

# 第29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20年9月22日

名古屋大学ベンチャービジネスラボラトリ ベンチャーホール

主催／触媒学会参照触媒部会

共催／触媒工業協会

## 第29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. セリアプロジェクト (千葉大) 佐藤智司 1
2. 参照触媒セリアの熱処理による変化 (千葉大) ○佐藤文哉・佐藤智司 3
3. 二酸化炭素と酸素の昇温脱離  
水素による昇温還元 (鳥取大院工) ○片田直伸・丹羽 幹 7  
11
4. 参照触媒酸化セリウムの酸素貯蔵能 (豊橋技術科学大学) ○角田範義・杉野洋子 15
5. 参照触媒セリアによるCO酸化反応における酸化還元特性  
(名古屋大) ○小田智徳・清水研一・薩摩 篤 19
6. 参照触媒セリアおよびセリア添加アルミナのNO選択接触還元活性  
(北見工大) ○出口大佑・太田隆士・岡崎文保 21
7. 2-プロパノールの分解による参照触媒セリアの酸塩基性評価  
(北教大函館) ○松橋博美・伊藤史也 23
8. 参照触媒酸化セリウムを用いた二酸化炭素とアルコールからの直接有機カーボネート合成  
(筑波大院数理物質) ○本田正義・Begum Noorjahan・国森公夫・富重圭一 25
9. セリア触媒による一酸化炭素およびカーボンブラック燃焼反応特性  
(京大院工<sup>1</sup>・東大院工<sup>2</sup>) ○羽野茂樹<sup>1</sup>・山口敦惟<sup>1</sup>・奥田匡顕<sup>1</sup>・三津井知宏<sup>1</sup>・  
松井敏明<sup>1</sup>・菊地隆司<sup>2</sup>・江口浩一<sup>1</sup> 27
10. Pd/CeO<sub>2</sub>におけるSMSI効果の発現とナフタレン水素化反応  
(埼玉大院理工) ○阿部幸太・小林信吾・熊倉成一・大嶋正明・黒川秀樹・三浦 弘 29
11. セリア担体を用いた触媒反応—トルエンの自動酸化アシスト触媒とエタノールの分解  
について— (早稲田大学理工学術院応用化学科) 関根 泰 31
12. Rh-Mn/CeO<sub>2</sub>触媒におけるCeO<sub>2</sub>の表面Ceの電子状態について  
(宇都宮大院工) ○岩井秀和・渡邊寛子・江川千佳司 33
13. n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>の酸化的改質反応の常温駆動におけるCeO<sub>2</sub>担体の影響  
(大分大工<sup>1</sup>・JSPS<sup>2</sup>) ○永岡勝俊<sup>1</sup>・足立康平<sup>1</sup>・佐藤勝俊<sup>1,2</sup>・西口宏泰<sup>1</sup>・瀧田祐作<sup>1</sup> 35



## 緒言

## 2007年度セリアプロジェクト

参照触媒部会では、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)の配布を開始し、2008年4月から気相法で作成された酸化セリウム(JRC-CEO4)を新たに配布試料に加えた。2007年4月、酸化セリウムプロジェクトをスタートさせ、プロジェクトの立ち上げにあたり、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て、酸化セリウムの物性・触媒反応について調査した。プロジェクトを下記の3つの項目について募集し、2007年度プロジェクトの成果を2007年9月16日(エルプラザ札幌市男女共同参画センター)に開催した第28回参照触媒討論会において討論した。初回のプロジェクトでは、13件の発表をいただいた(発表件数の内訳は以下の通り、件数に重複あり)。

- |                                     |    |
|-------------------------------------|----|
| (1) 参照触媒 酸化セリウムの物性                  | 6件 |
| (2) 参照触媒 酸化セリウムを用いた触媒反応             | 4件 |
| (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 | 5件 |

第28回討論会での問題点を以下に簡単に整理すると、

(1) (2) 酸化セリウムの物性評価・触媒反応の結果、「熱処理温度の低い試料ほどTG分析における重量減少率が多い。CEO1とCEO2のサンプルには炭酸塩の形で二酸化炭素が含まれる。特にCEO1にはその割合が他に比べて多い。昇温還元において、この二酸化炭素の脱離が負ピークを与える(500~700℃)」「高温(600℃以上)で熱処理したサンプルの方が活性・選択性が高くなるケースがあった(ジオールの脱水反応、炭酸ジメチルの合成反応)」

(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の結果、「Pt/CEO1が300℃でメタン燃焼反応に活性が高かった。一方で、Pd/CEO3が70℃ナフタレンの液相水素化反応に活性が高かった。」担持金属触媒では、担体の熱処理条件、触媒の還元条件、反応条件が触媒活性に影響を与える。CEO1は熱処理によるシンタリングが大きいにもかかわらず、Pt/CEO1が300℃でメタン燃焼反応に活性が高かったのは、担体の比表面積を低下させないで済む処理条件が揃っていた結果といえるかもしれない。逆に、Pd/CEO3が70℃ナフタレンの液相水素化反応に活性が高かったのは、Pd/CEO1とPd/CEO2が400℃以上で還元したことによる担体の構造変化がPdとのSMSI効果に影響したとも解釈できる。

以上のように、担持金属触媒の触媒活性をCEO1とCEO2担体について比較するのは、パラメータが多いので、パラメータの整理が必要であると思われる。

## 2008年度セリアプロジェクト

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種を比較し熱処理過程における構造・物性の違い・種々の触媒活性など興味深い報告がされた。今年度のプロジェクトでは、酸化セリウムの物性・触媒反応全般について、これまでの3試料とともに新規配布CEO4について触媒および触媒担体としての物性を評価する。

- (1) 参照触媒 酸化セリウムの物性 (OSCの評価を含む)
- (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



2008年度継続プロジェクトでは、引き続き3項目を検討したが、昨年度の問題点を考慮して話題が発散しないように、3つの大テーマの中で、次の太字部分を重点項目とした。

(1) 参照触媒 酸化セリウムの物性について「1. 気相法調製サンプル CEO4 の物性評価、2. CEO3 と CEO4 の OSC 評価」に重点をおく。また、(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についても CEO3 と CEO4 との活性比較は、触媒および担体として利用する上で意味があるので、ぜひ進めたい。また、新規配布サンプル CEO4 には、不純物として S と Cl が他のサンプルと比べ若干多く含まれているようであるので、このことが酸・塩基に大きく影響すると思われる。物性検討に上でこの点も考慮いただきたい。第 29 回参照触媒討論会を開催するあたり、今回 12 件の発表申し込みをいただいた。

なお、Web 等で公開しているセリアの物性を下記の表に転載した。

参照触媒酸化セリウム物性

記号	JRC-CEO-1	JRC-CEO-2	JRC-CEO-3	JRC-CEO-4
GeO <sub>2</sub> /REO(%)	99.99	99.97	99.97	99.80
Fe (%)	0.001 以下	0.003 以下	0.003 以下	0.02
Na (%)	0.001 以下	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	0.018
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	0.02
S (%)	0.001 以下	0.01 以下	0.01 以下	0.07
Cl(%)	0.001 以下	0.001 以下	0.001 以下	0.004
ig loss(%)	7.99	2.28	0.59	—
結晶子径(nm)	7.4	8.7	11.0	12.6
比表面積(m <sup>2</sup> /g)	156.9	123.1	81.4	65.1
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	気相法(2000°C以上、数秒)により製造したもの
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	関東化学株式会社

CEO1, CEO2, CEO3 (2006/01/20); CEO4 (2008/04/22)

## 1. 緒言

本研究では、参照触媒セリアの熱処理による物性と触媒活性の変化について、主に CEO-4 と他の試料とを比較検討した。

## 2. 実験

### 2.1. 触媒のキャラクタリゼーション

- XRD 測定はマックスサイエンスの MXP18 を用い、4°/min で行った。
- TPR 測定は 10%水素を含む窒素流通下の水素消費量を TCD 検出器で検出した。5°C/min で 30°C から 900°C まで測定した。
- TEM 観察には日立製作所の HF-2200 を用いた。

### 2.2. 触媒反応

いずれも表面積を統一して反応を行った。反応装置には常圧固定床流通反応装置を用いた。反応ガス(N<sub>2</sub>)を 20ml/min で供給し、原料を 2.2ml/h で供給した。前処理は N<sub>2</sub> 流通下、500°C で 1 時間行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1. 熱処理による比表面積と粒子径の変化

Fig. 1. に熱処理に伴う比表面積の変化を、Fig. 2. に粒子径の変化を示す。粒子径は比表面積  $S_{BET}$  から次の式を用いて算出した。

$$\text{Particle size} = 6 / (S_{BET} \times d) \quad (d, \text{酸化セリウムの密度} = 7.1 \text{gcm}^{-3})$$

CEO-4 は CEO-2 や CEO-3 に似た粒子凝集の傾向がみられ、CEO-1 とは大きく異なっている。

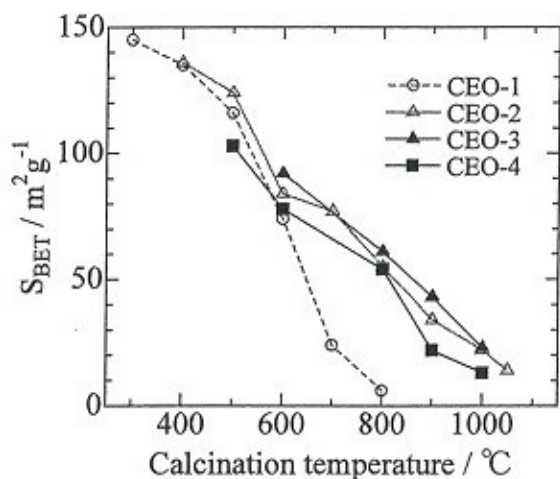


Fig. 1. 熱処理に伴う比表面積の変化

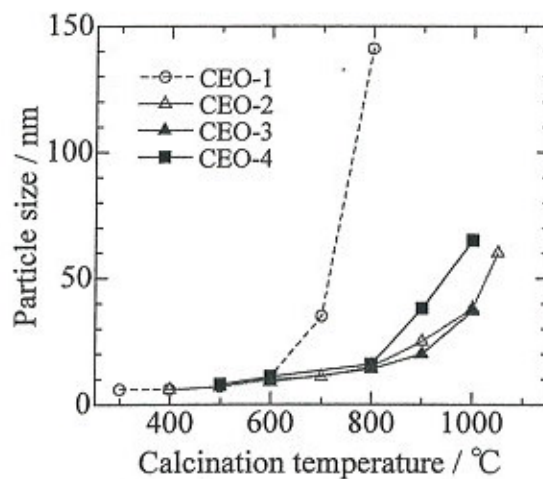


Fig. 2. 熱処理に伴う粒子径の変化

### 3.2. 結晶構造 (XRD)

Fig. 3. に CeO<sub>2</sub> の XRD 測定結果を示す。図中の数字は焼成温度を表わしている。熱処理の有無にかかわらず立方晶の構造を有している。



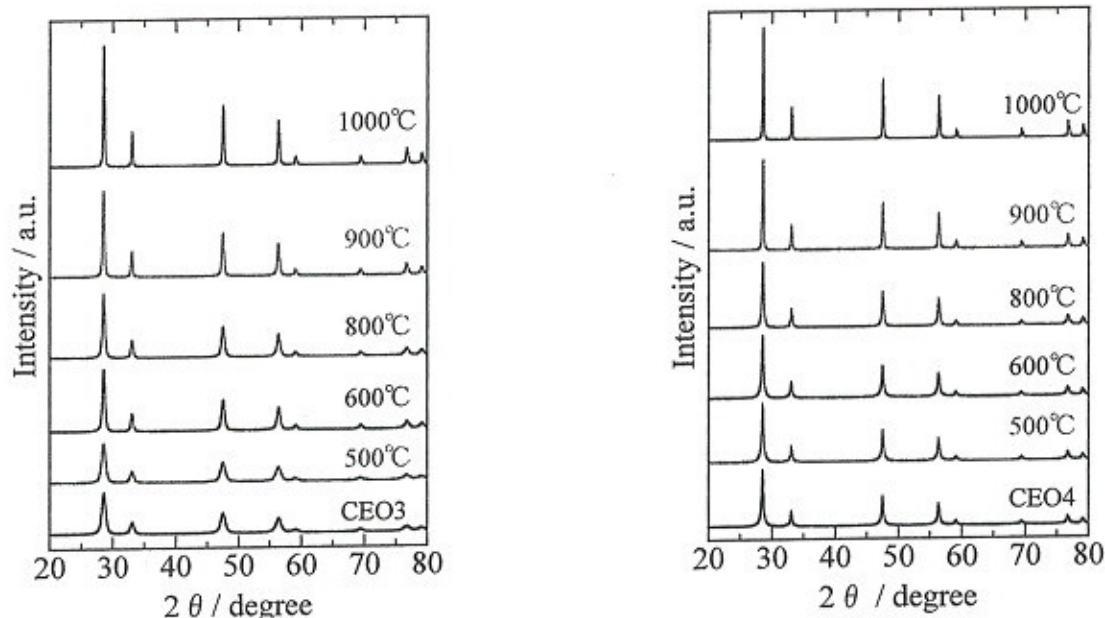


Fig. 3.  $\text{CeO}_2$  の XRD スペクトル

### 3.3. 熱処理によるモルフォロジー変化 (TEM)

Fig. 4. に熱処理前後の  $\text{CeO}_2$  の TEM 画像を示す。いずれの試料とも未処理では角ばった球状粒子が観察された。一方で熱処理後の試料では粒子形状に違いがみられた。CEO-1 が粒子凝集体であるのに対して、CEO-2 と CEO-4 は焼結により大きな一次粒子に成長している。

### 3.4. 熱処理サンプルの還元挙動 (TPR)

Fig. 5. に CEO-4 の TPR スペクトルを示す。未処理の試料では 300°C、400°C、800°C 付近にピークが観察された。300°C 付近の鋭いピークは熱処理により完全に消滅していることから、表面に吸着したイオンのようなものが脱離したことによるものと考えられる。400°C 付近のピークは高温で処理した試料では消滅している。このピークは表面の  $\text{Ce}^{4+}$  の還元、800°C 付近のピークはバルク中の  $\text{Ce}^{4+}$  の還元由来するものと考えられる。

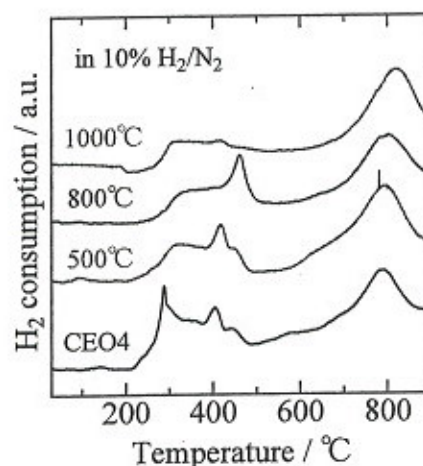


Fig. 5. CEO-4 の TPR スペクトル

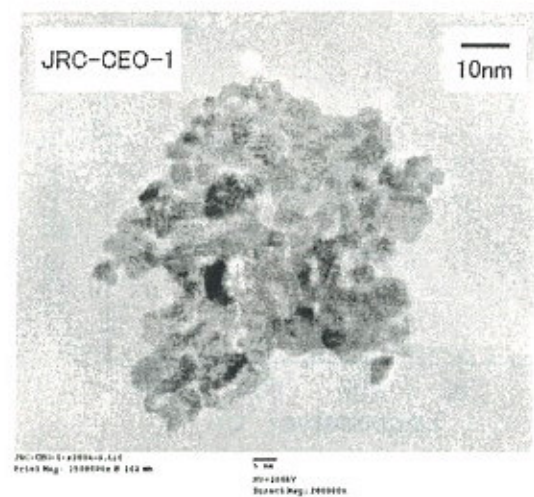
### 3.5. 熱処理過程における脱離 (TG-DTA)

Fig. 6. に  $\text{CeO}_2$  の示差熱変化と重量変化を示す。

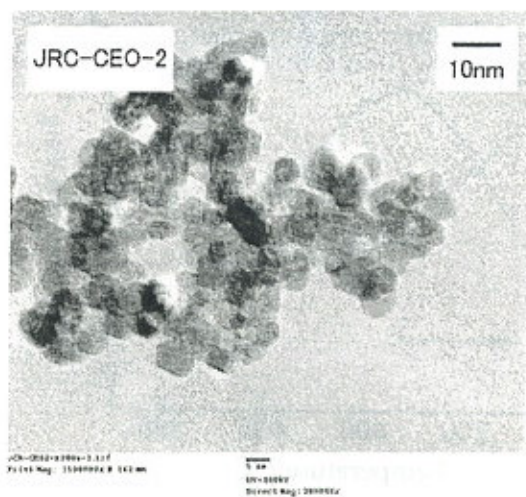
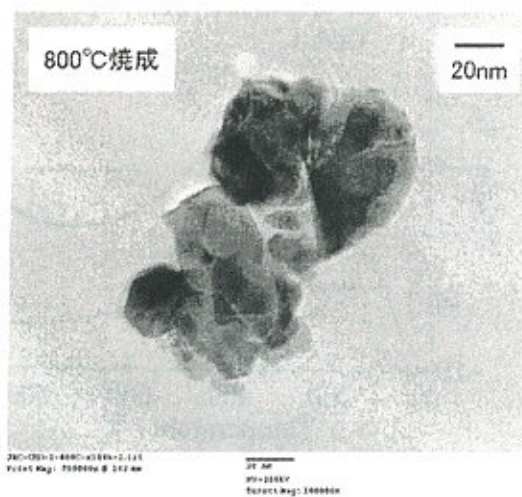
重量変化の特徴としては、CEO-1 の減少量が他のサンプルに比べて大きいことが挙げられる。また、CEO-4 では 250°C 付近に急激な減少が観察された。TPR で観察された鋭いピークの位置と近い関係があるものと考えられる。

未処理

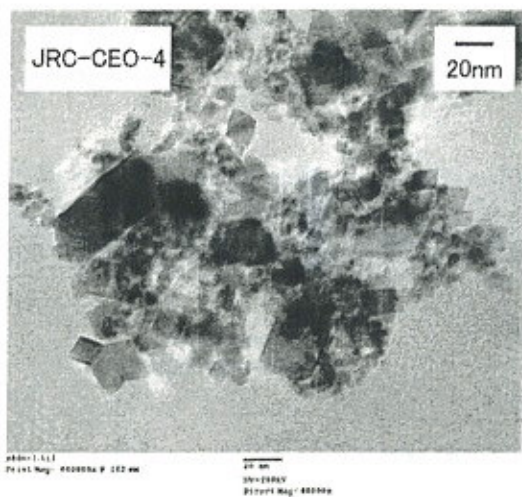
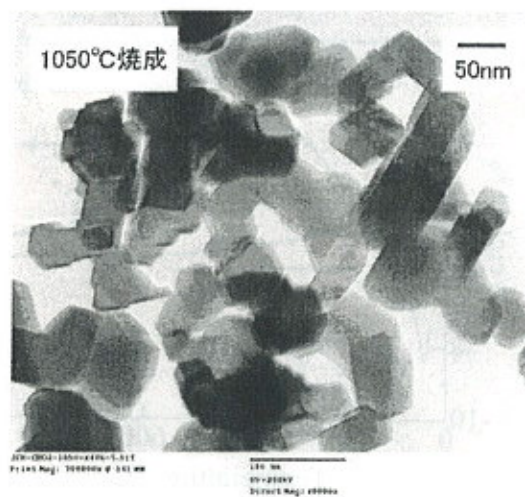
熱処理後



800°C焼成



1050°C焼成



1000°C焼成

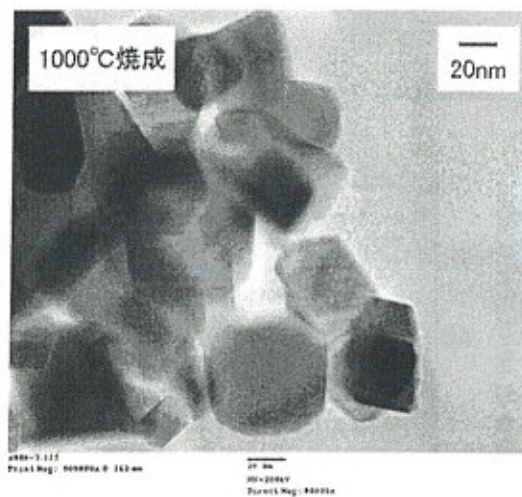


Fig. 4. 熱処理前後の CeO<sub>2</sub> の TEM 画像  
(CEO-4 のみ左側の画像が未処理の試料ではなく 500°C焼成済みの試料)



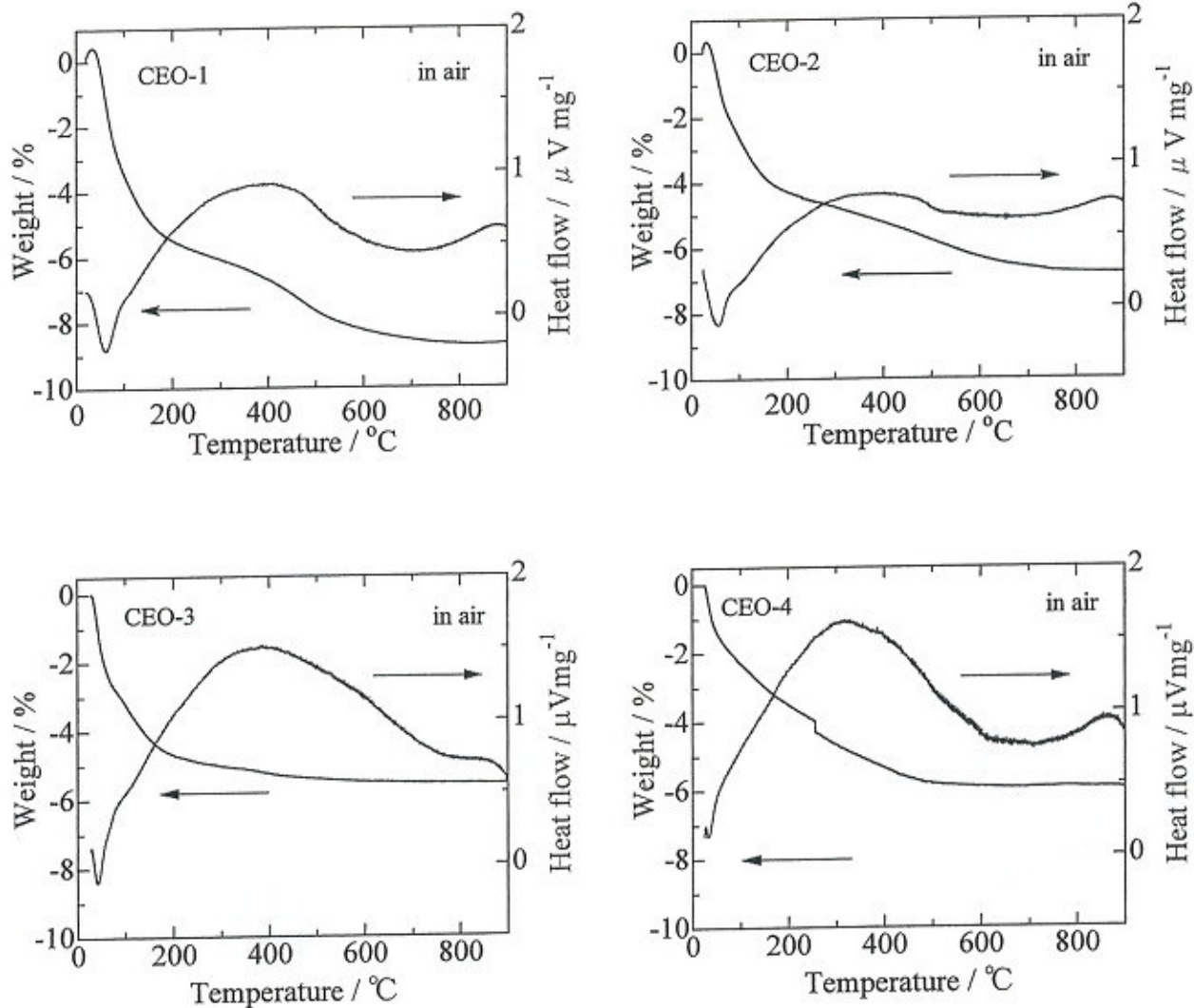


Fig. 6. CeO<sub>2</sub>のTG-DTA 曲線

### 3.6. 触媒反応

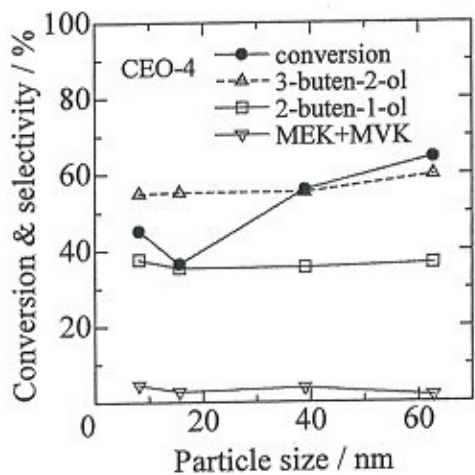


Fig. 7. 1,3-butanediol の脱水反応(325°C)

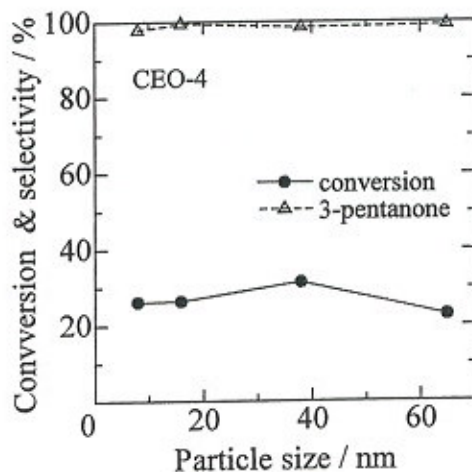


Fig. 8. プロピオン酸のケトン化反応(350°C)

触媒重量を変化させて表面積を 6.7m<sup>2</sup>に揃えて反応を行った。粒子径の増加に伴う活性の変化が異なる。



# 二酸化炭素と酸素の昇温脱離

(鳥取大院工)○片田直伸・丹羽 幹

## 目的

昨年度の研究によると、配布された状態でセリアはCO<sub>2</sub>を吸着(吸蔵)していた。そこで、配布された状態からHe流中で昇温し、赤外スペクトルの変化を観察すると同時に出口気体を質量分析し、脱離したCO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>を定量した。

## 実験

2008年8月に配布された試料約20 mgを開封後、直径1 cmの鏡面版で挟み、錠剤成型器で約25 MPaで成形して自己支持ディスクをつくった。これを幕張理化学硝子製作所製横型 *in-situ*赤外セルにセットし、室温で0.7 Pa程度まで脱気した後、82 μmol s<sup>-1</sup>のHeを流通させ、出口を真空ポンプで排気して全圧を3.3 kPaの減圧に保ち、試料を0.167 K s<sup>-1</sup>で加熱した。MCT検出器を備えたPerkin-Elmer Spectrum One 赤外分光光度計で1分間に1回(10 Kに1回)の頻度で赤外スペクトルを記録し、出口気体をPfeiffer Vacuum QMS200質量分析計で分析した。m/e = 2, 4, 12, 14, 16, 17, 18, 27, 18, 29, 32, 40, 44の質量スペクトルを記録した。測定後に、21.3 cm<sup>3</sup>の空間に1~3 kPaのCO<sub>2</sub>を閉じこめ、液体窒素で冷やしてトラップし、He流中でフラッシュして質量分析計に送り、質量分析計のCO<sub>2</sub>感度を決定した。またHe流に対して0.98 mol%のO<sub>2</sub>を流通させ、O<sub>2</sub>の感度を決定した。

## 結果と考察

図 1に示すように、JRC-CEO-1ではm/e = 18 (H<sub>2</sub>O), 44 (CO<sub>2</sub>), 32 (O<sub>2</sub>)の脱離が観察された。油脂などの存在を示すm/e = 27のスペクトルは観察されなかった。

m/e = 44, 32の質量スペクトルを基にCO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>の気相濃度の温度依存性(TPDスペクトル)を求め、図 2にそれぞれCO<sub>2</sub> by MS, O<sub>2</sub> by MSとして示す。この試料では、380, 600 KにCO<sub>2</sub>, 700 KにO<sub>2</sub>の脱離が見られた。

同様の測定を他の試料でも行い、結果を図3~8に示す。CO<sub>2</sub>の脱離温度はどの試料でも似ていたが、CEO-1では380 Kの脱離量が多く、CEO-4では少なかった。O<sub>2</sub>はCEO-1のみで700 Kに鋭いピークを示し、他の試料では600~800 K以下で脱離した。

これらのピーク面積から脱離量(吸着・吸蔵量)を求め、表 1に示す。精度は不明だが、多めの桁数を示す。CEO-1ではO<sub>2</sub>は700 K付近に鋭い脱離ピークを示したので、この部分のみの脱離量も表示する。CeO<sub>2</sub>の当量あたり、表面積あたりの量も示す。また、他の実験では773 Kで前処理して用いることが多いので、参考のために773 Kで残存している(正確には、773~973 Kで脱離した) CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>の量を表 2に示す。重量あたりのCO<sub>2</sub>の吸着・吸蔵量はCEO-1 > CEO-2 > CEO-3 > CEO-4の順だったが、表面積あたりにするとCEO-1~3までがほぼ等しい値で、CEO-4だけが多かった。

図 9にはCEO-1のIRスペクトルを示す。測定は10 K毎に行ったが、ここでは100 K後とのスペクトルを示す。低温では1365, 1455 cm<sup>-1</sup>に大きな吸収が見られた。973 Kまで到達後に放冷するとこのような吸収は見られなかった(図 10)ことから、この吸収は吸着あるいは吸蔵された種に由来することが明らかで、波数からCO<sub>3</sub><sup>2-</sup>に帰属される。700 K付近まではこの吸収はほぼ一定の強度を示した。図 2でこれより低温で大半のCO<sub>2</sub>が脱離していることから、吸光が飽和しているため700 K以下では赤外吸光度に定量性がないことが示唆される。700 K以上ではCO<sub>2</sub>の脱離とともにこの吸収が小さくなり、973 Kでほぼ見えなくなった。そこで、この吸収強度A(赤外ピーク面積)を温度Tで微分し、温度の関数として吸収の減少速度-dA/dTを得た。Lambert-Beer式の本吸光度係数εが一定であるとき、-dA/dTは脱離種の気相濃度C<sub>g</sub>と比例するはずで、正確に書くと

$$C_g = \frac{\pi d^2 \beta}{4 \epsilon F} \left( -\frac{dA}{dT} \right)$$

となるはずである。ただし、 $d$ はディスク直径、 $\beta$ は昇温速度、 $F$ はキャリアガスの体積流量で、本稿に示した実験条件では $\frac{\pi d^2 \beta}{4F}$ は $0.206 \text{ K m}^{-1}$ で一定である。CEO-1で $\epsilon = 2200 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ を仮定し、算出した $\frac{\pi d^2 \beta}{4 \epsilon F} \left( -\frac{dA}{dT} \right)$ を図2に $\text{CO}_3^{2-}$  by IRとして示す。700~950 Kで

$\frac{\pi d^2 \beta}{4 \epsilon F} \left( -\frac{dA}{dT} \right)$ が $C_g$ にほぼ一致したことから、 $\text{CO}_3^{2-}$ が脱離して $\text{CO}_2$ が生成していること、この吸収のモル吸光度係数が $2200 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であることがわかった。

CEO-2でも同じ吸収が観察され(図11)、同じ $2200 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の $\epsilon$ を仮定すると $\frac{\pi d^2 \beta}{4 \epsilon F} \left( -\frac{dA}{dT} \right)$ が $C_g$ にほぼ一致した(図4)。

CEO-3では低温からこの吸収が減少し(図12)、やや小さい $880 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ の $\epsilon$ を仮定すると全温度領域に渡って $\frac{\pi d^2 \beta}{4 \epsilon F} \left( -\frac{dA}{dT} \right)$ と $C_g$ が類似の挙動を示した(図6)。

CEO-4では今回の測定ではスペクトルが得られなかった。透過度が低いこと、ディスクが割れ、赤外光の一部が素通りしたことが原因であった。測定できるかどうか再確認する予定である。

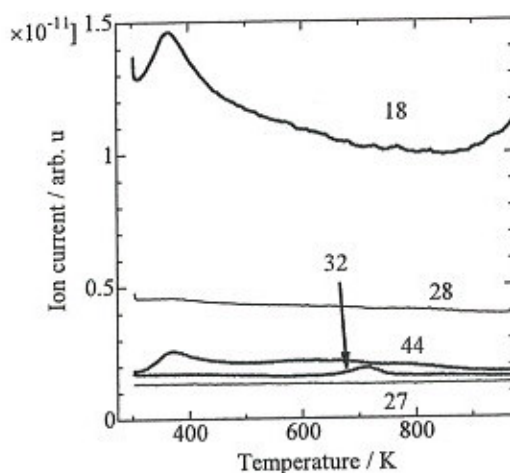


図1: CEO-1の主な質量スペクトル。数字は $m/e$ 。

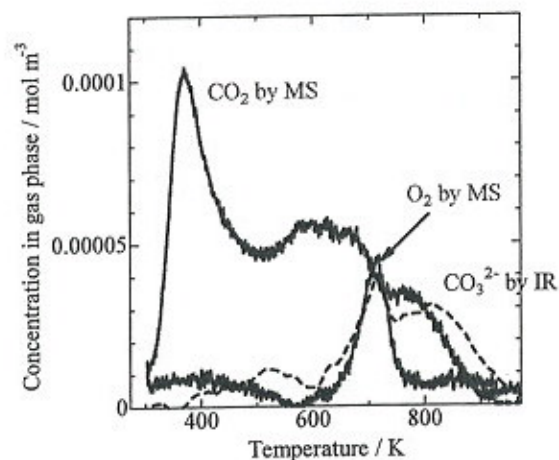


図2: CEO-1のTPDスペクトル。



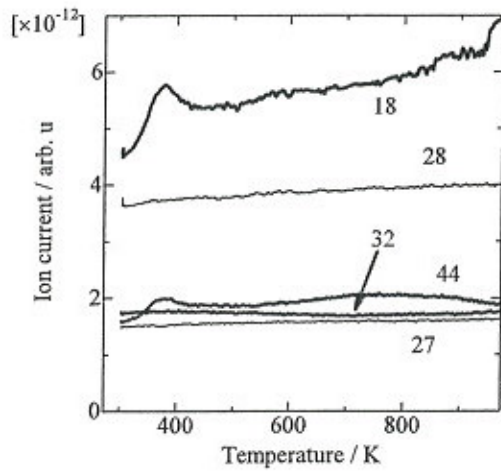


図 3: CEO-2の主な質量スペクトル. 数字は $m/e$ .

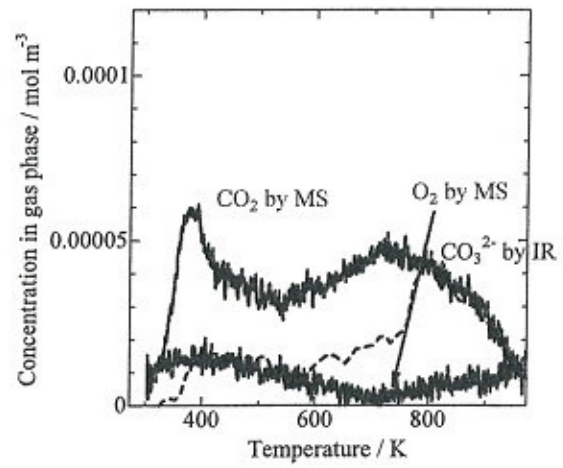


図 4: CEO-2のTPDスペクトル.

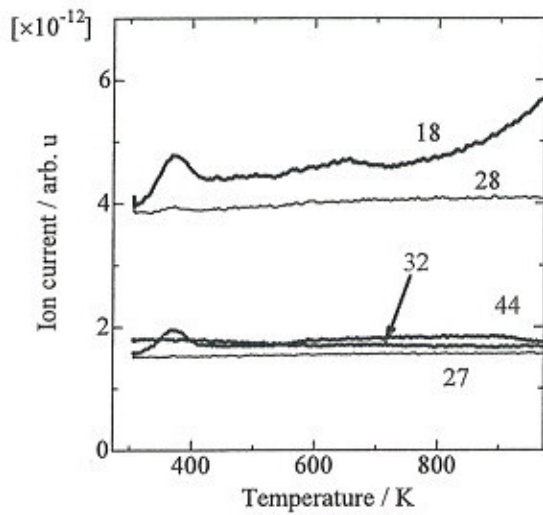


図 5: CEO-3の主な質量スペクトル. 数字は $m/e$ .

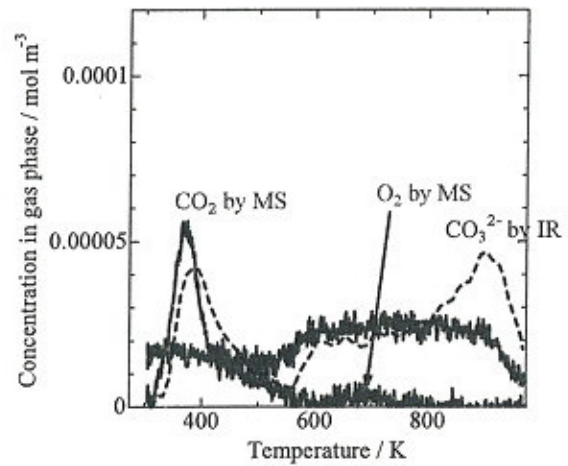


図 6: CEO-3のTPDスペクトル.

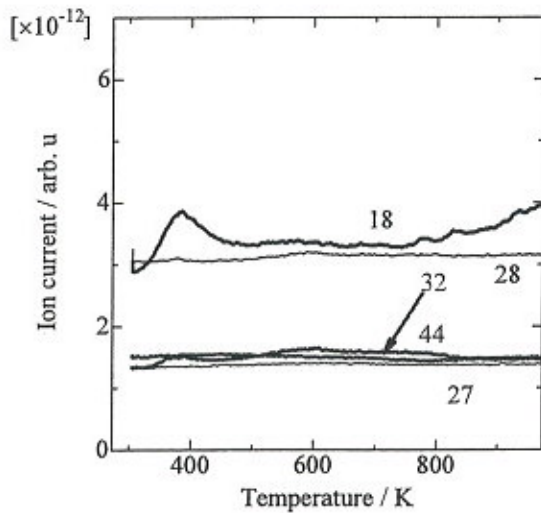


図 7: CEO-4の主な質量スペクトル. 数字は $m/e$ .

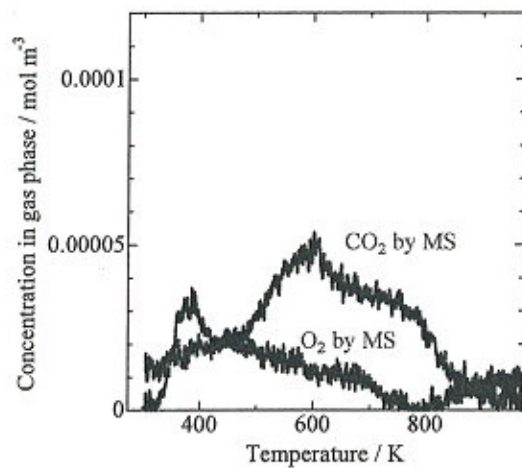


図 8: CEO-4のTPDスペクトル.

表 1: 脱離量

試料	重量あたり / mol kg <sup>-1</sup>		当量あたり / mol mol-CeO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>		表面積あたり / nm <sup>-2</sup>	
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> (700 Kピーク)	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> (700 Kピーク)	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> (700 Kピーク)
JRC-CEO-1	0.518	0.115 (0.0612)	0.0892	0.0197 (0.0105)	1.99	0.440 (0.235)
JRC-CEO-2	0.442	0.0898	0.0760	0.0155	2.16	0.439
JRC-CEO-3	0.279	0.072	0.0481	0.0124	2.07	0.534
JRC-CEO-4	0.320	0.144	0.0550	0.0247	2.96	1.33

表 2: 773~973 Kでの脱離量

試料	重量あたり / mol kg <sup>-1</sup>		当量あたり / mol mol-CeO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>		表面積あたり / nm <sup>-2</sup>	
	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
JRC-CEO-1	0.0487	0.0243	0.00837	0.00418	0.187	0.0933
JRC-CEO-2	0.110	0.0232	0.0189	0.00399	0.538	0.113
JRC-CEO-3	0.0807	0.00	0.0139	0.000	0.597	0.0
JRC-CEO-4	0.0432	0.0206	0.00744	0.00355	0.400	0.191

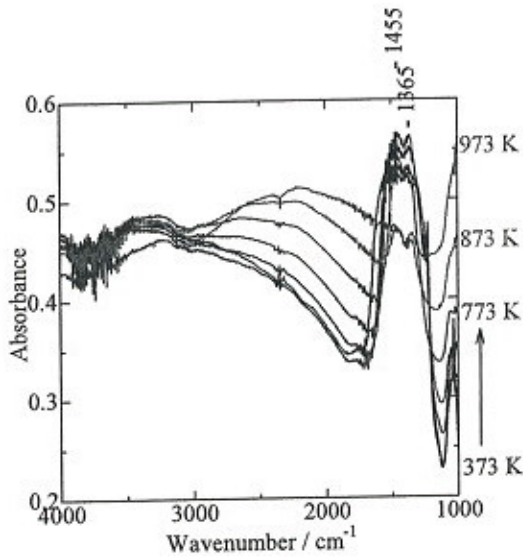


図 9: CEO-1のIRスペクトル.

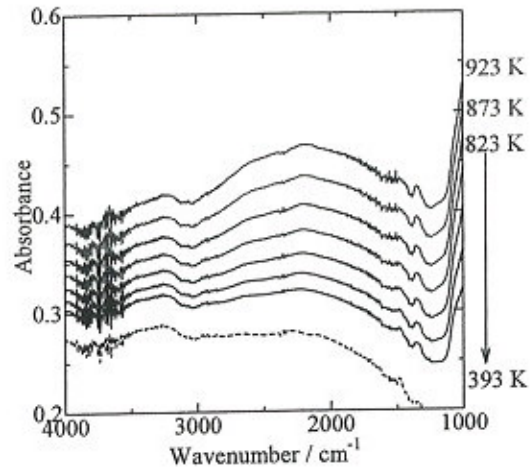


図 10: 973 Kから放冷中のCEO-1のIRスペクトル.

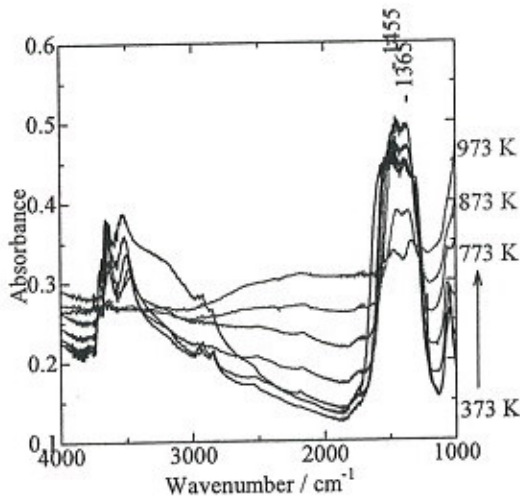


図 11: CEO-2のIRスペクトル.

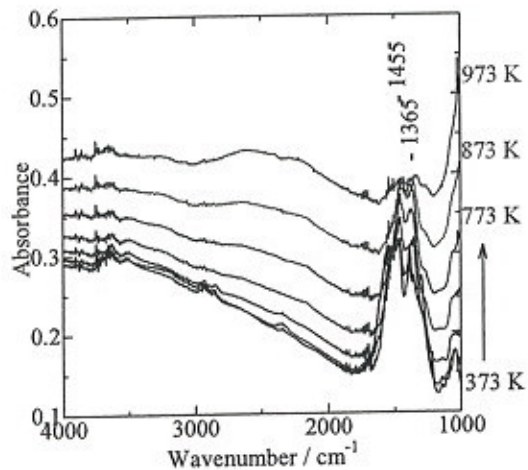


図 12: CEO-3のIRスペクトル.



# 水素による昇温還元

(鳥取大院工)○片田直伸・丹羽 幹

## 目的

酸素吸蔵能の一つの評価として、773 Kで酸化した後に水素流中で昇温還元を行い、出口気体を分析した。

## 実験

試料約500 mgを日本ベル製TPD-AT-1-NH<sub>3</sub>昇温脱離装置にセットし、41  $\mu\text{mol s}^{-1}$ 、 $10^5$  PaのO<sub>2</sub>流中で773 Kまで0.167 K s<sup>-1</sup>で加熱し、773 Kで1 h保った後、323 Kまで放冷した。いったん0.7 Pa程度まで脱気した後、H<sub>2</sub> (流速2.7  $\mu\text{mol s}^{-1}$ 、分圧890 Pa)とHe (流速39  $\mu\text{mol s}^{-1}$ 、分圧12 kPa)の混合気体を流通させ、試料を0.167 K s<sup>-1</sup>で加熱した。出口気体をANELVA M-QA 100F質量分析計で分析した。m/e = 2, 4, 12, 14, 16, 17, 18, 27, 18, 29, 32, 40, 44の質量スペクトルを記録した。H<sub>2</sub>の感度は測定中の質量分析計のベースラインから決定した。測定後に12 mol %O<sub>2</sub>を含むHeをさらにHeで希釈し、0.2~0.8 mol%のO<sub>2</sub>を含むHe流を質量分析計に送ってO<sub>2</sub>の感度を決定した。

## 結果と考察

TPRの測定後にCEO-1は濃い灰色に変色していたが、その他の試料は黄白色のままであった。

図1~4に示すように、どの試料でも水素を示すm/e = 2の質量スペクトルは800 K付近に負ピークを示し、さらに高温で右下がりの変化を示した。これは水の生成を示すm/e = 18の800 K付近の正ピーク、さらに高温でのシグナルの上昇とほぼ対応しているため、水素が試料中の酸素と反応して水が生成したと考えられる。そこで、m/e = 2の信号を基に水素消費ピークを算出した。ただし400 K以下の低温でもm/e = 2のスペクトルは負ピークを示したが、これは流量が安定するのに時間を要したためだと考え、400 K程度以上について算出した(図 5)。どの場合も水素の消費は400 K付近から緩やかに始まり、800 K付近でピークを示し、900 K以上で再び増加した。CEO-4では600 K付近の消費速度が比較的高く、CEO-3はピークを示す温度がやや高かった。

このピークの面積から水素消費量を求め、表 1に示す。当量あたり、表面積あたりの値も示す。水素消費量はCEO-1 > CEO-2 > CEO-3 > CEO-4の順であった。

酸素を示すm/e = 16の質量スペクトルはゆるやかな右下がりの曲線を示した。これが酸素の脱離を示すかどうかはわからないが、仮に全てが酸素の脱離を示すとして、脱離ピークを算出し(図 6)、脱離量を求めた(表 1)。

他にはCO<sub>2</sub>の脱離を示すm/e = 44のピークが見られ、混入有機物を示すm/e = 27のピークは見られなかった。

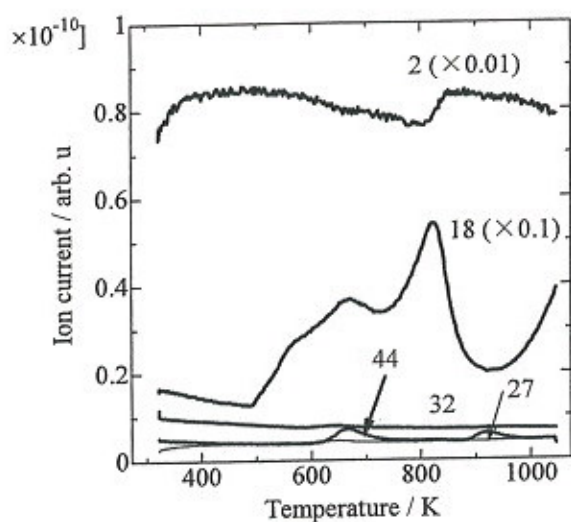


図 1: CEO-1の主な質量スペクトル. 数字は $m/e$ 比.

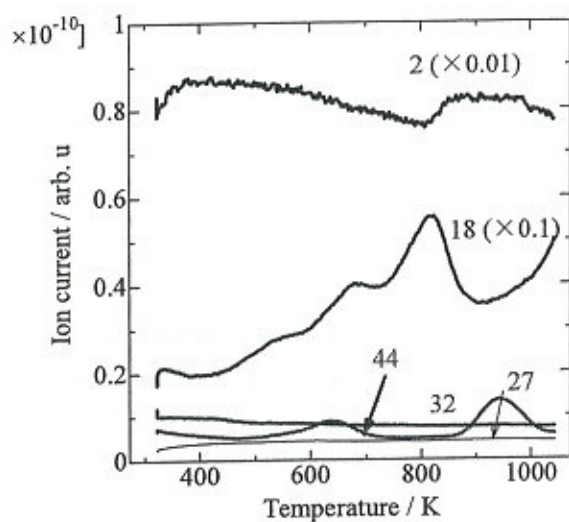


図 2: CEO-2の主な質量スペクトル. 数字は $m/e$ 比.

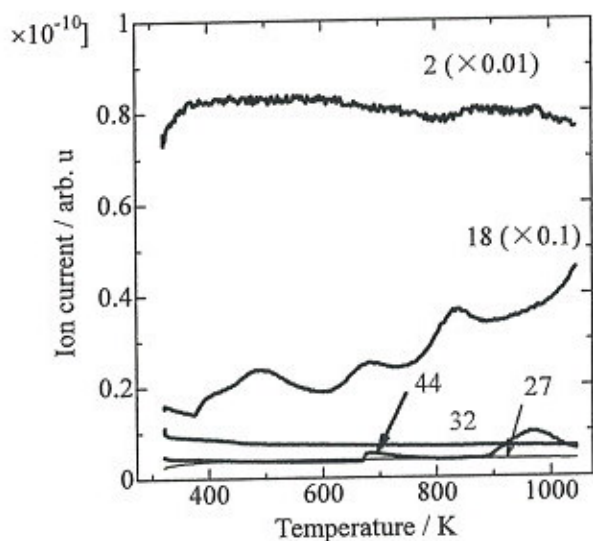


図 3: CEO-3の主な質量スペクトル. 数字は $m/e$ 比.

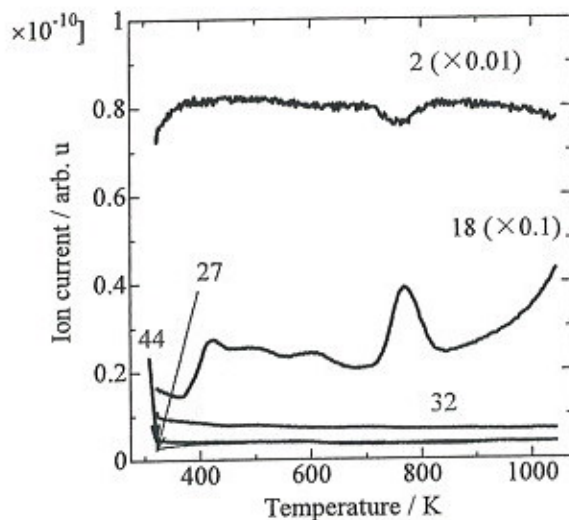


図 4: CEO-4の主な質量スペクトル. 数字は $m/e$ 比.



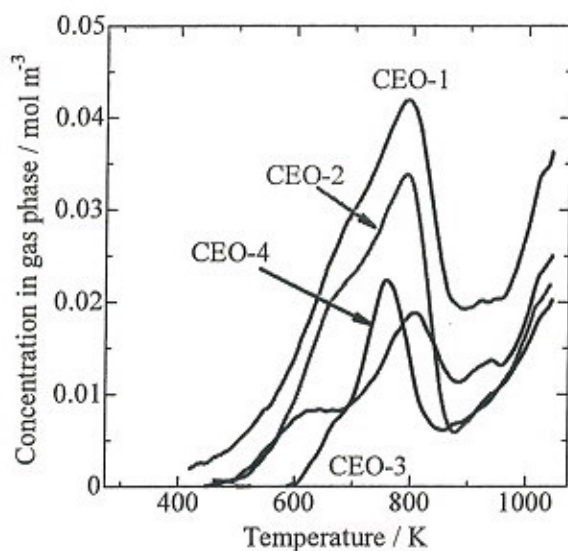


図 5: H<sub>2</sub>の消費スペクトル.

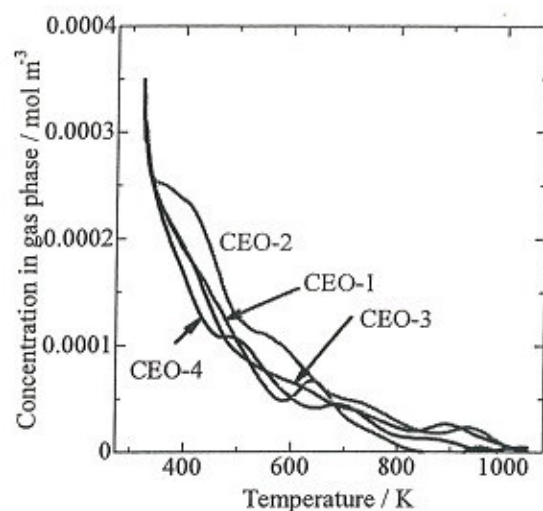


図 6: O<sub>2</sub>の脱離スペクトル.

表 1: 酸化・脱離量

試料	重量あたり / mol kg <sup>-1</sup>		当量あたり / mol mol-CeO <sub>2</sub> <sup>-1</sup>		表面積あたり / nm <sup>-2</sup>	
	H <sub>2</sub> 消費	O <sub>2</sub> 脱離	H <sub>2</sub> 消費	O <sub>2</sub> 脱離	H <sub>2</sub> 消費	O <sub>2</sub> 脱離
JRC-CEO-1	1.25	0.128	0.215	0.0220	4.78	0.491
JRC-CEO-2	1.17	0.162	0.201	0.0279	5.72	0.793
JRC-CEO-3	0.502	0.129	0.0865	0.0223	3.72	0.957
JRC-CEO-4	0.427	0.114	0.0736	0.0196	3.16	0.842

1. 900°Cまで昇温

試料の熱重量分析をRigaku Thermo plus TG8120 を用いて室温から 900°Cまで、昇温速度 20°C/min、雰囲気はAir（流速 200 cm<sup>3</sup>/min）を用いてTG-DTAの測定を行なった。用いた実験結果をFig. 1に示す。どの試料も 200°C付近までに大きな重量の減少が見られる。JRC-CEO-4のみ、測定後、試料がPtパンの中央に一回り小さくなり、固まっていた。

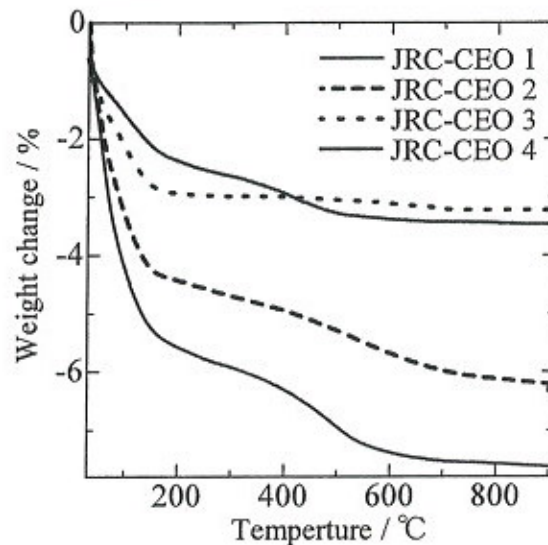


Fig. 1 Air 雰囲気下におけるサンプルの重量変化 (900°Cまで)

2. 500°Cにおける酸素貯蔵/放出能 (OSC) 測定

500°Cにおける試料の酸素の貯蔵/放出測定を行なった。Air 流通下、室温から 500°Cまで昇温を行なった後、そのまま 30min 保持し、その後、還元雰囲気へ切り替え 30min 保持した。30min 後に再び Air に切り替え、この動作を 3 回繰り返した。雰囲気の切り替えによる重量変化から酸素の貯蔵/放出能の測定を行なった。詳しい実験条件は Table 1、測定例を Fig. 2 に示す。

Table 1 実験条件

測定温度	500°C
昇温速度	20°C/min
測定時間 (雰囲気の切り替え時間)	30min
測定雰囲気	Air or 10%H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>
流速	200 cm <sup>3</sup> /min



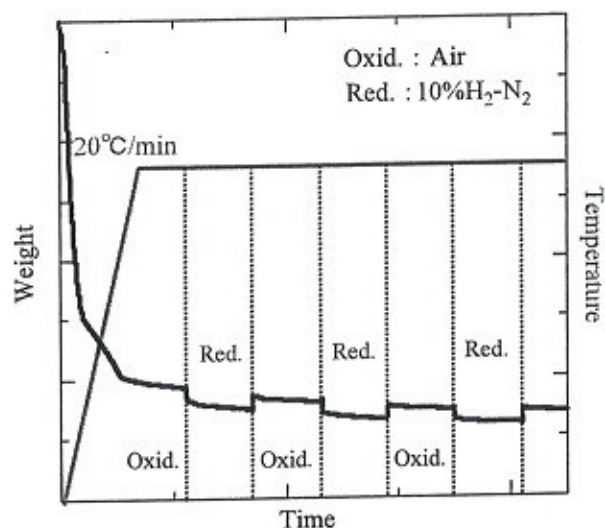


Fig. 2 OSC の測定結果の例

Airから 10%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>へ切り替えた場合に生じる重量減少をO<sub>2</sub>の放出による重量変化 (Reduction OSC : R-OSC) とし、10%H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>からAirへ切り替えた場合に生じる重量増加をO<sub>2</sub>の貯蔵による重量変化 (Oxidation OSC : O-OSC) としてOSCの計算を行なった。結果をFig. 3に示す。ほとんどの試料で測定を繰り返すほど、R-OSCの値は減少した。これはシンタリングにより結晶性が増し、表面積が減少したものと考えられる。しかし、全ての試料においてO-OSCは測定を繰り返しても大きな変化は見られなかった。このことから500°C (一定) で酸化還元反応を行った場合、特に、還元雰囲気ではJRC-CEO-1,2 が強く影響を受けることがわかる。

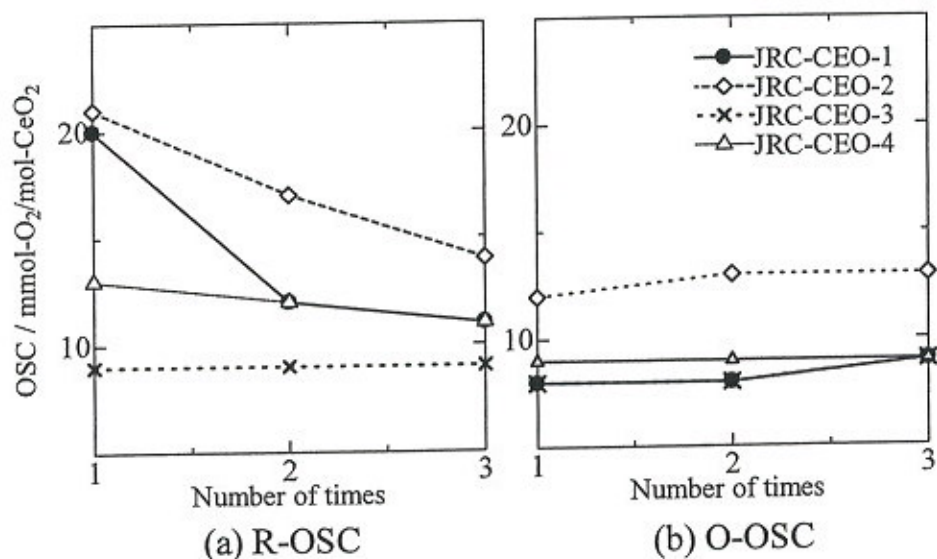


Fig. 3 500°Cにおける OSC

### 3. 温度の変化による OSC (500°C–600°C–500°C)

雰囲気切り替えることによる OSC 測定を、500°C で行なった後、600°C まで昇温し同様の測定を行ない、再び 500°C で測定を行ない熱による効果を見た。雰囲気切り替えによる OSC の測定は各温度で 2 回行ない、昇温速度、流速、雰囲気等の実験条件は 2 と同じである。各温度の 1 度目の雰囲気切り替えによる OSC を Fig. 4-1、2 度目を Fig. 4-2 に示す。これも 2 の結果と同様 R-OSC は大きな変化が見られたが、O-OSC では 1 度目も 2 度目もほぼ同じ値が得られた。従って O<sub>2</sub> の放出量と貯蔵量とは異なり、O<sub>2</sub> の放出量は粒子径や表面積に関係し、O<sub>2</sub> の貯蔵は温度によって決定される。

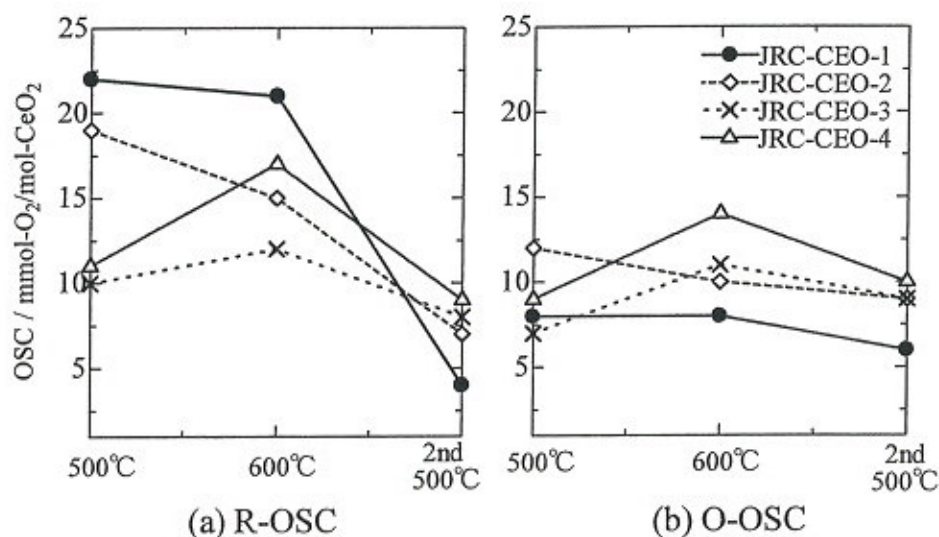


Fig. 4-1 1 度目の OSC

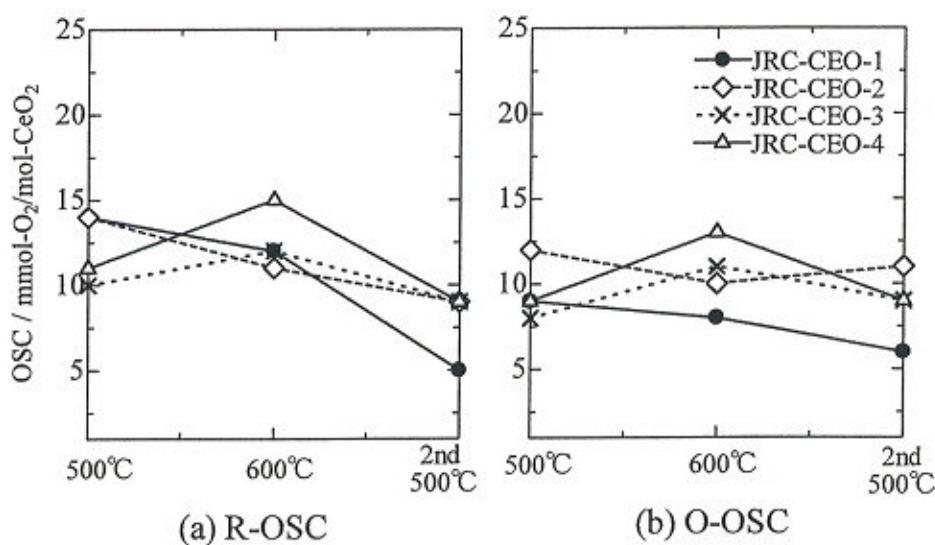


Fig. 4-2 2 度目の OSC



Fig.1にある重量変化でも JRC-CEO-1,2 は熱による影響が大きく、これが触媒の酸化還元挙動に反映しているものと考えられる。しかし、Fig.4.2 に有るように熱履歴による安定状態になると、どの触媒も同じ値に収束する。

(参考)

本研究室にて共沈法で調製を行った  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  (モル比 1:1) 試料 (500°C焼成) の  
500°CでのR-OSC:19 mmol- $\text{O}_2$ /mol- $\text{CeO}_2$ , O-OSC: 17 mmol- $\text{O}_2$ /mol- $\text{CeO}_2$ 、  
600°CではR-OSC: 50 mmol- $\text{O}_2$ /mol- $\text{CeO}_2$ , O-OSC:44 mmol- $\text{O}_2$ /mol- $\text{CeO}_2$   
であった。

# 参照触媒セリアによるCO酸化反応における酸化還元特性

(名古屋大) ○小田 智徳・清水 研一・薩摩 篤

## 1. 緒言

CeO<sub>2</sub>は還元処理により、可視領域(600~800 nm)にCe<sup>3+</sup>(酸素欠陥)に起因する吸収を持つ。<sup>1)</sup>本研究では、in-situ拡散反射UV-vis測定によりCeO<sub>2</sub>の酸化還元特性を評価した。CO酸化反応における触媒活性についても検討した。

## 2. 実験

### 2.1. 試料

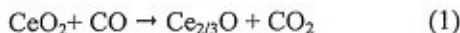
CeO<sub>2</sub>(JRC-CEO-1,2,3,4)を用いた。CO酸化反応では前処理なしで400℃にて使用し、UV-vis測定では500℃酸化(O<sub>2</sub>=10%, He balance)した後使用した。

### 2.2. CO酸化反応

CO酸化反応は、常圧固定床流通式反応装置にて触媒試料10mgを用い、反応ガス(CO=0.5%, O<sub>2</sub>=10%, He balance)を流速100 ml/minで流通させ、CO/CO<sub>2</sub>計により測定した。

### 2.3. 拡散反射UV-vis測定

拡散反射UV-vis測定はin situセルに触媒試料60mgを入れ、反応ガス(CO=0.5%, He balance)および(O<sub>2</sub>=10%, He balance)流通下でそれぞれ測定した。Ce<sup>3+</sup>による吸収(750 nm)の吸光係数は、CEO-1を500℃にてCO還元(60 min)した際に生成したCO<sub>2</sub>量とその時の吸収強度を用いて、式(1)の化学量論より算出した。



## 3. 結果と考察

### 3.1. CO酸化反応

Fig.1に反応温度400℃におけるCO転化率を示す。活性序列は、CEO-2>CEO-4>CEO-1>CEO-3の順であった。

### 3.2. 拡散反射UV-vis測定

Fig.2に400℃におけるCO還元処理(20 min)後の差スペクトルを示す。還元処理により、可視領域(600~800nm)にCe<sup>3+</sup>(酸素欠陥)に起因する幅広い吸収帯が現れた。同じ実験におけるCe<sup>3+</sup>による吸収(750 nm)の強度をCO還元処理時間に対してプロットした結果をFig.3に示す。図の曲線の数値微分によりCe<sup>4+</sup>からCe<sup>3+</sup>への還元速度(初速度)を見積った。還元が定常に達した後、流通ガスをO<sub>2</sub>(10%)に切り替え、Ce<sup>3+</sup>からCe<sup>4+</sup>への再酸化速度も見積った。

CEO-1,2,3,4を用いて、様々な反応温度で還元、再酸化速度を測定した結果をFig.4, Fig.5に示す。CEO-1は、酸化速度、還元速度ともに最も大きな値を示した。還元速度の序列は、CEO-1>CEO-4>CEO-2=CEO-3の順であった。CEO-1は反応温度上昇に伴う還元速度の上昇も著しい。再酸化速度は還元速度に比べて2桁程度速かった。CEO-1は再酸化速度も最大の値を示した。

時間に対して飽和に達した時の750nmにおける吸光度と吸光係数より、CO還元時におけるCe<sup>3+</sup>(酸素欠陥)の濃度を計算した(Fig.5)。欠陥濃度は温度とともに増加した。欠陥濃度の序列は300~500℃の温度域で、CEO-1>CEO-2>CEO-3>CEO-4となった。

なお、UV-visによるCeO<sub>2</sub>の酸化還元特性の序列とCO酸化反応の序列に明確な対応関係はみられなかった。

## 参考文献

- 1) C. Binet, A. Badri, J. Lalalley, *J.Phys.Chem.* **98** (1994) 6392.

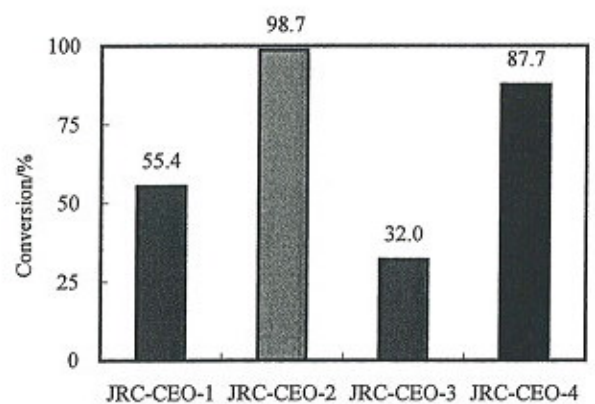


Fig.1 反応温度400℃におけるCO転化率



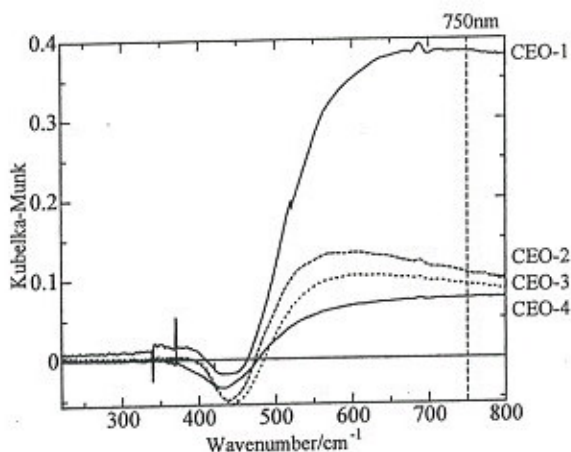


Fig.2 In-situ UV-vis 測定における CO 流通前後の 差スペクトル (反応温度 400°C)

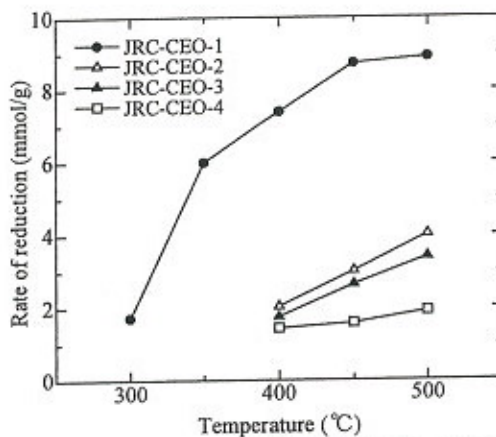


Fig.5 In-situ UV-vis測定による 750nmにおける CeO<sub>2</sub>還元率

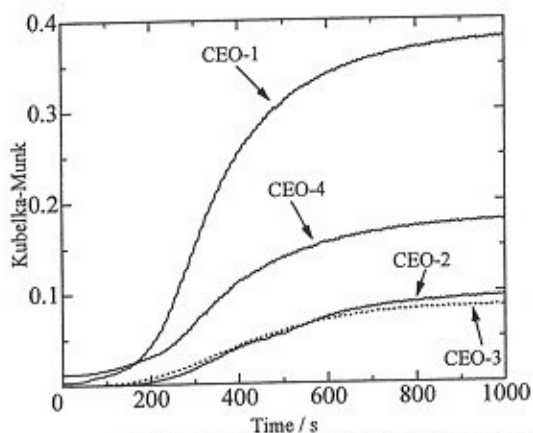


Fig.3 CO還元過程におけるCe<sup>3+</sup>吸光度の経時変化 (反応温度 400°C)

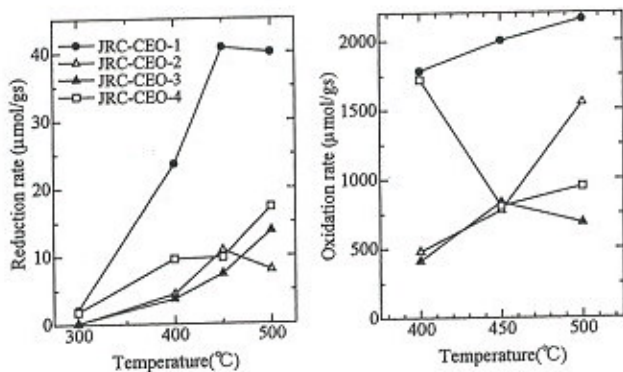


Fig.4 反応温度による還元速度および酸化速度変化

# 参照触媒セリア及びセリア添加アルミナの NO 選択接触還元活性

(北見工大) ○出口大佑・太田隆士・岡崎文保

## 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。本研究は、参照触媒  $\text{CeO}_2$  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。また、参照触媒セリアをアルミナに添加したときの SCR-NO の評価も行なった。

## 2. 実験方法

触媒には JRC-CEO-1, JRC-CEO-2, JRC-CEO-3 および  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (住友化学製 AKP-G015) を使用した。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  に  $\text{CeO}_2$  を添加する方法として、手動混合、ボールミル混合および遊星ボールミル混合を用いた。手動混合では参照触媒 JRC-CEO-2 および  $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒を 30-42 mesh に整粒し、空气中 500 °C で焼成してから、サンプルビンに入れて振り混ぜ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  $\text{NO}(1000 \text{ ppm}) + \text{O}_2(2\%) + \text{C}_2\text{H}_4(500 \text{ or } 1000 \text{ ppm})$ , Total flow rate =  $130 \text{ cm}^3/\text{min}$  を用い、生成ガスの分析はガスクロマトグラフで行った。

## 3. 結果と考察

以前報告した通り、参照触媒セリアはいずれも  $\text{C}_2\text{H}_4$ -SCR 活性を示さなかった (図示省略)。しかし、各素反応に関して検討を行なった結果、NO 酸化活性が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも高く、JRC-CEO-2 は反応温度 350 °C で NO から  $\text{NO}_2$  への転化率が約 46% に達した (Fig. 1.)。次に  $\text{C}_2\text{H}_4$  の単純燃焼に関して検討を行なった結果、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  が反応温度 600 °C で  $\text{C}_2\text{H}_4$  から  $\text{CO}_x$  への転化率 50% に達したのに対して、参照触媒  $\text{CeO}_2$  はいずれも反応温度 400 °C で  $\text{CO}_x$  への転化率が 50% へ達しており、 $\text{C}_2\text{H}_4$  酸化活性も高いことが分かった (Fig. 2.)。

ここで、NO 酸化活性が高いことから、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒に参照触媒  $\text{CeO}_2$  を添加することで  $\text{C}_2\text{H}_4$ -SCR 活性の向上を目指した。手動混合法を用いて  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に JRC-CEO-2 を添加した結果を Fig. 3. に示す。その結果、JRC-CEO-2 を添加した  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は 400 °C ~ 500 °C の領域において  $\text{N}_2$  転化率の向上が見られた。特に 1.0 wt% の時には 4 ポイントではあるが、最大 NO 転化率も向上した。NO +  $\text{O}_2$  反応を行なった結果、セリア添加アルミナの NO 酸化能力が確かに向上していることが確認できた。

次に  $\text{CeO}_2$  添加率を 1.0 wt% に固定し、JRC-CEO-2 と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の混合法を換えて実験を行なった結果を Fig. 4. に示す。その結果すべての混合法において、NO から  $\text{N}_2$  への転化率は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  よりも低温側へシフトしていた。最大 NO 転化率で比較すると、手動混合 >  $\text{Al}_2\text{O}_3$  > ボールミル混合 > 遊

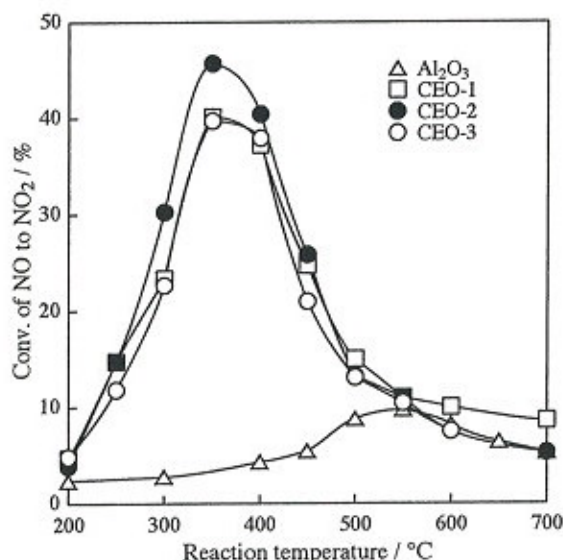


Fig. 1. Temperature dependence of the catalytic activity of various  $\text{CeO}_2$  for  $\text{NO} + \text{O}_2$ .

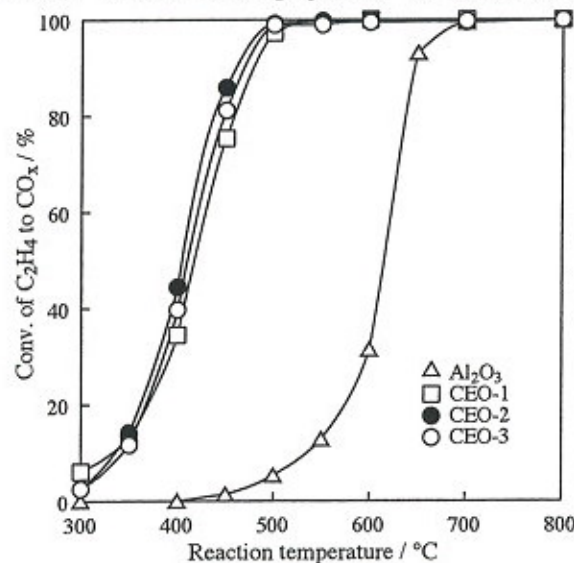


Fig. 2. Temperature dependence of the catalytic activity of various  $\text{CeO}_2$  for  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ .



星ボールミル混合という序列になり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  と  $\text{CeO}_2$  の相互作用が強い遊星ボールミル混合ものが最も NO 転化率が低かった。しかし、最大 NO 転化率を示す反応温度は、より  $\text{CeO}_2$  が高分散されているボールミルと遊星ボールミルの方が  $100^\circ\text{C}$  低温側へシフトしていた。手動混合した  $\text{CeO}_2$  添加  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の素反応について検討を行なった結果、低温域において NO の酸化能力が向上していることが確認できた (図示省略)。また、興味深いことに副反応である  $\text{C}_2\text{H}_4$  の燃焼反応が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  のそれよりも抑制されていた。このことは、 $\text{C}_2\text{H}_4$ -SCR 活性が低温域において向上した要因のひとつであると推測される。

次に、細孔分布の測定結果を Fig. 5. に示す。また同時に測定した表面積を Fig. 5. のプロット名の横に記した。その結果、JRC-CEO-1 には  $10 \text{ \AA}$  付近、JRC-CEO-2、JRC-CEO-3 は  $10 \sim 100 \text{ \AA}$  の範囲に細孔を持っていた。しかし、JRC-CEO-1 と JRC-CEO-2、JRC-CEO-3 では NO +  $\text{O}_2$  および  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$  において大きな差が無かったことから、HC-SCR 活性において細孔径および表面積の違いによる依存性は無いと考えられる。同時に測定した表面積結果を Tabel. 1. に示した。

最後に、JRC-CEO-2 の Ce4d 軌道の XPS プロファイルを示した。スペクトルのエリア比から電子状態の比を求めると、 $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+} = 4.29$  であった。このことから、JRC-CEO-2 は 4 価の  $\text{CeO}_2$  が多いことが分かった。

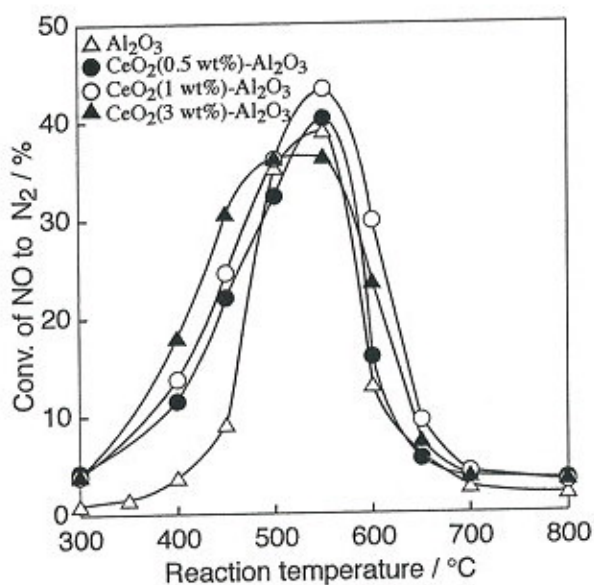


Fig. 3. Temperature dependence of the catalytic activity of various hand mixture catalysts for  $\text{C}_2\text{H}_4$ -SCR.

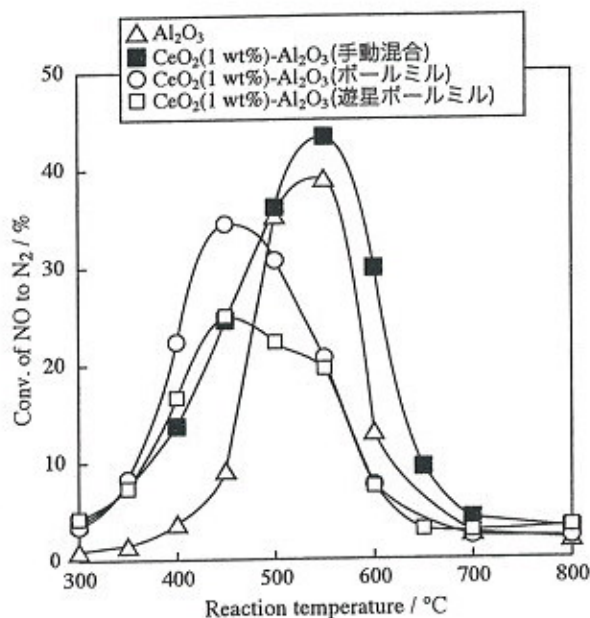


Fig. 4. Temperature dependence of the catalytic activity of various mixture catalysts for  $\text{C}_2\text{H}_4$ -SCR.

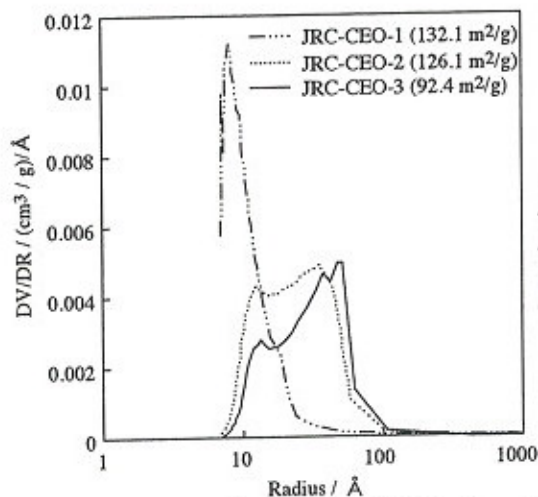


Fig. 5. Spectra of pore size distribution of various  $\text{CeO}_2$ .

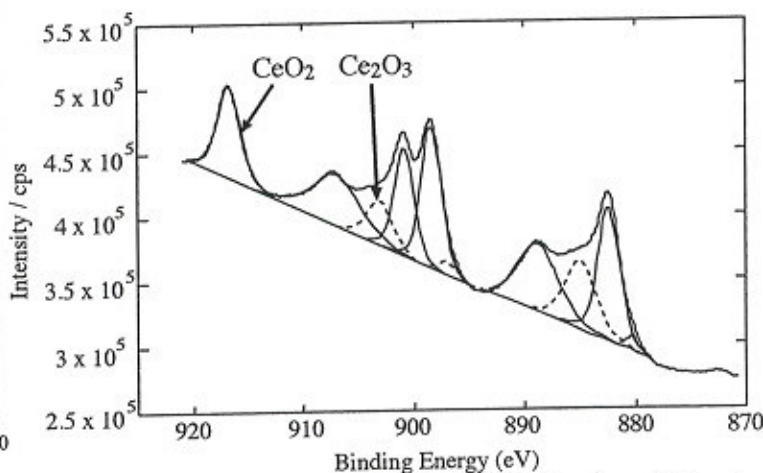


Fig. 6. Photoelectron spectra of the Ce 3d region obtained from JRC-CEO-2.

## 2-プロパノールの分解による参照触媒セリアの酸塩基性評価

(北教大函館) ○まつはし ひろみ いたう ふみや  
博美、伊藤 史也

**緒言** 2-プロパノールは酸点では脱水されプロピレンに、塩基点では脱水素されアセトンに変化する。本報告では、2-プロパノールの分解反応の活性・選択性を比較し、セリアの酸塩基性質を明らかにすることを目的とした。

**実験** 提供されたセリアを錠剤成型器でペレットとし、これを破碎し 32-50 メッシュに整粒した。その後触媒を空气中 773 K、あるいは 973 K で 3 時間焼成した。

2-プロパノールの分解は、パルス反応装置を用いて行った。触媒 100 mg を内径 4 mm の反応管に充填し、反応前に He 気流中 ( $20 \text{ ml min}^{-1}$ )、773 K で 2 時間活性化処理を行った。その後温度を 523 K まで下げ、 $1.0 \mu\text{l}$  の 2-プロパノールを 10 回マイクロシリンジで導入した。生成物の分析はガスクロマトグラフで行い、検出には TCD を用いた。

**結果** 773 K で焼成した JRC-CEO-1 の反応結果を図に示す。第 1、2 パルスでは転化率は 100% であるが、この部分では物質収支が取れていない。その後活性は急激に下がり、第 6 パルスから安定した。以上の結果から、活性の安定する 10 パルス目のデータで酸塩基性を評価することとした。773 K の焼成では CEO-2 が高活性であるが、973 K での焼成では CEO-3 の活性低下が少なく、結果的にこれが高活性となった。

生成した水の量はプロピレン量に比較して多く、また、反応後の触媒が灰色に変化していたことから、表面の酸素イオンによる酸化脱水素によるアセトンの生成が考えられた。分析ではプロピレンと  $\text{CO}_2$  を分離できていないので、詳細な検討が必要である。

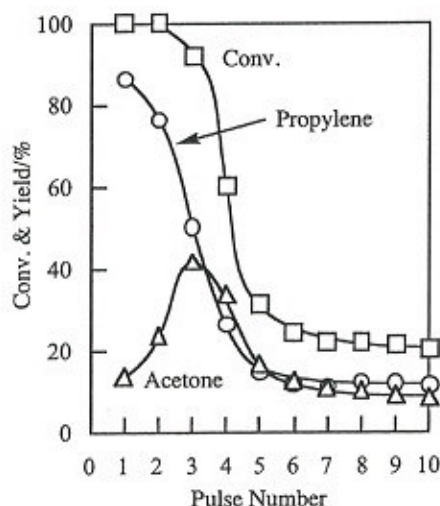


Fig. Conversion of 2-propanol on JRC-CEO-1 calcined at 773 K.

Table. Activity and selectivity of ceria catalysts for 2-propanol decomposition.

Catalyst	Calc. Temp./K	Conv./%	Selec./% <sup>a)</sup>
JRC-CEO-1	773	19.9	43.4
JRC-CEO-2	773	24.9	40.2
JRC-CEO-3	773	12.0	43.9
JRC-CEO-4	773	12.6	54.7
JRC-CEO-1	973	4.7	54.8
JRC-CEO-2	973	8.0	40.7
JRC-CEO-3	973	11.6	44.7

a): Selectivity of acetone.



# 参照触媒酸化セリウムを用いた二酸化炭素とアルコールからの直接有機カーボネート合成

(筑波大院数理工学) ○<sup>ほんだ</sup>本田 <sup>まさよし</sup>正義・<sup>ベガム</sup>Begum <sup>のーやーはん</sup>Noorjahan・<sup>くにもり</sup>国森 <sup>きみお</sup>公夫・<sup>とみしげ</sup>富重 <sup>けいいち</sup>圭一

## 1. 緒言

有機カーボネート類は広範な用途が期待でき、環境に優しい性質からグリーンケミストリーの観点で注目されている物質である。酸・塩基両機能性酸化物が、CO<sub>2</sub>とアルコールを原料とした直接有機カーボネート合成に有効であることを見出してきた<sup>1-11)</sup>。今回は、参照触媒(JRC-CEO-1,2,3,4)を用いて、アルコールとしてメタノールを用いたジメチルカーボネート(DMC)合成<sup>1-8)</sup>と、アルコールとしてプロピレングリコール(PG)を用いたプロピレンカーボネート(PC)合成<sup>9-11)</sup>について検討した。

## 2. 実験

触媒は673, 773, 873, 973, 1073, 1273 Kで3時間焼成した。回分式反応装置にCeO<sub>2</sub>、アルコールを入れ、PC合成の際にはアセトニトリル(AN)を溶媒として添加した。分析にはFID-GCを用いた。

## 3. 結果と考察

Scheme 1にDMC合成反応スキームを示す。この反応は平衡反応であり、本反応条件でのDMC収率は0.8 mmolである。CeO<sub>2</sub>を触媒として用いた場合、ジメチルエーテルなどの副生成物は検知されない。

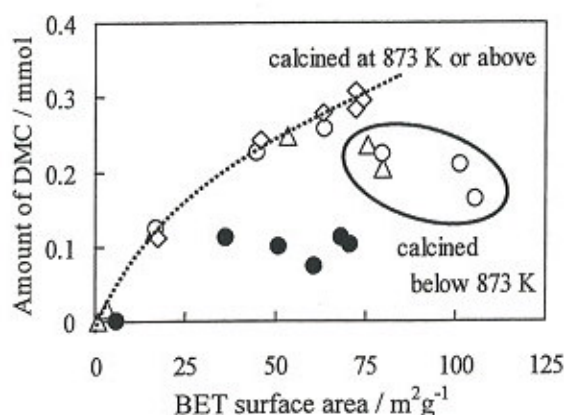
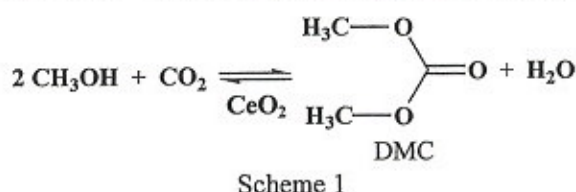


Figure 1 DMC 生成量と BET 比表面積の関係

Reaction conditions: CeO<sub>2</sub> 0.03 g JRC-CEO-1(△), JRC-CEO-2(○), JRC-CEO-3(◇), JRC-CEO-4(●), methanol 200 mmol, CO<sub>2</sub> 5 MPa, 403 K, 2 h

Figure 1にDMC生成量とBET比表面積依存性を示す。873 K以上で焼成した触媒の表面積とDMC生成

量には良い相関がある。一方873 K未満で焼成した触媒は焼成温度が下がるにつれてDMC生成量も減少する。これはDRIFTによる表面OH基の観察から、低温焼成の触媒表面にはDMC生成に不活性なアムルファス相が存在しているためと考えられる<sup>8)</sup>。

Scheme 2にPC合成反応スキームを示す。この反応も平衡反応であり、本反応条件での平衡収率は2.0 mmolである。CeO<sub>2</sub>を触媒として用いた場合、エーテルやポリカーボネート等の副生成物は観測されない。

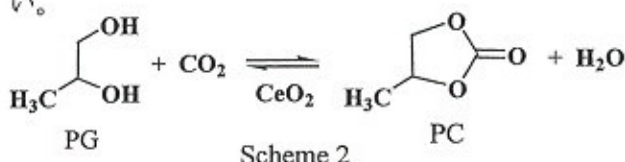


Figure 2にPC生成量とBET比表面積依存性を示す。DMC合成と同様、PC合成反応も873 K程度で焼成した触媒の活性が高いことがわかる。

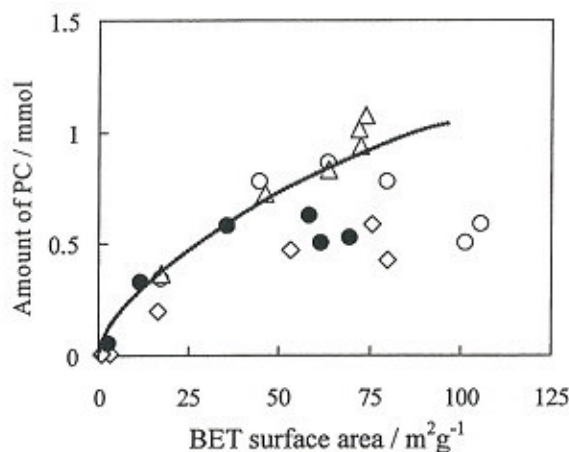


Figure 2 PC 合成における BET 比表面積依存性

Reaction conditions: CeO<sub>2</sub> 0.05 g JRC-CEO-1(△), JRC-CEO-2(○), JRC-CEO-3(◇), JRC-CEO-4(●), PG: AN = 100:120 mmol, CO<sub>2</sub> 5 MPa, 383 K, 2 h

- [1] K. Tomishige, et al., Catal. Lett., 58, 225 (1999).
- [2] K. Tomishige, et al., J. Catal., 192, 355 (2000).
- [3] Y. Ikeda, et al., Catal. Lett., 66, 59 (2000).
- [4] K. Tomishige, et al., Catal. Lett., 76, 71 (2001).
- [5] Y. Ikeda, et al., J. Phys. Chem. B, 105, 10653 (2001).
- [6] Y. Ikeda, et al., ACS sym. ser. 809, 71 (2002).
- [7] K. Tomishige, et al., Appl. Catal. A: Gen., 237, 103 (2002).
- [8] Y. Yoshida, et al., Catal. Today, 115, 95 (2006).
- [9] K. Tomishige, et al., Green Chem., 6, 206 (2004).
- [10] K. Tomishige, et al., Catal. Lett., 95, 45 (2004).
- [11] K. Tomishige, et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 153, 165 (2004)

# セリア触媒による一酸化炭素およびカーボンブラック燃焼反応特性

(京大院工<sup>1</sup>・東大院工<sup>2</sup>) ○羽野 茂樹<sup>1</sup>、山口 敦惟<sup>1</sup>、奥田 匡顕<sup>1</sup>、三津井 知宏<sup>1</sup>、  
松井 敏明<sup>1</sup>、菊地 隆司<sup>2</sup>、江口 浩一<sup>1</sup>

## 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燃焼方法の一つである<sup>[1]</sup>。酸素吸蔵能を有する CeO<sub>2</sub> は、自動車用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揮発性有機化合物の低温燃焼触媒など幅広い分野で用いられている<sup>[2-3]</sup>。本研究では、表面積が異なる種々の CeO<sub>2</sub> に Pt 粒子を担持し、触媒活性を比較した。活性評価は CO およびカーボンブラック(CB)燃焼活性により行った。

## 2. 実験

### 2.1 触媒調製

担持貴金属触媒の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-2:  $S_{\text{BET}} = 123 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , JRC-CEO-3:  $S_{\text{BET}} = 81 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , JRC-CEO-4:  $S_{\text{BET}} = 65 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ )を用いた。CeO<sub>2</sub> 担体を Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 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。Pt の担持量は 1 wt.% および 5 wt.% とした。

### 2.2 燃焼試験

CB 燃焼試験は熱重量(TG)分析装置を用いて行った。TG 測定は、触媒と市販の CB を物理混合し、窒素雰囲気下、300°C で前処理した後、空気流通下、200°C から 5°C min<sup>-1</sup> の昇温過程で行った。CB 含有量は 20 wt.% とした。

CO 酸化活性試験は、固定床常圧流通式反応装置に、反応ガス(CO, 5%; O<sub>2</sub>, 15%; N<sub>2</sub>, balance)を 80 ml min<sup>-1</sup>(空間速度 48,000 l kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> に相当)で供給し、室温から 1°C min<sup>-1</sup> で昇温させることにより行った。

### 2.3 物性評価

触媒の物性評価として、昇温還元(TPR)測定を行った。また、担持貴金属触媒について、触媒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 CeO<sub>2</sub> 担持貴金属触媒では、CeO<sub>2</sub> から放出された格子酸素により CO が酸化され、生成した CO<sub>2</sub> が CeO<sub>2</sub> 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、O<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>-CO パルス吸着測定を用いた<sup>[4-5]</sup>。

## 3. 結果および考察

### 3.1 CB 燃焼試験

表面積の異なる CeO<sub>2</sub> を用いて、CB 燃焼試験を行った(Fig. 1)。JRC-CEO-4 は表面積が最も小さいにも関わらず、高い燃焼活性を示した。TPR 測定を行った結果、JRC-CEO-4 では



格子酸素の還元起因するピークが最も低温で認められた。したがって、 $\text{CeO}_2$ の格子酸素が燃焼活性に関与していることが示唆された。また、JRC-CEO-2とJRC-CEO-3の燃焼活性を比較すると、高表面積であるJRC-CEO-2のほうが高い活性を示した。

### 3.2 CO酸化活性試験

種々のPt/ $\text{CeO}_2$ を用いて、CO酸化活性試験を行った結果をFig. 2に示す。JRC-CEO-4を担体としたPt/ $\text{CeO}_2$ は最も高い触媒活性を示し、JRC-CEO-2とJRC-CEO-3の活性は同程度であった。CO酸化活性とPt粒子径に明確な相関は認められなかった。

### 3.3 TPR測定

種々のPt/ $\text{CeO}_2$ 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 $\text{CeO}_2$ 表面酸素種の還元によるものである。Pt/ $\text{CeO}_2$ (JRC-CEO-4)ではPt種の還元ピークが最も低温で認められた。したがって、Pt種の還元がCO酸化反応に関与しており、最も低温で進行するPt/ $\text{CeO}_2$ (JRC-CEO-4)が高い酸化活性を示したものと考えられる。

### 参考文献

- [1] K. Eguchi, H. Arai, *Catal. Today* 29 (1996) 379.
- [2] K. Ito, K. Kishikawa, A. Watajima, K. Ikeue, M. Machida, *Catal. Commun.* 8 (2007) 2175.
- [3] T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi, *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 56.
- [4] 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.
- [5] T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda, *Appl. Catal. A: Gen.* 293 (2005) 91.

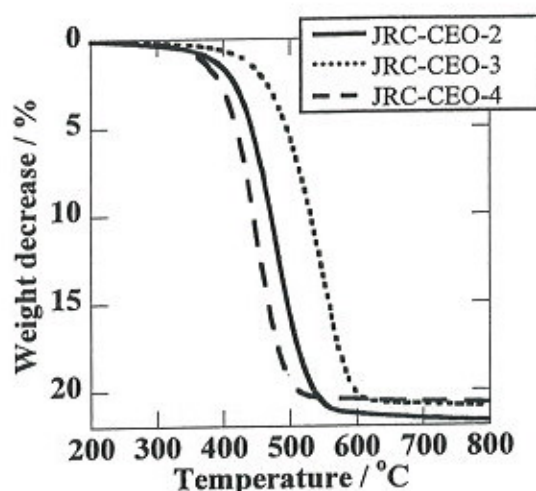


Fig. 1 TG curves of carbon black oxidation over  $\text{CeO}_2$  pretreated at 300 °C for 1 h under flowing  $\text{N}_2$  at 100 ml/min. Reaction conditions: air 100 ml/min; heating rate, 5°C/min.

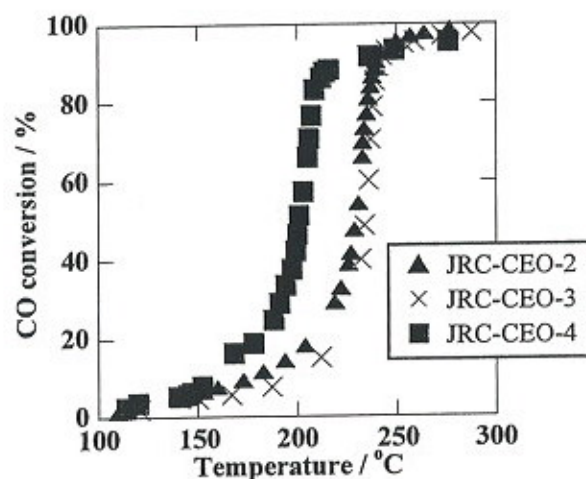


Fig. 2 CO oxidation over 1 wt.% Pt/ $\text{CeO}_2$ . Reaction conditions: CO 5%;  $\text{O}_2$  15%;  $\text{N}_2$  balance; total flow rate = 80 ml/min, S.V. = 48,000  $\text{l kg}^{-1} \text{h}^{-1}$ .

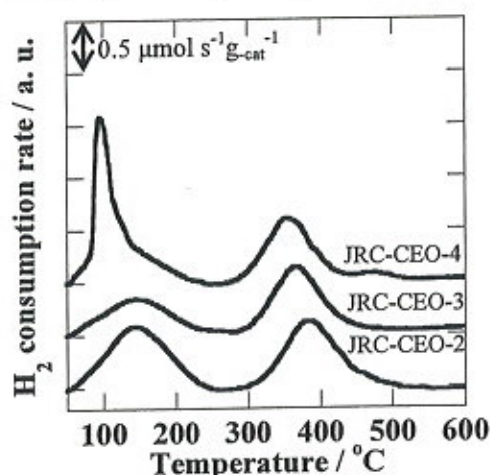


Fig. 3 TPR profile of 5 wt.% Pt/ $\text{CeO}_2$ .

# Pd/CeO<sub>2</sub>における SMSI 効果の発現とナフタレン水素化反応

(埼玉大院理工)

○阿部幸太・小林信吾・熊倉成一・  
大嶋正明・黒川秀樹・三浦弘

## 1. 緒言

CeO<sub>2</sub> は易還元性の酸化物であり、担持金属触媒ではこのような還元性の酸化物を担体に用いると SMSI(Strong Metal-Support Interaction)効果が発現することが知られている。本研究では参照触媒委員会より配布された CeO<sub>2</sub>(JRC-CEO-3,-4)を担体に用いて CeO<sub>2</sub>担持 Pd 触媒における SMSI 効果の発現とナフタレン水素化反応における触媒活性を検討した。

## 2. 実験方法

### 【触媒調製】

Pd/CeO<sub>2</sub> は含浸法により調製した。Pd の担持量は 2 wt%とし、Pd 前駆体には PdCl<sub>2</sub>(0.1M 塩酸溶液)を用いた。前駆体の水溶液を担体に加え 1 h 攪拌後、減圧下で水分を除去し 130°Cで一晩乾燥させた。その後、得られた固体に 500°Cで 3h の焼成を施し、200-500°Cで 5 h の水素還元(1次還元)を行い、目的とする触媒を得た。調製した触媒はふるいにかけて 100mesh 以下にした。焼成、及び還元過程における昇温速度は 4.5°C・min<sup>-1</sup>である。触媒表記については、JRC-CEO-3 を担体に用いた場合は Pd/CeO<sub>2</sub>-No.3、JRC-CEO-4 を担体に用いた場合は Pd/CeO<sub>2</sub>-No.4 と表記する。

### 【BET 比表面積測定】

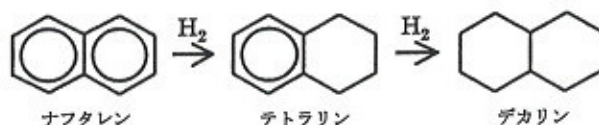
装置には SA-6200(堀場製作所)を用いた。前処理として窒素流通下 300°C、30 min の水分除去を行った。

### 【CO 化学吸着量測定】

装置には CO パルス吸着量測定装置(BP-1 大倉理研)を用いた。前処理として He を 130°Cで 30 min パージし、200~500°Cで 1 h の水素還元(2次還元)を行った。その後、2次還元と同じ温度で He を 30 min パージし、系内から H<sub>2</sub> を除去した。前処理後、27°C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 0.0929 ml)。未吸着 CO を熱伝導度検出器(TCD)により検出することで CO 吸着量を算出した。本研究では 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】

反応装置にはオートクレーブを用いた。反応前処理として触媒に 130°C、30 min の真空排気、200-500°C、1 h 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である。反応条件は、触媒量が 0.1 g、反応物量 7.8 mmol、初期水素圧 10 kgf・cm<sup>-2</sup>、反応温度 70°C、反応時間 1 h とした。反応物にはナフタレン 1.0 g を用い、溶媒に n-トリデカン 40 ml を使用した。生成物の分析は FID-GC により行った。目的生成物であるテトラリン(テトラヒドロナフタレン)の選択率は 100%だった。



Scheme 1 ナフタレン水素化反応

### 【触媒の再酸化処理】

再酸化処理には 1次還元 500°Cの触媒を用いた。触媒調製時の焼成と同様に行い、500°Cで 1 h の焼成を行った。その後の CO 吸着量測定、及びナフタレン水素化反応の前処理に 200°Cで 1 h の水素還元(2次還元)を行った。



### 3. 結果と考察

図1に還元温度と BET 比表面積の関係を示す。Pd/CeO<sub>2</sub>-No.3, No.4 共に還元温度が変化しても BET 比表面積は一定であった。白抜きのプロットで再酸化処理後(1次還元 500℃ → 再酸化 500℃ 1h)の結果を示す。再酸化処理をしても比表面積に変化はみられなかった。

図2に還元温度と Pd 分散度の関係を示す。どちらの触媒も還元温度の上昇に伴い、Pd 分散度は減少した。また、Pd/CeO<sub>2</sub>-No.3 の方が Pd 分散度は高くなった。

白抜きのプロットで再酸化処理を行った触媒の Pd 分散度を示す。500℃で水素還元したサンプルと比較すると、再酸化処理により、両方の触媒で Pd 分散度が大きく回復した。これより可逆性のある SMSI 効果の発現と解除が両方の触媒から確認された。

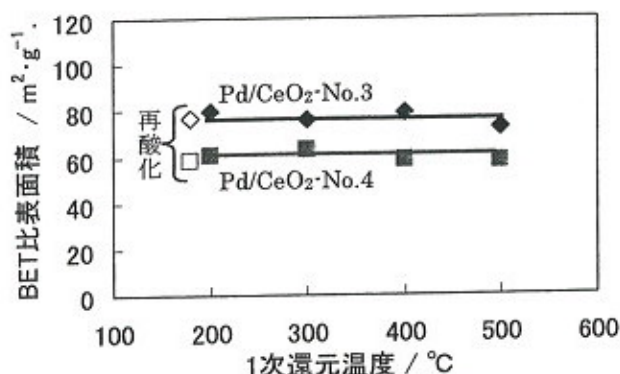


Fig.1 還元温度と BET 比表面積の関係

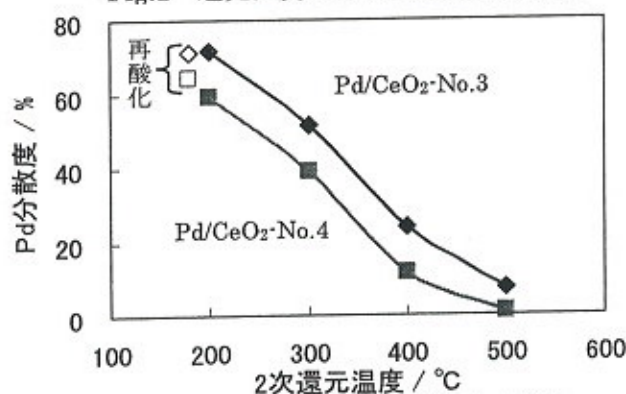


Fig.2 還元温度と Pd 分散度の関係

図3に各還元温度におけるナフタレン水素化反応の結果を示した。転化率、TOF 共に Pd/CeO<sub>2</sub>-No.3 の方が高い値を示した。Pd/CeO<sub>2</sub>-No.3 は還元温度が 500℃になると転化率は低下し、Pd/CeO<sub>2</sub>-No.4 では還元温度が 400℃以上で転化率は低下した。TOF は両方の触媒で同様な傾向を示しており、還元温度の上昇と共に増加した。この原因として、CeO<sub>2</sub>の還元種、つまり SMSI 効果の発現が担持した Pd に電子的な影響を与えたと考えられる。

白抜きのプロットで再酸化処理した触媒のナフタレン水素化反応結果を示す。2次還元温度 200℃のデータと比較すると、Pd/CeO<sub>2</sub>-No.3 では再酸化処理した触媒の方が転化率、TOF は若干低いが、Pd/CeO<sub>2</sub>-No.4 では再酸化処理した触媒の方が、転化率、TOF 共に高くなった。これらは再酸化処理の過程である 1次還元 500℃の熱処理によって Pd の表面構造が変化したためではないかと考えられる。

### 結論

担体に JRC-CEO-3 を用いた触媒(Pd/CeO<sub>2</sub>-No3)が最も高活性であったことから、CeO<sub>2</sub>の焼成温度の制御が高活性な触媒の調製に重要であると考えられる。

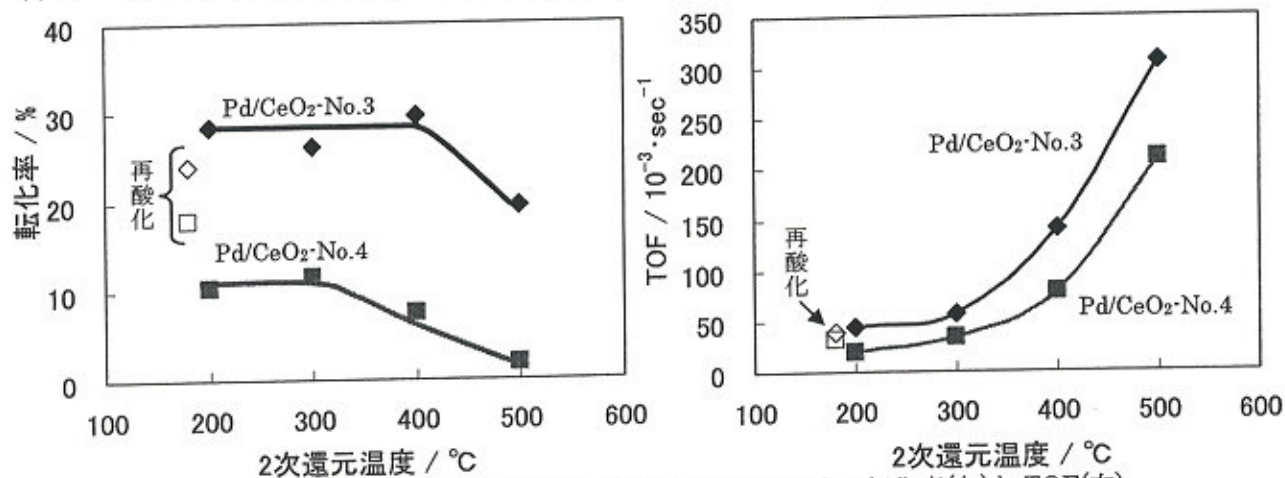


Fig.3 各還元温度におけるナフタレン水素化反応の転化率(左)と TOF(右)

## 1. 緒言

トルエンの空気酸化のためのトリガとして、セリアを担体とする触媒に電場を印加した場合の酸化特性、ならびにエタノールの分解に対して白金をセリアに担持した触媒への電場印加による作用について、それぞれ検討した。2つの実験について別々に紹介する。

### 2-1. トルエン酸化に関する実験方法

実験はすべて固定床流通式反応器に触媒を充填し、静電場を印加する場合は充填層の上下に電極を設置し600Vを印加電圧とした。使用した担体はCeO<sub>2</sub>(JRC-CEO-1, JRC-CEO-3)であり、また比較のために活性炭(AC)ならびにZrO<sub>2</sub>(JRC-ZRO-2)をそれぞれ担体のまま、あるいは担持金属としてFe、Niを担持させ用いた。すでに本参照触媒討論会にてCEOは高温での熱処理によるシンタリングが報告されているため、まず担体のみにおいて焼成温度を変化させて実験を行った。実験操作はまず原料であるトルエン蒸気をN<sub>2</sub>ガスで同伴気化し10分間反応器内を置換した後、反応開始温度まで上昇させ、温度が安定した後に空気も供給し反応を開始した。生成ガスはn-ヘプタンによりトラップし、トラップを通過後、ガスクロマトグラフにより定性、定量を行うとともに生成ガスの流量を測定した。

### 2-2. エタノール分解に関する実験方法

実験はすべて固定床流通式反応器に触媒を充填し、静電場を印加する場合は充填層の上下に電極を設置し200Vを印加電圧とした。反応管には内径4.0mm、外径6.0mmの石英管を用い、キャリアーガスとしてArを用い、原料であるエタノールはケミカルポンプにより送液し気化して供給した。触媒として5wt% Pt/CeO<sub>2</sub>(CEO-3)を反応管に100mg

充填し673Kにおいて一時間水素雰囲気下で還元後、反応に用いた。反応中はデジタルオシロスコープで電流電圧波形を測定し、GC-TCD、GC-FIDにより生成ガスの定性、定量を行った。原料転化率は生成したドライガスから算出した炭素基準値である。

### 3-1. トルエンの酸化に関する結果と考察

AC, Fe/AC, Ni/ACにおいて423K以下では電場の有無にかかわらずトルエンの酸化はみられなかった。また、ZrO<sub>2</sub>についてもZrO<sub>2</sub>のみ、Fe/ZrO<sub>2</sub>、Ni/ZrO<sub>2</sub>について比較した結果、いずれの場合においても電場の有無にかかわらず453Kまではトルエンの酸化は起こらなかった。CeO<sub>2</sub>(CEO-1)において焼成温度を変化させ活性試験を行った結果、未焼成のCeO<sub>2</sub>はAirを供給させた9min後には自動酸化が発現した。焼成温度の上昇とともに酸化開始温度は上昇し、CeO<sub>2</sub>の燃焼アシスト活性は表面積が大きく影響していると考えられる。

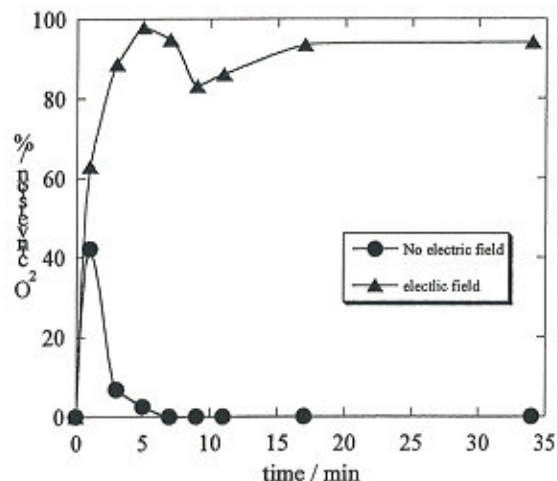


Fig.1 Effect of electrostatic field on CEO-3, W/F=4.19, 463 K.

また、反応温度463Kでは電場の有無により酸化挙動が大きく変わり、電場の印加が自動酸化を発現させバルク酸素を引き出すトリガとしての効果があることが確認された。これは静電場によりCeO<sub>2</sub>



の格子酸素が酸化に寄与し自動酸化が進行したためと考える。

### 3-2. エタノール分解に関する結果と考察

触媒のみの反応 (Mode A) と電極間に触媒を充填し静電場を印加した反応 (Mode B) について検討を行った。各種反応における転化率の比較を Fig.2 に示す。

Mode B においては、静電場の印加によって触媒のみの反応に比べ全ての温度域で転化率の向上が確認され、選択率は触媒のみの反応とほぼ同様の傾向を示した。また触媒間に電流を流すことによる加熱の影響を確認するためサーモグラフィにより反応場の温度測定を試みた。石英管表面の温度と触媒層温度との相関を求め、静電場の影響を検討したところ、反応場の温度上昇はわずか 5~10 K 程度であった。これより Mode B では触媒に電場を印加することにより、静電場と反応場の相互作用により活性が向上したと考えられる。

静電場の制御パラメーターである電流値の変化に関して検討を行った。573 K において触媒のみ (Mode A) と、Mode B において電流値 3.0 mA のもの、8.0 mA のものの 3 通りにおいてそれぞれ 90 分反応した結果を Fig.3 に示す。同一反応温度においては印加電流値が高いほどエタノール分解活性が向上することが確認された。

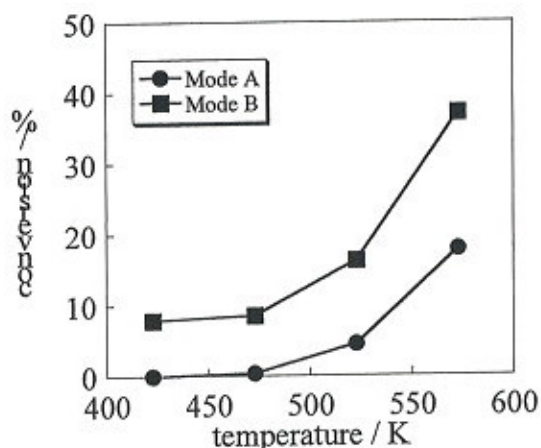


Fig.2 Effect of electrostatic field on ethanol degradation.

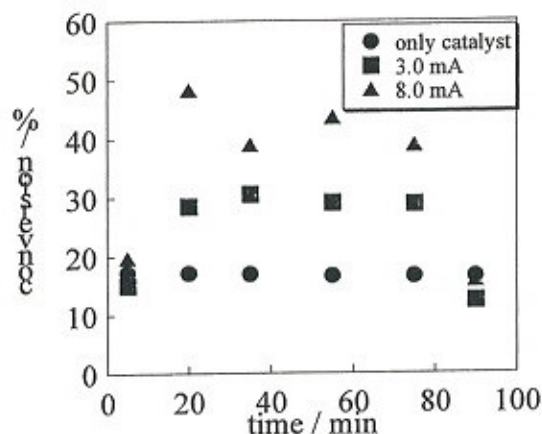


Fig.3 Effect of input current.

### 4. まとめ

セリア (とりわけ CEO-3) を担体として用いた触媒反応においてのみ、静電場が反応促進に大きな影響を持つことを見いだした。トルエンの酸化に関しては、静電場の印加により CEO-3 の場合 W/F=4.19 において 463~493 K では電場印加により自動酸化のプロモートが確認された。また、エタノールの分解においては、静電場の印加によりセリア担持白金触媒の活性が大きくプロモートされることがわかった。これらは、熱バランスの解析から、通電による加熱の影響ではなく、静電場によるバルク内格子酸素の易動性に影響を及ぼしていると考えられる。担体を変えるとこれら現象は確認されず、一方で反応原料を変えても同様の現象が確認された。トルエン酸化は発熱、エタノール分解は吸熱反応であり、どちらにもセリアの担体酸素の電場による効果が確認されたことは興味深い。

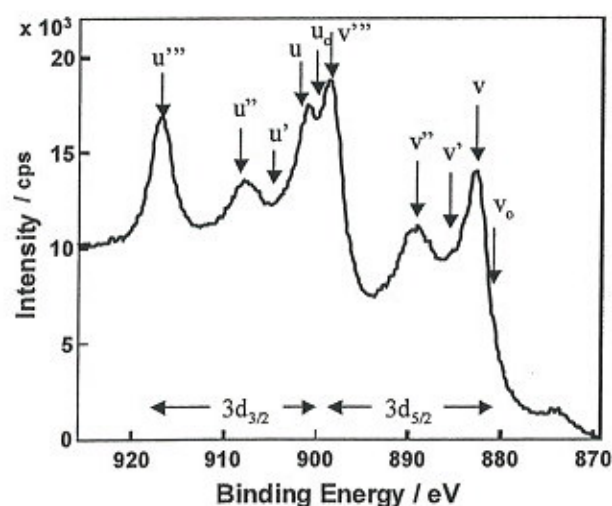
## 1. 緒言

水素生成を目的としたエタノール改質触媒開発において、当研究室では Rh, Mn の共担持触媒について研究を行っている。担体には、エタノールの酸化的水蒸気改質を円滑に進行させる上で、酸素供給能力が期待される CeO<sub>2</sub> を用いている。

本研究では、活性が高かった CEO3 を担体とした触媒の、前処理および反応中の表面状態について報告する。

## 2. 酸化セリウムの Ce の XP スペクトル

まず、図 1 に典型的な CeO<sub>2</sub> の Ce 3d の XP スペクトルを示す。このスペクトルピークの帰属はすでに報告されており [1]、CeO<sub>2</sub> では、Ce-O 結合による化学シフトピーク (v''', u''': Ce (6s<sup>0</sup> 4f<sup>0</sup>) - O (2p<sup>6</sup>)) と O 2p からの電荷移動による 2 つのサテライトピーク (v, u: Ce (6s<sup>0</sup> 4f<sup>0</sup>) - O (2p<sup>4</sup>), v'', u'': Ce (6s<sup>0</sup> 4f<sup>1</sup>) - O (2p<sup>5</sup>)) が 3d<sub>5/2</sub> と 3d<sub>3/2</sub> のそれぞれで観測される。一方、Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では、Ce (6s<sup>0</sup> 4f<sup>0</sup>) - O (2p<sup>4</sup>) (v<sub>0</sub>, u<sub>0</sub>) と Ce (6s<sup>0</sup> 4f<sup>1</sup>) - O (2p<sup>5</sup>) (v', u') がそれぞれで観測される。これらの強度の強弱で表面近傍の Ce の酸化数について議論することが可能になる。



Peak	u'''	u''	u'	u	u <sub>0</sub>	v'''	v''	v'	v	v <sub>0</sub>
B. E. (eV)	916.70	907.45	903.05	901.05	898.90	898.40	888.85	884.45	882.60	880.60

図 1. CEO3 の Ce 3d の XP スペクトルと、それぞれのピークの同定およびそれらの binding energy [1]。

3. エタノールの酸化的水蒸気改質反応における Rh-Mn/CeO<sub>2</sub> 触媒内の CeO<sub>2</sub> について

Rh-Mn/CeO<sub>2</sub> 触媒によるエタノールの酸化的水蒸気改質反応  $C_2H_5OH + O_2 + H_2O \rightarrow 4H_2 + 2CO_2$  は、Mn(6 wt%) と Rh(2 wt%) を CEO3 に含浸法で担持し、酸化、還元処理を行った触媒を用いて行った。この触媒に、エタノール、酸素、水を一定量供給しつつ触媒の温度を上げたときの主な成分を質量分析器で測定した結果を図 2 に示す。低温では、主にエタノールの酸化反応 (アセトアルデヒド生成) が起こっているが、210 °C から急激な酸素消費と水素と二酸化炭素の生成が見られる。このことは、反応経路がアセトアルデヒドからアセテートを経て水素と二酸化炭素になる反応の速度が上がったことを示唆している。

この水素生成反応の前後で、触媒表面の何が変化しているかを知るため、昇温反応を 180 °C および 250 °C で止め He 雰囲気中で空冷した試料の XPS 測定を行った (図 3)。図 3 には、未処理の CEO3 および本反応で用いている触媒の前処理 (酸化・還元処理) 後の Ce の XP スペクトルも示してある。

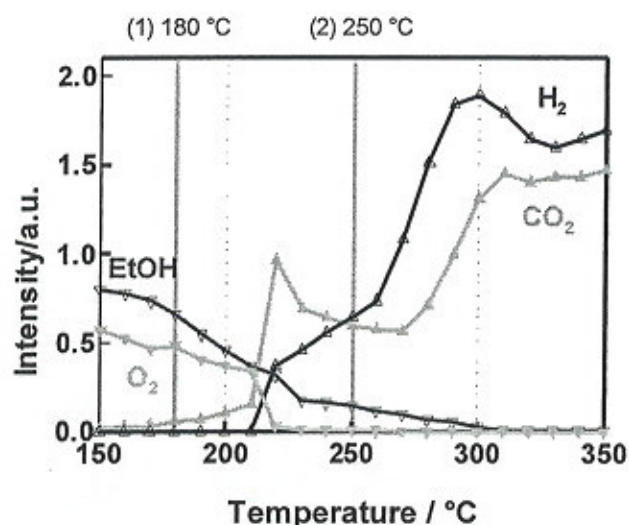


図 2 Rh-Mn/CeO<sub>2</sub> 触媒におけるエタノール酸化的水蒸気改質反応の昇温反応時の各成分濃度の変化。



未処理の CEO3 は、主に  $Ce^{4+}$  によるシグナルが強く観測されているが、 $v_0, v', u_0, u'$  に相当するエネルギーの光電子強度も十分に大きい。このことは、表面近傍には (も?)  $Ce^{4+}$  だけでなく  $Ce^{3+}$  も共存していることを意味する。この CEO3 に Mn(6 wt%) と Rh(2 wt%) を担持し、450 °C で酸化処理を施したところ (図 3 “oxidation”)、CEO3 で見られていた  $Ce^{3+}$  に起因する強度が消失した。ただしスペクトルは、表面の構造や組成の不均一性などに由来する differential charging の効果により全体にブロードになっている。なお、この試料では Mn と Rh はそれぞれ  $MnO_2$  および  $Rh_2O_3$  の状態で存在していた。続いてこの試料を 450 °C で水素還元処理を行ったところ (図 3 “reduction”)、シャープな  $Ce^{4+}$  の XP スペクトルが得られた。しかし、特に  $Ce^{3+}$  の強度増加は見られていないため、この還元処理ではセリア表面はほとんど  $CeO_2$  のままであることがわかる。この触媒の Mn は大部分が MnO として、また Rh は  $Rh^0$  と  $Rh_2O_3$  が共存している状態で観測された。

このように処理した触媒を用いて、エタノール酸化的水蒸気改質反応を行ったところ、水素・二酸化炭素生成がほとんど見られずアセトアルデヒドのみが生成している温度では、Ce に限らず Mn や Rh も酸化処理を施した状態とほぼ同じ XP スペクトルが観測された (図 3 “180 °C”)。ところ

が酸化的水蒸気改質反応が進行し始めた状態になると、Ce は還元処理を行った状態に等しくなった (図 3 “250 °C”)。このとき Mn は MnO となっていたが、Rh はほとんど全てが  $Rh^0$  として観測された。つまり、低温領域では、供給される酸素によって担体を含む触媒表面全体が酸化され、主にエタノールからアセトアルデヒドへの酸化反応が進行している。しかし 210 °C を超えたところで突然アルデヒドとアセテートの改質反応が促進され、この反応が進む上で、触媒表面は見かけ上定常的に還元状態になっていると考えられる。酸素は供給され続けているにもかかわらず、この温度以上では観測されなくなることから、すべての酸素が効率的に反応で消費されていることになる。CEO3 に Rh のみを担持した触媒では、生成した水素が燃焼し水になる反応が起こりやすくなっているため、セリアに吸収された酸素は MnO (もしくは  $MnO_2$ ) によって適度に放出をコントロールされ、Rh 上で炭化水素の改質反応に程よく使われる状態が保たれ始めていると考えられる。

[1] M. Romeo, K. Bak, J. El Fallah, F. Le Normand and L. Hilaire, *Surf. Interface Anal.*, **20**, 508 (1993).

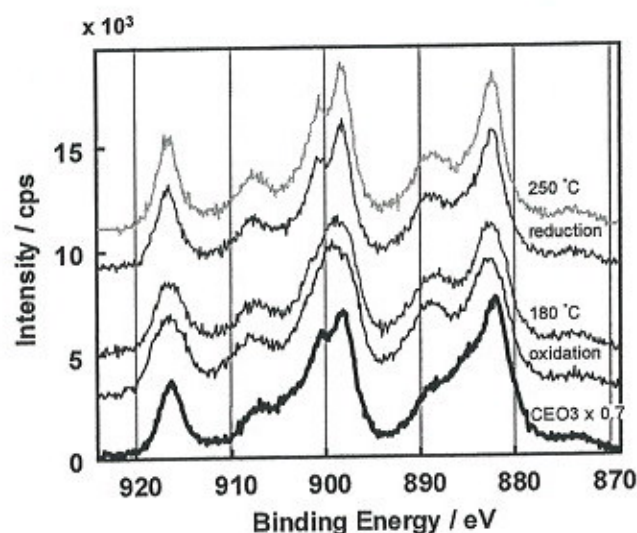


図 3 Rh・Mn/CeO<sub>2</sub> 触媒における各処理後の Ce の XP スペクトル変化。CEO3 は強度を 70% に補正してある。



### 1. 緒言

近年、燃料電池の燃料としての  $\text{H}_2$  の需要拡大から、炭化水素の改質反応の研究が盛んに行われている。従来の水蒸気改質反応は、反応温度が高温であるために起動に時間を要する、吸熱反応であるために外部からの熱供給を必要とするといった問題がある。これに対して我々は  $\text{H}_2$  還元処理をした  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$  を触媒とすることで、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  の酸化的改質反応を常温から無加熱で駆動できることを見出している<sup>1)</sup>。これは還元した  $\text{CeO}_2$  担体が常温で酸化される際の発熱を利用し、 $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$  の酸化的改質反応の駆動温度である  $250\text{ }^\circ\text{C}$  程度まで触媒層を急激に加熱するものである。さらに、反応駆動時に酸化された  $\text{CeO}_2$  担体は、改質反応により生成した  $\text{H}_2$  などの還元性ガスにより再び還元され、以降は  $\text{H}_2$  還元無しで反応の駆動を繰り返すことができることが分かった(Fig.1)。このプロセスにおいて、 $\text{CeO}_2$  担体の比表面積や還元度等の性質が反応駆動に必要な  $\text{H}_2$  還元の温度、繰り返しの可否、反応活性等に影響を及ぼすと考えられる。そこで JRC-CEO1~4 について、様々なキャラクターゼーションによりその性質の違いを比較し、また反応実験を行い担体の性質が反応に及ぼす影響について検討した。

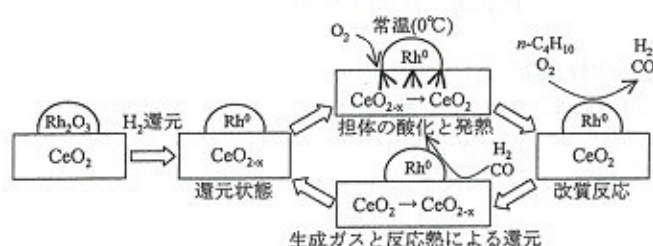


Fig.1. 酸化的改質反応の繰り返し駆動。

### 2. 実験

$\text{CeO}_2$  は JRC-CEO1~4 を用いた。 $\text{Rh}/\text{CeO}_2$  は各担体を  $800\text{ }^\circ\text{C}$  で仮焼成後、蒸発乾固法により  $\text{Rh}$  を担持(1 wt%) し、 $450\text{ }^\circ\text{C}$  で 5 h 焼成することで調製した。XRD は JRC-CEO3, 4 について未処理、 $800\text{ }^\circ\text{C}$  焼成、 $800\text{ }^\circ\text{C}$  焼成後  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  再焼成、 $800\text{ }^\circ\text{C}$  焼成後  $1000\text{ }^\circ\text{C}$   $\text{CH}_2$  還元したものを測定し、Scherrer 式により結晶子径を計算した。 $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ (JRC-CEO3, 4)について TPR 測定を行った。 $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ (JRC-CEO1~4)を  $400, 600, 800\text{ }^\circ\text{C}$  で  $\text{H}_2$  還元した後、 $50\text{ }^\circ\text{C}$  で  $\text{O}_2$  吸収量を測定し、還元性の比較をした。活性測定には固定床流通式反応装置を用い、触媒  $\text{Rh}/\text{CeO}_2$ (JRC-CEO3, 4)  $0.2\text{ g}$  を充填し、前処理として  $800\text{ }^\circ\text{C}$  で 1 h の  $\text{H}_2$  還元を行った。その後、その温度で  $\text{Ar}$  パージした後常温まで放冷し、ガス組成比  $n\text{-C}_4\text{H}_{10}/\text{O}_2/\text{N}_2/\text{Ar}=37/74/14/282(\text{ml}/\text{min})$  の混合ガスを供

給した。それ以後、電気炉のヒーターは OFF とし、無加熱条件で活性測定を行った。駆動 30 min 後の生成ガスを GC で分析し、反応ガスを  $\text{Ar}$  に切り替え常温まで冷却した。その後再び反応ガスを供給し駆動を行えるか検討した。

### 3. 結果と考察

#### XRD

JRC-CEO3, 4 の未処理、各処理後の XRD パターンを Fig.2 に示す。それぞれの XRD パターンで、 $\text{CeO}_2$  のピークのみが見られた。高温で焼成したものほどピーク強度が高くなり、サンプルの焼結が進んでいた。

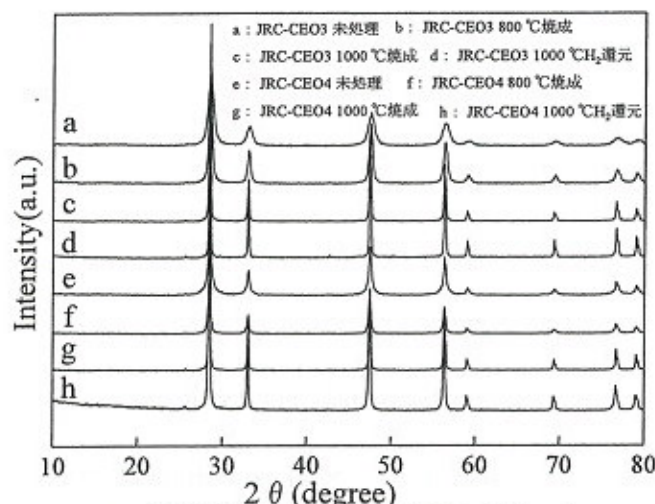


Fig.2. 各処理後の  $\text{CeO}_2$  の XRD パターン。

#### 比表面積、結晶子径

XRD パターンから算出した各処理後の  $\text{CeO}_2$  の結晶子径、及び BET 測定により求めた比表面積を Table 1 に示す。いずれのサンプルについても、高温で焼成すると焼結により比表面積が小さく、結晶子径が大きくなった。 $\text{H}_2$  還元を行うと更に焼結が進み、比表面積が小さくなった。また、ほとんどの処理後で JRC-CEO4 は JRC-CEO3 より比表面積が小さく、結晶子径が大きくなった。

Table 1 各比表面積、結晶子径

	比表面積( $\text{m}^2/\text{g}$ )		結晶子径(nm)	
	JRC-CEO3	JRC-CEO4	JRC-CEO3	JRC-CEO4
未処理	81	65	11	27
$800\text{ }^\circ\text{C}$ 焼成	46	12	20	29
$1000\text{ }^\circ\text{C}$ 再焼成	12	8	39	40
$1000\text{ }^\circ\text{C}$ $\text{H}_2$ 還元	2	2	50	40

#### TPR

JRC-CEO3, 4 の未処理、 $800\text{ }^\circ\text{C}$  焼成、 $\text{Rh}$  担持後の TPR 測定結果をそれぞれ Fig.3, 4 に示す。



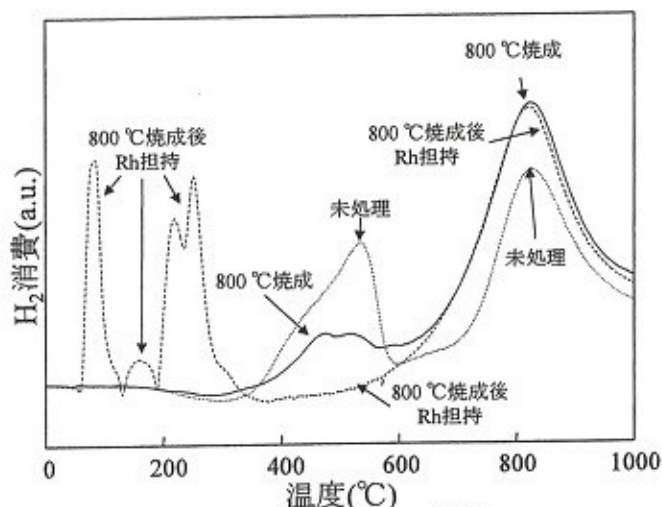


Fig.3. JRC-CEO3のTPR結果.

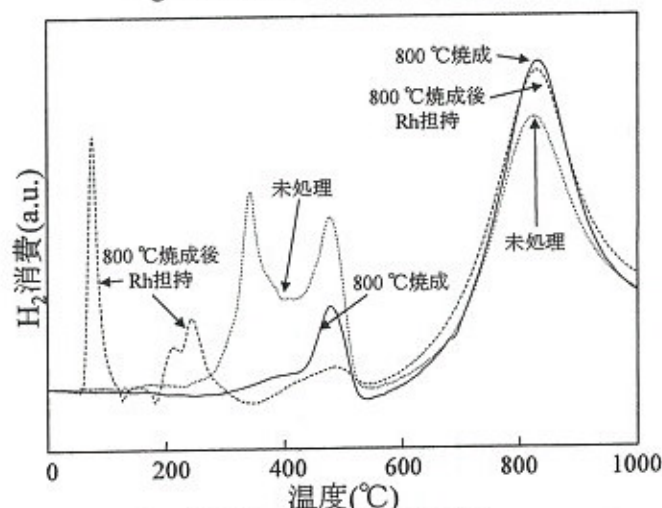


Fig.4. JRC-CEO4のTPR結果.

100 °C付近に、 $Rh_2O_3$ の還元による  $H_2$  消費が見られた。また、300~600 °C付近に  $CeO_2$  表面の、600 °C以上で  $CeO_2$  内部の還元時の  $H_2$  消費が見られた。未処理では、比表面積が大きいので 500 °C付近のピークが大きかった。Rhを担持すると、表面近傍のピークが250 °C程度に低温化した。

#### O<sub>2</sub> 吸収量測定

O<sub>2</sub> 吸収量測定結果を Table 2 に示す。これらの O<sub>2</sub> 吸収は、 $Rh^0$  が酸化するときのもの、還元された

Table 2 O<sub>2</sub> 吸収量測定結果

	H <sub>2</sub> 還元温度(°C)	O <sub>2</sub> 吸収量(μmol/g)
Rh/JRC-CEO1	400	18
	600	154
	800	736
Rh/JRC-CEO2	400	99
	600	382
	800	768
Rh/JRC-CEO3	400	101
	600	333
	800	771
Rh/JRC-CEO4	400	95
	600	274
	800	811

$CeO_2(CeO_{2-x})$ が酸化され、元に戻る時のものである。各触媒で、還元温度が上がるほど O<sub>2</sub> 吸収量が多くなった。TPR から、400 °C還元時の O<sub>2</sub> 吸収の多くは Rh のものであり、600, 800 °Cでは担持している Rh が酸化される際の O<sub>2</sub> 吸収量(73 μmol/g)を大きく上回っていたことから  $CeO_2$  によるものである。各触媒を見ると、Rh/JRC-CEO1 が全体的に O<sub>2</sub> 吸収量が少なかったが、他は大きな差は見られなかった。

#### SEM

SEM 画像を Fig.5 に示す。未処理、焼成後で大きな違いは見られなかった。また、JRC-CEO3, 4 の間にも違いは見られなかった。

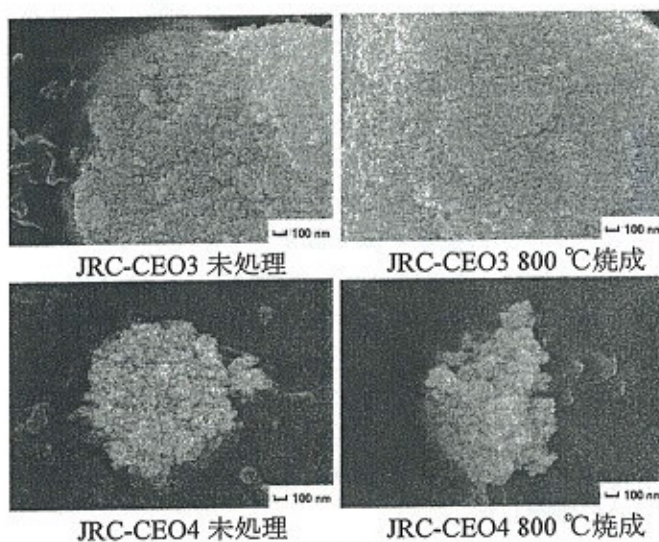


Fig.5. 各CeO<sub>2</sub>のSEM画像.

#### 反応活性測定

Rh/JRC-CEO3, 4 を触媒とした反応実験の駆動 30 min 後の各転化率、収率と H<sub>2</sub> 生成速度を Fig.6 に示す。いずれの触媒でも、5 回以上の駆動を行うことができた。二つの触媒の間で活性に差は無く、また、繰り返し反応を駆動しても安定した活性を示した。

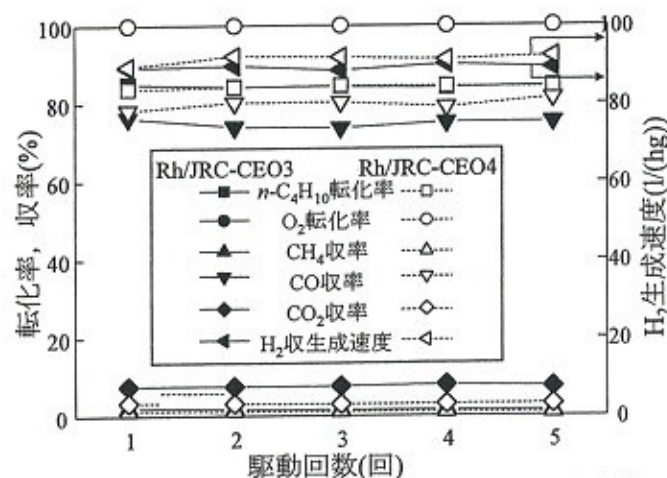


Fig.6. 各Rh/CeO<sub>2</sub>での各転化率、収率、H<sub>2</sub>生成速度.

1) Nagaoka, Sato et al. Chem. Mater. 20 (2008) 4176