

(様式第5号)

非晶質シリカ-ジルコニア中のジルコニウムの局所構造

Local structure of zirconium in amorphous silica-zirconia

高橋亮治・佐藤文哉・郭其新

Ryoji TAKAHASHI, Fumiya SATO, Qixin GUO

愛媛大学・佐賀大学

Ehime University, Saga University

- ※1 先端創生利用（長期タイプ、長期トライアルユース、長期産学連携ユース）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の開示が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後二年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です。（トライアルユース、及び産学連携ユースを除く）

1. 概要（注：結論を含めて下さい）

非晶質シリカ-ジルコニアのジルコニア周りの局所構造について XAFS 測定を行った。試料調製方法と焼成方法により変化する耐アルカリ性、酸特性と試料中のジルコニア局所構造との間の関係を明らかにし、試料表面で ZrO_2 結晶が析出している状態であっても高温焼成により耐アルカリ性が向上すること、 ZrO_2 凝集状態によって酸特性を制御できることが明らかとなった。

(English) Local structure of zirconium in amorphous silica-zirconia was examined by using XAFS on BL07 in Kyushu Synchrotron Light Research Center. The local structure of zirconium depends on preparation method of silica-zirconia and on calcination temperature. ZrO_2 tends to crystallize when silica-zirconia was prepared by impregnation method and was calcined at high temperature. Catalytic activity in dehydration over silica-zirconia increases with the increase in Zr dispersion in silica network, whereas the alkali resistance increases when the silica-zirconia was calcined at high temperature irrespective of Zr dispersion.

2. 背景と目的

非晶質のシリカ (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、比較的高い表面積のものを容易に作製できること、細孔サイズや比表面積の制御が容易であることから、多方面で研究され、また乾燥剤、分離材、触媒担体等、多くの用途で実用化されている。しかしながら、シリカは、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、 $800^\circ C$ 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ことが知られている。

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（文献 6,7,9）。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。

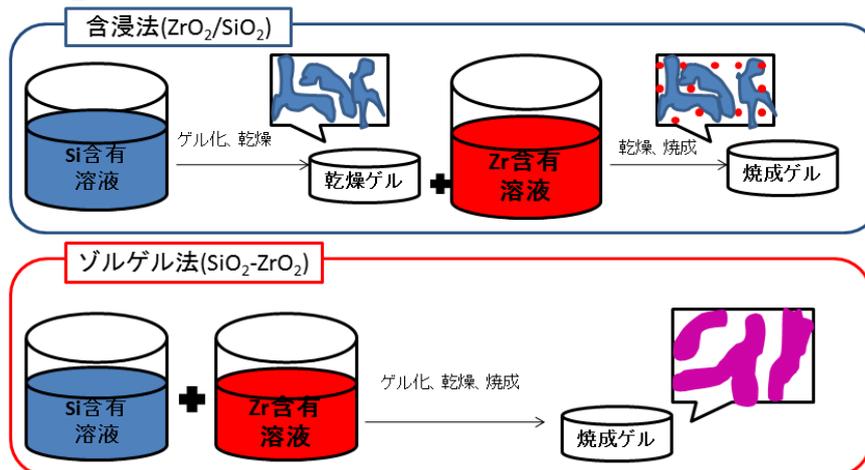
非晶質シリカ-ジルコニアの多孔体において、ジルコニウムが原子レベルで分散しているのかある程度の大きさのクラスターを形成しているのか、構造的に不確かな点が多い。ジルコニウム量、合成方

法、焼成温度を変えた試料について系統的に Zr K 吸収端の XAFS 測定を行い、Zr 周りの化学状態・局所構造についての知見を得て、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する。

3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

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含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。

ZrO₂の分散性の違うシリカジルコニアの調製



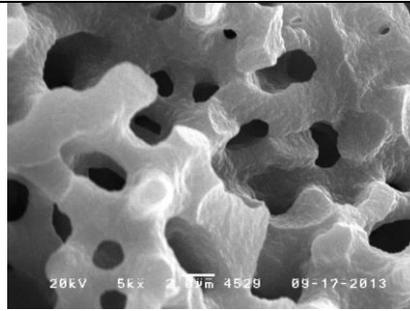
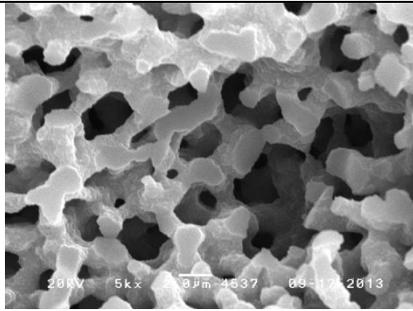
ゾルゲル法で調製した試料⇒SiO₂-ZrO₂

含浸法で調製した試料⇒ZrO₂/SiO₂

得られた試料については、SEMによりモルフォロジーを、EDXにより組成分析および元素分布を、窒素吸着法・水銀圧入法により細孔構造を、XRDによってZrO₂結晶化の程度を観察した。また、アンモニア蒸気中での構造変化より耐アルカリ性を評価し、また、1,4-ブタンジオールのTHFへの脱水反応より酸触媒活性を評価した。XRDにおいて明確な構造が観察できなかった試料については、九州シンクロトロン光研究センターのBL07設置のXAFS測定装置によってXAFS測定を行った。XAFS測定は、粉末にした試料をBN粉と混合し錠剤成形し、室温・大気圧下で透過法によって測定した。

4. 実験結果と考察

図1に作製した試料のSEM写真を示す。シリカに対して含浸法によってZrを担持した後も、モルフォロジーは維持されており、含浸法でもゾルゲル法でも類似の連続貫通したマクロ孔を持つ構造のシリカ-ジルコニアを作製できた。また、EDX分析においても、EDXの解像度よりも大きな不均質なZrの凝集はいずれの試料でも確認することができなかったことから、Zrがマクロ孔内で偏析するような構造はとらず、サブミクロンのスケールでは均質に分散していることが確認できた。細孔系分布測定においては、マイクロメートル領域と数十ナノメートル領域に二種類の細孔を有する典型的な二元細孔構造を示すことが確認された。このような構造は今回作製したすべての試料で共通して確認できた。

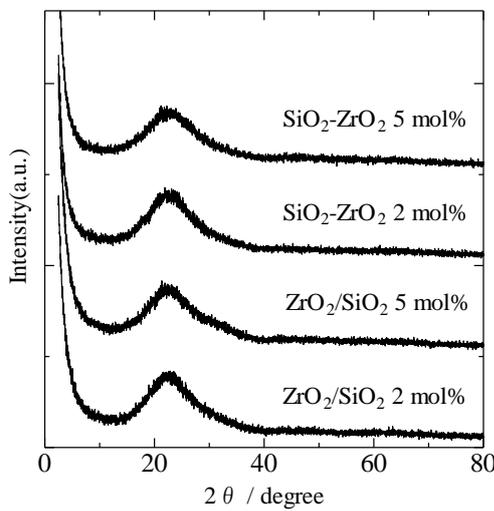


(1) pure SiO₂.

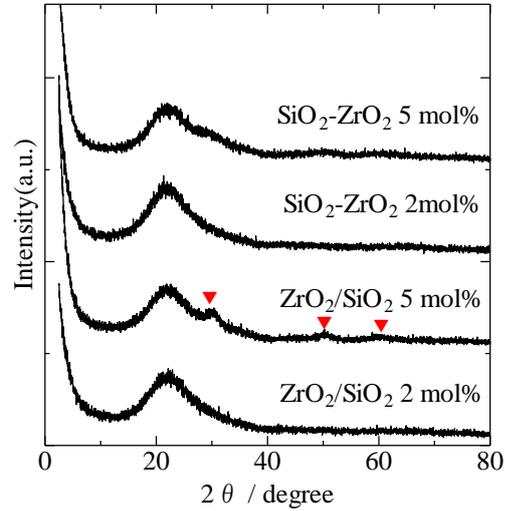
(2) SiO₂-ZrO₂(2 mol%) by sol-gel

Figure 1. Typical SEM images of fractured surface of samples.

X線回折測定(図2)より600°C以下の焼成ではいずれの試料も非晶質であることが確認された。一方で1000°Cで焼成した試料について、Zr担持量が多い含浸法で作製した試料で正方晶ないしは立方晶系に帰属できるZrO₂の回折が確認できた。非晶質として区別できない試料についてはXAFSによるZr周りの動径分布によりZr凝集に関する知見を得た(図3)。標準試料のYSZにおけるZr-Zr相関を示すセカンドピーク(3.2オングストローム付近)に注目すると、含浸法1000°CにおいてZr-Zr相関が見られ、部分的な凝集が始まっていることが確認された。窒素吸着法において、1000°C以下ではナノメートルサイズの細孔構造に変化が無いことから、含浸法で調製した試料中では600°CではZrはシリカ表面に非晶質として存在し、1000°CではZrO₂結晶化が始まっている、ゾルゲル法ではZrはシリカネットワーク中に分散しているため、1000°Cでは非晶質のまま保持されていると推測された。

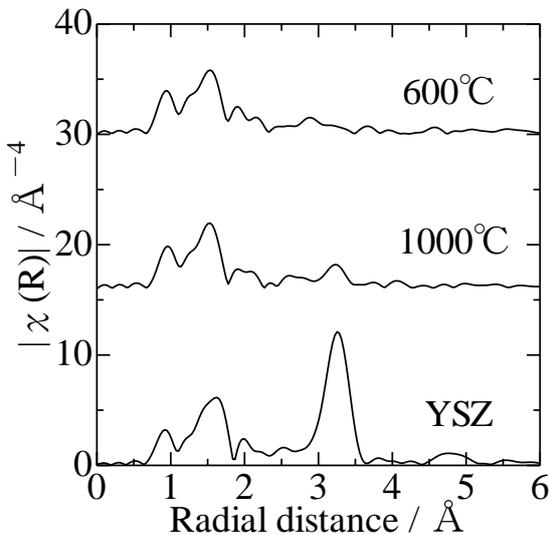


(1) 600 °C calcination.

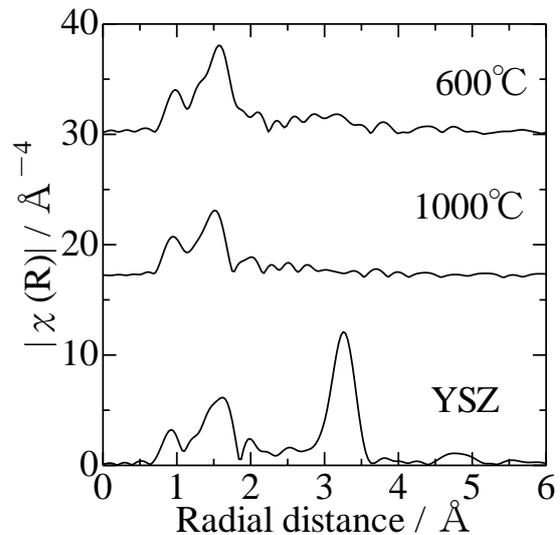


(2) 1000 °C calcination.

Figure 2. XRD patterns of samples.



(1) Impregnation.



(2) sol-gel

Figure 3. Radial distribution around Zr by XAFS analysis for silica-zirconia with 2 mol% Zr.

以上の構造的知見について、酸特性、耐アルカリ性試験の結果と対応させると以下のような関係が得られた。酸特性はジルコニアの分散性が高いほど高いという傾向が得られたのに対し、耐アルカリ性はジルコニア分散性・作製法とほとんど関係せず焼成温度のみに依存していた。

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℃	骨格内分散	試料表面分散	600℃	骨格内分散	試料表面分散
1000℃	骨格内分散	試料表面凝集	1000℃	骨格内分散	試料表面凝集

	酸特性			耐アルカリ性	
高い		↔		低い	
		↔		低い	

シリカジルコニアにおける酸点の発現は、Si-O-Zr 結合における電荷余剰によるものとされており、Zr の分散性が高いほど酸量・酸強度は高くなると考えられる。ゾルゲル法では表面の Zr が減少する分、酸量は減少すると予測されたが、酸触媒活性は含浸法試料よりゾルゲル法試料の方が高くなっていたことより、含浸法では効果的な Si-O-Zr 結合の生成ができない可能性が示唆される。シリカジルコニアにおける耐アルカリ性の向上は、1000℃焼成試料と 600℃焼成試料で細孔系分布・比表面積がほとんど変化していないこと、Zr は高温焼成によって結晶化し凝集している（含浸法）にもかかわらず高温焼成で向上することより、シリカネットワーク中への Zr 分散が要因ではなく、別の機構を考える必要がある。

5. 今後の課題

シリカジルコニアにおいては、XRD で非晶質である試料でも、調製法や焼成温度によって Zr の分散性・凝集様態が異なることが XAFS 測定によって明らかになった。しかしながら、明らかになった構造と耐アルカリ性向上などのシリカにジルコニアを加えた時に特異的に観察される物性変化の関係についてはまだ不明な点が多い。シリカジルコニア中には水酸基も含まれ、ジルコニウムの配位構造も 4～8 配位の間で変化し得ることより、現在実施中の振動スペクトルによる OH 基に関する情報を加え、今後も表面酸特性や耐熱性と構造の関係を明らかにする必要がある。

6. 参考文献

1. Suppression of intersite charge transfer in charge-disproportionated perovskite YCu₃Fe₄O₁₂, Etani, H., Yamada, I., Ohgushi, K., Hayashi, N., Kusano, Y., Mizumaki, M., Kim, J., Tsuji, N., Takahashi, R., Nishiyama, N., Inoue, T., Irifune, T., Takano, M., J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 6100-6106.
2. Giant negative thermal expansion in the iron perovskite SrCu₃Fe₄O₁₂, Yamada, I., Tsuchida, K., Ohgushi, K., Hayashi, N., Kim, J., Tsuji, N., Takahashi, R., Matsushita, M., Nishiyama, N., Inoue, T., Irifune, T., Kato, K., Takata, M., Takano, M., Angew. Chem. Int. Ed. 50 (2011) 6579-6582.
3. Sol-Gel Preparation of Ni/TiO₂ Catalysts with Bimodal Pore Structures, Numata, M., Takahashi, R., Yamada, I., Nakanishi, K., and Sato S., Appl. Catal. A General, 383 (2010) 66-72.
4. Pore structure control in Ni/SiO₂ catalysts with both macropores and mesopores, Takahashi, R., Sato, S., Tomiyama, S., Ohashi, T., and Nakamura, N., Microporous Mesoporous Mater., 98 (2007) 107-114.
5. Change in local coordination structure of aluminum cations in silica-alumina solution during coprecipitation, Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Shizukuishi, M., Morofuji, K., and Ogura, K., J. Non-Cryst. Solids., 351 (2005) 826-832.
6. Thermal properties of monolithic silica and silica-zirconia with bimodal pore structures, Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., and Tomita, Y., J. Ceram. Soc. Japan, 113 (2005) 92-96.
7. Addition of zirconia in Ni/SiO₂ catalyst for improvement of steam resistance, Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Yoshida M., and Tomiyama, S., Appl. Catal. A General, 273 (2004) 211-215.

8. Nanosized Ni/SiO₂ Catalyst Prepared by Homogeneous Precipitation in Wet Silica Gel, Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Nakamura, N, Tomiyama, S., Kosugi T., and Yoshida, S., J. Nanosci. Nanotechnol., 1 (2001) 169-176.
9. Phase Separation in Sol-Gel Process of Alkoxide-derived Silica-Zirconia in the Presence of Poly(Ethylene Oxide), Takahashi, R., Sato, S., Sodesawa, T., Suzuki, K., Tafu, M., Nakanishi K., and Soga, N., J. Am. Ceram. Soc., 84 (2001) 1968-1976.
10. Morphology Control of Macroporous Silica-Zirconia Gel Based on Phase Separation, Takahashi, R., Nakanishi K., and Soga, N. J. Ceram. Soc. Japan, 106 (1998) 772-777.

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)

山田賢一郎・高橋亮治・佐藤文哉・大西真史,日本セラミックス協会 2015 年年会 (2015.03.20 岡山)
SiO₂に ZrO₂を加えた時の構造安定性と酸特性に与える影響.

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)

シリカジルコニア、ジルコニア分散性、多孔体

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ください。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ください(2014年度実施課題は2016年度末が期限となります。))

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | | | |
|------------------------|--------|---|----|
| ① 論文(査読付)発表の報告(印刷物の提出) | (報告時期： | 年 | 月) |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | (提出時期： | 年 | 月) |