

# 4d, 5d 遷移金属の XANES スペクトルによる化学状態分析

山本 孝 徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部 徳島大学総合科学部  
〒770-8502 徳島市南常三島町 1-1

**要旨** 4d, 5d 遷移金属の K, L 殻 XANES スペクトルを半経験的な化学状態分析に応用するため, スペクトル形状に関する一般的な傾向および点群の利用法を 3d 遷移金属 K 殻 XANES の場合と比較しながら解説した. 局所構造が類似した元素が異なる物質の場合, d 電子数が同じかつ内殻レベルの自然幅が同程度であれば, 吸収端の種類を問わず K, L<sub>1</sub> 殻 XANES スペクトル形状は類似する. また担持タングステン, ランタン酸化物触媒を L<sub>1</sub>, K 殻 XANES より解析した例を紹介した.

## 1. はじめに

X 線吸収分光法がキャラクタリゼーションの一手法として認知され, さまざまな分野で利用されるようになって久しい. この分光法の利用者は, 実施できる放射光施設やビームラインの増加に加えて, 放射光施設や学会主催の講習会や実習が開催されるなど, 施設, ビームライン担当者のご尽力とご協力も大きな要因として, 増加し続けていると思われる. たとえば Fig. 1 に X 線吸収分光法に関連した「XANES」, 「EXAFS」, 「XAFS」のキーワードで, 文献検索を Thomson Reuters 社提供の学術文献データベースを利用して行った結果を年度ごとにまとめた. この結果は必ずしも利用例とは一致しないが, 散乱原子種, 結合距離, 配位数などの構造に関する情報を得る EXAFS に対し, 対称性, 原子価状態や対称性, 配位数などに敏感な XANES の利用が近年急増している傾向が表れている. そのなかで 3d 遷移金属の XANES スペクトルは, 科学的/実務的な重要性に加えて K 吸収端エネルギーが 4-10 keV と大気中で測定可能である実験しやすい領域であることなどの理由で豊富な報告例がある. XANES 利用例の増加に関しては, これまで EXAFS のみ解析していた研究者が XANES を併用するようになったこと, 解析対象となる元素の化学状態に敏感であることを利用した指紋的な利用例が増加したなど, 利用法の認知が広まってきたことも要因であると考えられ, 著者自身もプリエッジピークの解釈および一般的な傾向について解説している<sup>1-3)</sup>.

一方で, 4d, 5d 遷移金属に関する XANES は触媒, 電池, 磁性, 光学材料をはじめとした幅広い分野で豊富な報告例があるものの, 3d 遷移金属と比較すると酸化数評価以外の利用は少ない. そこで本稿では 4d, 5d 遷移金属の XANES スペクトルを定性的に解釈するための考え方を解

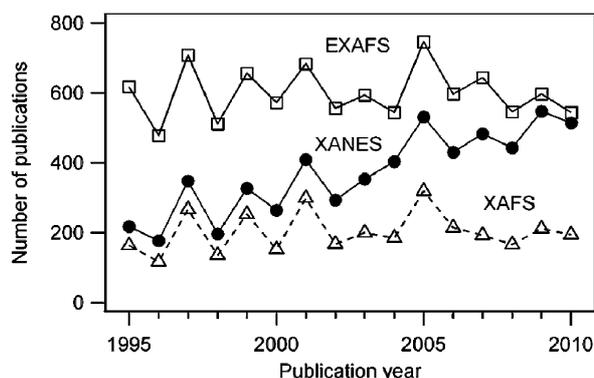
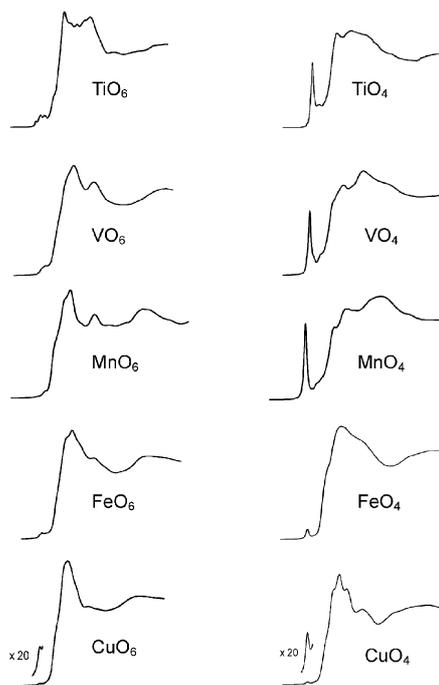


Fig. 1 Remarkable increment of number publications related to XANES. Number of published articles was counted by a keyword search with Web of Science<sup>SM</sup> supported by Thomson Reuters.

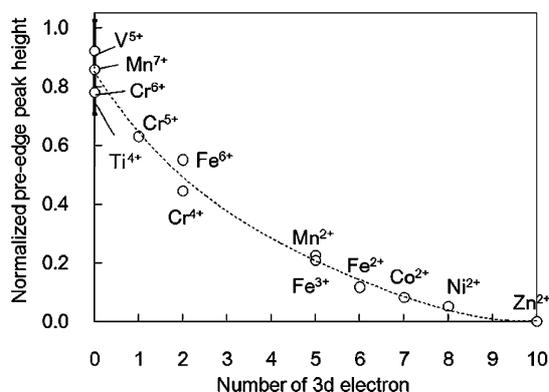
説し, 化学状態分析を行った研究例を紹介する.

## 2. プリエッジピーク

本題の 4d, 5d 遷移金属に関する XANES の解説に先だって, スペクトル形状に関連する一般的な傾向について 3d 遷移金属のプリエッジピーク挙動を用いて解説したい. 四面体および八面体配位である Ti, V, Mn, Fe および Cu 化合物の XANES スペクトルを Fig. 2 に示す. 四面体配位である Ti, V, Cr, および Mn 化合物の XANES スペクトルには鋭いプリエッジピークが観察されることは広く知られており, 特に Ti<sup>4,5)</sup>, V<sup>6,7)</sup>系で詳細に検討されている. このプリエッジピークは 4, 5, 6 と配位数が大きくなるに従って強度は低下し, さらにピークエネルギーも変化することから触媒材料, セラミックス, 錯体, 生物系試料



**Fig. 2** Typical K-edge XANES spectra of 3d transition metals with sixfold or fourfold coordination.  $\text{TiO}_6$ :  $\text{TiO}_2$  (anatase),  $\text{VO}_6$ :  $\text{V}_2\text{O}_5$ ;  $\text{MnO}_6$ :  $\text{MnO}$ ,  $\text{FeO}_6$ :  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}_6$ :  $\text{CuO}$ ,  $\text{TiO}_4$ :  $\text{K}_6\text{Ti}_2\text{O}_7$ <sup>4)</sup>,  $\text{VO}_4$ :  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{MnO}_4$ :  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{FeO}_4$ :  $\text{FePO}_4$ ,  $\text{CuO}_4$ :  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$  (66.5%  $T_d$  and 33.5%  $O_h$ ).



**Fig. 3** Dependence of pre-edge peak height of metal-oxygen species with tetrahedral symmetry on the number of  $d$ -electrons.<sup>1,2)</sup>

などの評価に利用されてきた。プリエッジピークは四面体配位であれば必ずしも強く観察されるわけではない。むしろプリエッジピーク強度は  $3d$  軌道の電子数で簡単に整理することが可能である (Fig. 3)<sup>1,2)</sup>。Fig. 3 のデータの大半は他の研究者により報告されたスペクトルから読み取っており、ピーク高さに影響する様々な要因、たとえば放射光施設、ビームライン、分光結晶、スリット幅などは考慮していない。しかしながら定性的な傾向として、ピーク強度を支配するものは元素種ではなく、中心原子  $d$  軌道の電子数であることは明らかである。

この特徴的なプリエッジピークは  $1s$  軌道から  $3d$  軌道

への電子遷移ではない。電気双極子遷移の選択律  $\Delta l = \pm 1$  に従い、 $s$  電子から  $p$  軌道への遷移は許容であるが、 $d$  軌道へは禁制である。また電気四重極遷移は許容であるがその遷移モーメントは電気双極子遷移より三桁程度低く<sup>8)</sup>、スペクトル形状に関する寄与は電気双極子遷移と重畳する場合には実質上無視しうる。文献では四面体配位では禁制が解けるために  $1s$ - $3d$  遷移が起こると記述されていることも散見されるが、プリエッジピークの正しい帰属は、 $s$  軌道から  $d$ - $p$  混成軌道の  $p$  成分への電気双極子遷移である。つまり、 $s$ - $d$  軌道間ではいかなる場合でも遷移モーメントの大きい電気双極子遷移は起こらず、 $d$ - $p$  混成軌道が形成されている場合に  $p$  成分への電気双極子遷移として顕著なプリエッジピークが確認されるのである。 $d$ - $p$  混成軌道混成軌道の形成は対称性により支配されており、簡単には点群の指標表を見ることで判別可能である<sup>1,2,8)</sup>。まず、 $O_h$  では  $d$ 、 $p$  軌道が同じ対称性をとる規約表現が存在しない。 $T_d$  では  $p_x$ 、 $p_y$ 、 $p_z$  軌道と  $d_{xy}$ 、 $d_{xz}$ 、 $d_{yz}$  軌道が同じ  $T_2$  に属しており、 $d$ - $p$  軌道が形成しうる。このようにプリエッジピークの解釈に役立つ混成軌道の形成は、計算科学的手法を利用しなくとも容易に判断可能である。以上、電気双極子遷移に基づく顕著なプリエッジピークが確認される条件は、中心金属の対称性が  $d$ 、 $p$  軌道が同じ規約表現に属する点群であり、かつ  $d$  軌道に空きがある条件が揃ったときであるとまとめることができる。実際には完全な対称性を持っている物質は稀少であり、形成される分子軌道、XANES スペクトルのプリエッジピーク形状に関する詳細な計算化学的研究も活発に行なわれている。

### 3. 4d 遷移金属の XANES スペクトル

$4d$  遷移金属化合物の K 殻 XANES スペクトルに関して、2 節で解説した選択律が適用される。モリブデンおよびジルコニウム化合物の XANES スペクトルを Aritani ら<sup>9)</sup>、Imamura ら<sup>10)</sup> の文献から抜粋して Fig. 4 にまとめた。歪んだ八面体配位と四面体配位の局所構造を有するモリブデン化合物のプリエッジピークを比較すると、 $3d$  遷移金属の時と同様に四面体配位の際に高強度となっていることが確認される。また第一配位圏が  $O_h$  対称性とみなすことができるジルコニウムアセチルアセトナート錯体では  $d$ - $p$  混成軌道が形成されなくなるためにプリエッジピークが痕跡レベルとなっている。このように  $4d$  遷移金属の XANES でも  $T_d$  標準物質のプリエッジピーク強度と比較することにより未知物質の存在状態は推定可能であり、ニオブ<sup>6)</sup>、モリブデン<sup>11)</sup> 酸化物を様々な金属酸化物上に担持させた触媒の化学種や、メタミクト (共存する放射性同位元素により非晶質化した鉱物) 中のニオブ種<sup>12)</sup> などの解析に利用されている。Fig. 4 中の四面体配位であるモリブデン化合物のモリブデン種は六価であり、元の  $4d$  軌道電子はゼロである。プリエッジピーク強度に関する一

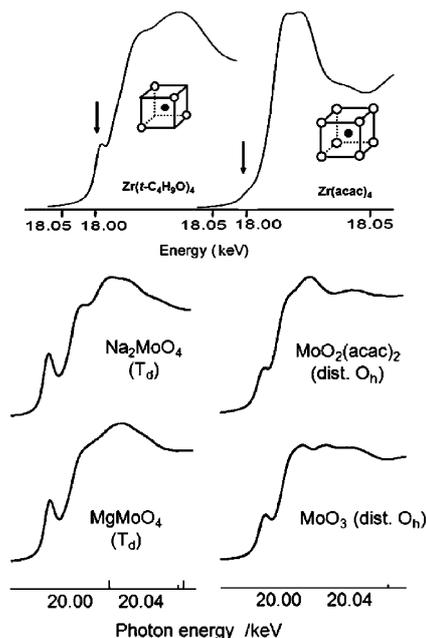


Fig. 4 Zr K-edge and Mo K-edge XANES spectra of authentic compounds with tetrahedral or octahedral symmetry. Zr K-edge XANES spectra were reproduced from Imamura et al.<sup>10)</sup> Mo K-edge XANES spectra were reproduced from Aritani et al.<sup>9)</sup>

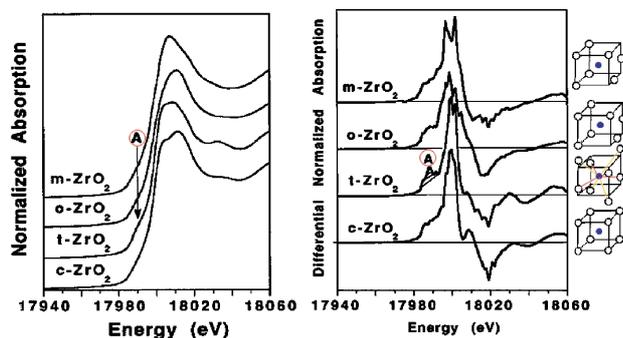


Fig. 5 Zr K-edge XANES spectra of ZrO<sub>2</sub> polymorphism and the first derivatives. (Reprinted with permission from *Phys. Rev. B* 48, P. Li, I. W. Chen, J. E. Pennerhahn, 10063–10073, Copyright (1993), by the American Physical Society).

一般則 (Fig. 3) を参照すると、この場合のピーク強度は0.7から1程度になると予想されるが、実際には0.5程度の強度しか観察されない。この原因については5節にて解説する。

酸化ジルコニウム多形のZr-K殻XANESスペクトルの比較は興味深い。Fig. 5にLiuら<sup>13)</sup>により測定された結晶系の異なるZrO<sub>2</sub>のXANESスペクトルおよびその一次導関数を示す。このスペクトルを解釈するためにまず、さまざまな結晶相中のジルコニウム原子を中心とした酸素多面体を簡単にモデル化し、その点群を考える。理想的な立方晶ジルコニア中のZrO<sub>8</sub>ユニットはO<sub>h</sub>、単斜晶、斜方晶

ルコニアのZrO<sub>7</sub>ユニットはC<sub>1</sub>である。正方晶ジルコニアのZrO<sub>8</sub>多面体には結合長の異なる二種類のZr-O対が存在し、大小二種類のZrO<sub>4</sub>正四面体ユニットが組み合わさっているとも考えることができる。この構造を点群決定の流れ図にあてはめるとT<sub>d</sub>であることは容易に確認できる。ここでO<sub>h</sub>、C<sub>1</sub>、T<sub>d</sub>の指標表に着目すると、p軌道とd軌道が同じ規約表現に属するものはT<sub>d</sub>のみである。この結果、正方晶ジルコニアのプリエッジピーク強度が大きくなると予想され、実スペクトルの傾向とも対応している。

2p電子であれば4d軌道への電気双極子遷移は許容である。結晶場理論によると八面体配位と四面体配位のととき、それぞれのd軌道は3:2、2:3に分裂する。Bareら<sup>14)</sup>は様々なモリブデン化合物のMo L<sub>3</sub>殻XANESを測定し、その二次微分スペクトル中に確認される二本のピーク強度およびエネルギー幅の相対的な関係が、結晶場理論で予想されるd軌道分裂と一致することを確認した。その結果を踏まえ、L<sub>3</sub>殻XANESスペクトルよりd軌道の分裂幅およびピーク強度比を評価することによる担持モリブデン酸化物触媒の構造解析<sup>15,16)</sup>や、鉄マンガン酸化物上に吸着したモリブデン種の解析から地球化学的検討を行なった例<sup>17)</sup>などが報告されている。パラジウムおよびロジウムは触媒材料として不可欠な物質である。しかしXANESスペクトルを利用した研究としては、金属・酸化物の混合比率をK殻XANESにて決定している例が大半であり、化学種の指紋的利用に関する利用は限定されている。またL<sub>3</sub>殻XANESスペクトルのホワイトライン強度がd軌道の状態密度と対応していることを利用した酸化状態の検討も行なわれているが、吸収端が軟X線領域に位置するために利用例は限られている。

#### 4. 5d 遷移金属

X線吸収実験が大気中で実施可能、かつ放射光施設で比較的容易に測定可能であるエネルギー領域は4–30 keVである。希土類元素と5d遷移金属のK吸収端は40 keV以上の高エネルギー領域に位置し、XANESを利用した研究は現在でも大半がL吸収端に関するものである。特にL<sub>3</sub>殻XANESでは2p–5d遷移に対応するホワイトライン強度がd軌道の状態密度に密接に対応することから (Fig. 6<sup>18)</sup>、対象元素の酸化数評価に広く利用されている。変化が明瞭であるために近年では時分割測定による動的挙動に関する研究も活発である。2s電子の吸収であるL<sub>1</sub>殻XANESは、選択律によりd軌道への遷移が制限される。従って原子の局所構造、化学状態によるスペクトル形状の変化を受けやすいことを利用した指紋的な評価が多く行われている。本節では、化学状態分析に利用したトピックスにしぼって解説を行なう。

Fig. 7は様々なタングステン化合物のL<sub>1</sub>殻XANESスペクトルを実験室系装置により測定したものである。

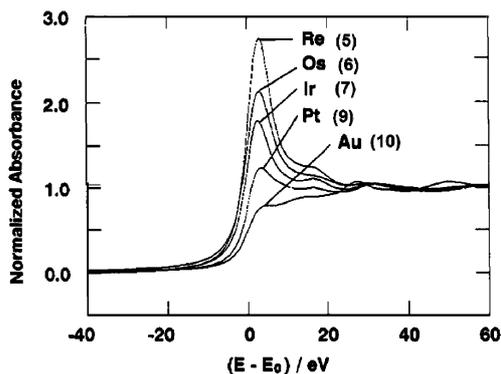


Fig. 6 Dependence of number of 5d electron on white line intensity of L<sub>3</sub>-edge XANES spectra for 5d metals. (Reprinted with permission from J. Sinfelt, and G. Meitzner<sup>18</sup>). *Acc. Chem. Res.* 26, 1, © 1993 American Chemical Society.)

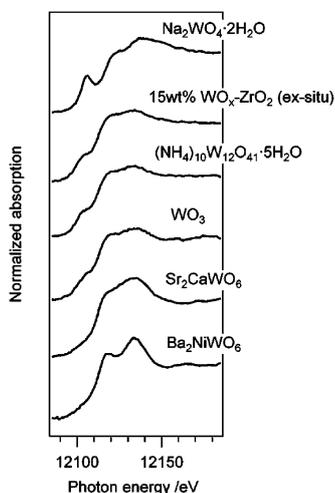


Fig. 7 W L<sub>1</sub>-edge XANES spectra of tungsten compounds with T<sub>d</sub>, distorted O<sub>h</sub> and O<sub>h</sub> symmetry.

12105 eV 付近に着目するとタングステン周りの酸素多面体が T<sub>d</sub> である Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O では明瞭なプリエッジピークが確認されるのに対し、O<sub>h</sub> の対称性を示す Sr<sub>2</sub>CaWO<sub>6</sub>, Ba<sub>2</sub>NiWO<sub>6</sub> では痕跡レベルである。また歪んだ O<sub>h</sub> であるパラタングステン酸アンモニウム、WO<sub>3</sub> ではショルダーピークが確認される。このプリエッジピークは 2s 軌道の電子による 5d-6p 混成軌道中の p 成分への電気双極子遷移に帰属されるものであり、混成軌道が形成されない O<sub>h</sub> 対称性の化合物では 3d, 4d 系の場合と同様に小さい。一般的にスピン-軌道相互作用が大きい 5d 遷移金属などの重金属では、s-d 遷移に関する遷移モーメントが大きくなることが予想される。しかしながら Sr<sub>2</sub>CaWO<sub>6</sub> および Ba<sub>2</sub>NiWO<sub>6</sub> のスペクトルでピークが極めて小さいことから、目視しうるプリエッジピークは d-p 混成軌道中の p 成分への電気双極子遷移であると考えられる。他の 4d 遷移金属である Ta や Re においても酸素多面体が四面体配位であれば L<sub>1</sub> 殻 XANES にプリエッジピークが確認され、酸

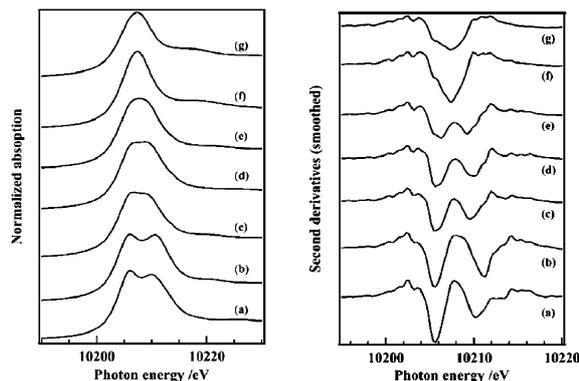


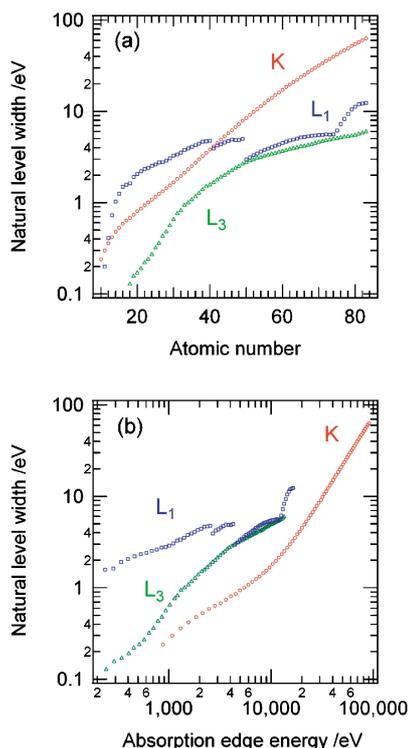
Fig. 8 W L<sub>3</sub>-edge XANES spectra of tungsten compounds with T<sub>d</sub>, distorted O<sub>h</sub> and O<sub>h</sub> symmetry and the second derivatives. (a) Ba<sub>2</sub>NiWO<sub>6</sub>, (b) Cr<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, (c) (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>·5H<sub>2</sub>O, (d) WO<sub>3</sub>, (e) H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>·13H<sub>2</sub>O, (f) Sc<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub>, and (g) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. (Reprinted with permission from Yamazoe, et al.<sup>23</sup>). *J. Phys. Chem. C* 112, 6869, © 2008 American Chemical Society.)

化物触媒の評価<sup>19-22</sup>)などに利用されている。

近年安戸、田中らの研究グループは、様々なタングステン化合物および担持タングステン酸化物触媒の L<sub>1</sub>, L<sub>3</sub> 殻 XANES スペクトルを測定し、計算科学的手法を組み合わせることで、局所構造と d 軌道の分裂に関する系統的研究を行っている<sup>23,24</sup>。Fig. 8 は Yamazoe らにより報告された様々な対称性を有するタングステン化合物の W L<sub>3</sub> 殻 XANES スペクトルのホワイトラインおよびその二次微分スペクトルである<sup>23</sup>。一見 1 本のホワイトラインのように見えるヘテロポリ酸や Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> でも、二次微分スペクトルからは二本のピークが重畳していることがわかる。分裂したピークの高エネルギー側と低エネルギー側のピーク強度比は、正八面体型ではおよそ 3 : 2, 正四面体型では 2 : 3 であった。また正四面体型の分裂幅は小さかった。これらの結果は Mo L<sub>3</sub> XANES の結果<sup>14</sup>) と類似しており、モデル構造に対する量子化学計算結果とも一致した。またピーク分裂幅と L<sub>1</sub> 殻 XANES スペクトルに観察されるプリエッジピーク強度の間に相関があることを見出し、d-p 混成軌道の p 軌道の割合により説明できることを検証した。以上より未知触媒試料の局所構造が推定可能であると結論し、NH<sub>3</sub> の光酸化反応を促進するチタニア担持酸化タングステン触媒のタングステン種の構造が担持量増加に伴い T<sub>d</sub> から歪んだ O<sub>h</sub> へ変化する変遷を報告した。この現象は他の 4d, 5d 遷移金属である Nb, Mo Re, Ta に関しても期待され、これらの金属酸化物触媒の構造研究にも同様のアプローチが可能であることを示している<sup>24</sup>。

## 5. スペクトル分解能

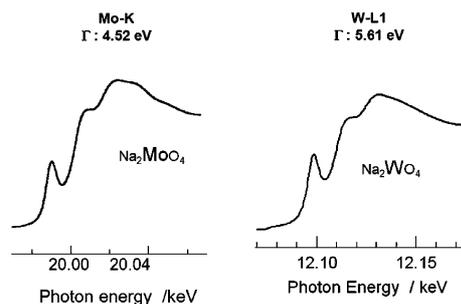
三節の Fig. 4 に示したとおり四面体配位である Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> の Mo K 殻 XANES に観察されるプリエッジピー



**Fig. 9** Natural width for K, L<sub>1</sub> and L<sub>3</sub> levels plotted as a function of (a) atomic number, and (b) absorption edge energy. The natural level widths are taken from Krause & Oliver<sup>25)</sup>.

ク強度は0.5程度であり、同じ  $d^0$  である  $3d$  遷移金属のもの (0.7–1.0; Fig. 3) と比較すると著しく低い。その原因として光源サイズ, 分光結晶, ブラッグ角, スリット高さなど光学系の違いによる影響などが考えられるが, 本質的な問題として, 実際に寄与が大きいのは内殻レベルの自然幅である。Fig. 9は Krause と Oliver<sup>25)</sup>が計算した K, L<sub>1</sub>, L<sub>3</sub> の内殻自然幅の数値を吸収端エネルギーと原子番号を横軸としてグラフ化したものである。K 殻の内殻準位の自然幅は原子番号に対応して増加しており, 例えば  ${}_{22}\text{Ti}$ ,  ${}_{42}\text{Mo}$  ではそれぞれ0.94, 4.52 eVである。 $d$  軌道電子数が同じかつ  $d-p$  混成軌道への  $1s$  電子の遷移モーメントが等しいと仮定すれば, 自然幅が大きければ吸収ピーク自身が広がるために高さは低くなる。具体的には岩塩型構造を有する MnO, FeO, CoO, NiO の K 殻 XANES のスペクトル形状は, 主に電気四重極遷移に起因し, かつ  $d$  電子数に依存する小さなプリエッジピークを除いて非常によく似ていることは周知の事実である。Mn–Ni では原子番号が近く, 自然幅も1.16, 1.44と0.3 eVしか変わらないので線幅拡大の影響は目立たない。しかし周期をまたいだ元素間では自然幅の差が大きく, スペクトルが鈍る効果が顕著に観測されるのである。

K, L<sub>3</sub> 殻の自然幅は原子番号に対して単調に増加するのに対し, L<sub>1</sub> 殻では原子番号依存性は複雑である。Fig. 9 (b)から明らかなおとおり, 吸収端エネルギーと内殻レベル



**Fig. 10** Similarity of spectral features between Mo K-edge XANES for Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> and W L<sub>1</sub>-edge XANES for Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> due to their natural width of the core level.

の自然幅は必ずしも対応しない。Zr より原子番号の小さい元素では K 殻より吸収端エネルギーの低い L<sub>1</sub> 殻の自然幅の方が大きく, 原子番号30から74までは変化幅は小さい。Fig. 10に, 中心金属周辺の局所構造が類似している Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>・ $n$ H<sub>2</sub>O の Mo K 殻 と Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>・ $n$ H<sub>2</sub>O の W L<sub>1</sub> 殻 XANES スペクトルを示す。この吸収端の内殻自然幅は 4.52, 5.61 eV と近いため, スペクトルの鈍り方が同程度となる。このように考えるとスペクトル形状が極めて類似していることが理解できる。

電気双極子遷移の選択律の観点から, 本質的には L<sub>1</sub> 殻 XANES は局所構造に対するスペクトル形状の変化に対して L<sub>3</sub> 殻 XANES より敏感であり, 指紋的な評価に適している。一方, 特に原子番号73以降は L<sub>1</sub> 殻の自然幅が広がり,  ${}^{82}\text{Pb}$  では L<sub>1</sub> レベルの自然幅は L<sub>3</sub> の二倍となるためにスペクトルが大きく鈍る。加えて  $\text{Pb}^{2+}$  では  $5d^{10}$  であり L<sub>3</sub> 殻 XANES では  $2p-5d$  遷移が起こらない。このような条件が重なった Pb 系の様に, L<sub>1</sub> ではなく L<sub>3</sub> 殻 XANES が化学状態分析に利用される場合<sup>26,27)</sup>もある。

## 6. 解析例

### 6.1 酸化ジルコニウム担持酸化タングステン触媒 (WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub>)<sup>28)</sup>

Hino, Arataらにより開発された, タングステン酸塩を水酸化ジルコニウムに担持後1073 K で焼成して得る固体触媒は, 一般的には100%硫酸より強い酸の存在下で進行する  $n$ -ブタンをイソブタンへ室温で転換する骨格異性化反応を促進する固体超強酸性を示し, 担持量15重量%程度の活性が最も高い<sup>29)</sup>。その高い酸強度に加えて調製および取り扱いが容易かつ腐食性が低いなどの実用的利点のみならず, 複合効果により強酸性が発現する学術的観点からも注目の高い触媒群である<sup>30-32)</sup>。担持されたタングステン種の構造について, モノレイヤー, クラスタ, ヘテロポリ酸, 四面体配位のジオキソ種などさまざまなモデルが提案されているが, 現在でも統一した見解は得られていない。

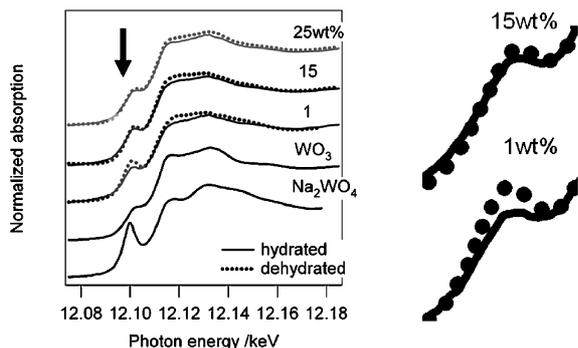


Fig. 11 W L<sub>1</sub>-edge XANES spectra of WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid acid catalysts in a dried and hydrated state.

本系に対する XAFS 解析例も報告されているが、ジルコニウム化合物に必ず混入するハフニウムの L<sub>2</sub> 吸収端のために W L<sub>3</sub> 殻 EXAFS の利用は  $k < 12 \text{ \AA}^{-1}$  に制限されていた。我々は他の吸収端による制限の無い W K 殻 XAFS を測定し、対称性に敏感な L<sub>1</sub> 殻 XANES を相補的に利用することにより新しい構造モデルを提案している<sup>28)</sup>。Fig. 11 に酸化タングステン担持量の異なる触媒を水和および乾燥状態で測定した W L<sub>1</sub> 殻 XANES スペクトルを示した。まず水和試料のプリエッジピーク強度はどの担持量でも同レベルあり、かつ WO<sub>3</sub> よりわずかに大きい。乾燥後のピーク強度は水和試料より大きく、低担持量になるほど、強度増加の程度は大きかった。ここで、シリカ担体上やゼオライトマトリクス中に高分散状態で固定化された VO<sub>4</sub>, TiO<sub>4</sub> 種は、乾燥状態では XANES スペクトルに鋭いプリエッジピークが観察されるのに対し、水和するとプリエッジピーク強度が下がることは周知である。そこで、本系のタングステン種にも同様の現象が起こり、水和状態では孤立 WO<sub>4</sub> 種は水分子の吸着により六配位種に変化すると考えた。さらに WO<sub>x</sub> クラスタや WO<sub>3</sub> 結晶子など本来六配位であるタングステン種は、水和してもその局所構造は影響を受けないと仮定することで、水和-乾燥過程でのピーク強度変化と参照試料のスペクトルから触媒中のタングステン種の四配位種/六配位種の割合を算出した。詳細は省略するが、この結果を活性試験結果、XANES/EXAFS, XRD 解析、さらに二元系酸化物の状態図を基に WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> 触媒の構造モデルを推定した (Fig. 12)。このモデルによると WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> 触媒中のタングステン種は、WO<sub>4</sub> 種、W-Zr-O 固溶体 (ZrO<sub>2</sub> 相は正方晶)、WO<sub>x</sub> クラスタから構成される。さらに正方晶 ZrO<sub>2</sub> 表面上に WO<sub>x</sub> クラスタが存在すると固体強酸触媒として機能すること、プリエッジピーク強度変化を担う WO<sub>4</sub> 種は、固体超強酸性発現に関与しないことが推察された。

## 6.2 ランタン添加酸化アルミニウム触媒<sup>33,34)</sup>

アルミナは工業触媒における担体として広く活用されている。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 自身は典型的な Lewis 酸触媒であり、固体強酸触媒としての利用も活発である。アルミナ系触媒を自動



Fig. 12 Proposed model structure of WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts.

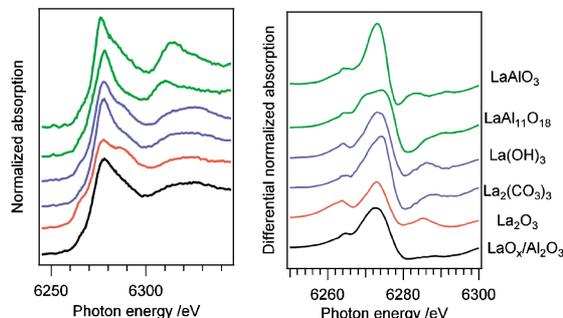


Fig. 13 La L<sub>1</sub>-edge XANES spectra of 14 wt% LaO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst sample and reference compounds. The catalyst sample was calcined at 773 K, and stored under exposure to the air.

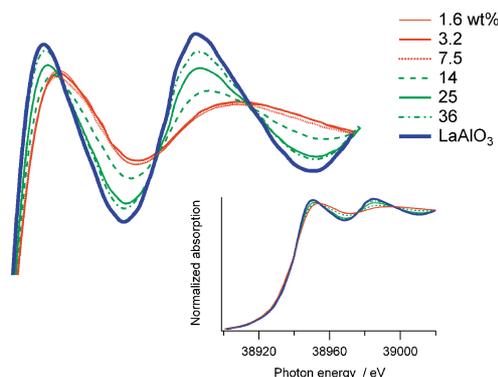
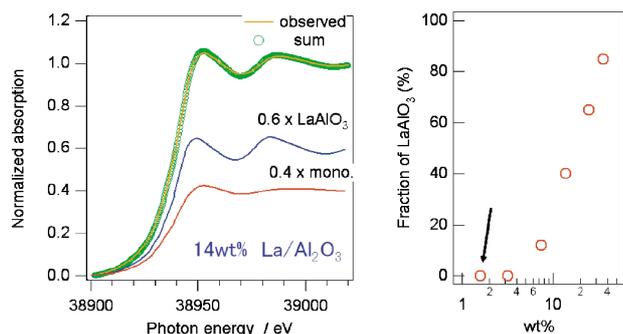


Fig. 14 La K-edge XANES spectra of LaO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst samples calcined at 1273 K. Calcined samples were stored without exposure to the air.

車触媒や燃焼触媒など高温下で利用する場合は結晶相転移、表面積低下 (シンタリング) に伴う性能劣化の抑制が重要な課題であり、その対策として少量のランタンが添加されたアルミナ担体が実用化されている。シンタリング抑制機能に関しては表層に形成される LaAlO<sub>3</sub> ペロブスカイト層が耐熱性向上を担う説や、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 層が表面エネルギーを下げる説などが提案されている。

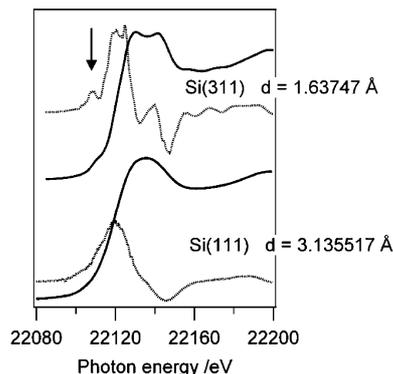
Fig. 13 にランタン化合物を 5 mol% LaO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> として 14 wt% 773 K 焼成後に大気中で保存) の La L<sub>1</sub> 殻 XANES スペクトルを示す。あわせて示した微分スペクトルでは、6270–6310 eV にかけてスペクトル間の相違が識別され、指紋的な利用が可能であることが示されている。最 LaO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のスペクトルを小二乗法により解析した結果、アルミナ上のランタン種は La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La(OH)<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> がそれぞれ 35, 22, 43% 混在していることがわかった。Fig. 14 は、La 添加量が 1.6–36 wt% である LaO<sub>x</sub>/



**Fig. 15** Results of convolution analysis for La K-edge XANES spectra of  $\text{LaO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  with isolated La species and  $\text{LaAlO}_3$ . The evaluated fraction of  $\text{LaAlO}_3$  in  $\text{LaO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  calcined at 1273 K corresponds to that of aggregated La species in fresh sample.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  を 1273 K で焼成した試料の La K 殻 XANES スペクトルである。添加量が 7.5 wt% まではスペクトルはほぼ同一であるのに対し、それ以上では連続的に  $\text{LaAlO}_3$  に近い形へと変化した。1.6–7.5 wt%  $\text{LaO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  では、873, 1073, 1273 K で焼成した試料の XANES/EXAFS スペクトル形状は同じであり、EXAFS 解析からは La 原子が高分散状態で存在することが示されている。それ以上の濃度では、1073 K 焼成後の XANES/EXAFS スペクトル形状が変化し、 $\text{LaAlO}_3$  結晶子の生成が XRD パターン上に確認された。Fig. 14 に示した各スペクトルが孤立状態 (1.6 wt%  $\text{LaO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) と  $\text{LaAlO}_3$  の二成分のみから構成されるとして解析を行ない、 $\text{LaAlO}_3$  の割合を求めた結果を Fig. 15 に示す。高分散状態でアルミナ上に固定化されたランタン種は少なくとも 1273 K までは構造変化しない。しかし高濃度で添加され凝集状態で存在すると考えられるランタン種は  $\text{LaAlO}_3$  を形成し、その複合酸化物形成が進行する閾値がおよそ 5 wt%, 1 La-atom/nm<sup>2</sup> であることが明らかとなった。

La 添加によるシンタリング抑制効果は、著者を含め多くの報告例があるように添加量 0.5 mol% (0.4 La-atom/nm<sup>2</sup>; 1.6 wt%) 程度ですでに飽和している。シンタリング抑制効果が飽和している低担持量領域では  $\text{LaAlO}_3$  は形成しておらず、高温処理でも構造変化が起こらない孤立ランタン種がシンタリング抑制の鍵となっていることは明らかである。我々は XAFS 解析に加え、表面酸塩基性の検討、XRD、水蒸気共存下でのシンタリング実験等により、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上の強い Lewis 酸点がランタンイオンにより被覆されることが耐熱性向上の主要因であるとする、 $\text{LaAlO}_3$  形成を必須としない新しいシンタリング抑制機構を提案した<sup>34)</sup>。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  表面上の孤立した La 種が構造相転移を抑制する同様のメカニズムは、STEM 観察および理論科学計算の観点からも提案されている<sup>35)</sup>。



**Fig. 16** Effect of monochromator crystal on spectral resolution of Ru K-edge XANES for  $\text{RuO}_2$ .

## 7. おわりに

本解説では 4, 5d 遷移金属 XANES スペクトルを半経験的な化学状態分析に利用するため、スペクトル形状に関する一般的な傾向を、特に 4d 遷移金属 K 殻と 5d 遷移金属  $L_1$  XANES について解説し、著者自身が解析を行なった例を追記した。XANES スペクトル利用に関する有用性はもはや説明は不要である。多くの研究者が目にしていただろうスペクトルにも、実際には多くの体系化可能な現象が見逃されているであろう。たとえば 5d 遷移金属の  $L_3$  殻 XANES より  $d$  軌道分裂を検討した Yamazoe らの研究<sup>23)</sup>は、今思えば結晶場理論により容易に予測されるものであり、また軟 X 線領域の Mo  $L_3$  殻 XANES で明確な傾向が報告されていたにもかかわらず、ごく最近まで包括的な議論が行なわれていなかった。XANES は  $L_1$  殻で評価するものであるとの固定観念に加え、 $L_3$  殻では EXAFS 中心の解析が主として行なわれていたために、じっくりと眺め、比較検討されることが少なかったのではないと思われる。また希土類酸化物の  $L_3$  殻 XANES では、二次微分スペクトルが分裂する物質とそうではない物質があることが報告されていた<sup>36-38)</sup>が、今一步踏み込んだ検討は行なわれていなかった。

各元素については深く研究されていても元素種を超える XANES スペクトルの包括的な議論についてはまだまだ不十分であり、検討すべき課題は多く残されている。構造既知の化合物のスペクトルを猟渉し、じっくり観察/検討することにより体系化可能かつ化学状態分析に有効な新しい傾向が見出されることを期待したい。また、分光結晶の選択が可能であれば、できる限り高分解能なモードで XANES を測定しておくことをおすすめする。たとえば  $\text{RuO}_2$  の XANES スペクトルを異なる分光結晶で測定した結果を Fig. 16 に示す。格子定数の大きい Si(111) では入射 X 線は強い反面、分解能は相対的に劣るためにプリエッジピークの確認は困難である。近年放射光施設での XAFS 測定にて、一般的な試料に対してクイックスキャ

ンモードが多用されていることから明らかなように、スペクトルの質は光量よりも試料の均一性などで決まっている場合が多い。マイクロビーム、時分割測定など、光子数に制限がある場合は困難であるが、光子束に余裕がある場合には格子定数の小さい分光結晶を選択し、XANESの検討も行なっていただきたい。最後に、局所構造や化学状態に敏感である3d、4d遷移金属のK殻および5d属のL<sub>1</sub>殻XANESに加え、L<sub>3</sub>殻XANESや40 keV程度の希土類K殻XANESでも、酸化数以外の情報をも引き出せる場合があることをおわかりいただき、本稿が少しでもご参考になれば幸いである。

## 謝辞

ブリエッジピークの帰属に関し、懇切丁寧にご指導いただいた京都大学工学研究科河合潤教授に感謝します。Fig. 7は榊リガク田口武慶氏より貸与いただいたSi(620)分光結晶を用いて測定した。Sr<sub>2</sub>CaWO<sub>6</sub>、Ba<sub>2</sub>NiWO<sub>6</sub>は京都大学工学研究科博士課程朝倉博行氏、宍戸哲也准教授から提供いただいた。

## 参考文献

- 山本 孝：X線分析の進歩 **38**, 45 (2007).
- T. Yamamoto: *X-Ray Spectrom.* **37**, 572 (2008).
- 山本 孝：ゼオライト **26**, 19 (2009).
- F. Farges, G. E. Brown and J. J. Rehr: *Geochim. Cosmochim. Acta* **60**, 3023 (1996).
- F. Farges, G. E. Brown and J. J. Rehr: *Phys. Rev. B* **56**, 1809 (1997).
- S. Yoshida, T. Tanaka, T. Hanada, T. Hiraiwa, H. Kanai and T. Funabiki: *Catal. Lett.* **12**, 277 (1992).
- S. Yoshida and T. Tanaka: in *X-Ray Absorption Fine Structure for Catalysts and Surfaces*, ed. Iwasawa, Y., World Scientific: Singapore, 1996; pp 304.
- J. Kawai: in *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, ed. Meyers, R. A., Wiley: Chichester, 2000; pp 1-28.
- H. Aritani, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, M. Kudo and S. Hasegawa: *J. Phys. Chem.* **100**, 5440 (1996).
- S. Imamura, T. Yamashita, K. Utani, H. Kanai and K. Hamada: *React. Kinet. Catal. Lett.* **72**, 11 (2001).
- S. Takenaka, T. Tanaka, T. Funabiki and S. Yoshida: *J. Phys. Chem. B* **102**, 2960 (1998).
- I. Nakai, J. Akimoto, M. Imafuku, R. Miyawaki, Y. Sugitani and K. Koto: *Phys. Chem. Minerals* **15**, 113 (1987).
- P. Li, I. W. Chen and J. E. Pennerhahn: *Phys. Rev. B* **48**, 10063 (1993).
- S. R. Bare, G. E. Mitchell, J. J. Maj, G. E. Vrieland and J. L. Gland: *J. Phys. Chem.* **97**, 6048 (1993).
- H. Aritani, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, K. Eda, N. Sotani, M. Kudo and S. Hasegawa: *J. Phys. Chem.* **100**, 19495 (1996).
- S. R. Bare: *Langmuir* **14**, 1500 (1998).
- T. Kashiwabara, Y. Takahashi, M. Tanimizu and A. Usui: *Geochim. Cosmochim. Acta* **75**, 5762 (2011).
- J. Sinfelt and G. Meitzner: *Acc. Chem. Res.* **26**, 1 (1993).
- F. D. Hardcastle, I. E. Wachs, J. A. Horsley and G. H. Via: *J. Mol. Catal.* **46**, 15 (1988).
- T. Tanaka, H. Nojima, T. Yamamoto, S. Takenaka, T. Funabiki and S. Yoshida: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1**, 5235 (1999).
- Y. S. Chen, J. L. G. Fierro, T. Tanaka and I. E. Wachs: *J. Phys. Chem. B* **107**, 5243 (2003).
- T. Oikawa, T. Ookoshi, T. Tanaka, T. Yamamoto and M. Onaka: *Microporous Mesoporous Mater.* **74**, 93 (2004).
- S. Yamazoe, Y. Hitomi, T. Shishido and T. Tanaka: *J. Phys. Chem. C* **112**, 6869 (2008).
- T. Shishido, H. Asakura, S. Yamazoe, K. Teramura and T. Tanaka: *J. Phys. Conf. Ser.* **190**, 012073 (2009).
- M. O. Krause and J. H. Oliver: *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329 (1979).
- M. Takaoka, T. Yamamoto, N. Takeda, T. Tanaka, N. Takeda, K. Oshita and T. Uruga: *Physica Scripta* **T115**, 943 (2005).
- 上原 康, 河瀬和雅：X線分析の進歩 **2009**, 163 (2009).
- T. Yamamoto, A. Orita and T. Tanaka: *X-ray Spectrom.* **37**, 226 (2008).
- M. Hino and K. Arata: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1259 (1988).
- D. G. Barton, S. L. Soled and E. Iglesia: *Topic. Catal.* **6**, 87 (1998).
- I. E. Wachs, T. Kim and E. I. Ross: *Catal. Today* **116**, 162 (2006).
- W. Zhou, E. I. Ross-Medgaarden, W. V. Knowles, M. S. Wong, I. E. Wachs and C. J. Kiely: *Nature Chem.* **1**, 722 (2009).
- T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Matsuyama, T. Funabiki and S. Yoshida: *J. Synchrotron Radiat.* **8**, 634 (2001).
- T. Yamamoto, T. Hatsui, T. Matsuyama, T. Tanaka and T. Funabiki: *Chem. Mater.* **15**, 4830 (2003).
- S. W. Wang, A. Y. Borisevich, S. N. Rashkeev, M. V. Glazoff, K. Sohlberg, S. J. Pennycook and S. T. Pantelides: *Nature Mater.* **3**, 143 (2004).
- F. W. Lytle, G. v. d. Laan, R. B. Gregor, E. M. Larson, C. E. Violet and J. Wong: *Phys. Rev. B* **41**, 8955 (1990).
- M. Ishii, S. Komuro, T. Morikawa, Y. Aoyagi, T. Ishikawa and T. Ueki: *J. J. Appl. Phys.* **38**, 191 (1999).
- T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Matsuyama, T. Funabiki and S. Yoshida: *Solid State Commun.* **111**, 137 (1999).

## ● 著者紹介 ●



### 山本 孝

徳島大学大学院ソシオ・アーツ・アンド・サイエンス研究部

徳島大学総合科学部准教授  
専門：触媒化学, 環境物理化学

### 【略歴】

1999年京都大学大学院工学研究科博士課程修了, 1999年日本学術振興会特別研究員, 2002年科学技術振興事業団研究員, 2002年東京工業大学資源化学研究所助手, 2006年京都大学工学研究科助手, 2009年より現職。

# XANES Spectra of 4d and 5d Transition Metals for Empirical Chemical State Analysis

**Takashi YAMAMOTO** Department of Mathematical and Material Science,  
The University of Tokushima,  
1-1 Minamijosanjima-cho, Tokushima 770-8502, Japan

**Abstract** Features of XANES spectra of 4d and 5d transition metals were reviewed on the basis of the coordination number, the point group and natural level width of the core level, and were compared with those for 3d transition metals. The intense pre-edge peaks are assigned to electric dipole transition of 1s or 2s electron to p-component in d-p hybridized orbital, the formation of which could be predictable with the character tables. The spectral features of XANES including pre-edge peaks were broadened due to the natural width of the core level. The similar level of the natural width give resemble broadening effect independent of the absorption edge, resulting that spectral features of Mo K-edge XANES spectrum of Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> closely resembles to W L<sub>1</sub>-edge XANES spectrum of Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>. The XANES analysis for LaO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and WO<sub>x</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts were reviewed.

---