

(様式第2号)

コバルト担持触媒に関する Co K-edge EXAFS 測定による シリカ担体中のスズイオンの効果 Co K-edge EXAFS study on the effect of tin ion including in tin-silica base

田栗 有樹, 久間 俊平, 帆秋 圭司, 矢野 昌之
TAGURI Yuki, Shunpei KUMA, KEIJI Hoaki, Masayuki YANO

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

1. 概要

シリカとスズの混合物 (Sn/SiO_2) を担体にしてコバルトを担持させた $\text{Co}/(\text{Sn}/\text{SiO}_2)$ について、Co K-edge EXAFS を測定した。 $\text{Co}/(\text{Sn}/\text{SiO}_2)$ は、僅かながらエタノール改質能を示す。対象物質として、シリカにコバルトを担持した Co/SiO_2 を同時に測定し、スズの有無がコバルトに与える影響を検討した。その結果、エタノール改質反応により、両物質ともに Co(III) と Co(II) の混合状態から Co(II) が主の化合物へと還元されていること、更にコバルトイオンとスズイオン間に相互作用はないことが示唆された。

(English)

The cobalt catalysts supported on silica and tin mixture, $\text{Co}/(\text{Sn}/\text{SiO}_2)$, which showed only a little catalytic activity for ethanol steam reforming reaction, was measured the Co K-edge EXAFS spectra. We discussed the interaction between cobalt ion and tin ion by compared with silica supported cobalt compound (Co/SiO_2). It was showed that cobalt ion were reduced from Co(III) and Co(II) mixed state to Co(II) state through the ethanol steam reforming reaction. In addition, it was suggested that there was no interaction between cobalt ions and tin ions.

2. 背景と研究目的：

本研究では、水ガラスを原料としたシリカ担体に、種々の金属酸化物等が分散した触媒を合成し、その諸性質の検討を行っている。これまでに、シリカ担体にスズ化合物が分散した触媒 (Sn/SiO_2) が僅かながらエタノール改質活性を持つ事を明らかにした。また、 Sn/SiO_2 に金属を担持させた触媒 ($\text{M}/(\text{Sn}/\text{SiO}_2)$, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$) のエタノール改質活性の検討から、 Sn/SiO_2 単体よりもエタノール改質活性が増加する結果を得ている。

本年度、 $\text{Co}/(\text{Sn}/\text{SiO}_2)$ の担体側からの検討として、Sn K-edge EXAFS を測定したところ、エタノール改質反応により、Sn(IV) から Sn(II) へ部分的に還元されている事が示唆された。更に、 $\text{Co}/(\text{Sn}/\text{SiO}_2)$ では、より還元が促進されている事を明らかにした。

本課題においては、 $\text{Co}/(\text{Sn}/\text{SiO}_2)$ と Co/SiO_2 の Co K-edge EXAFS を測定し、担体にスズイオンが含まれる場合とそうでない場合のコバルトの電子状態及び配位構造について、違いを明らかにしたい。測定結果と、既に Sn K-edge EXAFS から得られている情報との相関関係を検討することで、シリカとは異なる Sn/SiO_2 の特性に関する知見を得られると期待している。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

・ Co K-edge XANES 及び EXAFS の測定

測定元素：Co

測定法：透過法

測定温度：室温

測定試料は適量の窒化ホウ素（BN）と混合して、厚さ約1mmの錠剤に成型したものを使用した。測定試料の詳細については、以下の表にまとめた。

表 1：測定試料のまとめ

サンプル名	試料内容	メモ
Co foil	Co箔、4 μ m	シンクロセンター所有物、透過法
Co01	Co0	透過法
Co02	Co ₂ O ₃	透過法
Co03	Co/(Sn/SiO ₂) 40℃乾燥	蛍光法、SSD使用
Co04	Co/(Sn/SiO ₂) 650℃焼成	蛍光法、SSD使用
Co05	Co/(Sn/SiO ₂) 評価反応適用後	蛍光法、SSD使用
Co06	Co/SiO ₄ 650℃焼成	蛍光法、SSD使用
Co07	Co/SiO ₄ 評価反応適用後	蛍光法、SSD使用
Co08	Co/SiO ₄ 40℃乾燥	蛍光法、SSD使用

4. 実験結果と考察

(1) Co K-edge XANES スペクトルについて

Co/(Sn/SiO₂)、Co/SiO₄について、標準試料と共にスペクトルを図1及び2に示す。

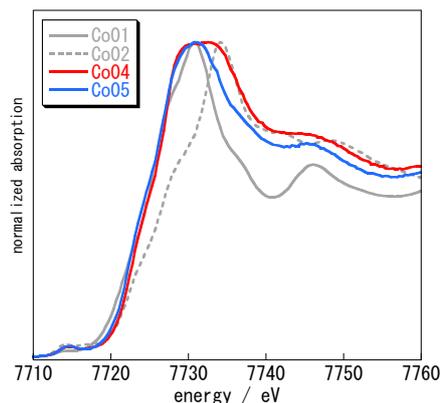


図 1：Co/(Sn/SiO₂)の反応前後

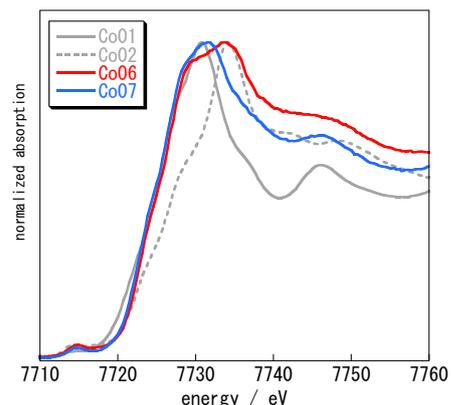


図 2：Co/SiO₄の反応前後

Co0 (Co(II), Co01) と Co₂O₃ (Co(III), Co02) の吸収極大の差は、3.3eV であり、文献値 (1、5eV) よりも小さかった。しかし、2つのスペクトルは大きく異なり、コバルトの原子価状態 (Co(II) と Co(III)) を推定する情報を得ることができた。

評価反応へ使用前のスペクトル (Co04、Co06) はピークの極大がブロードであり、Co(II) と Co(III) が混在することが示唆された。一方、評価反応へ使用後のスペクトル (Co05 と Co07) は、反応前にブロードであった極大がシャープになり更に低エネルギー側にシフトし、Co(II) へ還元されたことが予想される。XRD から同様な結果を得ており、本測定で得られた結果が支持される。

(2) Co K-edge EXAFS スペクトル

Co/(Sn/SiO₂) と Co/SiO₄ の解析結果は、共に反応前 (図 3) には Co02 (Co₂O₃)、反応後 (図 4) は Co01 (Co0) と類似したスペクトルとなった。XANES スペクトルでは、反応前は Co(II) と Co(III) が混在していることが示唆されていたが、EXAFS スペクトルの結果は、コバルトイオン周りは反応前にはより Co₂O₃ に近く、反応中の還元に伴い Co0 に近い配位構造へ変化していることを示唆

していた。同様な傾向は、振動スペクトルでも確認しており、コバルトイオンの還元に伴いコバルトイオン周りの構造も変化していることがわかった。

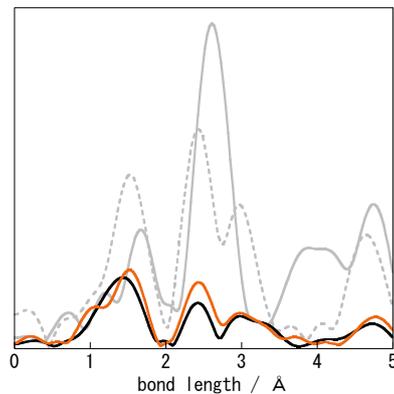


図 3 : 反応前

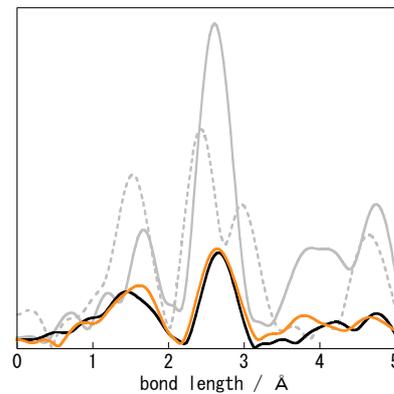


図 4 : 反応後

(黒 : Co04, 橙 : Co06, 灰 : Co01, 灰点線 : Co02) (黒 : Co05, 橙 : Co07, 灰 : Co01, 灰点線 : Co02)

スズの存在による構造の違いを検討すると、図 3 及び図 4 では 1-2 Å の領域で Co/(Sn/SiO₂) と Co/SiO₄ の違いが見られた。コバルトとスズ間の相互作用はピークとして現れなかった。この領域では Co-O 結合が現れると予想されるが、スズを含有する化合物 (図 3 及び図 4 黒線) の方が、若干結合が短いようである。Sn K-edge XAFS スペクトルにおいても、Sn/SiO₂ と Co/(Sn/SiO₂) の違いは、XANES スペクトルでは大きく現れたが、EXAFS スペクトルでは大きな違いが観察できなかった結果と、一致していた。

本測定の結果とこれまでに測定した Sn K-edge EXAFS の結果を併せて、予想される事柄をまとめた。まず、コバルトイオンもスズイオンもエタノール改質反応に適用すると、還元されることがわかった。従って、Sn/SiO₂ にコバルトイオンを担持すると反応性が若干上昇したが、それは Sn/SiO₂ 中のスズイオンと担持されたコバルトイオンが個別にエタノール改質反応に寄与している結果と考えられ、コバルトイオンとスズイオン間での電子授受等の協同作用はないことが示唆された。担持されたコバルトイオンとスズイオン間の相互作用は、強いピーク等目立ったスペクトルの違いとしては観察されず、相互作用の有無については今後他の測定手法からの見当も必要である。

5. 今後の課題 :

Co/(Sn/SiO₂) と Co/SiO₄ は反応前後共に、複数の酸化状態のコバルト化合物が混在しており、EXAFS の解析を困難にしている。その中からコバルトイオンとスズイオンとの相互作用を抽出するために、今後は粉末 X 線回折等も合わせて検討する必要がある。

6. 論文発表状況・特許状況

なし

7. 参考文献

1. Geochim. Cosmochim. Acta 51, 105 (1987).

8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

Co K-edge EXAFS

シリカ担持コバルト化合物