

蛍光分光XAFSによるV / TiO₂ 触媒活性サイト構造決定

泉 康雄^a, Dilshad Masih^a, 湊 丈俊^a, 八木 信弘^b,
Aurel-Mihai Vlaicu^b, 奥井 真人^b, 二澤 宏司^b, 福島 整^b

^a東京工業大学 大学院総合理工学研究科, ^b物質・材料研究機構物質研究所はりまオフィス

背景・目的

チタン酸化物に担持されたバナジウムは、炭化水素選択酸化反応やアンモニアを用いた選択脱硝反应用として重要な工業/環境触媒である。特にバナジウム量がTiO₂表面モノレイヤー以下である場合に、選択的な触媒作用が進行することが報告されている。この重要性にも関わらず、周期律表で隣のチタンの強い吸収および蛍光発光により少量バナジウムサイト活性構造を調べるのはこれまで困難であった。

最近、このVサイト構造を調べるために試料から発する蛍光X線を高エネルギー分解能で結晶分光しV K α_1 線のみを峻別するXAFS (X線吸収微細構造) 測定がKEK- PFで行なわれた^{1,2)}。本研究ではVサイトの分子レベルでの理解を *in situ* 触媒条件での動的な構造変化の追跡にまで拡張することを目指す。ナノテク科学の内、微量サイトおよび表面サイ

トを超高signal/background比、高エネルギー分解能でその場観測する新たな計測法を確立する。大強度で、第3世代リングからのエミッタンスの低いビームにより高エネルギー分解能が期待できるSPring- 8 アンジュレータービームライン15XUにおいて、触媒反応ガス存在下でのVサイト構造変化を追跡した。

実験

含浸V / TiO₂触媒^{1,2)}について、大気中623Kで焼成後、290Kで(a)真空処理したもの、(b) (a) を水蒸気 (0.85 kPa) 処理したもの、(c) (a) を2-プロパノール (3.2 kPa) 処理したもの、以上3種類の試料を調製した。*In-situ* セル中の試料から発せられる蛍光X線を自作ローランド型蛍光分光器³⁾で結晶分光し、V K α_1 線のみを峻別してシンチでカウントした。ヨハンソン型Ge (331) 結晶を用い、

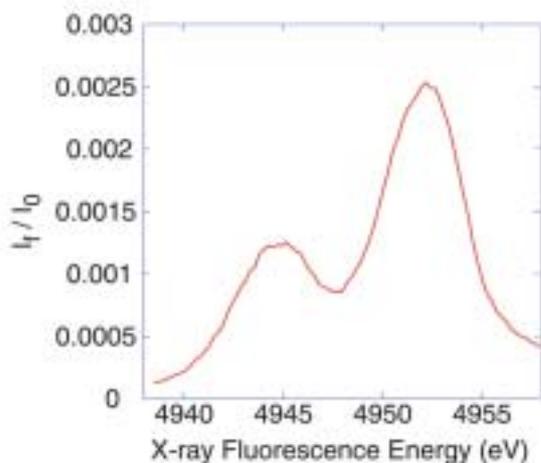


図1. バナジウム箔についてのV K α_1 およびK α_2 発光スペクトル。

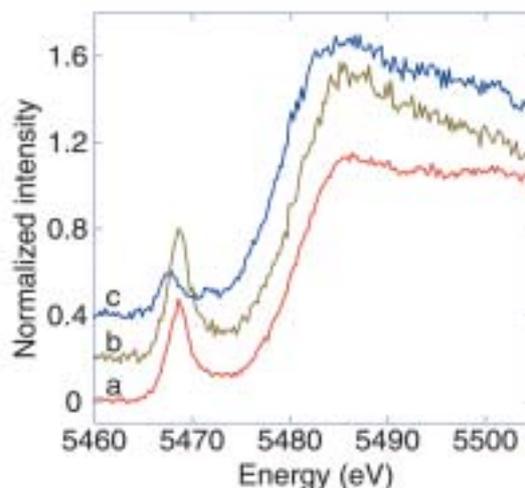


図2. V / TiO₂触媒について、真空処理後(a)、H₂O (0.85kPa) 処理後(b)、および2-プロパノール (3.2kPa) 処理後(c)の蛍光分光XANESスペクトル。

ローランド半径は180mmとした。

結果と考察

バナジウム箔 (図1) および各V/TiO₂触媒試料について、V K α₁、V K α₂発光スペクトルを測定した。試料毎に蛍光分光器をV K α₁ピークにチューンして、XANESスペクトルを測定した。XANES測定各点においてアンジュレーターギャップ値を最適化した。

各V/TiO₂触媒について得られたV K吸収端XANESスペクトルを図2に示す。真空処理した試料 (図2 a) に較べて、水蒸気処理したスペクトルbでは、吸収端後最初のピークが強くなっている。吸収端前にみられるpre-edgeピーク強度およびエネルギーについては、変化はわずかであった。2-プロパノール処理した場合 (図2 c)、さらにスペクトルの変化は著しかった。Pre-edgeピーク強度は真空処理の場合に較べ43%にまで弱くなり、また低エネルギー側へ1.0 eVだけシフトした。吸収端も低エネルギー側へ0.4 eVだけシフトした。

スペクトルから推定されるV構造変化を図3に示す [1]。水蒸気の存在により単核から複核vanadateへの変換が起きたと考えられるが、KEK-PFにおける試料を大気暴露したスペクトル^{1,2)}が図2 aに類似していたことから、この構造変換には大気中の水蒸気圧で

は不十分で、1 kPa程度の水蒸気圧が必要なものと思われる。また、2-プロパノールは室温において単核バナジウムサイトへ解離吸着して、脱水素酸化のために活性化されるものと考えられる。

今後の課題

蛍光分光XAFS用*in-situ*触媒反応セルを製作し、これまで直接アプローチされていないV/TiO₂活性サイト構造をその場観察する。入射X線角および分光器スリットサイズを最適化してエネルギー分解能改善を行ない、化学シフトを利用したV^{III}、V^{IV}、V^V各サイト選択XAFS測定を試みる。

参考文献

- 1) Y. Izumi *et al.*, *Chem. Commun.* (2002), 2402 - 2403.
- 2) Y. Izumi *et al.*, *Chem. Lett.* (2002), 1154 - 1155.
- 3) Y. Izumi *et al.*, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, **119** (2001) 193 - 199.

発表論文

- [1] 泉 康雄、Dilshad Masih、吉武英昭、八木信弘、福島 整、第16回日本放射光学会年会予稿集、221 (2003)、1月、姫路。

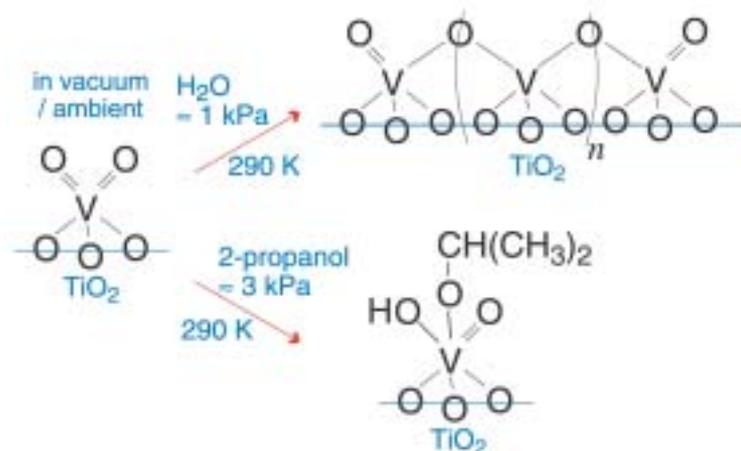


図3. V/TiO₂触媒の水蒸気および2-プロパノール存在下での推定活性構造変換。