

S17032

## 高 Ti 含有チタノシリケート TS-1 の XAFS による局所構造解析

**Local structure analysis of titanosilicate TS-1 with high Ti content by soft X-ray absorption fine structure**西山 憲和<sup>a</sup>, 三宅 浩史<sup>a</sup>, Soekiman Christine Natalia<sup>a</sup>, 太田 岬<sup>a</sup>, 片山 真祥<sup>b</sup>,  
稲田 康宏<sup>b</sup>, 太田 俊明<sup>c</sup>Norikazu Nishiyama<sup>a</sup>, Koji Miyake<sup>a</sup>, Soekiman Christine Natalia<sup>a</sup>, Misaki Ota<sup>a</sup>, Misaki Katayama<sup>b</sup>,  
Yasuhiro Inada<sup>b</sup>, Toshiaki Ohta<sup>c</sup><sup>a</sup>大阪大学大学院基礎工学研究科, <sup>b</sup>立命館大学生命科学部, <sup>c</sup>立命館大学 SR センター  
<sup>a</sup>Graduate School of Engineering Science, Osaka University, <sup>b</sup>College of Life Science, Ritsumeikan  
University, <sup>c</sup>The SR Center, Ritsumeikan University

e-mail: nishiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

ゼオライトの一種である結晶性チタノシリケートを触媒として用いた酸化反応が検討されている。本研究では、触媒活性の向上を目指し、Ti 含有量の高い TS-1 の新規合成法を開発した。TS-1 に含まれる Ti の局所構造を調べるため、K 吸収端 XANES 測定を行った。その結果、4 配位の Ti 種は Ti 含有量が多くなるにつれ減少することがわかった。6 配位の Ti がゼオライトの骨格に高分散しているものと考えられる。

Crystalline titanosilicate, a kind of zeolites, is known to be an effective catalyst for oxidation reactions. In order to improve its catalytic activity, we have developed a new synthesis method for TS-1 with a high content of Ti. To investigate the structure of Ti in TS-1, Ti K-edge XANES measurements were performed. As a result, it is revealed that the content of tetrahedrally-coordinated Ti species was decreased with increasing of the content of Ti. The octahedrally-coordinated Ti species seems to be dispersed in the zeolite framework of TS-1 with high content.

**Keywords:** TS-1, zeolite, Ti-XANES, Catalyst**背景と研究目的**

近年、ゼオライトの一種である結晶性チタノシリケートを触媒として用いた酸化反応が種々検討されている。中でも、MFI構造を有する結晶性チタノシリケートであるTS-1は、種々の過酸化物を用いた酸化反応に活性を示す。

TS-1を酸化反応の触媒として使用する場合、結晶格子中のチタン原子の近傍が活性サイトとなり、種々の酸化反応が進行する。よって、触媒活性を高めるために、結晶格子中のチタン原子の導入量が多いチタノシリケートが望まれる。

これまで報告されているTS-1中のTi含有量は、Siに対してTiは3%が限界であった。それ以上の組成の溶液を原料として用いた場合、余剰のTi種はゼオライトの骨格には取り込まれず、TiO<sub>2</sub>として生成する。これは、Tiのイオン径がAlやSiに比べて大きく、結晶格子にひずみを起こすためであると考えられる。そのため、通常の水熱合成法では、3%以上のTiは、ゼオライトの骨格に取り込まれにくい。一方、本研究では、Siに対して10%以上の高濃度でTiを含有したTS-1の新規な合成手法を開発している。本手法で合成されたTS-1の構造を明らかにするためXAFS測定により、局所構造解析を行った。

## 実験

### <合成>

以下に合成手法を示す。前駆体調製と結晶化の2段階である。

#### (1) アモルファスTiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>複合体（前駆体）の合成

チタン源（チタンテトライソプロポキシド:TTIP）、シリカ源（テトラエトキシシラン:TEOS）およびテトラヒドロフラン（THF）溶媒の混合物に少量の水を加え、アルコキシドをゆっくり加水分解させる。得られた沈殿物を回収し、400℃で焼成させ、TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>複合体の粉末を得る。

#### (2) ゼオライト構造への結晶化（ドライゲルコンバージョン法）

上記過程で得られたTiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>複合体および有機鋳型剤（OSDA：organic structure directing agent）であるテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド（TPAOH）を水と混合し、その後90℃で乾燥し、粉末を得る。粉末を密閉容器内で180℃で水蒸気処理を6時間行う。このとき、アモルファスTiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>複合体からゼオライト構造体TS-1へと結晶化が起こる。

(1) の過程で、Ti種がTi-O-Siの結合種が形成され、複合体中に均一に分散されていることが予想される。水蒸気処理により、アモルファスのTi-O-SiがTS-1構造へ転換される過程が通常の水熱合成と異なる。

### <XAFS測定>

立命館大学SRセンターBL-3にて、Ti K吸収端のXANES測定を行なった。試料は窒化ホウ素と混合し円盤状に成型したものを用いた。

## 結果、および、考察

Fig. 1 に Ti K 吸収端 XANES 測定の結果を示す。3d 遷移金属の K-edge XANES スペクトルでは吸収端の前に現れるピーク（プレッジピーク）の特性が対称性や価数により変化することが知られている[1]。対称性が低下するあるいは四面体配位ではプレッジピークの強度が増加すると言われている。Si に対して Ti を 1% および 3% 含む TS-1 および結晶化処理を行う前の試料では、4 配位構造の Ti 種に由来するプレッジピークがみられた。一方、Si に対して Ti を 10% 含む TS-1 では、このプレッジピークの強度が低下した。アナターゼ構造のスペクトルに近いと思われるが、XRD パターンからは、アナターゼ構造は確認されていない。また、SEM および TEM 観察からも、アナターゼの結晶は生成していないことを確認している。よって、アナターゼ型の Ti-O-Ti 種は存在せず、6 配位の Ti 種がゼオライト骨格に高分散した構造をとっているものと予想される。

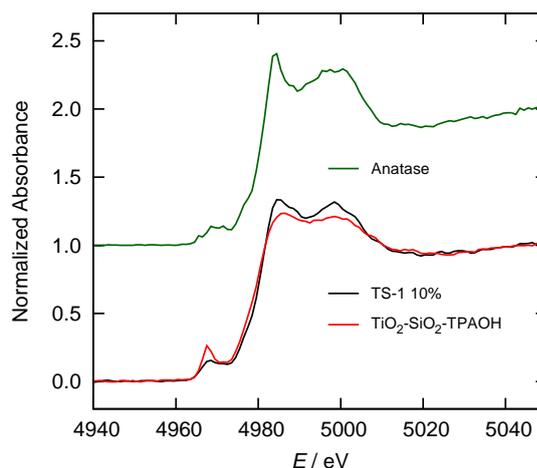


Fig. 1 Ti K-edge XANES spectra for TS-1.

## 参考文献

[1] 山本 孝, “3d 遷移金属の X 線吸収スペクトルのプレッジピークは電気四重極遷移か電気双極

子遷移か?”, X線分析の進歩 38, Adv. X-Ray. Chem. Anal. Japan, 38, 45-65 (2007)

研究成果公開方法／産業への応用・展開について

- ・TS-1 触媒の合成方法については特許出願をしている。触媒反応への応用を考え、企業との共同研究を考えている。本研究成果は、論文投稿および学会発表を予定している。