

2009年3月11日（水） 10:55～11:20

高エネルギー加速器研究機構 国際交流センター・交流ラウンジ

PF研究会「蛍光XAFS研究の現状と進展」

# 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

泉 康雄

千葉大学 理学研究科 表面化学研究グループ



## 蛍光XAFS

- ☞ X線を透過しない試料・・・基板、等
- ☞ 低濃度試料（0.1 %～ppm）・・・材料中不純物、溶液
- ☞ **状態選別**・・・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 → → → **状態別に、あるいは化学反応している様子を捉える**

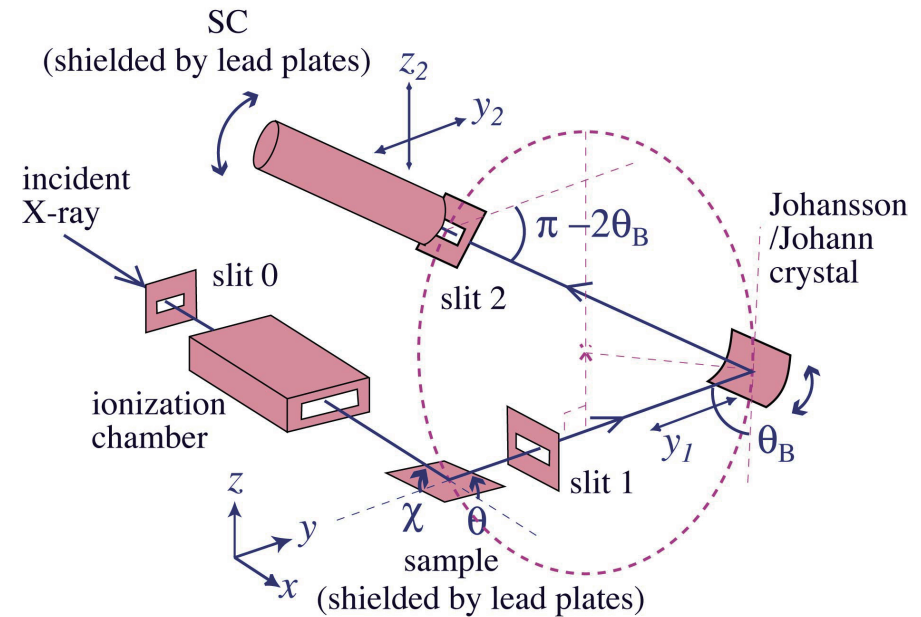
## 設計した蛍光分光器

(1) 小さなローランド円  
 $R = 127.7 \sim 240.9 \text{ mm}$

・・・高フラックスと  
 エネルギー分解能との  
 妥協点

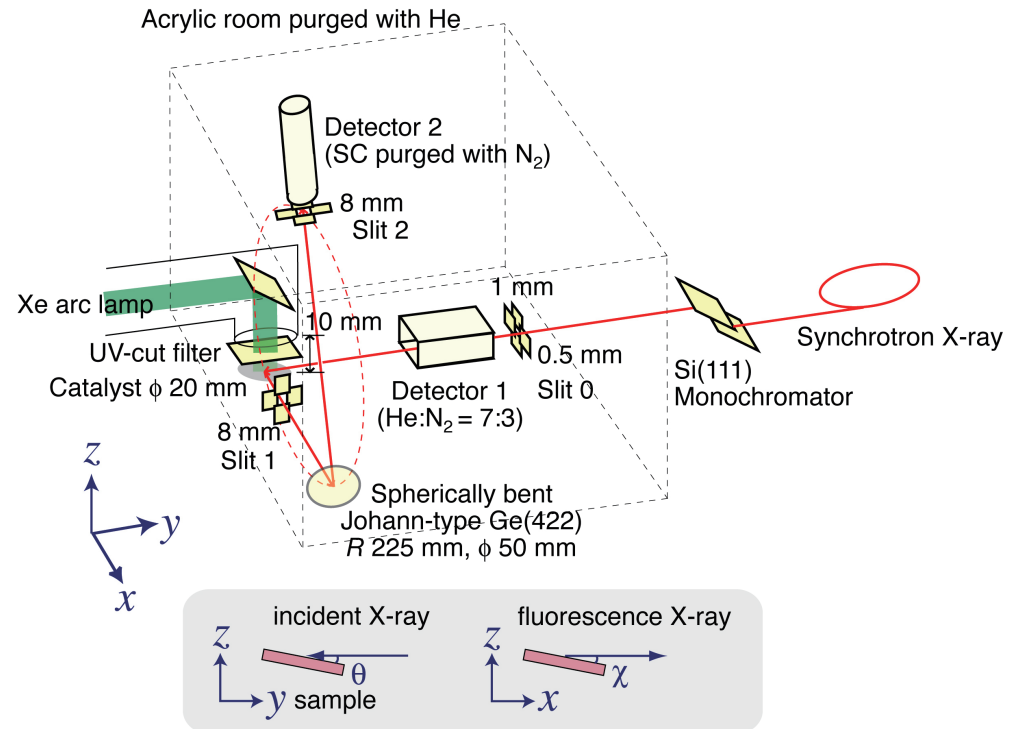
(2) 広いブラッグ角範囲 ( $83.9 \sim 55.6^\circ$ )

・・・高エネルギー分解能、分光結晶の選択肢大



## (3) その場測定への対応

・・・光触媒、  
燃料電池について、  
その場条件  
の試料を組み込  
めるレイアウト



エネルギー分解能 ( $\Delta E$ )

FWHM 2.4 eV  
@ 5 keV ( $V K\alpha_1$ )

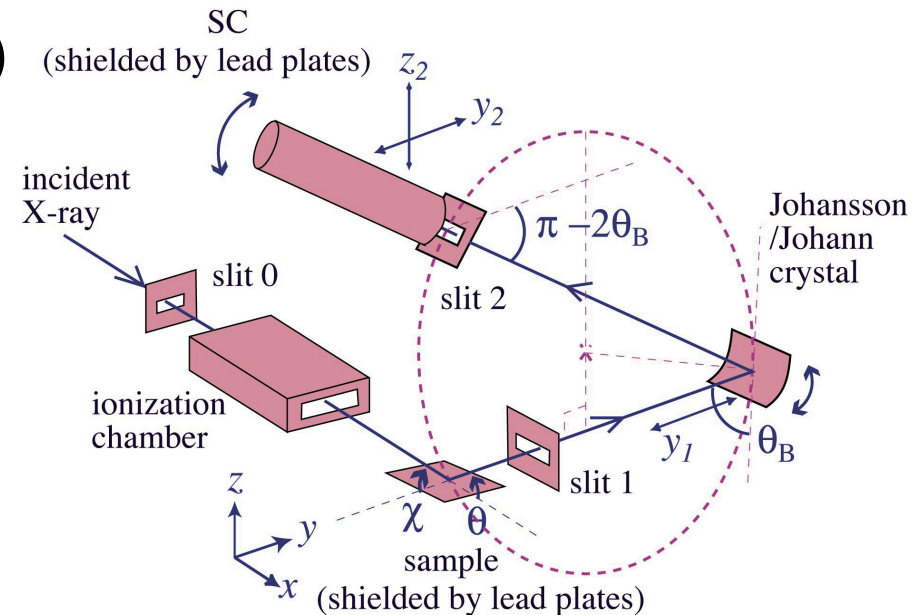
$K\alpha_1$ の自然幅 ( $\Gamma_K + \Gamma_{L3}$ )  
: 1.26 eV

ビームラインの $\Delta E$ : 2.0 eV

Si(111)モノクロ、集光系あり、スリット0開き $1 \times 1 \text{ mm}^2$

蛍光分光器の $\Delta E$ : 0.4 eV

Ge(331)ヨハンソン型円筒状湾曲結晶 ( $R = 180 \text{ mm}$ )

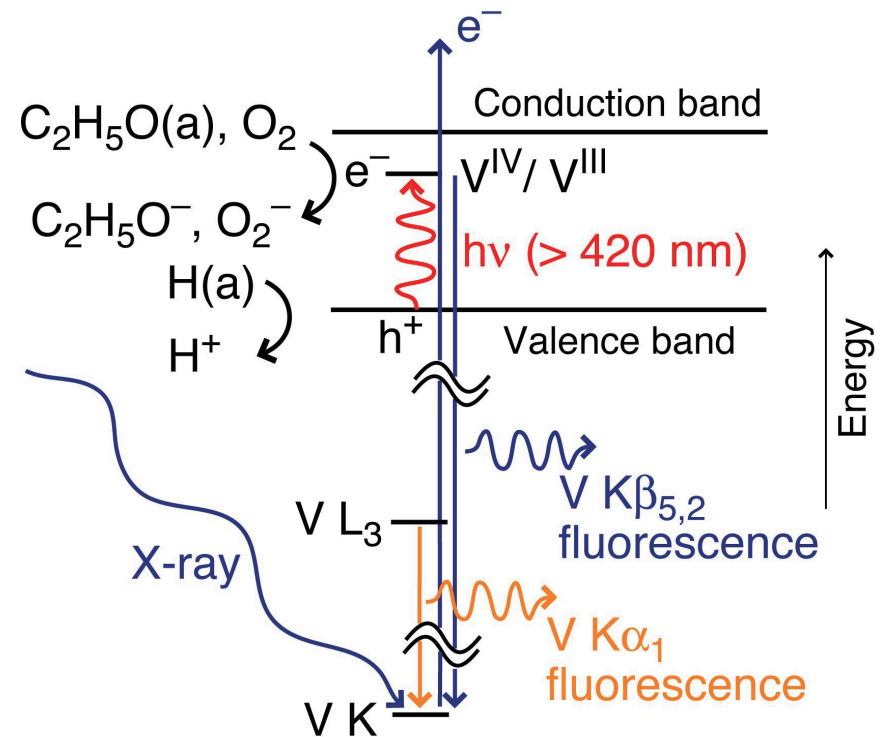


## 状態選別の例 – 光触媒

V  $K\beta_{5,2}$  :

酸化チタン触媒の可視  
光応答化のためのバナ  
ジウム (V) 3d準位から  
1s空孔への蛍光

価電子準位のため化学  
シフト大



標準化合物についての  
 $V K\beta_{5,2}$  発光スペクトル  
 FWHM 2.5 eV

$K\beta_{5,2}$  の自然幅

$$\Gamma_K + \Gamma_{M4/5} \approx \Gamma_K = \underline{1.0 \text{ eV}}$$

ビームラインの  $\Delta E$  :

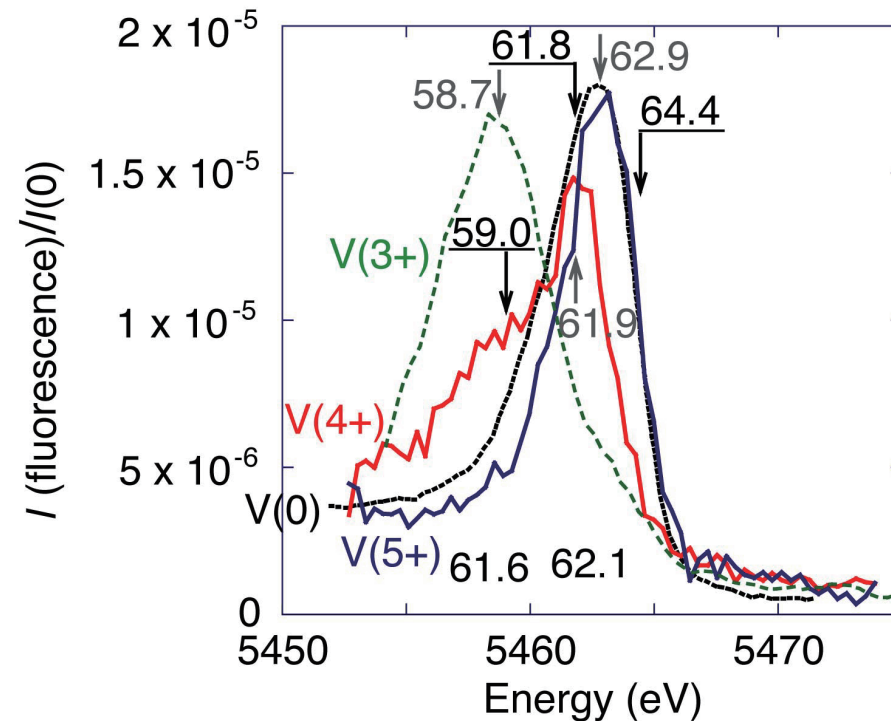
1~2 eV

スリット0開き :

0.5H x 1V mm<sup>2</sup>

蛍光分光器の  $\Delta E$  : 1.1~2.0 eV

Ge(422)ヨハン型球面状湾曲結晶



光触媒作用を担う  
 $V(4+)$ ,  $V(3+)$  ( $\Delta E =$   
3.2 eV) 選別可能

## V-TiO<sub>2</sub>触媒についてのV Kβ<sub>5,2</sub>発光スペクトル

非反応時 : V(4+)状態

エタノール + 可視

光 : V(4+) + e<sup>-</sup> →

V(3+)

CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH + 2h<sup>+</sup> →

CH<sub>3</sub>CHO ↑ + 2H<sup>+</sup>

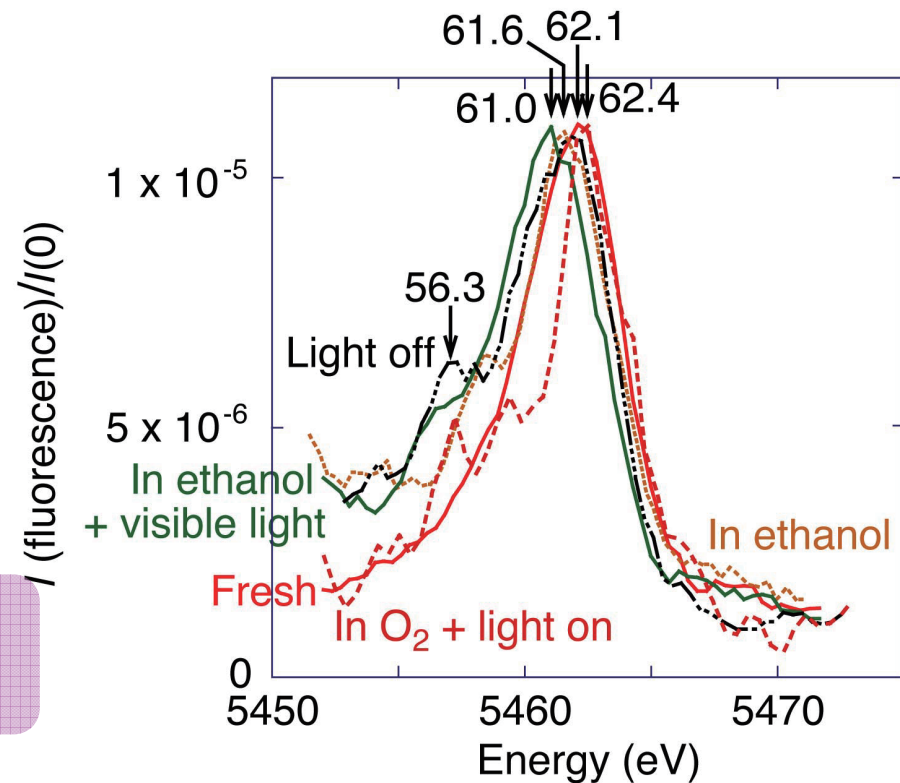
V(3+) + h<sup>+</sup> → V(4+)

V(4+): major, V(3+): minor

O<sub>2</sub> + 可視光 :

O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4V(3+) → 2H<sub>2</sub>O + 4V(4+)

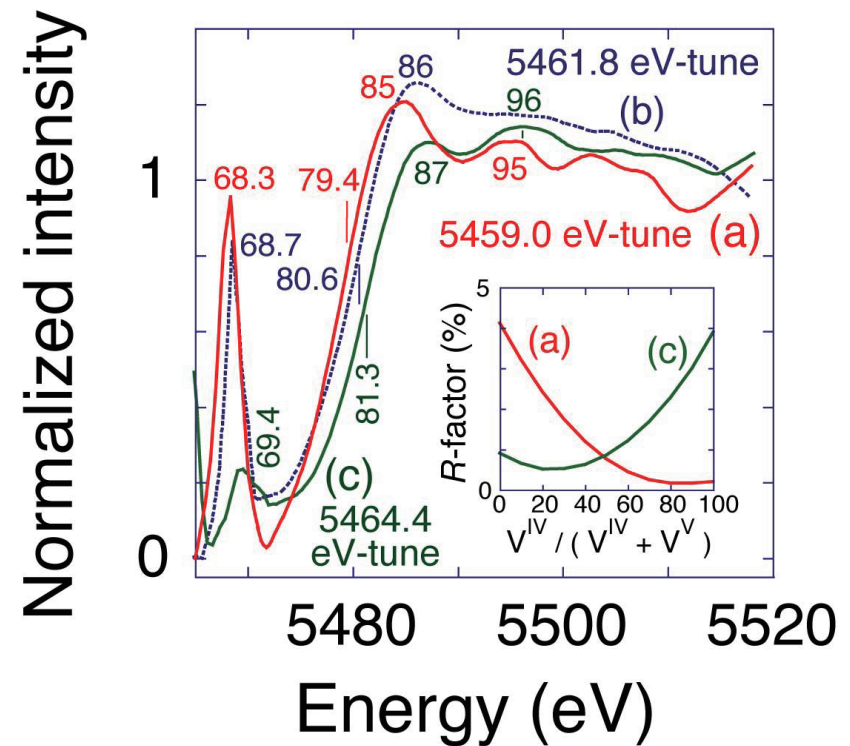
スペクトル変化と各過程  
速度追跡とを照合した





$V^{IV}O(SO_4)$ と $Na_3V^VO_4$ との1:1  
物理混合物についてのV  $K\beta_{5,2}$   
分光V K吸収端XANES

V(4+)を100%、  
V(3+)を80%で  
選別した



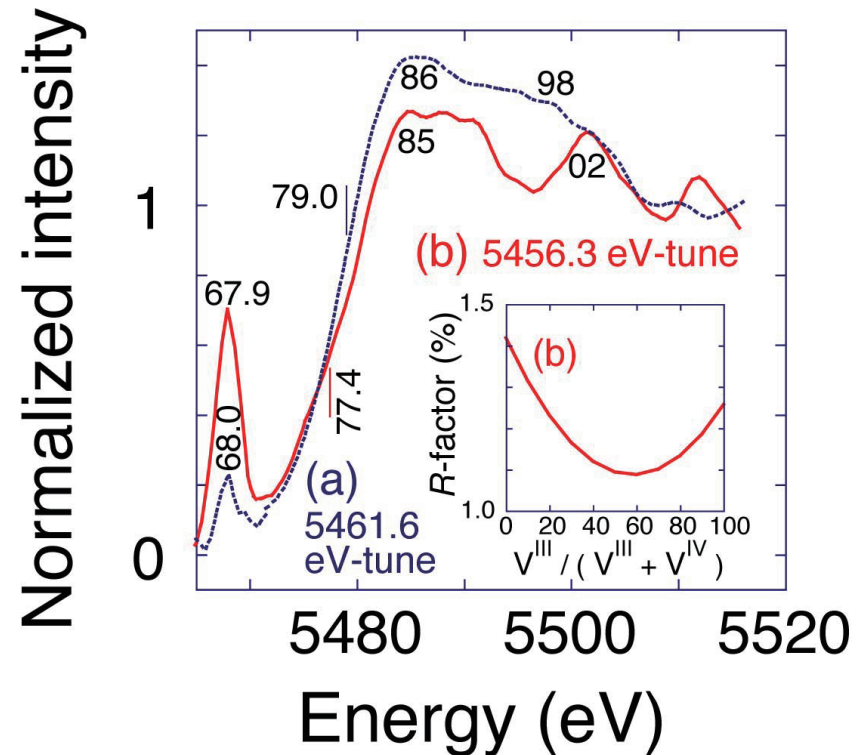
## V-TiO<sub>2</sub>触媒についてのV Kβ<sub>5,2</sub>分光V K吸収端XANES (エタノール中可視光励起後)

### V(4+) 選別スペクトル

☞ 100%選別  
VO(SO<sub>4</sub>)のスペクトルに  
類似 ( $N_{V-O}$  5配位)

### V(3+) 選別スペクトル

☞ 60%選別  
V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のスペクトルでよく  
フィット ( $N_{V-O}$  6配位)



## 状態選別の例 – 光触媒 まとめ

V K吸収端で蛍光分光器の $\Delta E$ は0.4~1.1 eV :  
V(3+), V(4+), V(5+)の選別XAFS測定が可能

発光スペクトルと状態選別XANESにより、アルコールのホール酸化とホール-電子再結合との効率比を求めた

電子を電荷分離させ、 $O_2$ 還元するV(3+)サイト構造 :  
V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的

## 状態選別の例 - 燃料電池

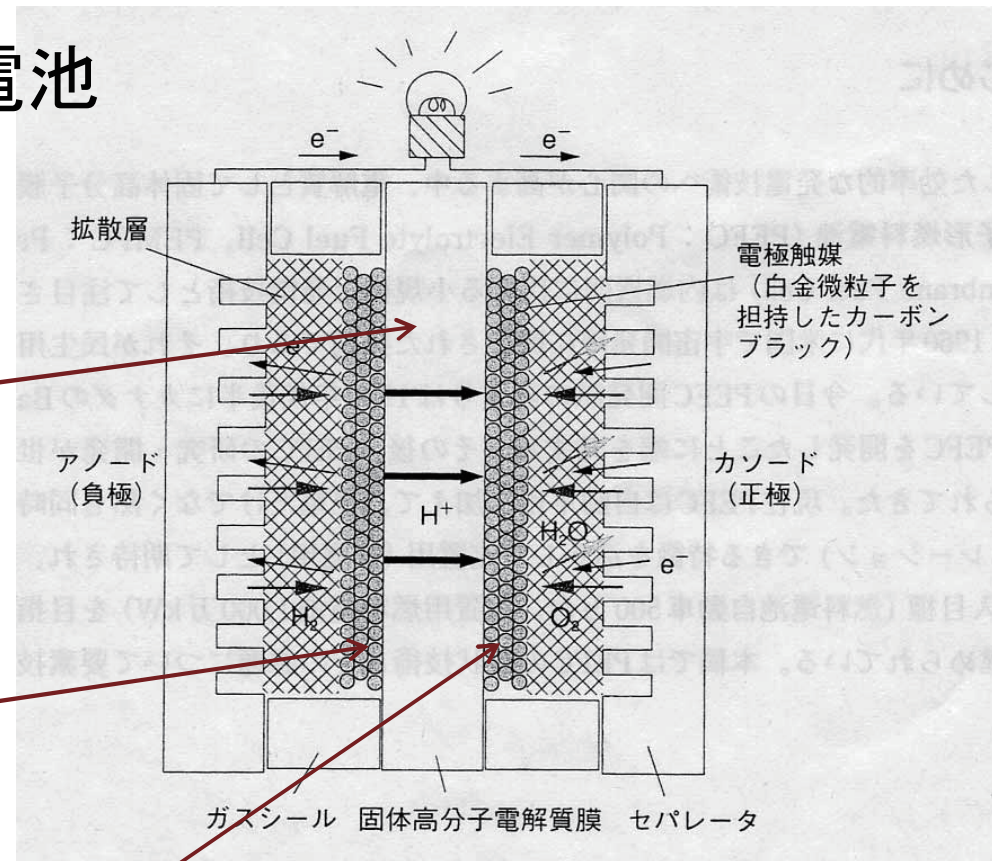
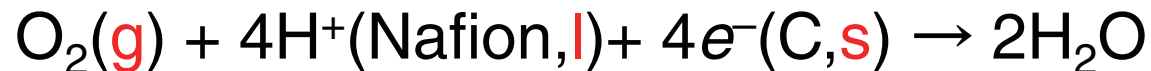
固体高分子形FC：  
H<sup>+</sup>伝導性スルホン酸  
膜 (Nafion) を用いる

Anode:



不純物COで失活

Cathode:



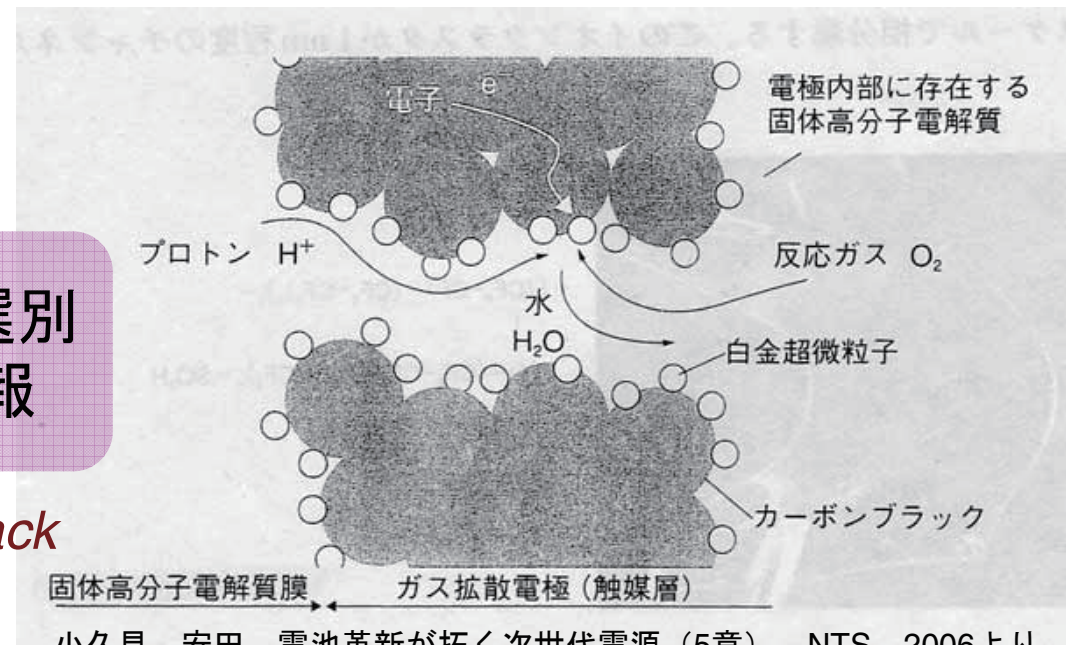
小久見、安田、電池革新が拓く次世代電源 (5章)、  
NTS、2006より

Anode:

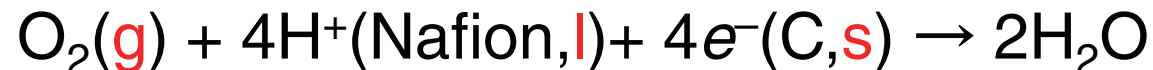
$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$ の反応により水素ガスを高純度化する金サイト



機能サイトを状態選別して得たXAFS情報



Cathode:



複雑な界面に置かれた白金サイト

## Au金属についてのAu $L\alpha_1$ 発光スペクトル FWHM 6.5 eV

$L\alpha_1$  の自然幅

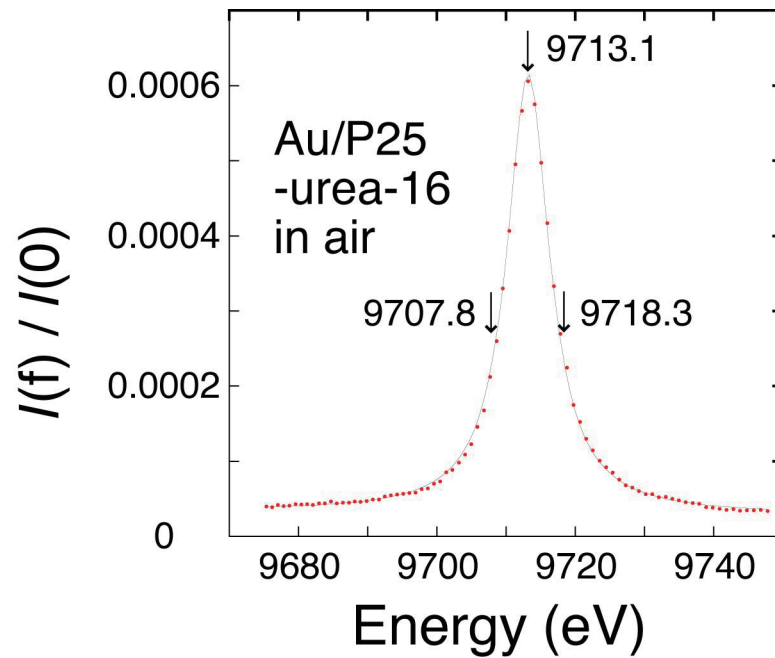
$$\Gamma_{L3} = \underline{5.41 \text{ eV}}, \Gamma_{M5} = \underline{2.18 \text{ eV}}$$

ビームライン (スリット0開き :  $0.25\text{H} \times 1\text{V} \text{ mm}^2$ ) と  
蛍光分光器 (Ge(555)ヨハンソン型円筒状湾曲結晶)  
の  $\Delta E$  (convolution) : 2.9 eV

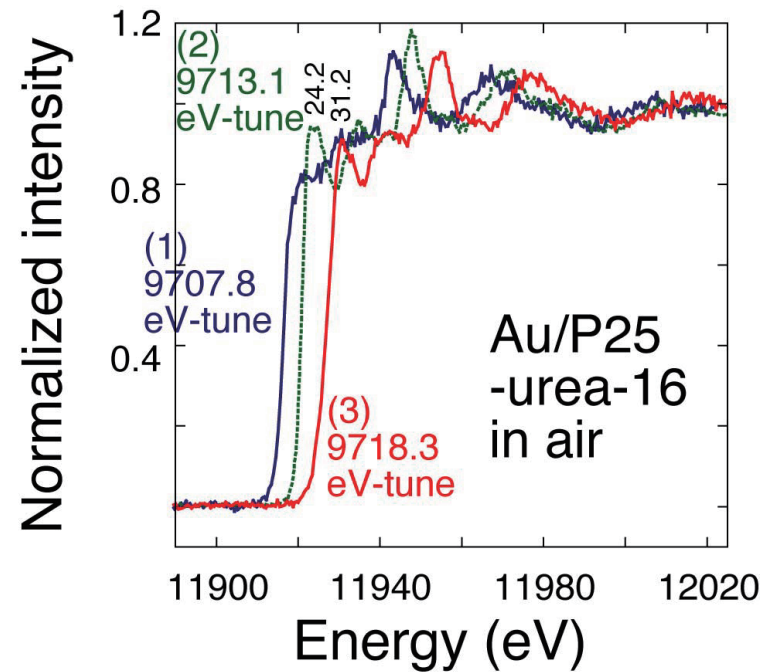


## Au/TiO<sub>2</sub>触媒

Au L<sub>α</sub><sub>1</sub> 発光スペクトル



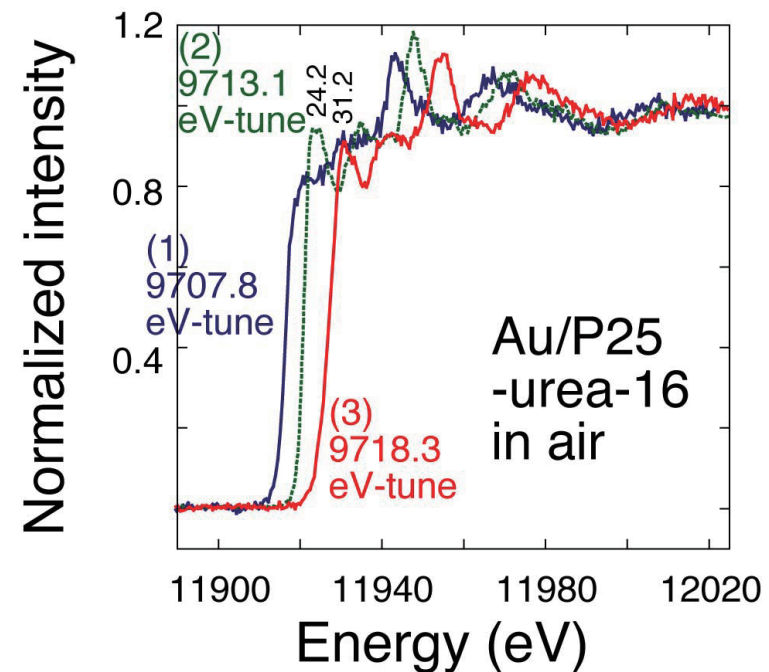
Au L<sub>α</sub><sub>1</sub> 選択 Au L<sub>3</sub> 吸収端 XAFS



Au  $L\alpha_1$  選択Au  $L_3$  吸収端XAFS

担体表面O原子からの電子  
 供与で5d準位が占有され  
 たスペクトル1

担体表面Ti原子へ、さらに  
 酸素分子への電子供与に  
 より+側へ吸収端シフトし  
 たスペクトル3



スペクトル3の現象はCO酸化活性な3 nm径金のみ  
 でみられ、不活性な9 nm径の金粒子では見られず

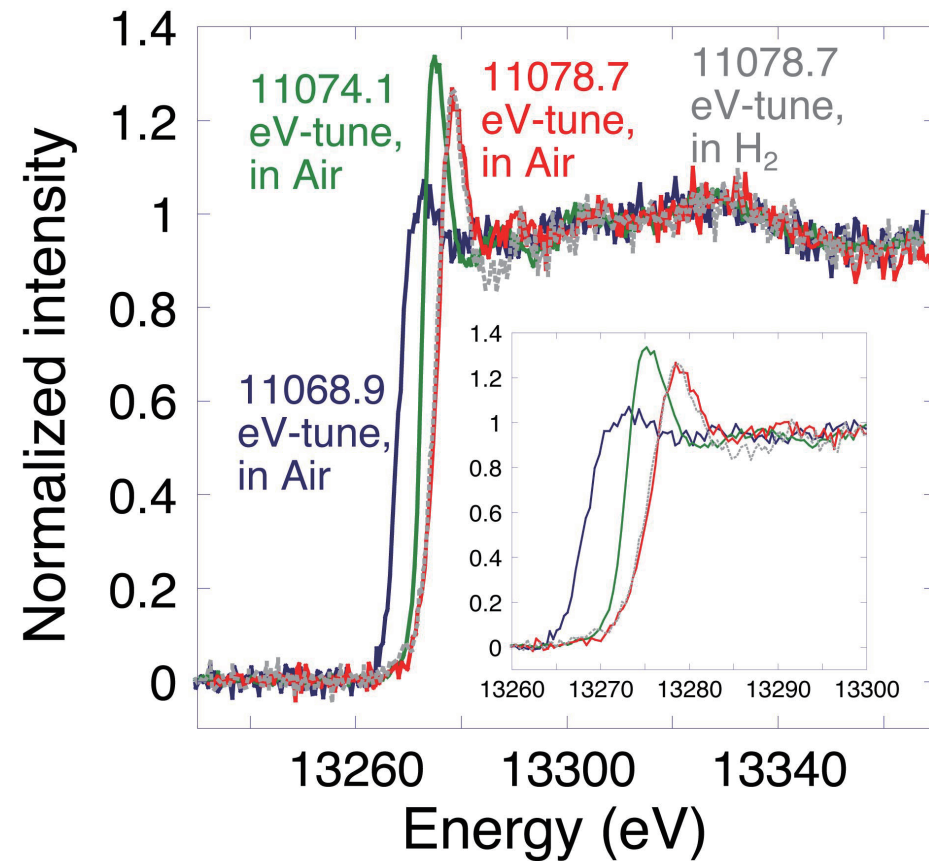


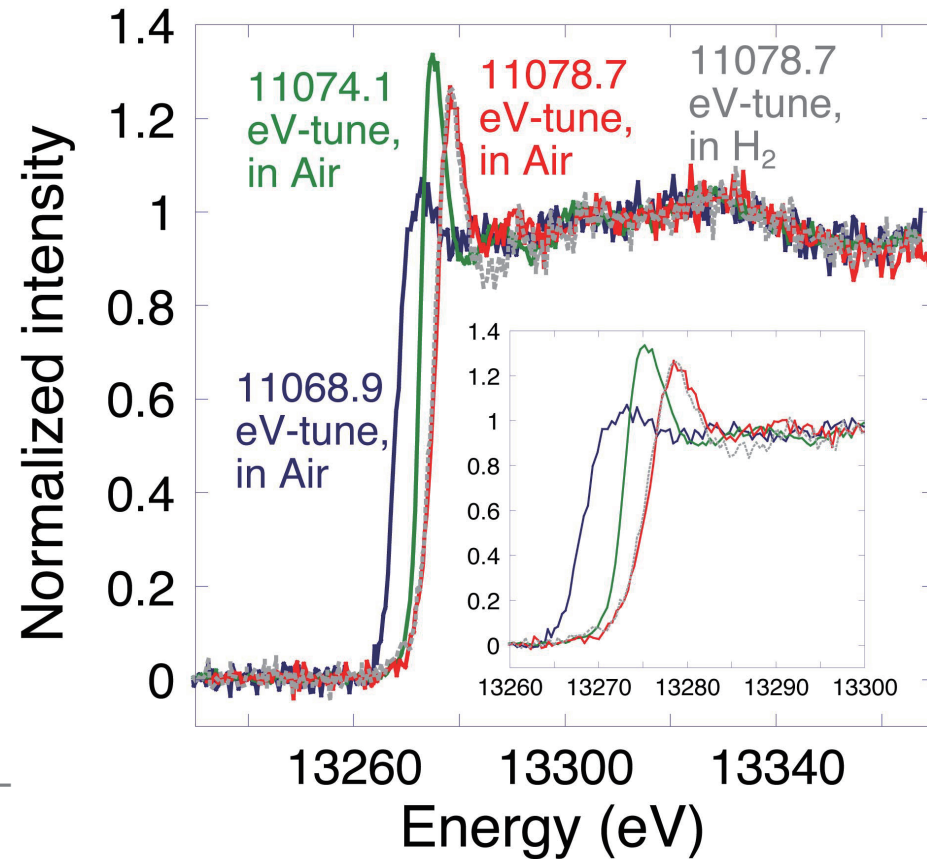
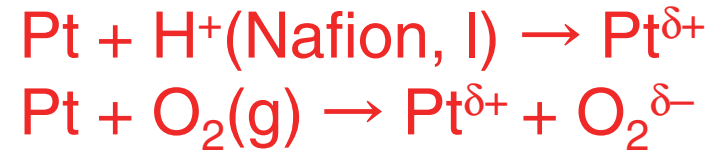
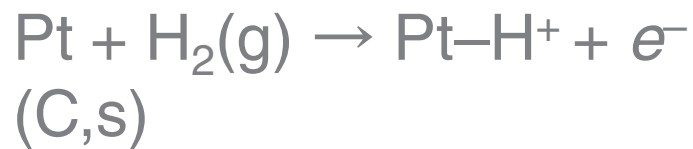
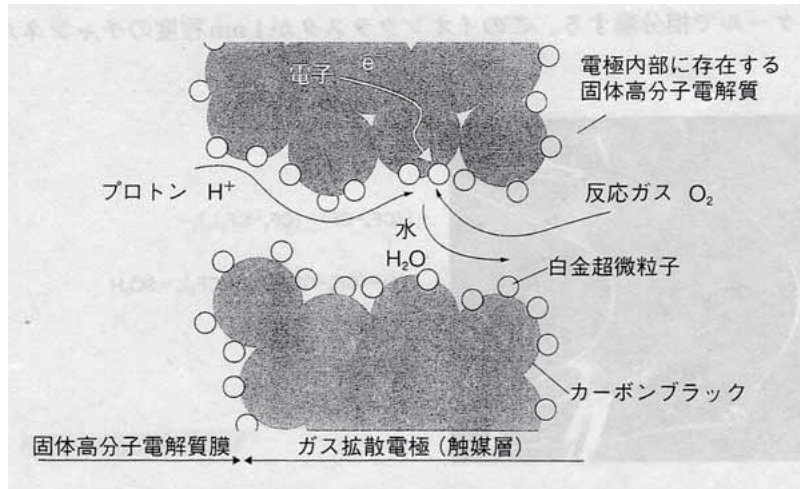
PEFCカソードについてのPt  $L\beta_1$  選択Pt  $L_2$  吸収端XAFS

スリット0開き：  
0.3x1 mm<sup>2</sup>

スリット1,2開き：  
8x0.1 mm<sup>2</sup>

Ge(422)ヨハン型  
球面状湾曲結晶





## 状態選別の例 – 燃料電池 まとめ

Au, Pt金属ナノ粒子サイトについて状態選別測定可能

CO酸化活性な3 nm径の金粒子についてのみ、反応  
中間体 $\text{Pt}^{\delta+}-\text{O}_2^{\delta-}$ サイト観測

三相界面（担体Cとの電子授受、Nafionからの $\text{H}^+$ 伝  
導、 $\text{O}_2$ への電荷供与、水素ガスの $\text{H}^+$ 化）を選別観測

## 総括と展望

>10<sup>12</sup> photons s<sup>-1</sup>の入射光により、状態選別XANES測定が3〜5時間で可能

本手法は、光や電場で摂動を受けたサイトを状態選別して観るのに適しており、機能最適化に寄与する

検出器の工夫により、各状態選別XANESを一括して観測可能（横軸に入射エネルギー、縦軸に蛍光エネルギーとして蛍光強度をプロット）