

# 萌芽的研究支援の利用報告書

京都大学大学院工学研究科分子工学専攻  
博士課程三年 山添誠司

課題番号：2007A1805

利用ビームライン：BL01B1

課題名：タングストリン酸(TPA)を前駆体として金属酸化物上に担持された高活性なタングステン種の構造解明

## 研究概要

### 1. 目的及び概要

XAFS を用いたタングステン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 L<sub>1</sub>-edge XANES スペクトルのプレッジピーク (2s → 5d 禁制遷移) と W L<sub>3</sub>-edge EXAFS スペクトルの解析によるものがほとんどであり、W L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルによる構造解析について詳しい研究はなされていない。Mo L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトル [1]と同様に W L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルは、主に 2p<sub>3/2</sub> から非占有軌道である 5d 軌道への電子遷移であり、配位子場により分裂した 5d 軌道の状態を反映していると考えられる。本研究では W L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルのピーク分離を行い、その分裂幅と強度比及び W L<sub>1</sub>-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。その結果、W L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルのピークの分裂幅と強度比及び W L<sub>1</sub>-edge XANES のプレッジピーク強度からタングステン種の構造を簡便に見積もることが明らかとなった。さらに、得られた結果を基に担持 WO<sub>x</sub> 種の構造解析を行った。

### 2. 実験方法

#### 試料の調製

**参照試料：** 実験に用いた Cr<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, Ba<sub>2</sub>NiWO<sub>6</sub>, Sc<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> は固相法により調製した。Cr<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> は Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と WO<sub>3</sub> をモル比 1 : 1 で混合した後、1423 K で 24 h 焼成して得た。Ba<sub>2</sub>NiWO<sub>6</sub> は BaCO<sub>3</sub> : NiCO<sub>3</sub> : WO<sub>3</sub> = 2 : 1 : 1 の混合物を、1373 K で 20 h 焼成し、さらに 1423 K で 12 h 焼成することで得た。Sc<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>12</sub> は Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と WO<sub>3</sub>

を 1 : 3 で物理混合したものを 1273 K で 5 h で焼成した後, 1423 K で 24 h で焼成することで得た. XRD パターンから, これら試料の結晶構造を確認した.  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (Wako),  $\text{WO}_3$  (ナカライ),  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  (ナカライ),  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  (日本無機化学工業株式会社) は購入したものをそのまま用いた.

**$\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  試料:** 測定に用いた  $\text{WO}_3/\text{TiO}_2$  試料は含浸法にて調製した.  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  水溶液に  $\text{TiO}_2$  (ST-01: 石原産業) を 80 度にて 2 時間含浸した. その後, 80 度のまま蒸発乾固させた. 得られた試料を一晚, 乾燥機(353 K)にて乾燥させた. 乾燥させた試料を乾燥空気中にて焼成し(焼成温度: 373, 573, 673, 773 K), 試料を得た.

#### XAFS 測定条件

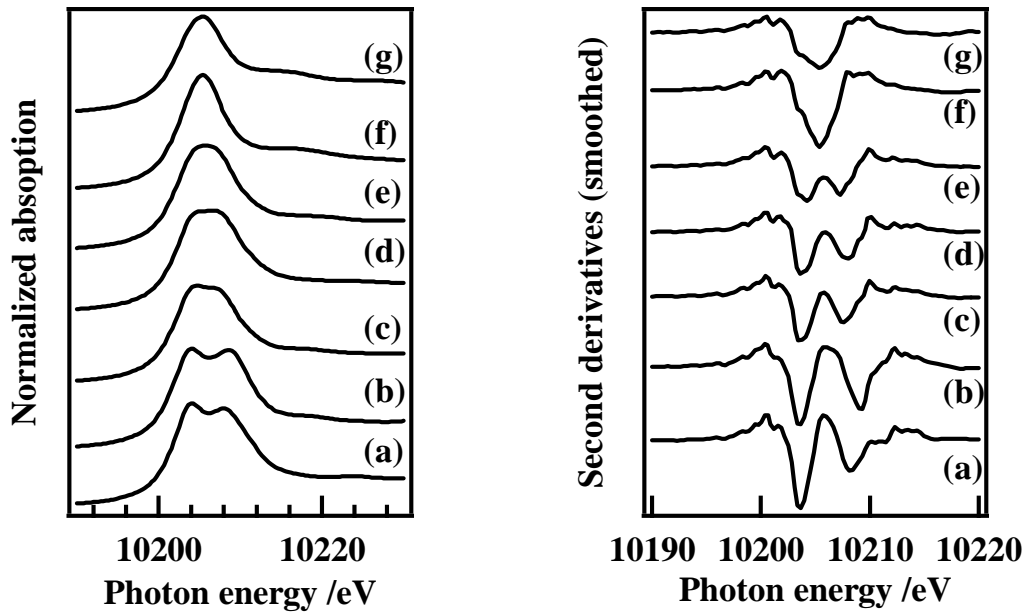
XAFS は Spring-8 の BL01B1 で測定し, 定位置出射二結晶分光器を用いた. 結晶面は Si (111) を用い, ミラー角度は 3 mrad, 4 象限スリットは高さ: 1 mm, 幅: 5 mm で測定した. 参照試料の W  $L_3$ -edge XANES の測定に関しては Si (311) を用いて行った. 透過法で測定を行う場合は,  $I_0$ ,  $I$  の検出にそれぞれ  $\text{N}_2$  (85%) /  $\text{Ar}$  (15%),  $\text{Ar}$  (50%) /  $\text{Kr}$  (50%) で満たされたイオンチャンバーを用いた. 蛍光法で測定を行う場合は  $I$  チャンバーの代わりにライトル検出器 ( $\text{Kr}$ (100%)) を用いて測定した. エネルギー補正は Cu フォイルを用いた. 全ての測定はステップスキャンモードで測定した.

#### 解析方法

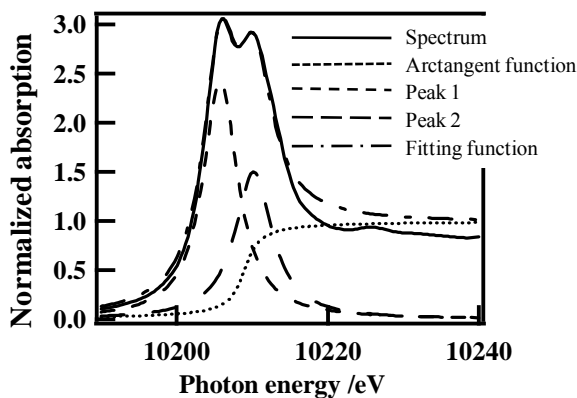
測定したスペクトルの解析は REX2000 Ver.2.3.3 プログラム(Rigaku)を用いて行った.

### 3. 結果・考察

Fig. 1 に参照試料の W  $L_3$ -edge XANES スペクトルとその二階微分スペクトルを示す. 全ての参照試料に含まれている W の価数は六価である. 二階微分スペクトルから W  $L_3$ -edge の white line は二つのピークから構成されることがわかり, 二つのピークの分裂幅は W 周りの対称性に依存していることがわかった. W の対称性が  $Oh$  ( $\text{Ba}_2\text{NiWO}_6$ ) や  $D_2$  ( $\text{Cr}_2\text{WO}_6$ ) のものではその分裂幅が大きく,  $Td$  対称 ( $\text{Na}_2\text{WO}_4$ ,  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$ ) になると分裂幅は小さくなった. 歪んだ六配位構造を有する  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{WO}_3$  では分裂幅は中間の値を示した. また, W  $L_3$ -edge XANES スペクトルのピーク分離を Fig. 2 のように行ったところ, ピーク面積比 (Peak 1 (低エネルギー側): Peak 2 (高エネルギー側))



**Fig. 1** W  $L_3$ -edge XANES spectra (left) and second derivatives (right) of (a)  $\text{Ba}_2\text{NiWO}_6$ , (b)  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$ , (c)  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , (d)  $\text{WO}_3$ , (e)  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , (f)  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  and (g)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

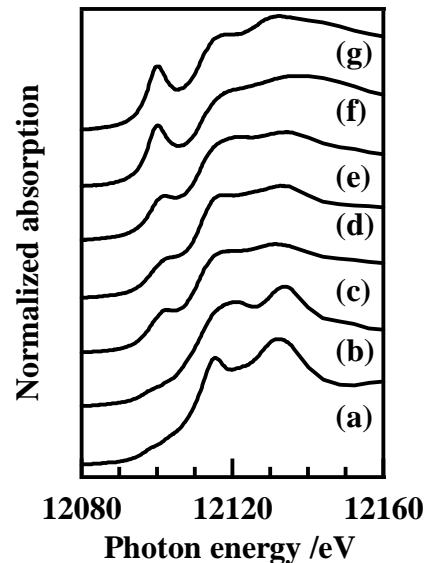


**Fig. 2** Deconvolution of W  $L_3$ -edge XANES spectrum of  $\text{Ba}_2\text{NiWO}_6$

側))は六配位構造では3:2、四配位構造では2:3であった。以上のこと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を反映していることを強く示唆している。

参照試料の W  $L_1$ -edge XANES スペクトル

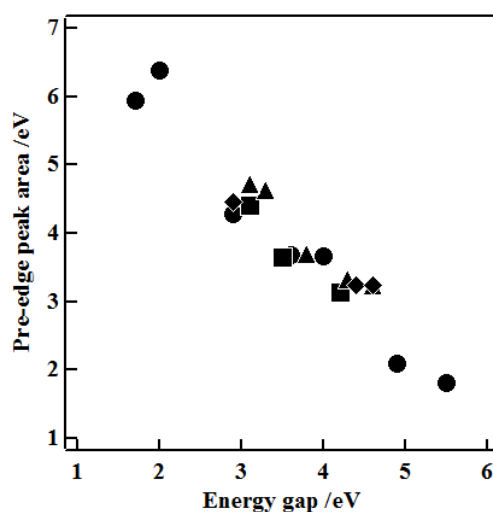
を Fig. 3 に示す。Fig. 3 にみられるプレッジピークは  $2s$  軌道から  $5d$  軌道への禁制遷移に由来する吸収であり、 $5d$  軌道に空の  $p$  軌道が混成することにより遷移許容となる。W 周りの対称性が  $T_d$  の場合は吸収強度が大きく、 $Oh$  対称にな



**Fig. 3** W  $L_1$ -edge XANES spectra of (a)  $\text{Ba}_2\text{NiWO}_6$ , (b)  $\text{Cr}_2\text{WO}_6$ , (c)  $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , (d)  $\text{WO}_3$ , (e)  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}\cdot 13\text{H}_2\text{O}$ , (f)  $\text{Sc}_2\text{W}_3\text{O}_{12}$  and (g)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ .

ると小さくなることが知られている。W L<sub>3</sub>-edge white line の分裂幅に対して W L<sub>1</sub>-edge XANES プレエッジピーク強度を二次元化したのが Fig. 4 である。Fig. 4 から分裂幅とプレエッジピーク強度は直線関係にあることがわかった。また、この直線関係から、W 周りの対称性が *Oh* に近づくと W L<sub>3</sub>-edge の white line の分裂幅が大きかつ W L<sub>1</sub>-edge のプレエッジピークの吸収強度は小さくなり、W 周りの対称性が *Td* に近づくと W L<sub>3</sub>-edge の white line の分裂幅が小さかつ W L<sub>1</sub>-edge のプレエッジピークの吸収強度が大きくなることが示唆される。この直線関係が妥当であることを調べるために DFT 計算を行った。DFT 計算により種々のモデル化合物 (W<sup>6+</sup>H<sub>x</sub> (x = 4, 5, 6)) の電子状態を評価した結果、5*d* 軌道の分裂幅と 6*p* 軌道の 5*d* 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 5*d* 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 5*d* 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、5*d* 軌道の分裂幅と *p-d* 混成割合に影響を与える、3. WH<sub>5</sub> は WH<sub>4</sub> と WH<sub>6</sub> の中間の値を取る、ことが示された。以上より、W L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルのピーク分離幅と強度比及び W L<sub>1</sub>-edge XANES のプレエ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。

タングステン種の前駆体や焼成温度を変えて調製した WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> 試料の W L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルの分裂幅と W L<sub>1</sub>-edge XANES スペクトルのプレエッジピーク強度を Fig. 4 に示した。焼成温度の異なる 4 μmol g<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (TPA)/TiO<sub>2</sub> (■) では、373 K で焼成したものは分裂幅が小さく、ピーク強度は大きい、573 K で焼成すると分裂幅が大きくなり、ピーク強度は小さくなった。また、773 K で焼成したものは 373 K と 573 K の中間の値を示した。これより焼成温度を上げるにつれて W の構造が、歪んだ四配位→歪んだ六配位→五配位、と変化していることが予想される。担持量の異なる 573 K で焼成した TPA/TiO<sub>2</sub> (▲) では担持量が増加するにつれ 5*d* 軌道の分裂幅が減少し、プレエッジピーク強度は増加した。つまり、TPA の担持量が増加するにしたがい、構造が六配位から四配位に変化していることが示唆される。前駆体を (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>W<sub>12</sub>O<sub>41</sub>・5H<sub>2</sub>O にして調製した 1wt.% の WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> と PO<sub>x</sub>-WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (リン酸を共存浸して調製) (◆) は 573 K で焼成した 4 μmol g<sup>-1</sup> TPA/TiO<sub>2</sub> と同じ値を示した。また物理混合により調



**Fig. 4** A plot of the pre-edge peak area of W L<sub>1</sub>-edge XANES against the energy gap of the split W L<sub>3</sub>-edge white line of ●: reference samples, ■: 4 μmol g<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> calcined at 373 K, 573 K and 773 K, ▲: 2, 12, 20, 40 and 80 μmol g<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub> calcined at 573 K, ◆: 1wt.% WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, 4 μmol g<sup>-1</sup> PO<sub>x</sub>-1wt.% WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> calcined at 573 K and physical mixed 4 μmol g<sup>-1</sup> H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/TiO<sub>2</sub>.

製した TPA/TiO<sub>2</sub> (◆) は TPA とほぼ同じ値を示した。これら Fig. 4 から見積もられた W 種の局所構造は W L<sub>3</sub>-edge EXAFS の解析結果と一致した。例として、担持量の異なる 573 K で焼成した TPA/TiO<sub>2</sub> 試料の W L<sub>3</sub>-edge EXAFS を解析し、得られたカーブフィッティング

の結果を Table 1 に示す。TPA の担持量が少ない試料では W は六配位構造であるが、担持量が大きくなると四配位構造に近づいた。この結果は Fig. 4 から得られた結果と一致しており、W L<sub>3</sub>-edge XANES スペクトルの分裂幅と W L<sub>1</sub>-edge XANES スペクトルのプレエッジピーク強度を二次元化することで容易にタングステン種の構造を見積もれることが示された。

担持量の異なる 573 K で焼成した TPA/TiO<sub>2</sub> を用いてアンモニア光酸化反応を行い、活性の比較を行った。反応結果を Fig. 5 に示す。TPA を担持することでアンモニア光酸化反応の活性と N<sub>2</sub> 選択性は向上し、TPA を 4 μmol g<sup>-1</sup> 担持した時に最も高活性、高選択性を示した。TPA をさらに担持すると活性は低下した。構造と活性との関係を比較すると、担持タングステン酸化物種が六配位構造を有する時に活性が向上し、四配位構造のタングステン酸化物種が増えると活性が低下することがわかった。以上のことから六配位構造を有する酸化タングステン種がアンモニア光酸化反応に有効であることがわかった。

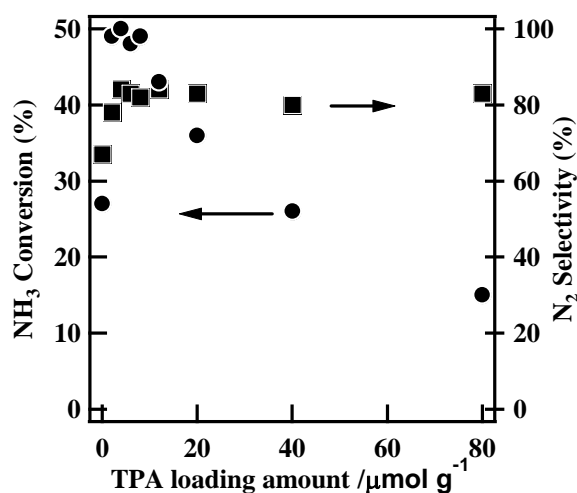
#### 4. 結論

**Table 1** Structural parameters for the W-O shells of TPA/TiO<sub>2</sub><sup>a</sup>.

Sample	C. N. <sup>b</sup>	r <sup>c</sup> / Å	σ <sup>2</sup> <sup>d</sup> / Å <sup>2</sup>	R <sup>e</sup> (%)
2TPA/TiO <sub>2</sub>	4.0	1.894	0.0008	4.7
(573 K)	2.3	1.780	0.0018	
4TPA/TiO <sub>2</sub>	4.1	1.896	0.0027	6.3
(573 K)	1.8	1.785	0.0029	
12TPA/TiO <sub>2</sub>	3.7	1.893	0.0027	2.7
(573 K)	1.7	1.771	0.0020	
20TPA/TiO <sub>2</sub>	3.6	1.869	0.0053	9.0
(573 K)	1.7	1.751	0.0042	
40TPA/TiO <sub>2</sub>	3.4	1.854	0.0065	5.0
(573 K)	1.7	1.747	0.0046	
80TPA/TiO <sub>2</sub>	2.8	1.831	0.0076	6.8
(573 K)	1.6	1.748	0.0046	

<sup>a</sup> R fitting range is 1.0- 1.9 Å and k fitting range is 3.0-14.1 Å<sup>-1</sup>.

<sup>b</sup>: Coordination number, <sup>c</sup>: Bond distance, <sup>d</sup>: Debye-Waller, <sup>e</sup>: So-called R factor



**Fig. 5** Dependency of NH<sub>3</sub> conversion on the amount of TPA loaded on TiO<sub>2</sub>. Reaction conditions; NH<sub>3</sub>: 1000ppm, O<sub>2</sub>: 2%, Ar balance, GHSV = 100,000 h<sup>-1</sup>, ●: NH<sub>3</sub> conversion, ■: N<sub>2</sub> selectivity.

W L<sub>3</sub>-edge XANES の解析を行った結果, white line に見られる二つの吸収は 2p 軌道から配位子場によって分裂した 5d 軌道への電子遷移であることがわかった. この二つの吸収の分裂幅は W 周りの対称性を反映しており, Oh 対称では分裂幅が大きく, Td 対称では分裂幅が小さいことが明らかになった. また, W L<sub>3</sub>-edge XANES の white line の分裂幅と W L<sub>1</sub>-edge XANES のプレッジピークの吸収強度を二次元化すると, 分裂幅とプレッジピークの吸収強度が非常に良い直線関係を示すことがわかった. この直線関係は DFT 計算からも支持された. さらに, 直線関係を用いてタングステン酸化物種の構造を見積もった結果は W L<sub>3</sub>-edge EXAFS を解析して得られた結果とよく一致した. 以上のことから W L<sub>3</sub>-edge XANES の white line の分裂幅と W L<sub>1</sub>-edge XANES のプレッジピークの吸収強度を二次元化することでタングステン酸化物種の構造を容易に見積もる手法を新たな構造解析手法として提案する. また, この手法を用いることにより, アンモニア光酸化反応に有効な担持タングステン酸化物種の構造は六配位構造を有することが明らかになった.

#### 4. 参考文献

[1] G. N. George, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, (1990) 2541.