SHIMADZU
Excellence in Science

Application News

No. K79

X線光電子分光法　KRATOS ULTRA2™／KRATOS Nova

エアセンシティブサンプルトランスポーターを用いたPd含有触媒の分析

渡邉 俊祐

ユーザーベネフィット

◆ 反応実験後の触媒を大気に暴露せずXPS装置に導入することで、 触媒の本来の化学状態が観察できます。

■はじめに

XPS（X線光電子分光法：X-ray Photoelectron Spectroscopy）は、物質表面約10 nmに存在する元素の定性・定量分析に加え、化学結合状態の分析が可能な表面分析手法です。

この手法は、触媒研究分野において、触媒に含まれる元素の状態解析に広く利用されています。特に、熱処理やガス反応による元素の化学結合状態変化を解析することは、触媒反応メカニズムを解明する上で大きな役割を担います。

触媒の反応実験後に、試料を大気中に取り出して分析装置へ移送する場合、大気との反応により試料の表面状態が変化する可能性があります。移送中に表面の化学状態が変化すると、反応実験直後の表面状態を観察することは不可能です。

移送中に試料が大気と反応することを避けるために利用されるオプションが、エアセンシティブサンプルトランスポーターです。これは、グローブボックスなどの中で調整した試料を希ガスで封じ込んだ状態で移送し、大気に暴露することなくXPS装置に移送するためのものです。

本稿では、実験チャンバー内で還元処理を施した触媒試料を、サンプルトランスポーターを使用して、大気に暴露することなくXPS装置に導入して測定した例を紹介します。また、比較のために、処理後に大気暴露してから測定したデータも併せて示します。

■エアセンシティブサンプルトランスポーター

図1にKRATOS-ULTRA2のエアセンシティブサンプルトランスポーター（オプション品）の外観を示します。まず、グローブボックスなどの雰囲気制御された空間でサンプリングを行い、分析試料をトランスポーター容器内に密閉封入します。続いて容器ごと装置の試料導入室に移し替えることで、大気に暴露することなく試料を分析位置まで搬送することができます。

図１　エアセンシティブサンプルトランスポーターの外観

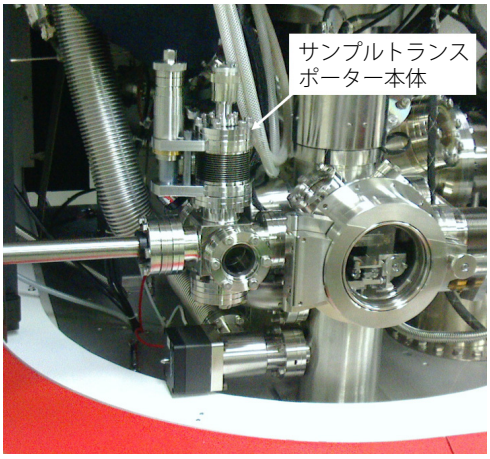


図２　サンプルトランスポーターを試料導入室にドッキングしたところ

■測定条件と測定試料

還元処理されたPd含有触媒試料を、アルゴンガス雰囲気のサンプルトランスポーターを用いて大気非暴露でXPS装置に導入し、測定しました。また、比較のために、同じ試料を一旦大気に暴露したものも測定しました。試料は紙テープでサンプルホルダーに固定し、帯電中和を行いながら測定しました。励起源は、単色化されたAl Kα線を使用し、分析径は700×300 μmを用いました。

図3に分析位置（分析室内）での試料の様子を示します。KRATOS-ULTRA2では、分析位置においても大型ビューポートや高倍率光学顕微鏡で試料を観察することができます。

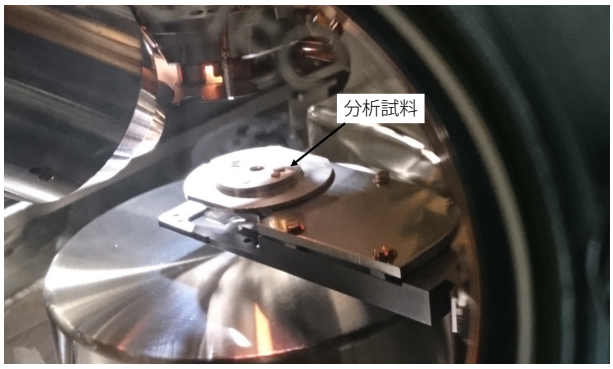


図３　大型ビューポートから観察した、サンプルホルダーと試料（分析室内）

■Wideスペクトル測定

図4に大気非暴露と暴露後のwideスペクトルの重ね描きを示します。大気非暴露・暴露ともにLa、F、O、Pd、C、Alが検出され、「表面に存在する元素に違いがないことがわかりました。

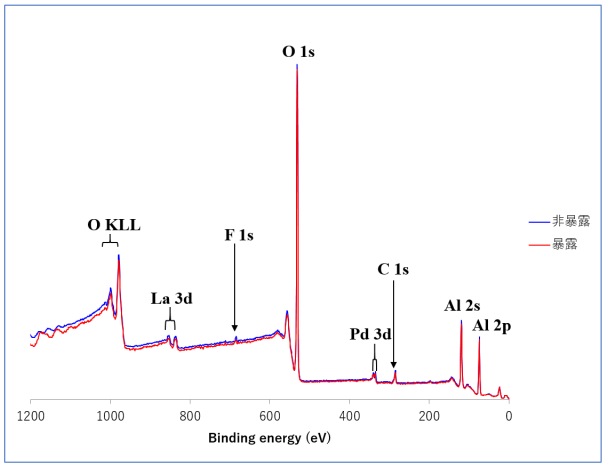


図４　大気非暴露・暴露のwideスペクトル重ね描き

■Narrowスペクトルからの定量結果

Wideから検出された元素のNarrowスペクトルを測定し、算出した定量値（原子濃度）を表1に示します。この結果からは、大気暴露後に酸素が0.5 %増加し、フッ素が0.3 %減少していることがわかりました。

表１　大気非暴露・暴露の定量結果（原子濃度）

Atomic concentration (%)

	非暴露	暴露
La 3d	0.5	0.5
F 1s	0.9	0.6
O 1s	54.1	54.6
Pd 3d	0.4	0.4
C 1s	7.6	7.6
Al 2p	36.5	36.3

■Pd 3dスペクトルの比較

図５に大気非暴露・暴露のPd 3dスペクトルの重ね描きを示します。還元処理された試料のPdの化学結合状態は、大気非暴露の測定では、主に0価（335.0 eV）であることがわかりました。一方、大気暴露ではPdが酸化しており、酸化物がメインであることがわかりました。このことから、還元処理を施したPd含有触媒は大気非暴露で測定しなければ、化学結合状態が変化し、本来の状態解析ができないことが示唆されました。

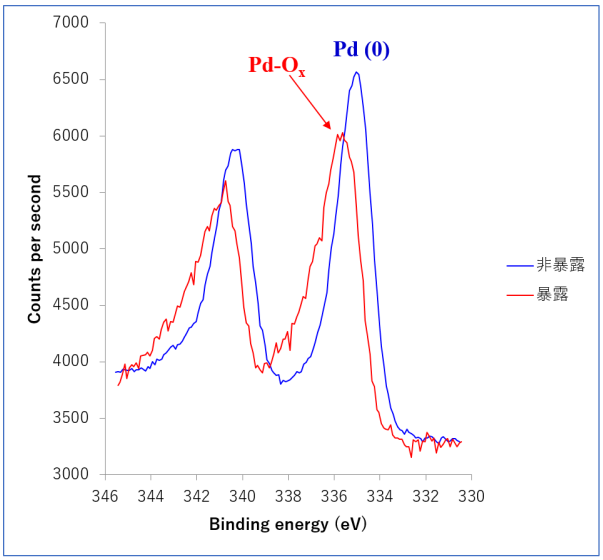


図５　大気非暴露・暴露のPd 3dスペクトルの重ね描き

■価電子帯スペクトルの比較

図6に大気非暴露・暴露後で測定した価電子帯のスペクトルを示します。高エネルギー分解能のXPSを使えば、UPS（Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy）と同様に価電子帯スペクトルを使った評価が可能です。このスペクトル比較から、大気非暴露・暴露では2 eV付近のピーク形状に違いが見られることがわかりました。このピーク形状の違いは、化学状態の違いを反映している可能性があります。

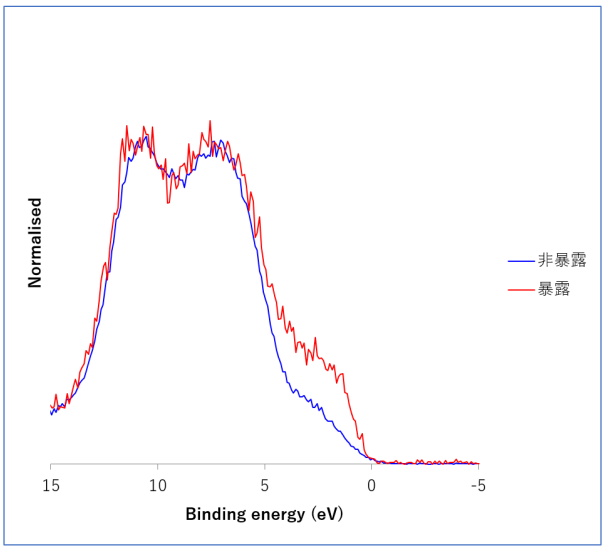


図６　大気非暴露・暴露の価電子帯スペクトルの重ね描き

■まとめ

エアセンシティブサンプルトランスポーターを用いて、試料を大気に暴露することなくグローブボックス内でサンプリングし、XPS装置へ導入して測定した例を紹介しました。

大気非暴露で測定することにより，還元処理直後のPd含有触媒の本来の化学状態を観察することができました。このエアセンシティブサンプルトランスポーターは、リチウムイオン電池材料などの、大気に触れると表面状態が直ちに変化する物質を分析する際には欠かせないデバイスです。

ULTRA2は、株式会社 島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

株式会社 島津製作所　分析計測事業部
グローバルアプリケーション開発センター
島津コールセンター　0120-131691

初版発行：2021 年 1 月

本文中に記載されている会社名および製品名は、各社の商標および登録商標です。
本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

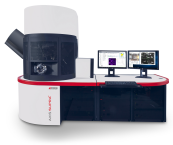
本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。

改訂版は会員制サイト Solutions Navigator で閲覧できます。
https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm
閲覧には、会員制情報サービス Shim-Solutions Club にご登録ください。
https://solutions.shimadzu.co.jp/

© Shimadzu Corporation, 2021

アンケート

関連製品 一部の製品は新しいモデルにアップデートされている場合があります。



KRATOS ULTRA2
（英国名AXIS Supra+）
イメージングX線光電子分析装置

関連分野

石油・化学工業

光触媒・人工光合成

価格お問い合わせ

製品お問い合わせ

技術お問い合わせ

その他お問い合わせ