

シリカジルコニア多孔体中のジルコニア局所構造と酸特性

高橋 亮治

愛媛大学大学院理工学研究科

非晶質シリカ (SiO_2) はガラスや多孔質材料として広く利用されている。多孔質材料としてのシリカは、多くの用途で実用化されているが、アルカリ性の溶液に容易に溶解し、また高温水蒸気(スチーム)と接触させた場合には、著しい構造変化が起こり比表面積の低下が起こる。また、耐熱性については、 800°C 程度までは細孔構造を維持するが、それ以上の高温では比表面積が低下する。

古くから、シリカにジルコニア (ZrO_2) を添加することにより、シリカに比べて耐アルカリ・耐スチーム性・耐熱性が格段に向上するということが知られている。しかしながら、非晶質特有の構造決定・推定の困難さにより、その機構についてはよく知られていない。また、シリカにジルコニアを添加した多孔体はシリカにはなかった表面酸性が発現して酸触媒能を示すようになる。例えば、非晶質シリカ多孔体はアルコールの脱水反応にほとんど活性を示さないが、シリカ-ジルコニアは活性を示し、1,4-ブタンジオールからのテトラヒドロフラン生成などの脱水能を有するようになる。この酸性発現についても、構造と機構の詳細は不明であり、物性向上と相関があるのかどうかもよくわかっていない。

文献で報告されている非晶質シリカ-ジルコニア多孔体において、ジルコニウムが原子レベルで分散しているのかある程度の大きさのクラスターを形成しているのか、構造的に不確かな点が多い。本研究では、ジルコニウム量、合成方法、焼成温度を系統的に変えた試料について、Zrの分散状態に関する知見を得て、非晶質シリカ-ジルコニアにおけるジルコニウム局所構造と物性との関係に関する知見を得、表面酸特性や耐熱性・耐アルカリ性と構造の関係を明らかにすることを目的として研究を進めた。

本実験では既報に従い二通りの方法でシリカジルコニアを作製した。含浸法 ($\text{ZrO}_2/\text{SiO}_2$) ではあらかじめ作製したシリカ上にジルコニウムイオンを含む溶液を浸して作製するため、焼成後は多孔体の表面に Zr が析出していることが予想される。一方でゾルゲル法 ($\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$) では、Si と Zr を含む溶液をゲル化させる液相プロセスによって試料調製を行うため、シリカネットワーク中に Zr が高分散で担持されると期待できる。この二通りの方法で作製した 2 ないし 5mol% の Zr を含むシリカ-ジルコニア前駆体について 600°C ないしは 1000°C で焼成して試料とした。

電子顕微鏡・窒素吸着法・水銀圧入法によりいずれの試料も同様の細孔構造を有することを確認し、XRD、XAFS により ZrO_2 の分散性を検討し、酸特性・耐アルカリ性との対応を検討し、以下の関係を確認した。詳細は当日に報告する。

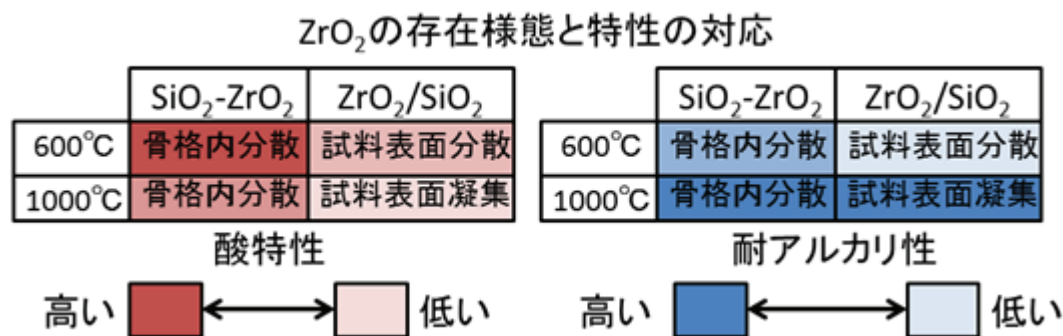


図1. シリカ-ジルコニアの構造と特性

シリカジルコニア多孔体中の ジルコニア局所構造と酸特性

愛媛大学大学院理工学研究科
高橋 亮治

シリカ(SiO₂)の特徴

- 高比表面積で細孔構造の制御が容易
- 表面構造が安定
→触媒担体として用いた時、副反応が起こりにくい。不活性担体
×アルカリ性の溶液・スチームに弱い。

↓ ZrO₂ 添加

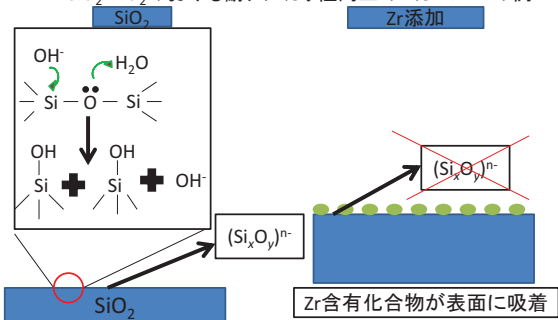
- 耐アルカリ性・耐スチーム性^[1]・耐熱性^[2]が向上する。
- ×表面に酸点が発現する。

シリカジルコニアの特性制御が求められる
NMR非対応核種・非晶質で構造の測定方法が限られる。
ZrO₂添加時の構造の詳細・特性変化の明確な理由が分かっていない

構造と特性の対応を理解することで高度な材料設計が可能となると期待

[1]R. Takahashi et al., Appl. Catal., A General, 273, 211 (2004)
[2]R. Takahashi et al., J. Ceram. Soc. Jpn., 113, 92-96 (2005)

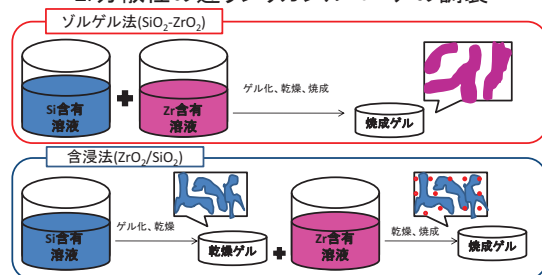
SiO₂-ZrO₂における耐アルカリ性向上のメカニズムの例



Zrの存在様態についての言及が無い
Zrの存在様態によって違いが出るかは明らかではない
本当にZr含有化合物が表面に吸着しているかが不明

K.INOUE et al., Yogyo-Kyokai-Shi 88 [11] 1980 652-657

Zr分散性の違うシリカジルコニアの調製



SiO₂ネットワーク中でZrの存在様態が異なると期待できる。
ゾルゲル法で調製した試料 ⇒ SiO₂-ZrO₂
含浸法で調製した試料 ⇒ ZrO₂/SiO₂

焼成温度を変えることでZrO₂の結晶化状態を変える。

本研究の目的

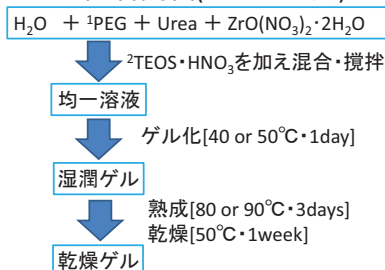
Zr存在様態の異なるシリカジルコニアを作製し
Zr周辺の局所構造についての知見を得る
(XRD、XAFS)

Zr存在様態と特性の関係を明らかにする
耐アルカリ性評価
耐スチーム特性評価

Zr存在様態と固体酸活性の関係を明らかにする
1,4-butanediol→THF 脱水反応活性
1-octene→isomers アルケンの異性化反応活性
NH₃-TPD測定による酸量・酸強度評価

シリカジルコニアの特性を制御する指針を得る

試料調製(ゾルゲル法)

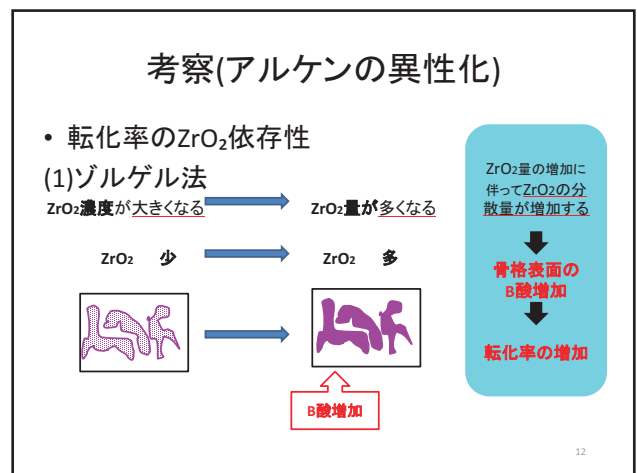
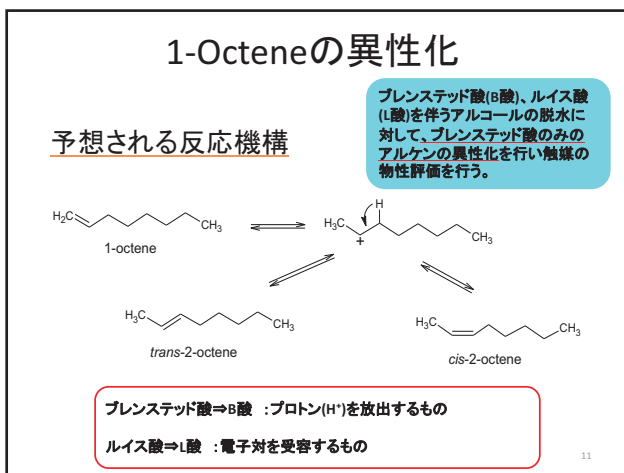
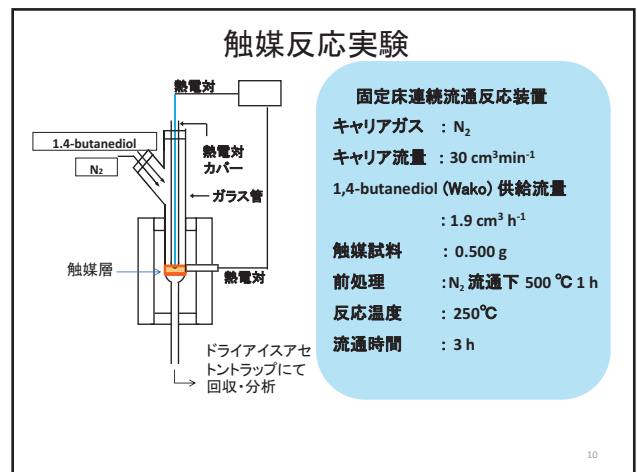
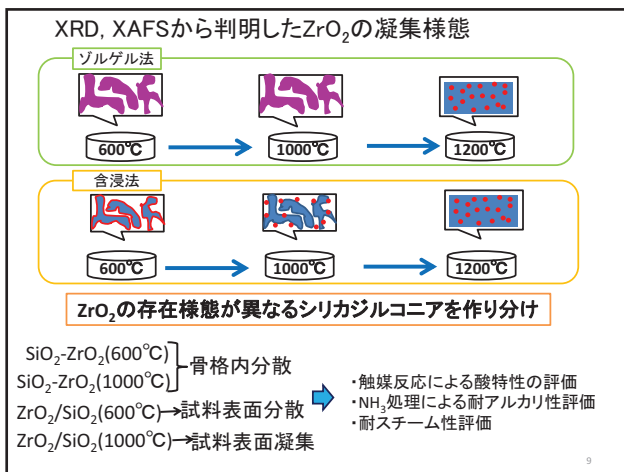
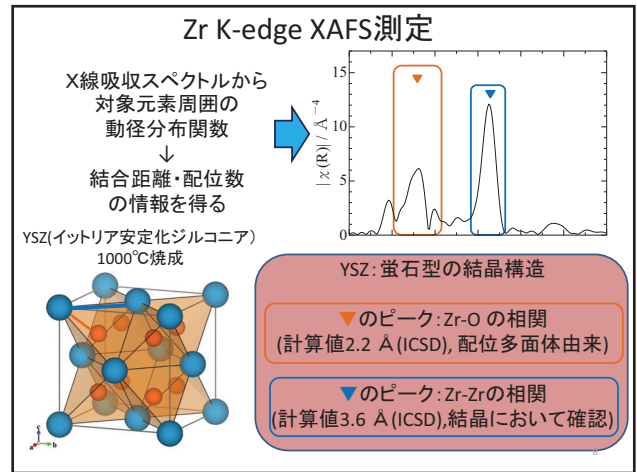
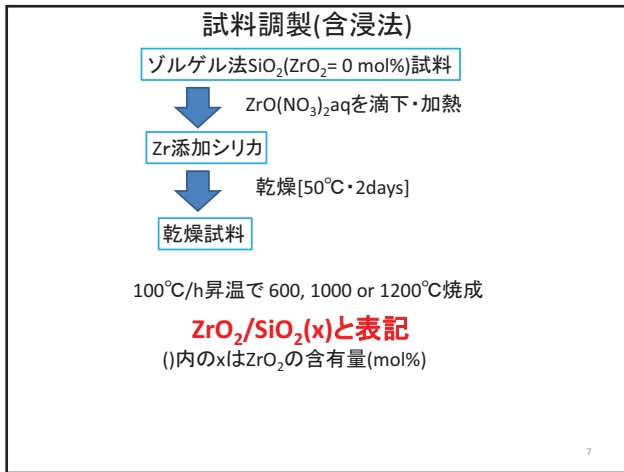


100°C/h昇温で 600, 1000 or 1200°C焼成

SiO₂-ZrO₂(x)と表記

()内のxはZrO₂の含有量(mol%)

¹PEG: ポリエチレングリコール(分子量20000) ²TEOS: テトラエチルオルトシリケート



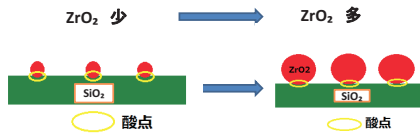
考察(アルケンの異性化)

・ 転化率のZrO₂依存性

(2)含浸法

・ZrO₂低担持量(2 mol%以下)でSiO₂とZrO₂の接触面が大きくなり転化率は増加する

担持量増加(3 mol%以上)



13

まとめ

ZrO₂の存在様態と特性の対応

	SiO ₂ -ZrO ₂	ZrO ₂ /SiO ₂		SiO ₂ -ZrO ₂	ZrO ₂ /SiO ₂
600°C	骨格内分散	試料表面分散	600°C	骨格内分散	試料表面分散
1000°C	骨格内分散	試料表面凝集	1000°C	骨格内分散	試料表面凝集

酸特性

耐アルカリ性

構造に寄らずZrの存在により向上

高い ← → 低い

シリカ-ジルコニアの特性

酸性質 ZrO₂添加で発現 (Zr存在様態の違いに敏感)

ZrO₂の量に比例して酸点が増加

Zr分散性の違いによりZrO₂量依存性に変化。

酸強度はZrO₂の量・Zr分散性に依存しない。

耐アルカリ性・耐スチーム性 ZrO₂添加で向上 (Zr存在様態の違いに鈍感)

ZrO₂の量・Zr分散性が変化しても影響は小さい

14

謝辞

(千葉大学工学研究科教授) 佐藤智司

(佐賀大学シンクロトン光応用研究センター教授) 郭其新

(九州シンクロトン光研究センター研究員) 河本正秀

(九州シンクロトン光研究センタービームライングループ長) 岡島敏浩

(愛媛大学工学研究科助教) 佐藤文哉

(愛媛大学工学研究科無機化学研究室学生)

山田賢一郎、大西真史、川上真、林邦郎、田中元気