

(様式第5号)

## XAFSによるチタン含有ゼオライト触媒のチタンの局所構造解析 Local structure analysis of Ti species incorporated in TS-1 zeolite framework by means of XAFS

朝倉博行<sup>1</sup>・山本旭<sup>2</sup>・宍戸哲也<sup>2</sup>・田中庸裕<sup>2</sup>

ASAKURA, Hiroyuki<sup>1</sup>; YAMAMOYO, Akira<sup>2</sup>; SHISHIDO, Tetsuya<sup>2</sup>; TANAKA Tsunehiro<sup>2</sup>

名古屋大学シンクロトロン光研究センター<sup>1</sup>・京都大学大学院工学研究科<sup>2</sup>

Nagoya University Synchrotron Radiation Research Center<sup>1</sup>・Graduate School of Engineering, Kyoto University<sup>2</sup>

### 1. 概要

脂肪酸のエポキシ化反応に高い活性を示すメソ細孔を有するチタンシリカライト TS-1 の Ti の局所構造を Ti K-edge XANES スペクトルにより検討した。その結果、高い活性を示す TS-1 の調製条件においては、ゼオライトの四配位サイトに Ti が多く置換されており、触媒活性とよい相関を示すことが明らかになった。

#### (English)

Local structure of Ti species incorporated in mesoporous TS-1 zeolite, which showed much more improved catalytic performance in the epoxidation of fatty acid than the conventional TS-1, was investigated by means of Ti K-edge XAFS. Quantitative analysis of pre-edge region of Ti K-edge XANES spectra demonstrated that the highest catalytically active TS-1 zeolite have the highest amount of 4-coordinated Ti species.

### 2. 背景と目的

ゼオライトの骨格の一部が Ti に置換された Ti 含有ゼオライトは、フェノールの水酸化、プロピレンのエポキシ化、シクロヘキサンの酸化、バックマン転移反応など多くの酸化反応の触媒として働くことが知られている。Ti は触媒調製条件により、ゼオライト骨格内に四配位の Ti(IV)あるいは骨格外に六配位の Ti(VI)として組み込まれる。Ti 含有ゼオライトの触媒作用はチタンペルオキシ種(Ti-OOH)が溶媒分子の水酸基と反応することによって生成する五員環の中間体が重要な役割を果たしていると考えられている<sup>[1,2]</sup>。また、Ti 含有ゼオライトの触媒活性は Ti の構造、基質及び酸化剤の分子の大きさ、溶媒の性質、結晶の大きさ、細孔構造あるいは疎水性などに強い影響を受け<sup>[3,4]</sup>、一般的に Ti(IV)サイトは Ti(VI)に比べて活性及び選択性の点でよい触媒特性を示し、メソ細孔構造も Ti 含有ゼオライトの触媒活性を向上させることが知られている<sup>[5,6]</sup>

本研究では Ti-MCM-41 から steam assisted crystallization method を用いることでメソ細孔を有するチタンシリカライト TS-1 触媒を調製した。メソポーラス TS-1 は従来の TS-1 に比べて脂肪酸のエポキシ化において高い触媒活性を示しており、メソ細孔構造を導入することによって活性が向上したと考えている。メソポーラス TS-1 における Ti の構造の役割について検討することは重要である。ゼオライト骨格内の Ti の構造は一般的には赤外あるいは紫外可視分光法により推定されているが、TiO<sub>2</sub> と Ti(IV)のスペクトルを分離することは困難であり、Ti 含有ゼオライト試料における Ti(IV)の同定、定量ともに困難だが、XAFS 測定によってゼオライト中の Ti の構造について検討した例がある<sup>[7]</sup>。このように、数 nm 程度のメソ細孔をもち活性点と考えられる Ti 近傍(4 nm 以下程度)の構造を XAFS により明らかにすることは近年ナノ構造触媒として注目される触媒の評価として重要である。

本課題では、新たに調製した TS-1 触媒の Ti の局所構造と触媒活性の相関について XAFS を用いて検討することで、触媒設計の指針を得ることを目的に XAFS スペクトル測定を行った。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

調整条件の異なるTS-1中のTi(IV)は大気中の水分に容易に水和されて構造が変化するため、まずTS-1を適切な厚みのペレットに成形して、ガラス管に入れ、真空引きしながら加熱することで表面の水分子を除去した (Figure 1). その後脱水条件を保ったまま、透過法によるTi K-edge XAFSスペクトル測定を行った。また、Tiの各種参照試料を合成、ペレットに成形したものを同様に透過法により測定した。

得られた XAFS スペクトルについては四配位の Ti(IV)と六配位の Ti(VI)で大きく異なるプレッジピークに着目し、ピーク分離を行うことでプレッジピークの大きさによる配位環境の評価と触媒活性の相関について検討した。

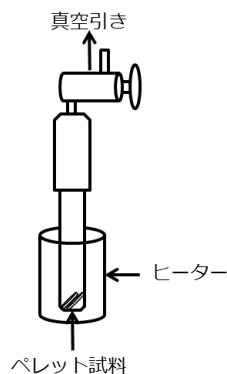


Figure 2 TS-1 前処理

### 4. 実験結果と考察

Figure 2 に今回測定した TS-1 触媒の Ti K-edge XANES スペクトルのプレッジ領域を拡大した図を示す。四配位の Ti(IV)を含む  $Y_2TiMoO_8$  では大きなプレッジピークを示すのに対し、六配位の Ti(VI)を含む  $NiTiO_3$  は小さいことがわかる。次にそれぞれ結晶化にかけた時間の異なる TS-1 について脱水処理を行ったものおよびペレットを大気中で水和させたもののスペクトルを示す。長時間結晶化した TS-1 のプレッジピークが大きくなっていることから、結晶化操作を行うことでTi(IV)が増加していることがわかった。この結果はそれぞれの TS-1 を脂肪酸のエポキシ化反応に適用したときの触媒活性とよい相関を示した。

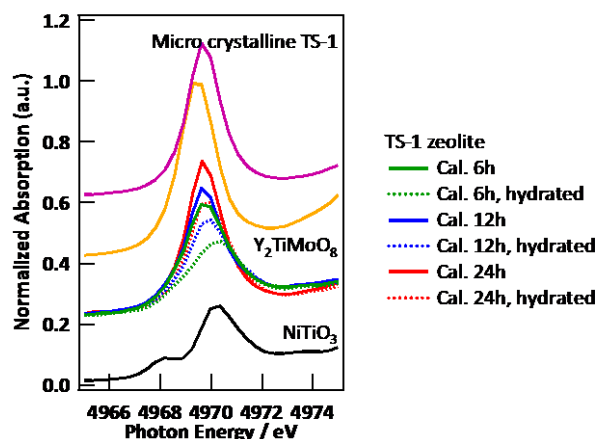


Figure 1 Pre-edge region of Ti K-edge XANES spectra of TS-1 samples and reference samples

### 5. 今後の課題

スペクトルの質が低かったため、EXAFS スペクトルの解析を行うことができなかった。より均質な試料調製を行い、測定時間を延ばすとともに、光学系の検討を行う必要もあると考えられる。

### 6. 参考文献

- [1] G. Bellussi, A. Carati, M.G. Clerici, G. Maddinelli, and R. Millini, *J. Catal.*, **1992**, *133*, 220.
- [2] P. Wu, T. Komatsu, and T. Yashima, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 9297.
- [3] U. Wilkenhoner, G. Langhendries, F. van Laar, G.V. Baron, D.W. Gammon, P. A. Jacobs, and E. van Steen, *J. Catal.*, **2001**, *203*, 201.
- [4] O.J. Kerton, P. McMorn, D. Bethell, F. King, F. Hancock, A. Burrows, C.J. Kiely, S. Ellwood, and G. Hutchings, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2005**, *7*, 2671.
- [5] P.Y. Chao, S.T. Tsai, T.C. Tsai, J. Mao, and X.W. Guo, *Top. Catal.*, **2009**, *52(1-2)*, 185, "Phenol Oxidation over Alkaline Treated TS-1 Catalysts".
- [6] S.T. Tsai, P.Y. Chao, T.C. Tsai, I. Wang, X.X. Liu, and X.W. Guo, *Catal. Today*, **2009**, *148*, 174, "Effects of Pore Structure of Post Treated TS-1 on Phenol Hydroxylation".
- [7] S.Y. Chen, C.Y. Tang, J.F. Lee, L.Y. Jang, T. Tatsumi and S. Cheng, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 2255.

### 7. 論文発表・特許 (注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

なし

### 8. キーワード (注：試料及び実験方法を特定する用語を2～3)

XAFS, ゼオライト

### 9. 研究成果公開について (注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消して下さい。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入して下さい (2012年度実施課題は2014年度末が期限となります。))

② 研究成果公報の原稿提出

(提出時期：2014年6月)