

# 高エネルギー分解能蛍光分光により状態選別した XAFS 測定 State-Selective XAFS Measurements by Means of High Energy-Resolution Fluorescence Spectrometry

泉 康雄  
Yasuo Izumi

Chiba University, Graduate School of Science, Yayoi 1-33, Inage-ku, Chiba 263-8522  
Electronic mail: yizumi@faculty.chiba-u.jp

## 1. 緒言

XAFS の魅力は、不均一な試料・長距離秩序をもたない試料の局所ナノ構造を電子状態を伴って決定できることに尽きる。物質の鍵となるナノ構造を解くことで、無機物質・有機物質・生体物質を問わず物質が如何に成り立っているか、物質が如何に機能発現するか明らかにされてきた。

物質中のローカルな構造が電子状態と相俟って化学変化することで、機能発現する。ならば、状態選別しながら XAFS 測定を行えば、機能ナノ構造を真に見極めることができる、と考える研究を始めた<sup>1</sup>。

## 2. 原理

XAFS 測定でサイト元素を状態選別するためには、光電子等のエネルギー分析・脱離イオンのエネルギー分析・光学ルミネセンス分光・蛍光 X 線分光がある。蛍光 X 線検出は比較的高効率過程で、例えば K 蛍光収率は 7.6% (<sup>16</sup>S) から 90.1% (<sup>56</sup>Ba) まで徐々に増加する<sup>2</sup>。また、蛍光 X 線検出には試料雰囲気への制約が少ないことから、ここでは蛍光 X 線分光について考える。

状態選別した XAFS 測定成否の鍵は、状態の違いによる蛍光 X 線エネルギーのシフト (数百 meV~数 eV) よりも高エネルギー分解能で蛍光分光を行なうことにある。筆者は、その場測定可能な Rowland 型蛍光分光器を設計した (Figure 1)。この分光器に設置する湾曲分光結晶へ取り込む角度幅 (スリット 1, 2 幅)・ローランド円垂直方向のビーム広がり・結晶への X 線透過を基に、エネルギー分解能 ( $\Delta E$ ) は V K (5.5 keV), Cu K (9.0 keV), Au L<sub>3</sub> (11.9 keV), Pb L<sub>3</sub> (13.0 keV), Sn K (29.2 keV) 吸収端でそれぞれ 1.1, 1.1, 1.5, 1.9, 4.0 eV と見積られた<sup>1</sup>。実際、ビームラインで理論値に近い分解能が得られた<sup>1,3-5</sup>。ビームラインのエネルギー分解能が上記第 1 項に効くため、より低エネルギーの吸収端ほど状態選別しやすい。

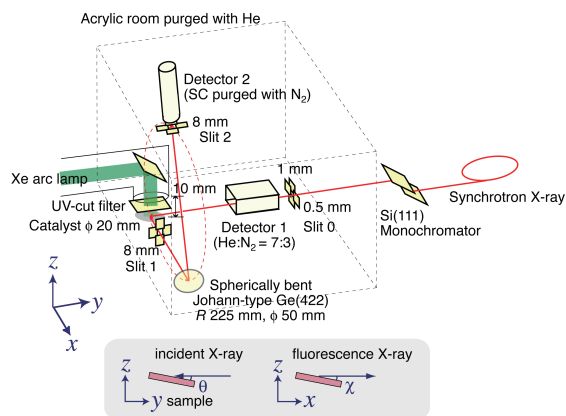


Figure 1. Fluorescence Spectrometer Combined with XAFS Beamline for V K $\beta_{5,2}$ -selecting XAFS Measurements under Visible Light.

## 3. 実験

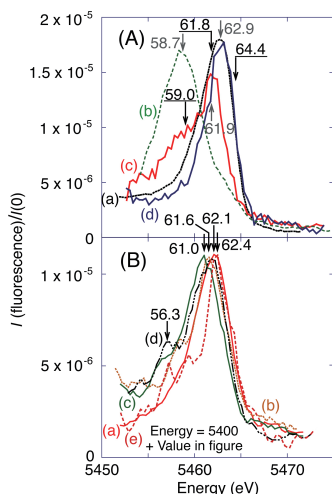
新規機能物質として、可視光励起触媒と低温酸化反应用金ナノ粒子触媒を選ぶ。前者は可視光下では不活性な高比表面積 (1000 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) 酸化チタン (TiO<sub>2</sub>) にバナジウム (V) ドープした光触媒で、結晶状ドープ TiO<sub>2</sub> より高活性で有機分子を酸化する<sup>6</sup>。後者は、不活性な金を 3 nm のナノ粒子化することで CO 酸化活性になる<sup>5</sup>。それぞれ、太陽光の化学エネルギーへの変換、劣化のない燃料電池の実現に繋がる。

状態選別 XAFS 測定は、蛍光分光装置 (Figure 1) を KEK-PF ビームライン 7C, 9C および SPring-8 ビームライン 37XU に持ち込んで行なった。分光器内に Johann 型球面湾曲 Ge(422) 結晶および Johansson 型円筒湾曲 Ge(555) 結晶を設置して蛍光分光した。

## 4. 結果と考察

可視光励起酸化触媒作用を可能にする V サイト構造 V(0), V(III), V(IV), V(V) 各状態の標準化合物についての V K $\beta_{5,2}$  発光スペクトルを Figure 2A に示す。 $\Delta E = 1.1$  eV の分光測定で V(III) と V(IV) および V(III) と V(V) とは容易に、V(IV) と V(V) とはぎりぎり状態選別できることが分かった。

V-TiO<sub>2</sub> 触媒についての V K $\beta_{5,2}$  発光スペクトル (Figure 2B) より合成直後は V(IV) 状態をとり、エタノール導入さら

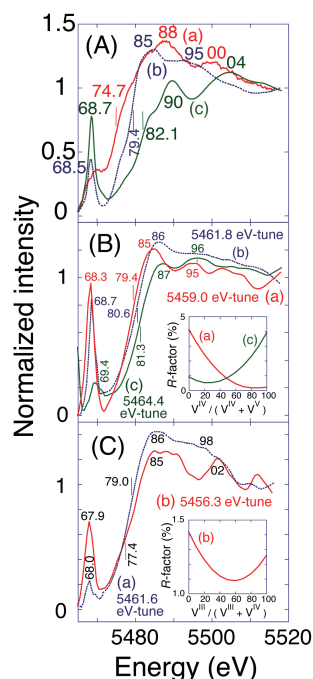


**Figure 2.** V  $K\beta_{5,2}$  emission spectra (A) for V metal (a),  $V_2O_3$  (b),  $VO(SO_4)\cdot nH_2O$  (c), and  $Na_3VO_4$  (d) and (B) mesoporous V-TiO<sub>2</sub> catalyst as fresh (a), in ethanol (b), in ethanol under visible light (c), after the visible light was turned off (d), and in O<sub>2</sub> under visible light (e). The arrows indicate the tuned energy for state-selective V K-edge measurements (Figure 3).

にアーク灯可視光照射により V(III)状態側にシフトする。ただし、V(IV)状態が major である。O<sub>2</sub> ガス導入で元の V(IV)状態に戻った。

V(IV), V(V)の標準化合物の物理混合品 (1:1) について蛍光チューンエネルギーを選んだ V K 吸収端 XAFS スペクトルを Figure 3B に示す。V(IV), V(V)状態をそれぞれ 100, 80%で状態選択できたことが分かる。V-TiO<sub>2</sub> 触媒について V  $K\beta_{5,2}$  発光ピークトップ (Figure 2B) に蛍光チューンした XAFS スペクトルでは、V(IV)状態のみが選択された<sup>3</sup>。一方、5456.3 eV に蛍光チューンした XAFS スペクトルは、minor な V(III)を 60%まで状態選択した。V-O 配位数は 6 と分かり、TiO<sub>2</sub> マトリックス中の Ti サイトを置換した V(IV)がバンドギャップ間に不純物準位を形成し、有効に可視光励起電荷を分離して、O<sub>2</sub> 分子へ受け渡し還元反応を進めたと解釈できる。

**低温 CO 酸化触媒作用を可能にする Au ナノ粒子の異方性構造** 結晶状 TiO<sub>2</sub> に分解沈殿合成した Au 粒子 (平均粒径 2.9 nm) について、空気下および 5%CO 下 Au  $L\alpha_1$  発光ピークトップ +5.2 eV 離れた高エネルギー側 1/3 値を与えるエネルギーにそれぞれチューンして Au  $L_3$  吸収端 XAFS を測定した。CO 雰囲気下、ピークトップから 1/3 値までのチューンシフトにより吸収端は+5.9 eV シフトし、CO から空気 (O<sub>2</sub>) 雰囲気にする事でさらに+2.9 eV シフトした。対応して、



**Figure 3.** (A) V K-edge XANES spectra for (a)  $V_2O_3$ , (b)  $VO(SO_4)\cdot nH_2O$ , and (c)  $Na_3VO_4$  measured in transmission mode. (B) V  $K\beta_{5,2}$ -detecting V K-edge XANES spectra for the 1:1 physical mixture of  $V^{IV}O(SO_4)\cdot nH_2O$  and  $Na_3VVO_4$ . The tuned energy was 5459.0 (a), 5461.8 (b), and 5464.4 eV (c). (Inset) R-factor change-of-fit for spectra a and c with those for  $VO(SO_4)\cdot nH_2O$  and  $Na_3VO_4$ . (C) V  $K\beta_{5,2}$ -detecting V K-edge XANES spectra for mesoporous V-TiO<sub>2</sub> catalyst after visible-light illumination in ethanol. The tuned energy was 5461.6 (a) and 5456.3 eV (b). (Inset) R-factor change-of-fit for spectrum b with those for  $V_2O_3$  and  $VO(SO_4)\cdot nH_2O$ .

Au 5d の空きを反映する共鳴ピーク強度が増加した。表面 Ti に電荷供与した界面 Au<sup>δ+</sup>、さらに O<sub>2</sub> へ電荷供与した Au<sup>+</sup>サイトが状態選択して観測されたと解釈できる<sup>5</sup>。この Au<sup>+</sup>•••O<sub>2</sub> 状態は低温酸化触媒作用の中間体とみなせる。

より短時間での測定が可能になれば、光・電場の摂動に対応する機能ナノ構造の真の変換過程を状態選別 XAFS により見極められる。

## References

- [1] Y. Izumi, F. Kiyotaki, H. Nagamori, T. Minato, *J. Spectrosc. Relat. Phenom.* **119**, 193 (2001).
- [2] R. Tertian, F. Claisse, *Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis*, Heyden: London, 1982.
- [3] Y. Izumi, K. Konishi, H. Yoshitake *et al.*, *Anal. Chem.*, **79**, 6933 (2007).
- [4] Y. Izumi *et al.*, *Anal. Chem.*, **77**, 6969 (2005).
- [5] Y. Izumi, T. Uruga *et al.*, *Inorg. Chim. Acta*, **361**, 1149 (2008).
- [6] D. Masih, H. Yoshitake, Y. Izumi, *Appl. Catal. A*, **325**, 276 (2007).