

Ni 触媒材料の XAFS-CT 法構造解析

○鳥越 拓磨¹, 吉岡 聡², 杉山 武晴³, 瓜田 幸幾⁴, 中越 修⁴, 松村 晶²

¹九大/院生, ²九大/院工, ³九大/シンクロトロン, ⁴長大/院工

触媒材料では、反応機構解明や特性向上のため化学状態の理解が重要である。特に担持体を含む固体触媒では微細組織が複雑になり、触媒元素に生じる化学状態の分布についても注目される。XAFS-CT 法は、着目元素の吸収端近傍でコンピュータトモグラフィ (CT) 像に生じるエネルギー依存性を抽出し、X 線吸収微細構造 (XAFS) スペクトルとするため、位置敏感に化学状態を観察することができる。本研究では、XAFS-CT 法によりメタンガスを転換する Ni 基触媒の 3 次元微細組織および Ni 化学状態の解析を試みた。実験には SiO₂ に Ni ナノ粒子を担持した試料(As prep.), それを H₂ 雰囲気中で熱処理した試料、さらに CH₄ 雰囲気中で熱処理した試料の 3 種を用いた。Ni K 吸収端を挟む 26 点の入射 X 線エネルギーの各々で、キャピラリーに挿入した試料を 180°回転させながら透過像 900 枚を取得した。As prep. 試料の CT 再構成断面像では、Ni/SiO₂ の 2 次粒子が明瞭に観察されている。断面像中の点線で囲んだ領域から抽出した XAFS は、NiO 参照試料のスペクトルとよく一致し、Ni が 2 価の酸化状態であることが明らかになった。一方、熱処理した 2 種の試料の CT 像からは異なる XAFS スペクトルが得られ、化学状態の変化が確認できた。

Ni触媒材料のXAFS-CT法構造解析

○鳥越 拓磨¹, 吉岡 聰², 杉山 武晴³, 瓜田 幸幾⁴, 中越 修⁴, 松村 晶²
¹九大/院生, ²九大/院工, ³九大/シンクロtronセンター, ⁴長大/院工

背景

- **固体触媒**：自動車排ガスの浄化などに応用
 - 触媒金属の酸化・還元反応を介して気体分子が化学変化
 - 触媒金属の化学状態の理解が重要
 - 高温反応過程での触媒/担持体の粗大化による触媒能の低下
 - 調製法による分散度の差に起因する活性度の違い
 - 担持体を含めた組織観察が重要

- **Ni触媒**：メタン改質反応に対して高活性を示す

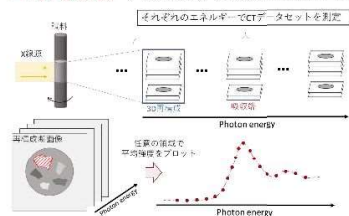
X線吸収微細構造(XAFS)解析

- X線の吸収端付近での吸収度変化を観察
- 化学状態, 局所構造を反映
- 元素選択性, その場観察が可能

X線コンピュータトモグラフィ(X-CT)

- X線吸収度の変調を360度方向から観察
- コンピュータ上で3次元化
- 3次元形状を観察可能

XAFS-CT法：XAFS解析とX線CTの組み合わせ



- 3D再構成像によって3次元形状の観察が可能
- 3D再構成像中で任意の位置から化学状態を反映するXANESスペクトルを抽出可能

位置敏感に化学状態の観察が可能

目的

XAFS-CT法によりNi基触媒の化学状態および3次元微細構造を観察する。

実験方法

■ 試料：含浸法により調製

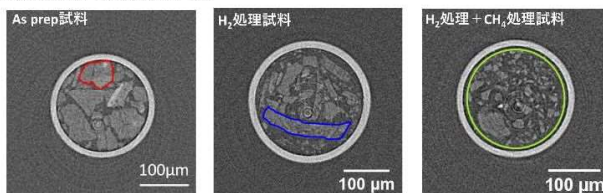
- SiO₂担持材にNiナノ粒子(7 nm径)を担持 (As prep.)
- H₂ 処理(500 °C, 2 h)
- H₂ 処理(500 °C, 1 h)後, CH₄ 処理 (500 °C, 2 hr)

■ 実験施設

- 九州シンクロtron光研究センター(SAGA-LS) 九大ビームライン(BL06)



3D再構成断面像中の任意領域からXANESスペクトル作成



3D像中の任意の位置でμmサイズのNi化学状態の観察が可能

実験結果および考察



図2 As prep試料
(a) 2次元透過像 (b) 再構成断面像

- 2D透過像
試料粒子のわずかなコントラスト
- 再構成断面像
試料粒子の形状および周囲のキャピラリーを明瞭に確認

結論

- 3D再構成処理により μmサイズで試料の2次, 3次粒子の3次元形状を観察した。
- 3D再構成像中の任意の位置からXANESスペクトルを抽出することに成功し, 熱処理雰囲気によるNiの化学状態の変化を観察した。