

(様式第4号)

## スズ/シリカ触媒中のスズ元素の状態分析 Chemical state analysis of Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts

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

※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

シリカ担体に酸化スズを分散させた化合物 (Sn/SiO<sub>2</sub>) と、これを担体にしてコバルトを担持させた化合物 (Co/(Sn/SiO<sub>2</sub>)) について、Sn K-edge EXAFS スペクトルを測定した。その結果、Sn-O 結合、及び 3~4Å 付近の Si 原子との相互作用があることを明らかにした。また、2つの化合物をエタノール改質反応に使用した後についても測定を行い、反応後には Sn(IV) から Sn(II) へ部分的に還元されており、Co 原子を担持することにより還元が促進されていることが示唆された。

#### (English)

The synthesized compounds Sn/SiO<sub>2</sub> and Co/(Sn/SiO<sub>2</sub>) were measured with Sn K-edge EXAFS. It was indicated that tin(IV) ions have Sn-O bonds and interaction between Sn and Si atoms around 3-4 Å. After the ethanol steam reforming reaction, both compounds were reduced from Sn(IV) to Sn(II). It was cleared that the reduction was promoted by cobalt ion supported Sn/SiO<sub>2</sub>.

### 2. 背景と研究目的:

当センターでは 2007 年度から、エタノールを原料として水素を製造するための改質触媒開発に関する研究を行っている。本研究では、シリカ担体に種々の金属酸化物等を担持させた触媒を合成し、その諸性質の検討を行ってきた。これまでに、シリカ担体にスズ系酸化物を担持させた触媒 (Sn/SiO<sub>2</sub>) がエタノール改質能を持つこと、また、Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒についての Sn L<sup>III</sup>-edge XANES (BL11) を測定し、触媒反応の前後において Sn が 4 価を保持していること等を明らかにした。

触媒中の Sn イオンの配位構造に関しては、FT-IR ならびに XRD 分析結果から、(1)シリカ骨格中に Sn イオンが導入されていること、(2)触媒を 1000 °C にて焼成しても SnO<sub>2</sub> 結晶は生成していないこと、の 2 点が示唆された。今後、更に詳細な配位構造を検討するためには、第 1 及び第 2 配位圏程度の配位原子を明らかにする必要があると考えている。

また、Sn/SiO<sub>2</sub> に金属を担持させた触媒 (M/(Sn/SiO<sub>2</sub>), M = Co, Ni, Zn) について、エタノール改質反応の触媒活性を検討し、Sn/SiO<sub>2</sub> は担体として触媒活性を促進する作用を示す結果を得た。Sn/SiO<sub>2</sub> は pH 調整なしで容易に金属イオンと反応することから、Sn イオンが含まれることで触媒の表面電荷がシリカと異なると予想している。Co/(Sn/SiO<sub>2</sub>) 触媒については、BL11 を利用しての Co K-edge EXAFS 測定から、反応前後で安定に 2 価を保持していることを明らかにしているが、さらに担体に関する検討から担持された金属イオンの状態の情報を得ることができれば、Sn/SiO<sub>2</sub> の表面の化学状態を明らかにすることができると考えられる。このような触媒構造の詳細な検討は、触媒活性を更に向上させる上で有効であると考えている。

今回の測定実験では、Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒およびこれを担体とした Co/(Sn/SiO<sub>2</sub>) 触媒の Sn K-edge EXAFS 測定を行い、Sn イオン周りの構造に関する情報から Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒の担体としての効果を明らかにすることを目的とした。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法の説明)

Sn K-edge EXAFS の測定は、以下の条件で行った。

測定元素：Sn  
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、 $\phi$  7 mm の簡易型錠剤成型器を用いてペレットを作成した。測定試料の詳細については、以下にまとめた。

(表 1)

試料番号	化合物名	詳細
1	スズ箔	標準物質、Sn(0)
2	SnO	標準物質、Sn(II)
3	SnO <sub>2</sub>	標準物質、Sn(IV)
4	Sn/SiO <sub>2</sub> -40	Sn/SiO <sub>2</sub> を合成後、40°C で乾燥
5	Sn/SiO <sub>2</sub> -650	Sn/SiO <sub>2</sub> -40 を 650°C で焼成
6	Sn/SiO <sub>2</sub> -1000	Sn/SiO <sub>2</sub> -40 を 1000°C で焼成
7	Sn/SiO <sub>2</sub> -after	Sn/SiO <sub>2</sub> -650 を用いたエタノール水蒸気改質反応後
8	Co/(Sn/SiO <sub>2</sub> )	Sn/SiO <sub>2</sub> -650 に Co を担持後、40°C で乾燥
9	Co/(Sn/SiO <sub>2</sub> )-650	Co/(Sn/SiO <sub>2</sub> ) を 650°C で焼成
10	Co/(Sn/SiO <sub>2</sub> )-after	Co/(Sn/SiO <sub>2</sub> )-650 を用いたエタノール水蒸気改質反応後

### 4. 実験結果と考察

#### (1) Sn K-edge EXAFS スペクトル：振動スペクトルからの考察

振動スペクトルを図 1 から図 3 にまとめた。

標準物質について比較すると (図 1)、SnO<sub>2</sub> (Sn(IV)) と SnO (Sn(II)) の振動スペクトルは大きく異なっており、特に短結合距離側に Sn-O 結合の配位数や結合距離の違いが顕著に現れているようである (SnO<sub>2</sub> (Sn-O, av. 2.0 Å)、SnO (Sn-O, av. 2.2 Å))。

Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒の振動スペクトル (図 2) をみると、40, 650, 1000°C 焼成体については SnO<sub>2</sub> と類似していたが、評価反応後には大きく変化し、低結合距離側では SnO の振動スペクトルに類似していた。振動スペクトルが Sn 原子周りの構造を反映していると考え、Sn 原子周りの構造が変化していることが予想される。

Co/(Sn/SiO<sub>2</sub>) 触媒についてみると (図 3)、Co 担持後の 40, 650°C 焼成体については SnO<sub>2</sub> の振動スペクトルと類似していたが、反応後には Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒と同じように、特に短結合距離側において SnO に似た振動スペクトルに変化していた。XANES スペクトルから、Co/(Sn/SiO<sub>2</sub>) 触媒の反応後にはスズは Sn(II) またはそれ以上に還元されていることが示唆されている。従って、エタノール水蒸気改質反応に使用することにより、Sn(IV) から Sn(II) への還元が生じると同時に、Sn 原子周りの構造も酸素 4 配位から酸素 6 配位へと変化していることが示唆された。Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒の XANES スペクトルでは、エタノール水蒸気改質反応前後で大きなスペクトル変化は見られなかったが、Co/(Sn/SiO<sub>2</sub>) 触媒と同様に還元が起こっていることが示唆された。

以前に、Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒の Sn L(III)-edge XANES からは、反応前後に Sn(IV) を保持していることを予想する結果を得ていた。今回の K-edge EXAFS スペクトルでも XANES スペクトルには大きな変化は見られなかったが、振動スペクトルを検討することで、部分的に還元が生じていることが明らかとなった。また、Co を担持することで、より Sn イオンが還元されやすくなっていることがわかった。

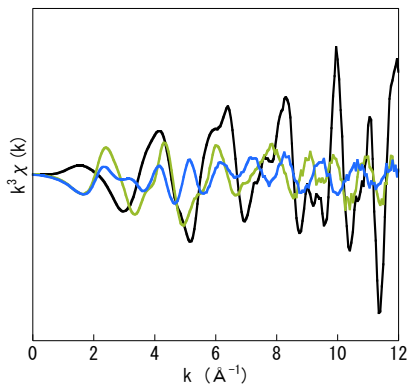


図 1 : 1 (—), 2 (—), 3 (—)

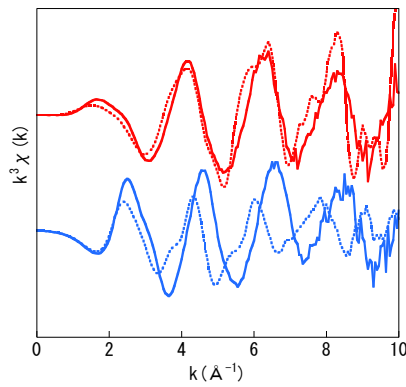


図 2 : 2 (.....), 3 (.....), 5 (—), 7 (—)

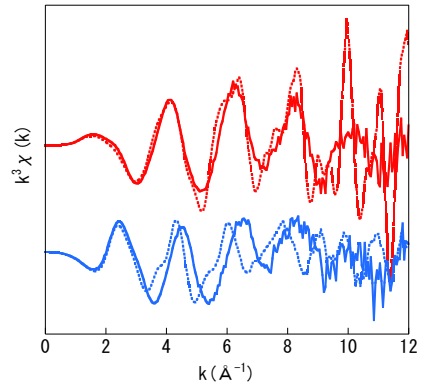


図 3 : 2 (.....), 3 (.....), 9 (—), 10 (—)

## (2) Sn K-edge EXAFS スペクトル：解析結果から考察

標準物質の SnO と SnO<sub>2</sub> は、1.5~2Å 付近に Sn-O 結合を示すピークが見られ、さらに長距離側に Sn-Sn や Sn-O 相互作用を示すピークが重なって現れていた (図 4)。触媒では (図 5 : Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒、6 : Co/(Sn/SiO<sub>2</sub>) 触媒)、Sn-O 結合を示すピークが標準物質と同様の位置に現れていた。しかし、長距離側の 3~4Å には強いピークは現れず、標準物質とは様子が異なっていた。これは、触媒に多量に含まれる Si 原子のためと考えている。

解析の結果、Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒、Co/(Sn/SiO<sub>2</sub>) 触媒共に、焼成温度の違いは大きなスペクトル変化としては、現れなかった。試料 4、5 及び 6 (それぞれ、Sn/SiO<sub>2</sub>-40、Sn/SiO<sub>2</sub>-650、Sn/SiO<sub>2</sub>-1000) では、Sn-O 結合 ca. 2.04Å、Sn-Sn 相互作用 ca. 3.0Å、及び ca. Sn-Si 相互作用 3.3Å に帰属された。エタノール水蒸気改質反応の前後 (図 5、6) では、反応後にわずかに Sn-O 結合が長結合距離側へシフトしていた。振動スペクトルでは、反応により生じるスズ原子の還元により大きな変化が現れたことから (図 2 及び図 3)、フィッティングにおいても反応前後での差が現れることが予想されたが、実際には大きな変化は見られなかった。Co 担持効果については、スペクトル上では新しいピークは現れなかった。しかし、フィッティングにおいて、収束させるためには Co が必要であったことより、スズ原子との相互作用が示唆される。

以上より、Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒と Co/(Sn/SiO<sub>2</sub>) 触媒は Sn-O 結合を有し、3~4 Å 付近にはスズ原子と相互作用しているシリカ原子の存在が示唆された。また、担持させた Co 原子は、スズ原子と相互作用していることが示唆された。

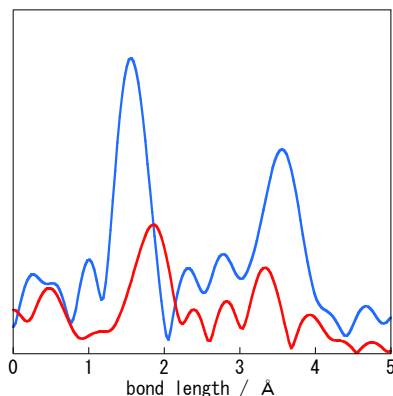


図 4 : 2 (—), 3 (—)

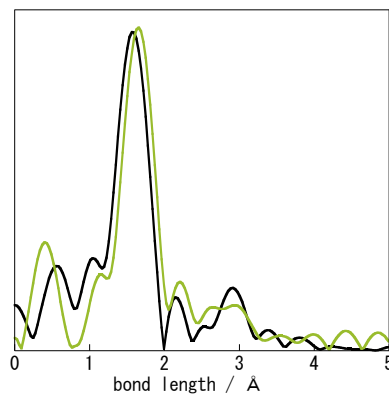


図 5 : 5 (—), 7 (—)

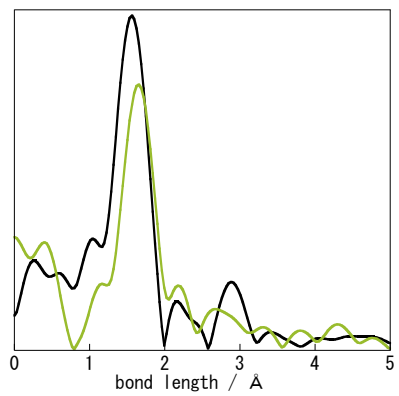


図 6 : 9 (—), 10 (—)

## 5. 今後の課題：

今回の測定より明らかになったことをまとめると、以下のようになる。

- (1) Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒は、エタノール改質反応を経ると Sn(IV) から Sn(II) へ一部が還元されている。
- (2) Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒に Co を担持した化合物の方が、スズ原子の還元が促進されていた。

(1) の結果は、以前に測定した Sn L<sup>III</sup>-edge XANES から得られた結果 (反応前後で Sn(IV) を保持) とは矛盾するが、EXAFS スペクトルを測定することで新たな情報を得ることができた。

Sn/SiO<sub>2</sub> 触媒の特性を明らかにすることで、触媒能の改良に有用な情報を得るために、今後は Co 側からの情報を得て、「Co 原子の酸化又は還元状態」と「スズ原子の還元挙動」の相関を明らかにしたい。

## 6. 論文発表状況・特許状況

特許公開 2009-185973

## 7. 参考文献

## 8. キーワード (試料及び実験方法を特定する用語を 2~3)

- Sn K-edge EXAFS
- コバルト担持触媒