

(様式第4号)

## シリカ中に混在する金属イオンの状態分析 Analysis of metal ions included in SiO<sub>2</sub>

福元 豊, 円城寺 隆志, 田栗 有樹, 久間 俊平  
FUKUMOTO Yutaka, ENJOJI Takashi, TAGURI Yuki, KUMA Shunpei

佐賀県工業技術センター  
Industrial Technology Center of SAGA

### 1. 概要

シリカ中に混合したスズ及びコバルトについて Sn L<sup>III</sup>-edge XANES 及び Co K-edge XANES と EXAFS をそれぞれ測定し、金属周りの構造を検討した。両方の化合物共に、測定に十分な精度のデータを得ることができなかった。限られたデータから、コバルト化合物は Co(II)であること、及び触媒反応前後で構造と価数を保持していることを明らかにできた。また、スズ化合物でも触媒反応前後で構造や価数に変化は見られないと予想された。

### ( English )

The coordination structures of metal ions (Sn(II) or Sn(IV), Co(II)) in silica were expected from Sn L<sup>III</sup>-edge XANES and Co K-edge XANES and EXAFS, respectively. Only a few data suitable for the analysis indicated that coordination structures and oxidation states of metals were maintained while catalysis reaction, although measurements were not going well.

### 2. 背景と研究目的：

ケイ酸を主成分とするシリカやガラスは、焼成温度や混在する金属イオンにより様々な特性を示す。本研究では、水ガラスをシリカ原料として金属イオンとの混合物を合成し、諸性質の検討を行っている。昨年度には、SAGA-LS の BL15 を使用して、金属イオン(Zn(II), Sn(IV))が分散した化合物に対し、乾燥時(50 )と焼成時(700 )の金属イオンの XANES 及び EXAFS を測定した。その結果、乾燥体と焼成体では金属イオン周りの構造が大きく異なっていることが示唆された。しかし、不純物が含まれていたため、結合距離などの詳細は明らかにできなかった。

今回の測定では、より正確に金属イオン周りに関する情報を得るために、不純物を極力除いた化合物を用いて、XANES 及び EXAFS 測定を行った。混合する金属酸化物には、コバルトおよびスズを選択した。コバルトとスズは、金属単体または酸化物として各種触媒能に利用されている。また、本研究で合成した化合物のエタノール酸化能力も併せて評価している。今回の測定では、反応前後のサンプルを測定し、反応機構に関する情報を得たいと考えている。

### 3. 実験内容：

( 1 ) Co K-edge の XANES 及び EXAFS の測定

測定元素：Co

測定法：透過法

測定試料は、適量のチッ化ホウ素 (BN) と混合して、厚さ約 1 mm のペレットに成型した (化合物 1 : 触媒反応前、化合物 2 : 触媒反応後)。測定は、ポリエチレンの袋に密封して行った。標準試料として、酢酸コバルト (化合物 3) を用いた。

( 2 ) Sn L<sup>III</sup>-edge の XANES の測定

測定元素：Sn

測定法：透過法

測定試料は、適量のチッ化ホウ素 (BN) と混合して、厚さ約 1 mm のペレットに成型した (化合物 4 : 触媒反応前、化合物 5 : 触媒反応後)。測定は、ポリエチレンの袋に密封して行った。標準試料として、SnO<sub>2</sub> (化合物 6) 及び SnO (化合物 7) を準備した。

### 4. 結果および考察：

( 1 ) Co K-edge XANES 及び EXAFS スペクトル

( A ) XANES スペクトル

図 1 に Co K-edge の XANES スペクトルを示した。化合物 1 - 3 のスペクトル共に、7722 eV に強いピークを持ち、7707 eV には弱いピーク

が見られた。吸収端付近(7722 eV)の比較から、化合物1と2中のコバルトイオンはCo(II)であることが予想される。7707 eVのピークは、1s 3dの遷移に由来する pre-edge peak であり、配位構造が既知で同一価数の場合にコバルト周りの歪みが強いほど強く表れるとされている(参考文献1, 2)。化合物1と2は、配位構造が明らかではないため、pre-edge peak から構造を議論するには至らなかった。また、触媒反応後にはサンプルが黒く着色していたことから、反応前後の構造変化が予想されたが化合物1と2のスペクトルからは確認できなかった。

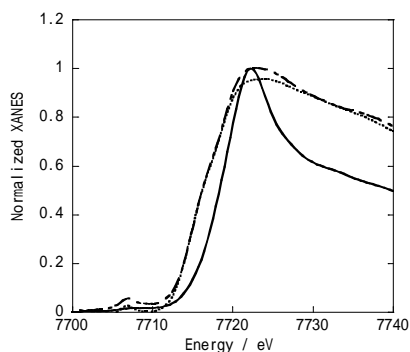


図1: Co K-edgeのXANESスペクトル  
 (—);  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  
 (---); 触媒評価前, (· · · ·); 触媒評価後

#### (B) 酢酸コバルト

(化合物3)のEXAFS解析の結果、2.1に強いピークが現れた( $n=4.04$ ,  $R=1.1$ )。これは、報告されている結晶構造解析の結果とよく一致していた。一方、化合物1と2のスペクトルは、データの精度がよくなかったため、解析することができなかった。

#### (C) まとめ

化合物1と2の測定データは、エッジジャンプが小さく、EXAFS解析を行うことができなかった。XANES領域の比較から、化合物1と2ではCo(II)であることが示唆された。pre-edge peakには違いが見られたが、構造の推定には至らなかった。

#### (2) Sn L<sup>III</sup>-edge XANES スペクトル

測定は、透過法も蛍光法でも試みたが、 $\text{SnO}_2$ (化合物6)と触媒反応前(化合物4)のサンプルについては解析に十分な強度のスペクトルは得られなかった。そのため、化合物4と5のスズの価数を推定するには至らなかった。触媒反応前後(化合物4と5)のXANESスペクトルは、一見ほぼ一致しているように見えるが、再測定を行い精度のよいデータで確認する必要がある。

#### 5. 今後の課題:

今回の測定では、スズ、コバルト両方の化合物で、解析に適したスペクトルを得ることができなかった。特に反応前後での構造変化について知見を得ることが今回の目標だったが、得られたデータからは反応前後で大きな構造変化は示唆されなかった。スズ化合物についても、コバルト化合物のようにXANESから価数が推定できるように、再測定を行いたいと考えている。

#### 6. 論文発表状況・特許状況

なし

#### 7. 参考文献

- 1) A. K. Chakraborty, A. R. Chetal, P. R. Sarode, Phys.Stat.Sol.(a) **130**, 19 (1992).
- 2) T. Yoshida, T. Tanaka, K. Tatsumi, I. Tanaka, Shokubai, 44 (2006).

#### 8. キーワード

なし

