

第28回参照触媒討論会資料

—参照触媒セリアの物性測定および触媒反応への利用—

平成19年9月16日

エルプラザ 札幌市男女共同参画センター

主催／触媒学会参照触媒部会

共催／触媒工業協会

第28回参照触媒討論会資料

—参照触媒セリアの物性測定および触媒反応への利用—

目次

1. 2007年度セリアプロジェクト (千葉大) 佐藤智司 1
2. 参照触媒セリアのUVとIR (北海道教育大) ○松橋博美 3
3. 参照触媒セリアの熱処理による物性変化 (千葉大) ○佐藤智司、太田垣浩蔵 5
4. 参照触媒 CeO₂ の XAFS による解析 (北海道大) ○朝倉清高、館野剛介 11
5. BAT (ベンズアルデヒド-アンモニア滴定) とアンモニア IRMS-TPD (赤外質量-昇温脱離)
(鳥取大) 鈴木克生、西 泰宏、○片田直伸、丹羽 幹 13
6. CeO₂ の昇温還元スペクトルへの前処理の影響および CeO₂ への O₂, CO₂ パルス吸着法の
検討 (北海道大) ○竹口竜弥 15
7. CeO₂ を用いた油脂のメチルエステル化反応およびオゾン分解反応
(成蹊大) ○浦崎浩平、國澤香織里、里川重夫 17
8. セリア触媒によるメタノールと炭酸ガスからの炭酸ジメチル直接合成
(筑波大) ○富重圭一 19
9. セリア参照触媒の NO 選択接触還元活性 (北見工大) ○岡崎文保、藤井義猛 21
10. TG-DTA による参照触媒セリアおよび白金担持セリアの比較
(名大院工) 清水研一、○薩摩 篤 23
11. Pd/CeO₂ の CO 化学吸着量測定とナフタレン水素化反応
(埼玉大) ○江塚幸司、大嶋正明、黒川秀樹、三浦 弘 29
12. 炭化水素の改質反応における CeO₂ 担持金属触媒の触媒特性
(大分大) ○永岡勝俊、瀧田祐作 31
13. Rh-Mn/CeO₂ 触媒を用いたエタノール酸化的水蒸気改質反応に関する研究
(宇都宮大) ○渡邊寛子、樋山顕太郎、岩井秀和、江川千佳司 33
14. CeO₂ 担持貴金属触媒における担体効果の検討とメタン燃焼活性
(京都大) ○菊地隆司、三津井知宏、高橋 優、松井敏明、江口浩一 35

緒言

参照触媒委員会（今年度より参照触媒部会）は、2005年12月より参照触媒酸化セリウム3種類（JRC-CEO1, JRC-CEO2, JRC-CEO3）の配布を行ってきた。下記表にWeb等で公開されているセリアの物性を転記した。3種類のセリア内でCEO3はCEO2の焼成品であるため、実質的にはCEO1とCEO2の2種を比較することになる。これらのサンプル間には熱処理過程における構造・物性には違いが見受けられ、触媒反応に利用したときの活性挙動が異なることが予想される。今回のプロジェクトを立ち上げるにあたり、酸化セリウムの物性・触媒反応全般について、興味深い酸化セリウムに関する実験結果を広く収集することを目的とした。初回プロジェクトを下記の3つの項目について募集し、13件の発表申し込みをいただいた。本討論会の成果をもとにさらなる展開につなげたい。

- (1) 参照触媒 酸化セリウムの物性
- (2) 参照触媒 酸化セリウムを用いた触媒反応
- (3) 参照触媒 酸化セリウムを担体に用いた担持金属触媒による触媒反応

参照触媒酸化セリウム物性 (2006/01/20)

記号	JRC-CEO-1	JRC-CEO-2	JRC-CEO-3
CeO ₂ /REO(%)	99.99	99.97	99.97
Fe (%)	0.001以下	0.003以下	0.003以下
Na (%)	0.001以下	0.001以下	0.001以下
Al (%)	0.001以下	0.008以下	0.008以下
Pb(%)	0.001以下	0.005以下	0.005以下
Si (%)	0.001以下	0.008以下	0.008以下
S (%)	0.001以下	0.01以下	0.01以下
Cl(%)	0.001以下	0.001以下	0.001以下
ig loss(%)	7.99	2.28	0.59
結晶子径(nm)	7.4	8.7	11.0
比表面積(m ² /g)	156.9	123.1	81.4
平均細孔径(nm)	2.82	7.08	11.6
細孔容積(ml/g)	0.11	0.23	0.24
D50(μm)	21.31	4.36	4.37
製造法	炭酸セリウムを300°Cで 焼成したもの	中和沈殿法で合成し た水酸化セリウムを約 400°Cで焼成したもの	中和沈殿法で合成した 水酸化セリウムを約 600°Cで焼成したもの
提供メーカー	㈱三徳	第一希元素化学工業 株式会社	第一希元素化学工業株 式会社

参照触媒セリアの UV と IR

(北教大) ○松橋博美

〔緒言〕参照触媒の酸化セリウムは色調の差があり、熱重量分析 (TG-DTA) の結果、吸着水量と炭酸塩量にも差があることが明らかとなった。色調の差が試料そのものの吸収の違いによることを確かめるため、UV の測定を行った。炭酸塩の存在を確認する目的で、IR を測定した。

〔実験〕試料は受け取ったまま特に前処理なしに測定を行った。UV 測定は、試料を拡散反射測定用のセルに充填して測定した。JRC-CEO-1 については、プレスしてセルに充填しないものも測定した。IR は試料約 25 mg を KBr 500 mg と混合してからプレスし、KBr を参照として透過法で測定した。

〔結果〕UV の測定結果を Fig. 1 に示す。JRC-CEO-1 の吸収端は 520 nm にあり、-2 や-3 の 460 nm より超波長で、色調の違いは粒子径ではなく試料そのものの吸収の差であることが分かった。IR の結果を Fig. 2 に示す。波数 1626、1340、1066 に $M\text{-OCO}_2$ に帰属できるピークが観測され¹⁾、炭酸塩の存在が確認できた。

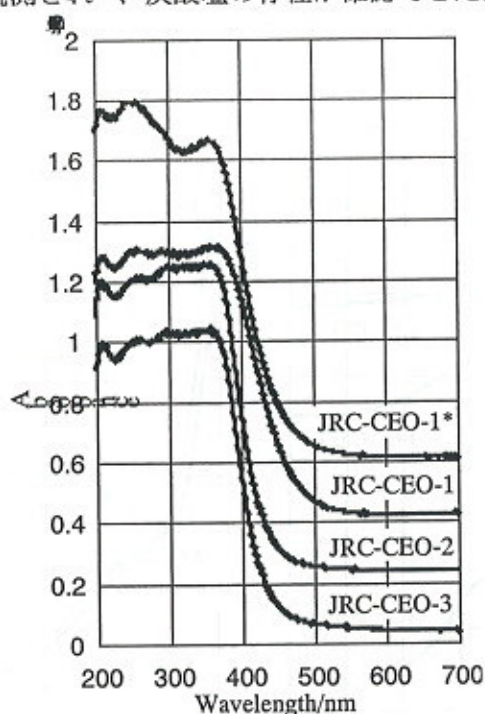


Fig. 1. UV spectra of CeO_2 . JRC-CEO-1* was measured on pressed sample.

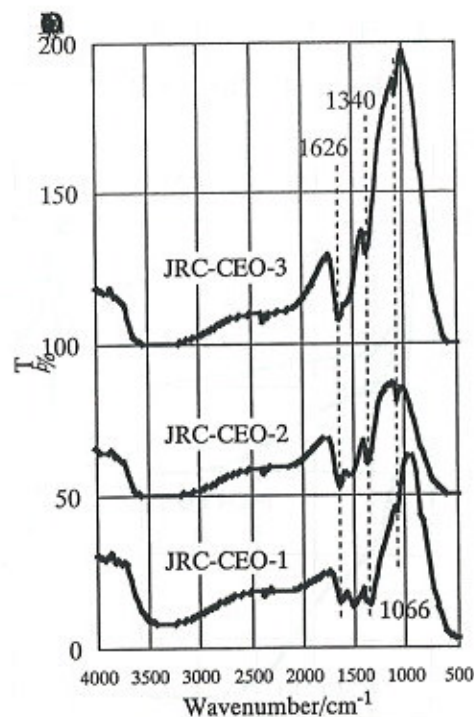


Fig. 2. IR spectra of CeO_2 . Samples were pressed with KBr.

参考文献

- 1) K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", p. 327, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1963.

参照触媒セリアの熱重量分析

(北教大) ○松橋博美

〔緒言〕酸化セリウムは、水溶液から調製すると含水物となり、完全な脱水には高温を要する¹⁾。そこで、熱重量分析 (TG-DTA) により脱水の様子を観察した。

〔実験〕試料は受け取ったまま特に前処理なしに測定を行った。測定は、試料約 30 mg を用い、昇温速度 $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ で室温から $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ まで行った。雰囲気は、空気中と Ar 流通下 (約 300 ml min^{-1}) とした。

〔結果〕測定結果を Fig. に示す。空気中の測定では、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下に物理吸着水の脱離によると思われる重量減少が見られた。これに加え、 $100\sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ にも重量減少が見られた。重量減少はそれ以上の温度でもゆっくり進行し、 $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ 付近まで続いた。重量減少の程度は $\text{JRC-CEO-1} > \text{JRC-CEO-2} > \text{JRC-CEO-3}$ であった。Ar 流通下では、空気中で見られた $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前後での二段の重量減少は見られなくなり、室温から $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ に一様な脱離が見られるようになった。-1 では減少率は空気中と Ar 流通下で変化はなかったが、-2 と -3 では物理吸着水が失われた分だけ少なくなった。重量減少の温度は、低下する傾向があった。Fig. には、JRC-CEO-2 の結果を例として示す。

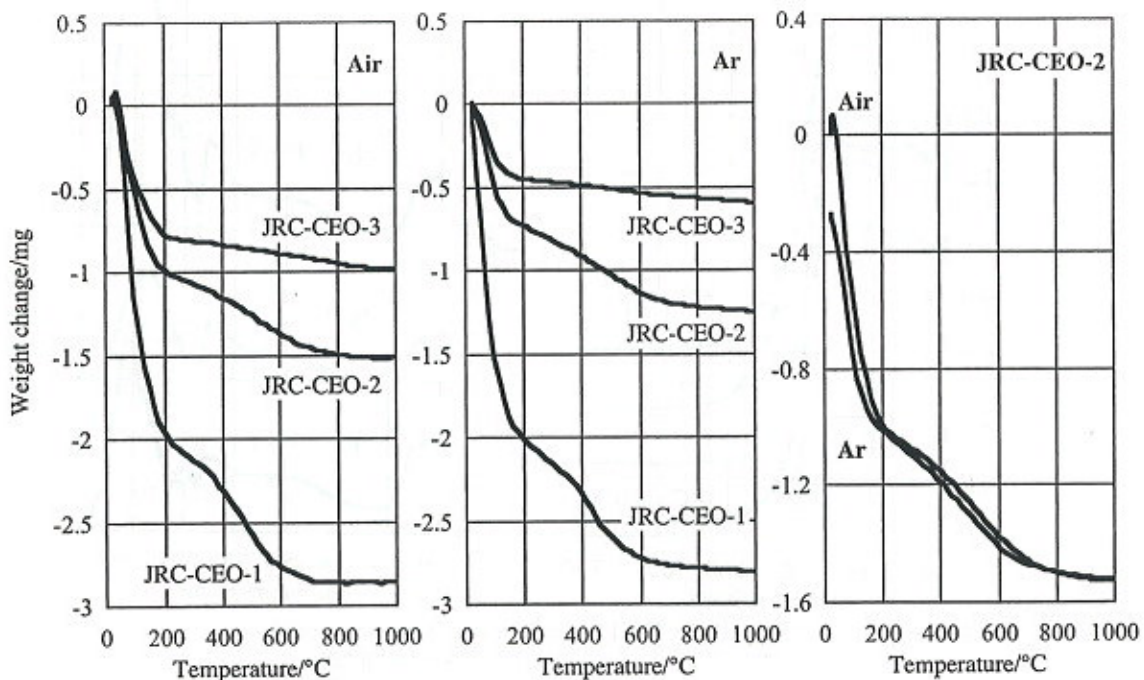


Fig. TG analysis of Cerias in air and Ar flow.

参考文献

- 1) M. Zawadzki, J. Alloys Compd. (2007), doi:10.1016/j.jallcom.2006.12.078.

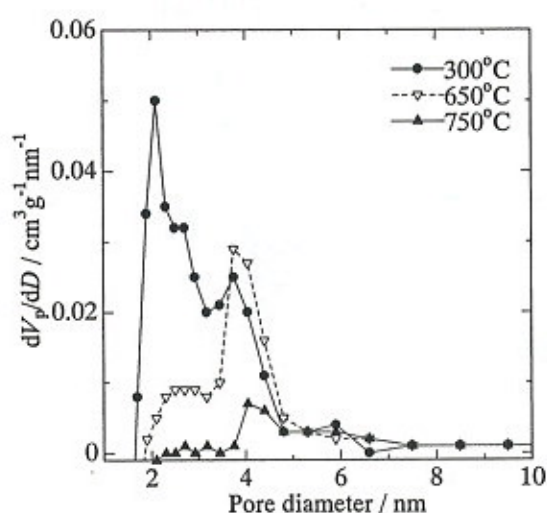
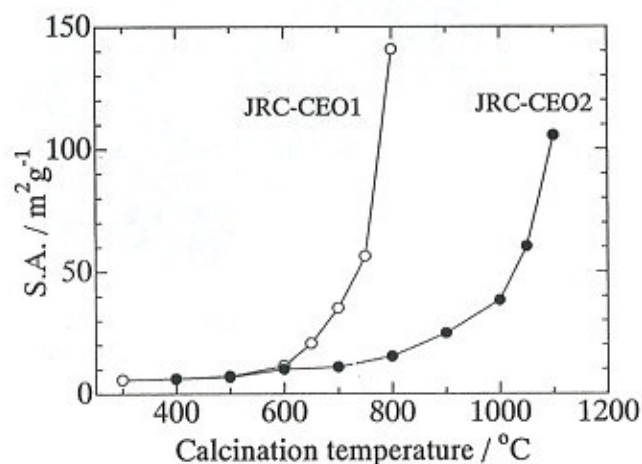
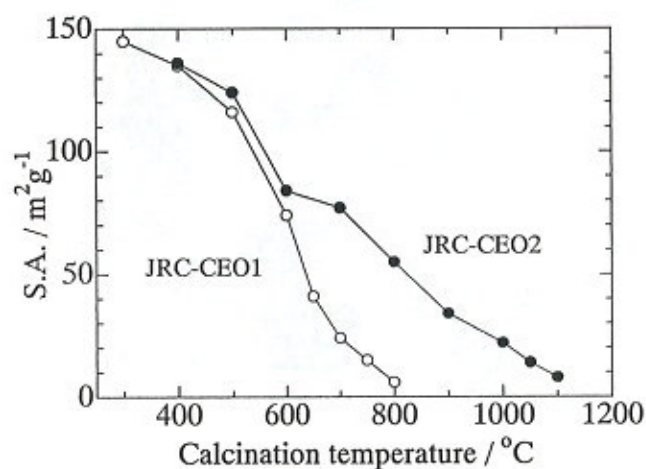
参照触媒セリアの熱処理による物性変化

千葉大学工学部 佐藤智司・太田垣浩蔵

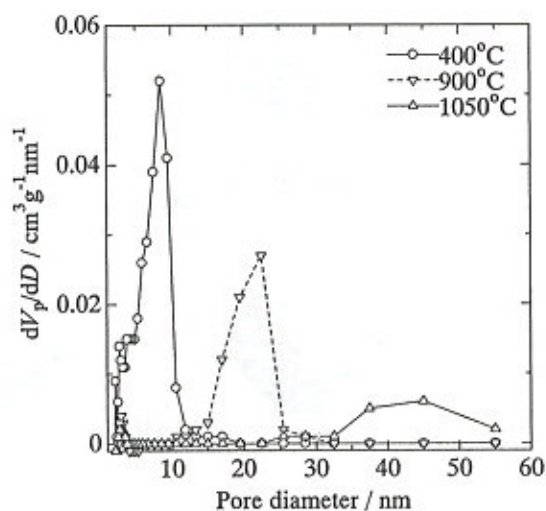
熱処理による参照触媒セリア (JRC-CEO1, CEO2) の物性変化

1. 比表面積変化・粒子径変化 (粒子径 Particle size = $6 / (d \times S)$; d , 密度(7.1 g cm^{-3}); S , 比表面積)
 熱処理に伴う比表面積の変化を表および図に、粒子径変化と細孔分布を図に示す。
 熱処理による粒子凝集の様子が CEO1 と CEO2 で大きく異なることがわかる。

比表面積 ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	
焼成($^{\circ}\text{C}$)	300 400 500 600 700 800 900 1000 1050
CEO1	145 135 116 74 24 6 - - -
CEO2	- 136 124 84 77 55 34 22 14



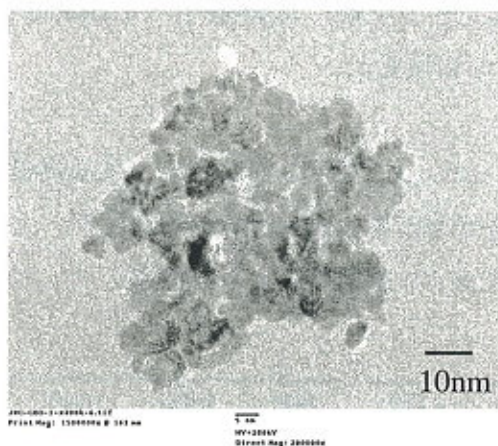
JRC-CEO1



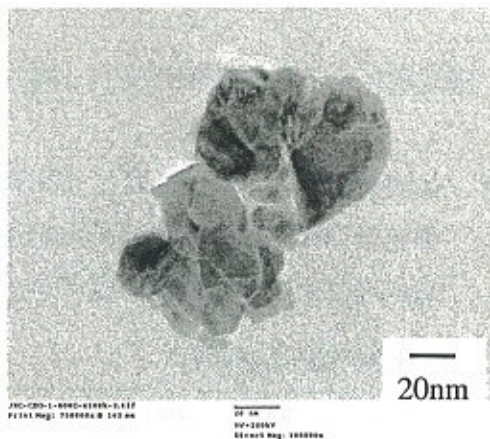
JRC-CEO2

3. モルフォロジー変化 (TEM 観察)

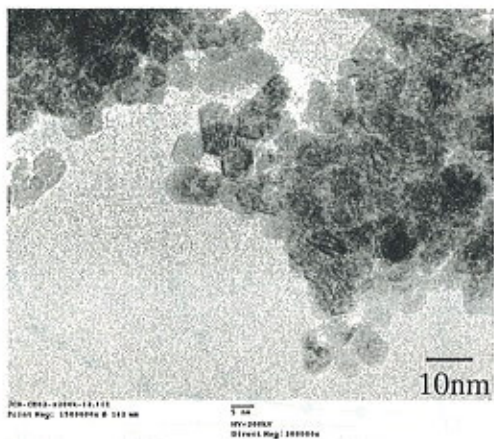
JRC-CEO-1



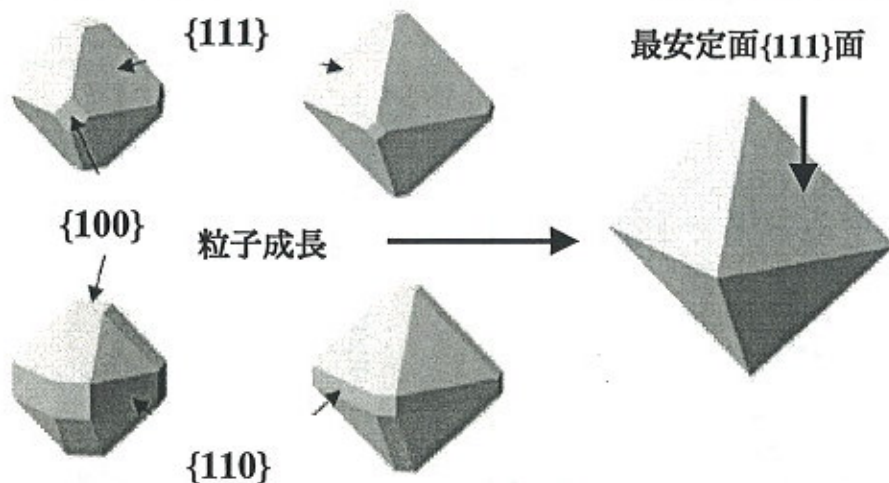
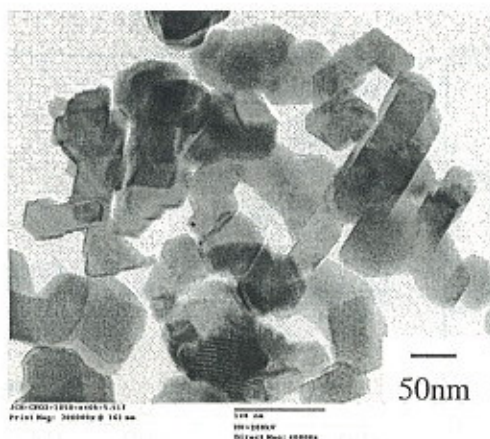
800°C 焼成



JRC-CEO-2



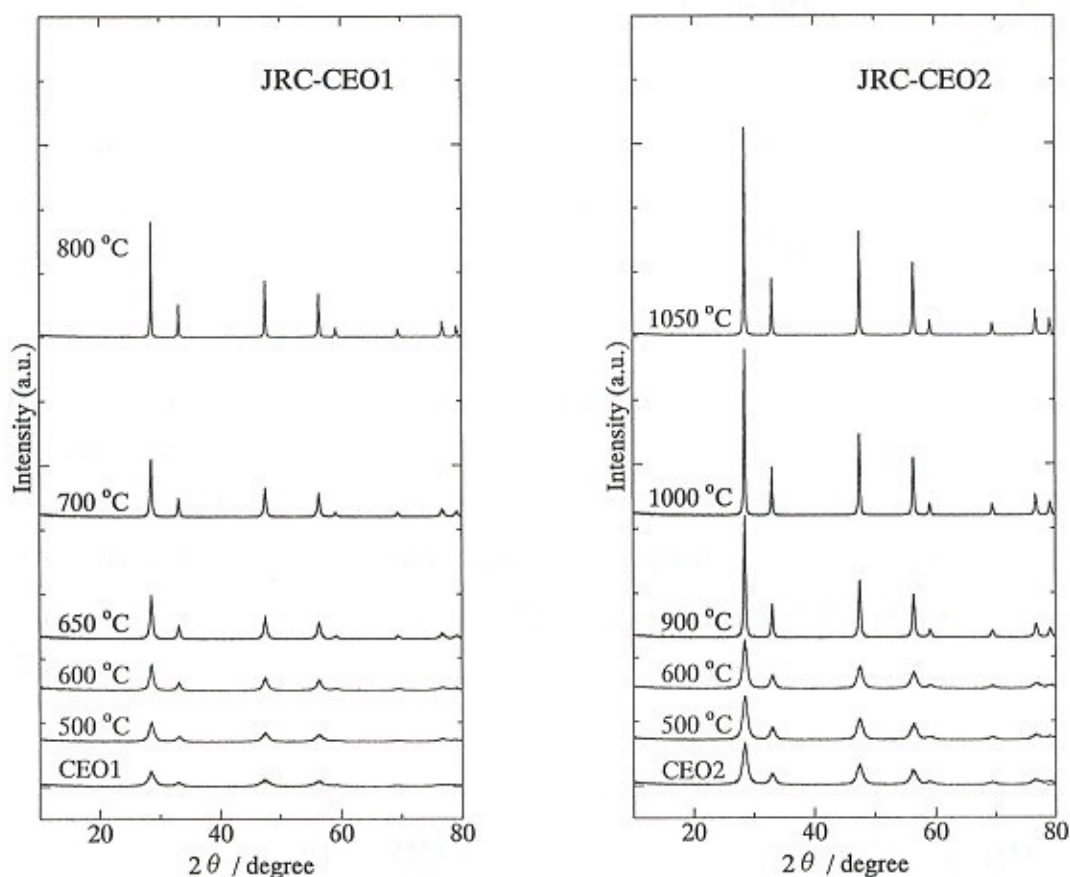
1050°C 焼成



JRC-CEO-1, CEO-2 とともに 未処理の粒子形状は角ばった球状粒子が観察され、そのサイズは比表面積から計算される平均粒子径と同程度のサイズである。CEO-1 の 800°C 焼成, CEO-2

の 1050°C 焼成した試料では、ともに焼結より比表面積が $20 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ にまで減少した。平均粒子径はともに 60nm 程度であるが、CEO1 が粒子凝集体でありのに対して、CEO2 は焼結による明確な角をもった大きな一次粒子に粒子成長していることがわかる。模式的に CEO2 の粒子成長過程は次のように表せる。

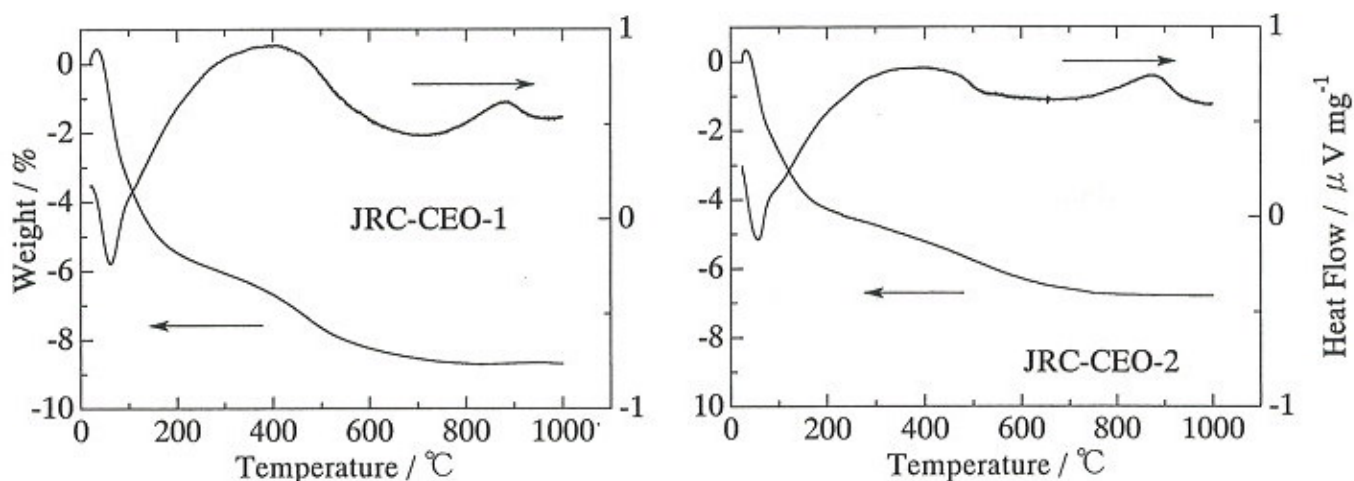
2. 結晶構造 (立方晶)



4. 熱処理過程における脱離物 (TG-DTA, TPD)

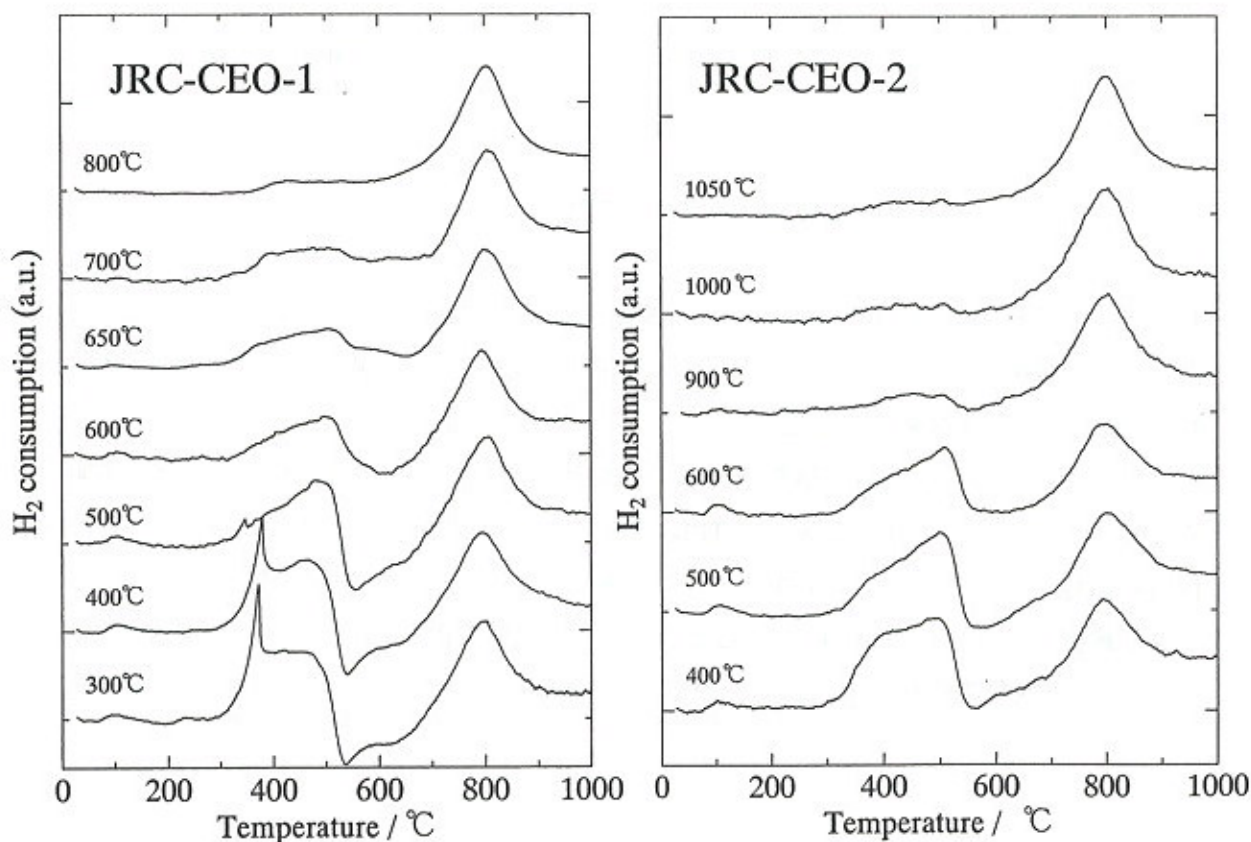
TG-DTA より JRC-CEO1 には、400°C 付近に重量減少が認められ、JRC-CEO1 では同じ領域に小さな重量減少が認められた。メーカー提供データの ig loss 値 7.88% および 2.28% よりも TG の減少値は若干高めであった。

水酸化ナトリウム水溶液を捕集液として捕集液の導電率変化から試料から熱的に脱離する酸性ガス (おそらく二酸化炭素) の TPD プロファイルを記録した。JRC-CEO1 からは 150°C 付近に試料表面から脱離した CO_2 とともに 400°C (300~600°C の範囲) 付近に CO_2 の脱離ピークが観察された。JRC-CEO2 からは 150°C 付近に試料表面からの CO_2 のみが観測され、500~600°C に小さな脱離ピークが認められた。TG の減少曲線は TPD の積分曲線とほぼ一致した。



5. 熱処理サンプルの還元挙動 (TPR)

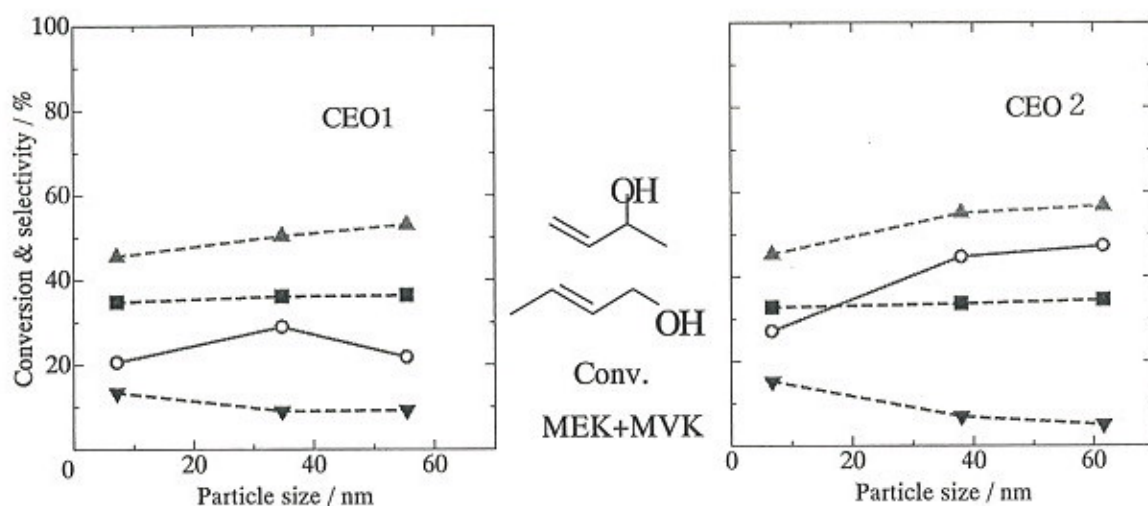
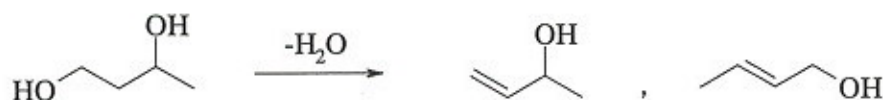
10%水素を含む窒素気流中での水素消費を TCD により検出した。JRC-CEO1 では 500°C 以下で熱処理した試料に 550°C 付近にマイナスのピークが認められるが、これは TPD および TG で観察された試料からの CO_2 の脱離によるピークで水素消費とは無関係と考えられる。これを考慮して、TPR プロファイルの低温ピーク (300~600°C) と高温ピーク (600°C 以上) の 2 つのピークを各試料で比較すると、高温で処理した試料ほど高温ピークの割合が増加することがわかる。低温ピークは、表面の Ce^{4+} の還元、高温ピークはバルク中の Ce^{4+} の還元由来するものと考えられる。



6. 触媒反応

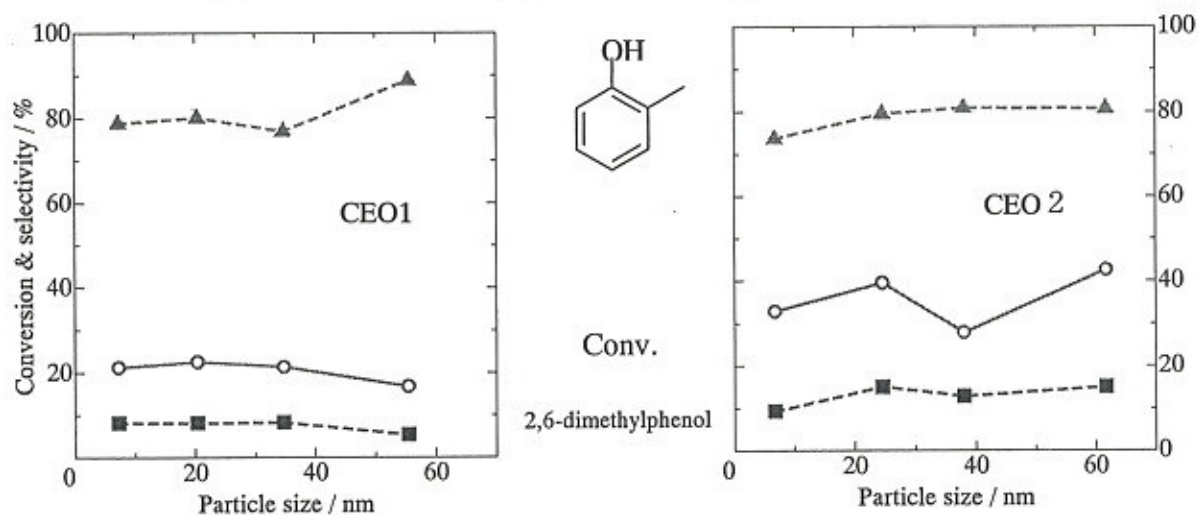
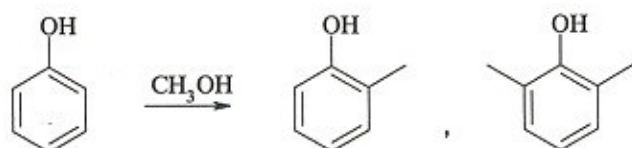
1,3-ブタンジオールの脱水反応 (275°C) 表面積 15.2 m² を統一して反応(0.1~1.1 g)

CEO1 触媒では、粒子径の変化に関係なく大きな変化は見られない。CEO2 触媒では、粒子径の増加に伴い転化率（活性）が上昇する。CEO2 触媒では、TEM 観察における(111)面の成長とともに転化率が上昇する。（構造敏感反応）



フェノールの気相メチル化反応(450°C) フェノール：メタノール (1：20)

メチル化に対する触媒活性はいづれの系も粒子径には依存しない（構造鈍感反応）。



参照触媒 CeO₂ の XAFS による解析

○朝倉清高¹, 館野剛介^{1,2}
(北大CRC、花王株式会社)

【序】 EXAFS は、中心金属の結合距離や配位数を与えるばかりでなく、XAFS 振動の温度依存性を測定することで、結合の強さを表す結合の振動数や静的なひずみの情報も与えることができる。われわれは、酸化セリウム参照触媒に関して、こうした基礎物性を XAFS から得ることを目的に、3種類の参照触媒について 15K～室温までの温度変化 XAFS スペクトルを測定し、酸化セリウムの熱的、静的無秩序さについて検討した。

【実験】 酸化セリウムは JRC-CEO-1、JRC-CEO-2、JRC-CEO-3 を用いた⁽¹⁾。

表.1 参照触媒酸化セリウム

サンプル	焼成条件	結晶子径 (nm)	比表面積 (m ² /g)	細孔容量 (ml/g)
JRC-CEO-1	炭酸セリウムを 300°C で焼成	7.4	156.9	0.11
JRC-CEO-2	水酸化セリウムを 約400°C で焼成	8.7	123.1	0.23
JRC-CEO-3	水酸化セリウムを 約600°C で焼成	11	81.4	0.24

透過法により XAFS 測定をおこなった。酸化セリウムはタブレット状に打錠し、冷却ユニットは循環型ヘリウム冷凍器を用いた。

EXAFS 解析には REX2000(Rigaku)及び FEFF8.02 を用いた。

【結果と考察】 Ce K-edge の XAFS スペクトルの測定は高エネルギー加速器研究機構 PF-AR NW10A にておこなった。X 線は Si(311)二結晶モノクロメータを用いて単色化され、15、50、100、300K の各温度で測定した。Fig.1 に Ce K-edge の EXAFS($k^3 \chi(k)$)のフーリエ変換を示す。触媒間で大きな差異は認められず、各々第一近接 Ce-O 結合、第二近接 Ce-Ce 結合のピークが確認された。

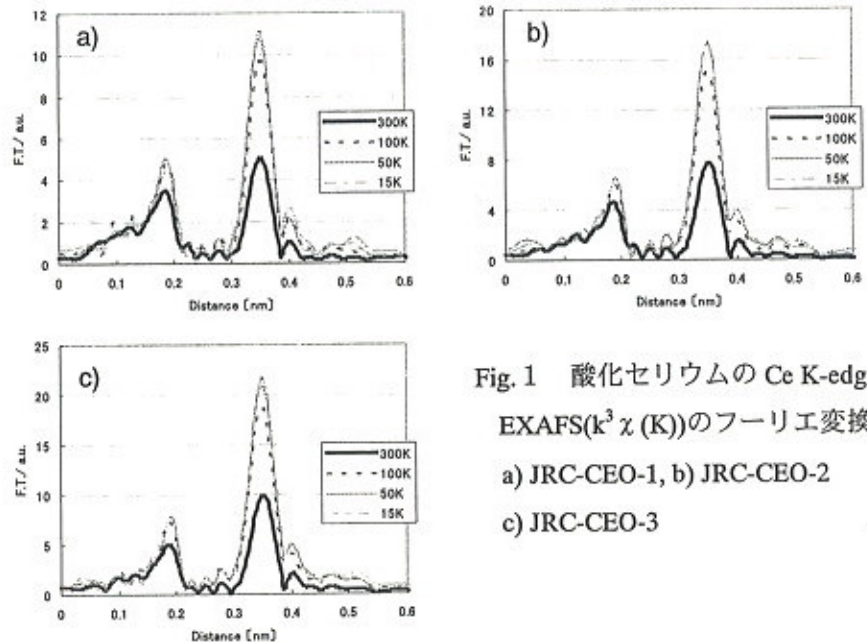


Fig.1 酸化セリウムの Ce K-edge EXAFS($k^3 \chi(k)$)のフーリエ変換
a) JRC-CEO-1, b) JRC-CEO-2
c) JRC-CEO-3

FEFF8を用いて行ったカーブフィッティングの結果得られた結合距離は結晶情報として与えられている値とどのサンプルもほぼ一致した(Ce-O;0.234nm, Ce-Ce;0.383nm)。

Ce-Ceの配位数については、JRC-CEO-1が理想の配位数(N=12)より小さい。粒径が7nmと考えてもさらに小さく⁽²⁾、内部にCe-Ce結合の細孔表面の効果が大きいものと考えられる。

Ce-CeのDebye-Waller(DW)因子の温度依存性をFig.2に示す。

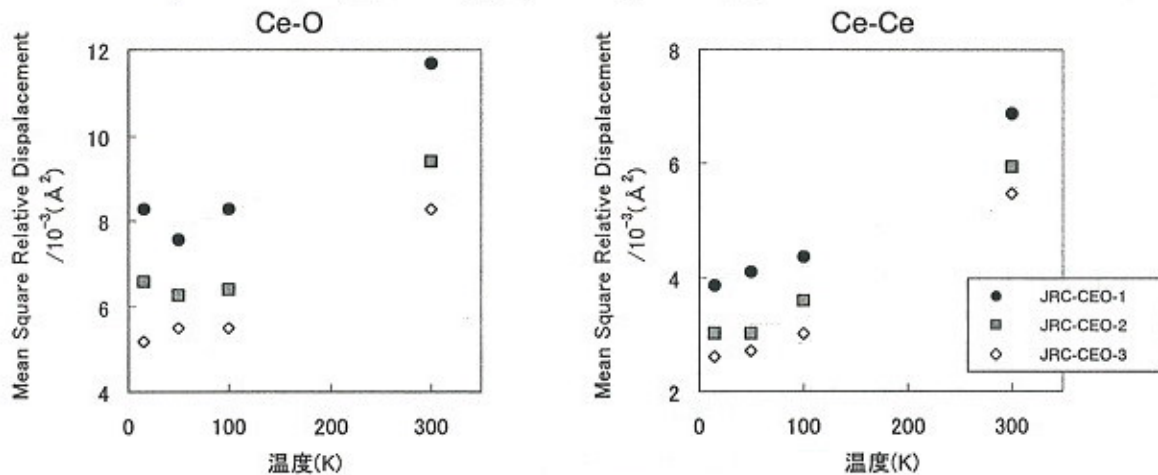


Fig.2 参照触媒酸化セリウムの平均自乗相対変位(MSRD)の温度依存性

温度を0Kに外挿したJRC-CEO-1のCe-CeのDW因子は他のものより高くなっており、静的なひずみを持つ結晶であることがわかる。また、温度依存性は、どの試料についても同程度であったことから、動的な無秩序さである格子振動の大きさはどの試料も同程度と考えられる。一方、Ce-Oに関しては、JRC-CEO-1、2、3の順に静的なDW因子が小さくなる。また、動的なCe-OのEinstein温度を計算すると、ほぼ同程度であり、Ce-Oの結合の強さは試料によりあまり変化しない。以上の結果から、基本的にはCeO₂構造をとっているが、結晶の静的ひずみはJRC-CEO-1が最も大きいものと考えられる。

- (1) <http://www.shokubai.org/sansyou/ceriaTB.html>
- (2) R. B. Gregor and F. W. Lytle, *J Catalysis*, **63**, 476-486 (1980).

BAT (ベンズアルデヒド-アンモニア滴定)とアンモニアIRMS-TPD (赤外質量-昇温脱離)

(鳥取大) 鈴木克生, 西 泰宏, ○片田直伸, 丹羽 幹

1. BAT (ベンズアルデヒド-アンモニア滴定)

ベンズアルデヒドは塩基性金属酸化物表面で安息香酸アニオンとなって化学吸着するが、酸性酸化物表面には吸着しない。吸着後にアンモニアを供給すると、ベンズニトリルとなって脱離し、吸着量を正確に評価できる¹⁾。これを利用して、表面塩基性ないしは配位不飽和サイトの定量の目安として安息香酸アニオン吸着量を求めた。

試料20 mgを内径4 mmのパイレックス管に詰め、673 K (CEO-1は573 K)で酸素流中で前処理し、ヘリウム流中573 Kでベンズアルデヒドを注入した。出口に水素炎検出器付のガスクロマトグラフを接続して溶出量を測定し、吸着が飽和するまで注入を続けた。温度を673 Kに上げ、アンモニアを注入して生成したベンズニトリルを定量した。

表1に吸着量(ニトリル生成量)を表面積で割り、表面密度で示す。

表1: 安息香酸アニオンとアンモニア吸着密度

試料	安息香酸アニオン	アンモニア
	吸着密度/分子 nm ⁻²	
CEO-1	1.30	0.33
CEO-2	1.65	0.39
CEO-3	0.59	0.63

酸化セリウムは中程度の塩基性を持ち、BAT法でよく安息香酸アニオンを吸着することがわかっている¹⁾。CEO-1, 2では安息香酸アニオンの吸着密度が1 nm⁻²を上回った。速度論的分子サイズ(ベンゼン環のサイズ)から見積もると、安息香酸アニオンは2~3 nm⁻²で表面を覆い尽くすはずであるから、CEO-1, 2では表面のかなりの部分が安息香酸アニオンで覆われていると考えられる。後述のように、これらの試料には炭酸アニオンが含まれているが、これは安息香酸アニオンの吸着を妨げないようである。

また、CEO-3の吸着密度が低かったことから、高温で焼成すると吸着密度が下がることがわかった。配位不飽和サイトが減少するためと考えられる。

2. アンモニアIRMS-TPD (赤外質量-昇温脱離)

アンモニアIRMS-TPD法²⁾によって、アンモニア吸着種の量と吸着強度を測定できる。

試料15 mgを直径1 cmのディスクに圧縮成形し、*in-situ* IRセル中で673 K (CEO-1は573 K)で真空脱気した。その後ヘリウム流中で昇温しながらIRスペクトルを測定し、303 Kでアンモニアを吸着させ、再び昇温しながらIRスペクトルを測定すると同時に気相アンモニア濃度を質量分析計で測定した。

まず図1 (a~c)にCEO-1, (d~f)にCEO-2, (g~i)にCEO-3の303 Kにおけるアンモニア吸着前後のIRスペクトルを示す。(a), (d), (f)が全体、(b), (e), (h)が800~2000 cm⁻¹、(c), (f), (i)が3200~3900 cm⁻¹の拡大図である。

これらの試料では吸着前後とも、(b), (e), (h)に示すように、1070, 1370, 1440 cm⁻¹付近にCO₃²⁻の吸収が顕著に観測された。その大きさはCEO-2で最も大きかった。CEO-2, 3ではアンモニア吸着によってCO₃²⁻のスペクトルが変化し、(吸着後)-(吸着前)の差スペクトル(緑線)に負ピークが現れた。

どの試料でも、差スペクトルには1590, 1140 cm⁻¹付近に δ NH₃が観測され、NH₄⁺は観測されなかった。CEO-3では1290 cm⁻¹に鋭い δ NH₃の吸収、1524 cm⁻¹にNH₂種に由来する吸収が観測された。これらの吸収はCEO-2では小さく、CEO-1では観測されなかった。

CEO-1では(c)に示すように3700, 3640 cm⁻¹にOH伸縮のブロードな吸収が観測された。CEO-2, 3では、(f), (i)に示すように3687, 3663, 3517 cm⁻¹にOH伸縮振動が観測された。アンモニア吸着によって3687 cm⁻¹の吸収が消失した。

表2にMS-TPDから算出したアンモニア全脱離(=吸着)量を、表面積で割った表面密度で示す。CEO-1 < 2 < 3の順にアンモニア吸着密度は増加したことから、焼成温度を上げるとアンモニアがよく吸着するようになったと言える。

図2にCEO-1の昇温過程における差スペクトル(左に800~1800 cm⁻¹の広領域、右に1500~1700 cm⁻¹の拡大図)を示す。左図では1121, 1061 cm⁻¹にNH₃の対称変角バンドが観測された。さらに、1300~1200 cm⁻¹付近にもCO₃²⁻の吸収と重なって正のピークが確認できた。NH₃の非対称変角振動領域の拡大図(右)には、1590, 1573, 1556 cm⁻¹に吸収が観測され、1573 cm⁻¹の吸収が低温でなくなり、1590 cm⁻¹の吸収が

比較的高温まで保たれていた。

これらの吸収強度(ピーク高さ)の昇温による減少速度(IR-TPD)を図3に示す。MS-TPDも合わせて示す。あまり厳密ではないが、1061, 1573 cm^{-1} がMS-TPDの低温の脱離, 1121, 1590 cm^{-1} が高温の脱離に対応していると言える。

図4にCEO-2の昇温過程での差スペクトル, 図5にIR-TPDとMS-TPDを示す。CEO-1の場合よりも明確に, 1061, 1554 cm^{-1} が低温, 1139, 1591 cm^{-1} が高温で脱離した。

図6にCEO-3の差スペクトル, 図7にIR-TPDとMS-TPDを示す。CEO-1, 2で見られた吸収に加え, 1290 cm^{-1} に NH_3 種, 1524 cm^{-1} に NH_2 種に由来する吸収が見られた。1290 cm^{-1} の吸収はCEO-1, 2でも CO_3^{2-} の吸収に重なって存在していた可能性が高い。一方, 1524 cm^{-1} の NH_2 種はCEO-2では少なく, CEO-3に多い特徴を持つ。 NH_2 は強い塩基点上で生成すると推測されるので, 高温焼成したCEO-3が強い塩基性を持つことを示唆する。

CEO-1, 2と同様, 1130, 1569 cm^{-1} が低温, 1593 cm^{-1} が高温の脱離に対応していた。1130 cm^{-1} のIR-TPDはMS-TPDとほぼ同じ形を示した。1524 cm^{-1} (NH_2)のIR-TPDは高温にピークを示した。

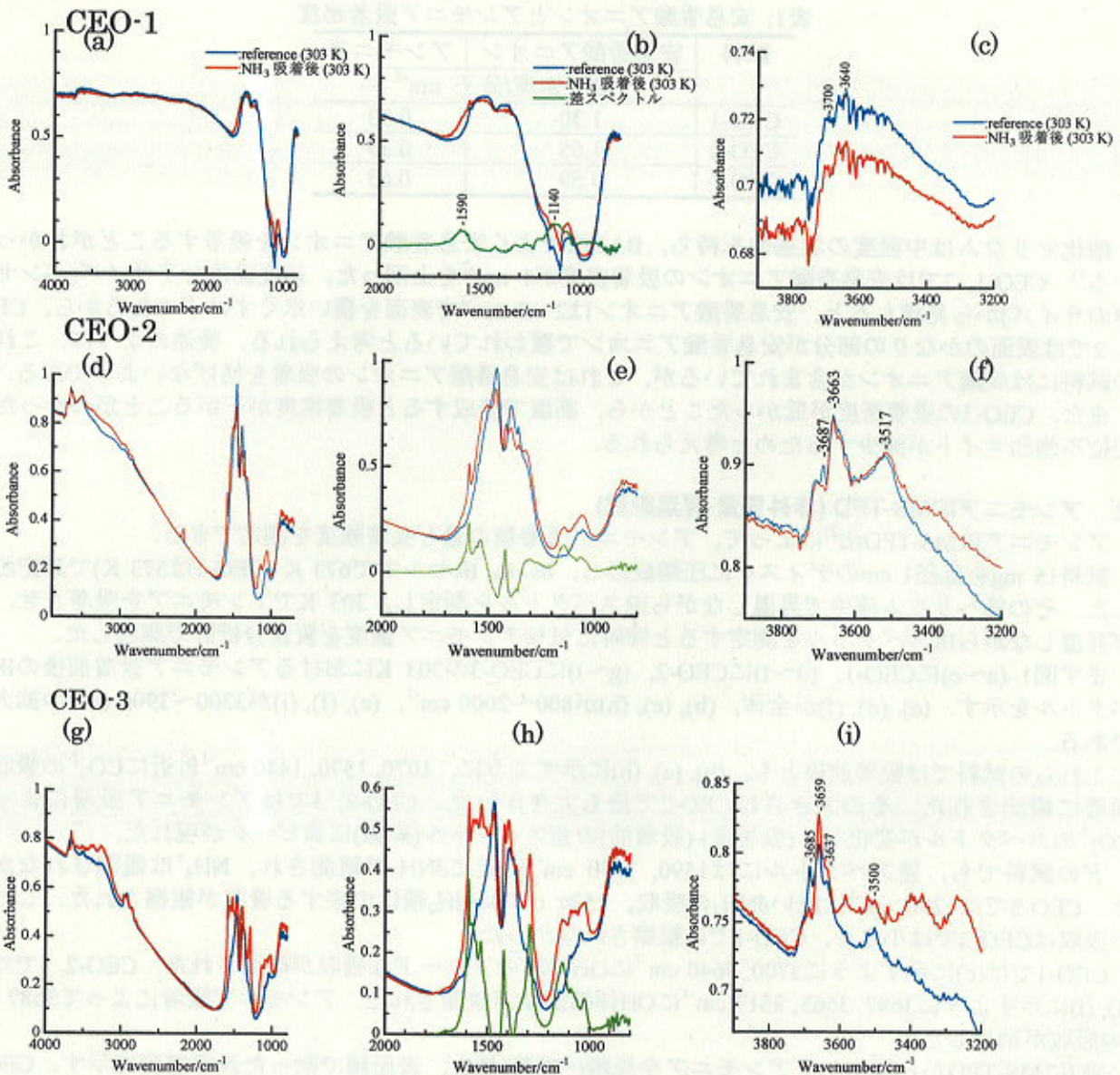


図1 CEO-1 (a~c), CEO-2 (d~f), CEO-3 (g~i)のアンモニア吸着前(青), 吸着後(赤)の303 Kでのスペクトルおよびこれらの差スペクトル(緑)。

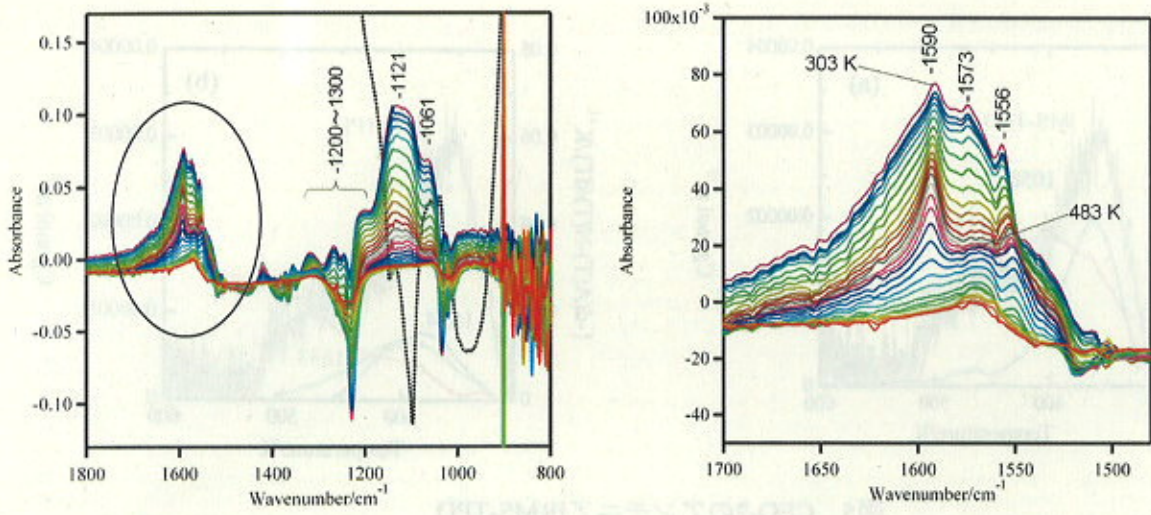


図2 CEO-1のアンモニア吸着前後の差スペクトル。

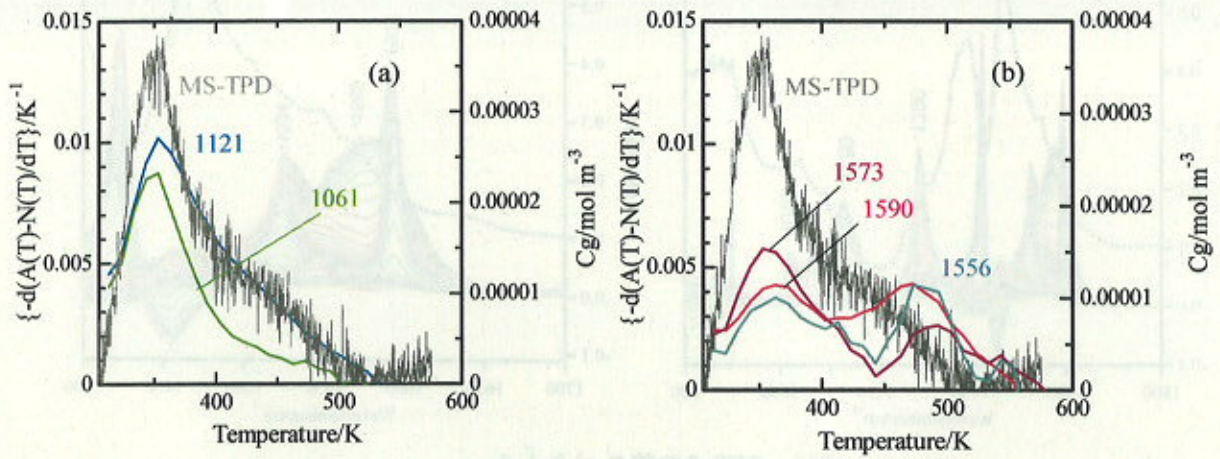


図3 CEO-1のアンモニアIRMS-TPD.
(a) $\delta\text{NH}_3(\text{sym})$, (b) $\delta\text{NH}_3(\text{asym})$

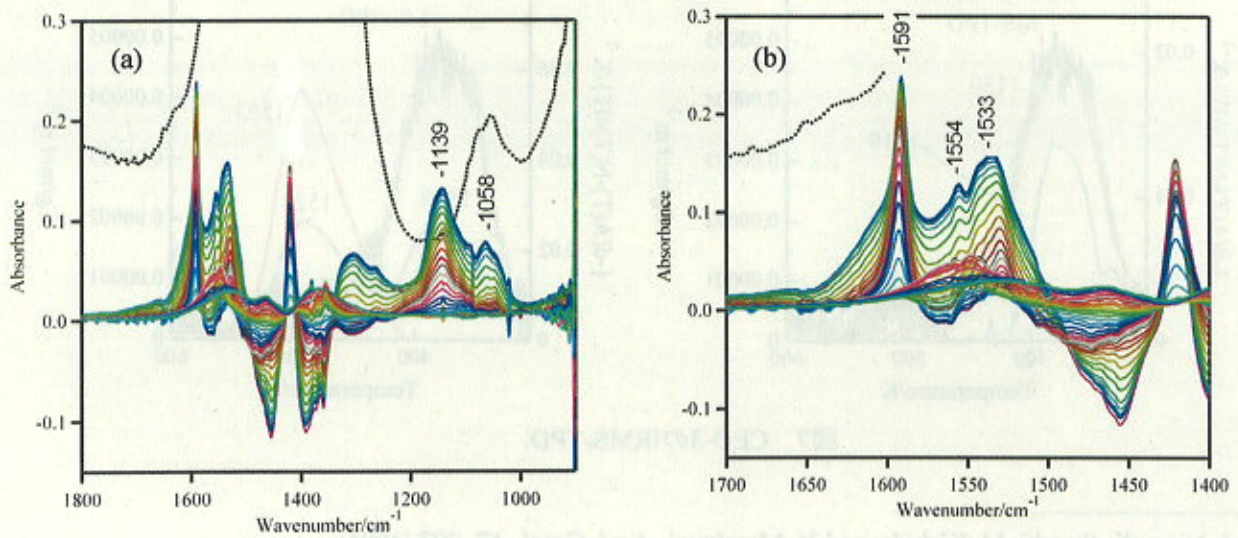


図4 CEO-2のアンモニア吸着前後の差スペクトル。

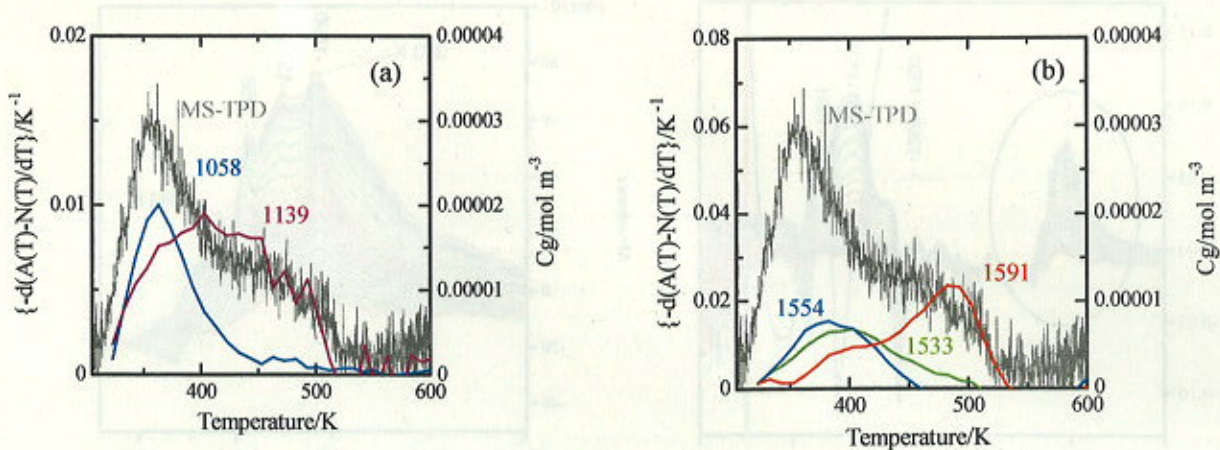


図5 CEO-2のアンモニアIRMS-TPD
(a) $\delta\text{NH}_3(\text{sym})$, (b) $\delta\text{NH}_3(\text{asym})$

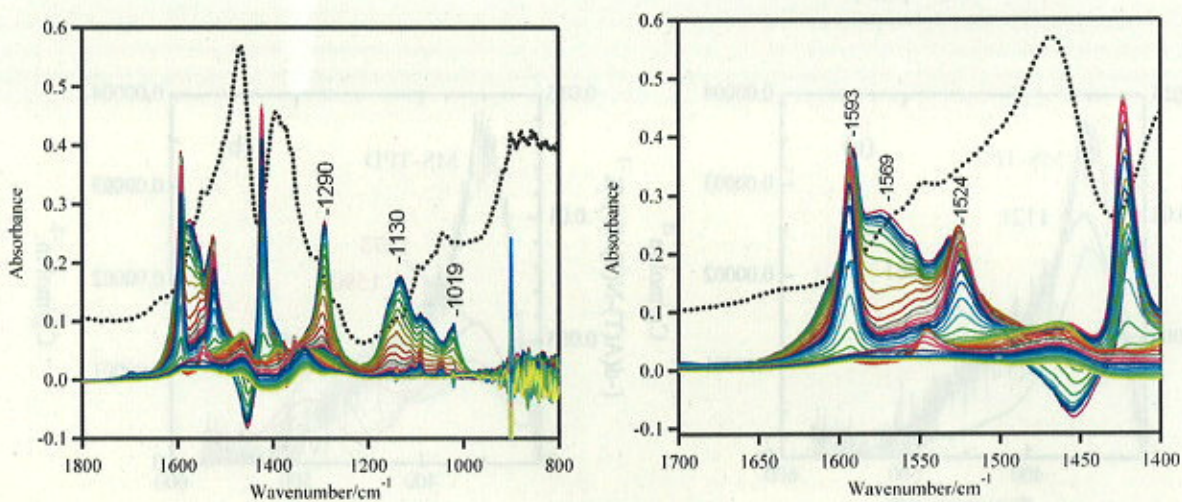


図6 CEO-3の差スペクトル.

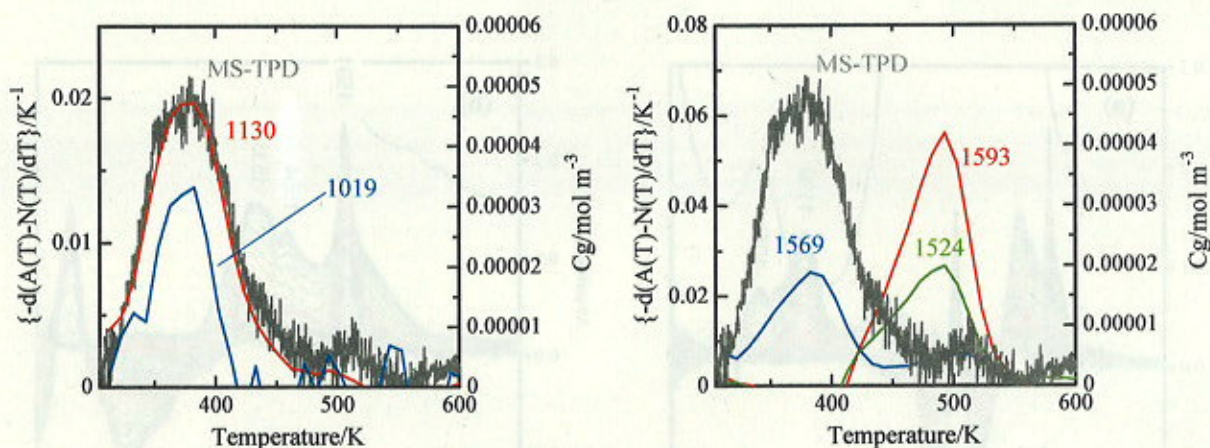


図7 CEO-3のIRMS-TPD.

1) M. Niwa, K. Suzuki, M. Kishida, and Y. Murakami, *Appl. Catal.*, **67**, 297 (1991).

2) 片田, 丹羽, 触媒 **48**, 9 (2006).

CeO₂ の昇温還元スペクトルへの前処理の影響および CeO₂ への O₂, CO₂ パルス吸着法の検討

(北海道大) ○竹口 竜弥

1. 緒言

塩基性酸化物の CeO₂ は容易に CO₂ を吸着する。また、低温でも徐々に反応して CeOHCO₃ や Ce₂(CO₃)₃ を生成するため、吸着実験を行うときには注意が必要である。本研究では CeO₂ の昇温還元スペクトル(TPR)測定法と、パルス吸着法の検討を行った。

2. 実験

TCD 検出器を備えた ChemBET 3000 の前段に脱酸素のユニットを接続した。流通ガスはすべて金属 Cu を 350℃ に保って酸素を除去したものを流通させた。ジョイントはすべてスウェジロックを使用した。

2.1. TPR 実験

- (1) 試料管に 200 mg の触媒を秤取した。
- (2) H₂/Ar ガスを 70 mL/min で流して、10℃/min で 1000℃ まで昇温して、氷温でトップしたガスの TPR スペクトルを測定した。

吸着した CO₂ の影響を調べるため CO₂ free 条件で O₂ 酸化を行い、TPR 実験を行った。

2.2. O₂ パルス-TPR 実験

- (1) 試料管に 200 mg の触媒を秤取した。
- (2) He を 70 mL/min で流して、10℃/min で 600℃ まで昇温して、283 μm の O₂ を、約 50℃ 間隔でパルスした。
- (3) He 流通下、室温まで冷却した。
- (2) H₂/Ar ガスを 70 mL/min で流して、10℃/min で 1000℃ まで昇温して、氷温でトップしたガスの TPR スペクトルを測定した。

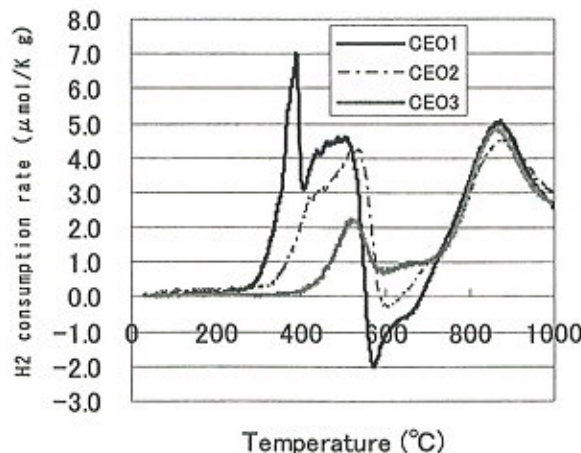


Fig. 1 前処理なし各サンプルの TPR スペクトル

2.3. CO₂ パルス実験

- (1) 試料管に 30 mg の触媒を秤取した。
- (2) He を 70 mL/min で流して、10℃/min で 400℃ まで昇温して 30 min 放置し、250℃ まで、冷却した。
- (3) 283 μm の 5% CO₂/He を、3min 間隔でパルスした。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各サンプルの TPR スペクトルの図を示す。Fig.2~Fig. 3 に CEO-2~CEO-4 のサンプルの O₂ パルススペクトルの図を示す。また、Fig. 5 に O₂ パルス後の、各サンプルの TPR スペクトルの図を示す。

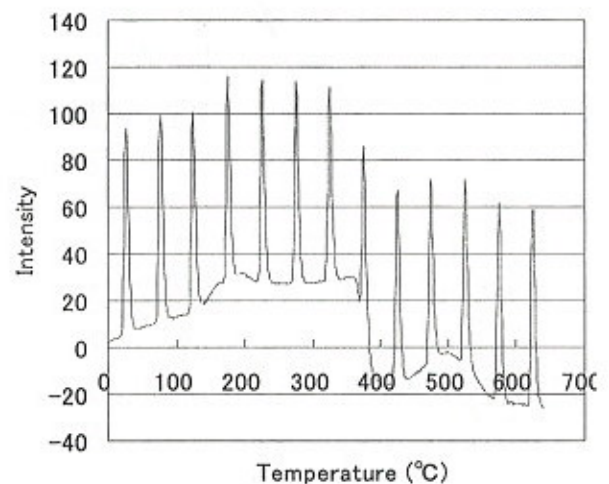


Fig. 2 CEO-1 の O₂ パルススペクトル

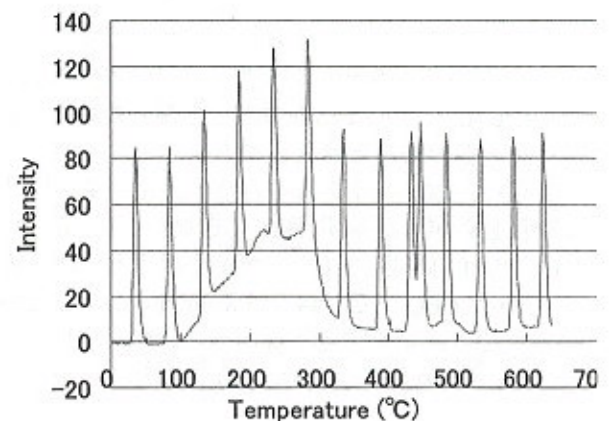


Fig. 3 CEO-2 の O₂ パルススペクトル

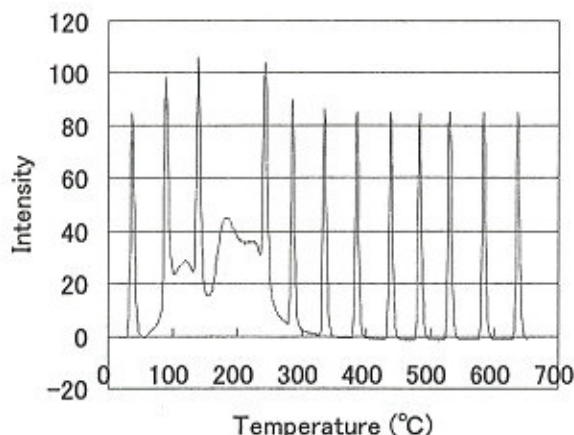


Fig. 4 CEO-3 の O₂パルススペクトル

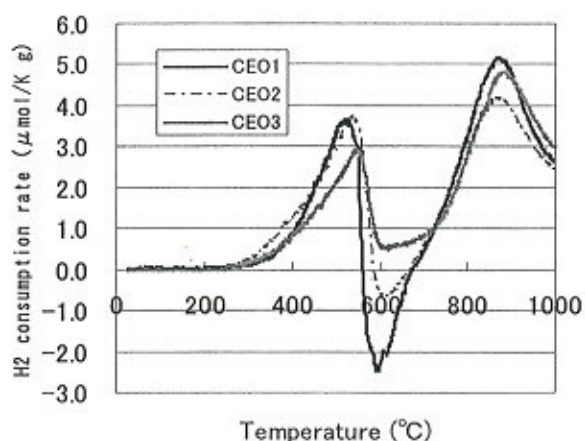


Fig. 5 O₂パルス後の各サンプルの TPR スペクトル

Fig. 2-4 の O₂パルススペクトルより、各サンプルの酸化は認められなかった。したがって、O₂の吸着は確認されず、室温からすでに、各サンプルは Ce⁴⁺ で存在していることが、示唆された。また、このときのベースラインの動きより、昇温中にガスが脱離していることが、示唆された。

Fig.1 と、Fig.5 の TPR スペクトルを比較すると、低温部分でのピークに大きな違いはあらわれた。これは、ガス脱離の影響であることが、示唆された。

したがって、TPR スペクトルの測定前には、CO₂-free He などの不活性ガスで昇温したのち、TPR 測定が必要であると考えられた。

さらに、CO₂ パルス法を行うと、室温での吸着では飽和吸着が分からず、測定できなかった。そこで、400°C で He 処理、250°C で測定を行うと、CO₂ 吸着は CEO-2, CEO-3 で、64.6, 3.8 μmol/g となったが、CEO-1 では、全く安定しなかった。CO₂ パルス法での測定法については議論が必要である。

CeO₂を用いた油脂のメチルエステル化反応およびオゾン分解反応

(成蹊大) O浦崎 浩平、國澤 香織里、里川 重夫

1. 概要

参照触媒委員会より配布されている CeO₂ 3 種 (JRC-CEO-1、2、3) を用いて油脂のメチルエステル化反応とオゾン分解反応を行った。

2. 実験

触媒として CeO₂ (JRC-CEO-1、2、3) を前処理せずにそのまま用いた。反応後のサンプルは GC-MS にて定性および定量分析を行い、ピークエリアから分解物および未反応物の相対量を算出した。

2.1 メチルエステル化反応実験

原料としてナタネ油 200 およびメタノール 44 g を用い、触媒 6 g を加え、反応温度 338 K にて 3 h 攪拌、還流しながら反応を行った。

2.2 オゾン分解反応

油脂のモデル化合物としてトリステアリンを原料とし、加熱溶解したトリステアリン 50 g に触媒 1 g を加え、反応温度 353 K にて 4 h オゾン処理を行った。

3. 結果

3.1 メチルエステル化反応

Fig. 1 に JRC-CEO-1、2 を触媒として用いて反応を行った後のサンプルを GC-MS にて分析した際の Total Ion Chromatogram (TIC) を示す。本反応条件では、メチルエステル化反応は進行せず、従って触媒による違いは見られなかった。

3.2 オゾン分解反応

Fig. 2 にオゾン分解処理後のサンプルの TIC を示す。また、Table 1 に TIC のピークエリアから算出した生成物および未反応トリステアリンの濃度を示す。いずれのサンプルでも反応が進行した。触媒間の差はさほど大きくはなかった。

Table 1 Contents of products and Triglycerides in ozonolysis of Tristearin over CeO₂ for 4 h.

Sample	Contents / wt%						
	^a HCS	^b FAs	Aldehydes	Ketones	Others	^c DGs	^d TGs
JRC-CEO-1	0.6	2.4	0.7	0.4	8.5	10.9	76.5
JRC-CEO-2	0.6	2.3	0.8	0.8	8.1	13.4	74.0
JRC-CEO-3	0.5	1.6	0.6	0.3	6.3	12.6	78.1
None	0.1	0.0	0.0	0.0	0.4	1.4	98.1

^aHydrocarbons, ^bFatty acids, ^cDiglycerides, ^dTriglycerides

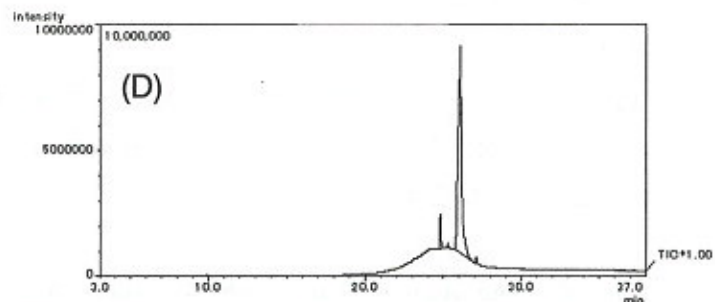
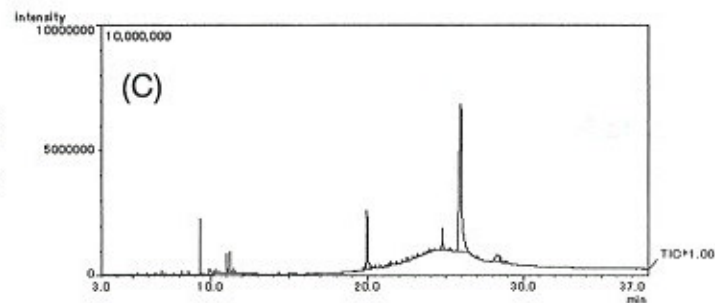
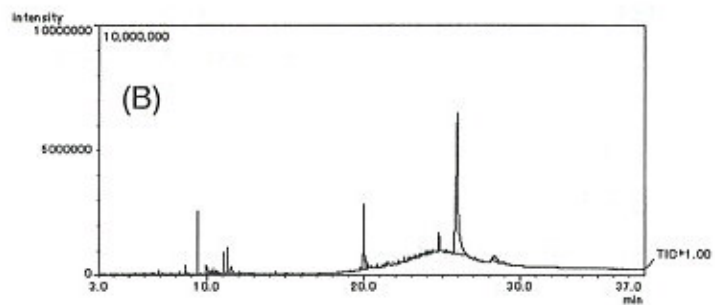
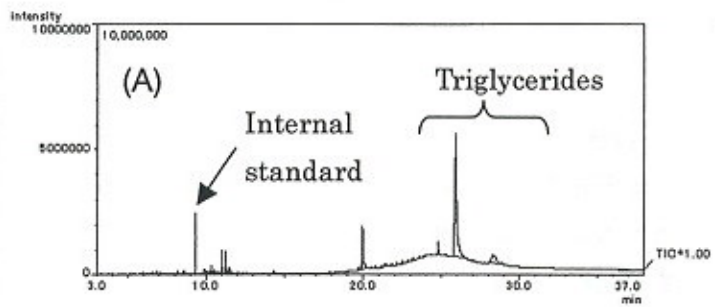
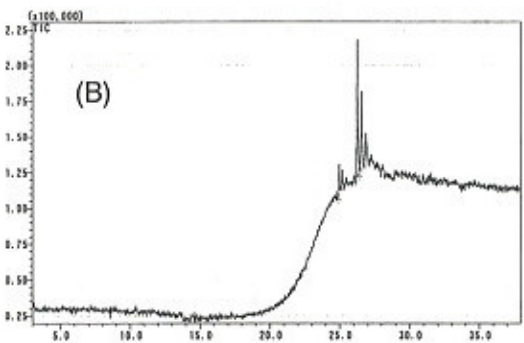
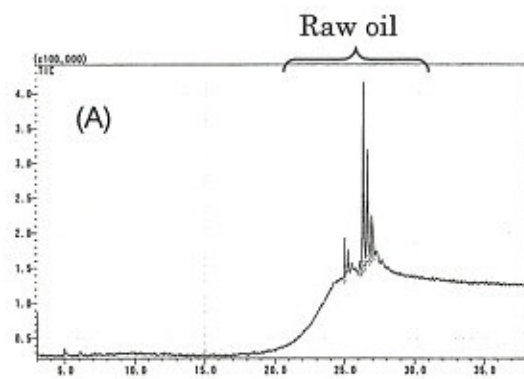


Fig. 1 Total ion chromatograms of products in methylesterification over (A) JRC-CEO-1 and (B) JRC-CEO-2.

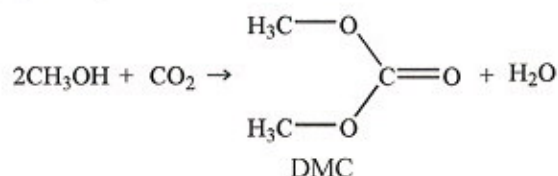
Fig. 2 Total ion chromatograms of products in ozonolysis over CeO_2 . (A) JRC-CEO-1, (B) JRC-CEO-2, (C) JRC-CEO-3, (D) no catalyst

セリア触媒によるメタノールと炭酸ガスからの炭酸ジメチル直接合成

(筑波大数理物質) 冨重圭一

1. 緒言

炭酸ジメチル (DMC) は合成試薬・ポリカーボネート製造・燃料添加剤等の広範な用途が期待できる。加えて、その環境に優しい性質により、グリーンケミストリーの観点から近年注目を集めている物質でもある。この DMC をメタノールと CO₂ から酸・塩基両機能性触媒 (ZrO₂、CeO₂ 及び CeO₂-ZrO₂ 固溶体) を用いてほぼ選択的に直接合成が可能であることを報告してきた¹⁻⁵⁾。また、これらの触媒は、エタノールからの炭酸ジエチル、エタノールとメタノールの混合溶液からはエチルメチルカーボネートを与えることも報告してきた⁶⁾。さらにエチレングリコール⁷⁾やプロピレングリコール^{8,9)}を反応物として用いた場合には、エチレンカーボネートやプロピレンカーボネートのような環状カーボネートを選択的に与えることも見出してきた。本反応は、ホスゲン代替として CO₂ 利用を可能にする技術に関連するものである^{10,11)}。



ここでは様々な温度で焼成した参照触媒セリア上のメタノールと炭酸ガスからの炭酸ジメチル合成反応活性を評価した。

2. 実験

回分式の反応器に触媒を 34-86 mg、メタノールを 200 mmol 入れ、CO₂ でパージ後、CO₂ を封入し、反応試験を行った。反応温度は、363-443 K、CO₂ 圧は 1-5 MPa とした。反応中は常に磁気攪拌子による攪拌を行った。反応物の分析は FID-GC にて内部標準法で行った。

実験に用いた参照触媒 (JRC-CEO-1~3) を 673 K から 1273 K で 3 時間焼成することで調製した。比表面積は BET 法により測定した。参照として第一稀元素化学製セリア (HS) についても実験を行った。

3. 実験結果および考察

メタノールと炭酸ガスからの炭酸ジメチル生成反応は、化学平衡の制約を受け、CO₂ 圧が 5 MPa での平衡時の DMC 生成量は 0.7 mmol 程度である。

そのため活性比較は DMC 生成量が 0.3 mmol 程度までで行った。結果を Fig. 1 に示す。焼成温度が 873 K 以上のセリアについては、DMC 生成活性は比表面積とよく相関していることがわかる。一方低温で焼成した触媒は比表面積の割りに活性が低い。これは、結晶性が高い CeO₂ 表面が触媒活性サイトとなっていることを示唆している。

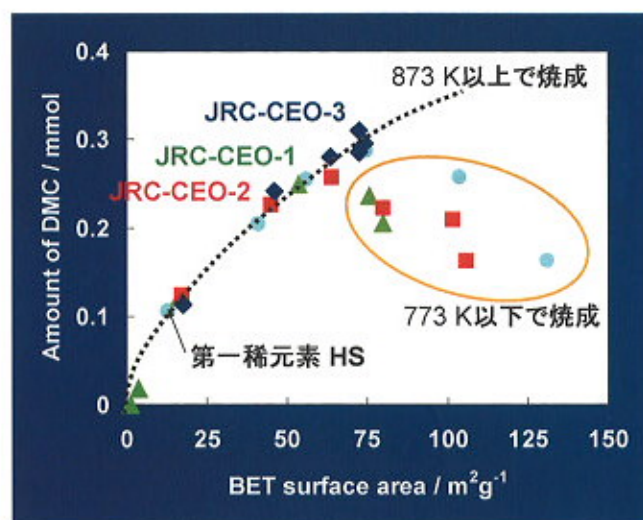


Fig.1 DMC 生成活性の比表面積依存性
Catalyst weight 34 mg, Reaction temperature 403 K,
Reaction time 2 h, CH₃OH 200 mmol, CO₂ 5 MPa.

- 1) K. Tomishige, T. Sakaihorii, Y. Ikeda, K. Fujimoto, Catal. Lett., 1999, 58, 225.
- 2) K. Tomishige, Y. Ikeda, T. Sakaihorii, K. Fujimoto, J. Catal., 2000, 192, 355.
- 3) Y. Ikeda, T. Sakaihorii, K. Tomishige, K. Fujimoto, Catal. Lett., 2000, 66, 59.
- 4) K. Tomishige, Y. Furusawa, Y. Ikeda, M. Asadullah, K. Fujimoto, Catal. Lett., 2001, 76, 71.
- 5) K. Tomishige, K. Kunimori, Appl. Catal. A, 2002, 237, 103.
- 6) Y. Yoshida, Y. Arai, S. Kado, K. Kunimori, K. Tomishige, Catal. Today, 2006, 115, 95.
- 7) K. Tomishige, H. Yasuda, M. Nurunnabi, B. Li, K. Kunimori, Stud. Surf. Sci. Catal., 2004, 153, 85.
- 8) K. Tomishige, H. Yasuda, Y. Yoshida, M. Nurunnabi, B. Li, K. Kunimori, Catal. Lett., 2004, 95, 45.
- 9) K. Tomishige, H. Yasuda, Y. Yoshida, M. Nurunnabi, B. Li, K. Kunimori, Green Chem., 2004, 6, 206.
- 10) M. Aresta, E. Quaranta, CHEMTECH, 1997, March, 32.
- 11) T. Sakakura, J. Choi, H. Yasuda, Chem. Rev., 2007, 107, 2365.

セリア 参照触媒の NO 選択接触還元活性

(北見工大) ○岡崎文保・藤井義猛

1. 緒言

内燃機関の燃焼排ガス中の窒素酸化物は、大気汚染物質の一つでありその対策が必要である。そこで本研究は、セリア参照触媒の炭化水素を還元剤とした酸素過剰雰囲気下での NO 選択接触還元反応 (SCR-NO) に対する活性評価を行なった。

2. 実験方法

触媒には JRC-CEO-2, Al_2O_3 および Y_2O_3 を使用した。触媒は 32-40 mesh に整粒し、空气中 300 °C で焼成してから反応に使用した。

触媒反応は常圧固定床流通型反応装置を用い、触媒重量 = 0.4 g, $W/F = 0.18 \text{ g}\cdot\text{s}\cdot\text{cm}^{-3}$ の条件で行った。反応ガスは $\text{NO}(1000\text{ppm}) + \text{O}_2(2\%) + \text{C}_2\text{H}_4(100\text{ppm})$, Total flow = $130 \text{ cm}^3/\text{min}$ を用い、生成ガスの分析はガスクロで行った。

3. 結果と考察

各触媒の SCR-NO 結果を Fig. 1 に示す。 Al_2O_3 および Y_2O_3 は NO 還元活性を示したが、JRC-CEO-2 は全く N_2 を生成しなかった (Fig. 1a)。また N_2O 生成も確認できず、JRC-CEO-2 は NO を還元しない事がわかった。

一方、還元剤である C_2H_4 の酸化は、3 種類の触媒の中では最も低温から起こった。 $\text{CO}_x(\text{CO}+\text{CO}_2)$ への C_2H_4 の転化率が 50% を示したときの反応温度から触媒の酸化能力を比較すると、その序列は $\text{JRC-CEO-2} > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{Y}_2\text{O}_3$ であった (Fig. 1b)。したがって JRC-CEO-2 では還元剤である炭化水素が低温から消費されてしまうので、NO を還元する事ができないと考えられる。

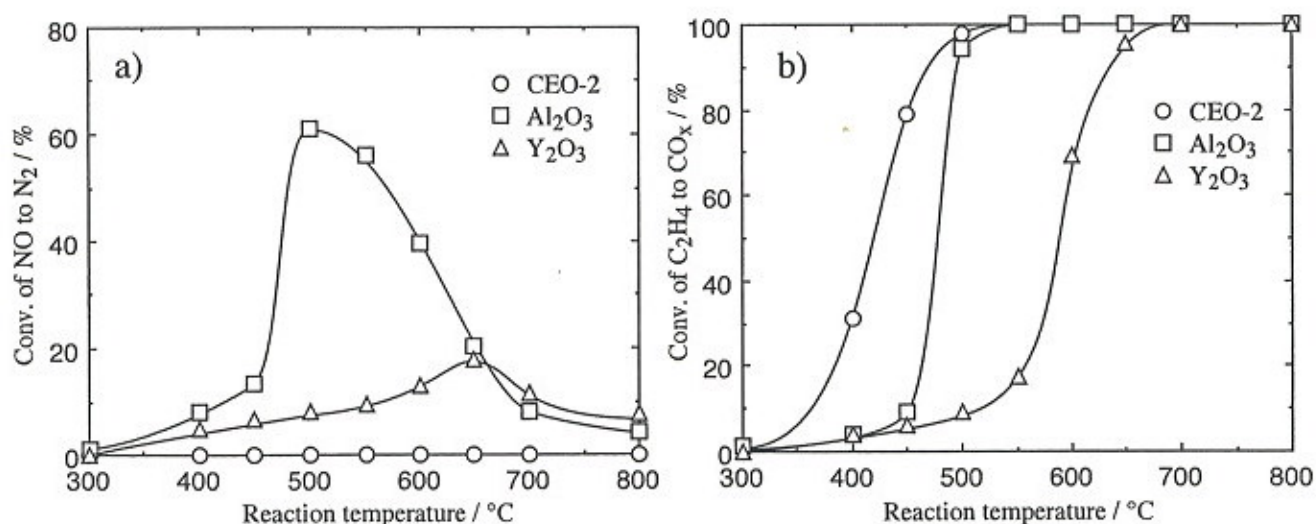


Fig. 1. Temperature dependence of the catalytic activity of JRC-CEO-2, Al_2O_3 , and Y_2O_3 .

TG-DTA による参照触媒セリアおよび白金担持セリアの比較

(名大院工) 清水研一・薩摩 篤

1. はじめに

参照触媒セリア(JRC-CEO-1, -2, 3)および白金担持後の触媒の還元特性、カーボン燃焼特性を比較した。

2. 実験条件

- ・ 白金担持セリアはジニトロジアミン白金酸の水溶液をセリアに含浸し、100℃で一晩乾燥後、600℃、空气中で3h焼成して得た。白金担持量は1wt%とした。(確認願います)
- ・ 比較のため $\text{CeO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (キシダ製)を担体とする白金担持セリアも調製した。
- ・ TG-DTA 測定は理学 Thermo Plus TG8120 を用い、次の条件で行った。

(1) セリア単味による昇温還元

昇温速度：10 K min⁻¹、ガス流速：150 mL min⁻¹

流通ガス：7.07% H₂/Ar balance または 100% N₂

試料重量：60 mg、試料セル：Pt, 参照セル：Pt empty cell、

(2) セリアおよび白金担持セリアによるカーボン燃焼

昇温速度：10 K min⁻¹、ガス流速：100 mL min⁻¹、流通ガス：空気

試料重量：触媒 40 mg、カーボン (三菱化学 MA7) 2 mg

触媒と試料は乳鉢で混合(Tight contact)

試料セル：Pt, 参照セル：Pt empty cell

- ・ 昇温還元では参照触媒セリアは前処理をせずに用いた。
- ・ カーボン燃焼では基本的に600℃で焼成した試料を用いた。

3. 結果

(1) 昇温還元における示唆熱変化, (2) 昇温還元における重量変化, (3) カーボン燃焼における重量変化と示唆熱変化をそれぞれ、Fig. 1, 2, 3 に示す。また重量変化の数値は Table 1 にまとめて示した。

主な相違点は以下の通り。

- ・ 発熱ピークは CEO-2 で若干低温側に現れる。
- ・ CEO-1 の重量減少が他に比べて非常に大きい (炭酸セリウムの影響?)
- ・ カーボン燃焼においてセリアの違い、白金の有無は燃焼開始温度にあまり影響を与えず、いずれの触媒も 350℃付近で燃焼を開始した。

(1) 昇温還元における示唆熱変化
条件による比較

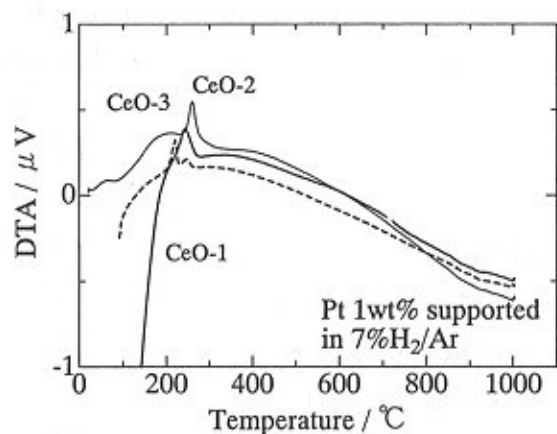
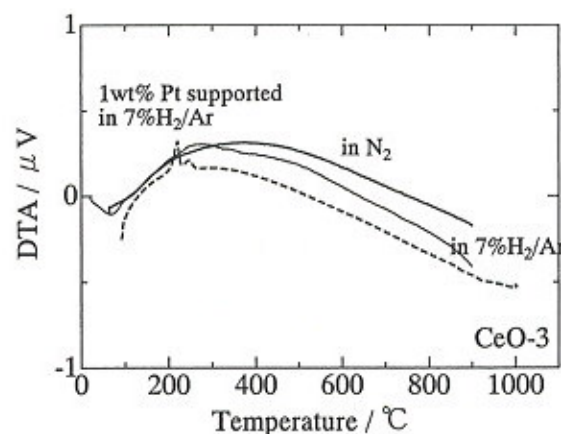
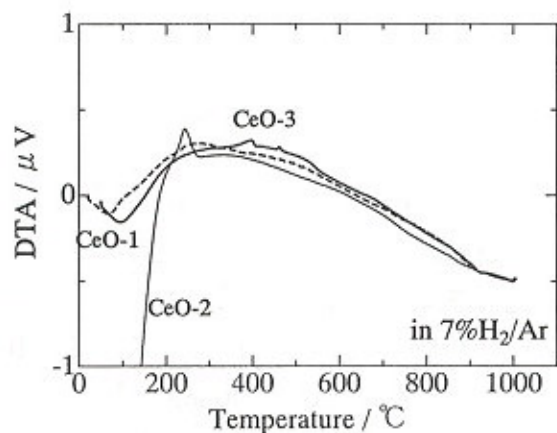
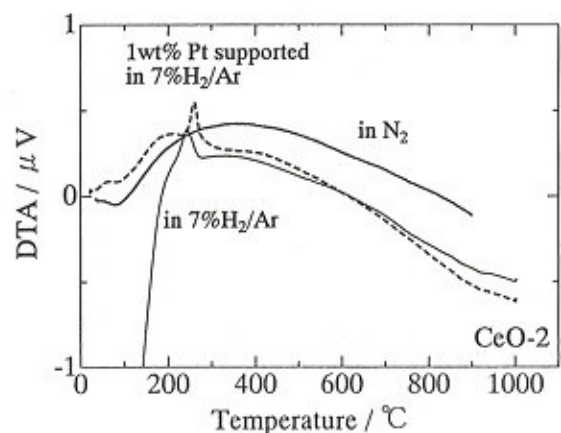
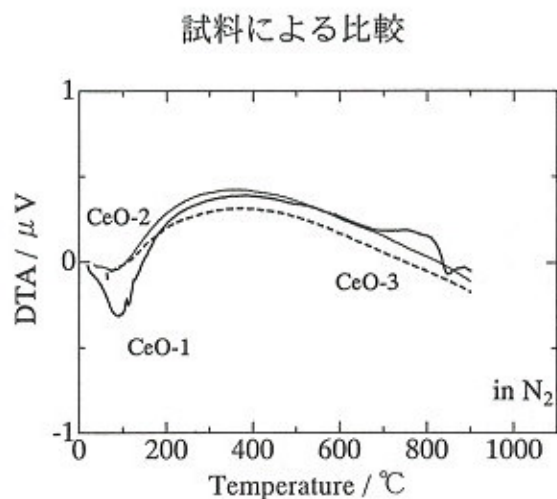
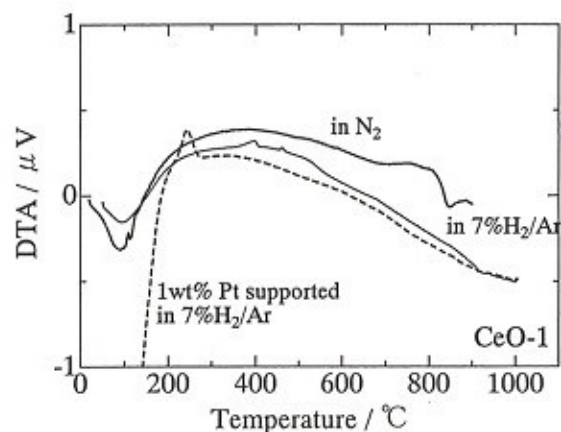
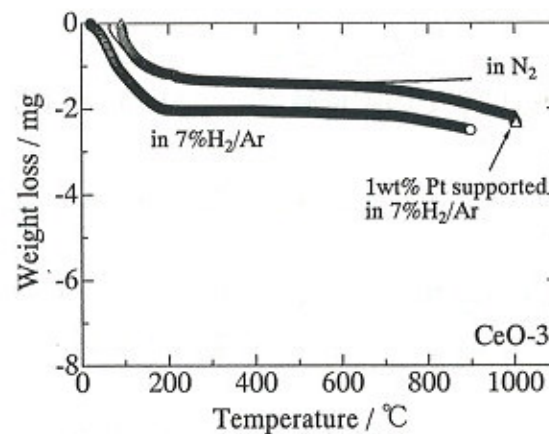
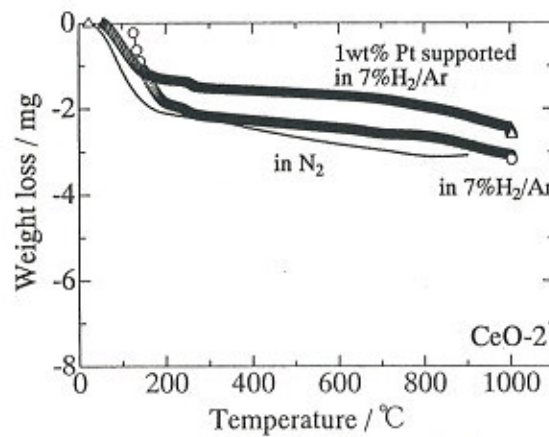
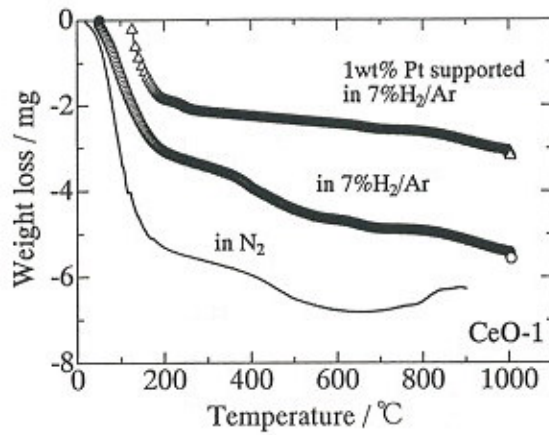


Fig. 1 N_2 中、 H_2/Ar 中におけるセリア、Pt/セリアの示唆熱変化

- H_2 気流中では $250^\circ C$ 付近に発熱ピーク有り。
- CeO_2 単独では $CeO-2$ に発熱ピークが顕著である。
- Pt/ $CeO-2$ では $200^\circ C$ 以下にもブロードな発熱ピーク有り。
- Pt 担持資料では発熱ピークは低温側から
 $CeO-2$ の 1 段目 < $CeO-3$ < $CeO-1$ < $CeO-2$ の 2 段目の順に観察されている。

(2) 昇温還元における重量変化
条件による比較



試料による比較

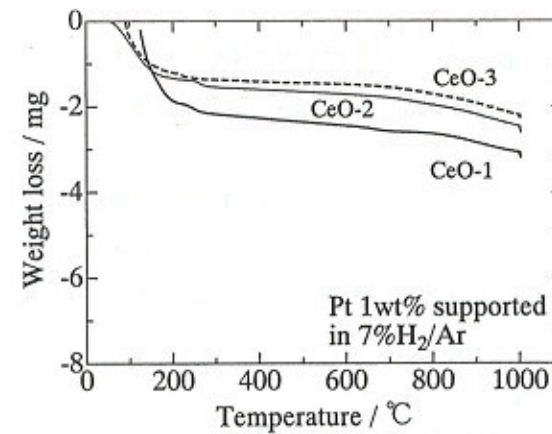
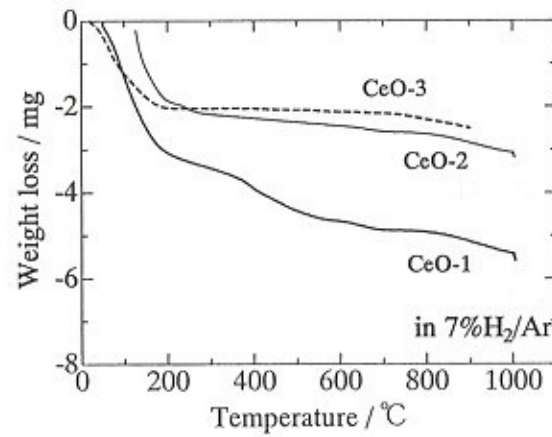
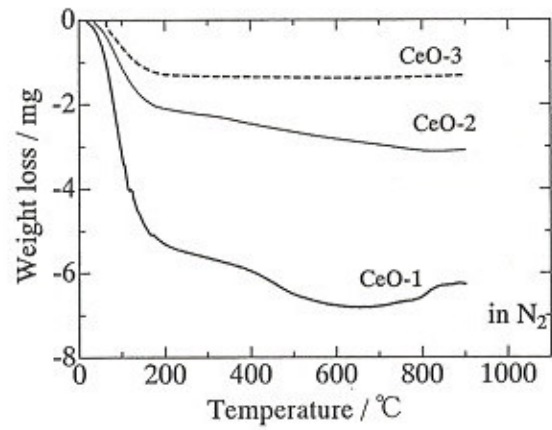


Fig. 2 N₂ 中、H₂/Ar 中におけるセリア、Pt/セリアの重量減少

- 200°Cまで重量減少が激しいが、これは吸着水によるものと考えられる。
- CeO-1 は N₂ 中での重量減少が大きく多量の炭酸痕の残存を示唆。

Table 1 Weight loss in %.

in N ₂	CeO-1	CeO-2	CeO-3
200 - 400 °C	0.95	0.55	0.09
200 - 600 °C	2.16	1.11	0.13
200 °C - Max	2.22	1.49	0.13

in H ₂ /Ar	CeO-1	CeO-2	CeO-3
200 - 400 °C	1.22	0.64	0.03
200 - 600 °C	2.30	0.91	0.14
200 °C - Max	3.61	2.03	0.73

(H ₂ /Ar)-(N ₂)	CeO-1	CeO-2	CeO-3
200 - 400 °C	0.27	0.08	-0.06
200 - 600 °C	0.15	-0.20	0.01
200 °C - Max	1.39	0.54	0.60

in H ₂ /Ar	Pt/CeO-1	Pt/CeO-2	Pt/CeO-3
200 - 400 °C	0.70	0.38	0.29
200 - 600 °C	1.00	0.54	0.38
200 °C - Max	2.22	1.80	1.58

- 200°Cまで重量減少が激しいが、これは吸着水によるものと考えられる。
- また開始温度にばらつきがあるため、200°C以下の重量減少はTable 1では考慮していない。
- 重量減少はCEO-1 > CEO-2, CEO-3の順。N₂中でも同様であったことから主に炭酸痕の違いが出ているようである。
- Pt担持無し試料で、H₂/Ar中の重量減少からN₂中の重量減少を差し引くとCEO-2とCEO-3はほぼ同じ。還元の度合いに関してはこの2つの試料で大差ないようである。
- Pt担持試料でも重量減少はCEO-1 > CEO-2, CEO-3の順であるが、試料間の差はセリアそのものよりも小さい。

(3) カーボン燃焼

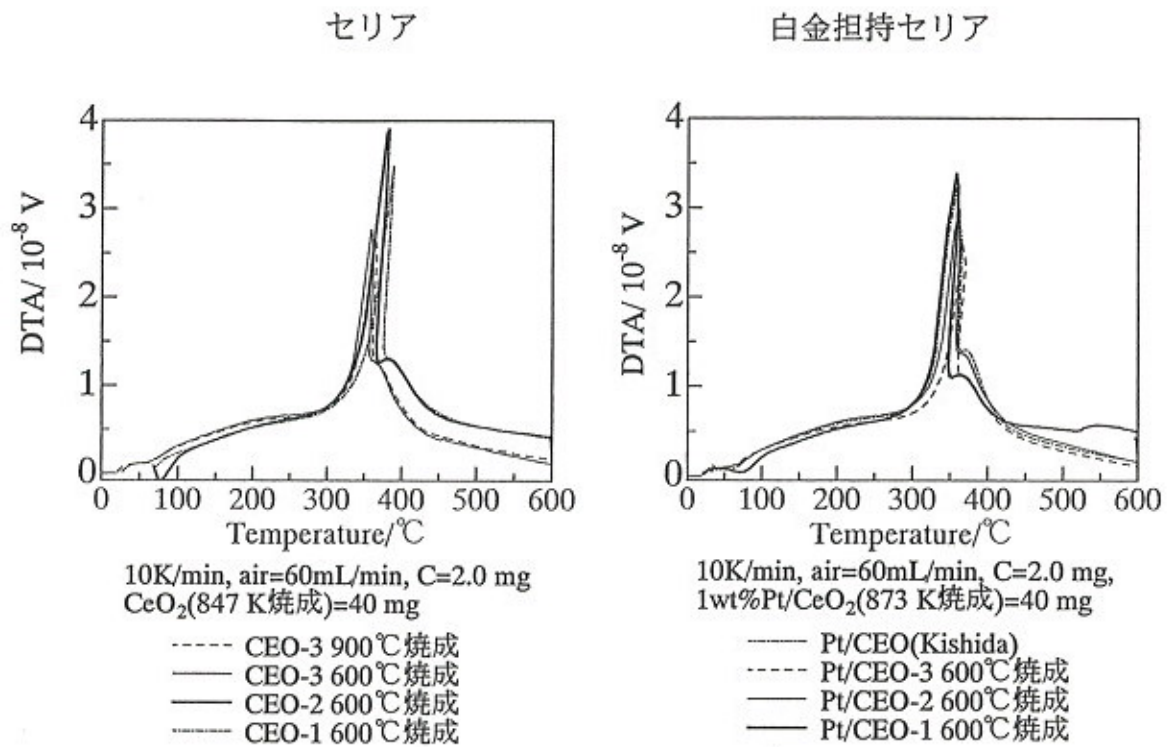


Fig. 3 セリア、Pt/セリア上でのカーボン燃焼における示唆熱変化

- ・ いずれの触媒でも 350°C 付近で燃焼開始。
- ・ 白金の有無は燃焼開始温度にあまり影響を与えていない。(Tight contact のせい?)
- ・ 900°C 焼成の CEO-3 も試したが、あまり違いは見られない。
- ・ CeO₂·nH₂O(キシダ製)から調製した白金担持セリア触媒でも大きな違いはない。

Pd/CeO₂のCO化学吸着量測定とナフタレン水素化反応

(埼玉大院理工) ○江塚幸司・大嶋正明・黒川秀樹・三浦弘

1. 緒言

CeO₂は代表的な易還元性酸化物であり、担持金属触媒においてこのような金属酸化物を担体に用いたときには、SMSI(Strong Metal-Support Interaction)効果が発現することが知られている。本研究では、プロジェクトより提供された3種類のCeO₂を担体として使用し、CeO₂担持Pd触媒におけるSMSI効果の発現挙動をCO化学吸着量測定より検討した。

2. 実験方法

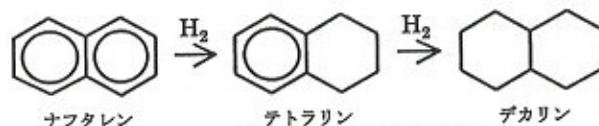
触媒調製(含浸法) Pd担持量は2wt.%となるように調製した。Pd前駆体としてPdCl₂(0.1M塩酸溶液)の水溶液を担体に加え、40℃で1時間攪拌させた後、ロータリーエバポレーターを用いて減圧下で水分を除去し、130℃の乾燥機内で一晚乾燥させた。その後、130℃で30分、300℃で3時間の焼成を行い、130℃で30分の真空排気、300℃で5時間の水素還元(1次還元)を行った。調製した触媒はふるいにかけて粉体の大きさを100 mesh以下にした。なお、焼成・還元過程における昇温速度はすべて4.5℃/minで行った。

BET比表面積測定 装置にSA-6200(堀場製作所)を用いた。サンプル管にはパイレックス製U字管を用いた。前処理は窒素流通下(流量20 cc/min)で300℃、30分行なった。

CO化学吸着量測定 装置にはCOパルス吸着量測定装置(R-6011大倉理研)を用いて測定を行った。サンプル管には石英ガラス製U字管を用いた。以下すべてのガス流量は30 ml/minで行った。前処理としてHeを130℃で30分パージし、その後、200-500℃の水素還元(2次還元)を1時間行った。昇温速度はすべて触媒調製時と同じ4.5℃/minで行った。続いて、2次還元と同じ温度でHeを30分パージし、触媒表面に吸着したH₂を除去した。前処理後、27℃まで冷却し、He流通下でCOをパルス吸着させた(1パルス当たりのCO体積は0.0929ml)。未吸着COを熱伝導度検出器(TCD)より検出することでCO吸着量を算出した。本研究では、化学量論比をCO/Pd=1と仮定し、Pd分散度を算出した。

ナフタレン水素化反応 ⇒ナフタレン水素化反応の結果については、発表で報告させていただきます。

反応装置にはオートクレーブを用いて行なった。反応前処理として触媒は、130℃で30分の真空排気、200-500℃で1時間の水素還元(2次還元)を行った。昇温速度は触媒調製時と同じ4.5℃/minで行った。反応条件は、触媒量0.1g、反応物量7.8 mmol、初期水素圧10 kgf/cm²、反応温度70℃、反応時間1時間とした。反応物にはナフタレン1.0gを用い、溶媒にn-トリデカン40mlを使用した。本研究における生成物の分析はFID-GCにより行なったが、目的生成物であるテトラリン(テトラヒドロナフタレン)以外の副生成物は検出されず、テトラリン選択率は100%だった。



Scheme 1 ナフタレン水素化反応

触媒の再酸化処理 2次還元500℃の触媒を用いて、再酸化を行った。触媒調製の焼成と同様の装置を用いて、130℃で30分、300℃で1時間の焼成を行った。その後のCO化学吸着量測定とナフタレン水素化反応の前処理は、還元200℃(3次還元)で2次還元と同様の条件で行った。

3. 結果と考察

図1に触媒調製(2wt.%Pd担持)の各段階における比表面積の変化を示す。それぞれの比表面積の減少率は1割程度であった。JRC-CEO-1は、JRC-CEO-2とJRC-CEO-3に比べるとその減少率は少し大きかった。焼成から1次還元における比表面積の変化はすべての触媒でほとんどなかった。

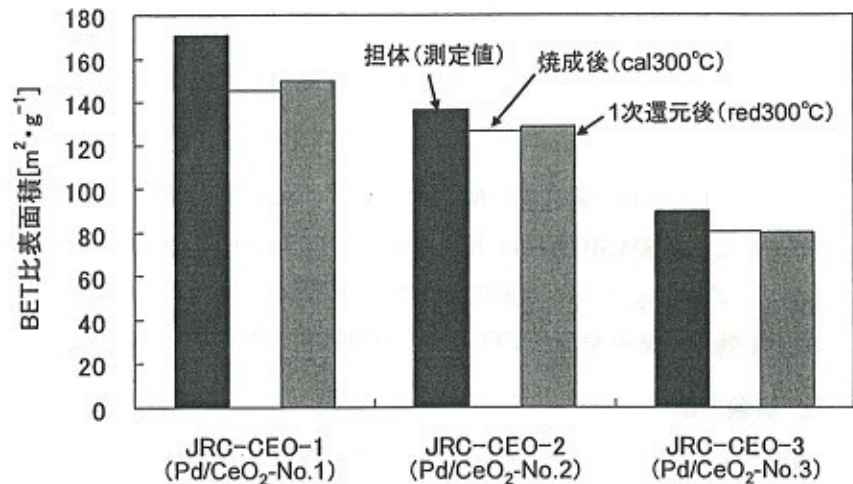


図1 触媒調製における BET 比表面積の変化

図2に還元温度(200-500°C)による BET 比表面積の変化を示す。JRC-CEO-3 (Pd/CeO₂-No.3)の比表面積はすべての温度で一定だったが、JRC-CEO-1(Pd/CeO₂-No.1)と JRC-CEO-2(Pd/CeO₂-No.2)では、それぞれ 300°Cと 400°Cを超えると減少した。この減少は担体(CeO₂)の焼成温度と一致することから、シンタリングの影響が考えられる。

図3に還元温度(200-500°C)による Pd 分散度の変化を示す。どの触媒も還元温度の上昇と共に Pd 分散度は減少した。2次還元 200°Cにおける Pd 分散度の序列は、JRC-CEO-1(70%)>JRC-CEO-3(61%)>JRC-CEO-2(50%)であった。

また、図2、図3の白抜ききの点に再酸化処理(2次還元 500°C→再酸化(焼成 300°C)→3次還元 200°C)を行った結果を示す。図3の2次還元 500°CのPd分散度と比較すると、すべての触媒でかなり回復した。また2次還元 200°Cのものと比較すると、JRC-CEO-3 (Pd/CeO₂-No.3)のPd分散度は少し高くなったが、JRC-CEO-1(Pd/CeO₂-No.1)と JRC-CEO-2(Pd/CeO₂-No.2)では低くなった。これは図2の比表面積の減少に起因していることが考えられる。

以上より、可逆性である SMSI 効果の発現と解除が、提供されたすべての CeO₂ から確認された。

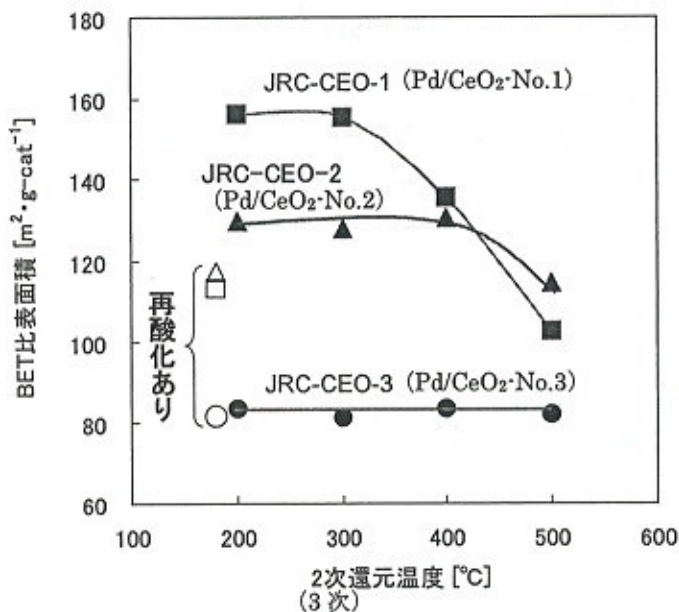


図2 還元温度による BET 比表面積の変化

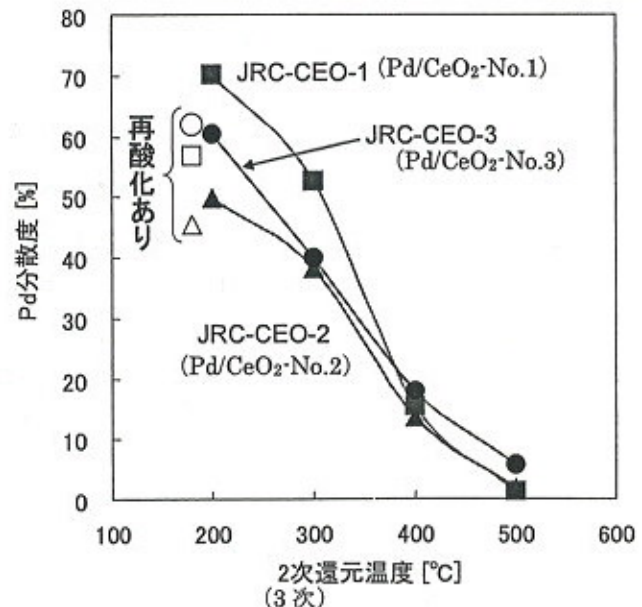


図3 還元温度による Pd 分散度の変化

※ 追加資料

Pd/CeO₂ の CO 化学吸着量測定とナフタレン水素化反応

(埼玉大院理工) ○江塚幸司・おおしほまさあき・くろがわひでき・みうらひろし

3. 結果と考察

図 4 に還元温度(200-500°C)におけるナフタレン水素化反応の結果(左: 転化率, 右: TOF)を示す。転化率・TOF ともに、すべての還元温度で JRC-CEO-3 (Pd/CeO₂-No.3) が最も高い活性を示した。還元温度による転化率の挙動には違いがあったが、TOF では還元温度の上昇と共に増加する傾向が見られた。この原因として、SMSI 効果の発現(CeO₂還元種)が、担持した Pd に電子的な影響を与えたことが考えられた。

また、自抜きの点の再酸化処理(2次還元 500°C→再酸化(焼成 300°C)→3次還元 200°C)を行った結果と、2次還元 200°Cの点を比べると、転化率・TOF ともに再酸化処理を行ったものが高かった。この原因としては、再酸化処理の過程の2次還元 500°Cの熱処理が Pd の表面構造を変化させたことが考えられる。

以上より、ナフタレン水素化反応においては、SMSI 効果が適度に発現した状態が高い転化率を示すことが分かった。

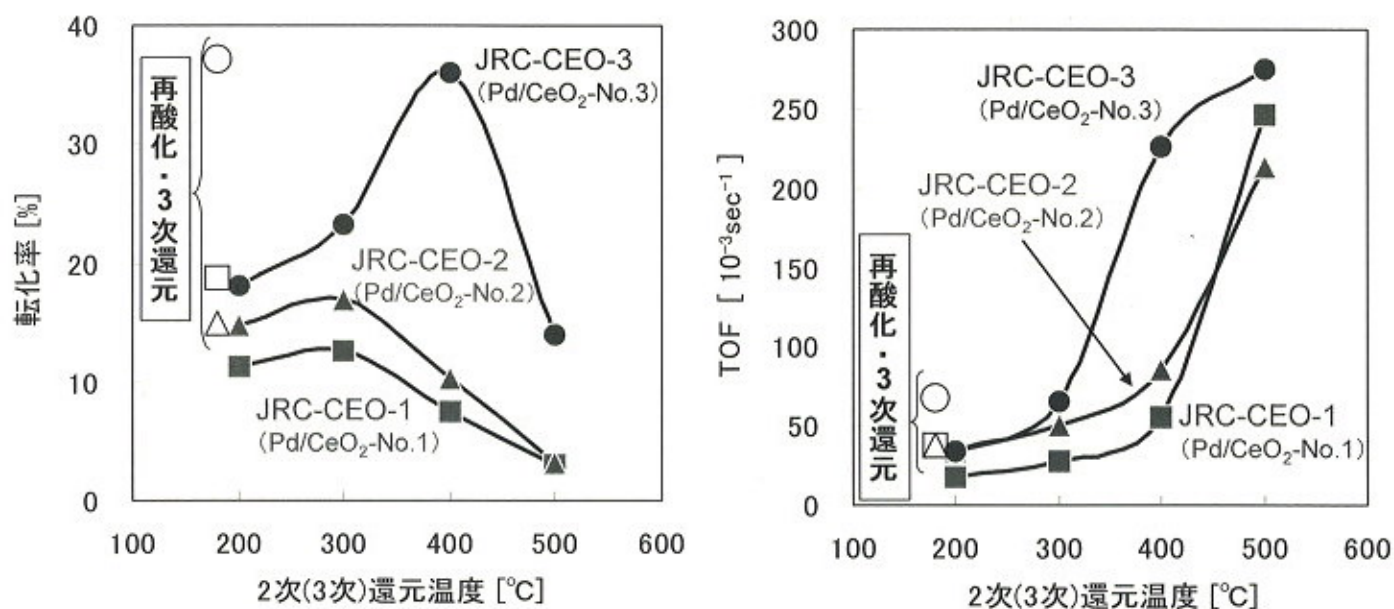


図 4 2次(3次)還元におけるナフタレン水素化反応の転化率(左)と TOF(右)

炭化水素の改質反応における CeO₂ 担持金属触媒の触媒特性

(大分大) ながおみか かつとし たまた ゆうさく
 ○永岡 勝俊・瀧田 祐作

炭化水素の改質反応において、CeO₂ 担持金属触媒が他の酸化物担持触媒にはない興味深い触媒特性を示すことを見出したので報告する。

1. メタンの水蒸気改質反応における Daily Start up and Shut down (DSS) 耐性の検討

家庭用の比較的小型な燃料電池を想定した場合、頻繁に起動・停止が行われる。そのため、昇温・降温が繰り返される DSS 条件において高く安定した活性を示す触媒の開発が望まれる。そこで本研究では、メタン水蒸気改質反応(CH₄+2H₂O→4H₂+CO₂)を DSS 条件で行い担持 Ni 触媒の耐久性を調べた。その結果、Ni/CeO₂ が Ni/γ-Al₂O₃ 等の他の酸化物担持 Ni 触媒に比べ優れた耐久性を示す事を見出し、この原因について検討した。

1-1. 実験

蒸発乾固法により、硝酸ニッケルを 1073K で前焼成した CeO₂ (JRC-CEO3), α-Al₂O₃ (JRC-CEO3 を 1473K で焼成), γ-Al₂O₃ (JRC-ALO3), MgO (JRC-MGO500A) に担持し、723K で焼成することにより担持 20wt%Ni 触媒を調製した。

活性測定には常圧流通系反応装置を用いた。まず、H₂ で 973K, 1h 還元処理を行い Ar パージ後に反応ガス(CH₄/Ar/H₂O=2/1/4, SV=42(L/h·g))を流通した。その後の実験条件は Fig. 1 に示す。生成ガスの分析には GC-TCD を用いた。

また、Fresh 触媒について TPR (Temperature-programmed reaction) 測定を行った。流通ガスは反応ガス(CH₄/Ar/H₂O=1/0.5/2, SV=42(L/h·g)), またはメタンガス(CH₄/Ar=2/5, SV=42(L/h·g))とし、昇温速度は 5K/min とし、MS で出口ガスの分析を行った。

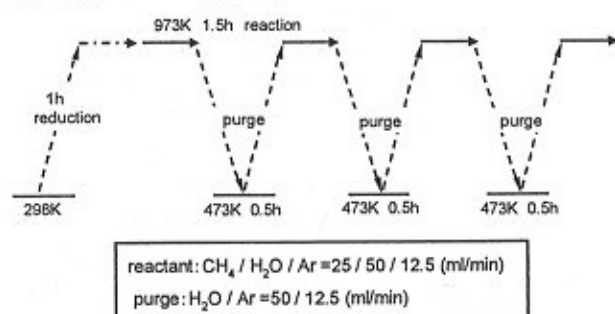


Fig.1. DSS operation mode in steam reforming of CH₄.

1-2. 結果と考察

DSS オペレーション条件における水蒸気改質反応での活性測定の結果を Fig. 2 に示す。Ni/CeO₂ は 3 回のスチームパージ処理後も安定した CH₄ 転化率を示し、優れた耐久性を示した。これに対して、Ni/γ-Al₂O₃ 等、他の酸化物担持 Ni 触媒は、1 回もしくは 2 回のパージ処理後の活性測定で全く活性を示さなくなった。

これまでの研究で、我々はスチームパージにより活性種である Ni⁰ が酸化されること、続く反応で活性が発現する

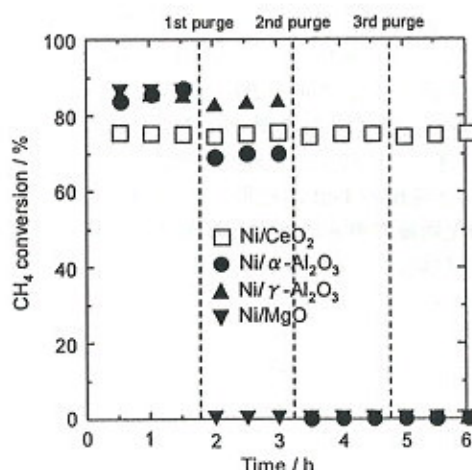


Fig.2. CH₄ conversion in CH₄ steam reforming under DSS operation with steam purge.

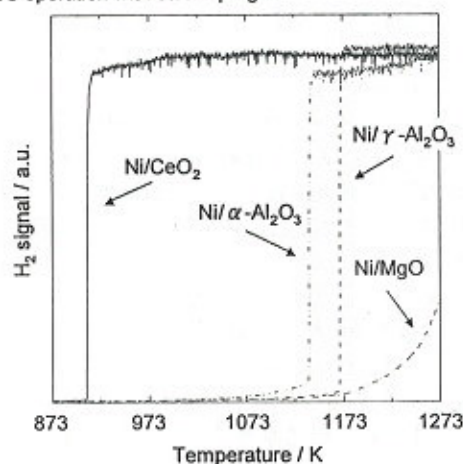


Fig.3. TPR profiles under CH₄ / H₂O / Ar.

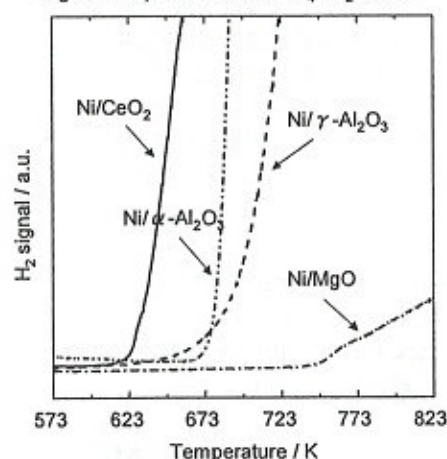


Fig.4. TPR profiles under CH₄ / Ar.

ためには、反応ガス流通下で Ni 酸化物種が還元される必要があることを明らかにしている。そのため Ni/CeO₂ ではスチームパージと反応を繰り返しても、Ni 酸化物種が常に還元されたのに対し、他の酸化物種では Ni 酸化物種が還元されず、不活性化したと言える。

Ni 酸化物種の還元性について比較するために TPR 測定

を行った。まず、反応ガス流通下で TPR を行ったところ (Fig. 3), Ni/CeO₂ 触媒が他の酸化物担持 Ni 触媒と比較して 230K 以上も低温で活性を現し、DSS 条件と同様に、反応ガス流通下で Ni 酸化物種が容易に還元されるという結果を得た。次に反応ガス中の還元性ガス成分である CH₄ のみ流通し TPR 測定を行った。その結果、Ni/MgO 以外では活性発現温度は 673K 以下であり、Ni/CeO₂ が最も低温の 613K で活性(CH₄+NiO→2H₂+Ni⁰+CO)を発現した。しかし、Ni/MgO を除くと触媒間での差は 50K 以内であり、反応ガス流通時と比較すると非常に僅かであった。

これら 2 種類の TPR の結果から、Ni/CeO₂ ではスチームの Ni 酸化物種の還元に対する阻害効果が非常に弱いために、この触媒はメタンの水蒸気改質反応において優れた DSS 耐性を示すと結論した。スチーム存在化において、Al₂O₃ や MgO は Ni と複合酸化物を形成しやすいのに対し、CeO₂ では複合酸化物が生成しにくいためにこのような違いが現れたと考察している。なお、本研究については第 100 回触媒討論会 3F03 で詳細に報告する。

2. CeO_{2-x} の自発的酸化を利用した *n*-ブタンの酸化的改質反応の常温駆動

炭化水素の酸化的改質反応(OR)は発熱(燃焼)反応と吸熱(改質)反応を組み合わせた反応である。OR は一旦反応が駆動すると、十分な水素生成速度を得ることが可能な温度(873K 以上)まで触媒層が自己加熱されるという特徴を持ち、起動と停止が繰り返される水素ステーションや家庭用燃料電池での炭化水素からの水素製造反応として期待されている。しかし、OR であっても反応を駆動するためには 473K 以上の触媒層温度が必要であり、何らかの方法で触媒層を加熱する必要があった。これに対して、本研究では還元した CeO₂(CeO_{2-x})の自発的な酸化により発生する熱を利用することで、外部熱を供給することなく、常温から瞬間的に OR を駆動することに成功した。

2-1. 実験

担持金属触媒は金属前駆体水溶液と種々の酸化物から含浸法により調製し、723K で焼成した後に用いた(貴金属 1wt%, 卑金属 20wt%)。

活性測定には常圧流通系反応装置を用いた。0.2g の触媒を内径 7mm の石英製反応管に充填し、1073K で 1h の H₂ 還元を行った後に Ar でパージしながら反応開始温度まで冷却した。その後、*n*-C₄H₁₀/O₂/Ar/N₂ = 1/2/11/1, 167 L/(h·g) を流通した。なお、次式を想定し、反応ガス組成を決定した。*n*-C₄H₁₀ + 2O₂ → 4CO + 5H₂。反応ガス分析にはオンライン MS と GC を用い、触媒層内部に取り付けた熱電対により、触媒層温度をモニターした。

2-2. 結果と考察

1073 K で還元した Rh/CeO₂ および Rh/Al₂O₃ を用いて、活性測定を行った結果を Fig. 5 に示す。Rh/CeO₂ では、反応ガスを供給すると触媒層内部温度の急激な上昇と共に H₂ 濃度が増大し、323K という低温で OR が駆動された。H₂ 生成速度は反応開始から 0.1min 後に 30.4 L/(h·g) まで急に増大し、1 分程度で定常付近の 38.7 L/(h·g) に達した。そのため、熱電対は触媒層内部の温度が 0.4 分で 773 K まで上昇したことを示したが、局所的にはより短時間で昇

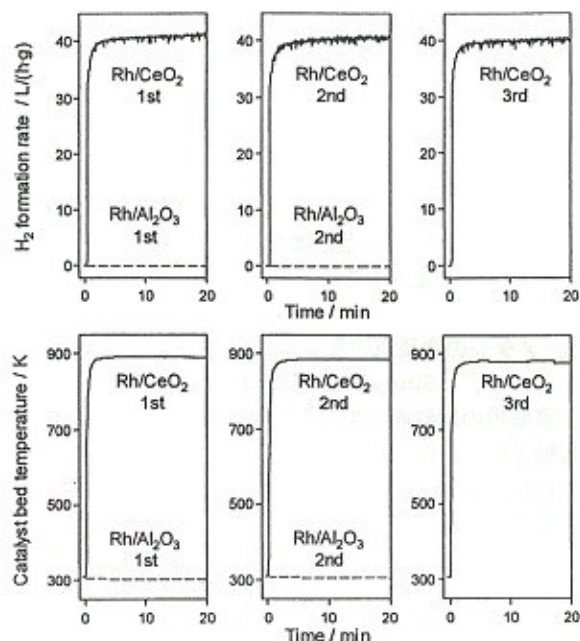


Fig. 5. H₂ production activity and catalyst bed temperature vs. time over Rh/CeO₂ (solid line) and Rh/Al₂O₃ (dotted line) in OR. Reduction 1073K, Initial temperature 323K.

温されたと推測した。この間、電気炉のヒーターは OFF であり、外部への熱損失を含めた発熱反応と吸熱反応の間で熱自立が保たれ OR は進行した。反応開始から 20 分後に GC へのサンプリングをした後に、反応管内を Ar で置換し、反応を停止した。その後、1073 K での H₂ 還元、Ar パージ、323K からの反応という一連のサイクルをさらに 4 回繰り返したところ、全てのサイクルで反応ガスを流通すると速やかに H₂ が生成し、1 分程度で定常活性に達した。触媒層の温度と H₂ 生成速度の最大値は全てのサイクルで同程度であり、O₂ は完全に消費され、*n*-C₄H₁₀ の転化率は 80%程度であった。また、反応生成物は H₂, CO₂, CO, H₂O, CH₄ であった。以上の様に 1073K で還元した Rh/CeO₂ は 323K という低温で瞬間的に OR を駆動可能であったのに対して、Rh/Al₂O₃ では酸化反応、改質反応はいずれも駆動されなかった (Fig. 5)。

次に 323K からの反応を可能にした駆動力について考察した。CeO₂ を 1673K で H₂ 還元することにより調製した Ce₂O₃ は次式により、空气中で自然に発火することが報告されている。Ce₂O₃ + 1/2O₂ → 2CeO₂ ΔH(323K) = -381 kJ/mol。そのため、CeO₂ が部分的に還元された CeO_{2-x} の酸化により熱が発生し、触媒層が内部から加熱され、*n*-C₄H₁₀ の燃焼とそれに続く改質反応を駆動したと推測した。実際に 073K 還元後に 323K で O₂ 吸収量測定を行ったところ、還元した Rh/CeO₂ では CeO_{1.7} が CeO₂ へと酸化されることがわかった。

さらに種々の担持金属触媒を 1073K で還元した後に OR の駆動性を調べ、低温での駆動性が Rh/CeO₂ に特有なのか調べた。その結果、CeO₂ に金属(Ni, Co, Rh, Pt)を担持した触媒のみが 323K での OR 活性を発現した。これに対して他の MgO, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂, SiO₂, La₂O₃ に金属を担持した触媒は 323K での OR に活性を示さなかった。以上の結果は反応を駆動するために CeO_{2-x} の自発的酸化により発生する熱が特異的に有効であること示唆するものである。なお、本研究については第 100 回触媒討論会 1B04, 3E25 で詳細に報告する。

Rh-Mn/CeO₂ 触媒を用いたエタノール酸化的水蒸気改質反応に関する研究

(宇都宮大院工) 渡邊 寛子・樋山 顕太郎・岩井 秀和・江川 千佳司

1. 緒言

近年、燃料電池への水素供給源としてバイオエタノールの活用が考えられている。バイオエタノールは水を含むため、水蒸気改質反応により水素を得ることができる。水蒸気改質反応は吸熱反応であるが、酸素を共存させて発熱反応である部分酸化反応を併発させると比較的低温で反応を進行させることが期待される。 $(C_2H_5OH(l) + (3-2\sigma)H_2O(l) + \sigma O_2(g) \rightarrow (6-2\sigma)H_2(g) + 2CO_2(g)$ において $\sigma=0.6$ のとき $\Delta H = +4.4$ kJ/mol となる¹⁾。) 改質反応における高活性な触媒として、エタノール中の C-C 結合の解裂に活性な Rh と反応中に生成する CO を酸化するための Mn の組み合わせが有望である。さらに、担体には酸素吸蔵放出能力がある CeO₂ を用いることにより反応中に必要な酸素を円滑に供給できるものと期待される。

そこで、本研究では参照触媒 CeO₂(JRC-CEO-3)担体上に Rh、Mn を担持させた Rh/CeO₂ 触媒と、Rh-Mn/CeO₂ 触媒におけるエタノール酸化的水蒸気改質反応の活性・選択性の違いを調べ、活性点および Rh と Mn の効果について検討した。

2. 実験

2.1 触媒調製

触媒は沈殿法により調製した。Rh(2 wt%)/CeO₂ 触媒は、CeO₂ 担体を NH₄OH 中に浸し、攪拌しながら RhCl₃・3H₂O 溶液を滴下、水酸化物沈殿にして 2 wt%Rh を担持し、ロータリーエバポレーター 80 °C で減圧乾燥後、空气中 450 °C で焼成することにより得た。Rh(2 wt%)-Mn(6 wt%)/CeO₂ 触媒は、CeO₂ 担体を NH₄OH 中に浸し、攪拌しながら先に Mn(NO₃)₂・6H₂O 溶液を滴下、水酸化物沈殿にして 6 wt%Mn を担持し、乾燥後の試料に同様に Rh を担持し、乾燥、焼成することにより得た。

2.2 触媒のキャラクタリゼーション

調製した触媒 0.1 g を 450 °C 酸素処理、460 °C 30 min 水素還元の前処理を行い用いた。実験はガス流通系の触媒反応装置を用い、生成ガスを質量分析計で測定した。一定昇温における改質反応(TPR)ではエタノール+水(体積比 1:1)を He により気化させてエタノール 0.5 ml/min、水 0.6 ml/min とし、酸素 1 ml/min とともに流通させた。昇温脱離法(TPD)では前処理後①酸素を飽和吸着後、エタノール+水を飽和吸着した表面と、②エタノール+水を飽和吸着した表面を He をキャリアーガスに用いて 50~450 °C の範囲で昇温した。また、改質反応前後の Rh(2 wt%)-Mn(6 wt%)/CeO₂

触媒表面の電子状態を XPS(光電子分光法)を用いて分析した。

3. 結果と考察

3.1 昇温脱離反応(TPD)

TPD②の条件において Rh(2 wt%)/CeO₂ 触媒表面から生成するガスを Fig. 1 に示す。150 °C 付近でみられる H₂、CH₄、CO の脱離は、還元的な Rh と CeO₂ 界面でオキサメタラシクル中間体* が形成されるためと考えられ²⁾、酸素吸着した TPD①の条件ではみられない。また、200 °C 付近より Rh 上からの H₂、CH₄、CO、CO₂ の脱離もみられる。これらは CeO₂ 担体のみではみられない。

TPD②の条件において Rh(2 wt%)-Mn(6 wt%)/CeO₂ 触媒表面から生成するガスを Fig. 2 に示す。Rh(2 wt%)/CeO₂ 触媒同様 150 °C 付近で H₂、CH₄、CO の脱離がより顕著にみられた。MnO_x が存在することによりオキサメタラシクル中間体が安定化し、脱離量が増加したものと考えられる。また、200 °C 付近より H₂、CO、CO₂ の脱離もみられる。MnO_x により CO₂ 選択性が向上している。

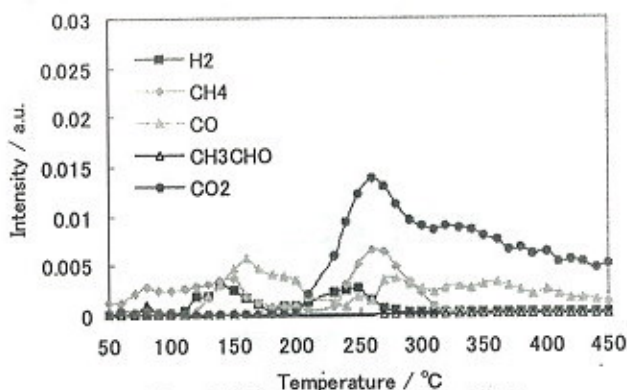


Fig. 1 TPD②の生成ガス Rh(2 wt%)/CeO₂ 触媒

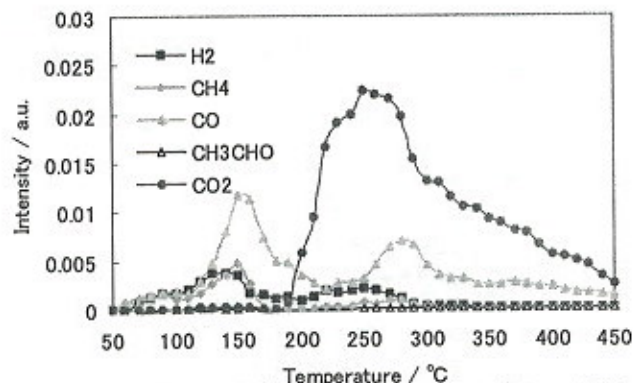
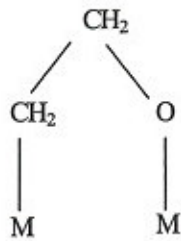


Fig. 2 TPD②の生成ガス Rh(2 wt%)-Mn(6 wt%)/CeO₂ 触媒

* オキサメタラシクル中間体



3.2 エタノール酸化的水蒸気改質反応(TPR)

Fig. 3にRh(2 wt%)/CeO₂触媒, Fig. 4にRh(2 wt%)-Mn(6 wt%)/CeO₂触媒における酸化的水蒸気改質反応の生成ガスの温度依存性を示す。これより、両触媒とも150°C以下からCH₃CHOの生成がみられ、220°C付近ではC-C結合が切断したH₂、CH₄、CO、CO₂の生成に切り替わり、低温で改質反応に高活性を示すことが確認された。また、280°C付近よりWGS反応(CO + H₂O → H₂ + CO₂)の併発もみられた。Rh(2 wt%)/CeO₂触媒は燃焼反応の併発により、H₂生成量の減少がみられる。一方、Rh(2 wt%)-Mn(6 wt%)/CeO₂触媒ではMnがCeO₂からRhへの酸素供給を抑制すること、MnO_xによりオキサメタラシクル中間体が安定化することにより、H₂生成量が増加したものと考えられる。これはTPDの結果とも一致する。

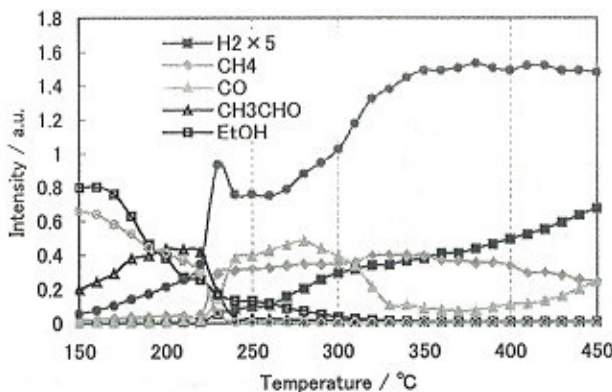


Fig. 3 TPR 生成ガスの温度依存性
Rh(2 wt%)/CeO₂触媒

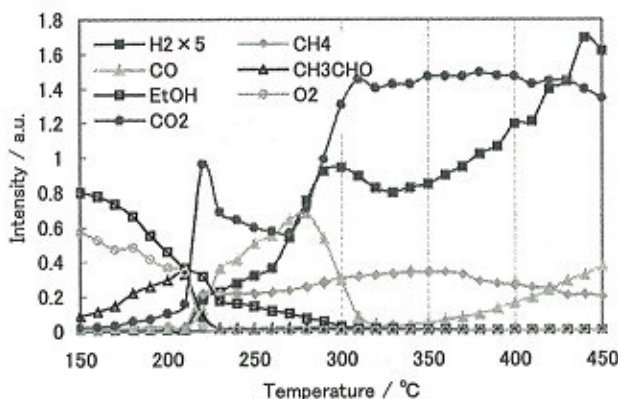


Fig. 4 TPR 生成ガスの温度依存性
Rh(2 wt%)-Mn(6 wt%)/CeO₂触媒

3.3 Rh(2 wt%)-Mn(6 wt%)/CeO₂触媒表面の電子状態

Fig. 5にRh(2 wt%)-Mn(6 wt%)/CeO₂触媒のエタノール酸化的水蒸気改質反応前(酸素処理後、水素還元後)、反応中180°C、250°C、320°C、420°CにおけるMn 2pのXPSスペクトルを示す。点線は、低エネルギー側からMnO(640.9 eV)、Mn₂O₃(641.8 eV)、MnO₂(642.3 eV)の結合エネルギーを示している³⁾。酸素処理後は大部分Mn⁴⁺で存在しているのに対し、水素還元後は大部分がMn²⁺に還元されている。反応中、CH₃CHOの生成がみられる180°Cでは再びMn⁴⁺となり、その後C-C結合が解裂しH₂、CH₄、CO、CO₂の生成がみられる250°C、330°C、420°CではMn²⁺に還元されている。MnOはエトキシの酸素と結合をすることでオキサメタラシクル中間体の形成を促進し、改質反応が進行するものと考えられる。同様に、Rh 3dスペクトルでは、Rh⁰で改質反応が進行することが確認された。また、Ce 3dスペクトルでは、改質反応が進行するに伴い、一部がCe₂O₃となることが確認された。これは、Rh⁰によってCeO₂の酸素が一部奪われたものと考えられる。Ce³⁺の形成によりギ酸イオンが生成されWGS反応が進行することが報告されており⁴⁾、反応結果と一致している。

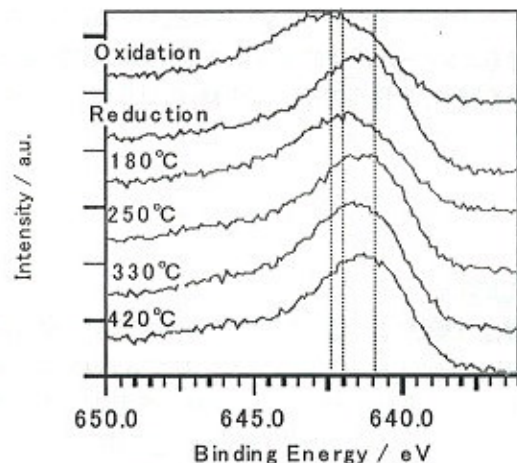


Fig. 5 Mn 2p_{3/2} スペクトル
Rh(2 wt%)-Mn(6 wt%)/CeO₂触媒

4. 文献

- 1) J. Kugai, S. Velu, and C. Song, Catal Lett 101(2005)255-264
- 2) P.-Y. Sheng, et al, J. Catal 208(2002)393-403
- 3) H.W. NESBITT and D. BANERJEE, American Mineralogist 83(1998)305
- 4) Gary Jacobs, Patricia M. Patterson, Uschi M. graham, Adam C. Crawford, Burton H. Davis, Int. J. Hydrogen Energy 30(2005)1265-1276

CeO₂担持貴金属触媒における担体効果の検討とメタン燃焼活性

菊地隆司*・三津井知宏*・高橋優*・松井敏明*・江口浩一*

*京都大学大学院工学研究科 〒615-8510 京都市西京区京都大学桂

表面積が異なる種々のCeO₂に貴金属を担持して、メタン燃焼反応を行った。また、水素還元処理の触媒活性への影響を検討した。水素還元処理による触媒活性の変化は、担体によって大きく異なった。高表面積Pt/CeO₂では、燃焼活性が著しく向上し、Pd触媒を超える高い触媒活性を示した。一方、低表面積Pt/CeO₂では、燃焼活性は水素還元処理に影響されなかった。昇温還元測定を行った結果、高表面積のCeO₂を担体として用いると、低温でPtからCeO₂へのスピルオーバーが起こっており、PtとCeO₂の強い相互作用の存在が示唆された。

1. 緒言

触媒燃焼法は、希薄燃料でも完全酸化させることが可能で、窒素酸化物の排出が抑制されるため、環境保全の観点からも有効な方法の一つである¹⁾。酸素吸蔵能を有するCeO₂は、三元触媒の担体としてだけでなく、ディーゼル排ガス中に含まれる炭素微粒子や一酸化炭素の低温燃焼触媒など幅広い分野で用いられている^{2,3)}。また、高温(>700°C)の水素還元雰囲気下で発現するStrong Metal Support Interaction (SMSI)効果は、CeO₂触媒をより一層魅力的なものにしている⁴⁾。本研究は、表面積の異なる様々なCeO₂を担体とした担持貴金属触媒を調製し、メタン燃焼反応を行った。さらに、水素還元処理の触媒活性への影響を検討した。

2. 実験

2.1. 触媒調製

触媒調製は含浸法により行った。触媒担体には、参照触媒セリア(JRC-CEO-1: $S_{BET} = 157 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, JRC-CEO-2: $S_{BET} = 123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, JRC-CEO-3: $S_{BET} = 81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)およびCeO₂(Aldrich: $S_{BET} = 60 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), γ -Al₂O₃(JRC-ALO-8: $S_{BET} = 168 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)を用いた。各種金属酸化物担体をPt(NO₂)₂(NH₃)₂水溶液、またはPd(NO₂)₂(NH₃)₂水溶液と混合し、80°Cのスチームバス上で攪拌、乾燥した。これを空气中、400°Cで30分間焼成し、圧縮成型後、10-26 meshに整粒した。貴金属微粒子の担持量は、すべて5wt.%とした。

2.2. 燃焼試験

メタン燃焼反応は、固定床常圧流通式反応装置に、反応ガス(CH₄, 1%; O₂, 20%; N₂, balance)を100 ml min⁻¹(空間速度: 60,000 l kg⁻¹ h⁻¹)で供給し、室温から2°C min⁻¹で昇温させることにより行った。ガス組成は、ガスクロマトグラフでオンライン分析した。触媒への水素還元処理は、燃焼反応前に、50% H₂/N₂流通下、300°Cで30分間行った。

2.3. 物性評価

触媒の物性は、BET表面積測定および昇温還元(TPR)測定、X線光電子スペクトル(XPS)測定により評価した。また、CeO₂表面の貴金属粒子の粒子径および分散度の評価を

行った。酸素吸蔵能を有するCeO₂担持貴金属触媒では、CeO₂から放出された格子酸素によりCOが酸化され、生成したCO₂がCeO₂の塩基点に吸着するため、実際よりも貴金属粒子径が小さく見積もられてしまう。したがって、O₂-CO₂-H₂-COパルス吸着測定を用いた⁵⁻⁶⁾。

3. 結果と考察

3.1. メタン燃焼反応

表面積の異なるCeO₂を担体としたPt/CeO₂を用いて、メタン燃焼活性を行った。Figure 1に、水素還元処理前後におけるPt/CeO₂(JRC-CEO-1)の燃焼試験結果を示す。水素還元処理により触媒活性は著しく向上し、高表面積のCeO₂を担体としたPt/CeO₂ほど活性が向上した(Table 1)。一方、Pd/CeO₂では、表面積の小さいCeO₂(Aldrich)を担体とした触媒が高い活性を示した。

次に、CeO₂担持貴金属触媒と γ -Al₂O₃担持貴金属触媒のメタン燃焼活性を比較した。触媒への水素還元処理を行わなかった場合、燃焼活性の序列は、Pd/ γ -Al₂O₃ > Pd/CeO₂ > Pt/CeO₂ > Pt/ γ -Al₂O₃であり、Pd触媒が高い活性を示した。この序列は、水素還元処理を行うことにより変化し、Pt/CeO₂はPd/ γ -Al₂O₃を超える高い触媒活性を示した(Fig. 2)。

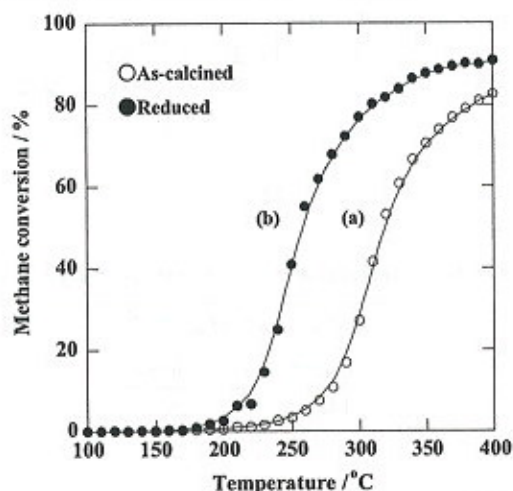


Fig. 1 Methane conversion over Pt/CeO₂ (JRC-CEO-1): (a) As-calcined, (b) Reduced. Reaction conditions: CH₄ 1%; O₂ 20%; N₂ balance; SV = 60,000 l kg⁻¹ h⁻¹.

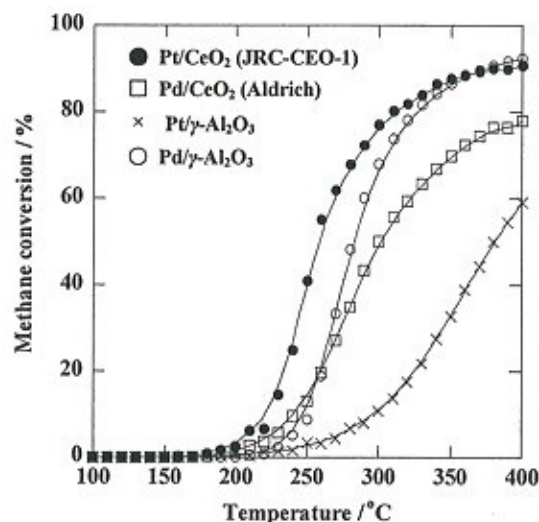


Fig. 2 Methane conversion over oxide-supported metal catalysts reduced at 300°C. Reaction conditions: CH₄ 1%; O₂ 20%; N₂ balance; SV = 60,000 l kg⁻¹ h⁻¹.

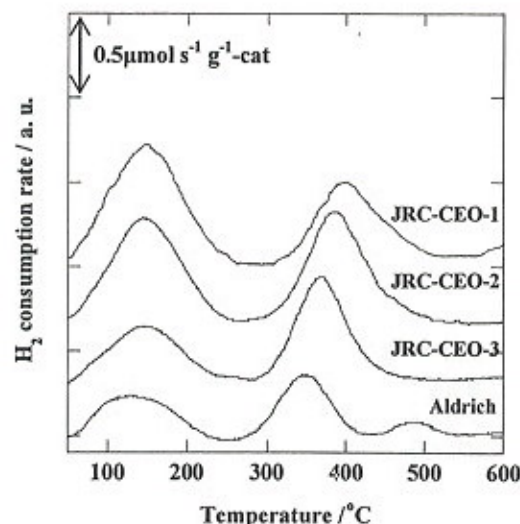


Fig. 3 TPR profile of 5wt.% Pt/CeO₂.

3.2. Pt 担持状態の検討

水素還元処理を行った Pt/CeO₂ の高い触媒活性の発現を明らかにするために、CeO₂ 表面の Pt 担持状態について検討した。水素還元処理前後における XPS 測定を行ったところ、すべての触媒において、水素還元処理前は酸化状態で存在していた Pt が、金属 Pt に還元されていることが示唆された。種々の Pt/CeO₂ の TPR 測定結果を Fig. 3 に示す。低温域(100-200°C) と高温域(300-500°C)に大きなピークが認められ、それぞれ担持した Pt 種の還元と CeO₂ 表面酸素種の還元によるものである。Pt の還元ピーク面積から算出した水素消費量とメタン燃焼活性を比較した(Table 1)。理論消費量は、担持した Pt をすべて金属状態に還元するために必要な水素量を計算した値である。Pt/γ-Al₂O₃ における水素消費量は 257 μmol g⁻¹-cat であり、理論消費量と一致した。低表面積 CeO₂(JRC-CEO-3 および Aldrich)を担体とする触媒では、水素消費量が理論消費量よりも小さく、水素還元処理の触媒活性への影響はなかった。一方、高表面積 CeO₂ を用いると、著しく触媒活性が向上し、水素消費量は理論消費量よりも大きく、Pt から CeO₂ へのスピルオーバーが起こっていることが示唆された。メタン燃焼活性と Pt 粒子径には明確な相関は認められなかった。したがって、高表面積 Pt/CeO₂ では、Pt と CeO₂ の強い相互作用により、水素還元処理により触媒活性が向上し、Pd 触媒を超える高い燃焼活性を示したものと考えられる。

4. 結論

Table 1 Characterization and catalytic activity for methane oxidation of 5wt.% Pt/CeO₂ using various supports.

Support	Catalytic activity (T_{50}) / °C ^{a)}		H ₂ consumption / μmol g ⁻¹ -cat. ^{b)}		Pt particle diameter / nm ^{c)}	Dispersion / % ^{c)}
	As-calcined	Reduced	Experimental value	Theoretical value		
JRC-CEO-1	315	255	339	256	3.3	34.3
JRC-CEO-2	350	270	317		1.5	74.9
JRC-CEO-3	310	310	201		2.0	56.4
Aldrich	310	310	148		2.9	39.3

a) Temperature at which methane conversion level is 50%.

b) H₂ uptakes determined from the reduction peak at low temperature on TPR profiles.

c) Particle size and dispersion of platinum on CeO₂ determined by O₂-CO₂-H₂-CO pulse method.

高表面積の CeO₂ ($S_{BET} > 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) を担体とする Pt/CeO₂ では、水素還元処理により燃焼活性が向上し、Pd 触媒を超える高い触媒活性を示した。一方、低表面積 Pt/CeO₂ では、燃焼活性は水素還元処理に影響されなかった。メタン燃焼活性と CeO₂ 表面の Pt 粒子径には明確な相関は認められなかったが、高表面積 Pt/CeO₂ では Pt から CeO₂ へのスピルオーバーが起こっていた。

本研究は、JST-CREST「環境ナノ触媒」プロジェクトとして行った。

5. 文献

- 1) K. Eguchi, H. Arai, Catal. Today 29 (1996) 379.
- 2) K. Ito, K. Kishikawa, A. Watajima, K. Ikeue, M. Machida, Catal. Comm. 8 (2007) 2175.
- 3) P. Bera, A. Gayan, M. S. Hedge, N. P. Lalla, L. Sparado, F. Frusteri, F. Arena, J. Phys. Chem. B 107 (2003) 6122.
- 4) M. Abid, V. P. Boncour, R. Touroude, Appl. Catal. A: Gen. 297 (2006) 48.
- 5) 竹口竜弥, 真辺俊介, 菊地隆司, 江口浩一, 金沢孝明, 松本伸一, 上田渉, 触媒, 46 (2004) 483.
- 6) T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda, Appl. Catal. A: Gen. 293 (2005) 91.