

エタノール改質型水素製造触媒のメカニズム解明とその開発

— スズを活性成分に用いた触媒の性質と構造 2 —

材料環境部

田栗有樹 帆秋圭司

円城寺隆志 久間俊平

平井智紀 矢野昌之

Sn を活性成分としたエタノール改質触媒 (Sn/SiO₂) について、Sn 化合物の同定及び性質を明らかにするために検討を行った。FT-IR スペクトル及び Sn K-edge EXAFS スペクトルから Si-O-Sn 結合の形成が示唆されたことより、Sn/SiO₂ はケイ酸スズからなることを明らかにした。また、Sn/SiO₂ を担体として利用した Co/Sn 触媒の XRD、Co 及び Sn K-edge EXAFS スペクトルより、Sn/SiO₂ 中の Sn 原子は Co 担持により、容易に還元されており、担持する金属への電子供与能があることが示唆され新しい材料としての利用が期待される。

1. はじめに

水素は、クリーンエネルギーの一つであり、次世代燃料として期待されているが、その貯蔵や取扱いには注意が必要である。そのため、水素源として安定なエタノールの利用を検討することは意義があると考えている。また、現在供給されている水素は、そのほとんどが化石燃料の分解によって製造されており、再生可能資源であるバイオエタノールの分解からの水素製造には大きな期待がある。

我々は、平成 19 年度から、再生可能資源の一つであるバイオエタノールが他のアルコール類と比較して低毒性で運搬、貯蔵や使用時の安全性が高い性質に注目し、バイオエタノールを水素源として利用するための触媒開発を行ってきた。

これまでに、SiO₂ に Sn を混合した新規エタノール改質触媒 (Sn/SiO₂) について、エタノール改質反応と構造の相関を検討し、Sn L^{III}-edge XANES から、Sn/SiO₂ はエタノール改質反応の前後において 4 価を保持していることを明らかにした¹⁾。一方、Sn/SiO₂ の Sn イオンの具体的な配位構造を示唆する情報はこれまでの我々の研究からは、次の 2 点しか得られていない。具体的には、赤外分光分析 (FT-IR)、粉末 X 線回折 (XRD) より、(1) シリカ骨格中に Sn イオンが導入されていること、及び (2) 高温焼成 (1273K) しても各測定により確認できる程度の大きさを持つ SnO₂ の結晶は生成していないこと、である。

本報告では、Sn/SiO₂ の構造に関する新たな情報について報告する。併せて、より高活性なエタノール改質触媒を目指して、Sn/SiO₂ に更に多種金属を担持させた触媒 (M/(Sn/SiO₂), M = Co, Ni, Zn) について、エタノール改質能や担体と担持金属間の相互作用を報告する。

2. 実験方法

2.1 合成方法

(1) Sn/SiO₂ 系触媒の合成

水ガラスの水溶液 (水ガラス/H₂O = 15 g / 30 cm³) に、ポリアクリル酸水溶液 (ポリアクリル酸/H₂O = 3 g / 30 cm³) 及び塩化スズ水溶液 (SnCl₄·5H₂O / H₂O = 1 g / 20 cm³) を攪拌しながら加え、白色ゲルを合成した。その後、ゲルを乾燥、水洗し、試料 Sn1 を調整した。さらに、923 K で 2 時間焼成 (試料 Sn2) または 1273K で 2 時間焼成 (試料 Sn3) し、触媒を合成した。

(2) M/(Sn/SiO₂) (M = Co, Ni, Zn) の合成

所定濃度に調整した各金属塩溶液 (表 1) に、試料 Sn2 を加え、303K 水浴中で混合攪拌した。攪拌後、溶液をろ過し、得られた固体を 313K で一晩乾燥させ、923K で 2 時間焼成し、担持触媒 (試料 Sn4-Sn6) を合成した。

表 1 金属塩溶液の条件

試料名	M	金属塩	溶液濃度 [mol/L]
Sn4	Co	Co(NO ₃) ₂	0.02
Sn5	Ni	Ni(NO ₃) ₂	0.02
Sn6	Zn	Zn(NO ₃) ₂	0.01
Co1	Co	Co(NO ₃) ₂	0.01

(3) Co/SiO₂ の合成

水ガラスの水溶液 (水ガラス/H₂O = 15 g / 30 cm³) に、ポリアクリル酸水溶液 (ポリアクリル酸/H₂O = 3 g / 30 cm³) 及び 1N 塩酸溶液 12 cm³ を攪拌しながら加え、白色ゲルを作製した。その後、ゲルを乾燥、水洗

後、923 K で 2 時間焼成した。

焼成後、2.1.2 と同様の方法で、担持触媒（試料 Co1）を合成した。

2.2 担持金属の担持率

触媒担体に担持した金属の有無を確認するため、蛍光 X 線分析装置（島津製作所製 EDX-900HS、平成 21 年度電源立地地域対策交付金補助物件）を用い、FP（ファンダメンタルパラメーター）法にて定性定量分析を行った。

なお、担持した金属の担持率を式（1）にて算出した。

$$\text{担持率}[\%] = \frac{\text{担持金属}[\text{wt}\%]}{\text{Si}[\text{wt}\%]} \times 100 \quad \dots (1)$$

2.3 触媒反応活性試験

エタノール改質反応活性を、触媒評価装置（Round Science 製、平成 19 年度放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金補助物件）を用いて測定した。触媒 1.0 g が充填された反応管（石英ガラス製、内径 15.5 mm）に原料ガスを流通させて、反応器の出口のガス濃度を測定した。原料ガスはエタノール：水：窒素の混合比が 1：10：11 のモル比となるように調製し、供給速度は $W/F = 1.0 \text{ g-cat} \cdot \text{h mol}^{-1}$ となるように調整した。H₂ の検出器には熱伝導検出器（TCD：Thermal Conductivity Detector）を、エタノールの検出器には水素炎イオン化型検出器（FID：Flame Ionization Detector）を使用した。

2.4 赤外分光分析（FT-IR）

触媒の分子構造に関する情報を得るために、赤外分光分析装置（パーキンエルマージャパン製、Spectrum One、平成 16 年度日本自転車振興会補助物件）を用い、ATR 法にて測定した。

2.5 X線回折分析（XRD）

触媒の結晶構造を明らかにするため、粉末 X 線回折装置（BULKER 製、D8 ADVANCE、平成 20 年度放射線利用・原子力基盤技術試験研究推進交付金補助物件、Cu ターゲット、 $\lambda = 0.15406 \text{ nm}$ ）を用い、測定した。

2.6 Sn K-edge XAFS

化合物に含まれる Sn 原子の化学状態に関する情報を得るために、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターにて、Sn K-edge XAFS（X 線吸収端近傍構造、X-ray Absorption Fine Structure）を測定した。

試料は、窒化ホウ素と試料の混合物を簡易型錠剤成型機で直径 7 mm、厚さ 1 mm に成型し、金型を試料ホルダーに直接据え付けて、透過法で測定した。試料と窒化ホウ素の混合割合の算出には、計算ソフトを用いた²⁾。

2.7 Co K-edge XAFS

担持された Co の化学状態に関する情報を得るために、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターにて、Co K-edge XAFS（X 線吸収端近傍構造、X-ray Absorption Fine Structure）を測定した。

試料は、窒化ホウ素の混合ペレット（直径 13 mm、厚さ 1 mm）に成形し、ポリエチレンの袋に密封して蛍光法で測定した。試料と窒化ホウ素の混合割合の算出には、計算ソフトを用いた²⁾。

3. 実験結果及び考察

3.1 担持金属の担持率

Sn₂ を利用して、さらに高活性の触媒を目的として、Sn₂ に Co、Ni 及び Zn を担持させた触媒（それぞれ Sn₄、Sn₅、Sn₆）と比較物質として、Sn を含まない SiO₂ を担体にして Co を担持させた触媒（Co1）を調整した。蛍光 X 線分析結果より、それらの担持率を算出した結果を表 2 に示す。

金属担持に使用した金属塩溶液の濃度は、事前実験で最大担持量となる溶液濃度を算出して決定した。表 2 より、各試料とも担体に金属が担持されていることが確認できたが、本実験条件範囲では Sn/SiO₂ 担体（Sn₄-Sn₆）と比較し、Sn を含まない SiO₂ 担体の Co1 は担持率が低くなっている。

表 2 各触媒の担持率

試料名	M	M[wt%]	Si[wt%]	担持率[%]
Sn ₄	Co	8.9	89.5	9.9
Sn ₅	Ni	6.5	90.8	7.2
Sn ₆	Zn	6.1	91.7	6.7
Co1	Co	1.4	97.2	1.4

3.2 触媒反応活性試験

エタノールの水蒸気改質反応は式(2)、(3)で表される³⁾。



Sn₂、Sn₄-Sn₆ 及び Co1 について、金属を担持した触媒の反応活性を評価するため、触媒反応活性試験を行った。評価は反応温度 873K における水素収率で行い、式(4)にて算出した。

$$\begin{aligned} \text{水素収率}[\%] \\ = \frac{\text{水素発生濃度実測値}[\%]}{\text{最大水素理論値}[\%]} \times 100 \quad \dots (4) \end{aligned}$$

なお、Sn2 及び Sn4 については、試験前に触媒を水素還元処理した場合としない場合の 2 通りの試験を行った。

表 3 に示す結果から、金属を担持することにより、水素還元処理なしでも水素収率は増加した。さらに、水素還元処理をした Sn2 及び Sn4 は、更に水素収率が増加した。

一方、担体に Sn を含まない Co1 については、Co を担持したにも関わらず、水素収率は低い値となった。以上のことから、金属を担持することによる触媒活性の向上に、担体に含まれる金属種 (Sn や Si) と担持金属との間に、相互作用があることが示唆された。

表 3 水素収率結果 (873K)

試料名	担持金属	水素収率 (%)	
		H ₂ 還元なし	H ₂ 還元あり
Sn2	なし	17	18
Sn4	Co	22	32
Sn5	Ni	21	--
Sn6	Zn	21	--
Co1	Co	10	--

3.3 Sn/SiO₂の検討

(1) FT-IR スペクトル

Sn2 の FT-IR スペクトルを、焼成前 (Sn1)、1000℃ 焼成試料 (Sn3) のスペクトルと共に図 1 に示す。

Sn1 のスペクトルには、1200cm⁻¹ (シヨルダ) 及び 800cm⁻¹ に SiO₂ に由来するピークが見られた^{4,5)}。更に、954cm⁻¹ には、シヨルダが見られた。SiO₂ に金属イオンを導入した試料でも同領域にピークが見られており、Si-O- (導入した金属) 結合に由来すると報告されてい

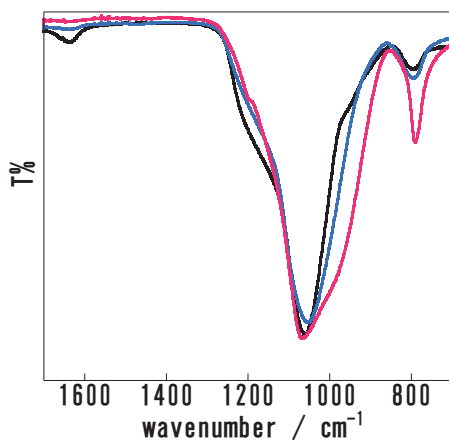


図 1 Sn1-Sn3 の IR スペクトル
Sn1 (黒線), Sn2 (青線), Sn3 (赤線)

る^{4,5)}。焼成温度が上がるにつれて 1040 から 1070cm⁻¹ にピークシフトをした強いバンドにも、1000cm⁻¹ 付近にシヨルダが見られ、このシヨルダも焼成温度の上昇に伴って強くなっていた。XRD の結果²⁾ より、この変化は焼成温度の上昇と共に SiO₂ が結晶化していく様子を反映していると考えられる。

SiO₂ に金属イオンを導入した試料の FT-IR スペクトルの検討では、1080, 800, 460cm⁻¹ の SiO₂ に特徴的なピークは金属酸化物をシリカ骨格中に取り込むと低エネルギーシフトすると報告されている⁴⁾。Sn1 から Sn3 のスペクトルにおいて、1040 から 1070cm⁻¹ に見られたピークは、SiO₂ のスペクトルで見られる 1080 cm⁻¹ に相当するピークがシフトしたものと考えられる。以上より、Sn1-Sn3 において、Sn-O-Si 結合が形成していることが示唆された。

(2) Sn K-edge XAFS スペクトル

Sn2 及び Sn4 のエタノール改質反応により触媒に引き起こされる電子状態や構造の変化に関する情報を得るために、Sn K-edge XANES 及び EXAFS スペクトルを測定した。測定試料を表 4 にまとめた。エタノール改質反応に対する触媒活性を評価した Sn2 及び Sn4 については、改質反応後の試料についても測定を行っており、それぞれ Sn2A (Sn2 After の略)、Sn4A (Sn4 After の略) として表記した。

初めに、Sn K-edge XANES スペクトルから Sn2 及び Sn4 中のスズ原子の価数について検討した。含有するスズ原子の価数が明らかな標準物質 (Sn(II)O, Sn(IV)O₂, Sn(0) foil) を比較すると、スズの価数が低いほど低エネルギー側にピークがみられ (Sn(0) < Sn(II) < Sn(IV)), 一般的に見られる傾向と一致している事を確認した (図 2)。吸収端のエネルギーとスズの価数について詳細に比較するために、測定したすべての試料について、それぞれの吸収端エネルギーと SnO₂ の吸収端エネルギーの差を散布図として図 3 に示す⁶⁾。

表 4 Sn K-edge XAFS 測定試料のまとめ

試料番号	試料の詳細
01	標準試料, SnO ₂
02	標準試料, SnO
03	標準試料, Sn foil
04	Sn1
05	Sn3
06	Sn2
07	Sn2A (Sn2 の改質反応後)
08	Sn4 の 313K 乾燥試料
09	Sn4
10	Sn4A (Sn4 の改質反応後)

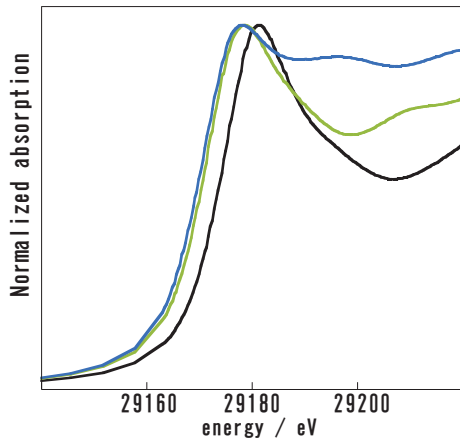


図2 標準物質の Sn K-edge XANES スペクトル
SnO (緑線), SnO₂ (黒線), Sn foil (青線)

SnO₂ (Sn(IV)) と SnO (Sn(II)) の吸収端エネルギーの差は 3.6 eV であり, これは文献で報告されている値 (3 eV) と一致していた⁶⁾.

Sn1-Sn3 及び Sn2A についてみると, 焼成温度がより高いほど Sn(IV) の割合が増加することがわかった. 評価反応後には Sn(II) の割合が増加していた. Sn L^{III}-edge XANES で得られた結果では¹⁾, 改質反応前後にも Sn(IV) を保持しているという結果であったが, 本実験結果から焼成や触媒反応により, 触媒中の Sn(IV) と Sn(II) の割合が変化していることが明らかとなった.

Co を担持させると, Sn1-Sn3 及び Sn2A よりも Sn(II) の割合が増加していた. さらに, 改質反応に使用すると, 含まれる Sn 原子のほぼ全部が Sn(II) へ還元されているという結果を得た.

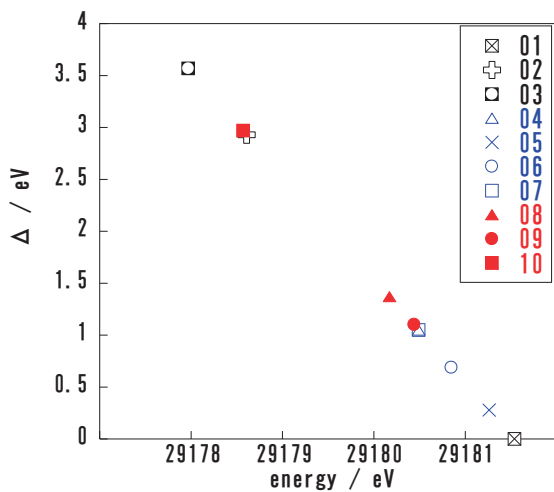


図3 Sn1-Sn4 中のスズ原子価に関する散布図

(縦軸) SnO₂ の Sn K-edge XANES スペクトルの吸収端エネルギーに対する各試料 (Sn1-Sn4, Sn0 及び Sn) の吸収端エネルギーの差, 試料番号は表 4 に示した.

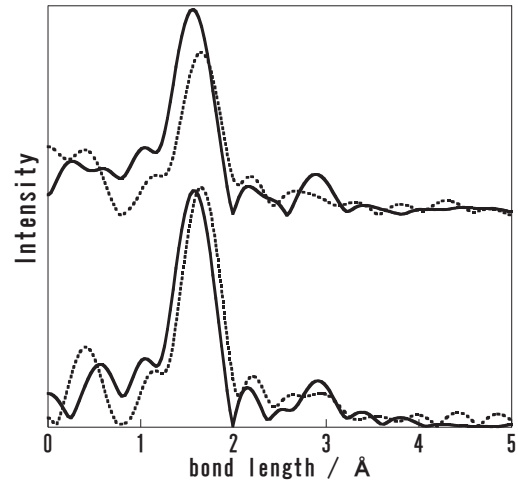


図4 Sn K-edge EXAFS スペクトルの解析結果
(上) Sn4 (実線) 及び Sn4A (点線)
(下) Sn2 (実線) 及び Sn2A (点線)

以上より, Co を担持させると担体中の Sn 原子は還元傾向にあることが明らかとなった. また, Sn4 のエタノール改質活性の評価後 (Sn4A) には, Sn 原子の還元は Sn2 の時よりも進行していることが明らかとなった.

次に, Sn K-edge EXAFS スペクトルについて示す. Sn1, Sn2 及び Sn3 の解析結果はほぼ一致しており, 焼成温度の上昇による変化はほとんど見られなかった. 図 4 に Sn2 及び Sn4 のそれぞれをエタノール改質活性評価後の Sn2A 及び Sn4A と比較して示し, 触媒反応により引き起こされる構造変化について検討した.

2Å に Sn-O に帰属されるピークが見られ, エタノール改質反応へ使用後には長距離側へシフトしていた. 一方, 長結合距離側は不明瞭なスペクトルであった. Sn2 は 1273K の高温で焼成しても Sn 成分は結晶化しないことを XRD の結果から確認しており²⁾, 長結合距離側の不明瞭なスペクトルはアモルファス構造に由来しているものと予想される.

Sn-Si 相互作用を示すピークは, 3Å 付近に観察されることが報告されている⁶⁾. Sn1-Sn3 においても 3Å 付近の領域にピークが見られ, フィッティングにおいて, このピークに Si 原子の寄与が確認できたことより, このピークは Sn-Si 相互作用を示しているものと予想される. また, 高温焼成を経ても Sn1 で生成した Si-O-Sn 結合は維持されていることが示唆された.

Sn2A 及び Sn4A は, Sn-Si 相互作用を示している 3Å のピークが減少し, Sn-O 結合を示すピークは僅かに長結合距離側へシフトした (図 4). スペクトル変化は Sn4 で強く現れた. 改質反応を経ることによる Sn2 と Sn4 の変化については, XANES より Sn(IV) 種が Sn(II) へ還元されることが明らかとなっているが, 特に Sn4 にお

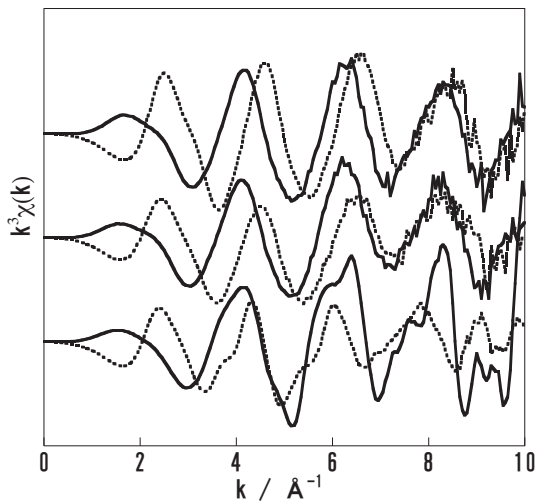


図5 Sn2 及び Sn4 の振動スペクトル

(上) Sn2 (実線) 及び Sn2A (点線), (中) Sn4 (実線) 及び Sn4A (点線), (下) SnO₂ (実線), SnO (点線)

いてその傾向が顕著であり, Sn4A に含まれるほとんどの Sn 原子は Sn(II)に還元されていることが示唆されていた. 3Å付近のスペクトル変化の違いは, この現象を反映していると予想される.

Sn2 はアモルファス構造の為, 正確な結合距離の考察が困難である. そこで, 更に Sn 原子周りの配位構造について情報を得るために, Sn2 及び Sn4 の振動スペクトルについて検討した (図5).

まず, 標準物質について比較すると, Sn(IV) (SnO₂) と Sn(II) (SnO) 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 Sn-O 結合の配位数や結合距離の違いが顕著に現れていた SnO₂ (Sn-O; 6 配位, 2.0Å), SnO (Sn-O; 4 配位, ca. 2.2Å).

Sn1-Sn3 では SnO₂ と同様な配位構造が予想されたが, Sn2A は大きく変化し SnO のパターンに変化していた. Sn2 では, 改質反応へ使用前後にわずかな Sn 原子の還元しか生じていないという XANES スペクトルの結果であったが, 振動スペクトルが変化していることより, Sn 原子周りには構造変化が起きていることが予想される.

一方, Sn4 についても同様な挙動が確認された. Co 担持後の 313K の乾燥試料, 923K の焼成体 (Sn4) については SnO₂ の振動スペクトルと類似していたが, Sn4A では SnO のパターンに変化していた.

これらの結果より, XANES スペクトルの結果が支持されると共に, 図4から確認される Sn2A 及び Sn4A について Sn-O 結合を示すピークが長距離側へシフトした現象についても還元に伴う Sn 原子まわりの構造変化によるものと考えられる.

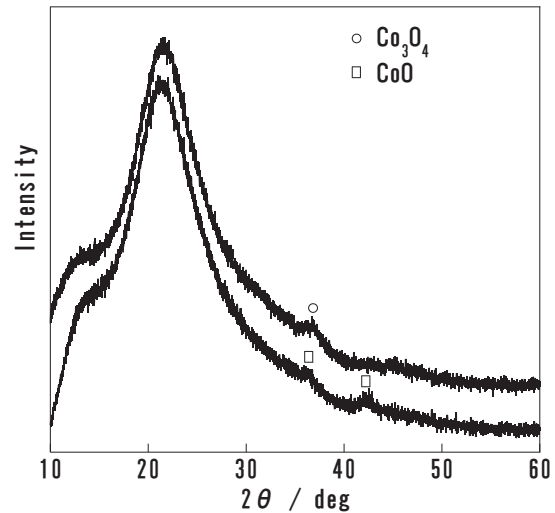


図6 Sn4 (上) 及び Sn4A (下) の XRD スペクトル

3.4 Co/(Sn/SiO₂)の検討

(1) 粉末 X 線回折 (XRD)

Sn4 の構造情報を得るために, XRD 測定を行った. Sn2 へ Co を担持後に 313K で乾燥した試料では目立ったピークは確認されなかったが, 923K で焼成後 (Sn4) には Co₃O₄ に由来するピークがはっきりと確認できた. 更に Sn4A では CoO に特徴的なピークが確認された.

以上より, エタノール改質反応に使用すると, Co(II, III) 混合原子価状態から, Co(II) へと還元されることがわかった. また, Sn4 と Co1 の XRD から同様な結果を得ており, 担体中の Sn の有無に関わらず担体上に生成している Co 化合物はエタノール改質反応へ使用した前後で変化は認められなかった.

(2) Co K-edge XAFS スペクトル

次に, 担体に Sn が含まれる場合とそうでない場合の Co の電子状態及び配位構造について, その違いを明らかにすることを目的として Sn4 と Co1 の Co K-edge XAFS 測定を行った. Co1 をエタノール改質反応の活性評価に使用した後の試料についても検討を行い, これを Co1A (Co1 After の略) と表記した.

Sn4 について, Co K-edge XANES スペクトルの結果を, 比較のために標準試料と共に図7に示す.

標準試料である CoO (Co(II)) と Co₂O₃ (Co(III)) の吸収極大の差は, 3.3eV であり, 文献値 (4~5eV)⁷⁾ 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, Co の原子価状態 (Co(II) と Co(III)) を推定することができた.

Sn4 と Co1 は類似のスペクトル変化を示した. Sn4, Co1 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, Sn4A 及び Co1A のスペクトルは, 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) への還元を示していた. この挙動は, XRD の結

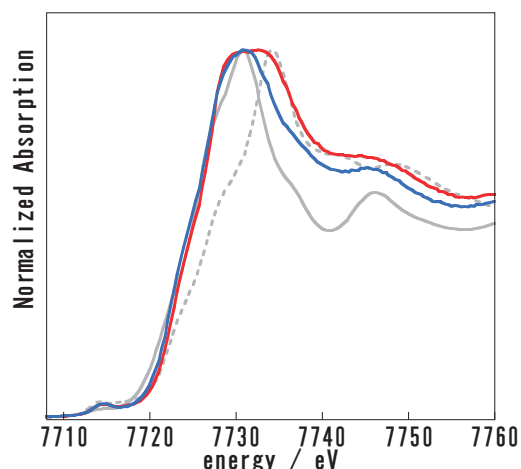


図7 Co K-edge XANES スペクトル
Sn4 (赤線), Sn4A (青線), Co0 (灰実線), Co₂O₃
(灰点線)

果とよく一致していた。

Sn2 と担持した Co 化合物の相互作用について、Sn K-edge EXAFS スペクトルより検討した。Co-Si または Co-Sn 相互作用は、Sn2 と同様に 3Å 付近に見られることが予想される⁸⁾。Sn4 と Co1 の解析結果は類似のスペクトルとなり、フィッティングを行うと 3Å 付近のピークには Si 原子の寄与があることが示唆される。このことより、この領域は Co₃O₄ 及び Co0 の Co-Co 相互作用が現れる領域ではあるが、Sn4 及び Co1 中の Co 化合物は、担体 (Sn2) 中の SiO₂ と相互作用を持つと考えられる。

Sn4 と Sn2 のフィッティング結果で Si の配位数は 1 前後となっており、Co₂O₃ は担体表面にのみ存在していることを示唆している。一方、Sn4A 及び Sn2A のフィッティングでは配位数が約 5 に増加しており、エタノール改質反応に伴う還元により生じた Co0 は、Sn4 と Sn2 で生じている担体と Co₂O₃ の相互作用とは異なる配位構造をとっていることが示唆される⁸⁾。

4. おわりに

本研究では、Si/SnO₂ (Sn2) について触媒中に含まれるスズ化合物の同定及び、そのエタノール改質反応に対する挙動を明らかにすることを目的とした。

Sn/SiO₂ については、Sn と SiO₂ の化合物を形成しているケイ酸塩及び SiO₂ 中 (または上) に酸化スズが分散している構造の 2 つが考えられた。本研究より、

FT-IR から Sn-O-Si 結合の存在が示唆され、また Sn K-edge XAFS スペクトルからも Sn-Si 相互作用が確認された。従って、Sn/SiO₂ はケイ酸化合物であると予想される。

Sn2 に Co を担持した Co/(Sn/SiO₂) (Sn4) は、担体上に Co₃O₄ が担持されていることがわかった。Co₃O₄ はエタノール改質反応を経て Co0 へ還元されており、同時に担体である Sn 触媒中でも Sn(IV) から Sn(II) への還元が生じていることが明らかとなった。Sn/SiO₂ の還元は、Sn4 で顕著に見られた。Sn4 と Co1 の担持率及び水素収率の比較から、Sn 原子と Co 化合物間での相互作用が示唆されていたが、その結果を良く反映した結果となった。

本研究より、Sn2 中の Sn 原子は酸化還元を伴いながら、エタノール改質触媒や触媒担体へ適応していることが明らかとなった。今後、この電子授受の特性を利用した高活性触媒の開発や他用途への応用が期待される。

最後に、Sn K-edge XAFS 及び Co K-edge XAFS 測定に関するご指導及び解析に関してご助言を頂いた、佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターの岡島研究員、大谷研究員に深く感謝致します。

参考文献

- 1) 平成 22 年度佐賀県工業技術センター研究報告書
- 2) Spring-8 産業利用推進室, XAFS 試料調整ガイドプログラム.
- 3) (a) Science, 303, 993-997, 2004. (b) International Journal of Hydrogen Energy, 33, 2044-2052 (2008). (c) Applied Catalysis A: General, 363, 52-63 (2009).
- 4) Journal of Porous Materials, 18, 241-249, 2011
- 5) (a) Langmuir, 21, 2273-2280, 2005. (b) Journal of the American Chemical Society, 123, 11409-11419, 2001.
- 6) Journal of Non-Crystalline Solids, 354, 3142-3151, 2008.
- 7) (a) Photon Factory Activity Report 2009 #27 PartB, 37, 2010. (b) 2011 International Conference on Environment and Industrial Innovation, IPCBEE vol.12, 65-69, 2011.
- 8) Journal of Physical Chemistry B, 110, 5386-5394, 2006.