

《 解 説 》

XANESによるゼオライトに含まれる遷移金属の化学状態分析

山本 孝

京都大学工学研究科材料工学専攻

X線吸収分光法は今や特別な分光分析手法ではなく、汎用的なキャラクタリゼーション手法として利用は増加する一方である。本解説では3d遷移金属K殻XANESスペクトルのプリエッジピークに注目し、チタノシリケート、銅イオン交換ゼオライトおよびバナジウム含有メソポーラスチタニアの構造解析例を紹介するとともに、解釈上での注意点を指摘した。特に四面体配位で観察されるプリエッジピークは1s-3d遷移ではなくd-p軌道中のp成分への電気双極子遷移であること、銅化合物のXANESスペクトルでは1s-4p軌道への遷移が特に価数および対称性に敏感であることを示した。また蛍光X線の分光による高分解能XANESの測定例を紹介した。

キーワード：K殻XANES、プリエッジピーク、ゼオライト、3d遷移金属、対称性

1. はじめに

ゼオライトおよびその類縁化合物は粒子内に構造が規定された多数のマイクロ孔を持つ結晶性多孔質物質である。その用途は吸着剤、触媒ほか、環境浄化材や湿度調整材など多岐にわたり、多機能化を目的とした遷移金属元素のイオン交換、CVDなどの手法による導入、骨格構成元素に対する同型置換の試みも行われている。導入された元素の評価手法として、X線吸収分光法は長周期構造を必要としない、測定環境の自由度が大きい、その場測定も可能である等の理由で最も適した分析法の一つである。

X線吸収分光法は、対象とする元素のX線吸収スペクトルを高分解能な分光器で測定した際に観察される吸収端前後およそ50 eVまでの近傍の領域の微細構造(XANES)あるいは高エネルギー側およそ1000 eVまでの振動構造(EXAFS)を解析する手法である。XANESは、主に原子がX線を吸収するこ

とにより放出される光電子の連続状態への遷移と空軌道への遷移が重畳したものを観察している。内殻電子と核との相互作用は有効電荷に依存するため、X線吸収スペクトルの真の吸収端エネルギーは価数に応じてシフトする。また軌道間の遷移確率は選択則に厳密に支配される。各物質中に形成される軌道およびその準位は配位子および対称性に強く影響されるために原子価および配位環境の相違に対するXANESスペクトルの形状変化は大きく、計算科学的手法によるスペクトル解析や理論研究も数多く行われている。未知試料と構造既知である参照物質のスペクトルを比較するいわゆる指紋的利用も、簡便でありながら極めて有効であり、特徴的なピークを利用することにより対象元素の化学状態を推定することが可能である。XANESに対してEXAFSは中心原子から放出される光電子の波が周辺原子に散乱され、もとの波と干渉することにより生じる吸収断面積の周期的な変化を解析している。したがって同一のX線吸収スペクトルから解析して得られるXANESとEXAFSは異なる情報を反映しており、相補的に利用することで存在状態についてより精度の高い議論を行うことが可能となる。

X線吸収分光法は十数年前までは利用する研究グループは限られていたが、測定可能な実験施設の増

受理日：2008年12月31日

〒606-8501 京都市左京区吉田本町

京都大学工学研究科材料工学専攻

e-mail: t.yamamoto@materials.mbox.media.kyoto-u.ac.jp

加, 実験施設側の多大なサポートおよび測定環境改良へのご尽力, 解析ソフトウェアの普及などから, 今や特別な分光分析手法ではない。X線吸収スペクトルの測定/解析プログラムの実行が容易になってきた反面, 誤ったあるいは誇大な解釈が多いことも事実である。本解説ではX線吸収分光法を利用したゼオライト材料評価に関する研究のなかで, XANES スペクトルによる遷移金属元素の化学状態を検討した例として, 以前から広く利用されているプリエッジピークに着目した配位環境に関する研究および最近注目を集めている蛍光X線を分光することによる高分解能/サイト選択的XAFS¹⁾について紹介する。

2. プリエッジピーク

3d 遷移金属 XANES スペクトルの吸収端前に観察されるいわゆるプリエッジピークは, 四配位化合物のスペクトルで特に高強度であること, 時に *d* 軌道の分裂を直接観察可能であることから対象元素の局所構造評価に利用される例は非常に多い。図1は Farges らがまとめた論文から抜粋した配位数が四, 五, 六である代表的なチタン酸化物の Ti K 殻 XANES スペクトル, プリエッジピーク高さおよびエネルギーである²⁾。四配位化合物では周知のとおりプリエッジピークが大きいことに加え, ピーク位置は最も低いエネルギー領域に存在する。図1と同様のプリエッジピーク強度およびエネルギーの配位数依存性は Fe³⁺, Ni⁴⁺ でも観察されている。先の総説^{5,6)}で解説したとおり, 四配位化合物で特に強く観察されるプリエッジピークの帰属は誤って 1*s*-3*d* 遷移と記述されることがあるが, 正しくは 1*s* 電子の *d*-*p* 混成軌道中 *p* 成分への電気双極子遷移である。電気双極子遷移には厳密な選択則 ($\Delta j = 0, \pm 1$; $\Delta l = \pm 1$) が存在し, *s* 軌道から *d* 軌道への遷移は禁制である。電気四重極遷移は許容であるが, その遷移確率は電気双極子遷移より三桁程度低い。言い換えれば, いかなる場合でも真の 1*s*-3*d* 遷移によるピークは痕跡程度である。*p*, *d* 軌道が混成軌道を形成された時のみ強いプリエッジピークが観察されるが, 混成軌道形成の有無は点群の指標表中の既約表現から容易に予想可能である。この指標表は群論, 分光, 物理化学の教科書などに掲載されている。たとえば O_h の項を確認すると同じ対称性をもつ *p*, *d* 軌道は存

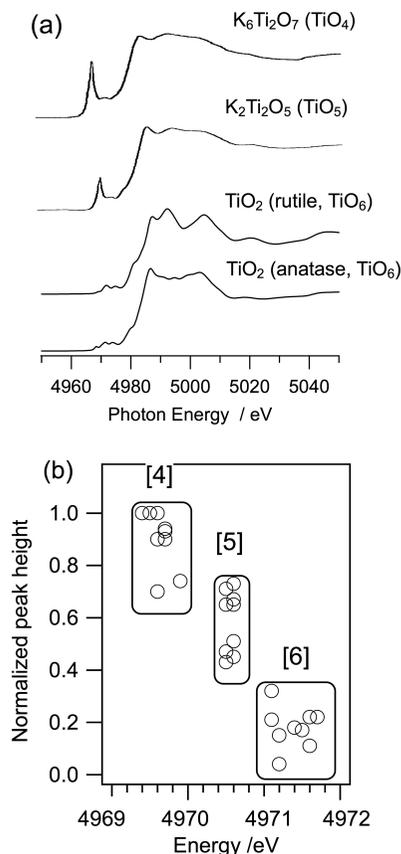


図1 配位数の異なるチタン酸化物の (a) Ti K 殻 XANES スペクトル, (b) プリエッジピークの高さおよびエネルギー²⁾

在しないので混成軌道は形成されることが判断される。 T_d の指標表では T_2 軌道において $p(x, y, z)$, $d(xy, yz, xy)$ が同じ対称性に属することを示しており, 混成軌道が形成可能であることを示している。したがって T_d 対称中心を持つ元素の K 殻および L_1 殻 XANES スペクトルには, *d*-*p* 混成軌道の *p* 成分へ電気双極子遷移が起こるために強いプリエッジピークが観察されるのである。ところで四面体配位化合物のプリエッジピーク強度は *d* 軌道の占有電子数の増加とともに単調に減少する^{5,6)}。 d^{10} では混成軌道中の *p* 成分に空きが生じないためにピークは観察されない。

3. 銅イオン交換ゼオライト

3.1 銅化合物

NOの連続的な直接分解を促進する触媒としてIwamotoらによって開発された銅イオン過剰交換ZSM-5は、活性試験、キャラクタリゼーションともに最も活発に研究された触媒群のなかのひとつである。ゼオライト試料を紹介する前に、まず銅化合物のXANESスペクトルの特徴について簡単に記す。図2に構造既知である銅化合物のXANESスペクトルおよびその一次導関数を示す。特に注目するところは図2(a)中に示した三箇所である。Aは d 軌道が関与するいわゆるプリエッジピークである。3 d 軌道の電子数は二価銅で9、一価および金属銅では10であるために、プリエッジピークは二価化合物のスペクトルにのみ観察され、特に含まれる銅種が主に T_d である CuAl_2O_4 で最も大きい(本合成条件での T_d/O_h は2/1)。 CuO と $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中の銅種は六配位であるが、 CuO は z 軸の酸素原子はヤーン-テラー歪のために結合長がのびた平面四配位に近い構造、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ は歪んだ八面体である。点群の指標表から予想されるとおり双方とも d 軌道への p 成分の混成はわずかであり、観察されるピークAは痕跡程度である。銅化合物のXANESスペクトルではプリエッジピークよりむしろ $4p$ 軌道への遷移に対応する8980~9000 eVの領域が特徴的である。まず直線二配位構造の銅一価化合物である Cu_2O や CuAlO_2 では、 $4p\pi$ 軌道への遷移に対応する鋭いピークが8979 eV付近に観察される(ピークB)。二価銅化合物の $1s-4p$ 遷移に対応するピークは高エネルギー側へシフトして吸収端と重なっており、その一次微分でより明確に確認される(ピークC)。Cu $4p$ 軌道は結晶場が等方的な八面体や四面体構造では縮退していること、直線型、平面型、歪んだ八面体構造では π 性のものと σ 性のものに分裂し、二価化合物ではそれぞれが終状態効果により更に分裂することが小杉により報告されている⁷⁾。 CuO では上述の理由で $4p\pi$ ピークが分裂しているために微分スペクトルのピークエネルギーは $\text{Cu}(\text{OH})_2$ よりおよそ3 eV程度低い。このように銅化合物の化学状態を評価したい場合、(1)プリエッジピークAの有無、(2)微分スペクトルのピーク位置を比較することで、価数および対称性の簡易判別が可能となる。後述するが、ピークBは一価銅種のスペクトルでも観察されない例がある。田

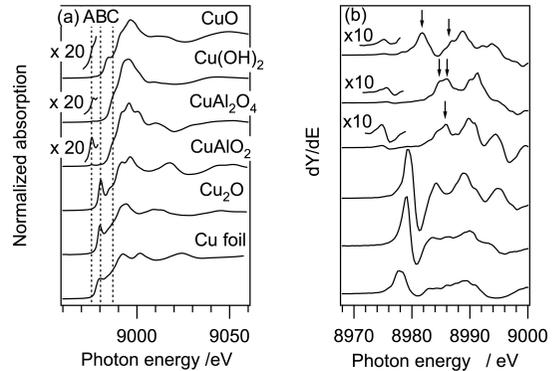


図2 銅化合物のCu K殻XANESスペクトルおよびその一次導関数

中⁸⁾および小杉⁷⁾が解説しているとおり、吸収端付近に内殻吸収によるピークが存在する場合、XANESスペクトルの一次微分ピークは必ずしも原子価を反映しないので、併せてご留意いただきたい。

3.2 ゼオライト試料

一般的なイオン交換ゼオライト触媒は焼成後に活性試験に供する。 Cu-ZSM-5 によるNO分解反応では、イオン交換体が直接不活性ガス気流下で活性化処理されたのちに使用されている。未焼成の銅イオン交換ゼオライトを573 K以上で真空排気、あるいは不活性ガス気流下で処理すると二価銅種が還元されることはリン光、ESR、UV/VISなど様々な分光学的手法で示されている。活性化処理されたこの触媒系のXANESスペクトル中には、図2でいう鋭いピークBが出現することは多くの研究者により観察されている⁹⁻¹⁴⁾。一例としてGrünertらにより報告された Cu-ZSM-5 (イオン交換率116%)の結果⁹⁾を抜粋して図3にまとめた。イオン交換後(a)およびその773 K空気焼成試料のスペクトル(b)は水酸化銅のスペクトルに類似しており、銅種は二価八面体として存在していることがわかる。723 K真空排気後の試料では、イオン交換体を処理した試料(d)では銅種の自動還元が起り、吸収端の低エネルギー側へのシフトおよびピークBの出現が観察される。空気焼成後の試料(c)では同じ条件での加熱処理にもかかわらずピークB強度は未焼成体を処理した試料(d)より小さく、空気焼成処理の有無により銅種の還元挙動が異なることは明らかである。Grünert

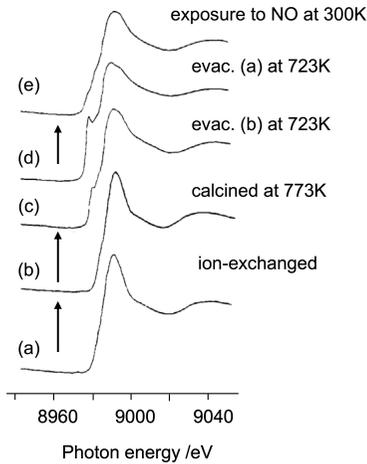


図3 種々の処理を行ったCu-ZSM-5のCu K殻XANESスペクトルの

らは活性化された試料 (d) にNOを300 Kで導入するとピークBが消失し、吸収端の高エネルギー側へシフトしてスペクトル形状がCuOに近くなることを確認している (図3(e))⁹⁾。以上より、ゼオライト細孔内に導入された二価銅種は真空排気により一価へ還元されるが事前に空気焼成された場合は還元されにくいこと、活性化処理により生じた特有の一価銅種はNO処理により二価へと再酸化されることが結論された。またピークBは排気温度の上昇とともに大きくなること^{10,13,14)}、573~873 Kでの活性試験中の*in-situ*測定においてピークB強度とNO分解活性に相関があること¹⁵⁾も見いだされている。自動還元に伴い生成するピークBは他の銅イオン交換ゼオライト (Y¹⁰⁾、モルデナイト¹⁶⁾)を773 K程度で排気した試料や、CuClをCVD法で導入した試料¹⁷⁾でも観察されている。先に述べたピークBの出現は、銅種の対称性に関連しており、一価銅種が存在すれば必ずピークBが観察されるわけではない。たとえば活性化処理後のCu-ZSM-5において、価数に変化しないと想定される80 KでNO¹¹⁾、室温でN₂¹²⁾を系内に導入した場合にピークB強度が著しく減少することが報告されている。

4. チタノシリケート

メタロシリケート合成において、導入を試みた遷移金属元素の評価は重要かつ興味深い課題である。酸化物中のシリコン種はスティショバイト、SiP₂O₇

など極めて特殊な場合を除いてSiO₄四面体として存在する。遷移金属元素がゼオライト骨格中のシリコンと同型置換すれば、その元素自身は四面体配位となる。EXAFSのカーブフィッティングによる解析結果が配位数4 (に近い値) であることを目的元素が同型置換されていることの証明としている例がある。しかし解析誤差の大きさを考慮すると、配位数評価に関してはむしろ結合距離の方がより確度が高い情報となる。XANESはスペクトル形状、特にプリエッジピーク強度の配位環境依存性が顕著であるため、四面体配位であることの諾否を比較的容易に判断することが可能である。

TS-1はMFI構造のシリカ骨格中にチタンが同型置換されたアルミニウムを含有しないゼオライトであり、過酸化水素を酸化剤として様々な系で優れた部分酸化反応活性を示すことから、学術的のみならず工業触媒としても注目度の高いゼオライトである。Lopezらは1990年にTS-1のXAFS実験を行い、水和状態の試料のスペクトル中に観察されたプリエッジピークがきわめて歪んだ八面体中心を有する複合酸化物と同程度の高さであること (規格化された高さが0.27)、573 K乾燥後のピーク強度増加 (同0.50) および低エネルギー側へのシフト (0.7 eV) を見出し、チタンサイトへ水が可逆的に配位する局所構造変化モデルを提案した^{18,19)}。同様の水和-乾燥によるスペクトル変化はTi-β²⁰⁾、Ti-MCM-41²¹⁾でも観察されている。1994年にBordigaらは質の高いTS-1試料を用いたXAFS実験により、プリエッジピーク高さが400 K排気により正四面体化合物のスペクトルに匹敵する0.75に達すること、アンモニアガス導入により0.24に減少するが排気により回復することを確認した²²⁾。図4に骨格構造の異なる三種類のゼオライトについて、テンプレートが含まれたもの (as-syn.)、テンプレート除去、乾燥させた試料のスペクトルを抜粋して示した。今回は未掲載であるがTi-β、ETS-10のas-syn.とテンプレート除去後に水和したサンプルのスペクトル形状はほぼ同じである。TS-1はas-syn.のかわりにアンモニアガス共存下で測定されたスペクトルを示した。興味深い点はアンモニアガス共存下で測定されたTS-1と、水和したTS-1のスペクトルが同じ形状であり、局所構造が極めて類似していると予想されることである。初期のTS-1のチタンサイトに関する研究において、一連の

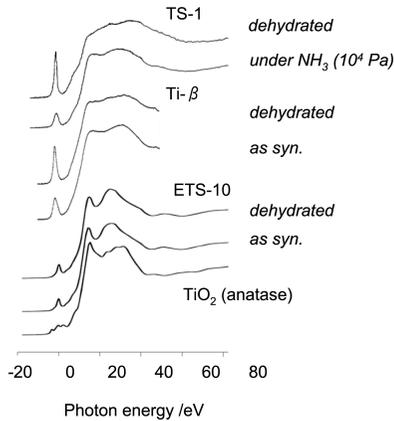


図4 種々のチタン含有ゼオライトのTi K殻XANESスペクトル。TS-1²²⁾、Ti- β ²⁰⁾、ETS-10²⁵⁾。Ti箔のXANESスペクトルの第一ピークを0 eVに補正²²⁾

水和／乾燥に伴うプリエッジピーク変化の原因はチタンサイトの対称性変化、あるいはチタン原子への水吸着による配位数増加であるのか議論が分かれていた。Bordigaらはプリエッジピーク強度変化とEXAFS解析の結果と総合して、TS-1中のチタン種は四面体配位であること、水／アンモニア分子が可逆的に配位／脱離することを決定づけた²²⁾。ただし、ゼオライト骨格に含まれるチタン種は必ずしも四配位ではない。たとえばETS-10は、SiO₄四面体とTiO₆八面体が稜共有して十二員環を形成するゼオライト類縁化合物である²³⁾。そのTiO₆八面体は歪んでおり、プリエッジピーク高さはアナターゼ、ルチルより高い^{24,25)}。ETS-10中のチタン種はすべて六配位であり、TS-1およびTi- β とは異なり、試料の水和状態によるスペクトル変化は観察されない(図4)。

5. バナジウム含有メソポーラスチタニア

Yoshitakeらは中性の界面活性剤とチタンアルコキシサイドにバナジウム源を加えた原料からワームホール状の細孔構造を持つバナジウム含有メソポーラスチタニア試料(meso V-TiO₂)を合成し、XAFSおよびESRによる構造解析を行った²⁶⁾。まず透過法によるV K殻XANES測定を行い、プリエッジピークエネルギーからバナジウム種は四価であること、バナジウム含有量が多いほどピーク強度が増加することを見出した。ところでバナジウムの吸収端はチ

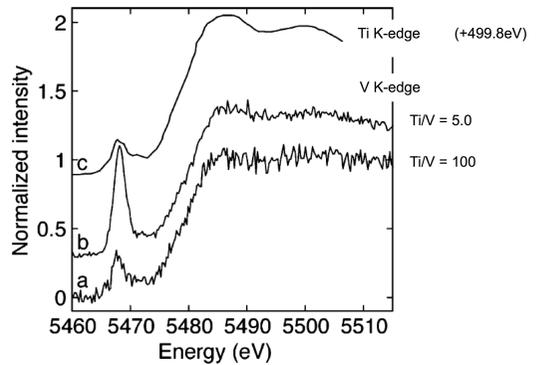


図5 バナジウム含有メソポーラスチタニアのV K α 選択的XANESスペクトルおよびメソポーラスチタニアのTi K殻XANESスペクトル²⁷⁾。Ti K殻XANESスペクトルはエネルギー軸をずらしている

タン吸収端の直上にあり、V K吸収端付近のX線のチタンによる吸収は大きい。その結果、チタンを主成分とする試料中のバナジウム種のXAFS測定は透過法／蛍光法ともに極めて困難である。Izumiらはmeso V-TiO₂の蛍光X線を分光することによりV K α 線を選択し、シグナル／バックグラウンド比の高いV K殻XANESスペクトルの測定に成功した(図5²⁷⁾)。1 mol% meso V-TiO₂ (Ti/V = 100)ではV K殻とTi K殻のXANESスペクトルの形状はほぼ同一であり、メソポーラスチタニア中のバナジウム種はチタンサイトに置換して存在していることが結論された。透過法での測定結果²⁶⁾と同様、高バナジウム含有量の試料(20 mol%、Ti/V = 5)では吸収端エネルギーおよび5470 eVより高エネルギー側のスペクトル形状は変わらないままプリエッジピーク強度のみが増加している。この試料中のバナジウム種は骨格を構成するチタンサイトに置換しているが対称性は1 mol%のものより低下していると説明されている。

さらにIzumiらはV K β_5 線を利用した*in-situ* XAFS実験を試み、meso V-TiO₂の触媒的エタノール光酸化反応に際して四価バナジウム種へのエタノールの解離吸着、可視光照射による三価への還元、再酸化を触媒サイクルとする反応機構を提案した²⁸⁾。蛍光X線を分光することによるXANES測定の利点の一つは価数選択的な測定が可能であることである¹⁾。V K α 線はV 2*p*からV 1*s*への電子遷移に伴う発光スペクトルであるのに対し、V K β_5 線

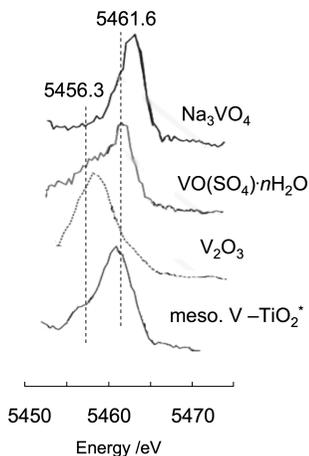


図6 種々のバナジウム化合物およびバナジウム含有メソポーラスチタニア*のV $K_{\beta 5}$ スペクトル²⁸⁾ (* 2.1 kPa エタノールが存在する可視光照射下で測定)

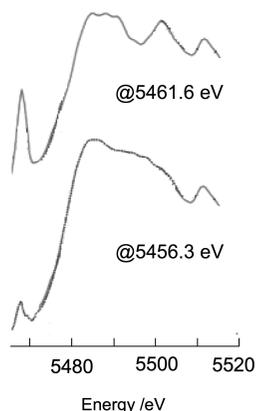


図7 異なるエネルギーで測定されたバナジウム含有メソポーラスチタニアのV $K_{\beta 5}$ 選択的XANES スペクトル²⁸⁾ (2.1 kPa エタノールが存在する可視光照射下で測定)

は最外殻であるV 3d軌道からV 1s軌道への電子遷移に伴う発光スペクトルである。したがってV $K_{\beta 5}$ スペクトルの形状は価数、配位子、対称性などに敏感となる。図6は種々のバナジウム化合物およびバナジウム含有メソポーラスチタニアのV $K_{\beta 5}$ スペクトルである。図中のmeso. V-TiO₂*試料は、エタノールを導入して可視光を照射したものであり、参照試料と比較してスペクトルは幅広い。多孔体中のバナジウム種の原子価はピークエネルギーから主に四価であること、5461 eV付近のピークに5656 eVのシ

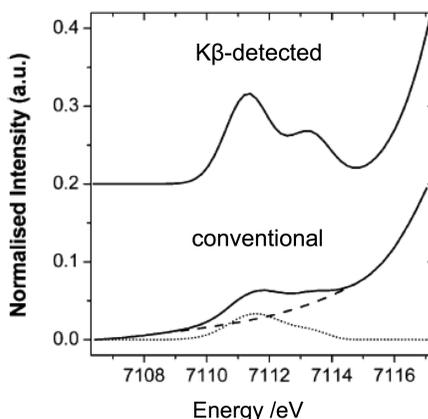


図8 通常の蛍光法および蛍光X線を分光して測定されたFe₂SiO₄のXAFS スペクトル²⁹⁾

ョルダーが観察されることから低原子価種も含まれていることが予想される。ここで、エネルギー分解能1.1 eVの分光器を用いて5461.6 eVおよび5456.3 eVの $K_{\beta 5}$ 線を選択的に取り出して測定されたXANESスペクトルが図7である。5456.3 eVにチューンしたスペクトルは5461.6 eVチューンのものよりプリエッジピークが低く、吸収端も1.6 eV低いことから試料中の三価成分を主に反映していることは明らかである。Izumiらはこの分光器を用いてエタノール導入、可視光照射、酸素導入過程のXAFS測定をそれぞれ行い、上記の反応機構を提案した。

6. おわりに

本解説ではゼオライト試料のXANESによる評価、特にプリエッジピークの解釈に重点をおいて解説した。最近の話題として蛍光X線の分光によるXANES測定を5項で紹介したが、エネルギー分解能が向上していることについて最後に補足説明をする。図8にFe²⁺O_h対称をもつFe₂SiO₄のFe K殻XANESを通常の蛍光法とFe $K_{\beta 1,3}$ 線を分光して測定したスペクトルを示す²⁹⁾。内殻準位の寿命による広がり (Fe Kの自然幅は1.25 eV³⁰⁾) はエネルギー分解能を低下させる原因となっている。蛍光X線を分光して検出するエネルギー幅を制限すると自然幅の広がりを除去可能であり、たとえば図8のように小さいプリエッジピークの定量的な評価をより高精度に行うことが可能となる。近年Fe-silicaliteの K_{β} 線を利用した高分解能XANES測定がHeijboerらに

より行われ、Fe原子の配位環境および焼成、水蒸気処理に伴う骨格からの鉄イオンの脱離過程に関する結果が報告されている^{29,31)}。同試料はZecchinaらのグループにより精力的に検討されており^{32,33)}、Heijboerらによる解析結果は先行論文の結果を支持し、なおかつ精度の高いものであった。発光スペクトルの分光によるXAFS測定はエネルギー分解能向上による定量分析の精度向上に加え、Izumiらの報告²⁸⁾に代表されるように価数の選別測定が可能であり、今後の発展への期待は大きい。

ここで紹介したスペクトルの解釈はゼオライト材料に限定されるものではなく、すべての材料に共通するものである。近年はXANESの利用例は増加してきたが、EXAFS利用例と比較すると依然として少ない。EXAFSのカーブフィッティング解析から結合する原子の種類、結合距離、配位数を見積もることは可能であるが、求められた配位数の誤差は数学的に見積もられる値よりはるかに大きく、モデルを支持する他の情報は必須である。それに対しXANESではスペクトル形状が対称性/有効電荷に敏感であり、配位数および原子価の評価に対しては非常に有効な手段である。XANESスペクトルは基本的にEXAFSと同時に測定することが可能であり、スペクトルを比較するだけでも有益な情報を得る場合も多々あるので、利用されることを是非お勧めしたい。

文 献

- 1) F. de Groot, *Chem. Rev.*, **101**, 1779 (2001).
- 2) F. Farges, G. E. Brown, and J. J. Rehr, *Phys. Rev. B*, **56**, 1809 (1997).
- 3) W. E. Jackson, F. Farges, M. Yeager, P. A. Mabrouk, S. Rossano, G. A. Waychunas, E. I. Solomon, and G. E. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **69**, 4315 (2005).
- 4) F. Farges, G. E. Brown, P. E. Petit, and M. Munoz, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **65**, 1665 (2001).
- 5) 山本 孝, X線分析の進歩, **38**, 45 (2007).
- 6) T. Yamamoto, *X-Ray Spectrom.*, **37**, 572 (2008).
- 7) 小杉信博, 放射光, **2**, 1 (1989).
- 8) 田中庸裕, 触媒, **35**, 41 (1994).
- 9) W. Grünert, N. W. Hayes, R. W. Joyner, E. S. Shpiro, M. R. H. Siddiqui, and G. N. Baeva, *J. Phys. Chem.*, **98**, 10832 (1994).
- 10) H. Yamashita, M. Matsuoka, K. Tsuji, Y. Shioya, M. Anpo, and M. Che, *J. Phys. Chem.*, **100**, 397 (1996).
- 11) C. Prestipino, G. Berlier, F. Xamena, G. Spoto, S. Bordiga, A. Zecchina, G. T. Palomino, T. Yamamoto, and C. Lamberti, *Chem. Phys. Lett.*, **363**, 389 (2002).
- 12) Y. Kuroda and M. Iwamoto, *Topic. Catal.*, **28**, 111 (2004).
- 13) R. Kumashiro, Y. Kuroda, and M. Nagao, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 89 (1999).
- 14) G. T. Palomino, P. Fisticaro, S. Bordiga, A. Zecchina, E. Giamello, and C. Lamberti, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4064 (2000).
- 15) D. J. Liu and H. J. Robota, *Catal. Lett.*, **21**, 291 (1993).
- 16) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Konno, H. Hamano, H. Maeda, R. Kumashiro, and M. Nagao, *J. Phys. Chem.*, **99**, 10621 (1995).
- 17) C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic, and M. Bellatreccia, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 344 (1997).
- 18) A. Lopez, M. H. Tuilier, H. Kessler, J. L. Guth, L. Delmotte, and J. M. Popa, "X-ray Absorption Fine Structure", Ellis Herwood, New York (1991).
- 19) A. Lopez, M. H. Tuilier, J. L. Guth, L. Delmotte, and J. M. Popa, *J. Solid State Chem.*, **102**, 480 (1993).
- 20) T. Blasco, M. A. Cambor, A. Corma, and J. Perezpariente, *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 11806 (1993).
- 21) T. Blasco, A. Corma, M. T. Navarro, and J. P. Pariente, *J. Catal.*, **156**, 65 (1995).
- 22) S. Bordiga, S. Coluccia, C. Lamberti, L. Marchese, A. Zecchina, F. Boscherini, F. Buffa, F. Genoni, G. Leofanti, G. Petrini, and G. Vlaic, *J. Phys. Chem.*, **98**, 4125 (1994).
- 23) M. W. Anderson, O. Terasaki, T. Ohsuna, A. Philippou, S. P. Mackay, A. Ferreira, J. Rocha, and S. Lidin, *Nature*, **367**, 347 (1994).
- 24) R. J. Davis, Z. Liu, J. E. Tabora, and W. S. Wieland, *Catal. Lett.*, **34**, 101 (1995).
- 25) G. Sankar, R. G. Bell, J. M. Thomas, M. W. Anderson, P. A. Wright, and J. Rocha, *J. Phys. Chem.*, **100**, 449 (1996).
- 26) H. Yoshitake and T. Tatsumi, *Chem. Mater.*, **15**, 1695 (2003).
- 27) Y. Izumi, F. Kiyotaki, N. Yagi, A. M. Vlaicu, A. Nisawa, S. Fukushima, H. Yoshitake, and Y. Iwasawa, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 14884 (2005).
- 28) Y. Izumi, K. Konishi, D. M. Obaid, T. Miyajima, and H. Yoshitake, *Anal. Chem.*, **79**, 6933 (2007).
- 29) W. M. Heijboer, P. Glatzel, K. R. Sawant, R. F. Lobo, U. Bergmann, R. A. Barrea, D. C. Koningsberger, B.

- M. Weckhuysen, and F. M. F. de Groot, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 10002 (2004).
- 30) M. O. Krause and J. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **8**, 329 (1979).
- 31) W. M. Heijboer, D. C. Koningsberger, B. M. Weckhuysen, and F. M. F. de Groot, *Catal. Today*, **110**, 228 (2005).
- 32) S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, and G. Vlaic, *J. Catal.*, **158**, 486 (1996).
- 33) G. Berlier, G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, P. Fisticaro, A. Zecchina, I. Rossetti, E. Selli, L. Forni, E. Giamello, and C. Lamberti, *J. Catal.*, **208**, 64 (2002).

XANES Characterization of 3d Transition Metals in Zeolitic Samples

Takashi Yamamoto

Department of Materials Science and Engineering,
Faculty of Engineering, Kyoto University

XANES characterization of 3d transition metal species in zeolites samples was reviewed from viewpoints of the pre-edge features. As the topic, changes in the coordination symmetry of Ti species in titanosilicates during hydration and dehydration, auto-reduction behavior of copper species in ZSM-5 by thermal treatment and re-oxidation by admission of NO, and V K_{α} or $K_{\beta 5}$ -selecting XAFS characterization of mesoporous V-TiO₂ under reaction condition of ethanol photo-oxidation were selected. The assignment of pre-edge peaks and dependence of the state of Cu 4p orbitals on symmetry and the valence were also surveyed. An intense preedge peak observed at K edge XANES spectra for tetrahedral species is due to electric dipole transition to p-character in the d-p hybridized orbitals.

Keywords: K-edge XANES, pre-edge peak, zeolite, 3d transition metals, coordination symmetry