

In situ 蛍光分光 XAFS による V/TiO₂ 触媒活性サイト構造変化の研究

泉 康雄,^a Dilshad Masih,^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

固体触媒の活性点濃度は一般に低く、構造学的には、低濃度のアモルファスサイトといえる。選択脱硝および選択酸化用 V/TiO₂ 触媒はこの典型例である。触媒作用の直接的理解には、反応温度・反応ガス雰囲気でのスペクトル測定も重要であり、またこの触媒系のように酸化還元を伴う作用メカニズムにおいては、バナジウムとチタンの価数に応じたサイト構造をそれぞれ決定できればなおよい。

以上の必要性から、本課題では、これまで報告してきたサイト選択 XAFS (X 線吸収微細構造)[1]測定装置に *in situ* 反応セルを導入して、反応温度・反応雰囲気を制御したサイト選択 XAFS スペクトルを測定した。

ナノテクノロジー分野での意義

触媒作用が起きるためには、しばしば触媒中元素の特別な組み合わせを必要とする。上記のバナジウムとチタンはこの一例であり、本研究により、なぜこの 2 元素の組み合わせ、特にバナジウムが表面一層以下相当量の場合に選択脱硝および選択酸化を引き起こすのかを解明することを最終目的とする。バナジウムは周期表でチタンの直後であるため通常法では高濃度チタンからの強い信号の妨害を受ける。このため、表面一層以下のバナジウムサイト構造を

特別な組み合わせの理由には、原子状に分散したバナジウムとチタン酸化物との接合部の構造が深く関与しているらしい[1]。触媒作用に伴う構造変換と対応させて、バナジウムの信号のみを高 signal/background 比で取出した観測で、接合部の構造情報が確立されれば、チタン酸化物およびバナジウムを含む触媒の機能をナノ制御する know-how となる。さらに、チタン酸化物の関わる光触媒材料、バナジウムを活性サイトとする多様な酸化触媒を設計するナノテクノロジー分野の展開につながる。

実験

サイト選択 V K 吸収端 XAFS (図 1) は、試料からの V K α_1 線をヨハンソン型 Ge(331) 結晶を搭載したローランド型分光器により高エネルギー分解能 (≈ 0.3 eV) で取り出しながら測定した。Ti K β_1 線は 20.4 eV 離れており、この蛍光分光器を用いて、完全に除外できる。

製作した *in situ* 反応チャンバーを図 2 に示す。写真上方のヒーター線および熱電対で試料温度を、また側方から反応ガス供給および排気できるようになっている。分光器内部に設置するため直径 54 ミリと小

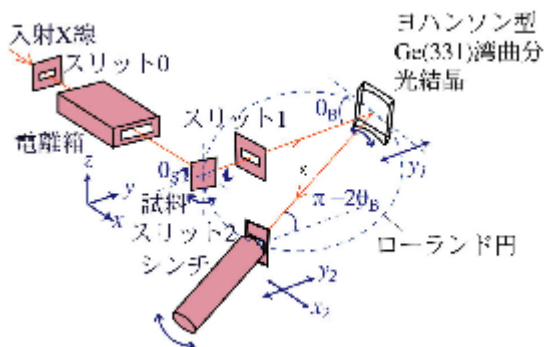
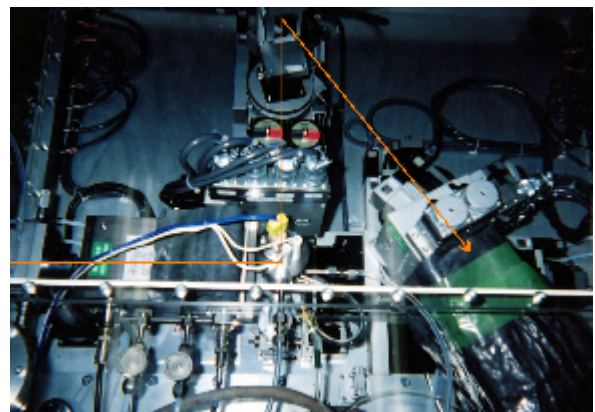


図 1. サイト選択 XAFS の測定配置図。



型にし、冷却水を循環させるようにした。

図 2. *In-situ* 反応チャンバー (中央; イオンチャンバーと自動スリットに隣接)。入射ビーム (図左より入る) および蛍光 X 線のビーム経路をオレンジ色で示した。

XAFS で調べる研究例はほとんどなかった。

含浸 V/TiO₂ 触媒は、大気中623 Kで焼成後、ディスク状にして *in situ* 反応チェンバー内(図2)に導入した。また対照として所定の処理後 Pyrex ガラスセル中に封入した。

結果と考察

V/TiO₂ 触媒(V 1 □□%)についてのサイト選択 V K 吸収端 XANES(X 線吸収端近傍構造)スペクトルを図3に示す。□ は *in situ* 反応チェンバーを用いて測定した。a は、飽和水蒸気下、473 Kという擬似触媒反応条件での測定で、b ではその後、冷却・排気した場合の構造を調べた。

真空中あるいは大気下では図 4 左のような単核バナジウム構造が得られている(図 3c, d)。室温、水蒸気圧 0.85 kPa 下で polyvanadate(図 4 右上)へ、3.2 kPa の *i*-プロパノール存在下で解離吸着種(図 4 右下)が得られると考えられた。5468 eV 付近のピーク位置および強度、吸収端位置、吸収端後ブロードなピーク位置を基準に考えると、図 3a のスペクトルは e, f よりは c あるいは d にむしろ近い。しかし、吸収端後 5489 eV のピーク強度が a では弱く、図 4 左の単核種と同一ではない。ルチル型 TiO₂ 表面へのバナジウム(V)種構造モデルを考え、FEFF8によりV K 吸収端 XANES のシミュレーションを報告している¹⁾が、この 5489 eV のピーク減少は 4 配位バナジウムサイトに対応した。Structure X についてサイト選択 EXAFS も測定してあるので、今後詳細に解析を行なう。

図 3b では、c, d に近くなっており、構造変化の可逆性を示した。

今後の課題

Structure X を決定すると共に、図 4 左の構造や Structure X が TiO₂ 表面でのみ出現しやすいかどうか、各酸化物担体(結晶型、露出面方向)上に表面配位モデルを組みながら考察する。SiO₂ 表面および Al₂O₃ 表面のバナジウム種についての既報のスペクトルデータも利用する。

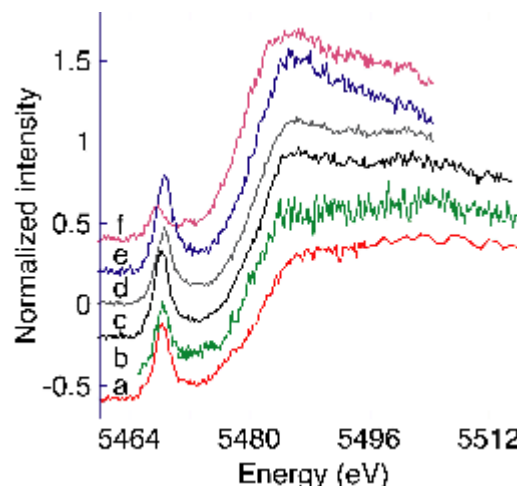


図 3. V/TiO₂ 触媒(V 1 □□%)についてのサイト選択 V K 吸収端 XANES スペクトル。In situ 反応チェンバー中で 473 K、H₂O (0.85 kPa)で測定(a)、290 K に冷却後排気処理(b)。Pyrex ガラスセルあるいは暴露して測定した対照データ(c - f、全て 290 K)。大気下(c)、真空中(d)、H₂O (0.85 kPa)存在下(e)、2-propanol (3.2 kPa)存在下(f)。

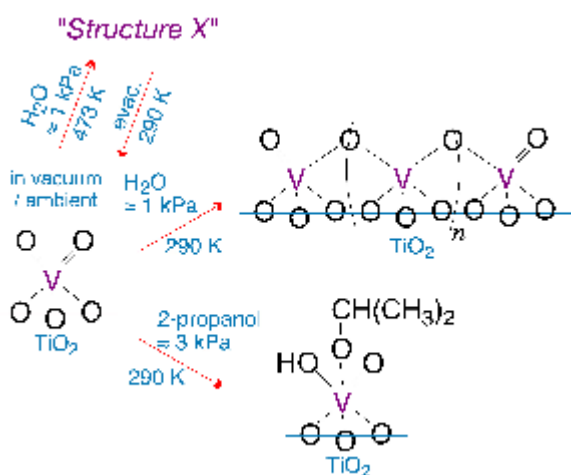


図 4. サイト選択 XAFS より推定した V/TiO₂ 触媒の活性構造変換スキーム。

参考文献

- 1) Y. Izumi *et al.*, *Chem. Commun.* (2002), 2402 – 2403.

発表論文

- [1] 泉 康雄, Dilshad Masih, 湊 丈俊, 八木信弘, Aurel-Mihai Vlaicu, 奥井真人, 二澤宏司, 福島 整, ナノテクノロジー総合支援プロジェクト研究成果報告書, 1 (2002) 113 – 114.