

参照触媒セリア担持金属触媒:セリアの担体効果

永岡勝俊(大分大)、薩摩篤(名大)、三浦弘(埼玉大)、佐藤智司(千葉大)、 関根泰(早稲田大)、羽田政明(名古屋工大)、和田健司(香川大)、小倉賢(東大)、片田直伸(鳥取大)、竹口竜弥(岩手大)、久保田岳志(島根大)、菊地隆司(東大)、岩井秀和(宇都宮大)

1. 緒言

2007年度にセリアプロジェクトが立ち上がり、3年間にわたり調製法が異なる酸化セリウムの物性・触媒反応全般に関して、調査が行われた。このうち、セリアを担体に用いた担持金属触媒による触媒反応についての発表件数は、2007年度から2009年度まで、5、5、4件と推移した。そして、2009年度の参照触媒討論会直後の参照触媒部会において、セリア担持金属触媒については、まだ調査の余地があるとの理由により、2011年度まで「担持金属触媒におけるセリア担体の利用」に特化した調査を継続するとの決定がなされた。2010年度には参照触媒セリア4種のセリア間での比較、あるいは他の担体との比較に関する5件の発表がなされ、セリアが特異的な担体効果を示す反応と、そうでない反応があり、CeO₂特有の性質としてSMSI(Strong metal support interaction)があるという意見が出された。その一方、検討した参照触媒CeO₂の種類、金属の種類が異なり、統一的な見解は出ていないという問題点が挙げられた。これを受けて、最終年度には、触媒調製担当者が調製したPd/CeO₂とRu/CeO₂を配布し、400還元(SMSI無し)、あるいは700還元(SMSI有り)後に各自の興味に従い種々の反応での活性挙動を調査するとともに、種々のキャラクタリゼーションによって触媒の物性を理解することで、SMSIの有無が種々の反応でどのような影響を示すのか、それはなぜなのかを議論することにし、12件の発表があった。ここでは、主に最終年度の研究成果についてまとめた。

2. 触媒調製

まず、CeO₂(JRC-CEO-3)を600℃で5h大気焼成した後に、触媒調製に用いた。

1wt%Pd/CeO₂は名大の薩摩研で調製した。まず、硝酸パラジウム(II)n水和物(キシダ化学)の水溶液CeO₂に含浸し、ロータリーエバポレーターを用いて60℃、アスピレータ減圧下で蒸発乾固した。得られた固体はマッフル炉を用いて400℃、3h空気中で焼成した。

1wt%Ru/CeO₂は大分大の永岡研で調製した。Ru₃(CO)₁₂(和光純薬工業(株))をテトラヒドロフラン中でCeO₂に含浸し、ロータリーエバポレーターを使用し70℃で蒸発乾固した。得られた固形物は70℃乾燥を経た後に、He流通下で350℃、5時間加熱処理することで、ルテニウム化合物の配位子を除去した。

1wt%Pd/CeO₂と1wt%Ru/CeO₂は各自で400℃(SMSI無し)と700℃(SMSI有り)で1h還元処理した後に実験に用いた。

3. 結果と考察

3.1. Pd/CeO₂ での還元温度の影響

Pd/CeO₂ の課題について還元処理温度の影響を検討し、興味深い結果が得られている。還元前処理温度が低い(400)方が活性が高い反応と、逆に高温での還元前処理により反応活性が高くなる反応に分類された。Figs. 1-3 に前者の例を示す。Fig. 1 のトルエンの水素化では Pd/CeO₂ の還元前処理温度の上昇と共に活性が著しく低下した。ナフタレン水素化でも同様な傾向が見られた。これは後述する Pd 分散度が 400 還元で 62.0%であったものが 700 還元では 3.2%まで低下していたことに対応する。また、酸化反応でも酸素濃度が低い場合 (酸素濃度 0.5%、1.0%) は高温還元した触媒が低活性を示した。ただし、分散度が 1/20 に低下した割には、活性低下の割合は小さく、酸化反応の活性が単に Pd の分散度だけで決まっているわけではないことを示している。

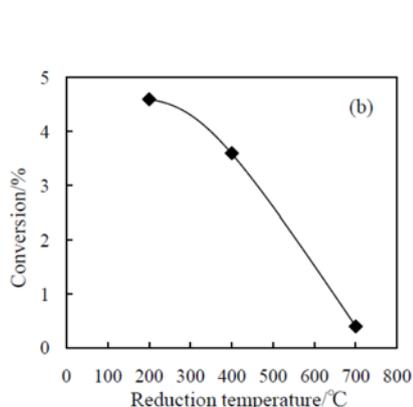


Fig. 1. トルエン水素化.
(130 , 1.5 h)

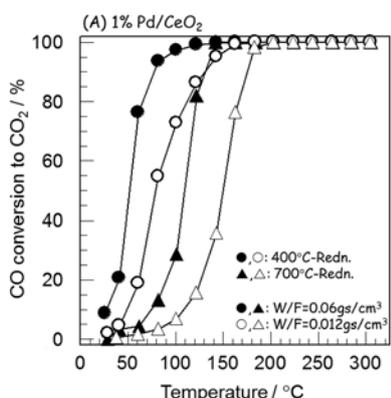


Fig. 2. CO 酸化.
(CO/O₂ = 0.5%/1.0%)

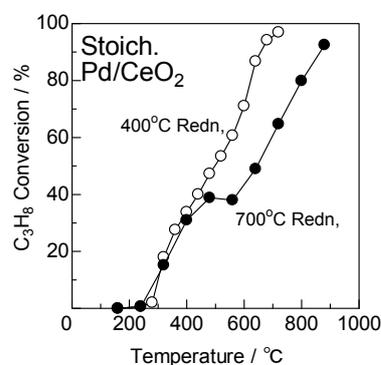


Fig. 3. C₃H₈ 燃焼(ストイキ).
(C₃H₈/O₂ = 0.12%/0.5%)

一方、アンモニア分解反応 (Fig. 4) リーン条件での C₃H₈ 燃焼反応では 700 還元後の触媒の方が活性が高いという結果が得られた。

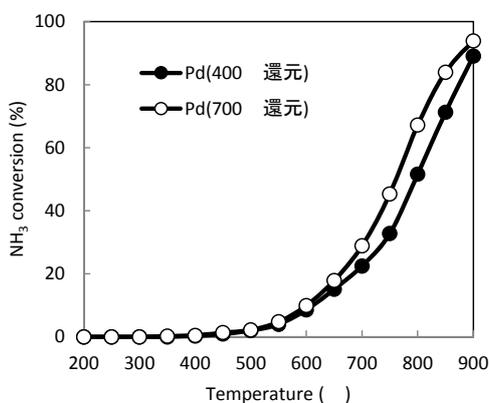


Fig. 4. アンモニア分解.

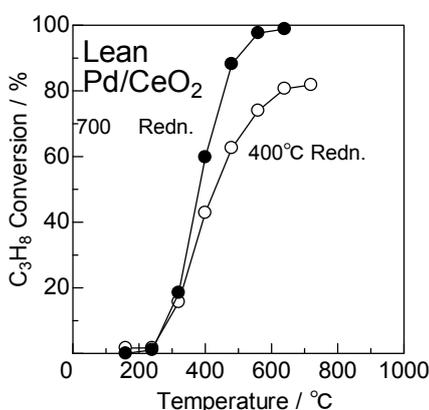


Fig. 5. C₃H₈ 燃焼(リーン).
(C₃H₈/O₂ = 0.12%/10%)

種々のキャラクタリゼーションによる上記反応結果の説明を試みている。Table 1 に Pd/CeO₂ を 100 % H₂ 中、1 h、400 および 700 で還元した場合の表面積と Pd の分散度を示す。CO 吸着は、室温での CO 酸化と生成した CO₂ の carbonate としての吸着を防ぐため、Dry ice-ethanol 温度で行った。700 での還元により表面積、Pd 分散度共に低下した。低温還元触媒が高活性を示した反応(Figs. 1-3)にける主な活性因子は Pd の分散度であると説明される。アンモニア分解、C₃H₈ 燃焼(リーン)で 700 還元触媒が高活性を示した理由はまだ十分解明されていない。

Table 1 Pd/CeO₂, Ru/CeO₂のBET表面積とCO吸着量

Catalyst	Pre-treatment	Surface area /m ² g ⁻¹	CO adsorption / 10 ⁻⁶ mol g ⁻¹	Dispersion / %
Pd/CeO ₂	400°C, H ₂ , 1h	98.7	62.0	65.9
Pd/CeO ₂	700°C, H ₂ , 1h	35.1	3.2	3.4

最後に興味深いキャラクタリゼーションデータを2つ紹介する。Fig. 6 に Pd/CeO₂ に吸着させた CO 種の FT-IR スペクトルを示す。両者を比較すると 700 で還元処理を行った場合、CeO₂ 表面に生成した carbonate 種および Pd 表面に吸着した CO 種に帰属できるピーク強度は 400 還元処理の場合と比較して弱くなった。特に 1800 cm⁻¹ 以上の領域でのピーク強度の低下が著しく、また 400 還元処理後に見られた 2000 cm⁻¹ のピークは消失した。CeO₂ 表面の carbonate 種に帰属できるピークも変化したことを考えると、700 還元処理により触媒の表面状態が大きく変化したものと考えられる。700 での還元処理により SMSI が発現したものと推察される。また Fig. 7 に示すように、還元前処理温度の違いにより CO₂-TPD プロファイルが劇的に変化するという結果が得られている。

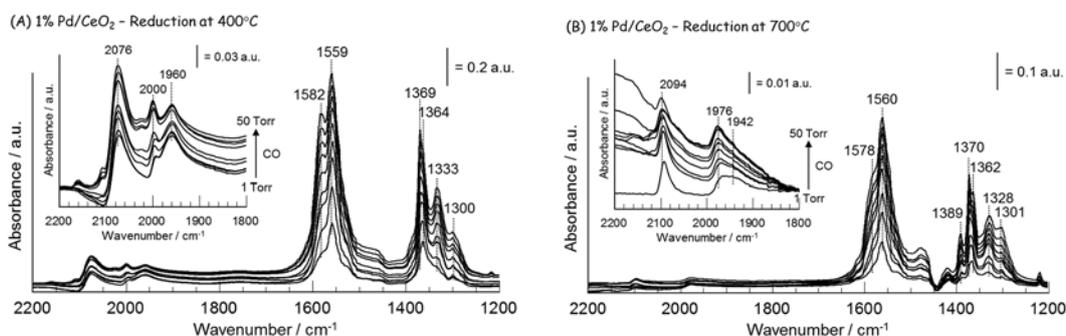


Fig. 6. Pd/CeO₂ に吸着させた CO 種の FT-IR スペクトル。

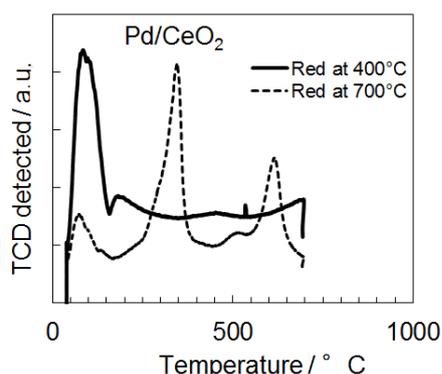


Fig. 7. CO₂-TPD.

3.2. Ru/CeO₂ での還元温度の影響

次に Ru/CeO₂ の課題においても Pd/CeO₂ と同様に還元処理温度の影響を検討した。Pd/CeO₂ と同様、低温還元後に高活性な反応(Figs. 8-10)と高温還元後に高活性な反応(Figs. 11-13)に分類できた。ナフタレンの水素化では、200 還元と比較して 400 還元では活性が向上したが、これは Ru が還元され活性点数が増加したためである。一方、還元温度がそれ以上、高温になると活性は低下した。このような高温還元による活性の低下は CO の酸化、あるいは C₃H₈ 燃焼(ストイキ)でも見られた。

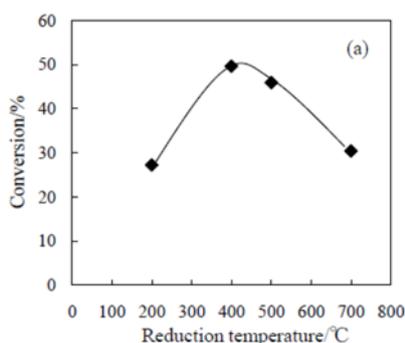


Fig. 8. ナフタレン水素化.
(50 , 0.5 h)

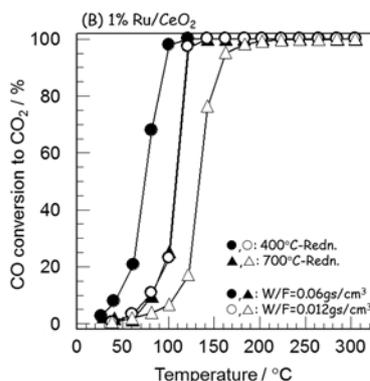


Fig. 9. CO 酸化.
(CO/O₂ = 0.5%/1.0%)

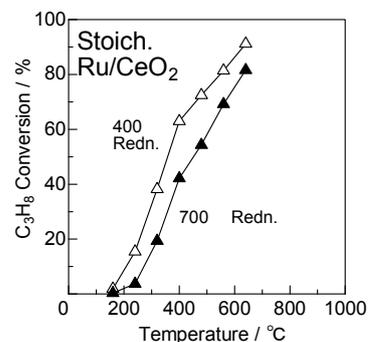


Fig. 10. C₃H₈ 燃焼(ストイキ).
(C₃H₈ /O₂ = 0.12%/0.5%)

一方、トルエンの水素化、アンモニアの分解では高温還元後に低温還元後よりも高い活性が見られた。なお、トルエンの水素化で見られた傾向は、Pd/CeO₂ のときとは全く逆の傾向であり、非常に興味深い。次に、*n*-ブタンの酸化的改質の常温駆動では、400 還元後に常温から反応を駆動するには 0.02g の触媒が必要であったが、700 還元後には 0.01g の触媒で常温駆動が可能であり、高温還元のほうが低温還元よりも常温駆動に有利であることが示された。

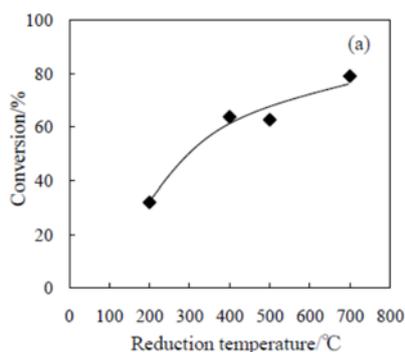


Fig. 11. トルエン水素化.
(50 , 0.5 h)

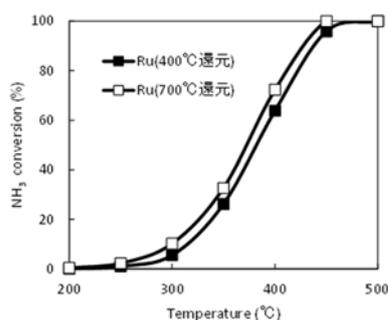


Fig. 12. アンモニア分解.
(CO/O₂ = 0.5%/1.0%)

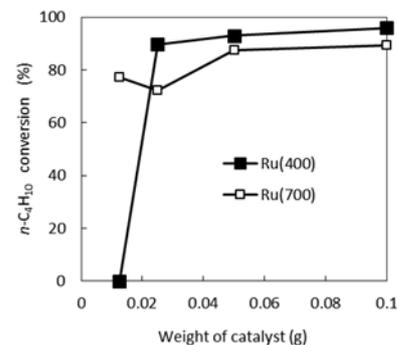


Fig. 13. *n*-ブタン酸化的改質
の常温駆動 .

次に種々のキャラクタリゼーションの結果を示し、反応結果との関連性について議論する。

Table 2 に示した CO 吸着量測定の結果から、Ru の分散度が 400 還元後に 42.2%であったものが、700 還元後に 17.1%まで低下した。このような高温還元による活性点数の低下

が、Figs. 8-10 の高温還元による活性低下を引き起こしたと思われる。一方、Figs. 11-13 では、このような活性点数の減少にもかかわらず、活性や常温駆動特性の向上が見られたため、何か別の因子が影響したといえる。次に、Ru K 端 XAFS 測定の結果を Figs. 14、15 に示す。Ru K 端の XANES スペクトルから、いずれの処理温度でも金属に特徴的なスペクトルの構造が見られ、Ru は金属状態であり、金属微粒子が形成されていることが確認できた。一方、Ru K 端のフーリエ変換を見ると高温で還元した試料ではピーク強度が強く、高温還元によって金属 Ru 粒子のシンタリングが進行したことが示唆された。また、Fig. 16 に 400 および 700 °C での還元処理後に室温で Ru/CeO₂ に吸着させた CO 種の FT-IR スペクトルを示す。Pd/CeO₂ の場合と同様に、1600cm⁻¹ 以下に CeO₂ 表面に生成した carbonate 種に帰属できるピークと 1800cm⁻¹ 以上に Ru 表面に吸着した CO 種に帰属できるピークが検出された。Fig. 16 (A)

と 16 (B)の比較から明らかなように、CeO₂ 表面に生成した carbonate 種のピーク強度が 700 °C での還元により若干強くなったが、Ru 表面上に吸着した CO 種のピークに顕著な変化は見られず、いずれの還元温度においても linear に吸着した CO 種 (Ru⁰-CO) のピークが主に観察された。

Table 2 Ru/CeO₂ の BET 比表面積と CO 吸着量

Catalyst	Pre-treatment	Surface area /m ² g ⁻¹	CO adsorption / 10 ⁻⁶ mol g ⁻¹	Dispersion / %
Ru/CeO ₂	400°C, H ₂ , 1h	85.5	41.8	42.2
Ru/CeO ₂	700°C, H ₂ , 1h	36.1	16.9	17.1

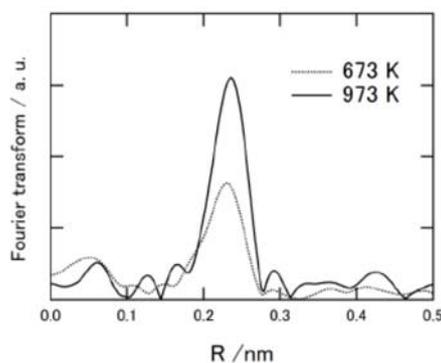
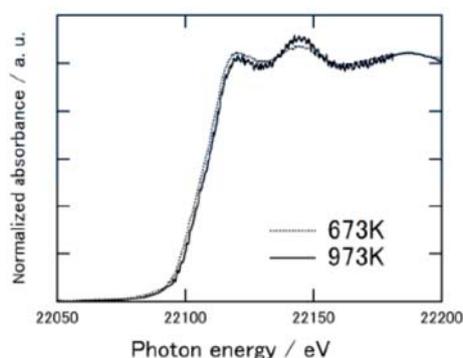
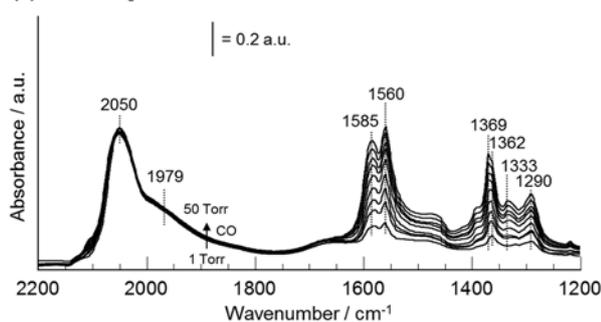


Fig. 14. Ru K 端 XANES スペクトル. Fig. 15. Ru K 端 EXAFS のフーリエ変換.

(A) 1% Ru/CeO₂ - Reduction at 400°C



(B) 1% Ru/CeO₂ - Reduction at 700°C

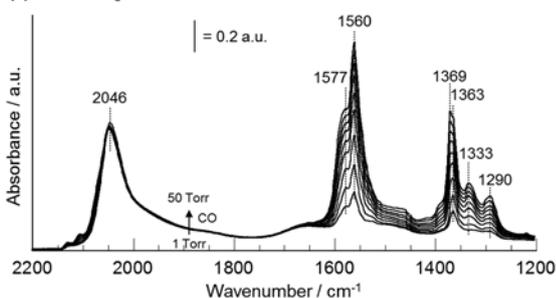


Fig. 16. Ru/CeO₂ に吸着させた CO 種の FT-IR スペクトル.

また、Figs 17 に示すように、CO₂-TPD プロファイルの劇的な変化が見られた。700 還元での高温側のピークは CO の脱離によるものであり、Ce⁴⁺から Ce³⁺への還元により生成した酸素欠陥サイトで O がトラップされたためと考えられる。なお、還元後の触媒での酸素吸収量測定により、400 還元後には Ce⁴⁺の還元度は 2.9%に過ぎないが、700 還元後には 42.4%へと劇的に向上することが分かり(Table 1)、この考察の妥当性を支持している。このような Ce⁴⁺の還元度の向上により常温酸化による発熱量が増加し、700 還元後には少量の触媒を用いても *n*-ブタンの常温駆動(Fig. 14)が可能となったといえる。

さらに、Fig. 18 の NH₃-TPD から、高温還元により NH₃ 吸着量の向上が見られた。このような NH₃ 吸着量の向上は酸素の格子欠陥の生成と関連している可能性があるが、これらの相関性を解明するためにはさらなる検討が必要であろう。いずれにせよ、高温還元による NH₃ 吸着量の向上は Fig. 12 のアンモニア分解能の向上に寄与したものと推察できる。

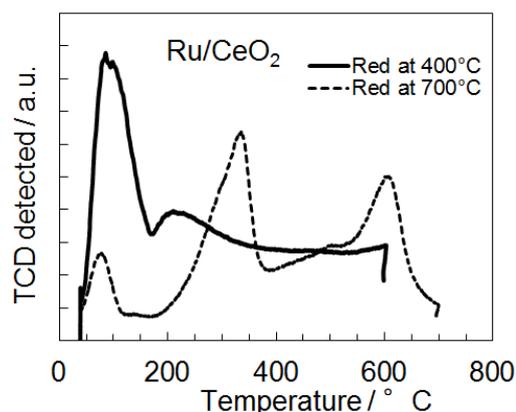


Fig. 17. CO₂-TPD.

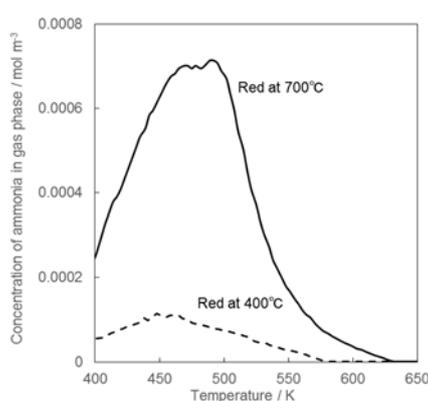


Fig. 18. NH₃-TPD.

Table 1 Results of O₂ absorption measurements at 50°C

	Reduction (°C)	O ₂ absorption (μmol g ⁻¹)	Reduction degree of Ce ⁴⁺ (%)
Ru	400	161	2.9
	700	727	42.4

4. まとめ

CeO₂ (JRC-CEO-3) に 1wt%の Pd、あるいは Ru を担持した触媒を調製し、400 、あるいは 700 還元後に種々の反応での反応性を調べるとともにキャラクタリゼーションの結果と合わせることで、SMSI が触媒特性におよぼす影響について調査した。

いずれの触媒についても、高温還元により活性が低下する触媒と活性が向上する触媒があった。活性が低下した主な原因は金属分散度の低下によるものと思われる。一方、そのような金属分散度の低下にもかかわらず、高活性化した原因については、個々の触媒、反応に依存していると思われ統一的な見解は得られなかった。

また、700 還元により Ce⁴⁺の還元度が向上していることはわかったが、一般にいわれている SMSI が起きているという確証は得られなかった。しかし、還元温度によって触媒の酸性が劇的に変化するなど、触媒の物性が大きく変化するという非常に興味深い結果が得られた。今後、さらなる研究により、触媒の物性と触媒活性の関係が明らかとなり、CeO₂ 担持金属触媒の利用が進むことが期待される。