

(様式第4号)

シリカ中に混在する金属イオンの状態分析-II  
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について Sn L<sup>III</sup>-edge XANES を測定し、化合物中に含まれるスズの価数を検討した。参照物質との比較により、Sn(IV)であることがわかった。また、600°Cでのエタノール改質反応後も Sn(IV)を保持していた。市販の酸化亜鉛についても同様に、エタノール改質前後の構造変化を Zn K-edge EXAFS から検討したが、構造変化はほとんど見られないことがわかった。

(English)

Sn L<sup>III</sup>-edge XANES spectra of tin and silica mixed compound and SnO<sub>2</sub> were measured in order to discuss the atomic state of tin ions before and after ethanol steam reforming reaction. The results were indicated that both synthesized compounds and SnO<sub>2</sub> maintained Sn(IV) state through the reforming reaction. The same results were observed for ZnO as Zn K-edge EXAFS spectra. ZnO maintained Zn(II) state through the reforming reaction.

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(平成19年度)には、SAGA-LSのBL15を使用して、金属イオン(Zn(II), Sn(IV))が分散したケイ酸化合物に対し、乾燥時(50°C)と焼成時(700°C)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<sup>1)</sup>。

本年度は、不純物を除去した混合物を用いて Sn L<sup>III</sup>-edge XANES 及び Co K-edge XANES と EXAFS をそれぞれ測定した。しかし、精度のよいデータを収集することができず、Co K-edge XANES から構造や価数を推定できただけで、スズ化合物についての情報は得られなかった。

今回は、次の2点を目標に測定を行う。

(1) スズ化合物の再測定を行い、データ解析に耐え得る精度のよいデータを得る。

合成したスズ化合物は窒素吸着測定から表面積が大きいことを明らかにしており、またエタノール酸化触媒として活性があることを確認し

ている。そのため、反応前後のスズの状態や構造変化を観察することで反応機構について考察したいと考えた。

(2) エタノール酸化反応前後の金属酸化物について XANES と EXAFS を測定し、合成した化合物に混在しているケイ酸の寄与を検討した。

金属酸化物と合成試料では、エタノール酸化反応で副生成物の組成が異なっていた。これは反応機構が異なる、つまり触媒活性成分である金属イオン周りの構造が異なるためと予想される。測定試料は、工技センター保有装置でエタノール酸化能を確認した SnO<sub>2</sub> と ZnO である。

一般的なアルコール酸化触媒である、担体に(貴)金属が担持された化合物は、失活の原因となる微粒子の変化が放射光を利用して研究され、より高活性な触媒開発に貢献している。本研究の化合物はシリカ中に金属を混合しており、一般的な同種の触媒とは触媒活性物質の原子価や構造が異なると予想される。そのことは反応機構にも寄与していると予想されることから、反応前後の金属周りの構造に関する情報を得ることは、新規触媒開発に重要であると考えられる。

3. 実験内容：

(1) Sn L<sup>III</sup>-edge XANESの測定

測定元素：Sn  
測定法：透過法  
測定試料：触媒反応前後（合成化合物，SnO<sub>2</sub>），  
標準試料（SnO）

透過法の測定試料は、適量のチツ化ホウ素（BN）と混合して、厚さ約1 cmのペレットに成型した。測定時は、ペレットをポリエチレンの袋に密封した状態で行った。標準試料として、SnOを測定した。

#### (2) Zn K-edge XANES及びEXAFSの測定

測定元素：Zn  
測定法：透過法  
測定試料：触媒反応前後（ZnO），標準試料（Zn薄膜）

透過法の測定試料は、適量のBNと混合して、厚さ約1 cmのペレットに成型した。測定時は、ペレットをポリエチレンの袋に密封した状態で行う。標準試料として、Zn薄膜を測定した。

### 4. 結果および考察：

#### (1) SnO<sub>2</sub>のSn L<sup>III</sup>-edge XANES

エタノール改質反応前後のSnO<sub>2</sub>及び参照物質としてSnOのSn L<sup>III</sup>-edge XANESスペクトルを図1に示した。

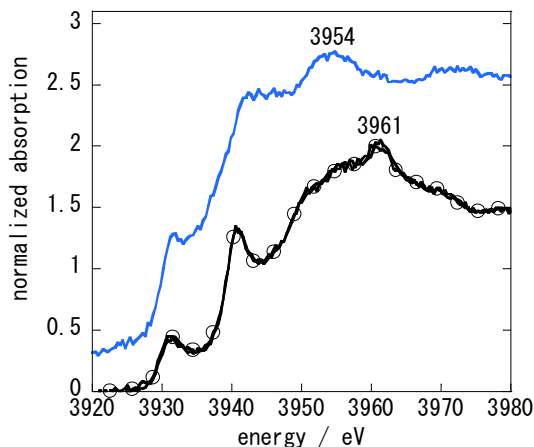


図1：Sn L<sup>III</sup>-edge XANES スペクトル  
（○）SnO<sub>2</sub>改質前，（●）SnO<sub>2</sub>改質後，（—）SnO

Sn(IV)O<sub>2</sub>は3961eVに、Sn(II)Oは3954eVにwhite lineと呼ばれる、2p軌道から5d軌道への電子遷移を示すピークが現れた<sup>2, 3)</sup>。また、white lineより低エネルギー側には、2つのピークが見られ、これは2p<sub>3/2</sub>から5s<sub>1/2</sub>への電子遷移によるものと帰属されている<sup>2)</sup>。Sn(IV)O<sub>2</sub>とSn(II)Oのwhite lineはそれぞれ固有の位置に観察され、このピークを比較することにより、

スズ原子の価数を推定することが可能と考えられる。

図1から、SnO<sub>2</sub>の反応前後のスペクトルはほぼ一致していることがわかり、エタノール改質反応に用いても価数の変化や構造変化は生じないことを明らかにできた。

#### (2) 合成スズ化合物のSn L<sup>III</sup>-edge XANES

図2に、合成したスズ化合物のエタノール改質前後及び参照物質としてSn(II)OとSn(IV)O<sub>2</sub>のSn L<sup>III</sup>-XANESスペクトルを示した。

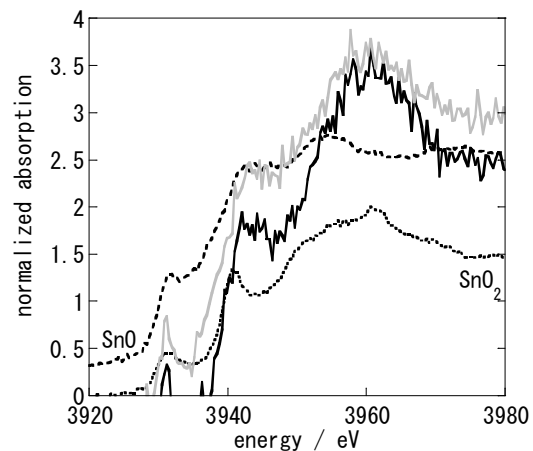


図2：Sn L<sup>III</sup>-edge XANES スペクトル

（—）改質前，（—）改質後，（---）SnO<sub>2</sub>，（---）SnO

合成したスズ化合物は、前回同様にノイズが多いスペクトルになった。得られたスペクトルから推察すると、エタノール改質反応前後のスペクトルは、3960eV付近に強いピークを有している。この傾向は、Sn(IV)O<sub>2</sub>に特有であり、従って合成したスズ化合物は主にSn(IV)で構成されており、エタノール改質はSn(IV)により触媒される機構が予想される。

スズ化合物の測定は、前回に引き続いて2回目だったが、今回もきれいなスペクトルを得ることができなかった。ノイズが多いスペクトルとなったスズ化合物は、解析に十分な精度のスペクトルが得られた参照物質（SnO<sub>2</sub>，SnO）と比べて多量のケイ酸と混合されている点で大きく異なる。測定においては、ケイ酸の影響があるのかもしれない。

#### (3) ZnOのZn K-edge EXAFS

ZnOについて、エタノール改質反応を行った前後のZn K-edge EXAFSスペクトルのフーリエ変換の結果を、図3に示した。

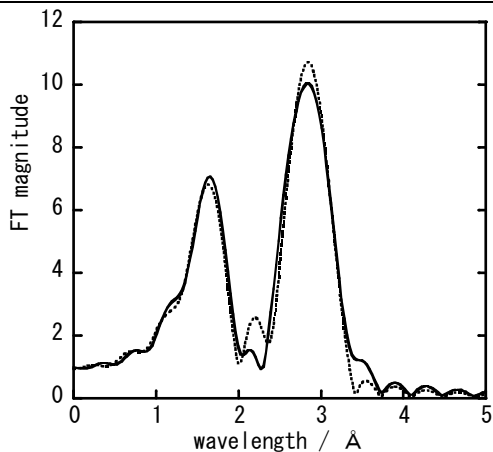


図 3 : Zn K-edge EXAFS のフーリエ変換  
(—)反応前, (---)反応後

反応前の ZnO の解析結果から、1.63 Å (理想値 2.03 Å) に Zn-O 結合、2.83 Å (理想値 2.86 Å) に Zn-Zn 相互作用を示すピークが見られた。これらには、反応後にもほとんど変化がないことが、図 3 からわかる。念のため、K-edge XANES を確認したが (図 4)、エッジピークも反応前後でよく一致していた。従って、酸化亜鉛は、反応前後を通して Zn(II) を保持しているといえる。

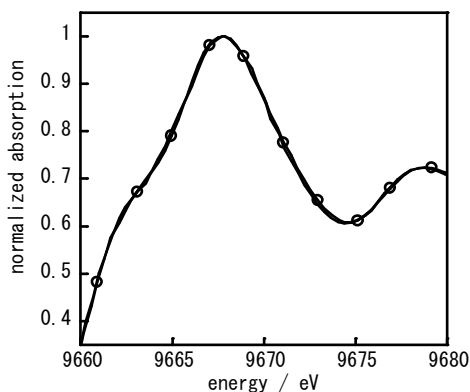


図 4 : Zn K-edge XANES スペクトル  
(○)反応前, (—)反応後

## 5. 今後の課題 :

合成したスズ化合物に関しては、参照物質のスペクトルは解析に十分な精度のデータが得られていることを鑑みると、合成した化合物のデータは今回の状態がベストと考えざるを得ない。ノイズが多いスペクトルではあるが、Sn(IV)を示す white line を確認することができ、エタノール改質反応を通して Sn(IV) を保持していることが示唆された。

今後は、工技センター保有の測定機器を用い

て、確認作業を行う予定である。一方、酸化亜鉛の反応前後については、構造に大きな変化がないことがはっきりと確認できた。付着物等を検討していくには、SAGA-LS で XPS などの微量元素の分析が必要となるかもしれない。

## 6. 論文発表状況・特許状況

なし

## 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, 2007, **16**, 67.
- 2) Z. Liu, K. Handa, K. Kaibuchi, Y. Tanaka, J. Kawai, Journal of electron spectroscopy and related phenomena, 2004, **135**, 155.
- 3) 吉田朋子, 田中庸裕, 巽一徹, 田中功, 触媒, 2006, **48**, 44.

## 8. キーワード

なし