

(様式第2号)

担持微粒子触媒の XAFS 測定によるビームライン性能評価 Estimation of beamline performance by measuring XAFS of supported fine particle catalysts

一國 伸之^a, 小林 英一^b

Nobuyuki ICHIKUNI, Eiichi KOBAYASHI

^a千葉大学, ^b九州シンクロトロン光研究センター

Chiba University, SAGA Light Source

1. 概要

新設ビームライン BL11 に関する性能評価を行うため、標準試料となる金属箔、金属粉末の他に酸化物担体に微小金属種を担持した各種触媒試料について、XAFS 測定を行った。Fe K-edge, Co K-edge, Au L_{III}-edge, Nb K-edge, Mo K-edge のそれぞれの吸収端について XAFS を測定した。

(English)

To estimate the performance of recently developed BL11, Fe K-edge, Co K-edge, Au L_{III}-edge, Nb K-edge, Mo K-edge XAFS were measured. XAFS samples were metal foils, metal powders and oxide supported fine particle catalysts.

2. 背景と研究目的：

新設ビームライン BL11 に関する性能評価を行うため、XAFS 測定を行った。Fe K edge, Co K edge, Au L_{III} edge, Nb K edge, Mo K edge のそれぞれの吸収端について XAFS を測定した。測定対象金属別に試料を分類すると3グループとなる。(i) 8 keV 以下に K edge を有する, Fe, Co, (ii) 12 keV 付近に L₃ edge を有する Au, (iii) 20 keV 付近に K edge を有する Nb, Mo である。

今回、(i)の Fe, Co については、金属箔、金属粉末だけでなく、Nb とともに SiO₂ に担持した触媒試料も測定した。これは Nb のカーバイドもしくはナイトライド化を促進するためのプロモーターとしての機能材料として導入している。従って、その担持量は Nb が SiO₂ に対して 3 wt% 含まれているのに対し、Fe, Co については、0.4 wt% 程度の低担持量である。そこで、Fe や Co については Lytle 検出器による蛍光法で測定し、その有効性についても検証した。

3. 実験内容：

XAFS測定はBL11にて行い、放射光はSi(111)二結晶モノクロメーターにより分光した。

Fe粉末, Co箔, Au箔, Nb箔, Mo箔, 1 wt% Au/SiO₂については透過法によるXAFS測定を行

った。Fe-Nb/SiO₂ (Fe: 0.4 wt%) およびCo-Nb/SiO₂ (Co: 0.4 wt%) のFeならびにCo K edge XAFSについてはLytle検出器による蛍光法でXAFSスペクトルを得た。なお、それぞれ、MnフィルターおよびFeフィルターを用いた。測定データの解析には、REX2000 (Rigaku Co.) を用いた。

4. 結果、および、考察：

(i) Fe-and Co K edges

Fig. 1にFe K edge XAFSの測定結果を示す。データの測定時間は、Fe 粉末が 11 分、Fe-Nb/SiO₂が 52 分である（なお、図は示さないがCo K edge については、Co 箔が 11 分、Co-Nb/SiO₂が 45 分でFeと同等のS/N比(S/B比)のスペクトルを得た)。

Fe粉末は11分という測定時間で16 Å⁻¹まで良好なスペクトルが得られていることがわかる。一方、触媒試料についてはノイズが大きくなって来ているものの、14 Å⁻¹まで解析に使用可能なスペクトルが得られている。すなわち、6.7-8.2 keV (Fe), 7.3-8.9 keV (Co) 領域においては、良好なスペクトルが得られることが結論できる。

触媒試料中のCoについては、担持の際に水溶液をpH=6.5に調整することで微細な状態で担持できることも明らかとなった。

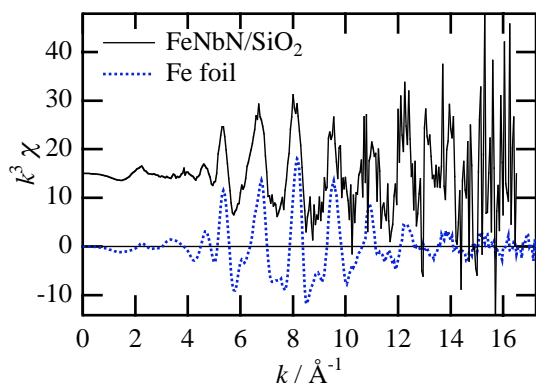


Fig. 1. k^3 -weighted EXAFS oscillations for Fe K edge EXAFS.

(ii) Au L_{III} edge

Au/SiO₂ 試料と Au 箔の Au L_3 edge XANES 部を Fig. 2 に示す。箔と比べると希薄試料であるため、10 倍に拡大しており、ややノイズが見られるが吸収端付近での微細構造を確認できる十分な分解能を有していることがわかる。

Fig. 3 に Au 箔の Au L_3 edge EXAFS スペクトルを示す。この際の測定時間は 11 分であり、この測定時間で 15.5 Å⁻¹ まで良好なスペクトルが得られていることがわかる。11.5-13.2 keV のエネルギー範囲でも良好な XAFS スペクトルが得られることが結論できる。

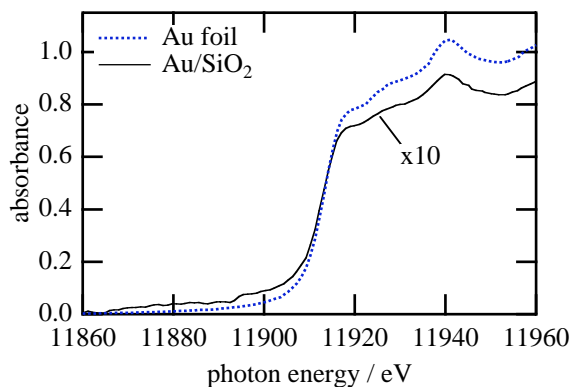


Fig. 2. Au L_3 edge XANES spectra.

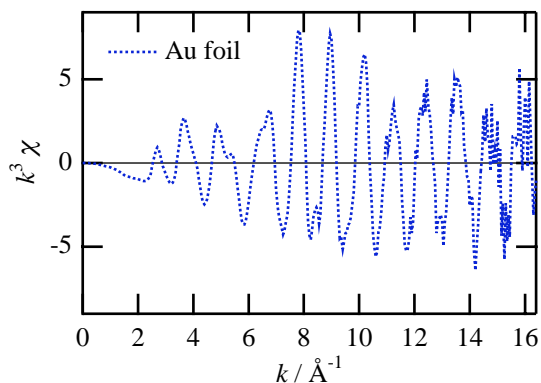


Fig. 3. k^3 -weighted EXAFS oscillations for Au L_3 edge EXAFS.

(iii) Nb and Mo K edges

Fig. 4 に Mo K edge XAFS の測定結果を示す。データの測定時間は、Mo 箔で 11 分である。15 Å⁻¹ まで良好なスペクトルが得られていることがわかる。なお、図には示さないが Nb K edge については、Nb 箔が 16 分で Mo 箔と同等の S/N 比のスペクトルが得られている。ただし、Nb 箔と Mo 箔の場合で、サンプル前チャンバーのガスを変えているため、Nb K edge XAFS の測定クオリティーが低いわけではない。

Mo K edge XAFS では 19.6-21.2 keV のエネルギー範囲を測定している。従って、18.5-20.2 keV (Nb) とあわせて、この高エネルギー領域でも十分に実用性の高いスペクトルが得られることが結論できる。

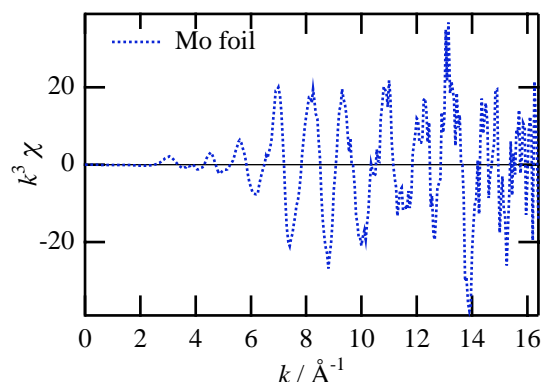


Fig. 4. k^3 -weighted EXAFS oscillations for Mo K edge EXAFS.

5. 今後の課題：

今回の実験では、Nb, Mo といった高エネルギーに吸収端がある元素の XAFS が測定できることを確認できたが、光量が弱いことは否めない。集光ミラーの設置が望まれる。

6. 論文発表状況・特許状況

7. 参考文献

1) N. Ichikuni *et al.*, *AIP Conf. Proc.*, **882**, 639 (2007); Y. Iwama, N. Ichikuni *et al.*, *Appl. Catal. A*, **323**, 104 (2007).

8. キーワード

・カーバイド、ナイトライド
金属格子間に炭素もしくは窒素が侵入して形成される物質の総称。貴金属との物性などの類似性もあり、注目されている。

・Lytle 検出器

蛍光 XAFS 測定のために用いられる検出器のひとつで、電離箱にソーラスリット（およびフィルター）がついた構造である。比較的安価なこと、立体角を稼ぎ易いという特徴がある。