

W L₁, L₃-edge XANES の解析
～ 担持タングステン酸化物種の構造解明～

○山添 誠司・人見 穰・宍戸 哲也・田中 庸裕

京都大学大学院工学研究科

yamazoe.seiji@dcc.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

XAFS を用いたタングステン酸化物種の構造解明に関する報告例は少ない。また、その構造解明は W L₁-edge XANES スペクトルのプレッジピークと W L₃-edge EXAFS スペクトルの解析によるものがほとんどであり、W L₃-edge XANES スペクトルによる構造解明に関する詳しい研究はなされていない。本研究では W L₃-edge XANES スペクトルの解析を行い、その解析結果及び W L₁-edge XANES のプレッジピーク強度と W 周囲の局所構造及び DFT 計算により評価したモデル化合物の電子状態との関連について検討した。さらに、得られた結果を基に担持 WO₃ 種 (WO₃/TiO₂) の構造解明を行った。

XAFS 測定は PF の BL-12C (分光結晶 Si(111)) 及び Spring-8 の BL01B1 (分光結晶 Si(311), Si(111)) で行った。参照試料として Ba₂NiWO₆, Cr₂WO₆, WO₃, Sc₂W₃O₁₂, (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁・5H₂O, H₃PW₁₂O₄₀・13H₂O (HPA), Na₂WO₄ を測定に用いた。WO₃/TiO₂ は HPA 及び, (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁・5H₂O を前駆体として担体である TiO₂ に含浸法にて担持して得た。解析は REX2000 Ver. 2.3.3 (Rigaku) 及び FEFF Ver. 8.0¹⁾ を用いて行った。

W L₃-edge XANES スペクトルにみられる white line は 2p 軌道から 5d 軌道への電子遷移に相当する吸収である。種々の参照試料の W L₃-edge XANES スペクトルを解析した結果、white line は二つのピークから構成されていることがわかった。これらピークの分裂幅 (ΔE) は W 周りの構造に依存しており、Oh 対称をもつものは ΔE が大きく、対称性が Oh から歪むにつれ分裂幅が小さくなり、Td 対称中心を持つ場合に分裂幅が最も小さかった。また、ピーク面積比 (低エネルギー側: 高エネルギー側) は六配位構造では 3: 2, 四配位構造では 2: 3 であった。以上の結果はそれぞれのピークが、配位子場によって分裂した t_{2g} (e) 及び e_g (t_g) 軌道への 2p 軌道からの電子遷移であることを強く示唆している。

W L₃-edge white line の分裂幅に対して W L₁-edge XANES プレッジピーク強度をプロットした結果、分裂幅とプレッジピーク強度は直線関係にあることがわかった。また、DFT 法により種々のモデル化合物 (W⁶⁺H_x (x = 4, 5, 6)) の電子状態を評価した結果、5d 軌道の分裂幅と 6p 軌道の 5d 軌道への混成割合が直線関係を示した。即ち、1. Td 対称中心をもつ四配位 W が最も p-d 混成割合が高くかつ 5d 分裂幅が小さく、Oh 中心を持つ六配位 W は p-d 混成割合が低くかつ 5d 分裂幅が大きい、2. W-H の結合長よりも H-W-H の角度の変化が 5d 軌道の分裂幅と p-d 混成割合に影響を与える、3. WH₅ の 5d 軌道の分裂幅と p-d 混成割合は WH₄ と WH₆ の中間の値を取る、ことが示された。以上より、W L₃-edge XANES スペクトルのピーク分離幅及び W L₁-edge XANES のプレッジピーク強度が示す直線関係から、W 種の局所構造を簡便に見積もることができると考えられる。この直線関係を用いて TiO₂ 上に担持された WO₃ の構造解明を行った。

参考文献

- 1) A. L. Ankudinov, et al., *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 7565.