



水熱合成法により調製した V_2O_5 - SiO_2 光触媒の局所構造解析

山本 旭¹・朝倉博行²・寺村謙太郎^{1,3,4}・田中庸裕^{1,4}
京都大学工学研究科¹・名古屋大学シンクロトロン光研究センター²・
JST・さきがけ³・京都大学 ESICB⁴

1. 測定実施日

2013年9月10日 10時 – 18時30分 (2シフト), BL5S1

2. 概要

水熱合成法により調製した V_2O_5 - SiO_2 光触媒の活性サイト数を半定量的に見積もることを目的として、 V_2O_5 の含有量が異なる各サンプルのバナジウム K 殻吸収端 XAFS 測定を行った。

3. 背景と研究目的

シリカ担持酸化バナジウム (V_2O_5 - SiO_2) 光触媒上で、プロピレンからプロピレンオキシドへの選択酸化が進行する。最近我々は、水熱合成法により調製した V_2O_5 - SiO_2 が、含浸法により調製した V_2O_5 - SiO_2 よりも高い活性を示すことを見出した。

本反応の活性サイトは四配位型の孤立 VO_4 種であり、六配位型のバナジウム種からなる凝集種は本反応に活性を示さない。水熱合成法で調製した V_2O_5 - SiO_2 触媒においても活性点は、含浸法と同様、孤立 VO_4 種であることを示唆する結果が得られているため、水熱合成法で調製した触媒が高い活性を示したのは、活性点である孤立 VO_4 種の数も含浸法で調製したものと比較して多く存在するためであると考えられる。

バナジウム K 殻吸収端 XAFS スペクトルのプレッジピーク強度から、四配位と六配位で存在するバナジウム種数を半定量的に評価できる。本検討では、 V_2O_5 - SiO_2 触媒の XAFS スペクトルを測定することで、活性サイトである四配位の孤立 VO_4 種数を半定量的に評価し、水熱合成法で調製した触媒が高い活性を示す要因を明らかにすることを目的とする。

4. 実験内容

水熱合成法と含浸法で調製した V_2O_5 - SiO_2 触媒のバナジウム K 殻吸収端 XAFS 測定を行った。バナジウムの含有量が多いサンプル (10, 3, 1wt%) は、ペレット状にして透過法で測定した。バナジウムの含有量が少ないサンプルに関しては、SSD を用いて蛍光法にて XAFS 測定を行った。

5. 結果および考察

各触媒のバナジウム K 殻吸収端 XAFS 測定を行ったところ、プレッジピーク強度は、含浸法により調製した触媒よりも水熱合成法で調製した触媒のほうが大きかった。プレッジピーク強度は、バナジウム原子まわりの対称性を反映している。バナジウム原子まわりの酸素原子が 6 配位の場合よりも、4 配位の場合のほうがプレッジピーク強度は大きくなることが知られている。プロピレンの光酸化において、反応の活性サイトは 4 配位の孤立 VO_4 種であるため、含浸法で調製した触媒よりも水熱合成法で調製した触媒のプレッジピーク強度が大きいことは、水熱合成法で調製した触媒のほうが、活性な孤立 VO_4 種が多いことを示している。今回の測定の結果から、水熱合成法で調製した触媒では、活性な孤立 VO_4 種が多く存在するために、含浸法で調製した触媒より高い活性が得られたものと考えられる。

6. 今後の課題

今回の測定で、水熱合成法で調製した触媒では、含浸法で調製したものよりも、触媒中に活性な孤立 VO_4 種が多く存在することがわかった。しかしながら、 V_2O_5 の含有量を増やした時にできる不活性なバナジウム種の構造的な情報は得られていない。そこで、不活性なバナジウム種の構造を明らかにすることが今後の課題である。

7. 参考文献

T. Tanaka *et al.*, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1987**, 506-508.

T. Tanaka *et al.*, *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, **1988**, *84*, 2987-2999.