 MLF Experimental Report	提出日(Date of Report)
課題番号(Project No.) 2020PM3008 実験課題名(Title of experiment) 固気化学反応に伴う構造変化その場観察に関する研究 実験責任者名(Name of principal investigator) 松川 健 所属(Affiliation) 茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター	装置責任者(Name of responsible person) 石垣 徹 装置名(Name of Instrument : BL No.) iMATERIA: BL20 実施日(Date of Experiment) 2020/12/13

実験目的、試料、実験方法、利用の結果得られた主なデータ、考察、及び結論を記述して下さい。

実験結果などの内容をわかりやすくするため、適宜図表添付して下さい。

Please report experimental aim, samples, experimental method, results, discussion and conclusions. Please add figures and tables for better explanation.

<p>1. 実験目的(Objectives of experiment)</p> <p>酸化タングステン(WO_3)は、高温で水素と反応して(還元して)、酸素欠損構造(WO_{3-x}, $0 \leq x \leq 1$)へ変化する。特に WO_{3-x} は、W^{5+} の生成に起因して半導体性から金属性へと物性が変化して WO_3 にはない多くの応用が見込まれている。酸素欠損量に伴い異なるバンドギャップを持つため、酸素欠損量の制御を伴った各 WO_{3-x} 結晶相の作製技術開発やその反応機構の解明が求められる。また、様々な WO_{3-x} 結晶相を作製するため、酸素欠損量の温度依存性と恒温保持時間依存性を調査する必要がある。本研究は、XRPD 及び NPD を用いて WO_3 の酸素欠損相構造変化における温度依存性と恒温保持時間依存性を調査した。</p>

<p>2. 試料及び実験方法</p> <p>Sample(s), chemical compositions and experimental procedure</p> <p>2.1 試料 (sample(s))</p> <p>WO_3 の高温水素処理は、水素雰囲気炉を用いて行った。WO_3 粉末(99.995%, Aldrich 製)粉末試料を炉へセットした後、水素雰囲気中($3\%H_2+N_2$)500 or 800 °Cで 30 分 or 22 時間恒温保持下において還元処理した。ガスの流量と昇温速度はそれぞれ、100 ml/min と 10 °C/min である。</p> <p>2.2 実験方法(Experimental procedure)</p> <p>XRD は、茨城大学機器分析センターのリガク; SmartLab を用いた。NPD は、J-PARC 内の iMATERIA(BL20)で実施した。結晶構造解析は、SE bank のデータを使用して Rietveld 解析(Z-Rietveld: Ver. 1.0.2)を用いた。原子対相関関数比較は、同様に SE bank のデータを使用して nvaSq から $G(r)$ 導出した。</p>

3. 実験結果及び考察（実験がうまくいかなかった場合、その理由を記述してください。）

Experimental results and discussion. If you failed to conduct experiment as planned, please describe reasons.

水素雰囲気中 500 or 800 °Cで 30 分 or 22 時間恒温保持下において還元処理された WO₃ 粉末は、WO₃(未処理:黄色)から、①500 °C・30 分では青色、②500 °C・22 h では紺色、③800 °C・30 分では褐色、④800 °C・22 h では灰色に変化した。XRPD 実験のデータを用いたリートベルト解析より、各試料の構造変化は①変化なし (P2₁/n)、② W₁₀O₂₉ (P2/m)+ WO₂ (P2₁/c)+WO₃(P2₁/n)、③ W₁₈O₄₉ (P2/m)+ WO₂ (P2₁/c)、④ WO₂ (P2₁/c) +W (Im-3m)であり、酸素欠損相を単相で生成するのは極めて難しいことが分かった。

500 °C・30 分の青色 WO₃ 試料に着目すると、着色変化が観測されているにもかかわらず、結晶構造に変化が無かった。図 1 に 500 °C・30 分の試料と未処理 WO₃ 試料の NPD リートベルト解析結果を示す。酸素原子の占有率は変化が無かったため、酸素欠損構造は示唆されなかった。また、水素の非干渉性散乱に起因したバックグラウンドの上昇も無いことから、水素含有も確認できなかった。平均構造の観点から、500 °C・30 分の試料がどのような変化が伴っているかは判断できないため、局所構造の視点で 500 °C・30 分の試料の分析を実施した。iMATERIA で得られた 500 °C・30 分の試料の絶対強度から S(q)を求めた後、原子対相関関数 G(r)を導出した。500 °C・30 分の試料と未処理 WO₃ 試料の G(r)を比較すると、500 °C・30 分の試料において、W-O,O-O といった原子間距離由来のピークがブロードニングしていた。これは、主に酸素欠損(もしくは、元素の歪)を示唆するものであり、局所的な酸素欠損を形成していることが分かった。

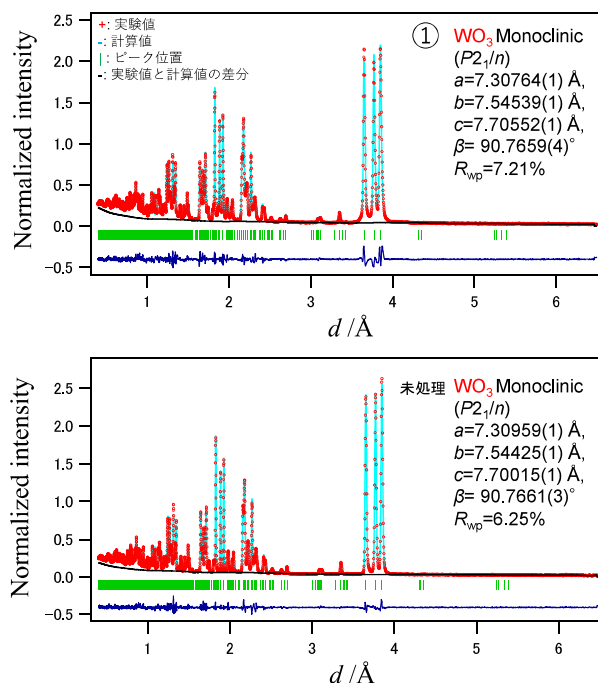


図 1 500 °C・30 分高温水素処理 WO₃ 試料と未処理 WO₃ 試料の NPD リートベルト解析結果

4. 結論(Conclusions)

水素雰囲気中 500 or 800 °Cで 30 分 or 22 時間恒温保持下において、WO₃ 粉末試料の還元処理を行った。XRPDにより、WO₃は温度及び恒温保持時間に依存して異なる複相酸素欠損構造へと変化した。NPDにより平均構造及び局所構造解析より WO₃は表面還元により酸素欠損構造を形成する機構であることが分かった。例えば表面一層分といった非周期的な部位に酸素欠損が形成され、その部分的な W⁵⁺による着色であると推測できる。この結果より、WO₃は表面還元により還元反応が進行していることがわかった。