

1 A 03
(B 2)

参照触媒セリアの物性と触媒活性

佐藤智司*¹・富重圭一*²*¹ 千葉大学大学院工学研究科 〒263-8522 千葉市稲毛区弥生町 1-33*² 筑波大学大学院数理工学物質科学研究科 〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

参照触媒部会で配布している4種類のセリアについて、物性と触媒活性の調査に関する3年間のプロジェクトの成果をまとめた。これらのサンプルには、熱処理過程に起因する構造・物性の違いが見受けられ、その少なくとも一部は残存不純物と関係があると考えられる。炭酸塩から調製した試料では熱処理による粒子凝集が低温から起こるのに対して、水酸化物から調製した試料では高温まで比較的小さな粒子サイズを維持しつつ凝集し、安定な(111)面を多く露出した平滑な粒子形状へと変化した。塩素および硫黄を微量不純物として含む試料では、酸・塩基触媒反応に対しては抑制効果を、酸化還元反応では促進効果を示した。

[主張したい事項](1) 試料中の微量不純物と表面形態がセリアの物性・触媒活性に影響する、(2) 微量不純物の塩素および硫黄は、酸・塩基触媒反応に対しては抑制効果を、酸化還元反応では促進効果を示した。

1. 緒言

参照触媒部会(2007年度以降、参照触媒委員会より改称)は、2005年12月より参照触媒セリア3種類の配布をはじめ、追加サンプルを2008年4月より配布した¹⁾。2007年度より部会のセリアプロジェクトを立ち上げるにあたり、酸化セリウムに関する興味深い実験結果を広く収集することを目的とし、(1) 参照触媒セリアの物性、(2) セリアの触媒反応全般、(3) 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調査し、参照触媒討論会(札幌・名古屋・宮崎、発表件数13, 12, 6件)にて成果を発表してきた。これらのサンプルには、熱処理過程において構造・物性には違いが見受けられ、その一部は含有不純物の影響と思われる結果が得られた。今回、調製法が異なる酸化セリウムの物性・触媒反応全般について、プロジェクトの成果として得られた興味深い結果を紹介する。

2. 実験

参照触媒として配布された4種類のセリア：JRC-CEO-1 ($SA=157 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 製造元の報告値; 以下 CEO1 と略記する), 炭酸セリウムを 300°C で焼成したもの; JRC-CEO-2 ($123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 以下 CEO2), 水酸化セリウムを 400°C で焼成したもの; JRC-CEO-3 ($81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 以下 CEO3), CEO2 を 600°C で焼成したものであり、実質的には CEO2 と同じもの; JRC-CEO-4 ($65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, 以下 CEO4), 2000°C 以上、数秒で気相法により調製されたものを使用した。CEO4 には、他の試料に比べて塩素と硫黄が微量不純物として多く含まれることが、製造元から公表されている組成分析の結果からわかっている¹⁾。物性評価として、BET 法比表面積測定、TEM, XRD, TG-DTA, TPR, XPS, IR, OSC 評価を行った。触媒活性試験として、 CO_2 還元反応, CO 酸化反応, カーボン燃焼反応, 1,3-ブタンジオール気相脱水反応, ジメチルカーボネート液相合成反応を行った。

3. 結果と考察

3.1. 熱処理に伴う物性変化

熱処理に伴うセリアの比表面積 (SA) の変化を Fig. 1 に

示す。CEO1 は他の試料に比べて、熱処理に伴う SA の減少割合が大きい。 SA から算出した平均粒子径 D ($D=6/SA/d$, 密度 $d=7.1 \text{ g cm}^{-3}$) について、水酸化物を前駆体とする CEO2 および CEO3 は、炭酸塩を前駆体とする CEO1 や気相法調製の CEO4 に比べて熱処理過程での凝集が抑制されており、 D 値の焼成温度依存性において 800°C の高温でも小さな粒子を維持した (Fig. 2)。粒子形状を TEM で観察したところ、

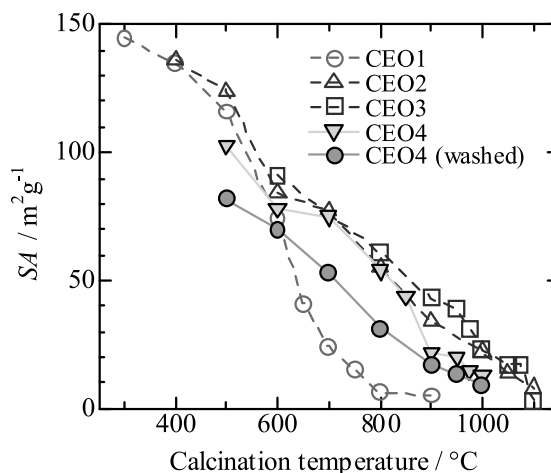
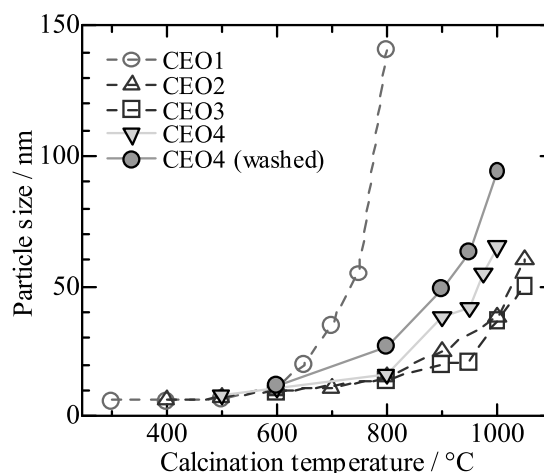


Fig. 1 Change in specific surface area of ceria with temperature.

Fig. 2 Change in particle size, D , of ceria with temperature.

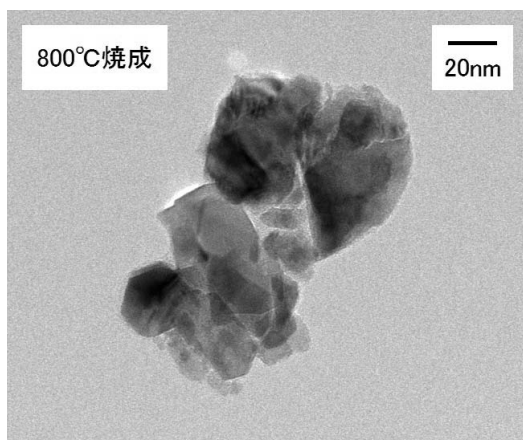


Fig. 3 A TEM photograph of CEO1 calcined at 800 °C.

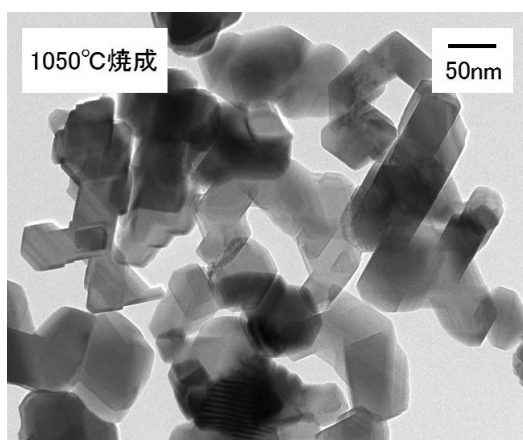


Fig. 3 B TEM photograph of CEO2 calcined at 1000 °C.

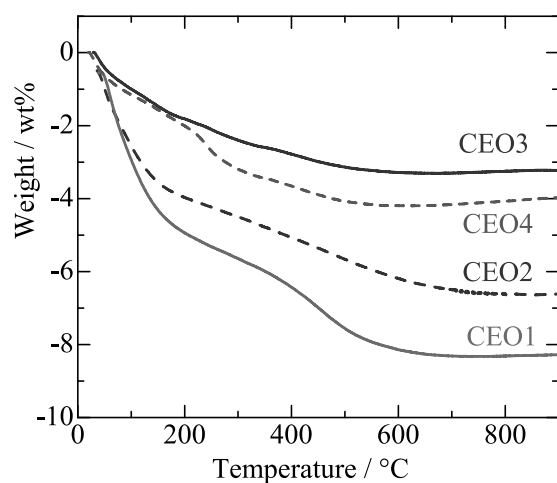


Fig. 4 TG curves of ceria samples.

いずれの試料も熱処理前では、平均粒子径 D に相応した一次粒子が観察された。熱処理後の TEM 写真を Fig. 3 に示す。CEO1 は小さな粒子が凝集した形態を示したのに対して、CEO2 の粒子形状は一次粒子が大きく成長し、平滑な面を多く露出していることがわかった (CEO4 は CEO2 に類似)。セリアは (111)面を最安定面として粒子成長しやすいため²⁾、熱処理して粒子成長した CEO2, CEO4 では(111)面を多く露出していると考えてよい。Fig. 4 に示す TG 測定から、CEO1 には、400°C 付近に CO_2 の脱離による重量減少が認

められ、CEO2 では同じ領域に H_2O 脱離による小さな重量減少が認められた。CEO4 には、300°C 付近に重量減少が認められ、900°C 昇温後に試料の見かけ体積が大きく減少した。

3.2. 還元特性と OSC 特性

TPR ($10\% \text{H}_2$ を含む N_2 気流中での水素消費を TCD により検出) 測定において、CEO2 試料に TPR プロファイルに低温ピーク (300~600°C) と高温ピーク (600°C 以上) の 2つが認められた (Fig. 5)。高温で処理した試料ほど高温ピークの割合が増加することがわかる。低温ピークは、表面の Ce^{4+} の還元、高温ピークはバルク中の Ce^{4+} の還元由来するものと考えられる。CEO1 および CEO4 には (Fig. 6), CEO2 のプロファイルに加えて、290°C と 370°C 付近に

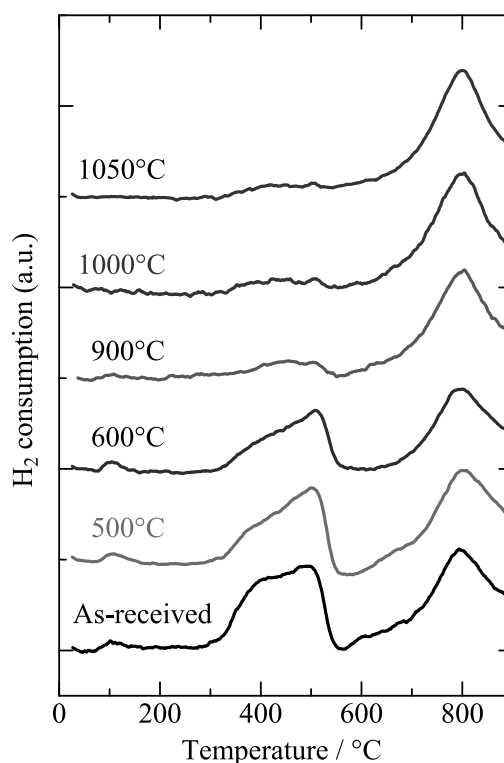


Fig. 5 TPR profiles of CEO2 calcined at different temperatures.

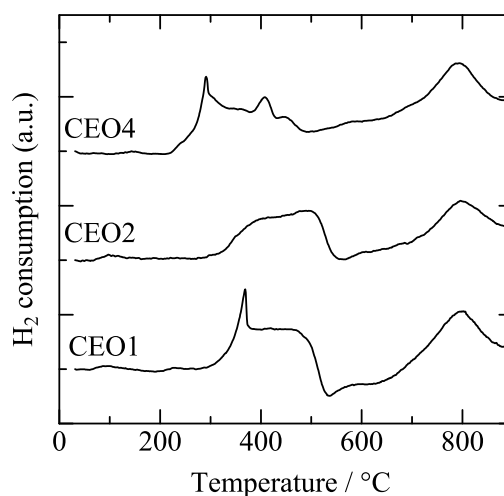


Fig. 6 TPR profiles of JRC ceria samples as-received.

CO₂の脱離によると思われる鋭いピークが認められた。これはFig. 4に示した重量減少とも相関する。CEO4を80°Cの温水で洗浄してもTPRプロファイルに変化はないが、CEO4を500°Cおよび1000°Cで焼成すると、290°Cおよび400°C付近のピークは消失した。3.3節でも述べるが、CEO4の400°C付近のピークは硫黄由来のものと考えられる。CEO4に含まれる微量の硫黄(おそらく硫酸根の形で存在する)は洗浄や900°C以下の熱処理では除去できない。一方、CEO4に含まれる微量不純物の塩素の除去過程についてははっきりとした証拠がまだない。

一定温度における酸素貯蔵/放出能(OSC)を空気と水素の雰囲気を通り替えたときの重量増減から求めた。水素雰囲気下での重量減少を酸素放出量、空気雰囲気下での重量増加を酸素吸蔵量とすると、熱処理温度の低いCEO1とCEO2では、500°Cにおける酸素放出量が測定ごとに減少することが認められた。酸素放出量は粒子径およびSAに依存し、酸素吸蔵量は測定温度に依存すると考えられる。500°Cにおける酸素吸蔵量は8~13 mmol-O₂/mol-CeO₂程度であり、比較のために共沈法により作成したCeO₂-ZrO₂(17 mmol-O₂/mol-CeO₂)に比べ酸素吸蔵量は少なかった。

3.3. 触媒反応特性

CEO1, CEO2(CEO3を含む), CEO4の3種類について、触媒活性すなわち単位表面積当たりの反応速度(目的物の生成速度)を比較した。ジメチルカーボネート液相合成に対しては(Fig. 7), CEO1, CEO2はほぼ同じ活性を示し、塩素・硫黄を含むCEO4は活性が低かった。CEO4を80°Cの温水で洗浄することで(CEO4 washed), CEO2と同程度の活性になった。硫黄は水洗では除去できないことから、塩素がこの反応に対して被毒物質として働くと考えられる。ジメチルカーボネート液相合成においては、600°C以下の温度で焼成した粒子径が小さい試料は活性が低く、表面形態との関連が考察されている^{3,4)}。また、1,3-ブタンジオールの気相脱水反応に対しては(Fig. 8), 生成物の不飽和アルコール(3-buten-2-olと2-buten-1-ol)の生成速度はCEO2>CEO4>CEO1の序列となった。CEO1の活性が低い理由として、Fig. 3に示した表面形態の違いが挙げられる。この反応では、CEO4を温水で洗浄しても効果はなかった。

いずれの反応でも、1000°Cで焼成したCEO4は、CEO2

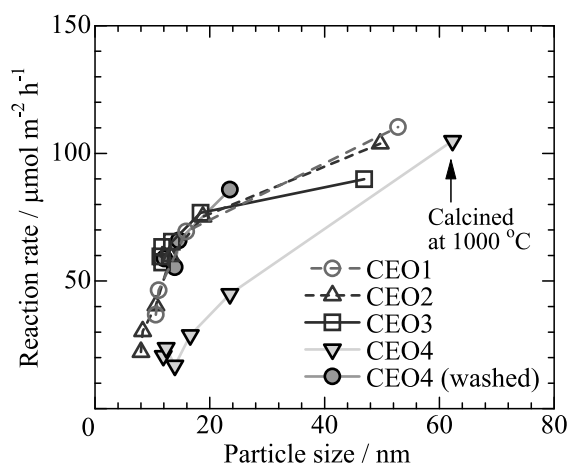


Fig. 7 Liquid-phase synthesis of dimethyl carbonate at CO₂ pressure of 5 MPa and 130 °C for 2 h.

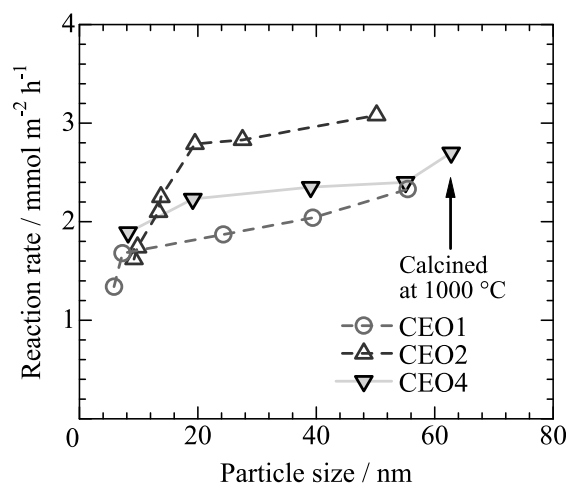


Fig. 8 Vapor-phase dehydration of 1,3-butanediol at ambient pressure and 325 °C in N₂ flow.

と同程度の速度を示した。おそらく、1000°CでCEO4を熱処理することにより不純物硫黄が除去された結果として、活性が回復したといえる。単位表面積当たりの反応速度がセリア粒子径の上昇に伴い増加し、一定値を示すように見受けられる。このことは、Fig. 7とFig. 8のいずれの反応もセリア(111)面上で進行することを示唆している⁵⁾。

一方、上記の酸・塩基的な触媒反応に対して、COの酸素酸化反応(400°C)およびカーボンブラックの燃焼反応に対しては、CEO2>CEO1>CEO3の活性序列が示されたが、塩素・硫黄を含むCEO4は、そのSAが小さいにもかかわらず活性が比較的高かった。CO₂の水素還元(800°C)においても、CEO4が他に比べて活性が高かった。塩素・硫黄はOSCには影響を与えないが、酸素の活性化に影響すると考えられる。

以上のように、炭酸塩から調製した試料CEO1では熱処理による粒子凝集が低温から起こるのに対して、水酸化物から調製した試料CEO2およびCEO3では高温まで比較的小さな粒子を維持したと同時に粒子成長にともない安定な(111)面を多く露出した平滑な粒子形状へと変化した。多くの反応に対して、比表面積の大きいCEO2の方がCEO1よりも高い触媒活性を示した。CEO4はCEO2と類似した粒子成長挙動を示すが、その粒子形態だけから、その触媒活性を論じることができず、微量不純物として含まれる塩素および硫黄が、酸・塩基触媒反応に対しては触媒毒として働き、酸化還元反応に対しては助触媒として働くことがわかった。

文献

- 1) 参照触媒部会 HP : <http://shokubai.org/com/sansyo/>
- 2) Z. L. Wang, X. Feng, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13563 (2003).
- 3) Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, *Catal. Today*, **115**, 95 (2006).
- 4) M. Honda, A. Suzuki, B. Noorjahan, K. Fujimoto, K. Suzuki, K. Tomishige, *Chem. Commun.*, 4596 (2009).
- 5) M. Kobune, S. Sato, R. Takahashi, *J. Mol. Catal. A*: **279**, 10 (2008).