

**金属酸化物の構造解析**  
**Structural Characterizations of Metal Oxides**

**福元豊**

**Fukumoto Yutaka**

**佐賀県工業技術センター**

**Industrial Technology Center of SAGA**

**1 . 概要**

金属酸化物を用いたエタノール改質触媒を研究対象と想定しているが、今回の測定では既存の金属酸化物の測定を行い、測定手順及び測定方法の習得及びデータ解析について情報を得ることを目的とした。測定は、金属の XAFS と蛍光 X 線分析を行った。

**( English )**

We are studying on metal oxides for the catalysis of ethanol reforming. In this time, we aimed to learn about the procedures of preparation, measurements (XANES, EXAFS and X-ray fluorescence) and data analysis with commercially available reagents as the basic techniques.

**2 . 背景と研究目的 :**

<エタノール改質型水素製造触媒のメカニズム解明と開発>

- ( 1 ) エタノール改質触媒の材料の一つとして用いる金属酸化物中の金属原子について EXAFS を測定し、金属及び価数の違いによる配位構造の変化を明らかにすることを目的とした。今回の測定では加工前の粉末を測定し、次回以降に予定している加工後及び触媒反応後のサンプル中の金属原子の状態との比較を行う為の、基礎的情報の収集を目指している。測定試料は、ZnO、V(III)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用いた。

<課題解決可能性の検証>

- ( 2 ) 工業技術センターにある蛍光 X 線分析装置と SAGA-LS での蛍光 X 線分析を比較し、微量成分の測定精度を検証することを目的とした。測定サンプルには、複数の金属酸化物を含む石英ガラスを用いた。
- ( 3 ) 合成条件の異なる 2 種類の BaTiO<sub>3</sub> の XANES(Ti K-edge) 及び EXAFS(Ba L(III)-edge)を測定し、同じ分子式の金属

酸化物でもある元素周りの構造が異なる場合にみられる解析結果への影響を確認する事を目的とした。

**3 . 実験内容 :**

- ( 1 ) 透過法による金属 ( Zn, V ) の K-edge EXAFS を行った。乳鉢で微粉末にした後、ペレットに成形した。濃度の調整には、窒化ボロン(BN)を用いた。
- ( 2 ) 蛍光 X 線測定を行った。試料は乳鉢ですりつぶし、粉末にした。ペレットにはせずに、粉末のまま測定に用いた。
- ( 3 ) 透過法で、XANES(Ti K-edge) 及び EXAFS(Ba L(III)-edge)を測定した。乳鉢で微粉末にした後、ペレットに成形した。濃度の調整には、BN を用いた。

**4 . 結果、および、考察 :**

- ( 1 ) Zn 薄膜及び ZnO の XANES 及び EXAFS から、以下の結果を得た。

XANES では、0 価の亜鉛原子と +2 価の亜鉛イオンの違いを Zn K-edge のエネルギーから区別することができた ( 図 1 )。

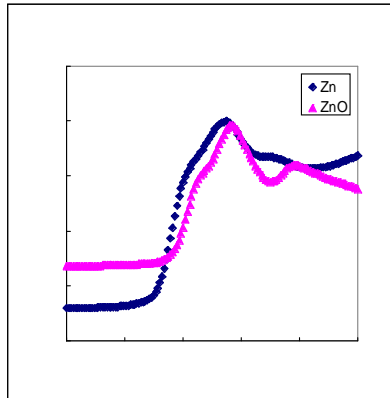


図 1

EXAFS は、公開されている結晶構造データを参考にして解析ソフト (REX2000) にてフィッティングを行った。約 5 までフィッティングを行い、R 値も比較的下がった (Zn 薄膜: 2.7 (図 3), ZnO: 15.6 (図 2))。

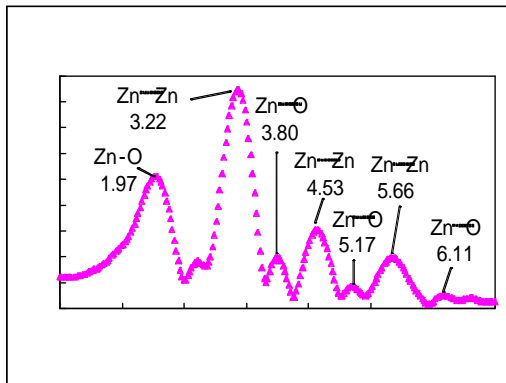


図 2

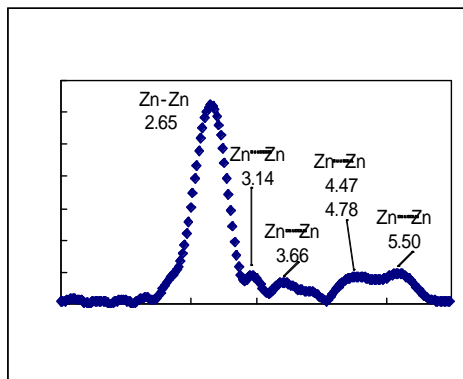


図 3

この解析結果について、佐賀県工業技術センターが開催した第 2 回放射光活用研究会にて発表したところ、講師の岡島先生から、フィッティングは近接配位圏のみに適用するのが適当との御指摘を頂いた。5 という遠距離までフィッティングをしても、通常は R 値が下がらないということだったが、今回の解析では下がっている。偶然に依るところが大きいですが、もう一つの原因としては Zn 薄膜と ZnO が純度のよい市販品だったことが考えられるかもしれない。

(2) SAGA-LS で測定したデータと工業技術センター所有の蛍光 X 線測定装置で得られたデータを比較した。工技センター所有の装置でははっきりと帰属できなかった Fe のピークが、SAGA-LS のデータでは確認でき、工技センターの装置よりも S/N 比が良いことがわかった。

(3) Ti Ke-edge 及び Ba L(III)-edge の EXAFS を測定し、解析ソフト REX2000 を用いてフィッティングを行った。得られた結果は、報告されている文献の結果と一致しており、目的物が合成されていることを確認できた。

(実験全体を通してのまとめ)

今回の測定で目標としていたうちの、測定用サンプルの作成方法、測定法の習得に関しては、XAFS 測定及び蛍光 X 線測定共にほぼ達成できた。データ解析に関しては、引き続き勉強していく必要がある。

### 5. 今後の課題：

データの解析、特に EXAFS でのパラメータの取り扱いやフィッティングの仕方など、多くの課題が残った。それらは経験により蓄積されていく知識、テクニックなので、今後も積極的に SAGA-LS を利用していくことが一番の解決方法と考えている。

蛍光 X 線は、感度は良いが定性分析を行うには少し時間が必要である。時々利用するなら、計算も現在の方法でよいと思うが、頻繁に使うならば計算ファイルを作る方が便利だと感じた。

測定全体を通して御協力を頂きました、SAGA-LS の担当者の皆様に感謝いたします。

6. 論文発表状況・特許状況  
なし

7. 参考文献  
なし

8. キーワード  
特になし

