



SPring-8ワークショップ「触媒と放射光利用」  
SPring-8触媒評価研究会(第9回)  
2005年11月14日(月)13:40 - 14:20  
丸ビルコンファレンススクエア8階Room 4

## 化学環境学における触媒サイト構造解析の最前線

泉 康雄(東京工業大学 大学院総合理工学研究科 化学環境学専攻)

環境触媒

複雑な環境反応条件  
触媒作用機構

高輝度放射光  
(SPring-8)

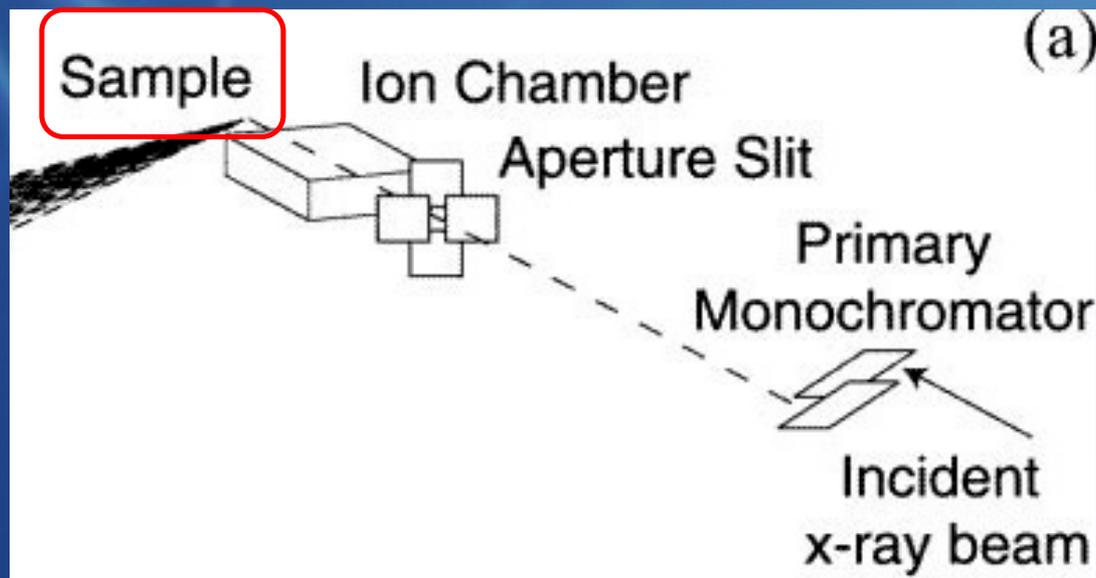
高感度  
選択分析  
高エネルギー領域

## 初期の触媒サイト構造解析(1980~)

放射光利用(高エネ研、UV-SOR、他)により一般化した  
X線吸収微細構造(X-ray Absorption Fine Structure)

アモルファス/ハイブリッド試料  サイトをピックアップ  
して構造解析

検出器



放射光

# 確立してきた触媒サイト構造解析(1995~)

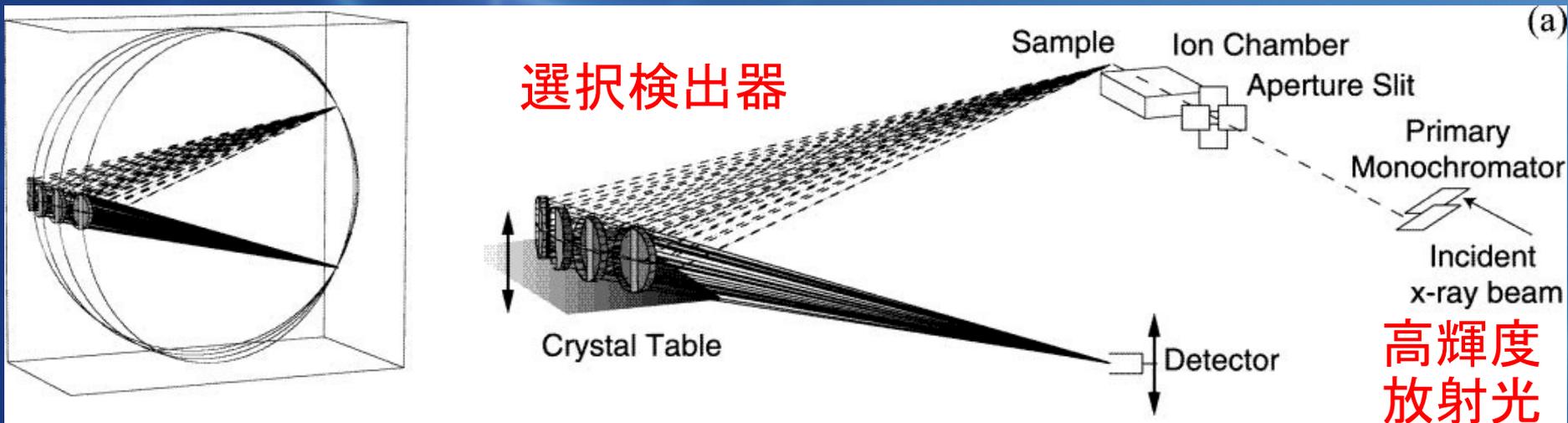
SPring-8からの高輝度放射光( $\sim 10^{13}$  photons  $\text{sec}^{-1}$ )

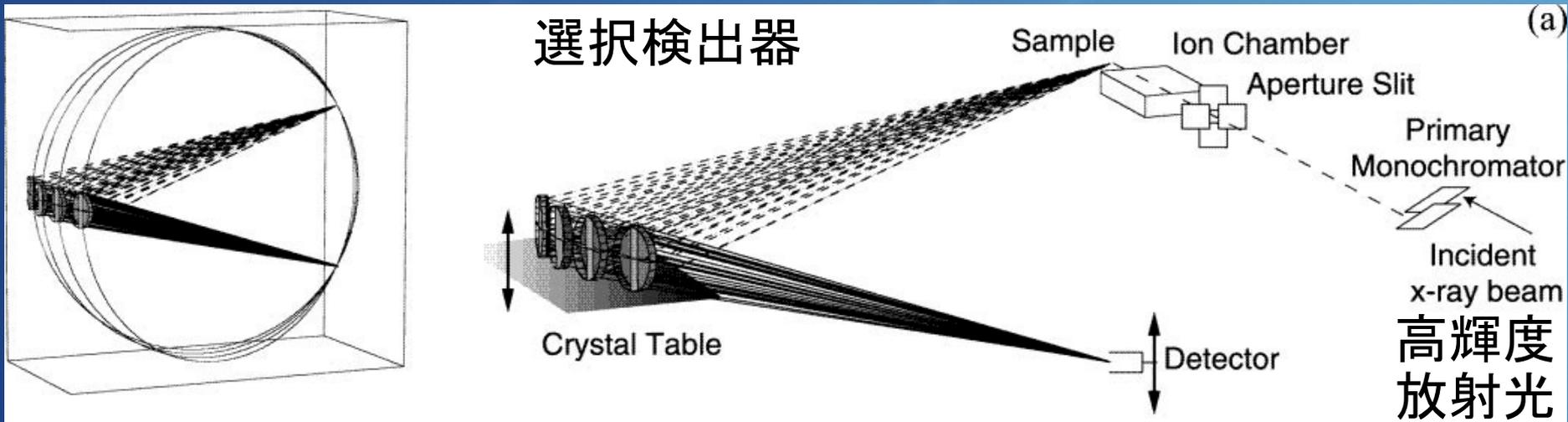
「高輝度による付加価値」が必要

(1) 高感度

(2) 選択分析

(3) 高エネルギー領域





高エネルギー分解蛍光分光検出を組み合わせることで、Fe-ZSM-5中の $\text{Fe}^{\text{II}}$ / $\text{Fe}^{\text{III}}$ 、4面体/8面体サイトを識別しながら構造分析

∴ 化学状態を「分光」している

## 講演内容(環境触媒・材料の選択分析)

- (1) 選択脱硝および無水フタル酸/無水マレイン酸合成用V-TiO<sub>2</sub>触媒  V<sup>IV</sup>/V<sup>V</sup>、4面体/8面体サイトの分析(2002~2005)
- (2) 選択水素化/水素化分解用Pt-Sn触媒  Sn<sup>0</sup>/Sn<sup>II</sup>/Sn<sup>IV</sup> サイトの状態識別分析(2005)
- (3) 環境中微量有毒金属除去  Pb<sup>II</sup>およびAs<sup>III</sup>/As<sup>V</sup> サイトの状態識別分析(2002~2005)

2001年以前の関連研究

第1回SPring-8触媒評価研究会(大阪; October 16, 2001)

# 高輝度放射光を用いる他のメリット

- (1) 選択脱硝および無水フタル酸/無水マレイン酸合成用V-TiO<sub>2</sub>触媒  **高感度** (高濃度Tiの影響を無くす)
- (3) 環境中微量有毒金属除去  **高感度** (吸着剤中の高濃度Feの影響を無くす)
- (2) 選択水素化/水素化分解用Pt-Sn触媒  **高エネルギー領域** (すずK吸収端29 keV)

## 環境触媒解析の要件

複雑な環境中反応条件における、その場観測



# Vサイトの創り分け

Sample	V Content (wt%)	V/Ti	SA (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	VO <sub>x</sub> Density Molar Ratio (nm <sup>-2</sup> )
V/TiO <sub>2</sub>	3.0	1/20	60	7.1
	1.0	1/63	60	2.4
Mesoporous V-TiO <sub>2</sub>	0.6	1/100	1200	0.059* <sup>1</sup>
	10.4	1/5.0	230	5.4* <sup>1</sup>
V/mesoporous-TiO <sub>2</sub>	1.0	1/63	660	0.18
Sol-gel V-TiO <sub>2</sub>	2.0	1/31		3.9* <sup>1</sup>

\*<sup>1</sup> Estimated values assuming all the V species dispersed on TiO<sub>2</sub> surface. Judging from the synthetic routes, V may be buried inside the TiO<sub>2</sub> matrix for these samples.

## Vサイト観測・分析の問題点

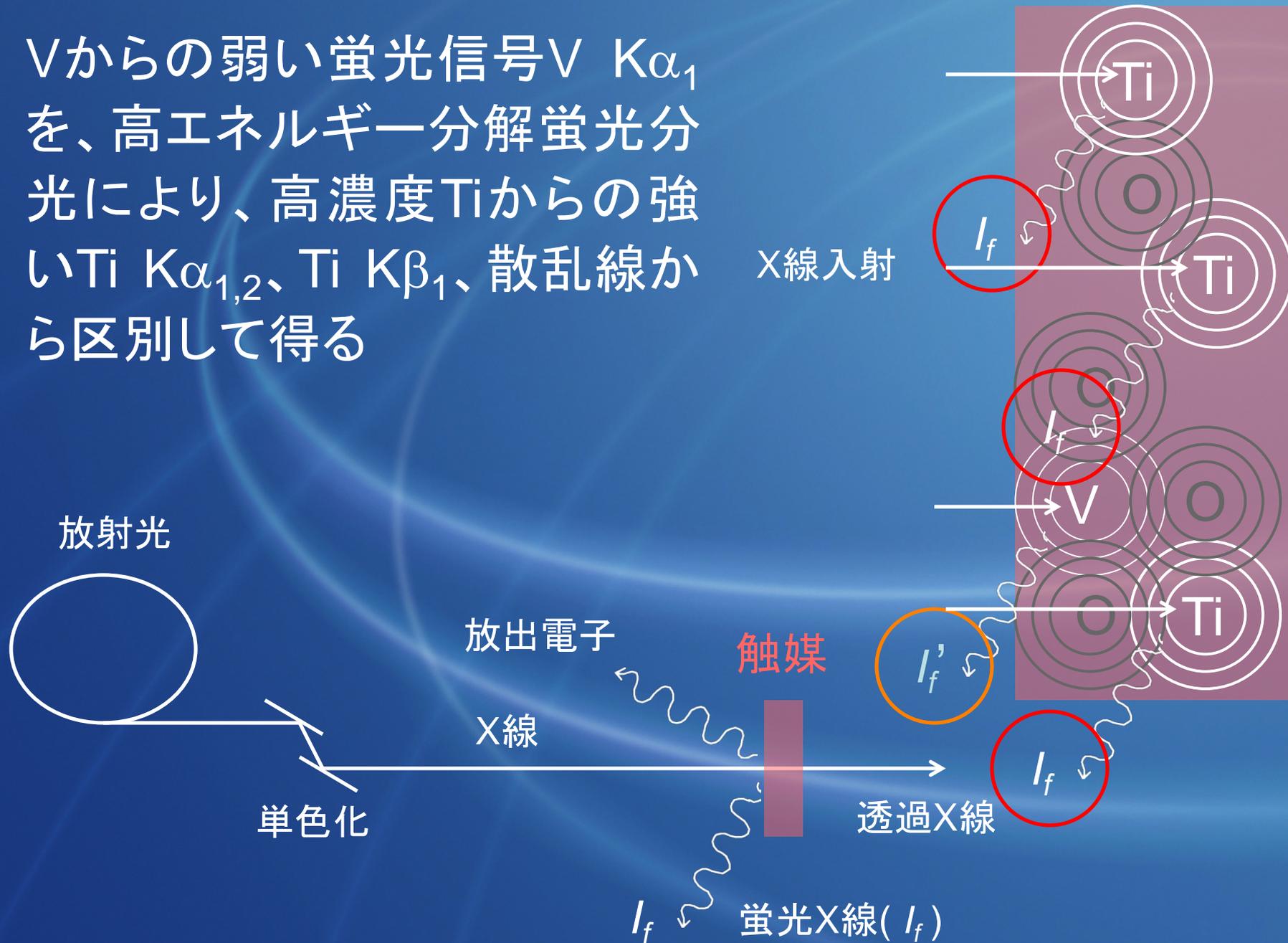
高濃度Ti中のV サイト観測には、Raman、UV-Visible、XAFS分光に共通してS/B比の問題

Raman、UV-Visible、 $^{51}\text{V}$  NMRでは得られない、サイトでの結合距離や配位数を直接得ることが重要

☞ V  $K\alpha_1$ 線選択XAFSにより、初めてV/TiO<sub>2</sub>触媒のVサイトその場活性構造変換を示す

$K\alpha_1$ 線選択XAFSとは？ ☞

Vからの弱い蛍光信号V  $K\alpha_1$ を、高エネルギー分解蛍光分光により、高濃度Tiからの強いTi  $K\alpha_{1,2}$ 、Ti  $K\beta_1$ 、散乱線から区別して得る

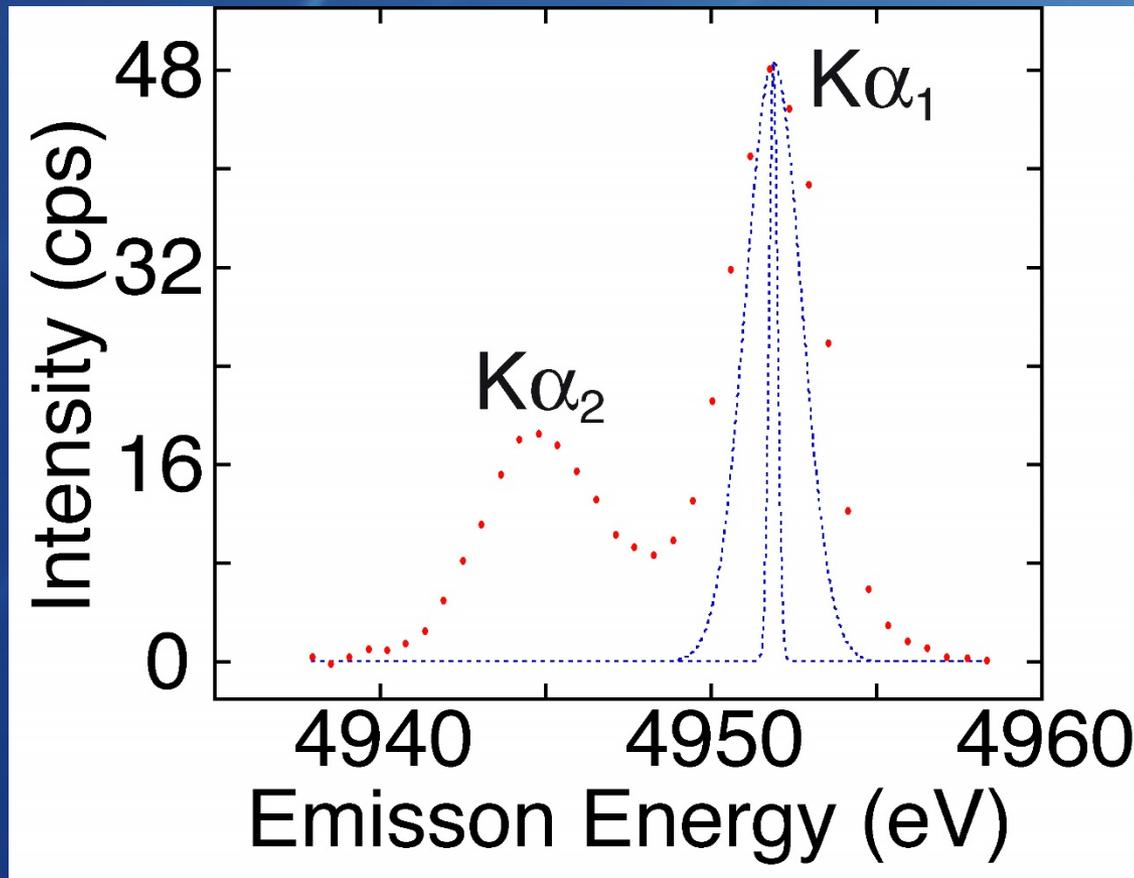


SPring-8 15XU

KEK-PF 7C

にて実施

励起エネルギー 5484.1 eV



V/TiO<sub>2</sub> (3 wt% V)

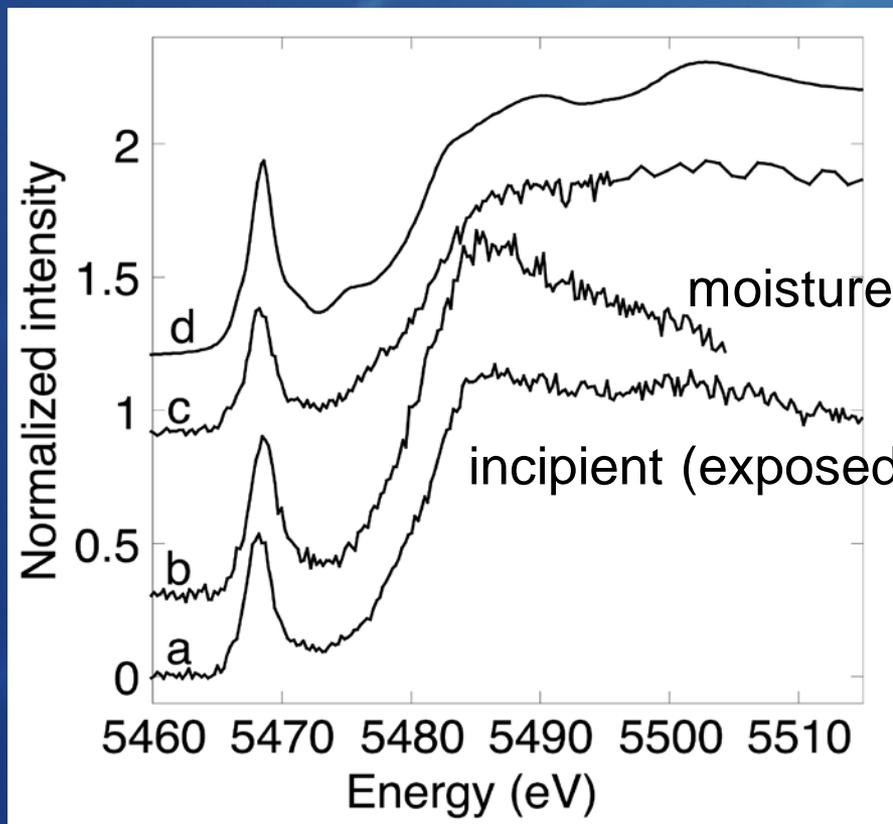
実験データ ●●

ビームライン

分解能 ---

蛍光分光器分解能 ---

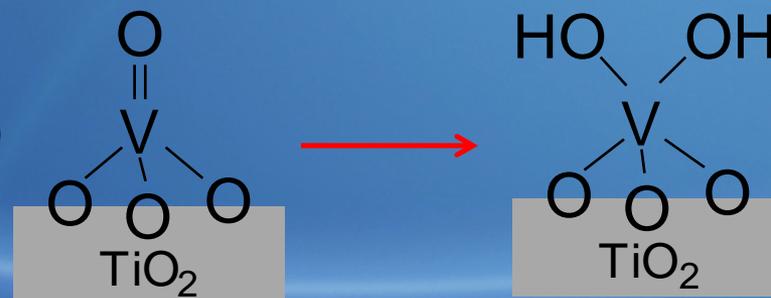
# 触媒反应物&生成物共存下



$\text{NH}_4\text{VO}_3$  (reference)

moisture (0.85 kPa), 473 K

moisture (0.85 kPa), 290 K



EXAFS

$R(\text{V}-\text{O}) = 1.86 \text{ \AA}$ ,  $N = 3.4 \pm 0.7$

Polymeric  $\text{VO}_x$  species,  
5 and/or 6 coordination

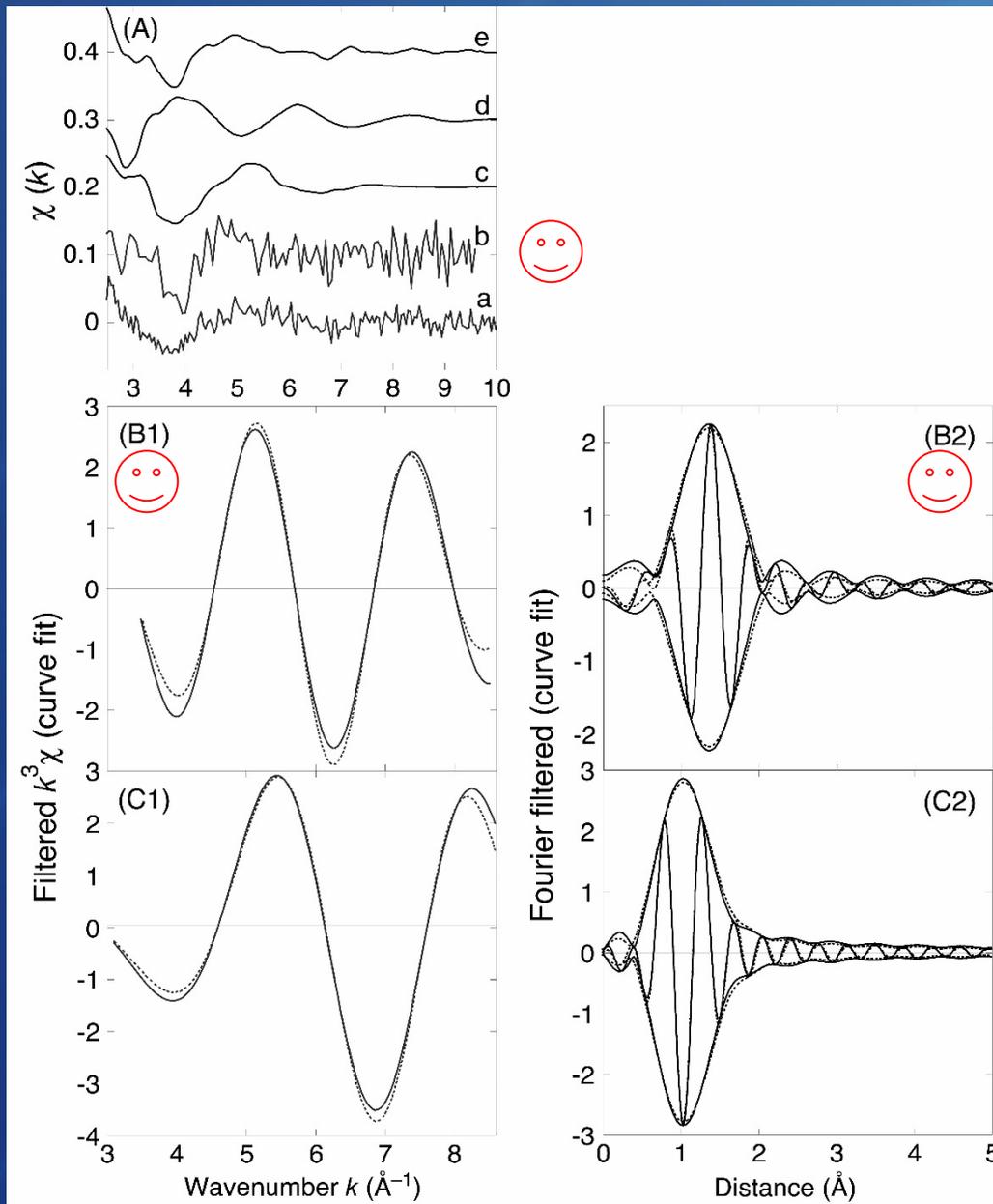
$\text{TiO}_2$

含浸V/ $\text{TiO}_2$ 触媒(1 wt% V)

## V K-edge EXAFS.

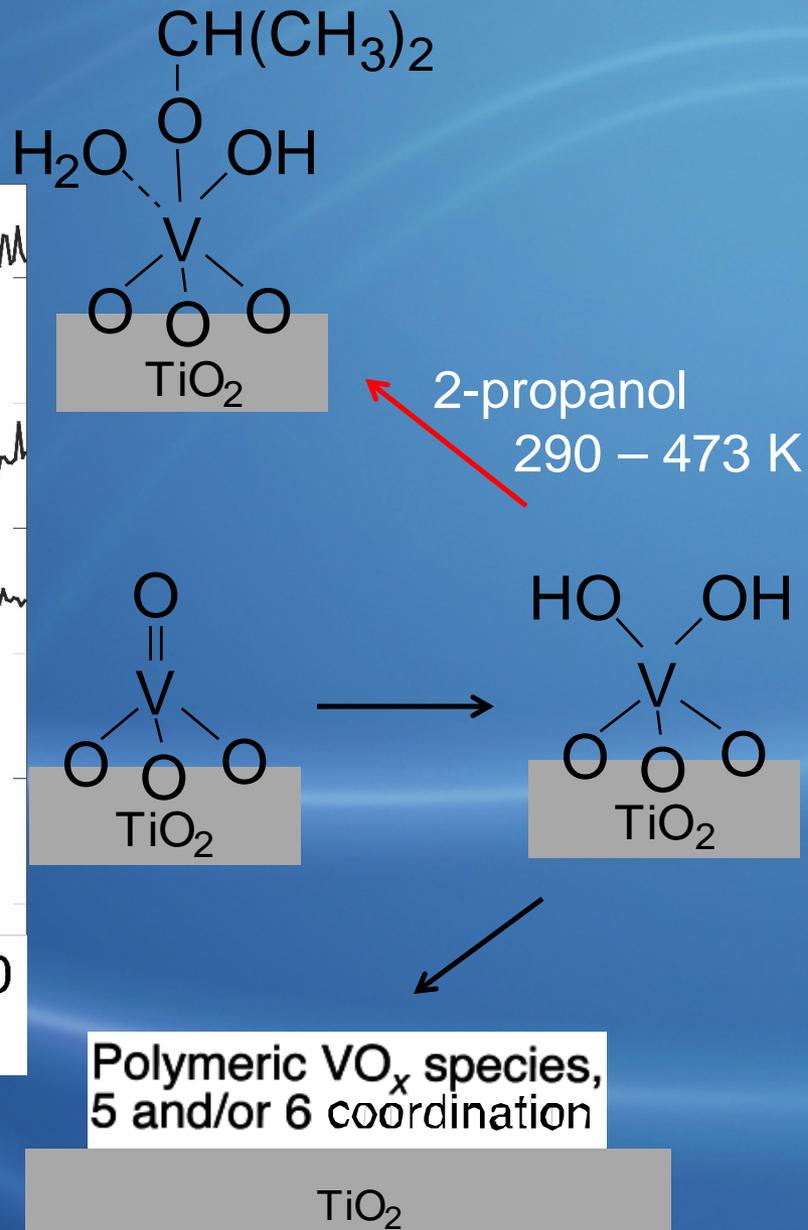
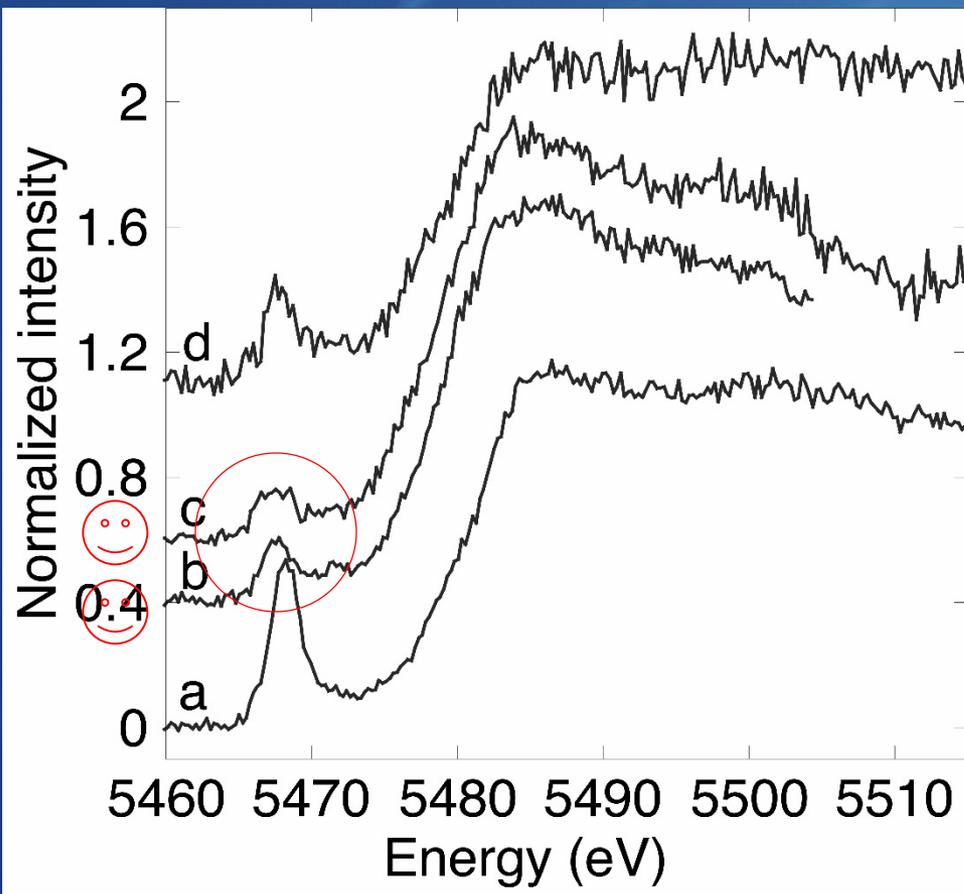
(A)  $\chi$  functions for  $\text{V/TiO}_2$  (1.0 wt% V) in 0.85 kPa of water at 473 K (b),  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (c).

(B) Best-fits for filtered  $k^3$ -weighted  $\chi$ -functions of  $\text{V/TiO}_2$  in  $k$ -space (1) and  $R$ -space (2; the magnitude and imaginary parts). — : experiment and ---- : theory.



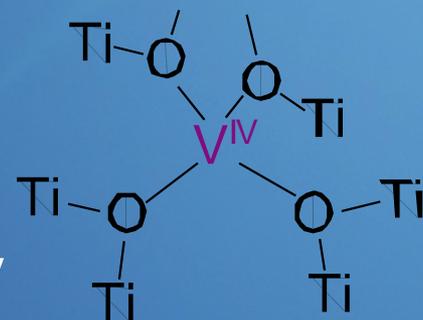
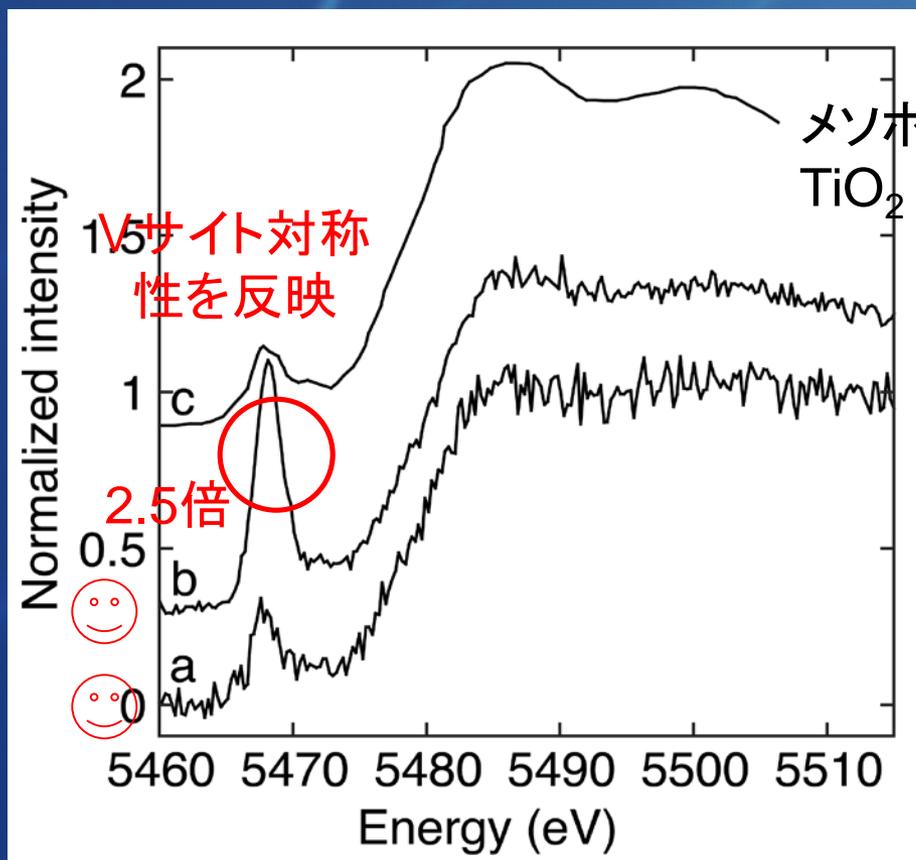
c: 2-propanol (3.2 kPa), 473 K

b: 2-propanol (3.2 kPa), 290 K



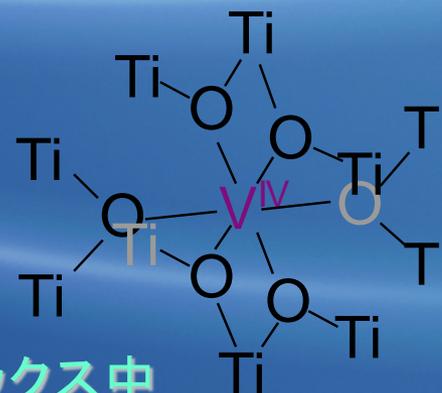
# メソポーラスV-TiO<sub>2</sub>

$$R(V-O) = 1.67 \text{ \AA}, N = 4.1 \pm 0.6$$



10 wt% V  
0.6 wt% V

V/Ti = 1/5  
Vを増やすと  
対称性低下



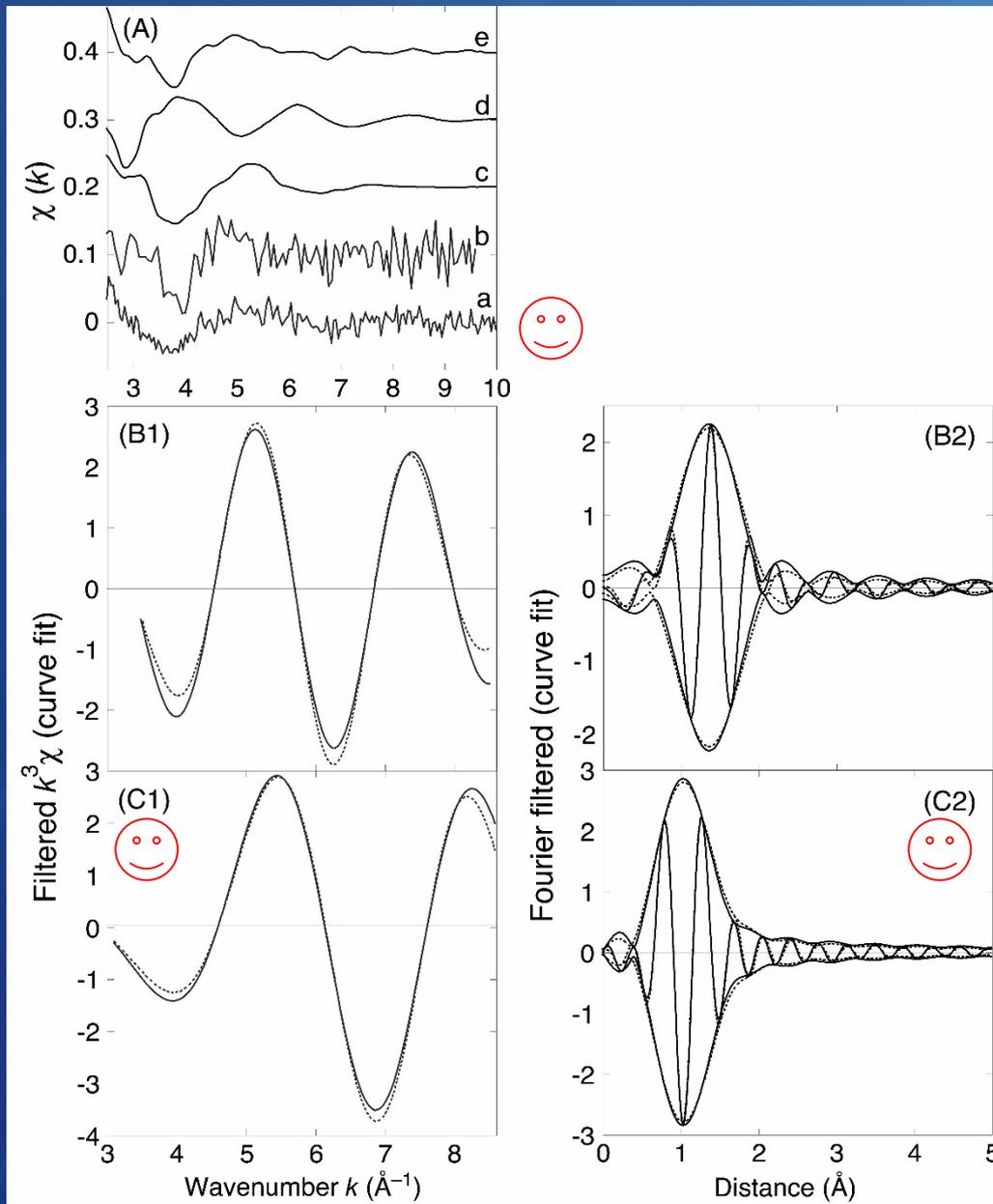
V/Ti = 1/100

V<sup>4+</sup>がTiO<sub>2</sub>マトリックス中のTiサイトを置換

## V K-edge EXAFS.

(A)  $\chi$  functions for **fresh mesoporous V-TiO<sub>2</sub>** (10.4 wt% V) (a), NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> (c), VOSO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O (d), Mn<sub>0.9</sub>V<sub>1.8</sub>Mo<sub>0.2</sub>O<sub>6</sub> (e).

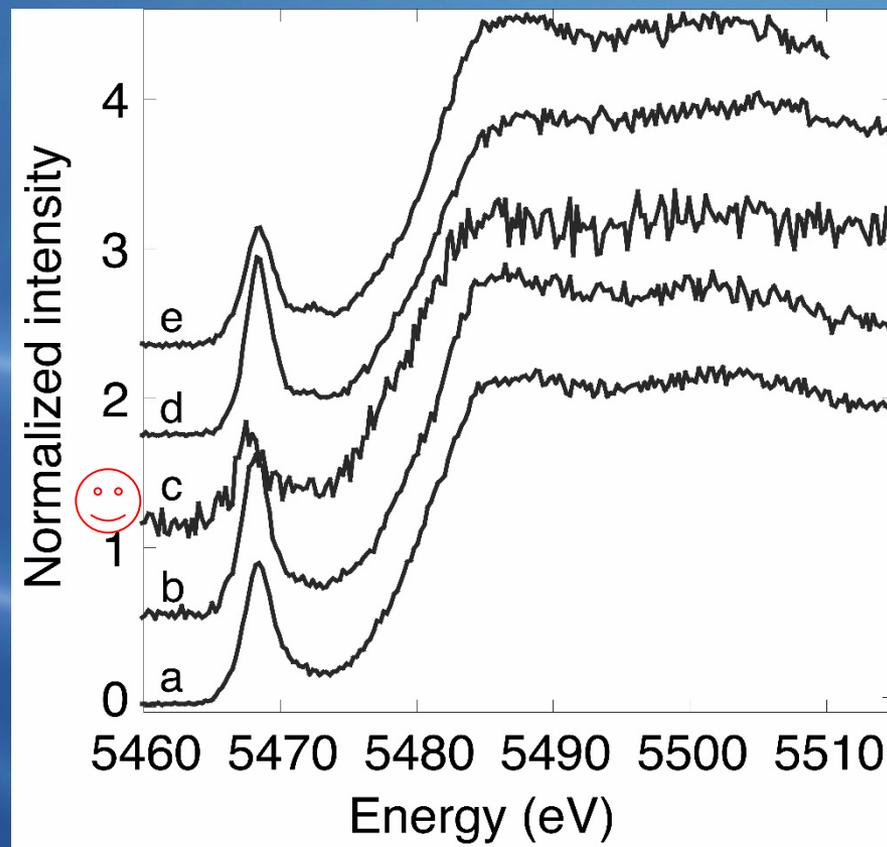
(C) Best-fits for filtered  $k^3$ -weighted  $\chi$ -functions of **mesoporous V-TiO<sub>2</sub>** in  $k$ -space (1) and  $R$ -space (2).



# 創り分けたVサイト構造

a	V/TiO <sub>2</sub>	3.0 wt% V
b		1.0wt% V
c	Mesoporous V-TiO <sub>2</sub>	0.6wt% V
		10.4wt% V
d	V/mesoporous-TiO <sub>2</sub>	1.0wt% V
e	Sol-gel V-TiO <sub>2</sub>	2.0wt% V

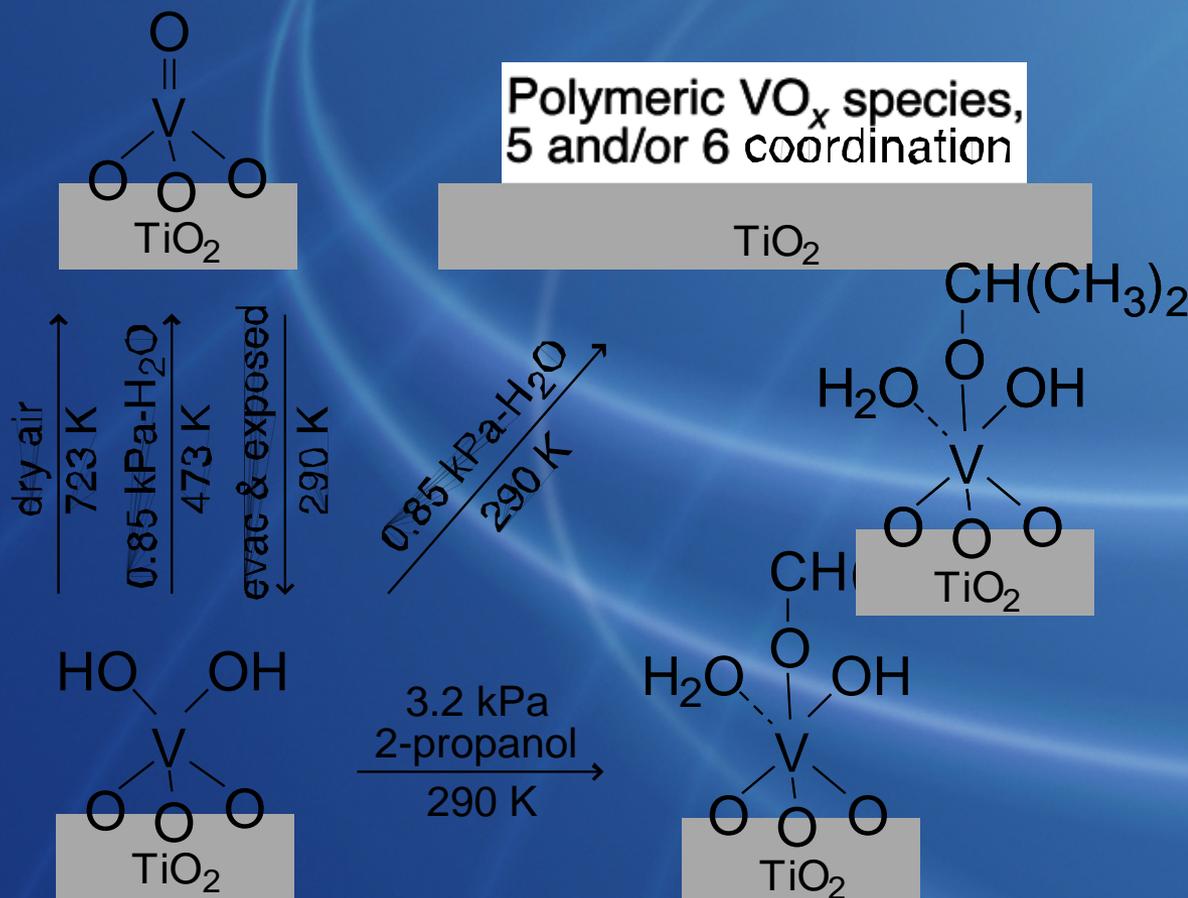
c メソポーラスV-TiO<sub>2</sub>のみV<sup>IV</sup>構造; a, b V/TiO<sub>2</sub> ≈ d V/メソポーラスTiO<sub>2</sub> ≈ e ゼルゲルTiO<sub>2</sub> (V<sup>V</sup>構造)。創り分けはV含有量に依存しない



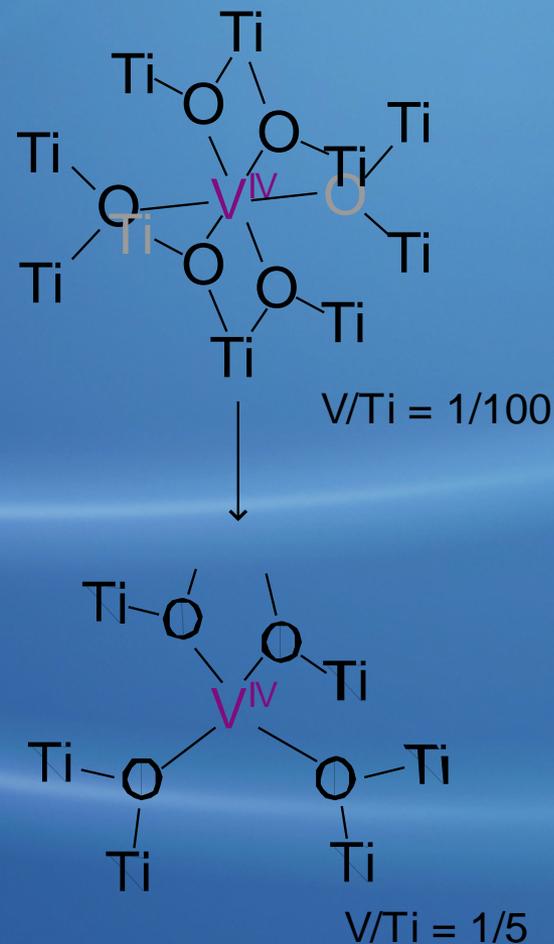
# V/TiO<sub>2</sub>、V/メソポーラスTiO<sub>2</sub>、ゾルゲルTiO<sub>2</sub>に共通する表面分散V<sup>V</sup>サイト構造

## メソポーラスV-TiO<sub>2</sub>のみV<sup>IV</sup>の置換構造

(A) Impregnated catalysts



(B) Mesoporous (High surface area)



## V $K\alpha_1$ 線選択XAFSにより明らかにした、V/TiO<sub>2</sub>触媒のVサイト 活性構造変換の位置づけ

- (a) V/SiO<sub>2</sub>およびV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の乾燥空气中脱水(723 K)前後XANES (Olthofら, 2000)  $\approx$  水蒸気処理(473 K)前後 (this work)
- (b) 脱水後歪んだ分散4配位構造 (Eckertら, <sup>51</sup>V NMR, 1989; Deoら, Raman, 1991; Vittadiniら, DFT, 2005)  $\approx$  in situ水蒸気存在下 (this work)  $\neq$  290 Kでの水蒸気による表面重合種 (Jehngら, Raman, 1996)
- (c) V/TiO<sub>2</sub>およびV/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>はエタノールと反応(298 K)しV–O–M結合形成、V/SiO<sub>2</sub>では無反応 (Wentら, Raman, 1990)  $\approx$  2-プロパノールのV/TiO<sub>2</sub>への解離吸着(290 K, this work)
- (d) ゼルゲルV-TiO<sub>2</sub>が固溶(723~1173 K; Balikdjianら, XRD, 2000)  $\neq$  表面分散V<sup>V</sup>種 (this work)  $\rightarrow$  V含有率より焼成温度が相決定

# 展開： メソポーラスV-TiO<sub>2</sub>とイオン注 入V-TiO<sub>2</sub>との類似性

## ☞ 可視光触媒作用の開発

興味のある学生さんは、ぜひご連絡く  
ださい

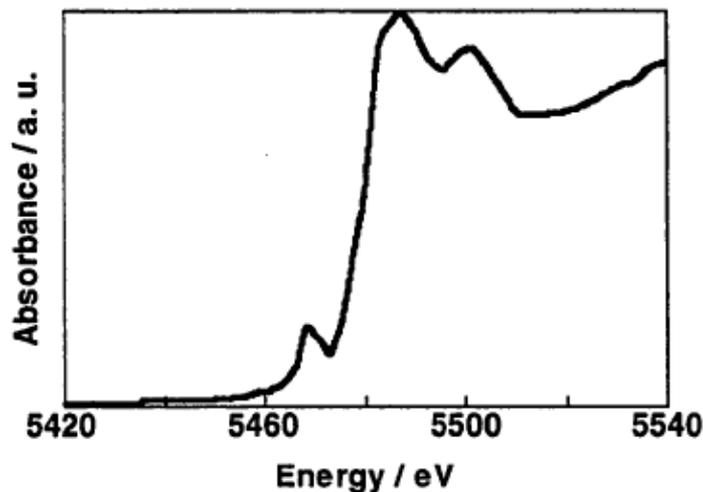


Fig. 4 The V K-edge XANES spectrum of V ion-implanted TiO<sub>2</sub>.

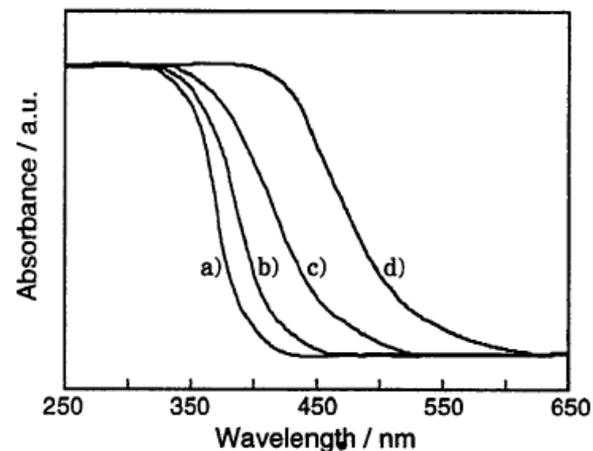
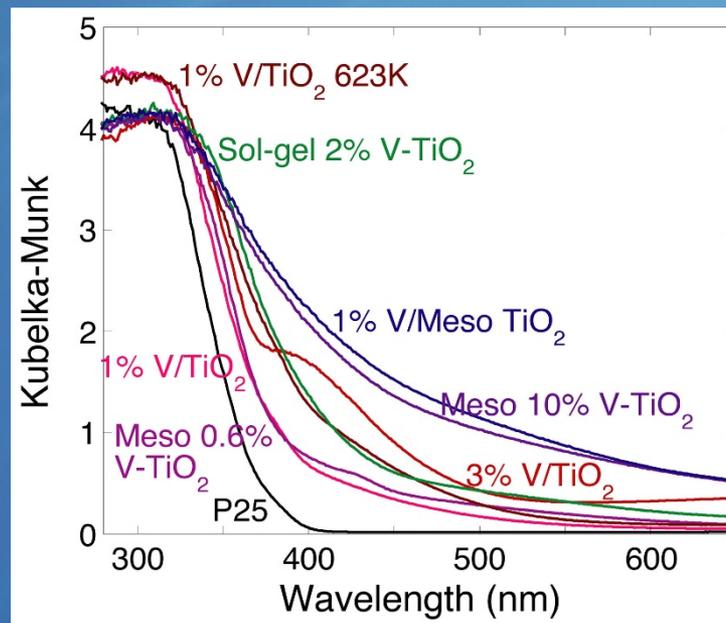
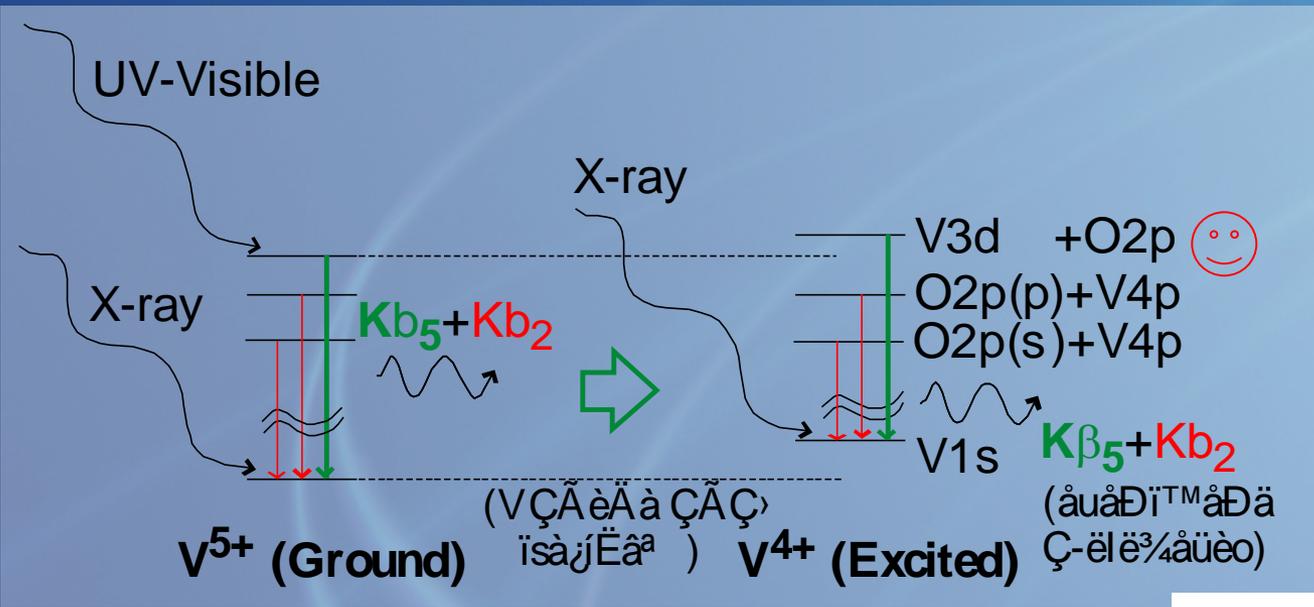
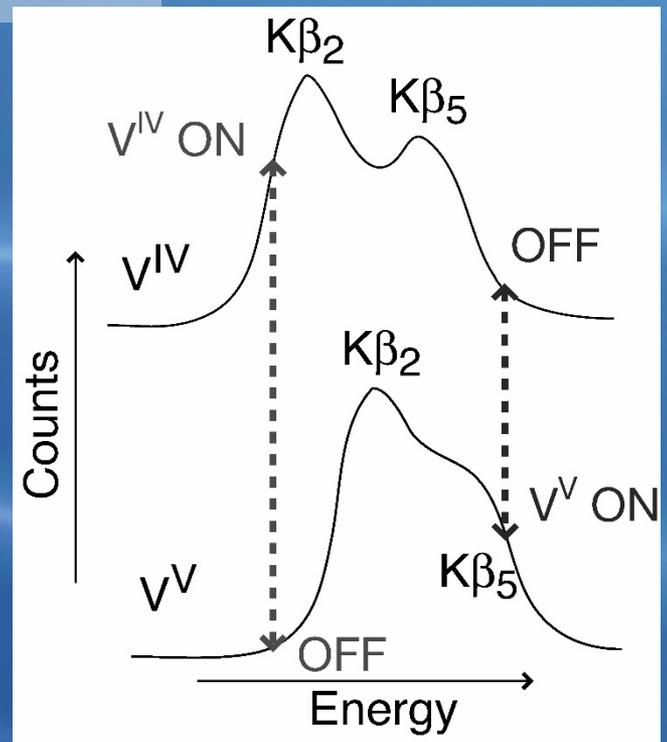


Fig. 1 UV-VIS spectra (diffuse reflectance) of the TiO<sub>2</sub> (a) and the TiO<sub>2</sub> implanted with Cr ions (b-d). (amounts of Cr ion implanted: (in mol/g-TiO<sub>2</sub>) b: 2.2 x 10<sup>-7</sup>, c: 6.6 x 10<sup>-7</sup>, d: 1.3 x 10<sup>-6</sup>).



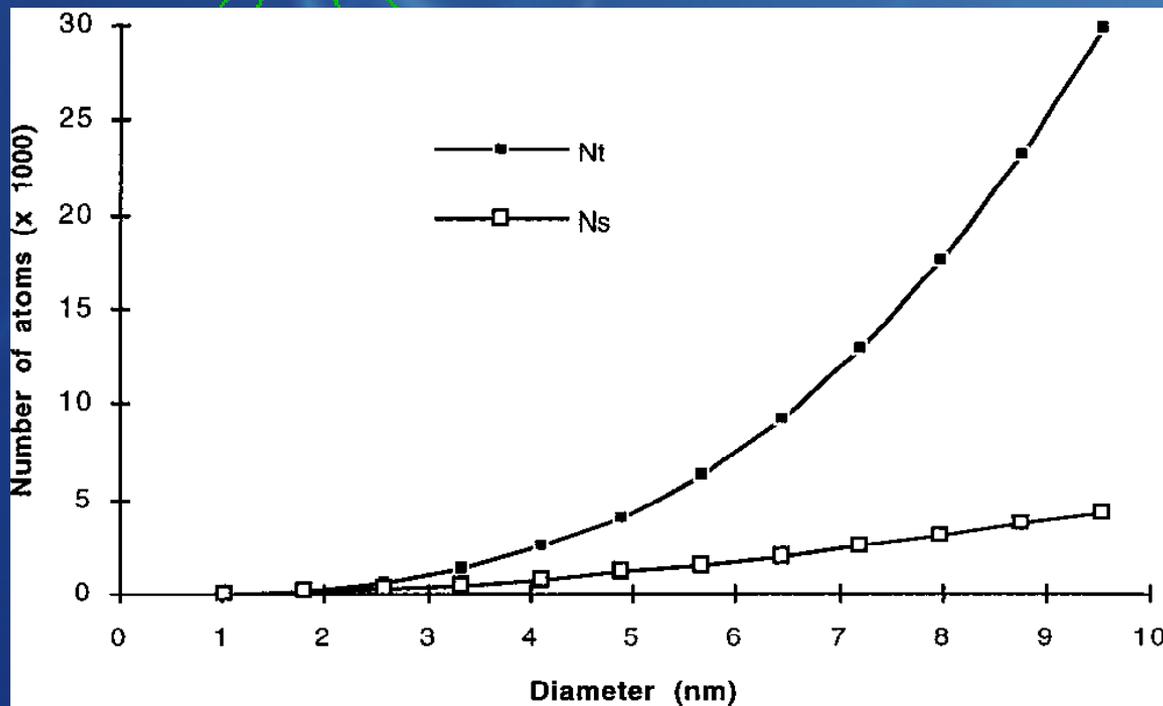
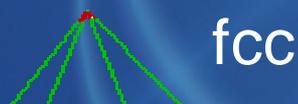
展開:

V  $K\beta_5$ を分光したXAFSにより、アルコール脱水素過程に関わっている  $V^{VI}$ 中間種を選択して情報を得る



# Pt-Sn触媒

水素化/水素化分解用金属触媒の選択性をコントロールするヘテロ原子(硫黄、セレン、すず)の作用原理



Cubo-octahedral 金属微粒子のどの位置でヘテロ原子は作用するか？

(👉 さらに反応分子と相互作用した中間体のその場解析)

金属微粒子表面 corner,  
edge, plane サイトの順に  
Sn が置換してゆくモデル

金属微粒子表面を  $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$  が修飾したモデル

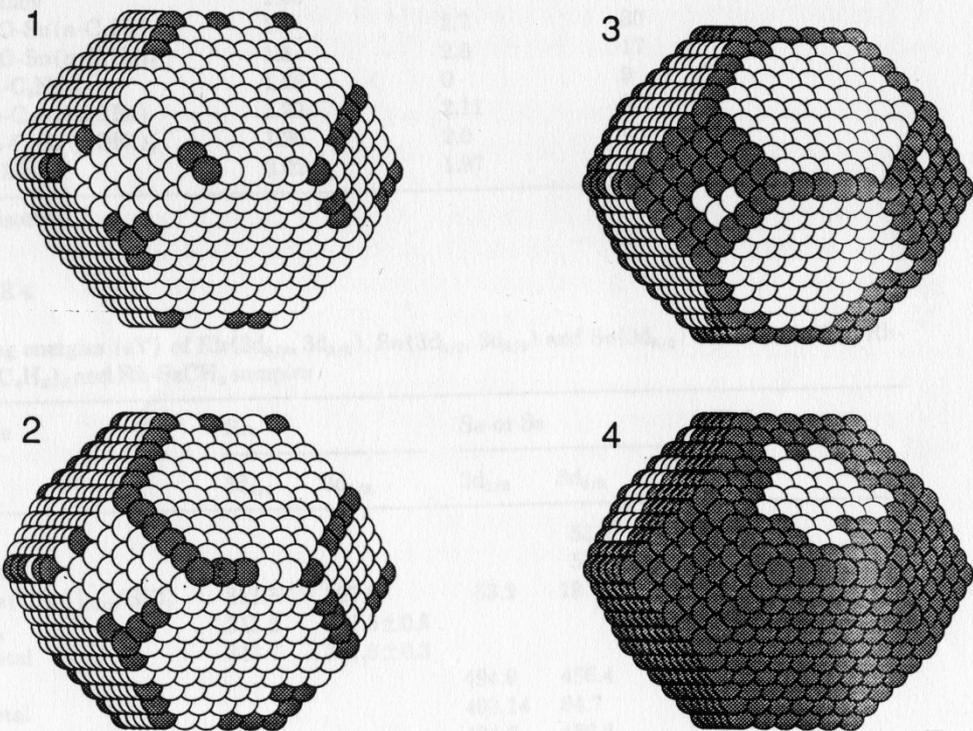
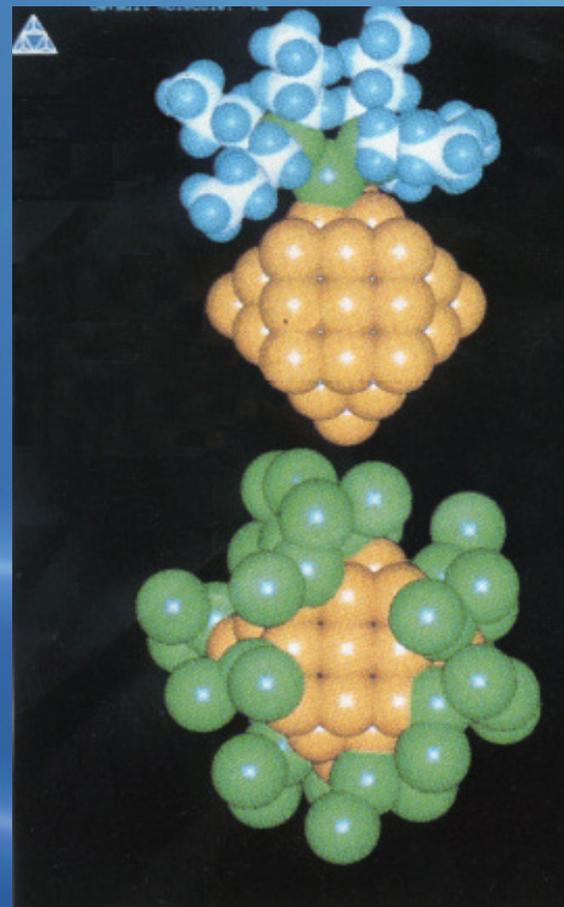
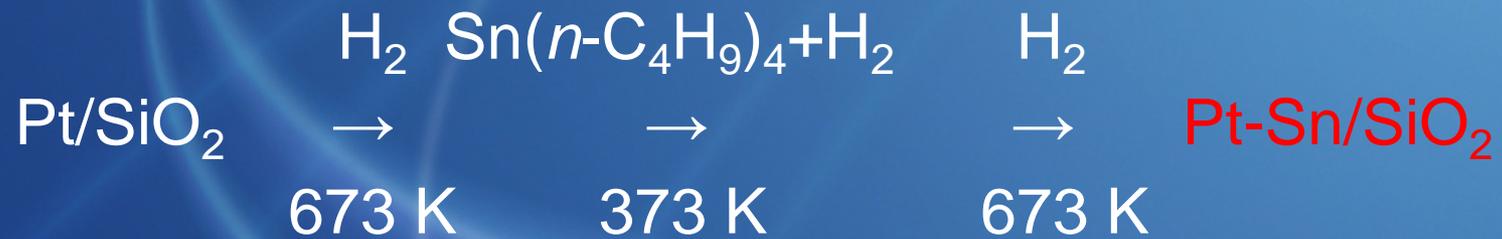


Fig. 5. A cubooctahedral particle gradually being covered with Sn atoms. The Sn preferentially fills the corners and edges, and eventually the denser surface planes.



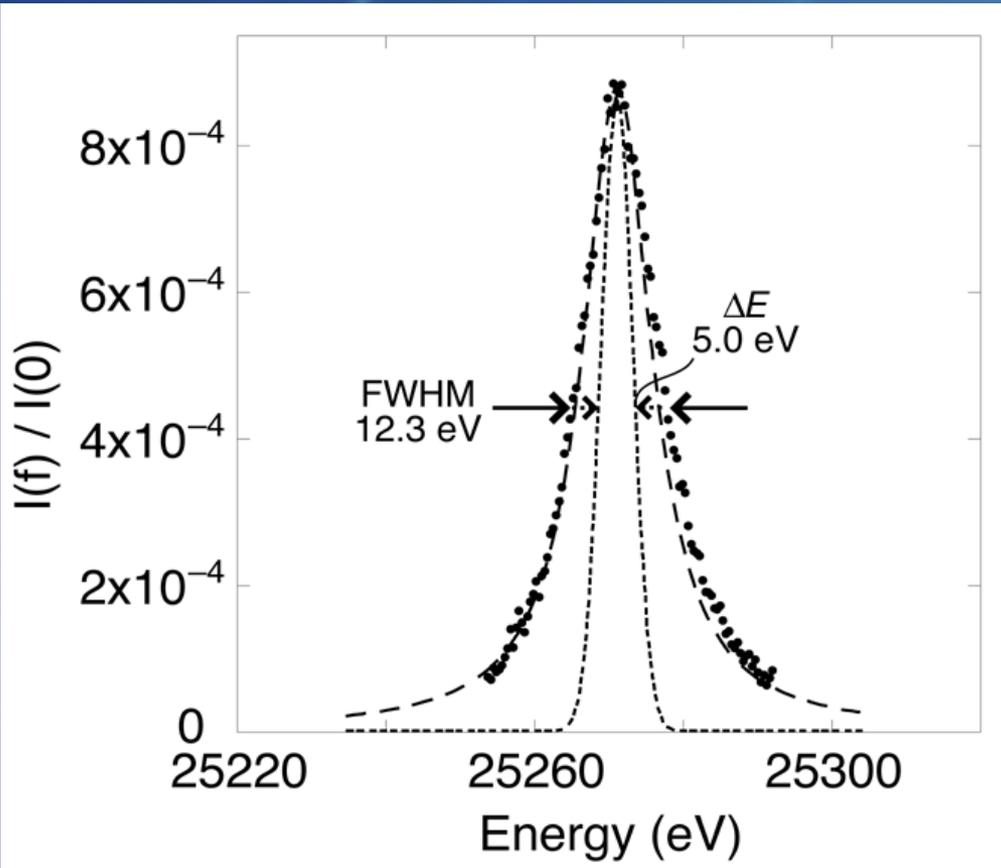
# Sn $K\alpha_1$ 線選択XAFSにより、活性化Pt-Sn/SiO<sub>2</sub>触媒中 Snサイト構造(配置)を示す



2.5 wt% Pt  
Sn/Pt = 1.0 (atomic ratio)

# すず $K\alpha_1$ 蛍光スペクトル 金属すず

SPring-8 10XU  
37XU  
にて実施



励起光 : 29235.0 eV

ピーク半値幅 12.3 eV

$K\alpha_1$  自然幅 11.24 eV (---)

装置分解能  $\Delta E$  5.0 eV (●●)

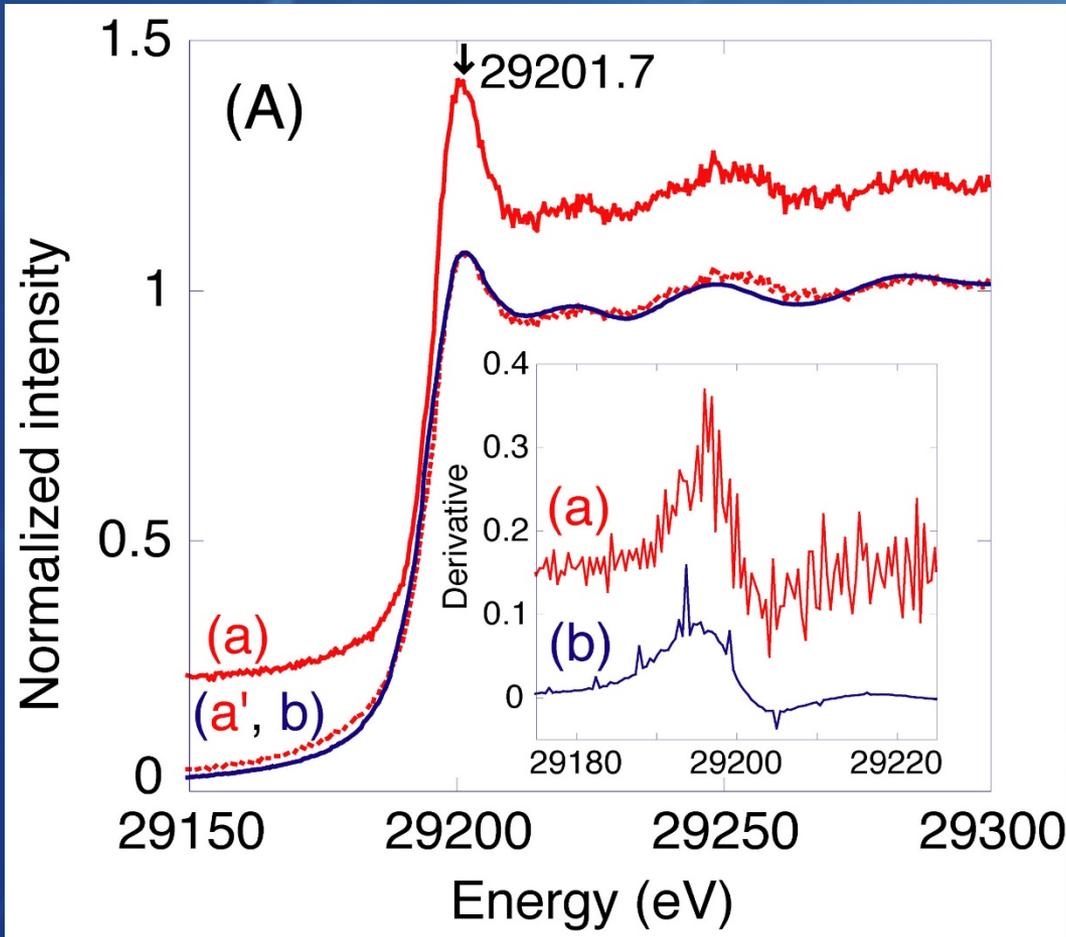
4

$\Delta E < \text{Sn K内殻空孔寿命幅 } \Gamma_K$   
(5.0 eV)      (8.49 eV)

の関係式を満たす

# Sn $K\alpha_1$ 選択 Sn K 吸収端 XAFS (a)

## 金属すず



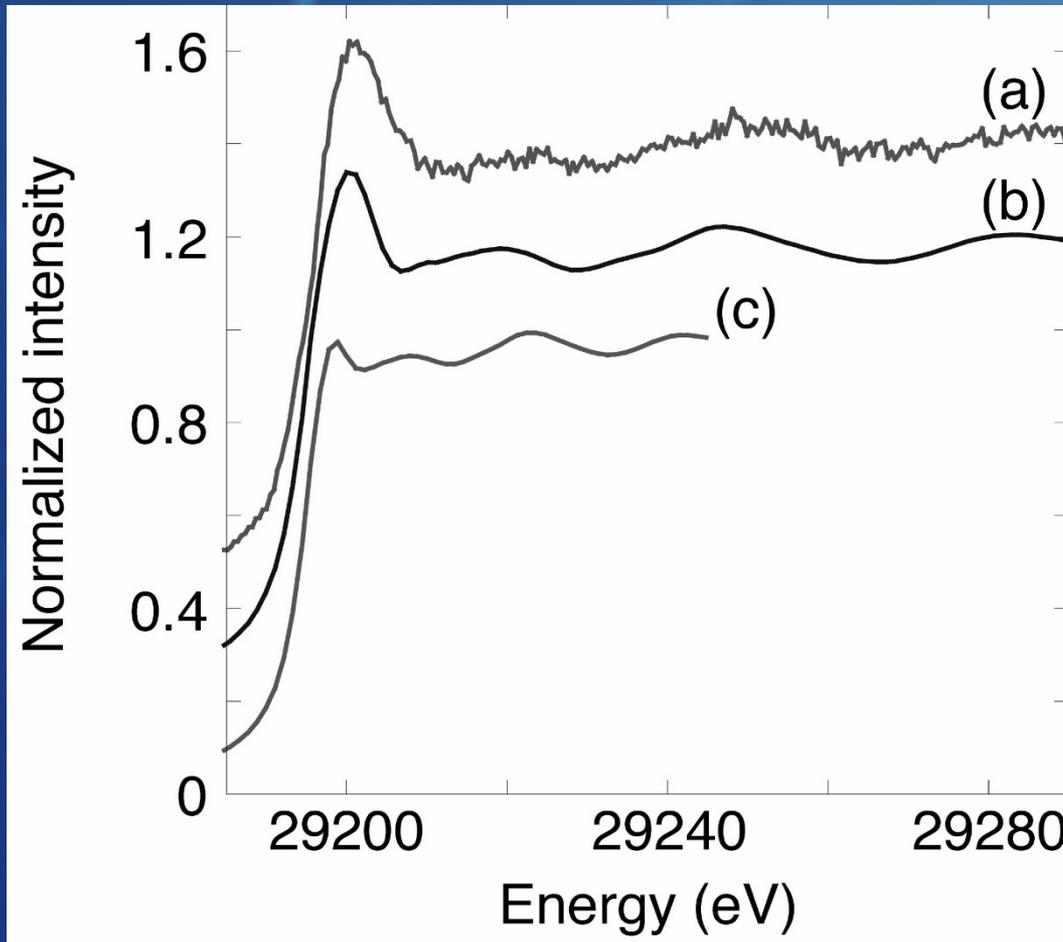
$\Delta E < \Gamma_K$  を満たす:

高エネルギー端のためブロード化して使えなかった XANES (b; 通常法) がシャープに、Sn 価数の議論可能 (挿入図: 1次微分)

a': 幅  $\Gamma_K$  のローレンツ関数で a を convolute 後

# Sn $K\alpha_1$ 選択 Sn K 吸収端 XAFS (a, 実験)

## 金属すず



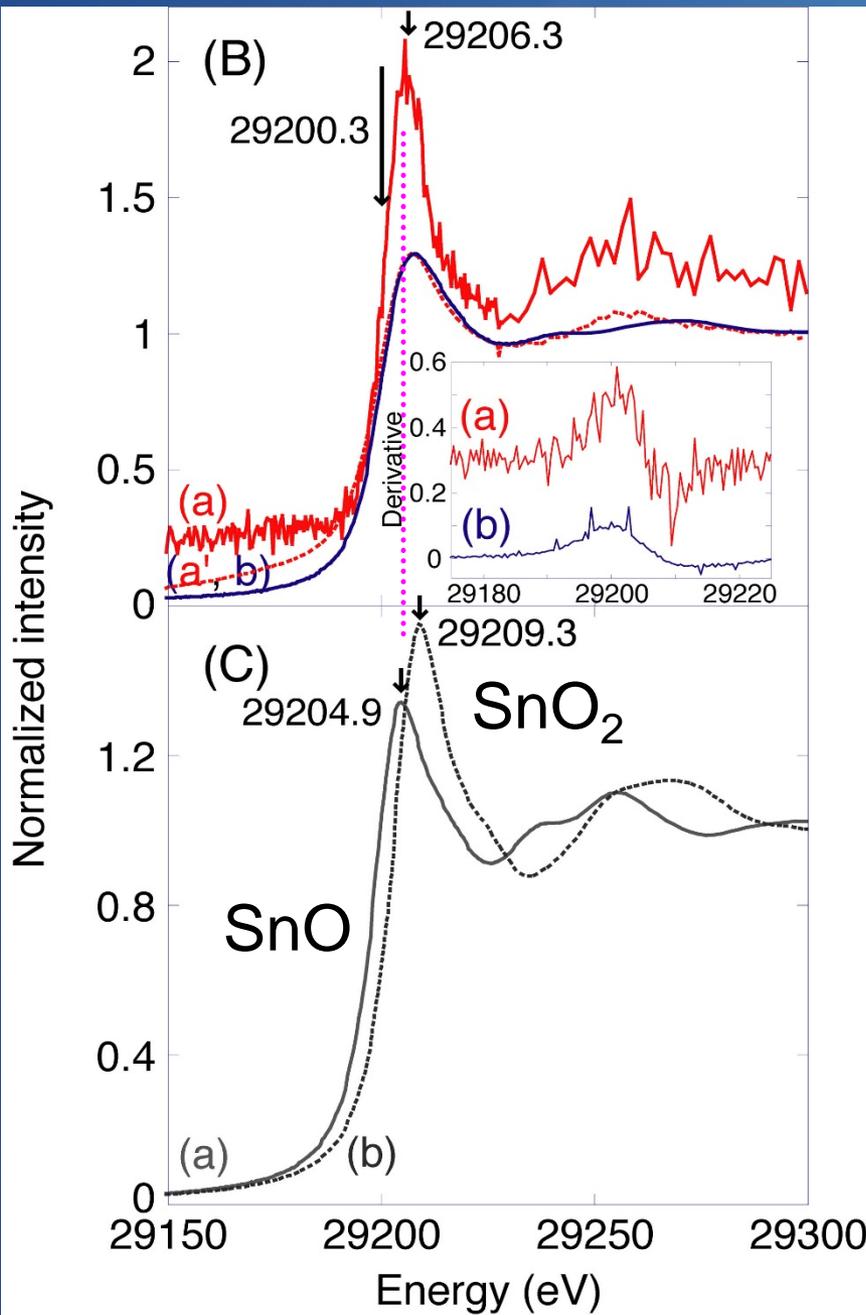
ab initio 多重散乱計算  
(FEFF8) と比較

(b) pure imaginary  
“optical” potential = -  
2.0 eV

(c) 0 eV (通常法スペ  
クトルに類似)

展開: SPring-8での高  
エネルギーXAFS実験  
の体系的な改良を計  
算で予測可能

# 活性化Pt-Sn/SiO<sub>2</sub>触媒



(B)通常法XANES(b)よりSn K $\alpha_1$ 選択XANESでは格段にシャープ化(a)、Sn<sup>II</sup>支配的  
(挿入図:1次微分)

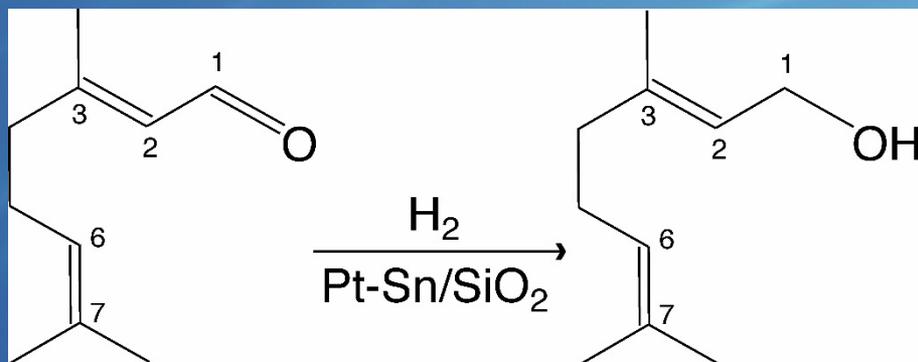
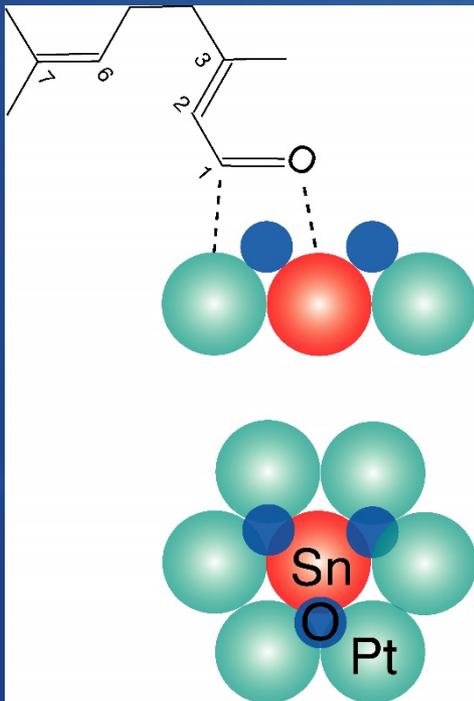
a': 幅 $\Gamma_K$ のローレンツ関数でaをconvolute後

## EXAFS

$R(\text{Sn-O}) = 2.06 \text{ \AA}$ ,  $N = 3 \sim 4$

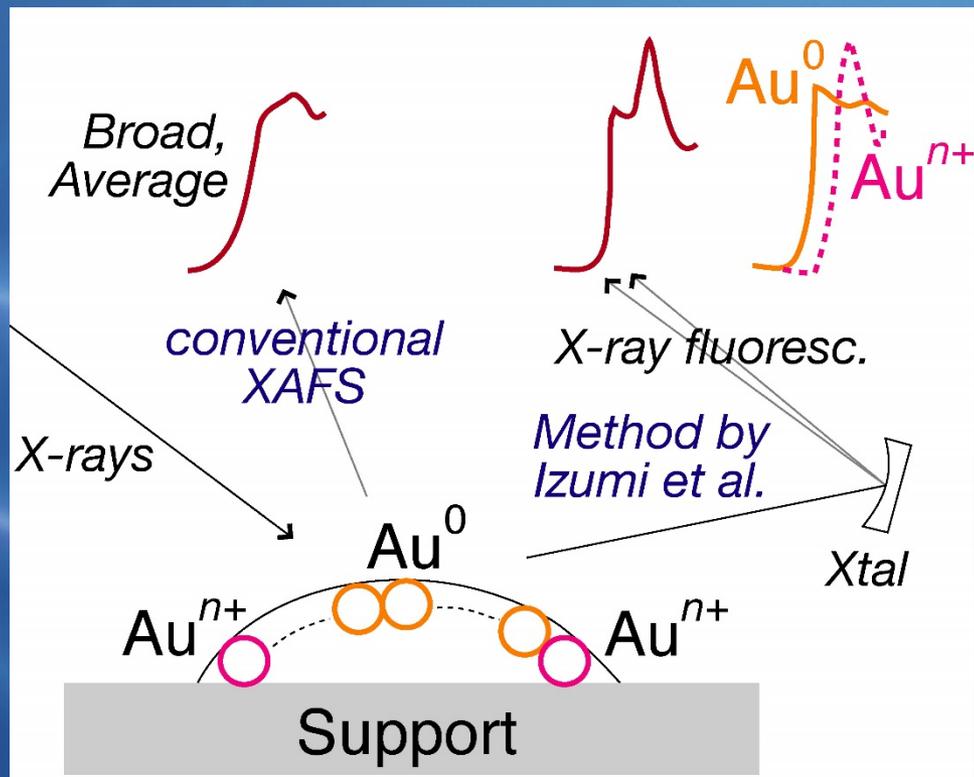
$R(\text{Sn-Pt}) = 2.70 \text{ \AA}$ ,  $N = 8 \sim 10$

# カルボニル選択水素化作用



表面置換Sn<sup>II</sup>のCO基への静電的引力による選択水素化コントロール

展開：微粒子金属側(Au, Pt L<sub>3</sub>; Ru, Rh, Pd K)の状態識別XAFS

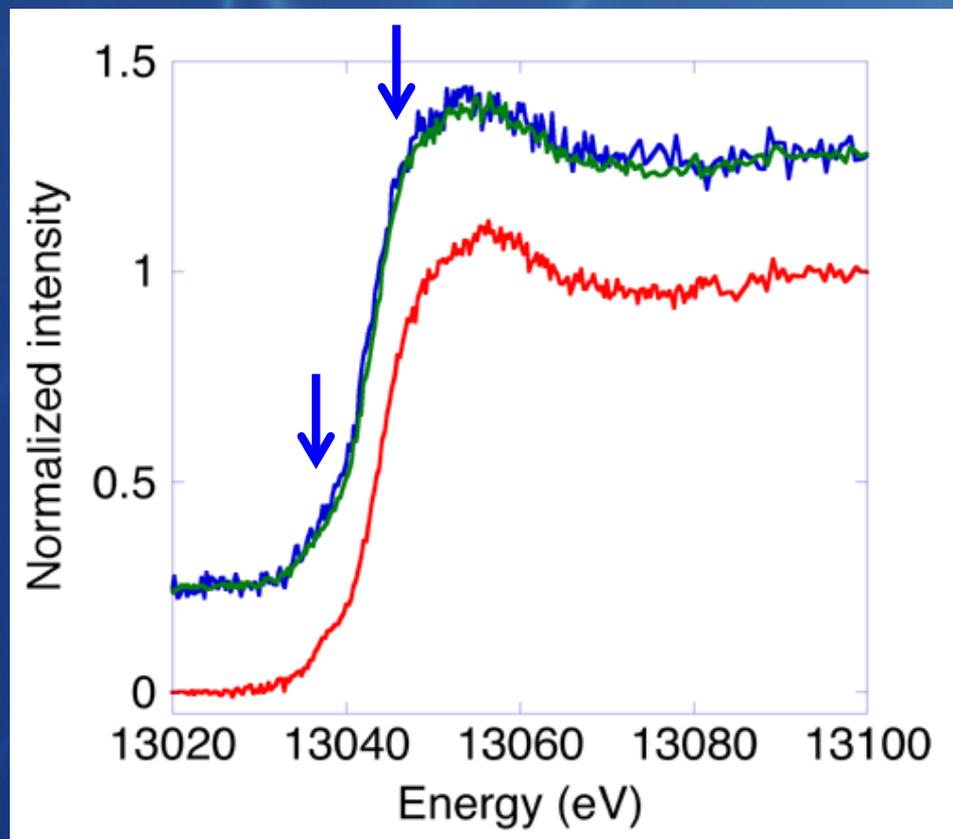


メソポーラス担持触媒開発中：興味のある学生さんは、ぜひご連絡ください

# 環境用表面材料にも適用

層状複水酸化物  
 $[\text{Mg}_3\text{Fe}(\text{OH})_8]^{+2}(\text{CO}_3^{2-}) \cdot 3\text{H}_2\text{O}$   
が微量鉛除去に有効

肩・裾野が分離した  
スペクトルが得られる

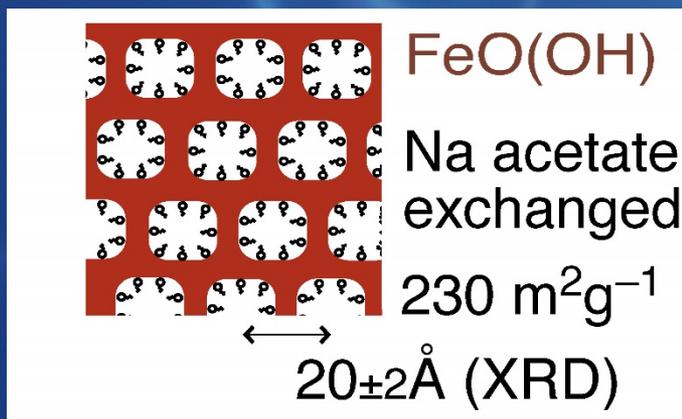
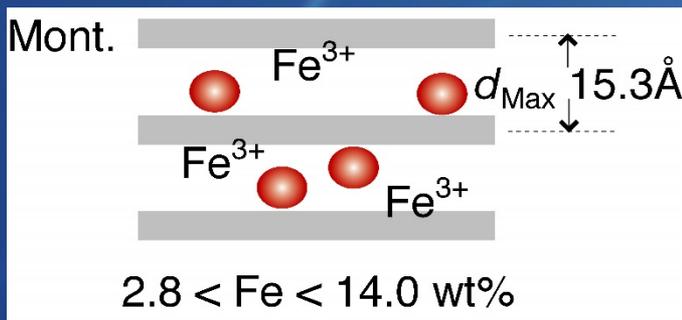


Pb L $\alpha_1$  (10551.5 eV)検出Pb  
L $_3$ 端XAFS

100ppb Pb $^{2+}$ 水溶液から吸着  
 $-\text{OH}^+ + \text{Pb}^{2+} \rightarrow -\text{OPb}^{2+} + \text{H}^+$   
(表面イオン交換)

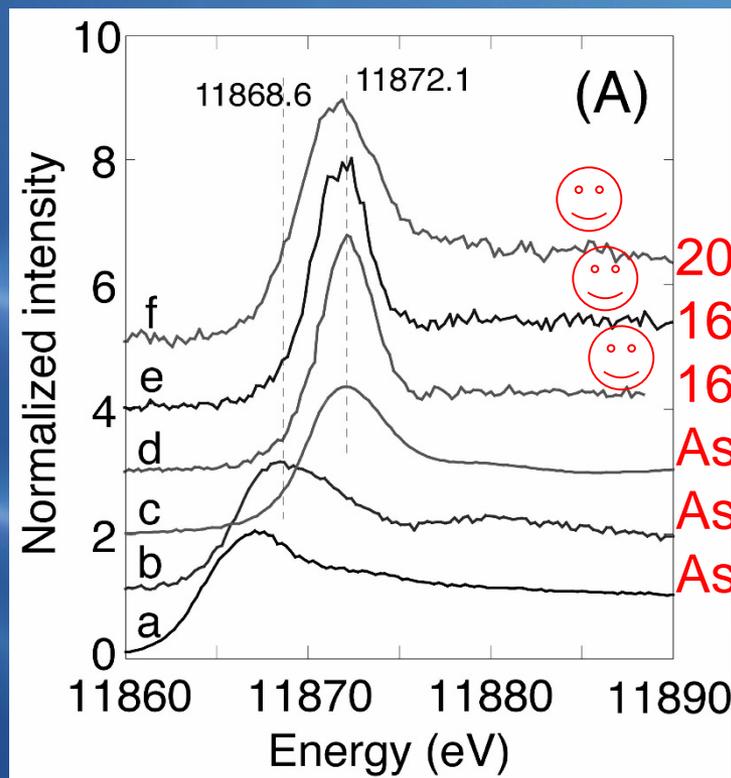
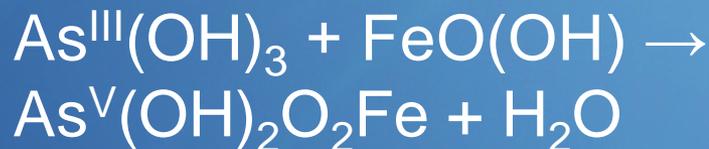
1 ppm Pb $^{2+}$ 水溶液から吸着  
 $n\text{CO}_3^{2-} + 2(1-n)\text{OH}^- + \text{Pb}^{2+}$   
 $\rightleftharpoons n\text{PbCO}_3 \cdot (1-n)\text{Pb}(\text{OH})_2$   
(凝集)

# ナノ粒子およびマイクロポーラス $\text{FeO}_x(\text{OH})_y$ $\rightarrow$ 微量ヒ素(III)除去に有効



シャープなスペクトルが得られる

## As $K\alpha_1$ (10543.7 eV) 検出 XAFS



200ppb  $\text{As}^{\text{III}}$ より  
 16 ppm  $\text{As}^{\text{III}}$ より  
 16ppm  $\text{As}^{\text{V}}$ より  
 $\text{As}^{\text{V}}$ 標準  
 $\text{As}^{\text{III}}$ 標準  
 $\text{As}^0$ 標準

# 謝辞

## 研究メンバー

永森弘康・清瀧史貴・湊 丈俊・Dilshad Masih(東工大)

## 共同研究者

吉武英昭Gr (横国大)・清田佳美(産創研)・宇留賀朋哉Gr (SPring-8)・Jean Pierre Candy Gr(CNRS仏)・岩澤康裕Gr (東大)・秋鹿研一Gr(東工大)・野村昌治(KEK-PF)・福島 整Gr (物質研)・石井真史(SPring-8)

## 費用援助

基盤B, C、特定領域(極微構造反応)、若手B、奨励A、萌芽的(以上科研費)、東レ科学技術研究助成、山田科学振興研究援助、KAST研究助成;文科省ナノテク支援