

触媒頻用金属（銀、白金族）のX線蛍光分光による価電子状態解析

Investigation of valence states of catalysts (Ag and Pt groups) using x-ray fluorescence method

伊藤嘉昭¹⁾, 大橋浩史¹⁾, 横井康司¹⁾, 堀口大輔¹⁾, 栃尾達紀²⁾,

A. M. ブライク³⁾, 吉川英樹³⁾, 福島整³⁾

Y. Ito¹⁾, H. Oohashi¹⁾, K. Yokoi¹⁾, D. Horiguchi¹⁾, T. Tochio²⁾,

A. M. Vlaicu³⁾, H. Yoshikawa³⁾, S. Fukushima³⁾

1) 京都大学, 2) ㈱けいはんな, 3) 物質・材料研究機構

Kyoto University, 2) Keihanna Interaction Plaza, 3) National Institute of Material Science

省資源かつ環境への低負荷を考えた触媒の高効率化のために Ag コロイド粒子に注目した。コロイド中の Ag ナノ粒子、金属 Ag、Ag 粉末、Ag₂S、Ag₂O、AgCl、そして AgO の各試料について、各試料の Ag の電子状態を調べるために、Ag L_α線の高分解能二結晶蛍光 X 線分光測定を行った。蛍光 X 線分析は、[2 p 3 d]のシェイク過程が起こらない 3470 eV の励起エネルギー用いて、Ag L_α線の構造や化学シフトを検討した。その結果、Ag L_α線の化学シフトは、殆ど見られず、スペクトル幅と強度比からコロイド中の Ag は、原子に近い電子構造を示すことが明らかとなった。

Ag L X-ray emission spectra is suitable for the evaluation of the electronic state in Ag colloid as useful solvents. Therefore, high-resolution Ag L_α (L_{III} → M_{IV,V} transitions) x-ray fluorescence spectra of Ag nanoparticles (40 nm), Ag foil, Ag powders, Ag₂O, Ag₂S, AgCl, and AgO were measured by using an anti-parallel two-crystal spectrometer in order to elucidate the electronic structures of Ag ions in these Ag compounds. The spectral profile and chemical shifts of Ag L_α fluorescence lines in these samples were investigated at the x-ray excitation energy of 3470 eV below the [2p3d] shake-off threshold. The chemical shifts of the Ag L_α lines were not observed, and it is considerable that Ag in colloid is in atom from the point of view in FWHM and the relative intensity of Ag L_{α1,2} spectra.

緒言

現在種々の反応の触媒として、種々の元素が用いられている。触媒に関しては従来その組成が重要視されていたが、近年、表面積や配位環境などの物質中の元素の周囲の構造が

その働きに大きな影響を与えることがわかっている。触媒として用いられている元素には貴金属やレアメタルも多く、その効率を上げることは省資源として大きな意味を持つ。また、環境への負荷を考えても触媒の高効率化

は時代の要請に合ったものといえる。

物質中の原子の配位環境は価電子帯付近の電子状態に大きく反映されるが、蛍光X線分光はそのような電子状態を調査するのに非常に適した手段といえる。蛍光分光測定を高分解能で行えば、その原子の価数、配位環境、対称性の情報を得ることができる。このため、触媒の特性の変化につながる組成や構造変化の解析への応用は十分期待できる。さらに、4d遷移元素のLX線は高エネルギー側に構造を持ち、それらは化合物依存性があることが知られている。この構造が何に起因しているのかまだ確かにになっていないが、価電子帯の情報を反映している可能性は高い。この構造を探ることで、原子の配位環境の解析に大きく貢献すると考える。さらに多重励起の影響を考えるとこの微細構造の解析には選択励起ができる放射光を用いた実験が不可欠である。

触媒として頻用されているAgは、4d電子が価電子であるため、LX線を対象にした蛍光分光が有効である。したがって、触媒として用いる際にAgコロイド中のAgの電子状態を明らかにするため、高分解能二結晶分光器を用いて、単体、粉末、化合物のAgLa_{1,2}スペクトルの測定を行った。

実験

高分解能蛍光X線測定はBL-15XUに設置した二結晶分光器で実施した。試料は、Agコロイド(40nm)、Ag箔、Ag粉末、Ag₂O、Ag₂S、AgCl、そしてAgOであり、蛍光X線測定に先立ち、まず、Ag箔を用いてAgL_{III}吸収スペクトルからL_{III}吸収端エネルギーを決めた。光源は、高輝度・高分解能ミラーレス・ア

ンジュレータから放射される準単色光をSi(111)二結晶分光器で単色化したものである。各試料について、[2p3d]shake過程が生じる閾値よりも低い励起光エネルギー(3470eV)で、一連のAg La線スペクトルを測定した。Ag La線スペクトルの測定は、波長分散法によりInSb(111)二結晶分光器を使用して行った。測定時の試料室及び分光器を含む全光学系の真空度は10⁻³Torrであった。

結果及び考察

Ag La_{1,2}スペクトルとして、Agコロイド中のものをFig.1に示す。励起エネルギーは3470eVである。比較のために封入管球(W)を用いたAg粉末のものを示す。管球を用いた場合のスペクトルにおける高エネルギー側のプロードな広がりは、L_I→L_{III}M_{IV,V} Coster-Kronig遷移によるものであることが分かる。次に、Agコロイド、Ag箔、Ag粉末、Ag₂O、Ag₂S、AgCl、そしてAgOの各試料におけるAg La_{1,2}スペクトルのエネルギー値、FWHM、そして相対強度比を表1に示す。価数変化を示すエネルギー値から変化が見られなかった。このことは、AgやAg化合物では化学シフトが殆どないと考えられる。ところが、半値幅(FWHM)や相対強度比を見ると二つのグループに分かれる。ひとつはAg₂Oで代表されるグループともうひとつはAg箔に代表されるグループである。Ag粉末は酸化されていてAg₂Oの状態に、また、AgOは原子に近い状態になっている。Agコロイドは、後者のグループの電子状態になっていると考えられる。

原理的には化学結合効果がエネルギー値や半値幅、そして相対強度に強く反映されるので、今回の結果はAgがほぼ単独で存在し

やすい元素であることが明らかになった。

表 1. Ag 及び Ag 化合物の $L\alpha_{1,2}$ スペクトルのエネルギー値、半値幅 (FWHM)、相対強度比

Ag colloid	E(eV)	FWHM	I
$L\alpha_1$	2984.3	2.94(4)	100.0
$L\alpha_2$	2978.2	2.94(18)	11.8
Ag ₂ O			
$L\alpha_1$	2984.3	2.95(2)	100.0
$L\alpha_2$	2978.3	3.04(8)	12.0
Ag ₂ S	E(eV)	FWHM(eV)	I
$L\alpha_1$	2984.3	2.95(1)	100.0
$L\alpha_2$	2978.2	3.01(7)	12.0
AgCl			
$L\alpha_1$	2984.2	2.94(2)	100.0
$L\alpha_2$	2978.3	3.02(7)	12.1
Ag foil			
$L\alpha_1$	2984.2	2.97(2)	100.0
$L\alpha_2$	2978.2	2.98(9)	11.6
AgO			
$L\alpha_1$	2984.2	2.99(2)	100.0
$L\alpha_2$	2978.2	2.95(7)	11.6
Ag powder			
$L\alpha_1$	2984.2	2.96(1)	100.0
$L\alpha_2$	2978.3	3.09(7)	12.4

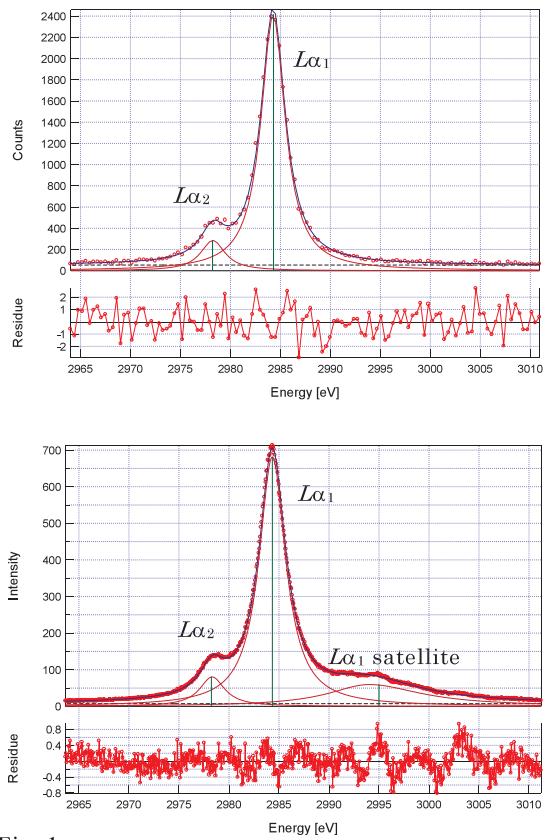


Fig. 1
 (上) 3470eV 放射光による Ag コロイドの
 Ag $L\alpha_{1,2}$ スペクトル
 (下) W 管球 (管電圧 40kV) による Ag 粉
 末の Ag $L\alpha_{1,2}$ スペクトル