

(様式第4号)

Ni 及び Sn 系触媒の担持金属の状態分析 (II)

Chemical state analysis of supported metals on Ni or Sn catalysts

矢野 昌之, 帆秋 圭司, 久間 俊平, 円城寺 隆志, 平井 智紀

Masayuki YANO, Keiji Hoaki, Shunpei KUMA, Takashi ENJOJI, Tomonori
HIRAI

佐賀県工業技術センター

Industrial Technology Center of SAGA

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

1. 概要

シリカに Ni 化合物または Sn 化合物を分散させたエタノール改質触媒について、各々金属種の K-edge EXAFS スペクトルを測定した。Ni 系触媒では、エタノール改質反応により一部の Ni(II) 化合物が Ni(0) に還元されている様子を確認することができた。スズ系触媒では、エタノール改質反応を通してスズ原子周りの構造が変化していること、担体として利用しコバルトを担持するとスズ原子の還元が促進されることが明らかとなった。

(English)

Ni K-edge EXAFS analysis has been carried out on the ethanol reforming catalysis. The reduction of Ni(II) species to Ni metal through the reforming reaction was clearly observed. For the tin catalysts, the $k^3 \chi(k)$ data obtained from Sn K-edge EXAFS analysis were indicated the structural change from SnO₆ unit to SnO₄ unit through the ethanol reforming reaction. In addition, the synthesized complex with tin catalyst and cobalt acetate showed that the reduction from Sn(IV) to Sn(II) was took place more easy than the normal tin catalysts.

2. 背景と研究目的：

佐賀県工業技術センターでは、文部科学省放射線利用・原子力基盤技術試験研究事業として、エタノール改質型水素製造触媒に関する研究を行っている。本研究では、シリカやガラスが焼成温度や混在する金属元素により様々な特性を示すことを利用し、水ガラスをベースに種々の金属を混合したエタノール改質触媒を合成し、その諸性質を検討している。また、エタノール改質触媒の構成材料として用いる金属酸化物中の金属の原子状態について、シンクロトロン光による XAFS 分析によって評価を行っている。

これまでに BL11 を使用した実験では、金属酸化物の XAFS 測定や高温 XAFS 測定を行った。この結果、金属酸化物触媒で水素製造活性が示された ZnO や Sn 系触媒について、エタノール改質反応に伴う構造変化や、高温状態における構造変化は確認されなかった。

今回の実験では、(1) 新たに合成した Ni 系触媒の XAFS 測定を行い、エタノール改質反応後の触媒

について構造変化を確認した。また、(2) これまでL(III)-edge XANESの測定を行ってきたSn系触媒についてSn K-edge EXAFSを測定し、より詳細にエタノール改質反応前後の状態を検討した。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

測定試料は適量の窒化ホウ素と混合して、厚さ約1mmのペレットに成型した。このペレットをポリエチレン製の袋に密封した状態で測定した。X線吸収端近傍構造 (XANES) 測定および広域X線吸収微細構造 (EXAFS) は透過法で行った。また、標準物質として市販の金属箔および各金属種の酸化物を測定した。

4. 実験結果と考察

(1) Ni K-edge EXAFS について

測定試料は、表 1 にまとめた。図 1 にエタノール改質反応に供する前の試料(Ni1)のNi K-edge EXAFS スペクトルの計算結果を標準物質の結果と共にまとめた。

表 1 : 測定試料のまとめ

番号	詳細
Ni1	Ni 系触媒 エタノール改質反応前
Ni2	Ni 系触媒 エタノール改質反応後
Ni3	Ni (0)、標準試料
Ni4	Ni (II)O、標準試料

Ni 系触媒は化合物同定に至っていないが、蛍光 X 線分析の結果と NiO (Ni4) の測定結果を比較して、Ni 系触媒 (Ni1 と Ni2) で 1.5Å 付近に見られるピークは、Ni-O 結合と予想される。3Å 付近のピークは、Ni-Ni または Ni-Si 相互作用と予想される。反応後 (Ni2) には、2Å 付近に新たなピークが現れており、これは Ni3 で見られている金属 Ni に特徴的なピークと類似しており、ニッケル系触媒がエタノール改質反応を通して一部が還元されて金属 Ni が生成していることを示していると考えられる。この結果は、Ni 系触媒の XRD スペクトルからも示唆されており、新たに生じたピークが金属 Ni であることを支持していた。

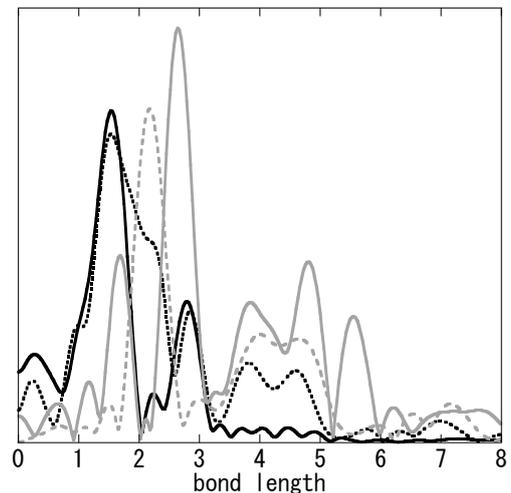


図 1 :

- (—) Ni1 エタノール改質反応前
- (.....) Ni2 エタノール改質反応後
- (—) Ni3(Ni foil)、(.....)Ni4(NiO)

(2) Sn K-edge EXAFS について

シリカにスズ化合物を分散させたスズ系触媒は、粉末 X 線回折装置 (BLUKER D8 ADVANCE) にてピークが得られないため詳細な化合物の同定が困難であった。XANES スペクトルから、エタノール改質反応前後で Sn(IV)を保持していることが示唆され、これは以前に Sn L(III)-edge XANES スペクトルから得られた結果と一致していた。しかし、EXAFS 振動スペクトルを比較することにより、新たな知見が得られた。エタノール改質反応前の Sn(IV)O₂ に類似したスペクトルから、反応後には Sn(II)O に類似のスペクトルへ変化がみられた。このことから、エタノール改質反応を経ると一部のスズ原子の周辺構造は、酸素原子が 6 配位した構造から 4 配位構造へスズ原子周りの構造が変化していること

が示唆された⁽¹⁾。

更に、このスズ触媒を担体を利用しコバルトを担持させた化合物について、エタノール改質反応に供する前後の試料の Sn K-edge EXAFS スペクトルを測定した。その結果、XANES スペクトルから先のスズ系触媒とは異なり、エタノール改質反応による Sn(IV)から Sn(II)への還元を確認することができた。このことから、コバルトを担持することにより、スズ原子の還元が促進されていることが示唆された。

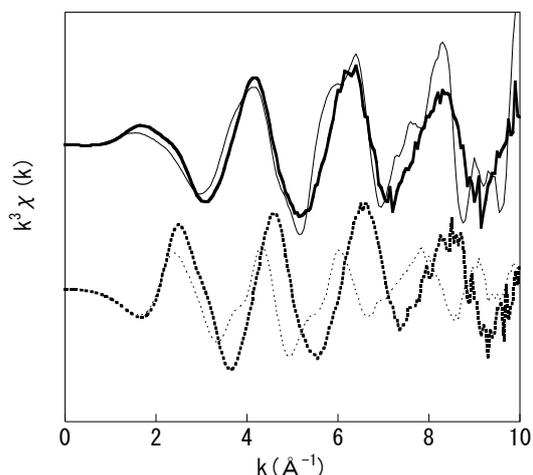


図 2 : スズ触媒の $k^2 \chi(k)$ データ
(—)SnO₂, (—)エタノール改質反応前
(----)SnO, (.....)エタノール改質反応後

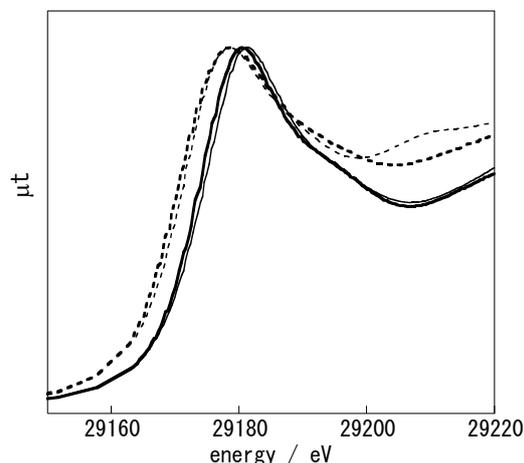


図 3 : Co/(スズ触媒)の Sn K-edge XANES
スペクトル
(—)SnO₂, (—)エタノール改質反応前
(----)SnO, (.....)エタノール改質反応後

5. 今後の課題 :

(1) 本測定より、Ni 系新規合成触媒の活性種と予想される金属 Ni を確認できた。ニッケル系触媒はエタノール改質活性が高いことから、今後は耐久性についての知見を得たい。そのためには、金属 Ni の生成過程や炭素成分の析出状況についての検討が必要になると考えられる。

(2) Sn 系触媒は、それ自身のエタノール改質触媒としての活性は低かったが、本実験からコバルトを担持させるとスズの還元挙動が変化することが明らかとなった。スズ系触媒の有効利用を探るためには、スズ系触媒に含まれるスズ原子と担持原子 (コバルト原子) 間の相関関係を明らかにする必要があると考えている。

6. 論文発表状況・特許状況

特許出願 : 特願 2011-244833

7. 参考文献

(1) Journal of Non-Crystalline Solids 354 (2008) 3142-3151.

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

Ni K-edge EXAFS

Sn K-edge EXAFS