

(様式第4号)

Sn, Ni系触媒の担持金属の状態分析 (I)

Chemical state analysis of supported metals on Sn or Ni catalysts (I)

矢野 昌之, 久間 俊平, 円城寺 隆志, 平井 智紀

Masayuki YANO, Takashi ENJOJI, Shunpei KUMA, 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

SnO₂系エタノール改質触媒中の Co、Cu ならびに CeO₂系触媒中の Ni の XAFS スペクトル測定を行った。Co、Cu は酸化物の状態である事が観察された。また、Ni は担持方法の違いにより原子状態が異なっていることがわかった。

XAFS spectrums of Co and Cu on SnO₂ catalysts and Ni on CeO₂ catalysts for ethanol reforming reaction were measured. It was observed that Co and Cu were oxide-states on SnO₂ catalyst. Atomic states of Ni on NiRu/CeO₂ catalyst were differed from that of the different supporting method.

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¹⁾²⁾³⁾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 SnO₂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、新たに合成した酸化物系の Co、Cu、Ni 触媒についての XAFS 測定を行い、エタノール改質反応後の触媒構造変化の確認を行った。

3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

担持触媒については、所定のエタノール改質反応を行った後に、測定に供した。また、標準物質として市販の金属箔および酸化物を測定した。

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

表1 測定試料および測定方法

測定元素：Co、Cu、Ni

測定方法：透過法

測定試料：金属箔、酸化物および担持触媒

造 (EXAFS) は透過法で行った。

4. 実験結果と考察

Ni 箔、Ni 酸化物および Ni 担持触媒の XANES スペクトルを図 1 に示す。NiRu/CeO₂ 触媒は、Ni-Ru 元素の CeO₂ への担持方法を変えて数種類を合成したものであるが、この担持方法の違いにより、Ni の原子状態が異なることを確認した。

SnO₂ 系触媒に Co、Cu を担持させた触媒の XANES スペクトルを図 2 および図 3 に示す。各元素の金属箔ならびに酸化物の XAFS スペクトルと比較すると、担持金属である Co、Cu は酸化物の状態となっていると推測される。詳細については解析中である。

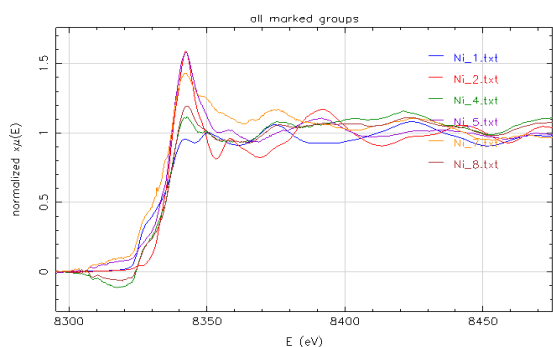


図 1 Ni 触媒の XAFS スペクトル (Ni_1 : Ni 箔、Ni_2 : NiO、Ni_4 : Ni/CeO₂ 触媒、Ni_5 : NiRu/CeO₂ 触媒(1)、Ni_7 : NiRu/CeO₂ 触媒(2)、Ni_8 : NiRu/CeO₂ 触媒(3))

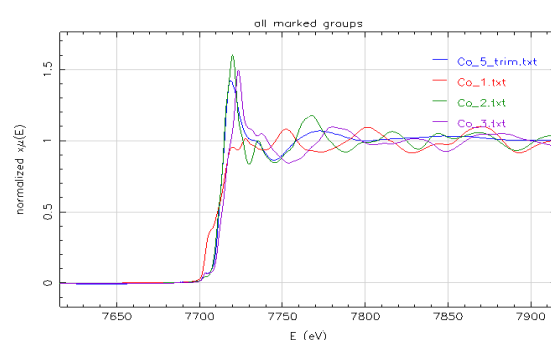


図 2 Co 触媒の XAFS スペクトル (Co_5 : CoCu-Sn 触媒、Co_1 : Co 箔、Co_2 : CoO、Co_3 : Co₂O₃)

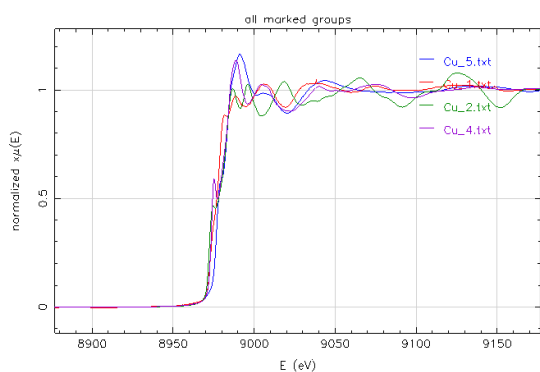


図 3 Cu 触媒の XAFS スペクトル (Cu_5 : CuO、Cu_1 : CoCu-Sn 触媒、Cu_2 : Cu 箔、Cu_4 : Cu₂O)

5. 今後の課題 :

引き続き新たなエタノール改質触媒を合成し、XAFS 分析により原子状態を評価する予定である。

6. 論文発表状況・特許状況

関連特許を出願中 (特願 2009-185973)

7. 参考文献

- 1) 福元豊, 円城寺隆志, 田栗有樹, 佐賀県工業技術センター研究報告書, **16**, 67-69(2007).
- 2) 田栗有樹, 久間俊平, 円城寺隆志, 福元豊, 佐賀県工業技術センター研究報告書, **17**, 59-62(2008).
- 3) 久間俊平, 田栗有樹, 円城寺隆志, 帆秋圭司, 久和原暁, 福元豊, 佐賀県工業技術センター研究報告書, **18**, 61-64(2009).

8. キーワード

・XAFS

内殻電子励起の分光であり、X線吸収端構造(X-ray-absorption near-edge structure, XANES)および広域X線吸収微細構造(Extended X-ray-absorption fine structure, EXAFS)をまとめてX線吸収微細構造(X-ray-absorption fine structure, XAFS)と総称する。