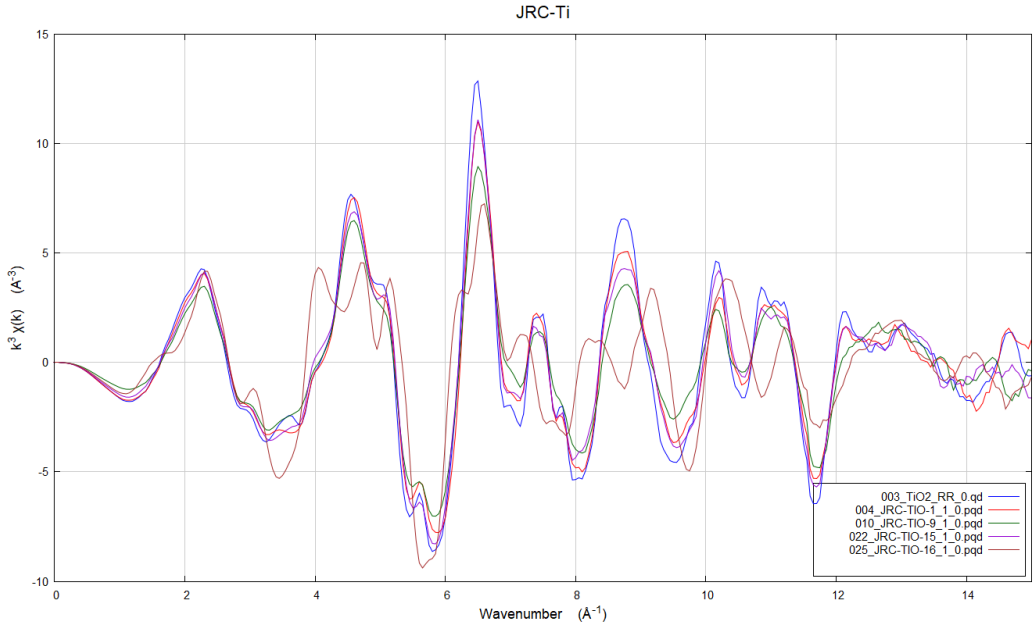
http://www.shokubai.org/com/sansyo/

HX-XAFSで測定可能なもの

吸収端	物質	日本参照触媒
Ti K	酸化チタン	JRC-TIO-1, 7, 9, 10, 13, 14, 15, 16
Zr K	ジルコニア	JRC-ZRO-6, 7, 8, 9
Ce K, L3	酸化セリウム	JRC-CEO-1, 2, 4, 5
Nb K	酸化ニオブ 等	JRC-NBO1, 3, 4, 5C

phase 3：結果

- 実験中



- ✓ TiO_2 (anatase)として配付されている試料でも、ばらつきがある
- ✓ 「不完全」な試料の測定再現性についても検討していく

まとめ

- 各施設の共通認識・データの共有
  - ✓ 各施設で「標準試料」のスペクトルを取得
  - ✓ 各施設のビームラインスタッフ間での情報共有
  - ✓ ユーザーのBL選定に資する情報
  - ✓ 技術共有
  - ✓ データのユーザーへの公開
    数字が独り歩きしない比較(公表)方法の検討が必要
- XAFS database
  - ✓ データを提供可能
  - ✓ 必要なメタデータの決定に必要なデータの取得

今後の課題

- データの共有方法
- 「標準試料」の一般化

- 繰り返し再現性の問題
  短期的：分光器(の角度)再現性、PZTの安定性
  中長期的：ビームライン構成(光学系・信号処理系)の変化、運転モード
  実験を実施する人の問題

- (データの解析方法)
  任意性のない解析方法(backgroundのひき方)誰か開発して下さい

- その他のHX-XAFS専用BL/測定可能とされる共用(公開)BL
  - ✓ SPring-8
    BL01B1 (XAFS)
    BL08B2 (兵庫県ビームライン)
    BL37XU (?)
    そのほかに、サンビーム、原研、QST、理研、 etc
  - ✓ KEK-IMSS-PF
    BL-27B、BL-7C、(BL-15A1)、(AR NW2A)

謝辞

- 文部科学省 先端研究基盤共用・プラットフォーム形成事業
  光ビームプラットフォーム
  経済的支援

- 触媒学会　参照触媒部会
  参照触媒の提供