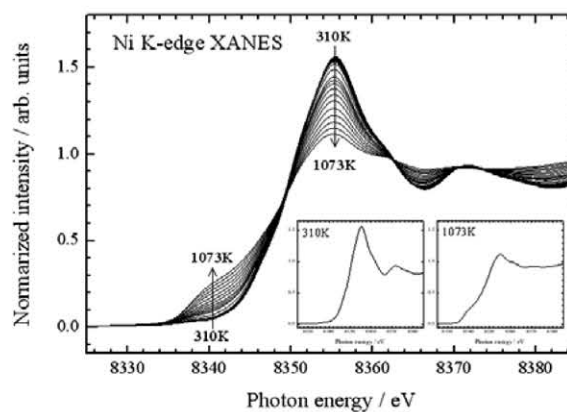


XAFS による金属酸化物の還元過程のその場観察 (BL11)

岡島敏浩¹, 矢野昌之², 田栗有樹², 久間俊平²

1) SAGA-LS, 2) 佐賀工技セ

BL11 では、これまでにクイック XAFS (QXAFS), 加熱・冷却装置, ガス供給・除外設備など, 様々な材料の局所構造の変化をその場観察するための実験手法の整備を進めてきた. 図は酸化ニッケル (NiO) の水素による還元過程を Ni K-edge XANES スペクトルの測定により観察した結果である. BN で希釈した NiO 粉末をガラスセル中に入れ, 2%の濃度で H₂ ガスを混ぜた N₂ ガスをセル中に流しながら, 毎分 10°C の割合で試料を室温から 800°C (1073K) まで加熱した. EXAFS 領域まで含めたスペクトルの測定は 1 スペクトルあたり 30 秒で行い, おおよそ 13°Cおきに繰り返し測定を行った. 図中 310K のスペクトル NiO の, 1073K のスペクトルは金属 Ni のスペクトルである. スペクトルは温度が上昇するにつれて, NiO から金属 Ni へと変化していくようすを示し, NiO は 525°C あたりから還元が始まっている.



(メモ)

XAFSによる金属酸化物の還元過程のその場観察 (BL11)

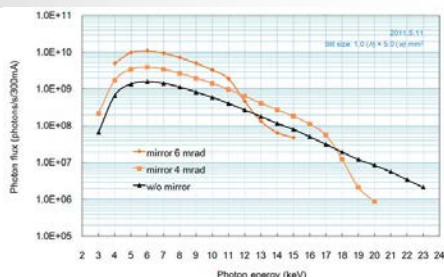
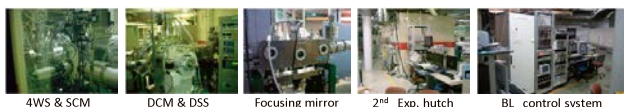
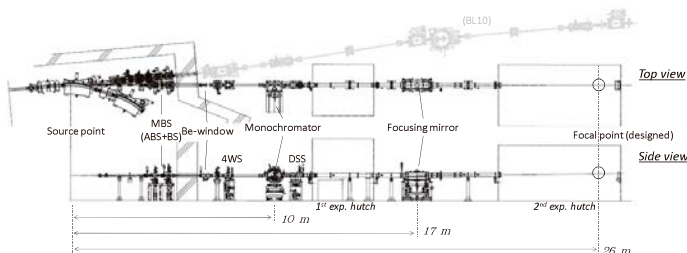
○岡島敏浩¹, 矢野昌之², 田栗有樹², 久間俊平²

¹ 九州シンクロトロン光研究センター

² 佐賀県工業技術センター

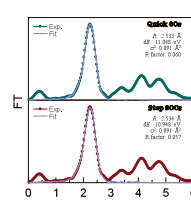
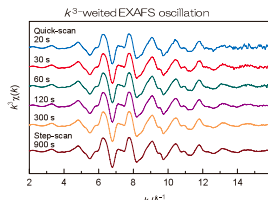
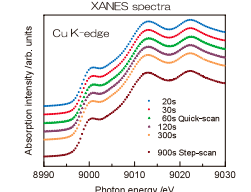
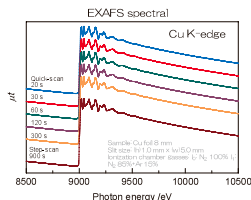
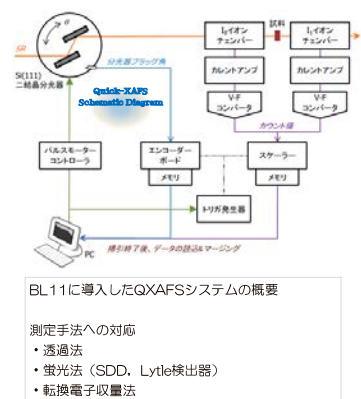
BL11では、これまでにクイックXAFS (QXAFS)、加熱・冷却装置、ガス供給・除外設備など、様々な材料の局所構造の変化をその場観察するための実験手法の整備を進めてきた。今回、これらのシステムを融合して、一酸化ニッケル (NiO) の水素による還元過程をNi K-edge XANESスペクトルの測定により観察することを試みた。BNで希釈したNiO粉末をガラスセルに入れ、2%の濃度でH₂ガスを混ぜたN₂ガスをセル中に流しながら、毎分10℃の割合で試料を室温から800℃ (1073K) まで加熱しながら、XAFSスペクトルの測定を行った。EXAFS領域まで含めたスペクトルの測定は1スペクトルあたり30秒で行い、おおよそ13℃おきに繰り返し測定を行った。得られたスペクトルの変化は、525℃あたりからNiOの還元が進行する様子を示した。今回の実験は、当センターにおいて、金属酸化物の還元過程のその場観察を行った初めての実験例である。

BL11の概要



- ・光源: 偏向電磁石 磁界エネルギー: 1.9 keV 水平アクセプタンス: 最大 8 mrad
- ・分光器: Si(111)二結晶分光器, エネルギー範囲 2.1~23 keV
- ・集光ミラー: 湾曲円筒ミラー (Rh: 100nmコート 溶融石英), $R_{\text{curvature}} = 46.94 \text{ mm}$
- ・測定手法: XAFS(透過法, 蛍光法, 転換電子収量法), X線小角散乱
- ・フォノンフラックス: $\sim 1 \times 10^{10} \text{ photons/sec @ 300 mA, } E_{\text{ph}} = 6 \text{ keV}$ (ミラー6mrad集光時)

クイックXAFS (QXAFS) 測定システムと性能評価



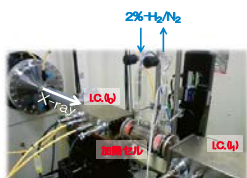
Cu K吸収端でのEXAFSとXANES スペクトルの比較。並びに k^3 で重みづけしたEXAFS振動とそれらから得られた逆変換構造関数も一緒に示す。スペクトルは従来のステップスキャンと、測定時間を20秒から300秒まで変化させて即死したクイックスキャンの結果を示す。XANESスペクトルは20秒のスキャンでもステップスキャンと同程度のものが得られている。EXAFS振動は60秒よりも短くとも波数 k が14を超えたあたりからS/N比が悪くなるが、解析には60秒の測定でもステップスキャンの結果と同程度のものが得られている。

BL11で導入したクイックXAFS (Q-XAFS) 測定システムは、触媒や燃料電池材料の実動作下における反応過程のリアルタイムでの追跡や、ハイスループットによる測定時間の大幅な短縮が期待できる。

一酸化ニッケル (NiO) の還元過程のその場観察

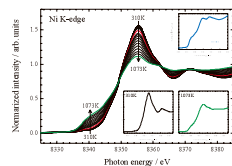
試料と実験

- 試料 : NiO粉末 (BN粉末で希釈)
- 雰囲気 : H₂ 2% + N₂ balanced
- ガス流量 : 50 ml/min
- 加熱 : 室温 ~ 800℃ (1073K)
- 昇温速度 : 10℃/min
- 測定時間 : 30秒/スペクトル (EXAFS)
- 測定波数範囲 : 0 ~ 20 (1/Å)
- 測定手法 : 透過法
- 測定吸収端 : Ni K-edge (~8350eV)



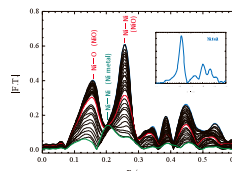
実験中の試料周りの様子
NiO粉末は加熱セル中に設置されている。

結果



H₂雰囲気中で、室温から800℃まで加熱したときのNiO粉末から得られるNi K吸収端XANESスペクトルの変化。

XANESスペクトルは525℃ (赤実線) までほとんど変化が見られないが、それ以上の温度では8340eV付近の強度が強くなり、8355eV付近の強度が弱くなってきている。酸化物が示すXANESスペクトルの特徴が弱まり、金属が示すXANESスペクトルの特徴が強くなってきていることから、NiOの還元が進んでいると考えられる。しかし、800℃でのスペクトル (緑実線) は、Ni金属 (右上図、青実線) のスペクトルとは若干の違いがあることから、この時点で、NiOがNiに完全に還元しているとは言えない。



H₂雰囲気中で、室温から800℃まで加熱したときのNiO粉末から得られるNi K吸収端EXAFSスペクトルから得られた動径構造関数の変化。

XANESスペクトルに比べ、低温から動径構造関数の変化が表れているが、Ni-O、Ni-Niの結合長 (赤文字) が若干伸びていること、ピーク幅が広がっていることから、加熱による熱振動の影響による変化と考えられる。525℃を超えたあたりからNi金属のNi-Ni結合 (緑文字) が検出されるようになる。このような変化はXANESスペクトルの変化と同じである。また、Ni金属から得られた動径構造関数 (右上) との比較から、800℃において、完全にNiOがNiに還元されていないことがわかる。