

粉末 X 線散乱用簡易型ガス雰囲気測定システムの開発

○真野篤志^{A)}

^{A)} 教育・研究技術支援室 計測・制御技術系

概要

瀬戸市にあるあいちシンクロトロン光センターでは、稼働中の6本のビームライン(2015年2月時点)によりXAFS、粉末X線回折、薄膜X線回折、X線小角散乱、光電子分光といった測定が行われている。このうち粉末X線回折測定は、直径0.1~1.0mmのガラス製キャピラリーに充填した粉末試料に平行X線ビームを照射し、その散乱X線の角度・強度の分布を測定することで結晶構造や混合物の混合比などの情報を得ることができる。この粉末X線回折測定において、キャピラリー内を真空や不活性ガス雰囲気とすることで大気との反応を抑制した試料の測定を行いたい、また、キャピラリー内のガスを交換し、試料とガスとの反応過程をin-situ測定を行いたいといった要望が出てきたため、ガス雰囲気測定システムを開発した。

1 あいちシンクロトロン光センター

あいちシンクロトロン光センターは、愛知県が産学行政連携の研究開発拠点として整備した「知の拠点あいち」の基幹施設である。公益財団法人科学技術交流財団が運営を行い、人的、技術的支援を名古屋大学など東海地区4大学で作る大学連合が行っている。名古屋大学においてはシンクロトロン光研究センターを設立し、所属する研究者、技術職員が光源加速器運転、ビームライン設計、一部ビームラインにおける利用者対応などを行っている。2015年2月時点では5名の技術職員が本施設に常駐し、各種支援を行っている。(光源加速器2名、ビームライン3名)

また、本施設の特徴として産業利用に重きを置いており、利用の約6割が企業ユーザーとなっている。(産学協同を含めれば7割を超える。)

2015年2月時点では硬X線4本、軟X線、真空紫外線各1本の合計6本ビームラインが稼働し、2本が立ち上げ調整を行っている。(図1.)

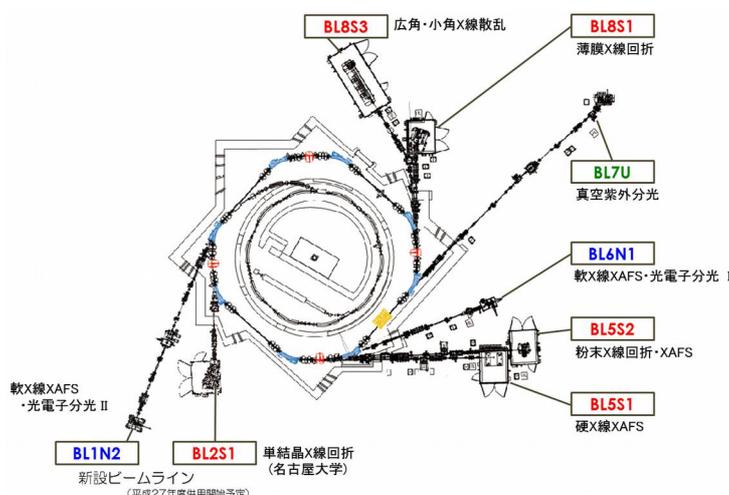
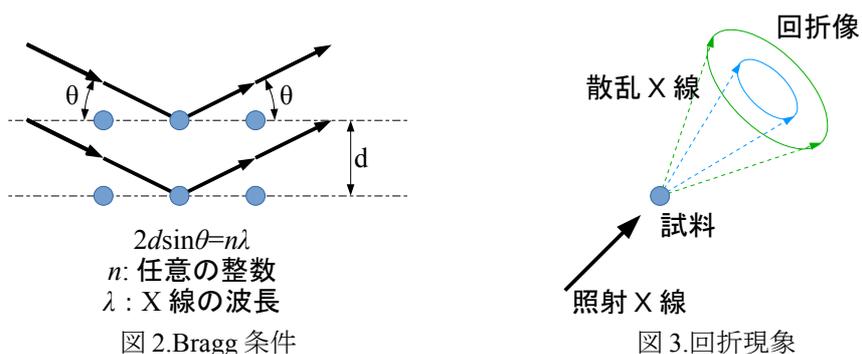


図1.あいちシンクロトロン光センターのビームライン配置

2 粉末 X 線回折測定

あいちシンクロトロン光センターにて稼働中の 6 本のビームラインの内、硬 X 線ビームライン BL5S2 では粉末 X 線回折と呼ばれる測定が行われる。この測定は粉末状態の試料に対し、平行な単色 X 線を照射する。試料内において照射 X 線と Bragg 条件(図 2.)を満たす結晶構造が存在する場合、特定の散乱角に対し散乱 X 線の強度が増加する(図 3.回折現象)。この回折像の強度分布を X 線カメラやイメージングプレートといった一次元または二次元位置敏感な検出器にて測定し、フィッティングを行うことで試料に含まれる結晶構造や複数の結晶が有る場合の混合比などの情報を得ることが出来る。



試料粉末に配向性がある場合、散乱 X 線にも配向性に応じた偏りができてしまい解析に悪影響を及ぼすことがある。この防止策として試料粉末を詰めた容器を回転させながら測定する手法が用いられる。このため試料はキャピラリーと呼ばれる外形 0.1~1.0mm、肉厚 10 μ m 程度のガラス管に封入して測定することが多い。

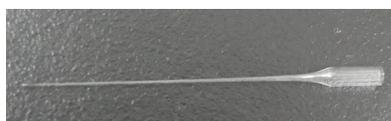


図 4.未使用キャピラリー

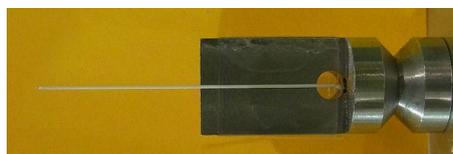


図 5.測定ホルダに装着したキャピラリー

あいちシンクロトロン光センター BL5S2 の粉末 X 線回折測定装置を図 6.に示す。試料は図 7.に示すように取付部は回転軸とキャピラリーの軸を一致させるための 4 軸ステージ上に取り付けられる。また、通常測定においては自動サンプルチェンジャーが利用可能である。



図 6.測定装置外観

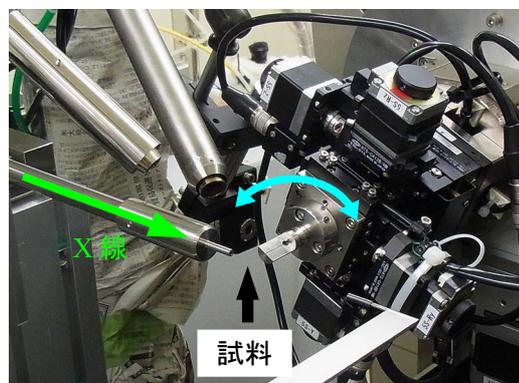


図 7.試料取付部外観

3 ガス雰囲気測定システム

あいちシンクロトロン光センターBL5S2ではin-situ測定として、高低温ガスの吹付による約-100°C~700°Cまでの温度変化を可能としている。しかし、試料雰囲気は大気に限定されており、真空やガス雰囲気化での反応測定を行いたいとの要望が出ていた。このため、ガス雰囲気測定システムを開発した。概要を図8.に、外観を図9., 図10.に示す

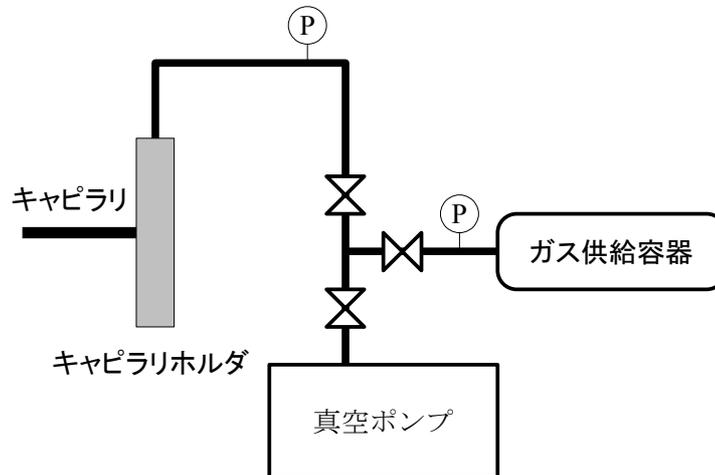


図8.ガス雰囲気測定システム概要

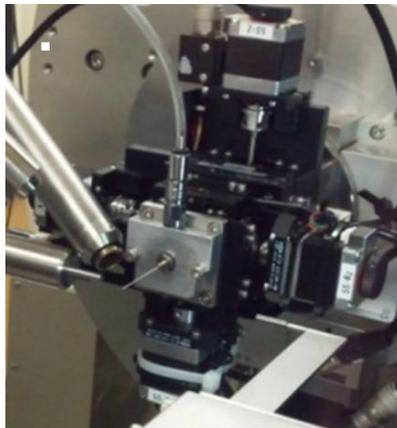


図9.キャピラリホルダ部外観



図10.ガス供給容器部外観

本システムの開発には以下の条件がもとめられた。

1. キャピラリ位置調整のための4軸ステージを流用すること。(一度外すとアライメントが大変なため)ステージ上面からX線光軸まで45mmであるため、高さはこれ以下であること。
2. 高低温ガス吹付により悪影響を受けないこと。よってキャピラリ部はできるだけ長いことが望ましい
3. 展開、撤収が簡単な構造であること。
4. キャピラリを回転または揺動させながら測定できる構造であること。
5. 不活性ガス置換したグローブボックス内でキャピラリに試料充填後、大気から遮断したまま測定を行えること。
6. 使い捨てとなる部品がないか安価であること。

なお、キャピラリ取付時の位置再現性については、測定前の4軸ステージでの調整が可能のため、特に指定はなかった。

揺動に対する耐屈曲性や配管の取り回しを考え配管剤には可撓性に優れた外径4.0mm内径2.5mmのソフトウレタンチューブを使用し、継手には多数回の付け外しが容易なワンタッチ継手を利用することにした。また継手のねじにはコンパクトで汎用性の高いガスケットシールのM5ねじを採用した。

本システムでは可燃性、引火性の高い100%水素ガスを利用する場合があるため、万が一の漏れによる事故防止のため容量25mlの小型容器からのみガス供給を行う構成とし、全量が漏れたとしても実験ハッチ内のガス濃度が爆発下限以下となる様にした。

利用方法としてキャピラリへの試料充填後、キャピラリホルダ部に組み付け、ホルダを測定装置にセットする方式とした。このため、試料充填場所から実験ハッチまでの移動時の大気遮断する構造が費用となった。対策として、バルブ内蔵のカップリングを用いることにし、大きさ、入手性の面から日東工器のマイクロプラを選定した。また、キャピラリの保持には、安価で入手性のよいミニチュアバンプ継手を利用した。実際の実験にはφ1.0のキャピラリには約40円と特に安価なPisco LC-0320-M5を、より細かいキャピラリには穴の小さいコガネイ BL3BU(約100円)を利用している。キャピラリホルダ部の詳細を図11.に示す。

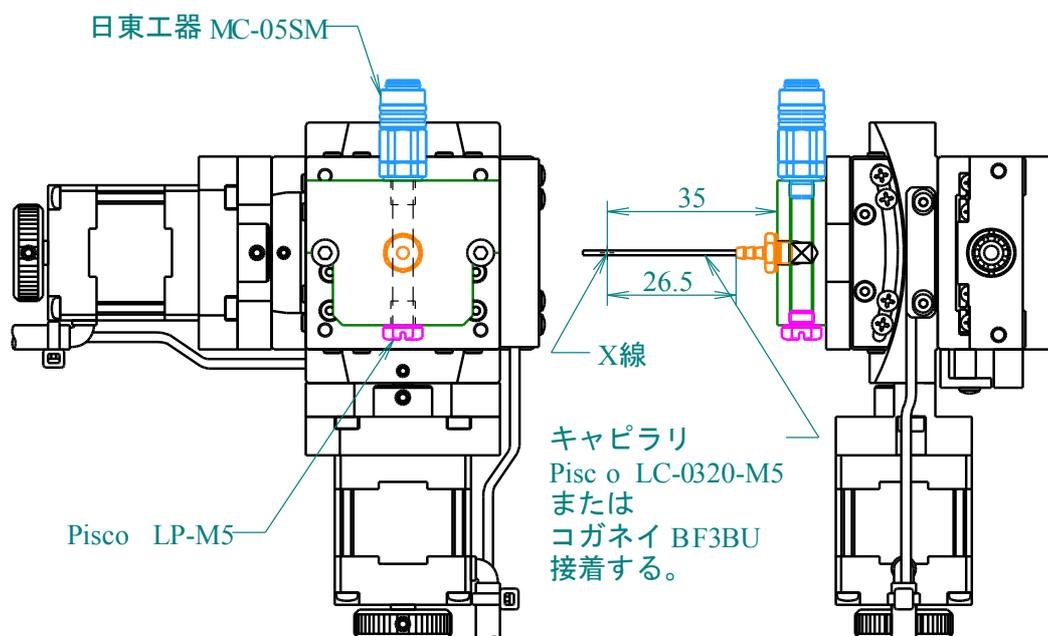


図11.キャピラリホルダ部

4 利用結果

開発した本システムの検証のため、パラジウムの水素化実験を行った。

φ1.0mmの水素雰囲気下(+50kPa)での低温ガス吹付冷却(-150°C)による水素化反応と真空排気(-98kPa)状態での高温ガス吹付加熱(500°C)での水素放出反応をX線二次元検出器PILATUS 100Kを用いて測定した。

図12~14に測定結果の回折像と回折ピーク強度の時間変化を示す。水素化によりパラジウム単体の回折強度が減少し、水素化パラジウムの回折強度が強くなる様子及び水素放出による逆の変化が明瞭に測定出来る。

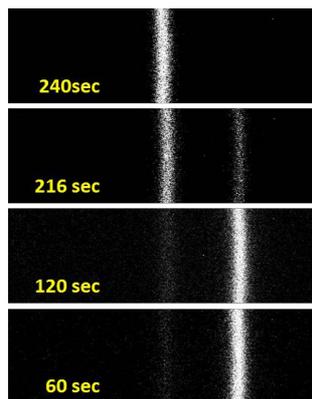


図 12.水素化反応時の回折像

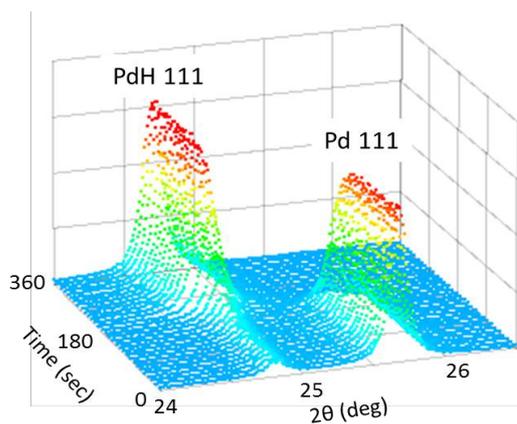


図 13.水素化反応時の回折強度変化

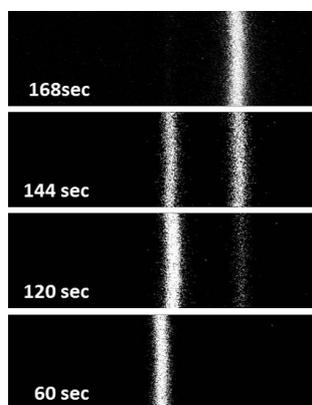


図 14.水素放出反応時の回折像

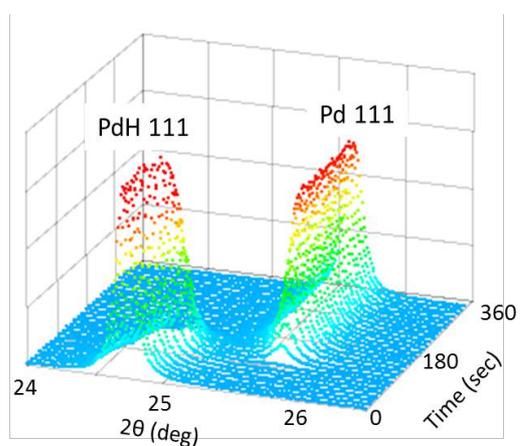


図 15.水素放出反応時の回折強度変化

5 まとめ

あいちシンクロトロン光センター BL5S2 粉末 X 線回折測定におけるガス雰囲気測定の要望に対し、ガス雰囲気測定システムを開発した。製作したシステムの検証としてパラジウムの水素化、水素放出反応の測定を行い、本システムがガス雰囲気測定に十分利用可能であることを確認した。