九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

貴金属とペロブスカイトの相互作用を利用した高活性触媒に関する研究

藤，章裕

https://doi.org/10.15017/1500762

出版情報：九州大学，2014，博士（工学），課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

貴金属とペロブスカイトの相互作用を利用した高活性触媒に関する研究

九州大学大学院 総合理工学府

物質理工学専攻

藤章裕

目次

第１章　序論
第１節　緒言　1
第２節　三元触媒　3
第３節　自動車排ガス浄化用触媒の貴金属節減化に向けた動向　5
第４節　ペロブスカイト型酸化物　7
第５節　担体と貴金属　9
第６節　本研究の目的と概要　11
参考文献　12

第２章　細孔内外担持触媒の調製
第１節　緒言　15
第２節　実験方法　17
2.2.1　アルミナ担持触媒の調製
2.2.2　Incipient Wetness(IW)法
2.2.3　I-RHP 法
2.2.4　粉末 X 線回折（XRD）
2.2.5　N_2 吸着等温線
2.2.6　Pd 分散度評価
2.2.7　昇温還元測定（TPR）
2.2.8　NO-CO および CO-O_2 反応による活性評価
2.2.9　NO-CO ガス流通下における赤外分光法による表面吸着種の測定
第３節　触媒の構造　28
2.3.1 触媒の物性
2.3.2 触媒の還元特性
第４節　細孔内外に担持した触媒の活性　36
2.4.1　NO-CO 反応による活性評価
2.4.2　NO-CO ガス流通下における表面吸着種の経時変化
2.4.3　CO-O_2 反応における活性
第５節　細孔内共担持触媒の耐熱性　58
2.5.1　熱処理後の細孔内外担持触媒の物性
2.5.2　熱処理した触媒の昇温還元特性
2.5.3　熱処理後の触媒活性
第６節　本章のまとめ　77
参考文献　78

第 3 章　細孔内共担持触媒の活性向上機構
第 1 節　緒言　80
第 2 節　実験方法　81
3.2.1　触媒調製
3.2.2　触媒のキャラクタリゼーション
3.2.3　触媒の活性評価
3.2.4　NO-CO 反応ガス流通下昇温に伴う FTIR 測定
3.2.5　酸素昇温脱離測定
3.2.6　CO, O_2 パルスによる活性評価
第 3 節　触媒の構造　83
3.3.1　触媒の物性
3.3.2　触媒の還元特性
第 4 節　細孔内共担持触媒の活性向上機構の検討　87
3.4.1　NO-CO 反応における活性
3.4.2　NO-CO 流通下における表面吸着種の温度変化
3.4.3　CO-O_2 反応における活性
3.4.4　CO, O_2 パルス反応における活性評価
第 5 節　本章のまとめ　106
参考文献　107

第 4 章　細孔内共担持触媒の酸化物の寄与
第 1 節　諸言　110
第 2 節　実験方法　111
4.2.1　触媒調製
4.2.2　触媒のキャラクタリゼーション
4.2.3　触媒の活性評価
第 3 節　触媒の構造　112
4.3.1　触媒の物性
4.3.2　昇温還元特性
第 4 節　細孔内共担持触媒のペロブスカイト型酸化物の活性への影響　120
4.4.1　NO-CO 反応における活性
4.4.2　CO-O_2 反応における活性
第 5 節　本章のまとめ　127
参考文献　128

第 5 章　総括　129

第１章　序論

第１節　緒言

中国では近年重大な大気汚染問題が続き，日本では中国から飛来した大気汚染物質 PM2.5 が社会問題となった．新興国の主な大気汚染源の固定発生源として充分に排ガス処理環境の整っていない火力発電所や工場等，移動発生源として質の悪いガソリンを用いた自動車や船舶などが挙げられる．新興国では経済が目覚ましく成長し，それに伴って自動車購買人口が増加している．世界の排ガス規制動向は，アメリカ カリフォルニア州が最も厳しい排ガス規制を導入しており，先進国の排ガス規制に追従する形で新興国は排ガス規制を導入している[1]．図 1-1 に世界の排ガス規制動向を示した．先進国ではゼロエミッションを目指した次世代自動車（ ZEV ）の開発が行われているが，インフラ整備，燃料貯蔵および供給時間短縮(充電時間)といった諸問題を解決し，実用化に至るまでは比較的長い将来にわたってハイブリッド車を含むエンジンを用いた自動車（PZEV）を使わざるを得ないことが予想される[2]．したがって新興国を中心に内燃機関を用いた乗用車が長期に必要で，自動車排ガス浄化触媒は「新興国の需要を満たす量産性」と「先進国の要求を満たす機能性」が求められる．

内燃機関の動力源はガソリンエンジンもしくはディーゼルエンジンが用いられ，燃焼後エンジンから排出される排ガスは，その大半が CO_2，H_2O および N_2 であるが，未燃の燃料成分である炭化水素（ HC ），不完全燃焼で生成する CO，さらに燃焼室内が高温になり N_2 が酸化して発生する thermal NOx が同時に排出される．排ガス組成は燃料と空気の混合質量比で表わす空燃比によって変化し，この空燃比を調節すると三者がバランスよく生成する領域（ ウインドウ ）が現れる．NOx は酸化剤として働くのに対して，HC および CO は還元剤として働く．この反応を促進することにより排ガスを浄化する触媒が三元触媒である[3]．三元触媒は貴金属と担体から構成されており，理論空燃比近傍で NOx, CO および HC を同時除去することができる．したがって自動車台数の増加は資源制約の厳しい貴金属の使用量増加に直結することから，「環境負荷なき自動車台

数の増加」と「貴金属資源問題の解決」は，自動車排ガス浄化触媒の貴金属フリー化もしくはミニマム化無くして同時に実現しない．

現在，原油価格高騰と環境負荷低減から自動車の低燃費化の研究が活発に行われている．低燃費化には車体重量の軽量化やエンジンの低燃料化の開発が挙げられる[4][5]．低燃料での燃焼はエンジンにとって過酷な条件となる．一回の爆発に用いられる燃料の量が低減されると，燃料の気化潜熱によるピストンの冷却が抑制され，エンジン温度が上昇する．それに伴って各種パーツが高温に晒され，それらの劣化を促進する．排ガスにおいては thermal NOx の量が増加し，低燃費化に伴う環境負荷低減には，触媒性能の向上が必要不可欠となる．

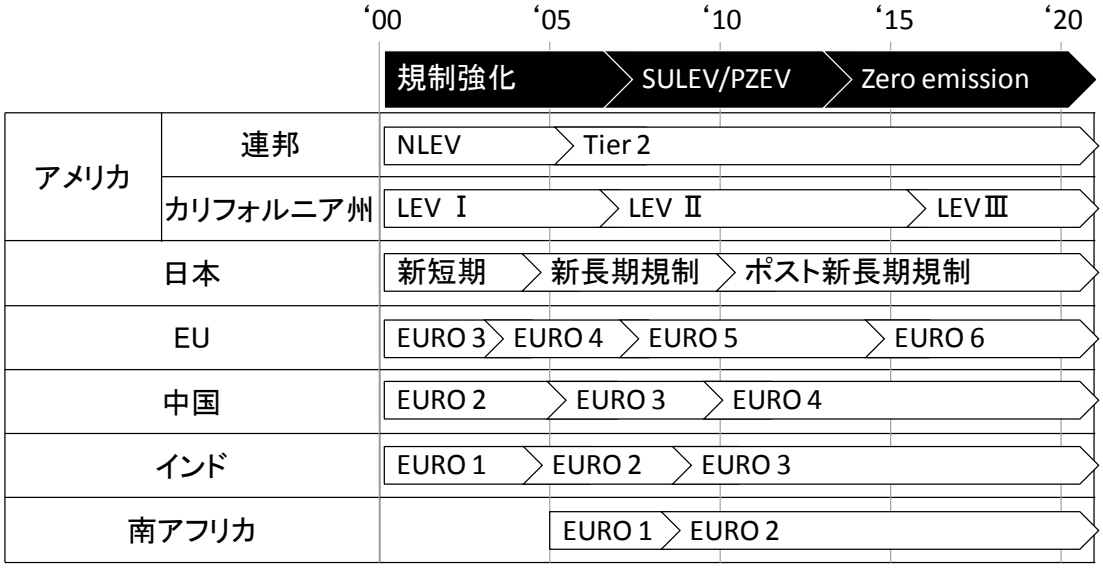


図 1-1　世界の排ガス規制動向

第 2 節　三元触媒

図 1-2 と図 1-3 に自動車排ガス浄化用触媒の構成と三元触媒反応を示す. 自動車排ガス浄化用触媒は主にウォッシュコート法により触媒成分がコージェライトから成るハニカム担体に担持される. 触媒成分にはアルミナに担持された Pd, Rh, Pt が主に用いられ, 貴金属は排ガス浄化の活性成分として重要な役割を果たす. 三元触媒反応は主に CO 酸化, HC 酸化および NOx 還元の三つの鍵反応から成る. 図 1-4 に一般的な自動車の吸排気レイアウトを示す. エンジンは Engine Control Unit により排ガス O_2 量から理論空燃比となるように吸気量と燃料噴射量が制御される. 三元触媒は理論空燃比近傍で効率よく排ガスを浄化することができるが, 加減速時に燃料噴射量を増減させることから運転条件のすべての排ガスを理論空燃比に保つことができない. したがって理論空燃比からずれた空燃比でも作用する触媒が必要となる. この解決には三元触媒に CeO_2-ZrO_2 などの酸素吸放出材料の添加がなされている. 酸素吸放出材料は酸化雰囲気において酸素を吸収, 還元雰囲気で酸素を放出することで排ガス雰囲気が理論空燃比からずれた空燃比でも触媒表面を理論空燃比に保つことで高い活性を得ることができる. 三元触媒は作用温度に到達したときに排ガス浄化が進行することから, 低い作用温度から活性を示す触媒開発が重要となる. 近年エンジン開始時（ コールドスタート時 ）にすばやく作用温度まで触媒を加熱するため, 触媒の排ガスレイアウトを座席の床下に配置する Under floor 型からエンジン排気直後に配置する Close couple 型に変更されている. Under floor 型ではエンジンから遠い位置にあるので温まりにくいという欠点があるが, 耐熱性の面では有利であり, 搭載空間に余裕があるため, 比較的触媒の大型化が可能である. Close couple 型ではエンジン本体の熱を触媒に伝えることで排ガス温度だけで作用温度まで上昇させるよりも早く到達させることができるが, 耐熱性の面では不利である. 高負荷時では触媒温度が 1000°C まで達し, 触媒活性成分である貴金属が凝集して活性点が減少し, 担体である活性アルミナが相変化して表面積の低下や細孔の減少することで触媒性能が低下する. したがって触媒の耐熱性の向上も重要な課題である.

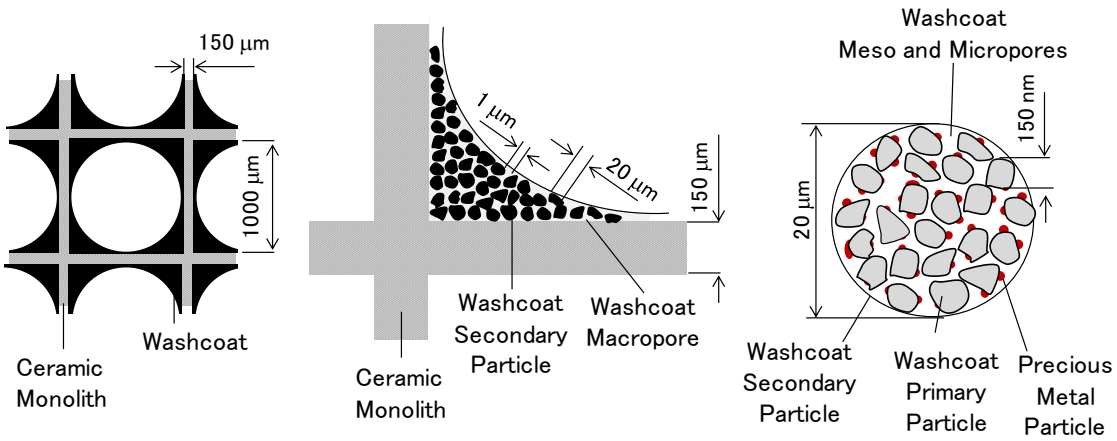


図 1-2　自動車排ガス浄化用触媒の構成

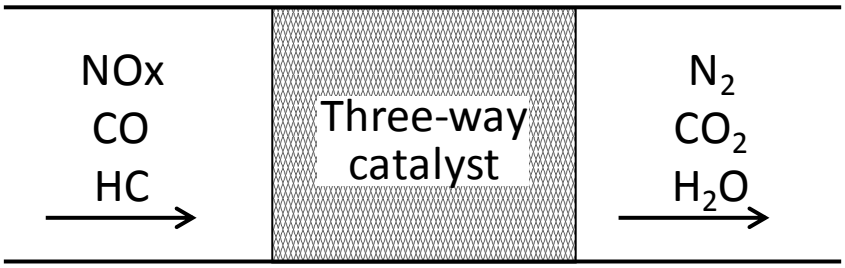


図 1-3　三元触媒反応

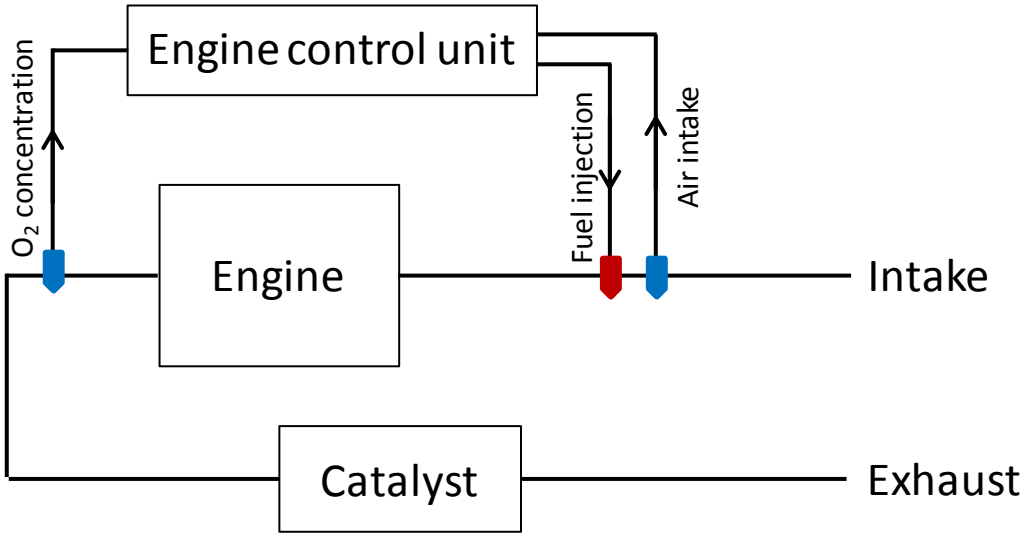


図 1-4　自動車の吸排気レイアウト

第 3 節　自動車排ガス浄化用触媒の貴金属節減化に向けた動向

日本における自動車排ガス浄化用触媒に用いられる貴金属総量を自動車生産台数で割りつけたもの（ 触媒原単位 ）を時系列でプロットすると，触媒に用いられる貴金属量の割合がどのように推移しているのか明らかとなる（ 図 1-5)[6-8]．三元触媒は，1970 年代初頭に実用化されてから現在に至るまで改良が繰り返されながら全世界で広く用いられている[9-11]．1977 年に Pt と Pd に加えて Rh を用いたものが実用化の始まりであり，80 年代には Pt から比較的安価で資源も多い Pd への代替が進められ，排気ガス規制の強化に伴い自動車触媒用の貴金属需要は増加していった．90 年代の貴金属使用量の増大を受けて，2000 年頃から三元触媒の貴金属節減技術が本格的に実用化され始めた．しかしながら，触媒原単位は年を経る毎に増加する一方であり，自動車排ガス規制の強化とともに触媒原単位が増加しており，強化される規制に対してさまざまな工夫が施されているが，結果として貴金属使用量の増加が避けられない現状がある．自動車触媒における貴金属代替材料としてペロブスカイト型酸化物の検討が 1970 年代に盛んに行われたが，当時のガソリンは硫黄含量が高く，SOx による被毒などにより実現しなかった．自動車メーカーの自動車排ガス浄化触媒における貴金属節減に向けた主な取り組みを表 1-1 に示した．トヨタおよび三菱は担体との組み合わせ，ホンダおよびダイハツはペロブスカイトと貴金属の併用，日産およびマツダは貴金属粒子を微粒化することで貴金属の節減を可能とした[12-19]．各社ともに 2000 年以降に貴金属節減型触媒を実用化しているが，完全な貴金属のフリー化には至っていない．これは燃料中の硫黄，鉛やエンジン潤滑油中のリン等が排ガス中に排出され触媒毒となることで触媒性能が低下し，貴金属以外の活性種は触媒毒の熱脱離による再賦活に高温を要するために，必要最低限の貴金属が用いられる[20-21]．

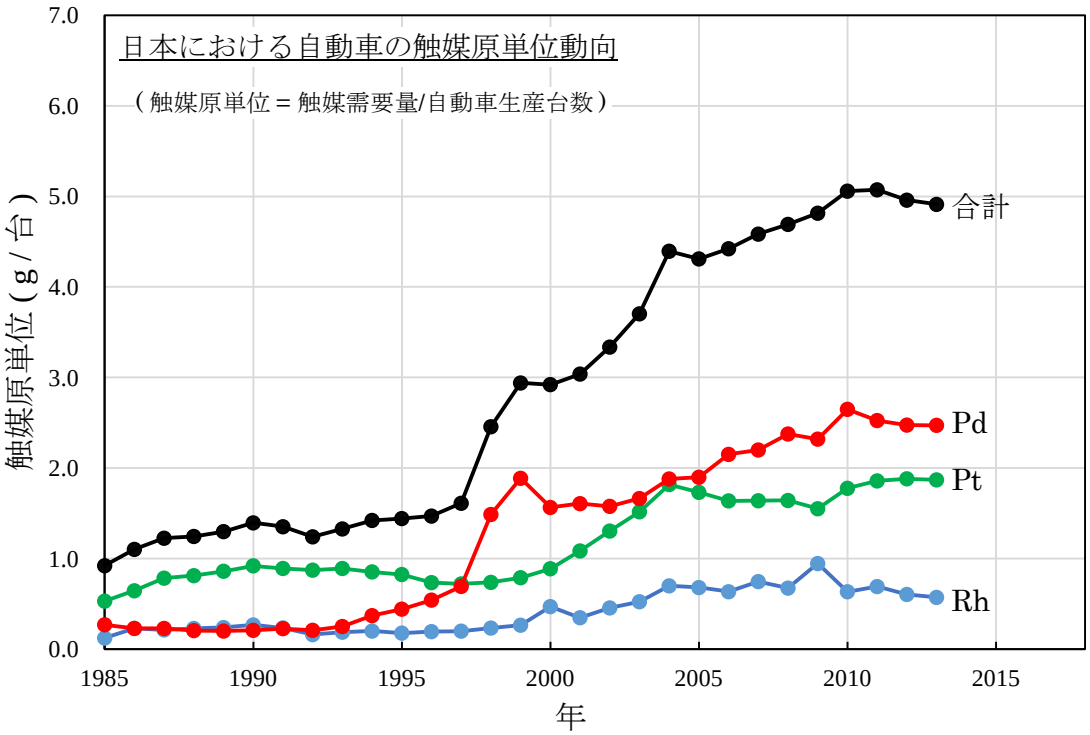


図 1-5　日本における自動車の触媒原単位動向

表 1-1　自動車メーカー各社の貴金属節減への取り組み

	名称	貴金属低減量	内容	実用化	Ref.
ホンダ	ペロブスカイト三元触媒システム	50%低減	ペロブスカイト型酸化物の酸化還元特性を利用	2001 年	[22]
ダイハツ	スーパーインテリジェント触媒	75%低減	貴金属がペロブスカイト酸化物に固溶・析出を繰り返すことで，粒成長を抑制	2002 年	[23]
トヨタ	特になし（アンカー効果）	30%低減	貴金属-担体表面間の強い相互作用によって凝集を抑制（ $Pt\text{-}CeO_2$ および $Rh\text{-}ZrO_2$ ）	2005 年	[24]
日産	超低貴金属触媒	単位体積あたり50％低減(床下の触媒)	担体および貴金属を仕切り材で隔てて粒成長を抑制	2008 年	[25]
マツダ	シングルナノ触媒	単位体積あたり70％低減(床下の触媒)	微細化担体の粒子間隙に貴金属ナノ粒子を埋め込むことで，粒成長を抑制	2009 年	[26]

第 4 節　ペロブスカイト型酸化物

ペロブスカイト型酸化物は 1970 年代初めに Pt 触媒に匹敵する活性を示すという報告から自動車排ガス浄化等の触媒として注目された[27][28]. ペロブスカイト型酸化物は図 1-6 のような ABO_3 の組成式で示される複合金属酸化物である. A, B イオンは酸素 12, 6 配位サイトを占めるためにイオンサイズに制限があり, 主として A イオンは希土類, アルカリ土類金属イオン, B イオンは遷移金属イオンである. さらに許容因子(t : tolerance factor) によりペロブスカイト生成範囲が規定され, これらの幾何学的要件と価数の要件を満足する A と B の組み合わせでペロブスカイト構造をとることができる[29][30].

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

r_A:A サイトイオン半径、r_B:B サイトイオン半径、r_O:酸素イオン半径

イオン半径の組み合わせが $0.75 < t < 1$ の範囲のときペロブスカイト構造になる. さらにイオン半径と電荷の条件を満足すれば, 基本的構造を保持したままで A, B いずれのサイトも部分置換が可能で, それに伴い B サイト金属イオンの異常原子価, 混合原子価状態の安定化や酸素空孔の導入が可能となる. その結果, 固体化学的性質, 電磁気的特性のみならず触媒特性にも著しい変化をもたらす[31].

ペロブスカイトによる主な触媒反応は完全酸化反応, アンモニア酸化, NOx 除去, 水素化等が挙げられる[32]. A, B サイトにそれぞれ希土類, 3d 遷移金属を含む ABO_3 型ペロブスカイトの完全酸化活性は比較的よく調べられている. その活性は, B サイトイオンの性質が強く反映し, A サイトイオンの効果は B サイトイオンよりも小さい[33]. ペロブスカイトの活性は B サイト金属単独酸化物とほぼ同程度であることから, ペロブスカイト化することの利点は, 複合化による熱安定性の向上以外に原子価, 酸素欠陥量の制御による活性の増加および複数の活性金属種の共存による相乗効果である.

しかしながらペロブスカイト型酸化物は表面積当たりの活性は高いが表面積が小さいこと，担体上に高分散担持が困難であることが実用化，高性能化に対して大きな障害となっていた．これらの課題に対し，ペロブスカイト型酸化物のナノ粒子の調製と高分散担持手法の開発が必須となる．本研究室では Al_2O_3 細孔を用いたペロブスカイト型酸化物の高分散手法を報告している[34]．図 1-7 にペロブスカイト型酸化物の Al_2O_3 細孔内外への高分散担持手法を示した．ペロブスカイトの細孔内担時では金属硝酸塩水溶液を Al_2O_3 細孔内に含浸させ，ペロブスカイトを Al_2O_3 細孔内で合成する．一方，細孔外担時では Al_2O_3 細孔径以上のペロブスカイト型酸化物前駆体を担持することで細孔外担持が可能となる．細孔内担持ペロブスカイト触媒においてペロブスカイト型酸化物の表面積が拡大し，プロパンの完全燃焼における活性が向上することを明らかにしている．

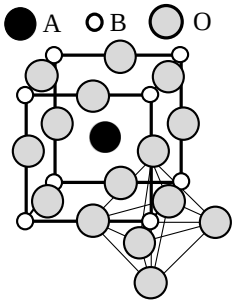


図 1-6 ペロブスカイト構造

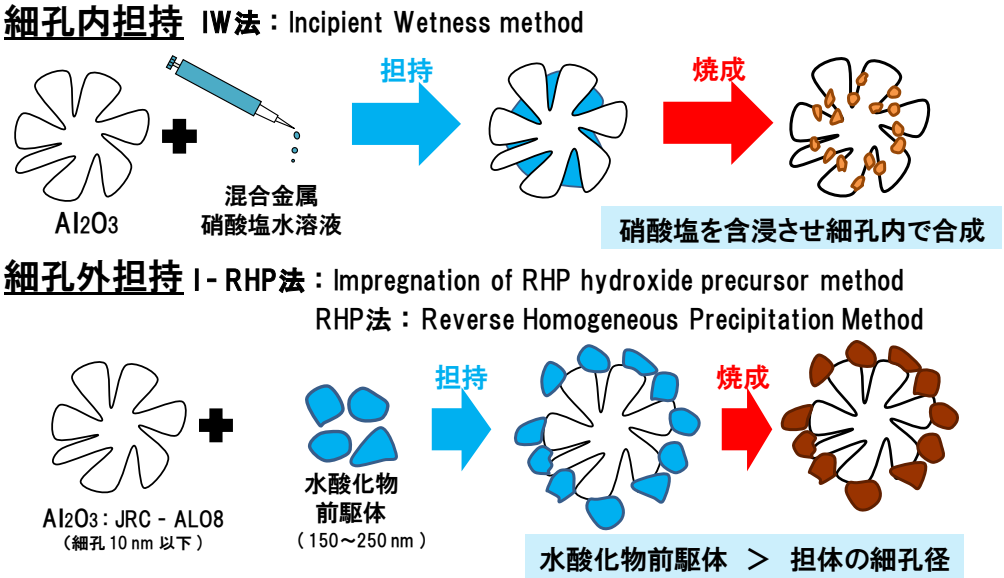


図 1-7 ペロブスカイト型酸化物の Al_2O_3 細孔内外への担持手法

第 5 節　担体と貴金属

自動車排ガス浄化用触媒の担体には Al_2O_3 が用いられ，貴金属比表面積の増大や機械的強度の向上などの物理的な性能向上を主な目的として用いられている．実用触媒では助触媒成分を添加することで活性の向上が図られている一方で，貴金属と担体の相互作用が活性を変化させる現象がよく知られている．

図 1-8 に担体と貴金属の相互作用について示した．担体と貴金属の相互作用は活性成分がサイズ・形態変化する現象と相変化する現象の二種に大別することができる[35]. 貴金属と担体の相性により活性種の特定な面を選択的に作り出したり，触媒活性種を担体に安定化させたりすることで活性が変化する．

Okumura らは担体の酸強度によって Pd のメタン燃焼における活性が変化することを報告している[36]．Yoshida らは酸化雰囲気における Pt への担体効果は, Pt が酸化されているときには担体の電子供与性により Pt が高い酸化状態をとることを報告している[37-39]．ダイハツが開発したインテリジェント触媒は, $LaFeO_3$ 系ペロブスカイト型酸化物の結晶構造への Pd の固溶と析出を繰り返して粒成長を抑制する[18]．酸素過剰(リーン)と酸素不足(リッチ)の雰囲気が振動する排気中，リーンではペロブスカイト格子の B サイトを占める Pd^{2+}が，リッチでは Pd 金属微粒子として析出する．Pd 金属は Rh や Pt に比べ粒成長し易いため，酸化し再分散することで，触媒寿命が改善される．なお，インテリジェント触媒は Pd だけでなく Rh や Pt にも適用できる．上述のように担体と貴金属の相互作用を利用した触媒が数多く報告されており，貴金属の能力を最大限に発揮するためには担体と貴金属の相互作用の利用が重要な鍵となる．

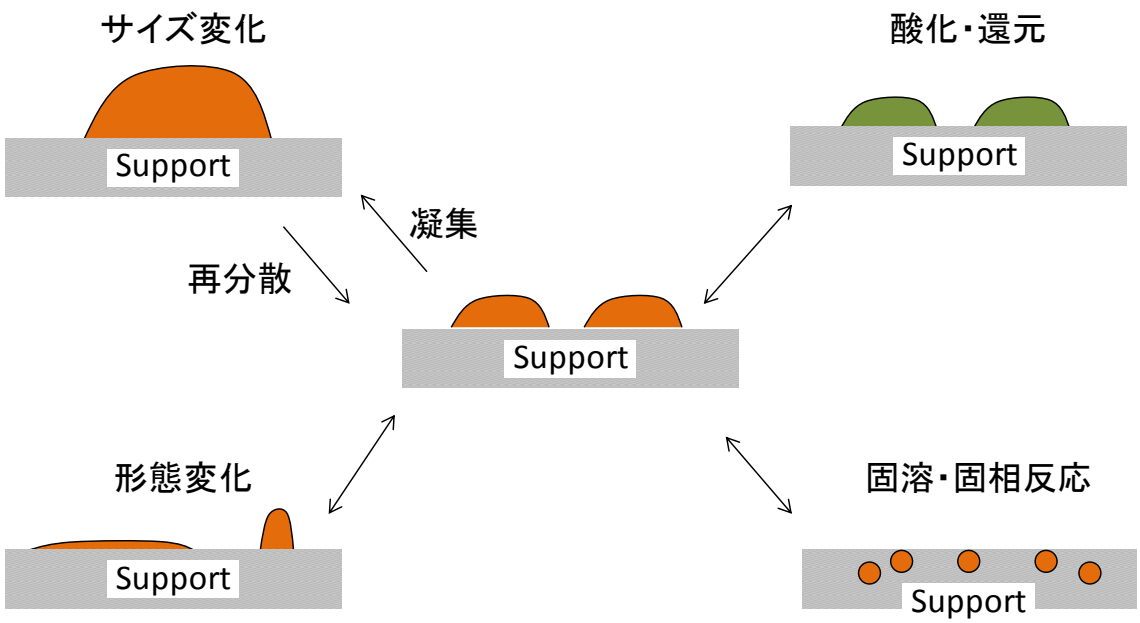


図 1-8　担体と貴金属の相互作用の概要

第 6 節　本研究の目的と概要

自動車排ガス浄化用触媒の貴金属材料としてペロブスカイト型酸化物が長い間研究されてきたが，酸化物は耐熱性を有するが，燃料やエンジン潤滑油に由来する S, P, Cl, Ca などの被毒からの再賦活に高温を要し，最低限の貴金属が必要とされている．貴金属の性能を最大限に発揮するには貴金属と担体の相互作用を利用することが重要であり，その手法として機能性を有する担体に活性種をどのように分散させるか，貴金属と助触媒成分を添加してどのような効果があるかという点に焦点を当てている報告が主である．それらの報告には活性種と助触媒成分の担体上での位置を考慮した報告は非常に少ない．本研究では活性種を担体上に空間的に配置できる技術に着目し，貴金属と酸化物が担体上の位置による触媒特性の改変に展開した．そのアプローチとして Al_2O_3 担持ペロブスカイト触媒を担体とみなし，担体上で複数活性成分の制御担持と両者間の相互作用を利用することで触媒特性の向上を目指した．貴金属とペロブスカイトをアルミナ上に同時に担持した触媒をはじめとする担体上への貴金属，酸化物共担持触媒の研究はすでに発表されている[40-42]．しかしながら本研究では貴金属と酸化物の担体上での配置をナノオーダーで精緻しつつ合成できる点で優位である．担体上での複数活性成分の位置が触媒物性の改変に重要な役割を果たす一方で，複数活性成分の近接による効果と反応機構が明確でないために，それらの機構を解明し，貴金属使用量節減への触媒設計指針に関連付けることが重要な課題となる．本研究では貴金属 - ペロブスカイト型酸化物担持触媒について，担体上での複数活性成分の制御担持，両者間の相互作用による特性改善，活性向上機構を解明し，貴金属節減型触媒の開発を目指すとともに空間配置を利用した触媒の設計指針の確立を目的とした．

第 2 章では Pd と $LaMnO_3$ を Al_2O_3 細孔内外に担持し，担体上の活性種の位置が触媒特性に及ぼす効果とそれらの耐熱性について検討した．第 3 章では細孔内共担持触媒の活性向上に対する $LaMnO_3$ の寄与を検討した．第 4 章では第 2 章および第 3 章で得られた知見を $LaFeO_3$ に展開し，Pd のさらなる活性向上を図った．以上の結果を第 5 章でまとめ，本研究の総括を行った．

参考文献

[1] 瀬古俊之, JAMAGAZINE, 2008 年 12 月号

[2] June 2009 ZEV Tutorial, California Air Resources Board (http://www.arb.ca.gov/msprog/zevprog/factsheets/zev_tutorial.pdf)

[3] 松本伸一, 触媒活用大辞典, (2004) 794-799

[4] 日本自動車工業会, 日本の自動車技術 2010,

[5] 自動車工業会, 環境レポート 2013

[6] 独立行政法人 物質・材料研究機構 エコマテリアルセンター, NIMS-EMC 材料環境情報データ No.3

[7] Jonson Matthey Platinum 1985-2014

[8] 日本自動車工業会データベース, 1985-2014

[9] H. Muraki, H. Shinjoh, Y. Fujitani, Applied Catalysis, 22 (1986) 325-335

[10] H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota, Y. Fujitani, Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development, 25 (1986) 202-208

[11] S. Subramanian, R. J. Kudla, C. R. Peters, M. S. Chattha, Catal. Lett., 16 (1992) 323-334

[12] M. Machida, Catal. Catalysis, 52 (2010) 274,

[13] T. Watanabe, K. Tomita, K. Iwachido, K. Tashiro, Mitsubishi Moters technical review, 21 (2009) 55-61,

[14] 特許公開 2006-297372,

[15] 特許公開 2008-264703,

[16] 特許公開 2009-208011,

[17] K. Minoshima, S. Miyoshi, H. Iwakuni, Y. Koda, H. Sumida, A. Takami, Mazda technical review, 26 (2008) 94-99,

[18] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, Nature, 418 (2002) 164-167,

[19] M. Taniguchi, H. Tanaka, M. Uenishi, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Suzuki, K. Narita, A. Hirai, M. Kimura, Top. Catal., 42-43 (2007) 367-371

[20] S. Matsumoto, Catalysis, 52 (2010) 21
[21] 阿部英樹, 科学技術動向 2010 年 12 月号, 8-16
[22] 中西義幸, 竹折浩樹, 橋本雅識, 渡邊孝行, Honda R&D Technical Review 22 (2010) 179-184
[23] 上西真里, 田中裕久, 触媒 45 (2003) 282-284
[24] Tadashi Suzuki, Akira Morikawa, Akihiko Suda, Hideo Sobukawa, Masahiro Sugiura, Takaaki Kanazawa, Juji Suzuki, Toshihiro Takada, R&D Review of Toyota CRDL, 37 28-33
[25] 触媒学会, 触媒技術の動向と展望 2013. pp163
[26] 赤嶺真明, 岩国秀治, 國府田由紀, 住田弘祐, 重津雅彦, 高見明秀, マツダ技報, 30 (2012) 224-228
[27] R. Spinicci, A. Tofanari, M. Faticanti, I. Pettiti, P. Porta, J. Mol. Catal.A: Chem., 176 (2001) 247-252,
[28] S. Cimino, L. Lisi, R. Pirone, G. Russo, M. Turco, Catal. Today, 59 (2000) 19-31
[29] M. A. Peña, J. L. G. Fierro, Chem. Rev., 101 (2001) 1981-2017,
[30] 御園生誠, ペロブスカイト関連化合物, 47 (1997) 149-152
[31] N. Yamazoe, Y. Teraoka, Catal. Today, 8 (1990) 175-199
[32] N. Yamazoe, Y. Teraoka, Catal. Catalysis, 25 (1983) 196-202
[33] Y. Teraoka, Catal. Catalysis, 49 (2007) 196-202
[34] T. Asada, T. Kayama, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka, Catal. Today, 139 (2008) 37-42
[35] M. A. Newton, Chemical Society Review 37 (2008) 2644-2657
[36] K. Okumura, T. Kobayashi, H. Tanaka, M. Niwa, Applied Catalysis B：Environmental 44 (2003) 325-331
[37] Y. Yazawa, H. Yoshida, N. Takagi, S. Komai, A. Satsuma, T. Hattori, Journal of Catalysis, 187 (1999) 15-2
[38] 吉田, 矢沢, 服部, 触媒, 45 (2003) 38-43
[39] H. Yoshida, S. Nonoyama, Y. Yazawa, T. Hattori, Catalysis Today 153 (2010)

156-161

[40] S. Cimino, M. P. Casaletto, L. Lisi, G. Russo, Applied Catalysis A, 327 (2007) 238-246

[41] B. Kcharczyk, W. Tylus, Catalysis Today 137 (2008) 318-323

[42] C. L. Li, B. S. Jiang, W. L. Fanchiang, Y. C. Lin, Catalysis Communications 165-169

第 2 章　　細孔内外担持触媒の調製

第 1 節　緒言

第 1 章では担体と活性種が相互作用することにより触媒特性が変化することを述べた．担体上の貴金属と酸化物の位置が触媒特性を変化させることが考えられ，本章では担体の細孔を用いて貴金属と酸化物をナノレベルで精緻に制御しつつ合成し，担体上での活性種の位置が触媒特性にどのような変化をもたらすのかを検討した．本研究で用いた調製法は活性種の配置を精緻に制御できるにもかかわらず，一般的な試薬を用いた簡便な操作が特徴のグリーンな調製法である．その調製法は担体の細孔径と活性種のサイズを利用することで，担体の細孔内外に選択的に担持することができる．担体には自動車排ガス浄化用触媒に一般的に用いられるγ-Al_2O_3，貴金属には Pd，酸化物には $LaMnO_3$ を用いた．γ-Al_2O_3 は自動車排ガス条件下においても熱的に安定な材料である．Pd は Pt, Rh と比べて安価であり，価格変動が少ないために実用化する際に用いやすい貴金属である．$LaMnO_3$ は担体のγ-Al_2O_3 との反応性が低く，高分散担持が可能なペロブスカイト型酸化物である．

貴金属とペロブスカイトを Al_2O_3 上に同時に担持した触媒はすでに報告されているが，本研究は貴金属と酸化物の配置を精緻に制御しつつ合成する点とそれを実現する調製技術を持っている点で他の研究と異なる．また空間配置を制御した貴金属と金属酸化物の Al_2O_3 上の担持により発現する協同作用，相互作用を利用した貴金属節減型触媒の開発に関する研究を推進するもので，触媒化学，触媒調製化学の基礎的観点からも重要である．

焼成条件は高活性担持ペロブスカイト触媒が最も高い活性を示す温度とした．焼成温度が 1000°C を超えるとγ-Al_2O_3 からα-Al_2O_3 に相変態を起こして比表面積が低下し，活性が低下する．触媒活性は三元触媒反応の鍵反応となる NO-CO 反応および CO-O_2 反応により評価した．活性が向上するメカニズムについて TOF（ Turnover Frequency ）を比較するとともに，FTIR による反応中の表面吸着種を追跡した．また触媒の耐熱性を評価するため，空気中で熱処理した触媒

について触媒特性の比較を行った．実エンジン排ガス条件として自動車メーカーは 900°C 以下での加速劣化試験を行っていることから，熱処理温度を 700°C から 900°C に設定し，熱処理を行った[1][2].

上記の手法から，本章では Pd と $LaMnO_3$ を Al_2O_3 細孔内外に担持した触媒を調製し，活性種の位置が触媒特性に及ぼす効果について検討を行った.

第 2 節　実験方法

2.2.1　アルミナ担持触媒の調製

触媒担体は触媒学会参照触媒の γ-Al_2O_3（JRC ALO-8）を用いた．結晶安定性を向上させ，担体と活性種間の反応を防ぐため，触媒調製の焼成温度（850°C 以上で予備焼成を空気中にて行った．Al_2O_3 細孔内に活性種を担持する方法として Incipient Wetness（IW）法，細孔外担持には逆均一沈殿法にて合成した水酸化物ペロブスカイト前駆体を担持する方法（I-RHP 法）を用いた．それらの担持手法を用いて，Al_2O_3 細孔内に Pd と $LaMnO_3$ が共存する細孔内共担持触媒と，Al_2O_3 細孔内に Pd，細孔外に $LaMnO_3$ を担持した細孔内外担持触媒を調製した．

触媒調製は図 2-1 のフローに従って行った．Al_2O_3 細孔内に $LaMnO_3$ を担持した触媒（$LaMnO_3/Al_2O_3$）を，La-Mn 硝酸塩混合水溶液を IW 法で Al_2O_3 担体に含浸させ，空気中 650°C 5 h 焼成することで得た．その後，$Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ 水溶液を $LaMnO_3/Al_2O_3$ に IW 法にて含浸させ，空気中 650°C 5 h 焼成し $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ を得た．また Pd と $LaMnO_3$ の担持順序を逆転させ，$Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ 水溶液を含浸後焼成し Pd/Al_2O_3 を調製後，La-Mn 硝酸塩混合水溶液を含浸させ，焼成することで $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ を得た．

細孔内外に担持した触媒（$LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3）は IW 法と I-RHP 法を適宜駆使し，ペロブスカイト水酸化物前駆体と Pd/Al_2O_3 を純水中に加え，超音波にて分散させ蒸発乾固し焼成した．

担持量は $LaMnO_3$ を 10 wt%，Pd を 1 wt%とした．

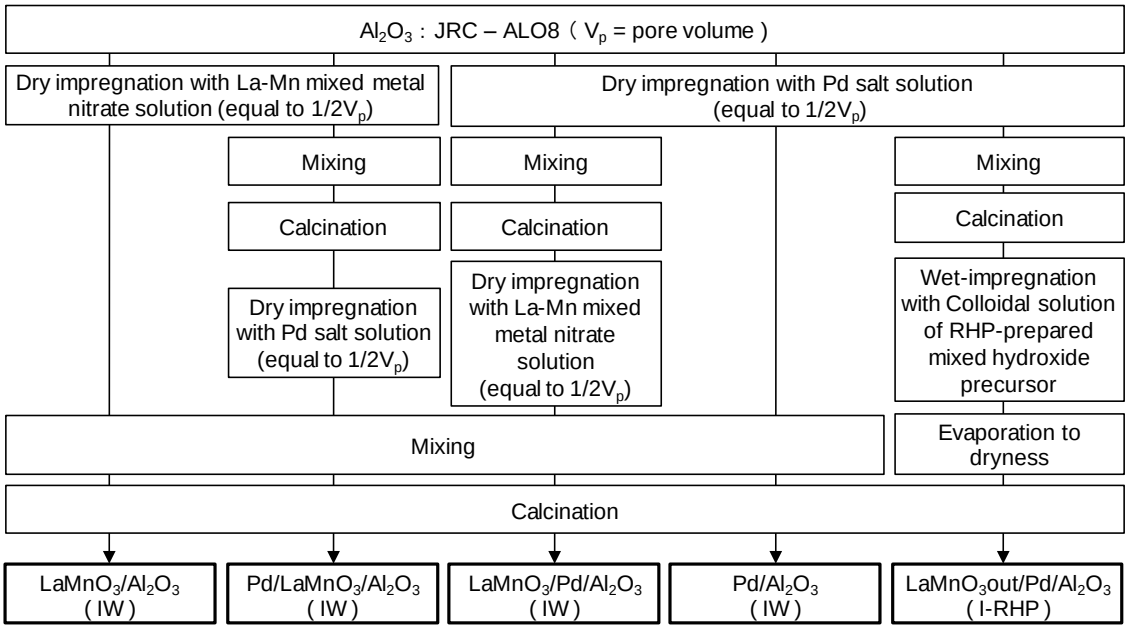


図 2-1　細孔内外担持触媒の調製フロー

2.2.2　Incipient Wetness(IW)法

一般的に用いられる含浸法は，担体に対して大量の水溶液を用い，加熱乾燥過程を要する. IW 法は，担体の細孔容積を測定後，その 50-75%を目的とする組成の複合硝酸塩水溶液を含浸させる方法である.

$LaMnO_3$ の担持には，出発原料として和光純薬製の $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (99%) および $Mn(NO_3)_2 \cdot 9H_2O$(99%)を用いた．これらの試薬を純水に溶かし，担体の細孔容積の 50% を用いて担持させる濃度に調整し, La-Mn 硝酸塩混合水溶液を得た．Pd の担持には，出発原料として ALDRICH 製の 10 wt% $Pd(NH_3)_4(NO_3)_2$ を用いた．濃度は，La-Mn 硝酸塩混合水溶液と同様に，担体の細孔容積の 50% を用いて担持させる濃度にした.

2.2.3　I-RHP 法

I-RHP 法は，水酸化物ペロブスカイト前駆体を担持する方法で，担体の細孔径以上の前駆体を用いることで細孔外に担持することができる．その前駆体は逆均一沈殿法で調製され，従来の共沈法の金属塩水溶液とアルカリ沈殿剤の順序が異なり，アンモニア水などの高 pH の水溶液中に，目的とする複合金属酸化物の組成金属塩水溶液を滴下し，沈殿物をろ過後乾燥することで得ることができる. 溶液の pH が水酸化物の溶解度が極めて低い領域に維持されるため，液滴内で均一かつ急速な水酸化物の沈殿形成が起こる[3].

水酸化物ペロブスカイト前駆体の出発原料は IW 法と同様のものを用いた. 0.1 $mol \cdot l^{-1}$ の La-Mn 硝酸塩混合水溶液を，撹拌下の 19% アンモニア水 に滴下した．滴下後ろ過し, 110°C で一晩乾燥させ，水酸化物ペロブスカイト前駆体を得た．前駆体の含水量を TG により測定した.

2.2.4　粉末 X 線回折（XRD）

X 線を結晶に照射すると，結晶格子が回折格子の役目をし，ブラックの条件を満足したときに X 線は特定の方向に回折する．

$$n\lambda = 2d \sin\theta \qquad (2.1)$$

粉末 X 線回折法では，多結晶試料に X 線が照射され，粒子が微細な多結晶体では，デバイ環が均一になり，その一部を検出器で測定することで，定性分析や結晶子径の大きさを解析することができる．

Al_2O_3 担体上のペロブスカイト相および Pd 相の検出には，CuKα線を用いた．粉末 X 線回折装置（ Rigaku RINT2200 ）を使用し，JCPDS カードによりピークの同定を行った．測定条件を表 2-1 に示す．

表 2-1　粉末 X 線回折測定の条件

管電圧/管電流	40 kV/40 mV	発散スリット	1°
走査モード	連続	発散縦制限スリット	10 mm
スキャンスピード	1° min^{-1}	散乱スリット	1°
サンプリング幅	0.02^o	受光スリット	0.15 mm
走査範囲	$20\text{-}80^o$	モノクロ受光スリット	0.6 mm

2.2.5　N_2吸着等温線

液体窒素温度（ -196°C ）での N_2 吸着等温線の測定には日本 BEL 製の BEL-SORP mini を使用した．前処理には日本 BEL 製の BELPREP-vacⅡを用い，真空排気下で 200°C まで昇温し，同温度で 1 h 保持した．N_2吸着等温線から触媒の比表面積，細孔容積および細孔分布を BET 法および BJH 法により算出した．

2.2.6　Pd 分散度評価

金属分散度は，表面に露出した金属原子数を測定することで，担持量との比から明らかになる．表面の金属原子数は，H_2 や CO などの気体を化学吸着させ，その吸着量から測定することができる．H_2 や CO は Pt, Pd などの金属表面には強く吸着するが，Al_2O_3 や SiO_2 などの担体表面にはほとんど吸着しない．吸着分子と表面金属原子の結合の化学量論比が正確に成り立てば，十分に高い精度で分散度が測定できる．実際の測定には H_2 の吸着ではスピルオーバーが生じたり，CO の吸着では liner 型以外の吸着が起きることで，吸着分子と表面の金属原子との化学量論比が不正確になることがある．

CO パルス法による Pd 分散度の測定には日本 BEL 製の BEL-CAT を使用した．約 100 mg の触媒を石英製のセルにセットし，前処理操作後に CO パルス測定を開始した．CO パルスの面積値から吸着した CO 量を算出し，Pd 分散度を決定した．Pd 分散度は，粒子を構成する全原子数（N_T）のうち，表面に露出している原子数(N_S)の割合を分散度（ D_m ）として定義し，粒子の指標として用いた．

$$D_m = \frac{N_S}{N_T} \qquad (2.2)$$

本研究では Pd と $LaMnO_3$ の両方に CO が吸着するので，CO 吸着測定前に CO_2 を $LaMnO_3$ の表面上に吸着させることで，$LaMnO_3$ 上への CO 吸着を抑制

した．この CO_2 吸着による CO 吸着のブロッキングは CeO_2 上に PGMs を分散させた触媒の分散度測定を基にして本測定に応用し最適化した[4]．前処理として, Air 流通下 300°C まで昇温させ，同温度で 5 min 保持後, 40°C もしくは 200°C まで降温し，同温度で H_2 を 5 min 流通させ，He 流通下 40°C まで降温し，同温度で CO_2 を 1 時間流通させた. 各ガスの流通前に He パージを 5 min 行った（図 2-2）．その後，表 2-2 に示す条件にて CO パルス測定を開始した．CO 吸着量より以下の式から Pd 分散度および粒径を算出した．Pd-CO の吸着状態は bridge, linear の混合であるが，ここではすべて bridge とした.

$$D_m = \frac{V_{CO}/SF/22414 \times Mw}{c} \times 100 \qquad (2.3)$$

V_{CO}:CO 吸着量，Mw:金属原子量，SF:化学量論比，c:金属重量

$$c = \frac{m \times p/10}{100} \qquad (2.4)$$

m:試料重量，p:担持金属含有率

$$d = \frac{6000}{A_m \times \rho} \qquad (2.5)$$

d:金属粒子径，A_m:担持金属 1 g あたりの金属表面積，ρ:金属密度

$$A_m = \frac{4\pi r^2 \times \alpha}{c} \qquad (2.6)$$

r:金属粒子半径，α:金属粒子数

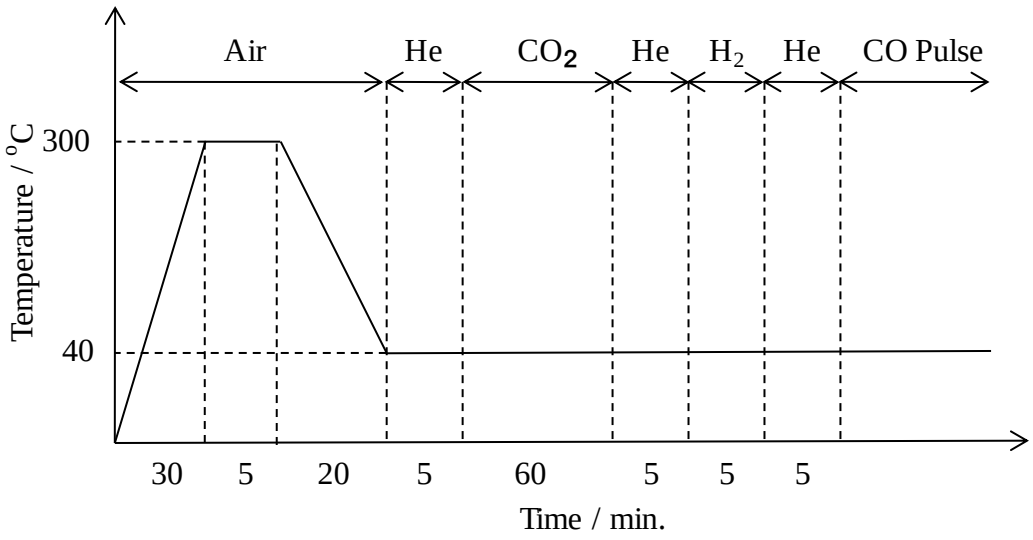


図 2-2　前処理の概要

表 2-2　Pd 分散度測定の条件

触媒重量	0.1 g
吸着ガス	1 % CO/He
パルス回数	20 回
Stoichiometly factor	0.5

2.2.7　昇温還元測定（TPR）

昇温反応法（TPR：Temperature-programmed reaction）は，固体を加熱し流通気体との反応を観測する手法である．TPR のうち水素などの還元剤を流通させて固体の還元を観察する手法を昇温還元（TPR：Temperature-programmed reduction）とよび，酸化還元特性や吸着分子の反応性などの情報を得ることができる．

担持触媒の還元特性を反応ガスを H_2 とした昇温還元法（H_2-TPR）により評価した．H_2-TPR の測定には日本 BEL 製の BEL-CAT を用いた．流路図を図 2-3 に示す．前処理として Air 流通下 600°C まで昇温し，同温度で 30 min 保持後，40°C まで降温した．反応ガスに切り替えて 120 min 保持することで TCD を安定させ，測定を開始した．測定条件を表 2-3 に示した．

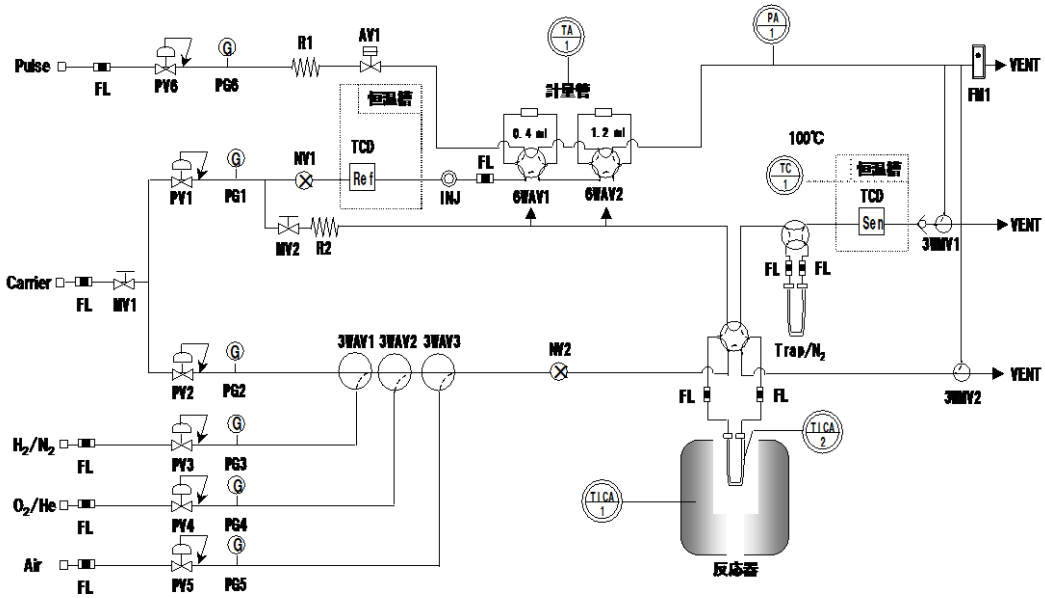


図 2-3　BEL-CAT30 の流路図[5]

表 2-3　TPR の測定条件

反応ガス	5%H_2/He, 30 ml/min
触媒重量	0.1 g
昇温速度	10°C/min

2.2.8　NO-CO および CO-O_2 反応による活性評価

NO-CO および CO-O_2 反応による活性評価を，22-60 mesh に整粒した試料を石英管にセットし，固定床流通式反応装置を用いて行った．反応ガスおよび生成ガスの定性･定量分析にはガスクロマトグラフ（ Shimadzu GC-8A ）を用いた．反応ガス組成を NO（ 0.51% ）– CO（ 0.49% ）– He（ balance ）および CO（0.49%）- O_2（0.25%）– He（balance）とし，接触時間をそれぞれ 0.06 g s cm^{-3} および 0.0125 g s cm^{-3} とした．前処理として，He 流通下 400°C まで昇温し，同温度で 30 min 保持した．その後，反応温度まで降温し，反応ガスに切り替え，測定を開始した．各反応ガスの転化率を，以下の式から求めた．

$$\text{NO 転化率}(\%) = \frac{[\mathrm{NO_{in}}]-[\mathrm{NO_{out}}]}{[\mathrm{NO_{in}}]} \tag{2.7}$$

$$\mathrm{N_2}\ \text{転化率}(\%) = \frac{2[\mathrm{N_2}]}{[\mathrm{NO_{in}}]} \tag{2.8}$$

$$\mathrm{N_2O}\ \text{転化率}(\%) = \frac{2[\mathrm{N_2O}]}{[\mathrm{NO_{in}}]} \tag{2.9}$$

$$\text{CO 転化率}(\%) = \frac{[\mathrm{CO_{in}}]-[\mathrm{CO_{out}}]}{[\mathrm{CO_{in}}]} \tag{2.10}$$

2.2.9　NO-CO ガス流通下における赤外分光法による表面吸着種の測定

赤外分光法（ IR ）は代表的な振動分光法であり，触媒表面に吸着した分子の同定や定量を行うことができる．IR は光子をプローブとする分析法であり，電子分光法のように試料を真空下におく必要がないために，気相存在下の触媒表面の in-situ 観察に適した手法である．フーリエ変換赤外分光光度計（FTIR）は，従来の分散型赤外分光光度計より感度が優れているため広く利用される．FTIR では，干渉計によって得られる干渉波をフーリエ変換して，全波数領域のスペクトルが同時に得られる．

本測定では測定試料 40 mg を直径 20 mmφ のディスク状に成型し，透過法により測定した．分光器は日本分光製の Herschel FT/IR-430 を用い，セルの窓材には ZnSe を使用した（ 図-2-4 ）．前処理は He 中 400°C で 30 min 保持し，目標温度まで降温し，反応ガスに切り替えた．反応ガス組成は NO（0.51%）- CO（0.49%）– He（balance）とした．

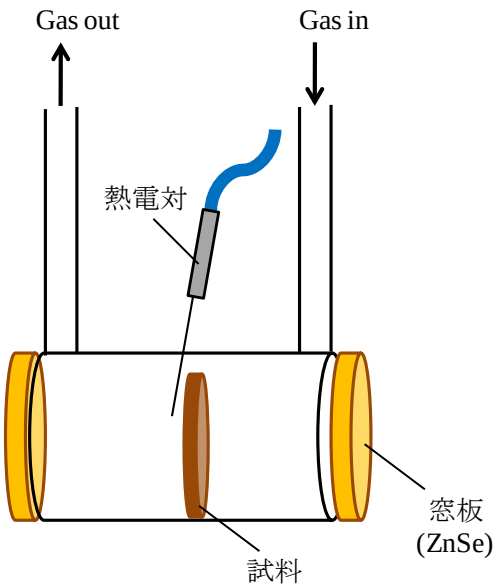


図 2-4　FT－IR セルの概略図

第 3 節　触媒の構造

2.3.1 触媒の物性

得られた触媒の XRD パターンを図 2-5 に示す．すべての触媒で Al_2O_3 がみられた．Pd を担持した触媒において,いずれも PdO が検出された．$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ では PdO の回折ピークが他の触媒と比較して強度が高かった．この結果は, $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ では Pd が 650°C で 2 度焼成されることで, Pd の粒成長もしくは凝集が生じ, Pd を 1 度焼成した触媒($Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ および Pd/Al_2O_3)より Pd 結晶子径が増加したと考えられる．Pd を 2 度焼成した触媒として, $LaMnO_3out/Pd/Al_2O_3$ があるが, $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ における PdO と同様の回折強度を示さなかった.

細孔外に $LaMnO_3$ を担持した触媒（$LaMnO_3out/Pd/Al_2O_3$）では $LaMnO_{3.15}$ を同定した．一方, 細孔内に $LaMnO_3$ を担持した触媒ではペロブスカイト相がみられなかった．これは $LaMnO_3$ の粒径に起因しており, 細孔外に担持した $LaMnO_{3.15}$ の結晶子径は XRD により検出できるほど大きく, 細孔内に担持したペロブスカイトは XRD では検出できないほど小さく, Al_2O_3 細孔内に高分散に担持されていることを示唆する．本研究室では, IW 法により Al_2O_3 細孔内に $LaMnO_3$ を担持した触媒において, 細孔外に $LaMnO_3$ を担持した触媒よりもプロパンの酸化活性が向上することを報告している[6]．これは, La もしくは Mn の硝酸水溶液から成る単独酸化物を細孔内に逐次担持しても同様の活性にまで至らないことからペロブスカイト相が生成していると結論付けている．すなわち, $LaMnO_3$ の Al_2O_3 細孔内担持において XRD で検出できないほど結晶子径が小さなペロブスカイトが高分散に担持されていることを示唆する.

図 2-6 に触媒の N_2 吸脱着等温線を示す．ALO-8 の吸着等温線は相対圧 0.7 以上でヒステリシスを描いており, II 型の吸着等温線であった．試料が細孔を有する場合, 細孔内の N_2 脱離に要する圧力が吸着時よりも低い圧力を要し, 吸着側と脱離側の等温線で相対圧に差を生じることでヒステリシスを描く．特に相対圧 0.2 から 0.95 にヒステリシスを描く場合, 試料はメソ孔（2-50 nm）を

有する. したがって, N_2 吸着等温線から ALO-8 はメソ孔を有することが明らかとなった． BJH 法により算出した細孔分布を図 2-7 に示す．ALO-8 では主に 20 nm の細孔を多く有している．RHP 法により調製した La-Mn 前駆体の粒径は 150-250 nm であり, $LaMnO_3$ が Al_2O_3 の細孔径よりも十分に大きいことから, $LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3 では $LaMnO_3$ が Al_2O_3 の細孔外に存在することが示唆される.

Pd および $LaMnO_3$ を担持した触媒の吸着等温線は ALO-8 と同様のⅡ型を示し, 活性種の担持による細孔構造に大きな変化はない．N_2 吸着等温線から算出した比表面積および細孔容積を表 2-4 に示す．ALO-8 と Pd/Al_2O_3 の比表面積と細孔容積がほぼ等しく, それらよりも $LaMnO_3$ を担持した触媒の比表面積および細孔容積は低い値を示した．この結果は 10 wt%の $LaMnO_3$ の担持が触媒全体の Al_2O_3 の割合を低下させることに起因する. $LaMnO_3$/Al_2O_3 では 10 wt% $LaMnO_3$ の担持に伴い, Al_2O_3 の割合が ALO-8 の 90%となるので, $LaMnO_3$/Al_2O_3 の比表面積は ALO-8 の 96%に低下した．細孔容積においても $LaMnO_3$ の担持により低下している．また担持手法により細孔容積が異なり, $LaMnO_3$ を I-RHP 法で担持した触媒よりも IW 法で担持した触媒の方が低い細孔容積であった．細孔分布曲線は IW 法で $LaMnO_3$ を担持した触媒で ALO-8 よりも狭い細孔径を有しており, これらの結果は IW 法により Al_2O_3 細孔内に活性種が担持されていることを示している．N_2 吸着等温線から, IW 法により細孔内に活性種が担持されているが担体の細孔構造は変化せず, 高い比表面積を維持した触媒が調製できたことが明らかとなった.

CO パルス法による Pd 分散度の測定結果を表 2-4 に示す.

Pd/Al_2O_3 は 33%の Pd 分散度で平均 Pd 粒径は 3.4 nm を示しており, 担体の細孔径よりも十分小さな Pd 粒径である．Pd/Al_2O_3 と Pd/$LaMnO_3$ /Al_2O_3 はほぼ同じ Pd 分散度を示しており, この結果は先に担持した $LaMnO_3$ が Pd 分散度に寄与しないことを示している. $LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3 の Pd 分散度は, それらよりも 3 割ほど低い値を示した．$LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3 は Pd 担持後に $LaMnO_3$ を担持しており, Pd は 2 度の焼成を経るので, Pd が凝集し Pd 分散度が Pd/Al_2O_3 よりも低い値を示したと考えられる.

$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の Pd 分散度は最も低い値を示した．この結果は $LaMnO_3$ が Pd を被覆していることが考えられる．$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の Pd の粒径は 31.7 nm と見積もられ，担体（ALO-8）の細孔径は 10 nm 以下であることから，$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の Pd は細孔内に存在しないことが示唆される．しかしながら，Pd を 2 度焼成した $LaMnO_3out/Pd/Al_2O_3$ の Pd 分散度は $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ ほど低下しておらず，Pd の凝集による Pd 分散度の低下を否定する．したがって $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の Pd 分散度の著しい低下は $LaMnO_3$ と Pd の担持順序が起因し，Al_2O_3 細孔内で $LaMnO_3$ が Pd に被覆していることが考えられ，細孔内への活性種の担持順序により，活性種の露出度を操作できることが明らかとなった．

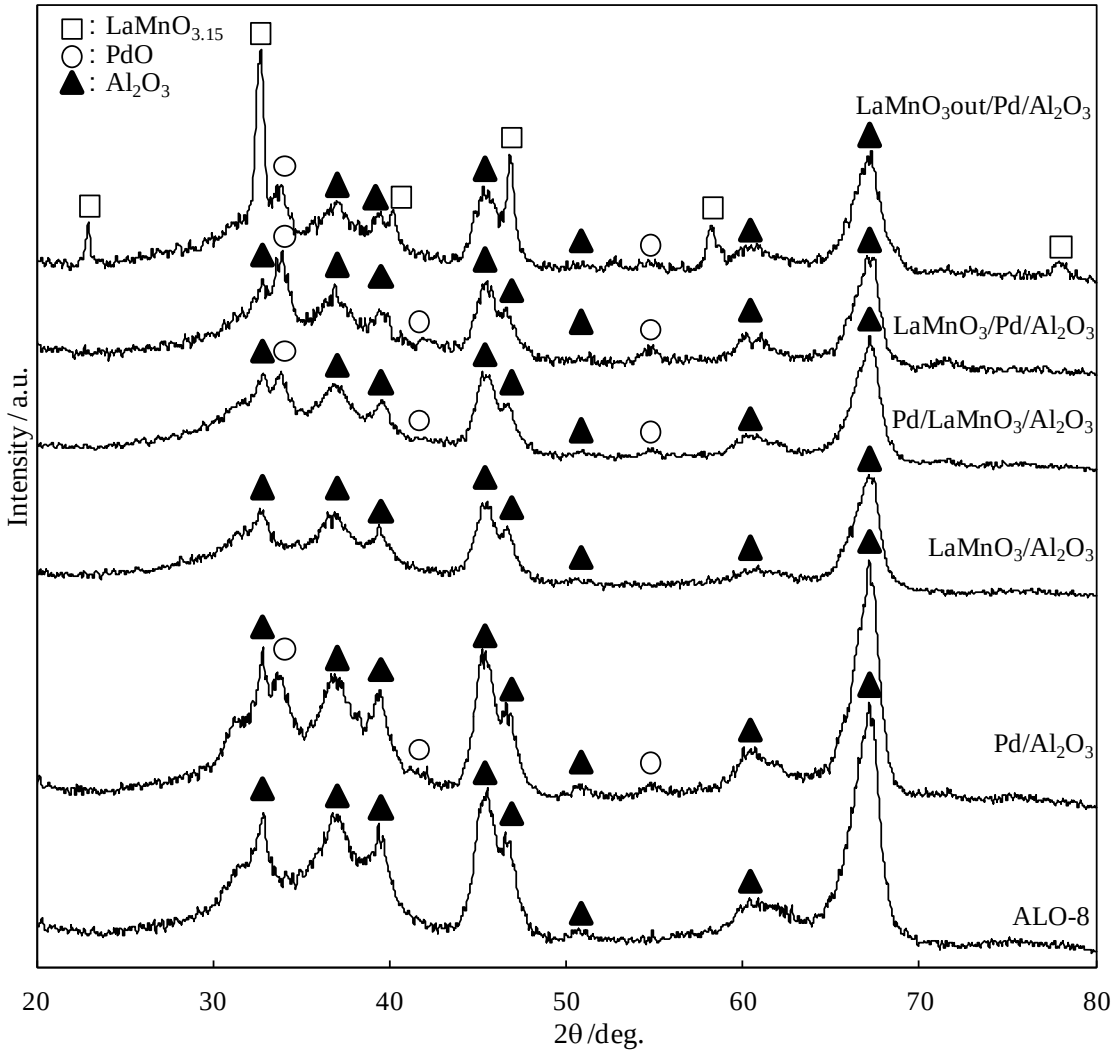


図 2-5　細孔内外担持触媒の XRD パターン

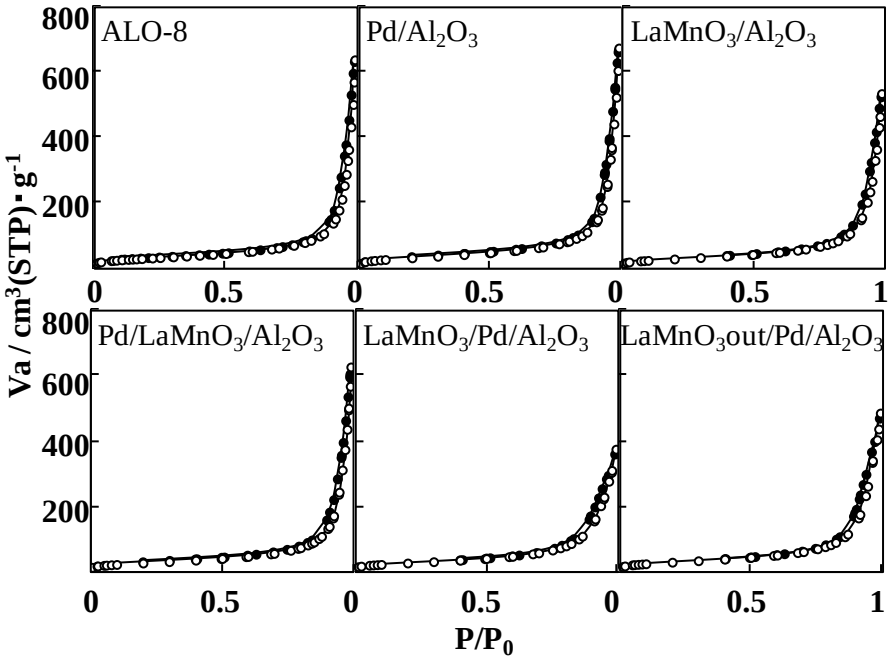


図 2-6　細孔内外担持触媒の N_2 吸着等温線

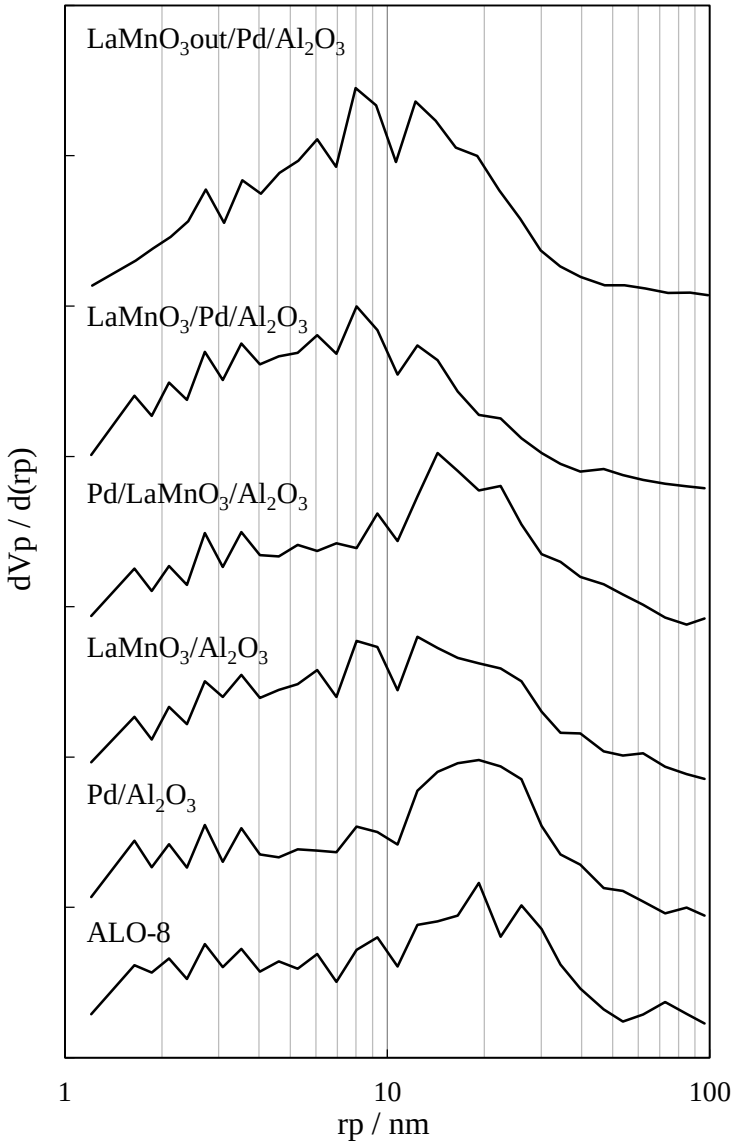


図 2-7　細孔内外担持触媒の細孔分布

表 2-4　細孔内外担持触媒の Pd 分散度，比表面積および細孔容積

sample name	Pd 分散度 / %	Pd 粒径 / nm	S_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	Pore volume / $cc \cdot g^{-1}$
$LaMnO_3out/Pd/Al_2O_3$	24	4.7	116	0.7
$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$	4	31.4	106	0.5
$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$	33	3.4	108	0.9
$LaMnO_3/Al_2O_3$	-	-	108	0.8
Pd/Al_2O_3	33	3.4	121	1.0
ALO-8	-	-	113	1.0

2.3.2 触媒の還元特性

H_2-TPR 測定結果および H_2 定量結果を図 2-8 および表 2-5 に示す.

Pd/Al_2O_3 の H_2-TPR プロファイルは 60°C 以下で H_2 脱離による負のピークを示した．この結果は測定前に 5%H_2/N_2 流通下 40°C で保持している際, PdO から Pd^0 に還元され, H_2 が Pd 上に解離吸着し，昇温に伴い H_2 が脱離したことを示している.

$LaMnO_3/Al_2O_3$ の H_2-TPR プロファイルは 150-550°C において 2 つの H_2 消費による正のピークを示した．$LaMnO_3$ の還元について，M. L. Rojas らが 250°C 付近で $LaMnO_3$ の Mn 種が還元していることを報告している[7]. さらに, L. Lisi らが $LaMnO_3$ は非化学量論組成であるため Mn^{4+}から Mn^{3+}，Mn^{3+}から Mn^{2+}への還元が起こることを報告している[8]．$LaMnO_3/Al_2O_3$ の H_2-TPR プロファイルの 215°C 周辺にみられるピークは Mn^{4+}から Mn^{3+}の還元に起因し，高温側（370°C）では Mn^{3+}から Mn^{2+}への還元によるものであると考えられる．担持したすべての Mn が Mn^{3+}であれば, H_2-TPR 測定において Mn^{3+}から Mn^{2+}への還元に 205 μmol・g^{-1} の H_2 が消費される．$LaMnO_3/Al_2O_3$ の H_2 消費量は 264.3 μmol・g^{-1} であるので, Mn^{3+}から Mn^{2+}への還元に要する H_2 消費量より約 29% 多い．この結果は Mn^{4+}から Mn^{3+}への還元を含むことを示し, Mn^{4+}と Mn^{3+}の両方を含む酸素過多な La-Mn ペロブスカイトの形成を示した XRD の結果と一致する.

$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ では H_2 脱離直後に H_2 消費を開始した．H_2 脱離量は Pd/Al_2O_3 よりも少量であり, H_2 消費は $LaMnO_3/Al_2O_3$ よりも低温側で早期に完了している．これら結果は Pd 上に吸着した H_2 が近接した $LaMnO_3$ の還元を促進していることを示している．$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ でも同様に Pd 上に吸着した H_2 の $LaMnO_3$ の還元の促進がプロファイルに反映されている．しかしながら $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の H_2 消費温度は $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ よりも高温化した．この結果は $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ では Pd 上の $LaMnO_3$ の被覆による低い Pd 露出が, $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ よりも $LaMnO_3$ の還元に時間を要していることを示している．また $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ では H_2 消費に変曲点を有しており，表面に露出し

た Pd と露出していない Pd で生じる $LaMnO_3$ 還元の促進に時間差が生じていることが考えられる．これらの結果から Pd と $LaMnO_3$ を細孔内に担持した触媒において両者が近接し, Pd 分散度の違いによって昇温還元挙動が異なることが明らかとなった.

$LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3 の H_2-TPR プロファイルでは Pd/Al_2O_3 と同様の明確な H_2 脱離による負のピークを示した. この結果は Pd の存在状態もしくは Pd 周辺の環境を示しており, Pd/Al_2O_3 と同様に Pd が単独で存在していることを示唆している. $LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3 の H_2-TPR における H_2 消費は 150°C 付近および 850°C 付近でみられた. 150°C 付近の H_2 消費は $LaMnO_3$/Al_2O_3 の還元温度よりも低く, Pd により活性化した H_2 による $LaMnO_3$ の還元の促進を示唆している. この結果は, IW 法により担持した Pd が細孔内だけでなく一部が細孔外にも担持されており，細孔外に担持した $LaMnO_3$ と Pd が接触することで, Pd 上で活性化した H_2 が細孔外に担持した $LaMnO_3$ の還元を促進したと考えられる．850°C でみられた H_2 消費は細孔内に担持した $LaMnO_3$ ではみられず，細孔外に担持した $LaMnO_3$ でみられることから，バルクの $LaMnO_3$ の還元に用いられたと考えられる．細孔外に担持した $LaMnO_3$ の粒径が細孔内に担持した $LaMnO_3$ よりも大きい結果は，細孔外に担持した $LaMnO_3$ で XRD 回折ピークが生じた結果と一致する.

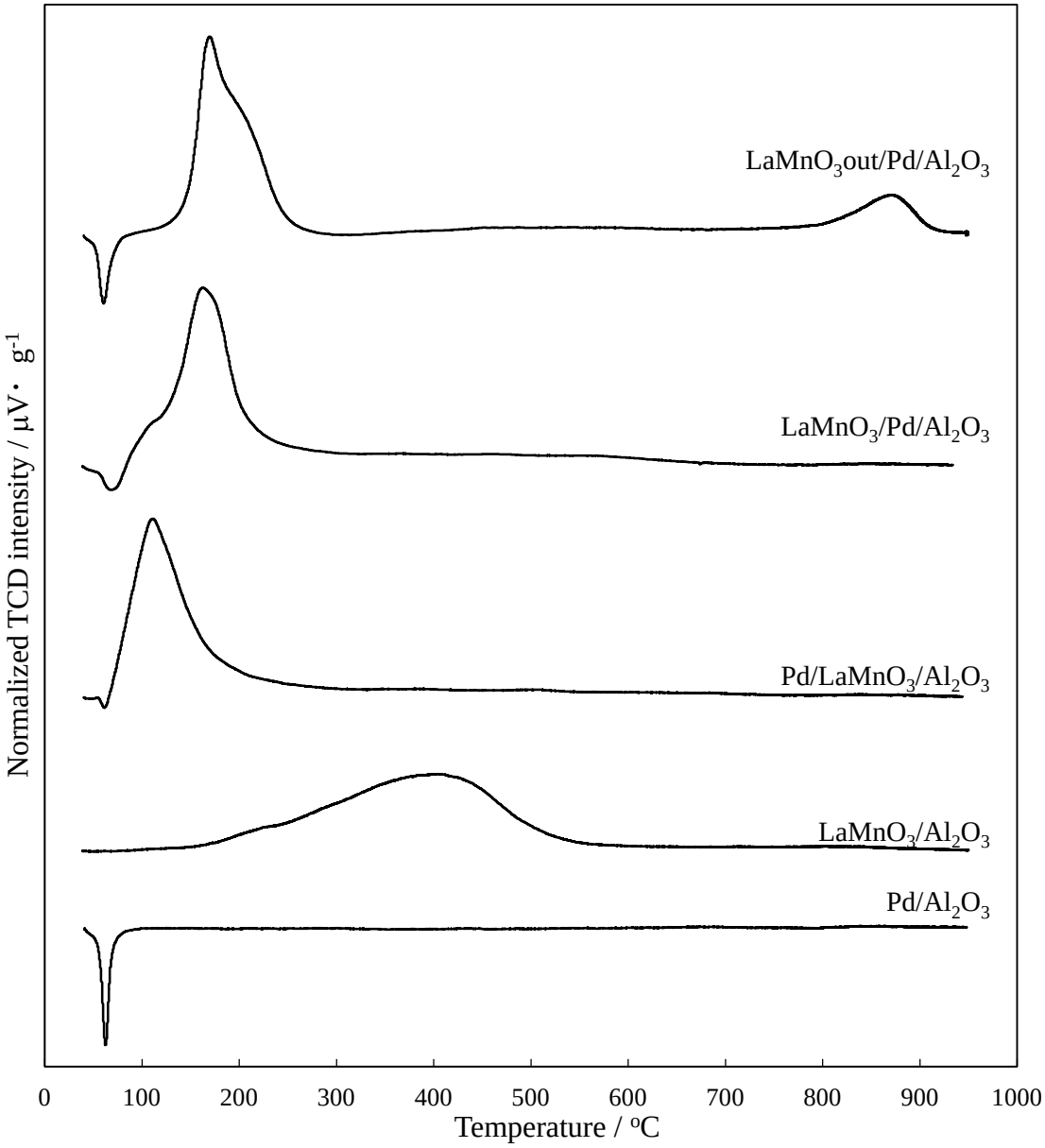


図 2-8　細孔内外担持触媒の H_2-TPR プロファイル

表 2-5　細孔内外担持触媒の H_2-TPR の定量結果

sample	H_2 desorption / μmol・g^{-1}	H_2 consumption / μmol・g^{-1}	
$LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3	19.5	192.9	46.5
$LaMnO_3$/Pd/Al_2O_3	9.3	288.3	
Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3	1.7	207.8	
$LaMnO_3$/Al_2O_3	-	264.3	
Pd/Al_2O_3	16.9		

第 4 節　細孔内外に担持した触媒の活性

本節では三元触媒反応の鍵反応となる NO-CO 反応および $CO-O_2$ 反応の活性により活性種の細孔内外の配置について検討を行った．また $CO-O_2$ 反応機構と NO-CO 反応機構を比較することで活性種の配置がそれらの反応に及ぼす効果について論じた.

2.4.1　NO-CO 反応による活性評価

NO-CO 反応における活性曲線を図 2-9 に示す．すべての活性は定常である．

NO 転化の活性では Pd を担持した触媒が 150°C 以上で活性を示し，反応温度の上昇とともに NO 転化率が増加した．一方で $LaMnO_3/Al_2O_3$ は 300°C においても活性を示さなかった. この結果から本反応条件の NO-CO 反応における活性点は Pd であることが明らかとなった．Pd を担持した触媒の NO 転化における活性の序列は以下に示す通りとなった.

$$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3 > LaMnO_3/Pd/Al_2O_3 > LaMnO_3out/Pd/Al_2O_3 \fallingdotseq Pd/Al_2O_3$$

Pd が Al_2O_3 細孔内で単独で存在する Pd/Al_2O_3 と $LaMnO_3out/Pd/Al_2O_3$ の NO 転化における活性がほぼ等しく，それらよりも Pd と $LaMnO_3$ が Al_2O_3 細孔内で共存する $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ と $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ が高い活性を示した．この結果は Al_2O_3 細孔内外に活性種を配置し Pd と $LaMnO_3$ が近接しない場合に Pd の活性は変化せず，細孔内に活性種を共存させ Pd と $LaMnO_3$ が近接する場合に Pd の活性が向上することを示している．また細孔内共担持触媒（$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ と $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$）の活性が異なった．この結果は NO-CO 反応の活性点である Pd の分散度に起因する．$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ では Pd 露出度が $Pd/LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の 10 分の 1 程度であるために，$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ は $Pd/LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ よりも低い活性を示したと考えられる．NO-CO 反応における NO 転化の活性を詳細に検討するために，ターンオーバー頻度（Turnover frequency:TOF）を 200°C の NO 転化率をもとに算出し

た．TOF は一つの活性点が単位時間当たりに変換する分子の数で定義される．活性点数は CO パルス吸着法から得た CO 吸着量から求めた．

$$N_{Pd} = \frac{V_{CO}}{22414} \tag{2.11}$$

N_{Pd}:活性点数, V_{CO}:CO 吸着量

$$TOF_{NO} = \frac{[NO]in \times C_{NO} \times R}{22414 \times N_{Pd}} \tag{2.12}$$

$[NO]_{in}$:NO 濃度, C_{NO}:NO 転化率, R:流量

200°C の NO 転化率をもとに算出した TOF_{NO} を表 2-6 に示す．Pd/Al_2O_3 と $LaMnO_3out/Pd/Al_2O_3$ はほぼ等しい TOF を示した．この結果においても $LaMnO_3out/Pd/Al_2O_3$ で $LaMnO_3$ が Pd の活性に寄与していないことが明らかである．細孔内共担持触媒の TOF は Pd が Al_2O_3 細孔内で単独で存在する触媒よりも 10 倍程度の高い値を示した．この結果は Pd の活性が近接した $LaMnO_3$ により向上することを示している．また担持順序を逆にした細孔内共担持触媒の TOF がほぼ等しいことから, $LaMnO_3$ による Pd の被覆が生じたとしても Pd と $LaMnO_3$ の近接による NO 転化の活性向上は変化せず, NO 転化率は Pd 分散度に依存することが明らかとなった．

Pd 触媒における NO-CO 反応は Pd 上で NO が吸着後解離し，吸着種同士が結合することにより反応が進行することが報告されている（eqs.（2.13 - 2.18）[9].

$$NO = NO_{ad} \tag{2.13}$$

$$CO = CO_{ad} \tag{2.14}$$

$$NO_{ad} = N_{ad} + O_{ad} \tag{2.15}$$

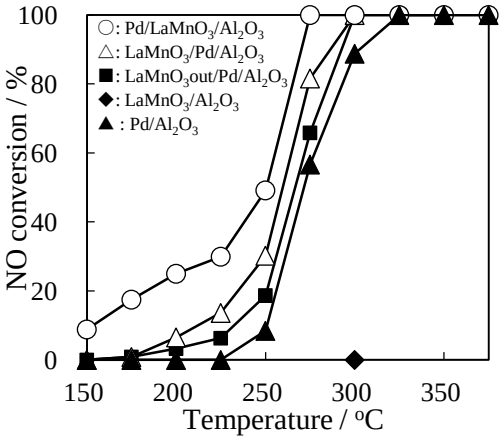
$$N_{ad} + N_{ad} = N_2 \tag{2.16}$$

$$N_{ad} + NO_{ad} = N_2O \tag{2.17}$$

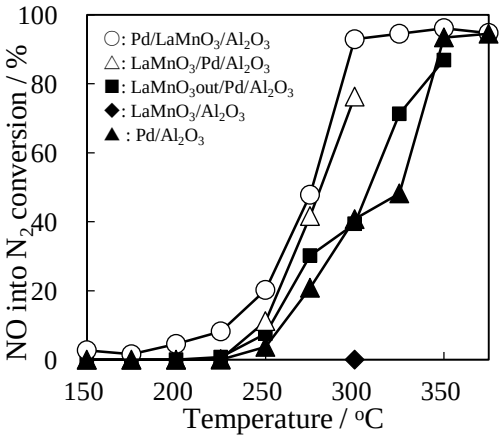
$$CO_{ad} + O_{ad} = CO_2 \tag{2.18}$$

NO および CO が触媒に吸着し, NO が解離後, 吸着した NO と解離した N が結合して N_2O が生成, 吸着した CO と解離した O が結合して CO_2 が生成する反応が起こる.

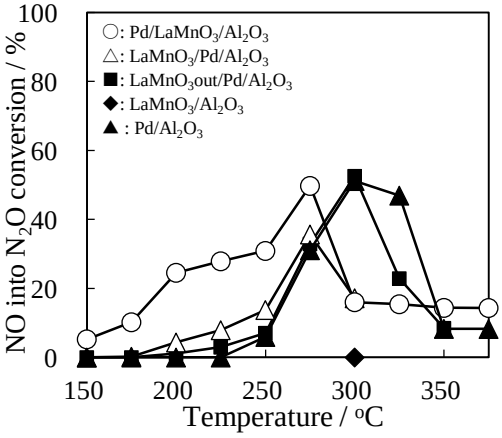
$LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3 と Pd/Al_2O_3 の N_2 および N_2O 転化における活性はほぼ等しい活性曲線を示した. この結果は細孔外に担持した $LaMnO_3$ は Pd の選択性にも寄与しないことを示している. 細孔内共担持触媒の N_2 および N_2O 転化における活性の傾向は 275°C 以下の N_2 および N_2O 転化率が Pd 単独で存在する触媒($LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3 および Pd/Al_2O_3) よりも高く, 275°C 以上で N_2O 転化が抑制されている. これらの結果は Al_2O_3 細孔内における Pd と $LaMnO_3$ の近接が NO-CO 反応の選択性を変化させることを示唆している. 特に Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3 では 275°C 以下で N_2O 転化における活性が他の触媒として高い. この結果は Pd 上で NO が解離した後に, N_2O 生成が優先的に進行しており, 275°C 以下では Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3 上に吸着 NO が他の触媒よりも多く残留していることが考えられる.



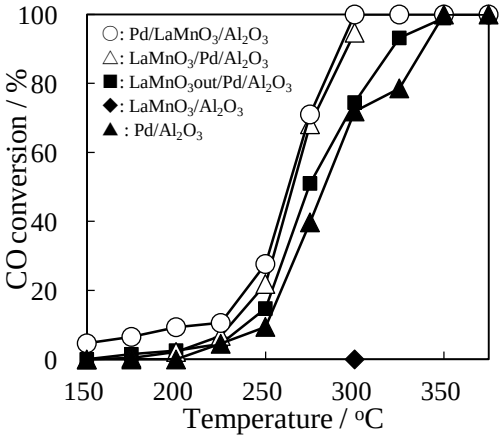
(a) NO 転化率



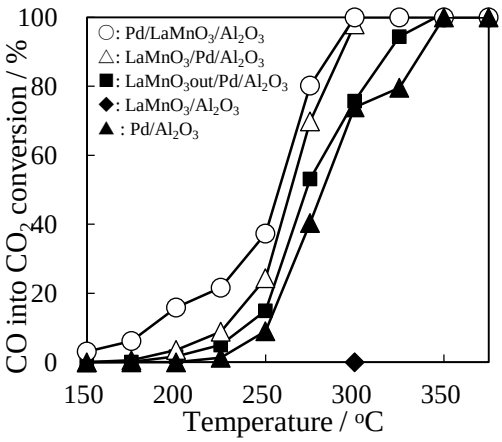
(b)　NO の N_2 への転化率



(c)　NO の N_2O への転化率



(d)　CO 転化率



(e)　CO の CO_2 への転化率

図 2-9　細孔内外担持触媒の NO-CO 反応における活性曲線

NO (0.51 %) – CO (0.49 %) – He (balance)

W/F = 0.06 g cm^3・s^{-1}

表 2-6　細孔内外担持触媒の NO 転化（200°C）における TOF_{NO}

sample	TOF NO / s^{-1}
Pd/Al_2O_3	0.003
$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$	0.073
$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$	0.030
$LaMnO_3out/Pd/Al_2O_3$	0.001

2.4.2　NO-CO ガス流通下における表面吸着種の経時変化

275°C に保持した Pd/Al_2O_3, $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ および $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ に NO-CO ガスを流通させ，表面吸着種の経時変化を FTIR により追跡した. IR セルの出口側のガスは MS により検出した. NO-CO ガス流通下, Pd/Al_2O_3 の FTIR スペクトルの経時変化を図 2-10, MS スペクトルを図 2-11 に示す．反応温度 275°C は Pd 担持触媒において定常的に NO-CO 反応が進行する. 各触媒の FTIR スペクトルは表 2-7 により帰属した[9-22].

Pd 担持触媒の FTIR スペクトルは気相の NO（1910 cm^{-1} および 1855 cm^{-1}), CO（2115 cm^{-1}）および CO_2（2360 cm^{-1}）に帰属する吸収を示した. 気相の CO_2 の吸収帯は, NO-CO 反応が進行していることを示している.

Pd/Al_2O_3 の FTIR スペクトルは表面吸着種として 2250 cm^{-1}, 2230 cm^{-1}, 1615 cm^{-1}, 1575 cm^{-1} および 1465 cm^{-1} に吸収を示した．1615 cm^{-1}, 1575 cm^{-1} および 1465 cm^{-1} の吸収帯は carbonate および NO に関する吸着種に帰属する．これらの吸着種は NO-CO ガス導入直後にみられ 20 min で飽和した．2250 cm^{-1} 付近の吸収は NO-CO 反応の副生成物である isocyanate と考えられる．M. L. Unland らは 673 K での NO-CO 反応における Al_2O_3 担持貴金属（Pd, Rh, Ir および Ru）触媒で 2264 cm^{-1} 付近に isocyanate に帰属する赤外吸光がみられることを報告した[23]．K. Almusaiteer らは Pd/Al_2O_3 の NO と CO のパルス吸着測定から, isocyanate の生成過程を以下のように報告している[9].

$$Pd^0\text{-}N + Pd^0\text{-}CO \rightarrow Pd\text{-}NCO \qquad (2.19)$$

$$Pd\text{-}NCO + Al \rightarrow Al\text{-}NCO + Pd^0 \qquad (2.20)$$

Isocyanate の生成には解離した N を用いるため, NO-CO 反応中に NO 解離が進行することを示唆する．本測定においても Pd 上で NO が解離し，解離した N と吸着した CO が結合することで isocyanate が生成し，2250 cm^{-1} および 2230 cm^{-1} に吸収帯が現れたと考えられる．言い換えると isocyanate の生成は NO 解離の進行を示している.

Pd/Al_2O_3 の MS スペクトルは m/z = 28 (N_2, CO), 30 (NO), 44 (N_2O, CO_2) が変化を示す一方で m/z = 18 (H_2O), 32 (O_2), 46 (NO_2) は変化しなかった．したがって NO-CO 反応において上述の式(1)から(6)が進行し, N_2, N_2O, CO_2 以外の生成物がないことを明らかにした．

m/z = 30 (NO) はガス導入直後に増加し, 30 min まで緩やかな増加を示した後に定常状態を示した．この結果はガス導入により NO が IR セルを満たした後に 30 min まで NO が非定常的に消費されていることを示している．m/z = 28 (N_2, CO) も同様にガス導入直後に増加し, 30 min で定常状態となった．この結果は CO が IR セル内を充填し, CO が非定常的に消費され, N_2 の生成が生じていることを示している．m/z = 44 (N_2O, CO_2) はそれらのスペクトルよりも遅れて増加し，緩やかに低下した. この結果は NO および CO が触媒表面上に吸着するだけでなく，生成物を生じる反応が進行していることを示している．また m/z = 30 (NO) が 30 min で定常状態を示していることから, N_2O の生成速度が徐々に低下していることを示唆している．

NO-CO ガス流通から He 流通に切り替えた直後に気相の NO および CO の吸収は消失した．吸着種はすべて 40 min まで減少したが，それ以降は表面上にわずかに残存した．

isocyanate の脱離過程を M. L. Unland らは，以下のように推察している．

$$-\mathrm{NCO_{ad}} + \mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{N_2} + \mathrm{CO_2} \qquad (2.21)$$

A. M. Sica らは isocyanate の脱離過程を以下のように推察している[13].

$$\mathrm{Al} - \mathrm{NCO} + \mathrm{NO} \rightarrow \mathrm{N_2O} + \mathrm{CO} \qquad (2.22)$$

N. W. Cant らは H_2 および H_2O と反応して isocyanate acid が生成し，脱離することを報告している[24][25]. 上記の報告から isocyanate は Al 上に存在し，吸着質と反応し，脱離することが考えられる．

NO-CO から He に切り替えると Pd/Al_2O_3 の MS スペクトルは m/z = 28 (N_2, CO), 30 (NO), 44 (N_2O, CO_2) が 5 min 程度まで低下し，定常状態を示した．この結果から, 40 min 程度まで吸着種が減少するのに対して, MS スペクトルが

5 min 程度で定常状態になることから，表面吸着種の量は生成ガスとして検出できない程度であると考えられる．

IR セル出口側のガスの挙動と吸着種の生成挙動には明確な相関がみられなかったが, isocyanate の生成と m/z = 44（N_2O, CO_2）の変化により NO が解離して NO-CO 反応が進行することが明らかとなった．

NO-CO ガス流通下，$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の FTIR スペクトルの経時変化を図 2-12，MS スペクトルを図 2-13 に示す．$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ では吸着種として 2245 cm^{-1}, 2180 cm^{-1}, 1615 cm^{-1}, 1575 cm^{-1} および 1465 cm^{-1} の吸収帯が現れ，1250-1650 cm^{-1} に幅広い吸収帯がみられた．1250-1650 cm^{-1} の幅広い吸収帯は $LaMnO_3$ 担持触媒に CO を流通させたときに現れることから, $LaMnO_3$ 上に吸着した carbonate に帰属される．2200 cm^{-1} 付近の吸収帯は isocyanate の非対称伸縮振動に帰属されるが，Pd/Al_2O_3 でみられた isocyanate の吸収帯よりも低波数側に幅広い吸収がみられた．Isocyanate が遷移金属上に吸着すると吸着サイトからの逆供与により吸収帯が低波数側にシフトすることが報告されている[26]．$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ 上の isocyanate は Pd/Al_2O_3 上の isocyanate よりも幅の広い二つの吸収がみられることから，$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ では吸着サイトが異なる isocyanate が存在していることを示している. すなわち $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ 上の isocyanate は Al_2O_3 上と $LaMnO_3$ 上に吸着していることが考えられる．

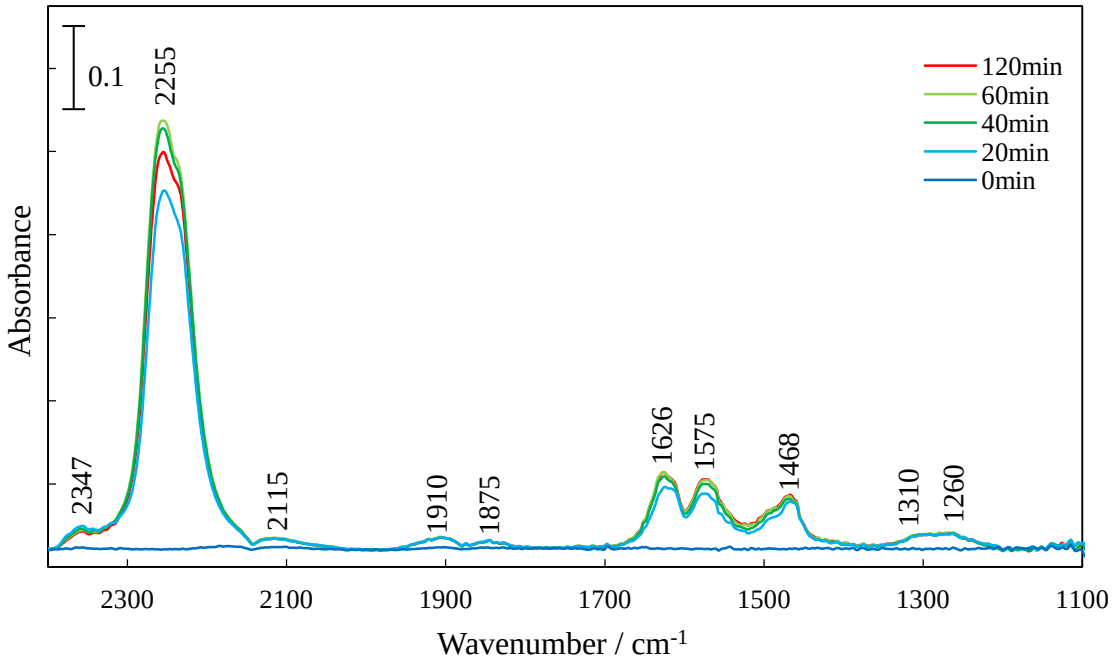
$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の MS スペクトルは m/z = 28（N_2, CO），30（NO），44（N_2O, CO_2）が変化を示す一方で m/z = 18（H_2O），32（O_2），46（NO_2）は変化しなかった. この結果は Pd/Al_2O_3 と同様の挙動であり，式(1)から(6)の Pd/Al_2O_3 と同様の NO-CO 反応が $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ でも進行していることが示された．

NO-CO ガス流通後 He に切り替えると $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の吸着種は減少し，40 min 程度で isocyanate が消失し, 90 min 経過時点で carbonate が表面上に残存した．Pd/Al_2O_3 では isocyanate が 90 min 経過しても表面上に残存したことから, Pd に $LaMnO_3$ が近接することで isocyanate の分解が促進されることが考えられる. しかしながら IR 出口側ガスの MS スペクトルは 5 min 以内にすべてのガスが He に置換され，表面吸着種の挙動と MS スペクトル変化に相関が無い

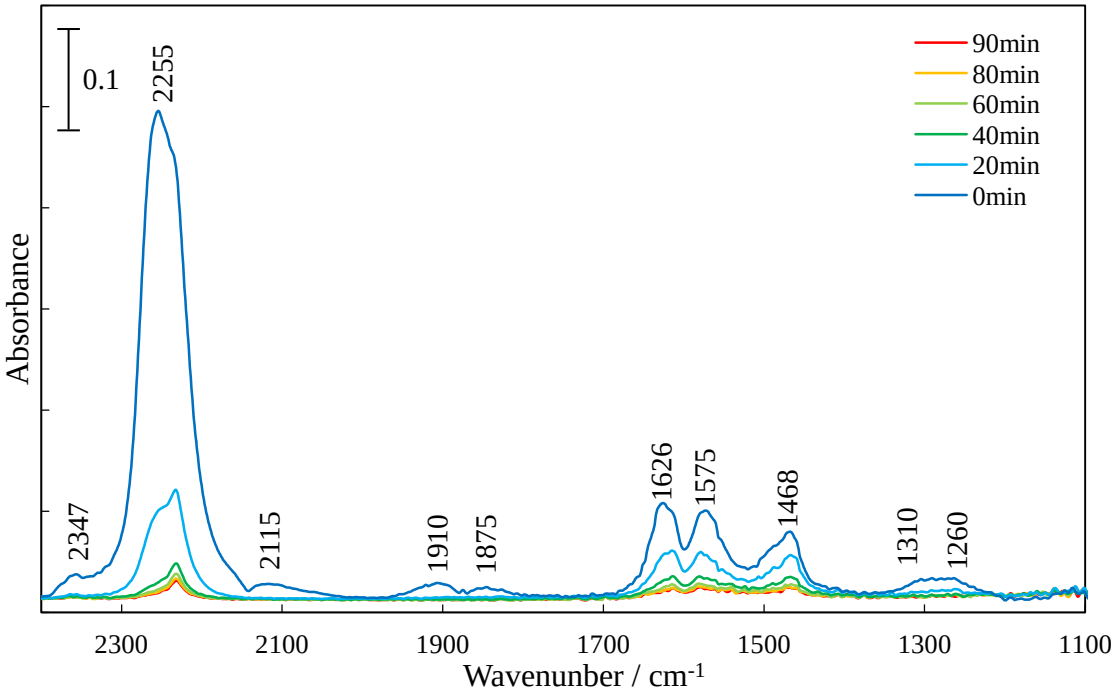
ことから，Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3においても FTIR で観測できる表面吸着種の量は MS で検出できないほど微量であると考えられる．これらの吸着種は $LaMnO_3$/Pd/Al_2O_3 においても同様であった．NO-CO ガス流通下，$LaMnO_3$/Pd/Al_2O_3の FTIR スペクトルの経時変化を図 2-14，MS スペクトルを図 2-15 に示す．細孔内共担持触媒において Pd と $LaMnO_3$の担持順序を変えても生成する吸着種は同じで，Pd/Al_2O_3と同様の NO-CO 反応が進行すると考えられる．

NO-CO ガス流通下，$LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3の FTIR スペクトルの経時変化を図 2-16，MS スペクトルを図 2-17 に示す．$LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3においても吸着種として isocyanate, carbonate および NO に関する吸着種がみられたが，注目すべき点は isocyanate の吸収帯である．$LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3では $LaMnO_3$を担持しているにもかかわらず，細孔内共担持触媒上の isocyanate と異なり，Pd/Al_2O_3 上の isocyanate と酷似した吸収が観測された．この結果は $LaMnO_3$を細孔外に担持したことで Pd と $LaMnO_3$は近接しておらず，Pd 上で生成した isocyanate は Al_2O_3のみに移動していることを示している．H_2-TPR 測定において $LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3では細孔内に担持した Pd 上に吸着した H_2が細孔外に担持した $LaMnO_3$を還元せずに脱離しており Pd と $LaMnO_3$が近接していない結果を支持している．

275°C における吸着種の変化から NO-CO 反応の反応スキームを図 2-18 に示した．Isocyanate の生成は NO-CO 反応において副反応であるが，NO 解離の指標となる．Pd と $LaMnO_3$を細孔内共担持することにより isocyanate の吸着サイトが変化し，Pd と $LaMnO_3$が近接することが示唆された．

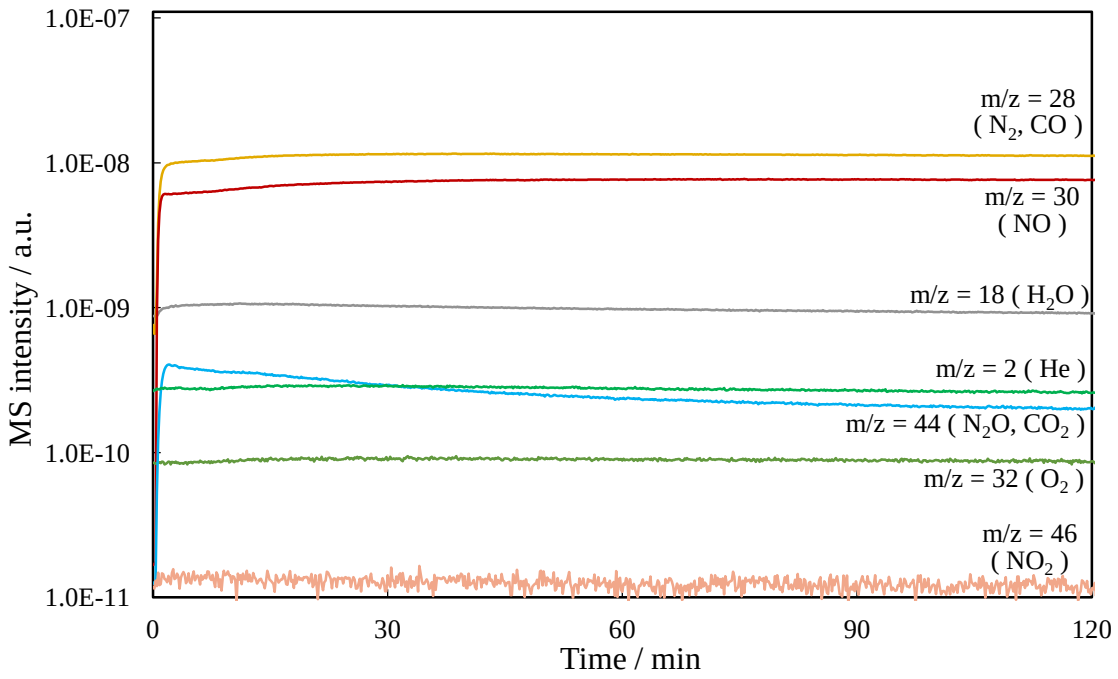


(a) NO-CO 反応ガス流通

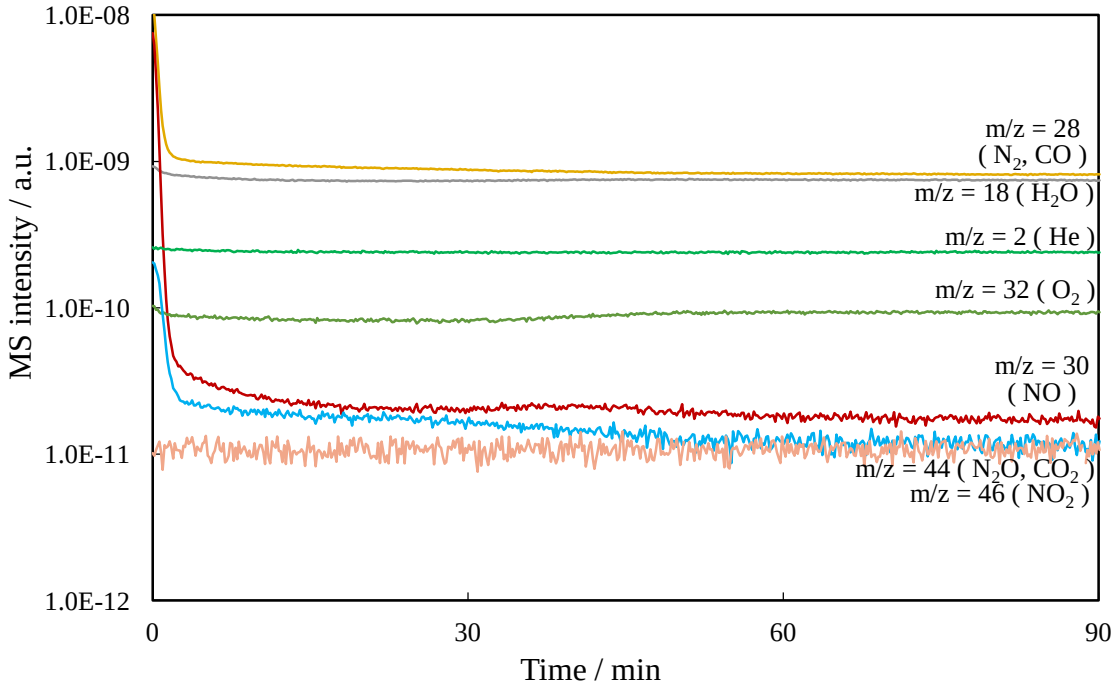


(b) NO-CO 流通後 He 流通

図 2-10　Pd/Al_2O_3 の IR スペクトルの経時変化

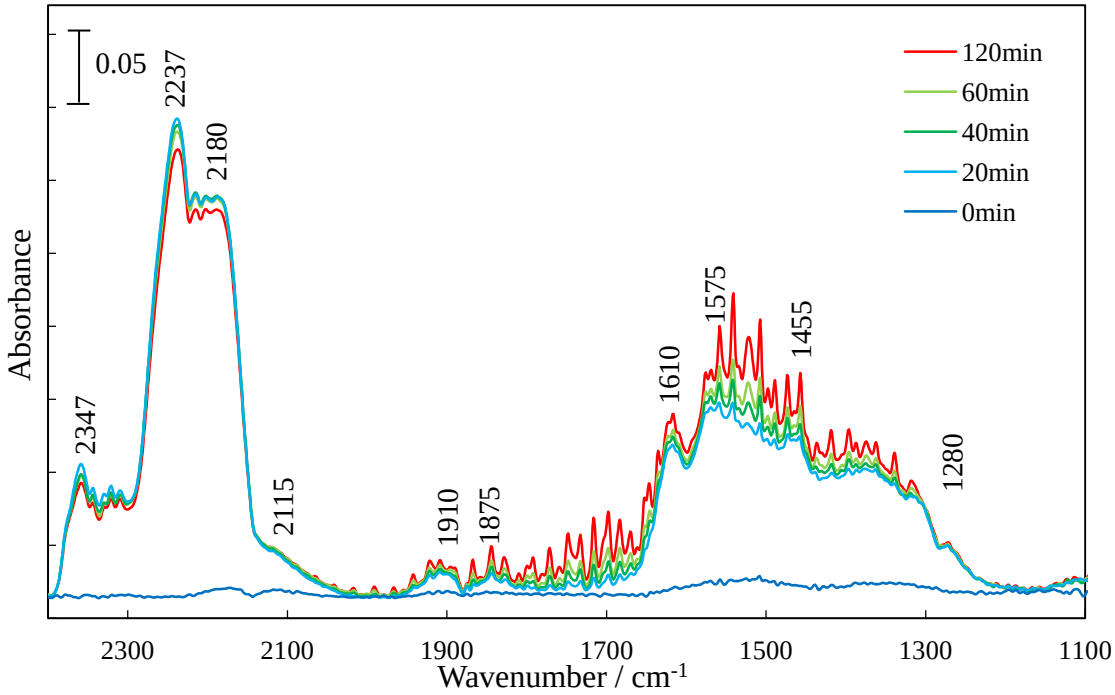


(a) NO-CO ガス流通

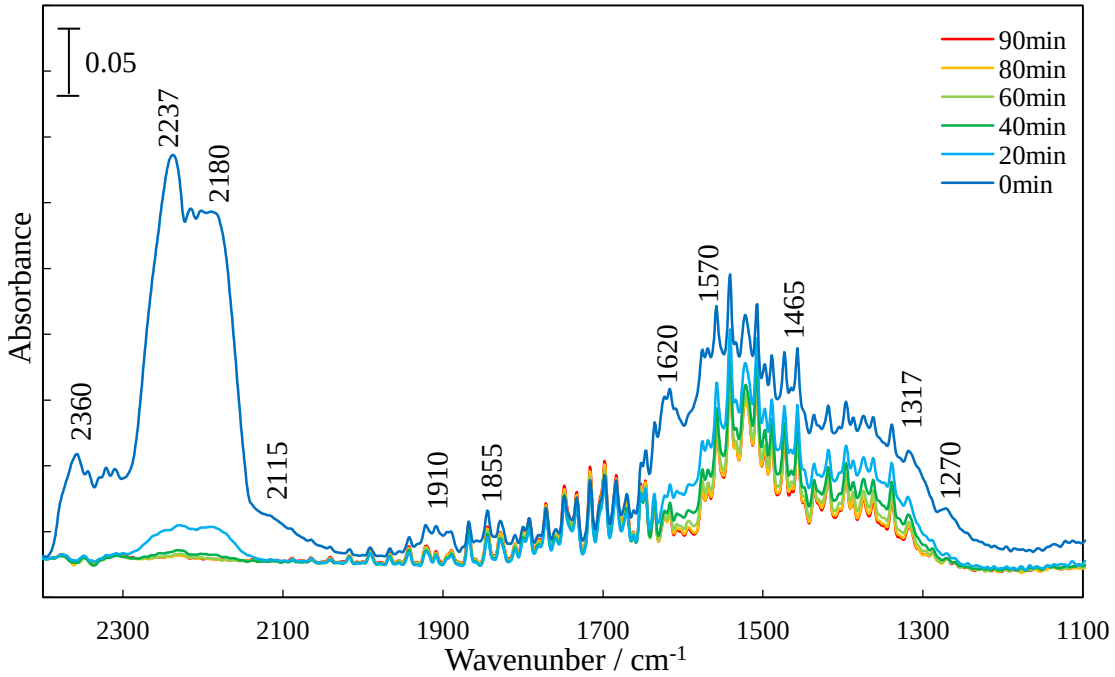


(b) NO-CO 流通後 He 流通

図 2-11　IR セル出口側のガスの MS スペクトル（Pd/Al_2O_3）

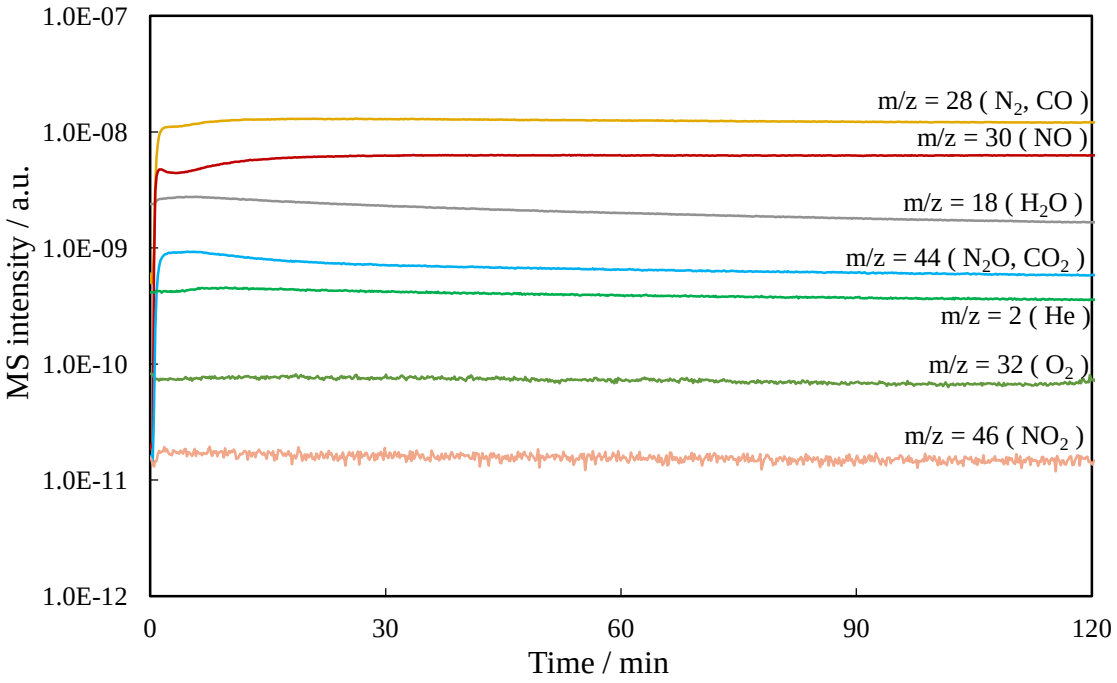


(a)NO-CO 反応ガス流通

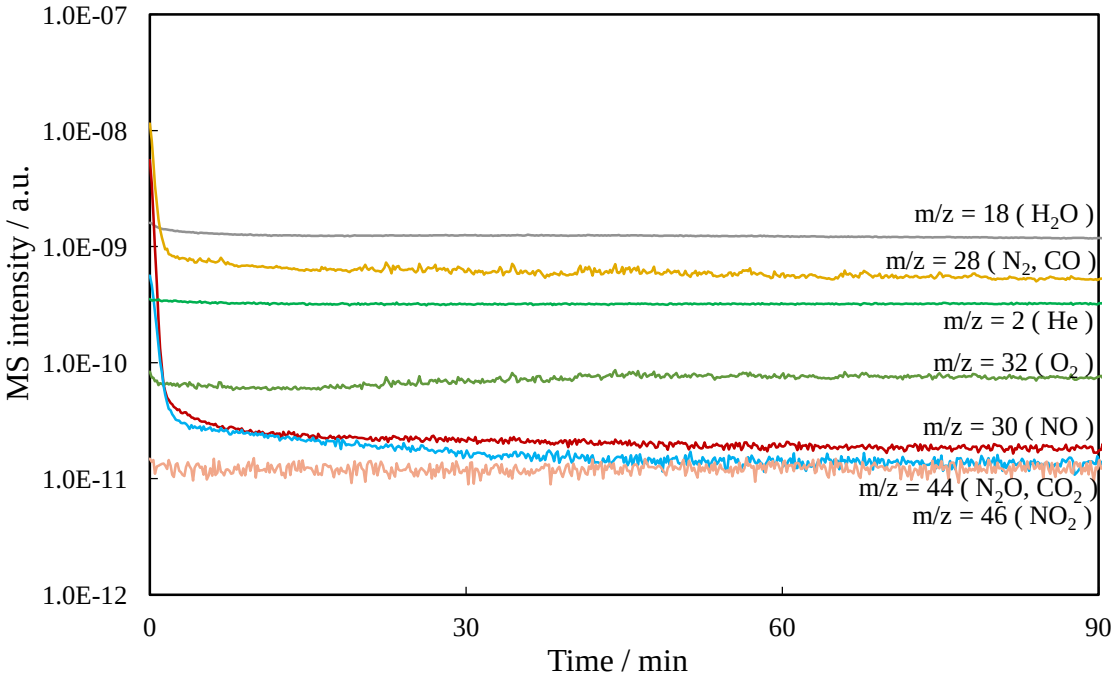


(b)NO-CO 流通後 He 流通

図 2-12　$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の IR スペクトルの経時変化

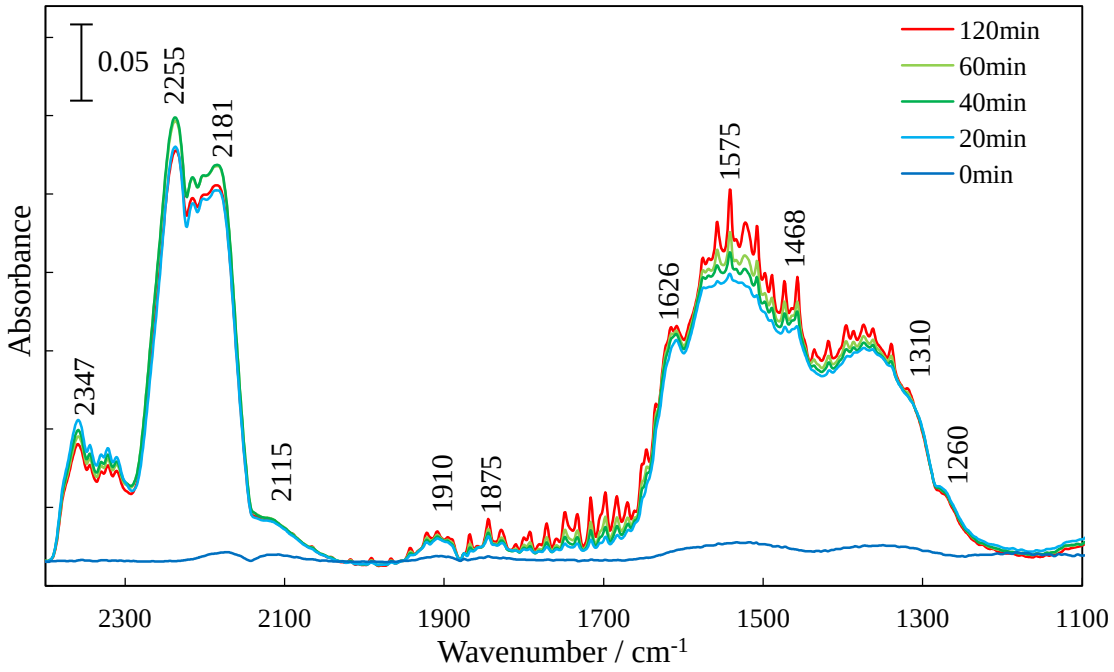


(a) NO-CO 反応ガス流通

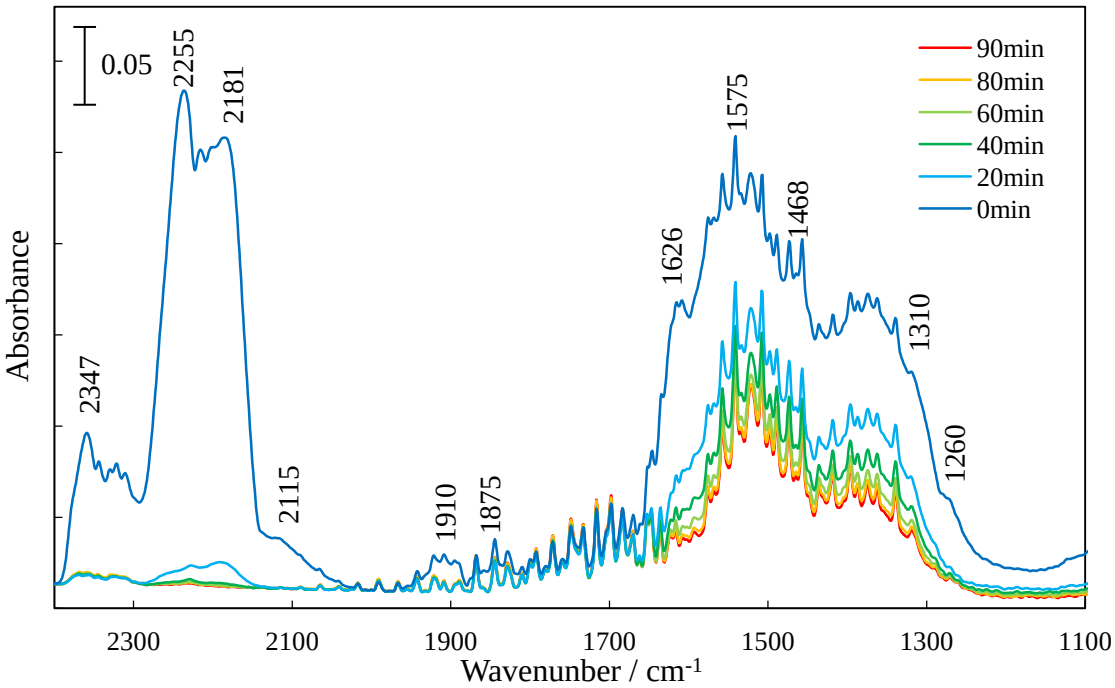


(b) NO-CO 流通後 He 流通

図 2-13　$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の MS スペクトル

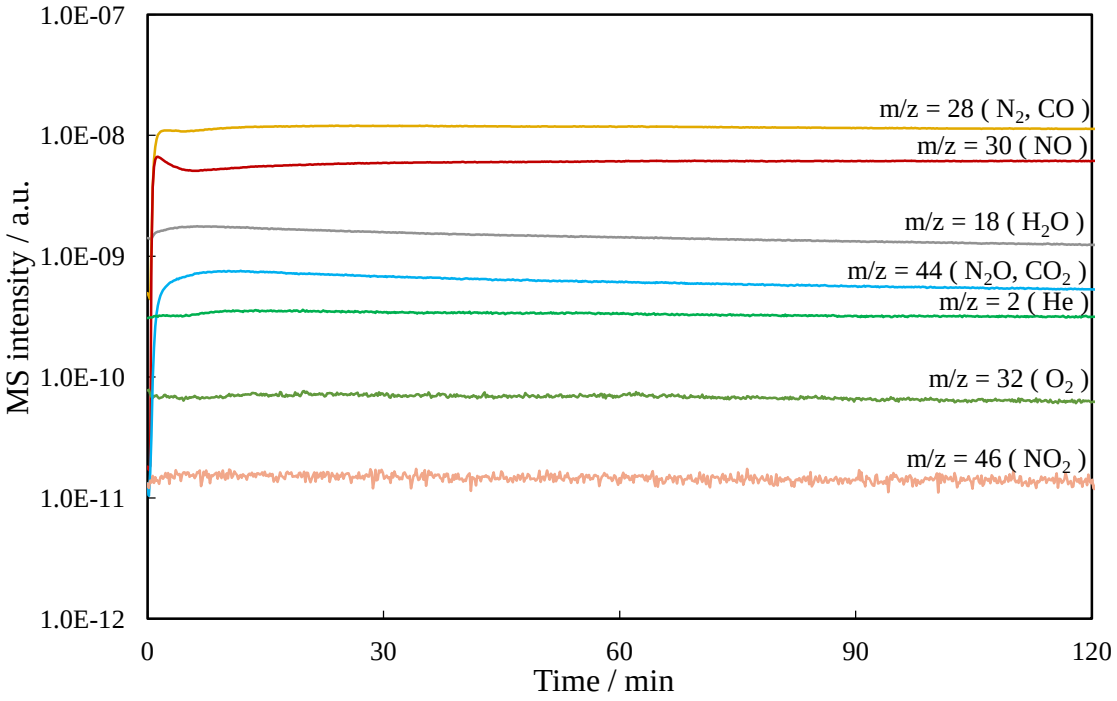


(a) NO-CO 反応ガス流通

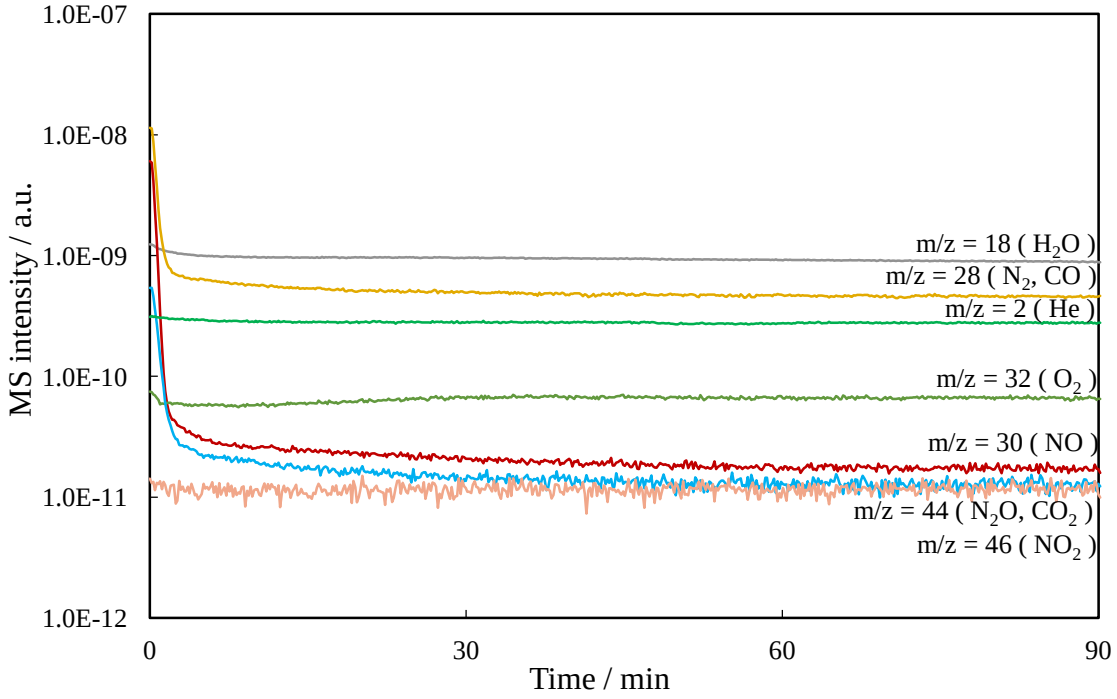


(b) NO-CO 流通後 He 流通

図 2-14　$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の IR スペクトルの経時変化

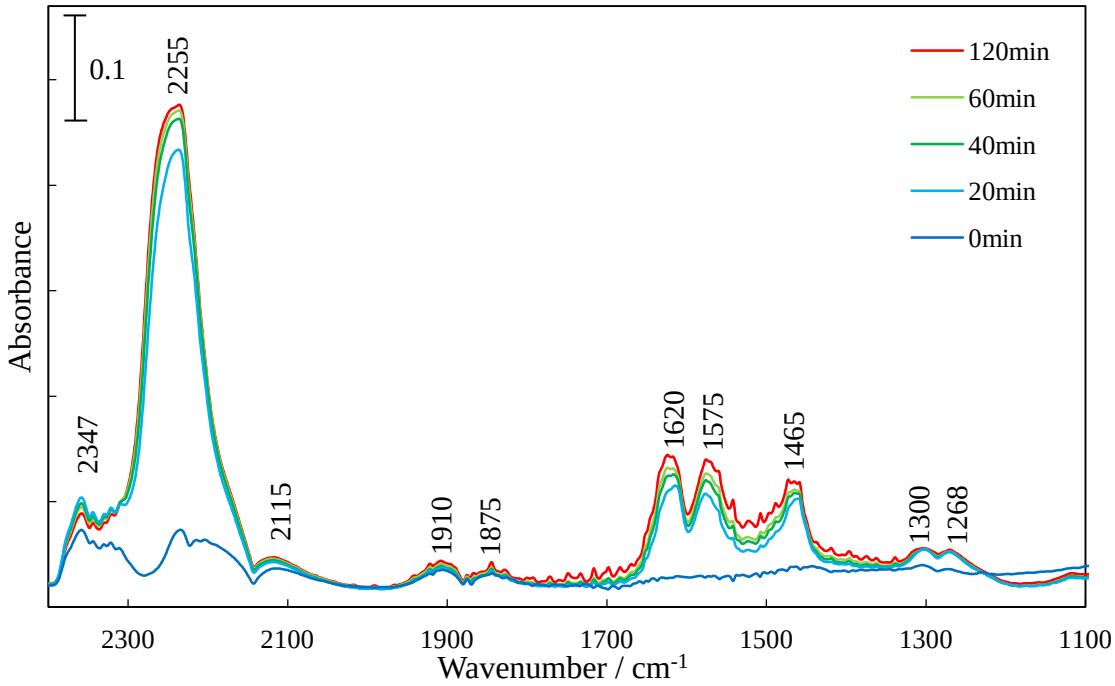


(a) NO-CO 反応ガス流通

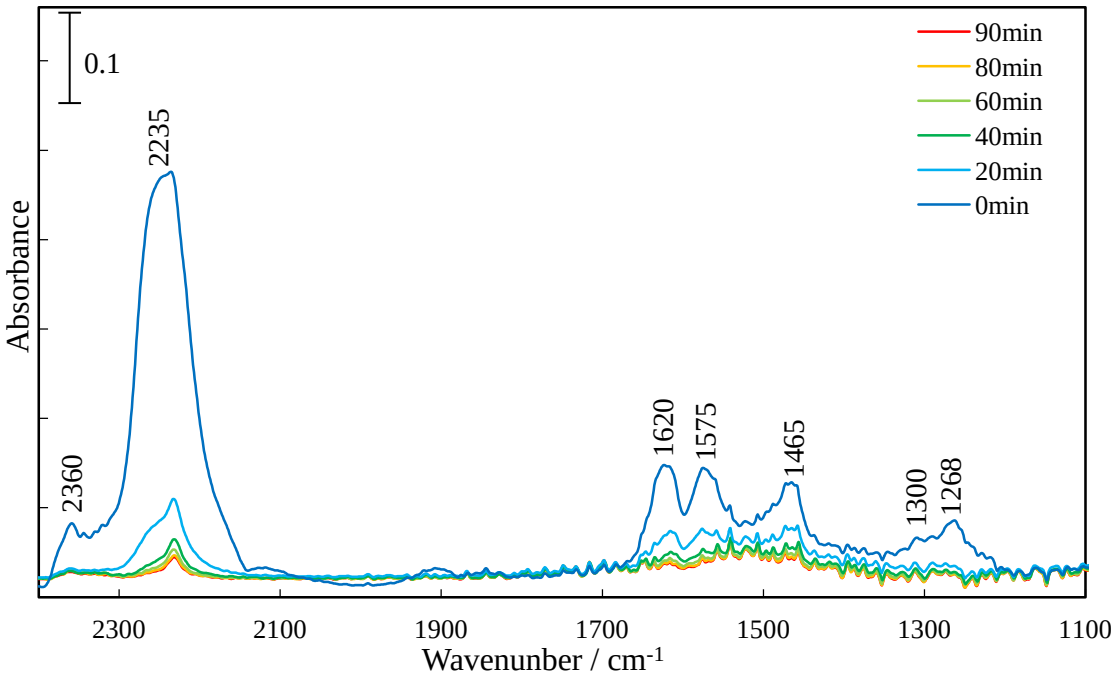


(b) NO-CO 流通後 He 流通

図 2-15　$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の MS スペクトル

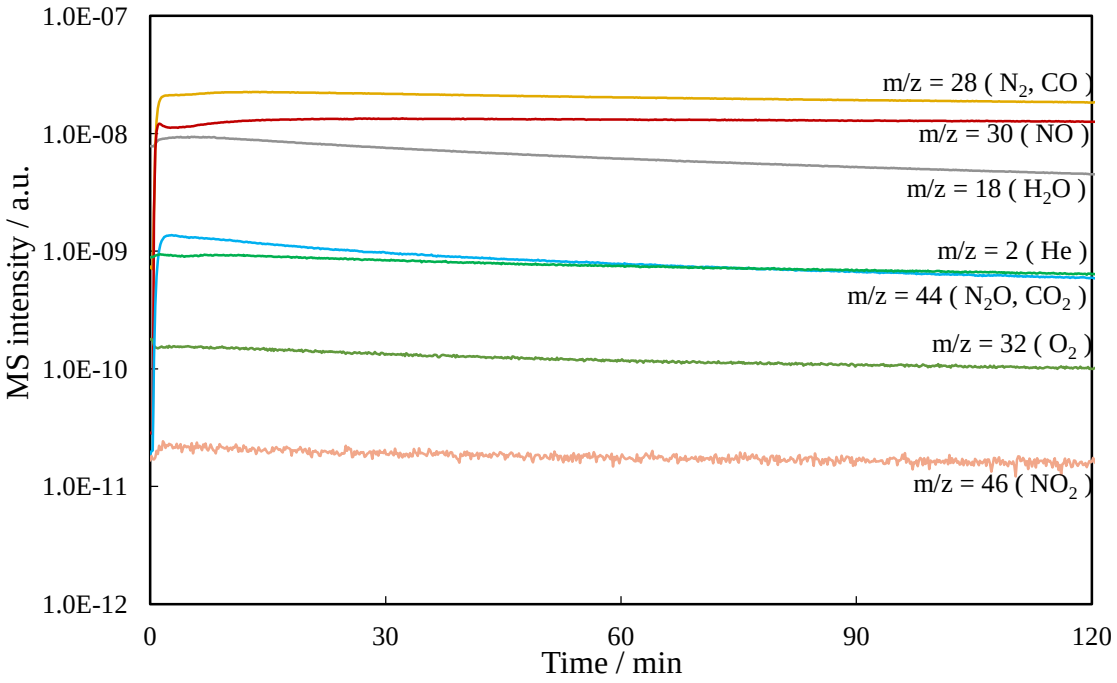


(a)NO-CO 反応ガス流通

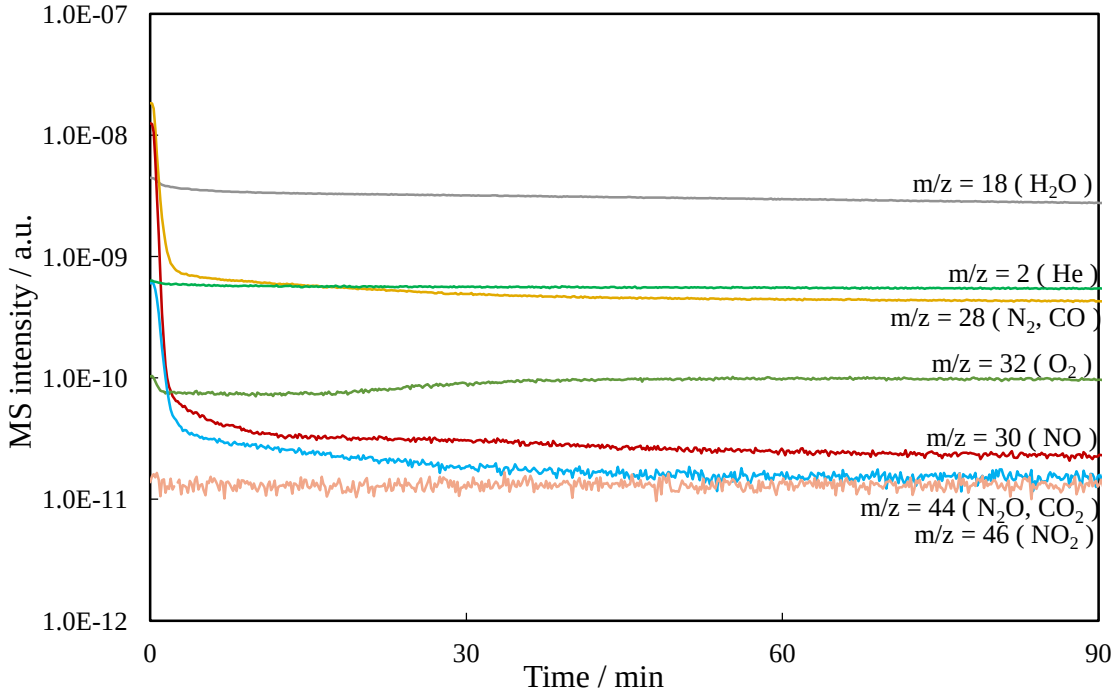


(b)NO-CO 流通後 He 流通

図 2-16　$LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3 の IR スペクトルの経時変化



(a) NO-CO 反応ガス流通



(b) NO-CO 流通後 He 流通

図 2-17　$LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3 の MS スペクトル

表 2-7　IR 吸着種の帰属

Band position / cm^{-1}		Infrared vibration	Band assignment	Reference
804		σ_{ONO}		[22]
1322	M — O — N — O	$\nu_{N\text{-}O}$	Monodentate nitrite	[22]
1434		$\nu_{N=O}$		[22]
1279	M — O — N — O	$\nu_s NO_2$	Monodentate nitrate	[18]
1231	M — O \ N / M — O	$\nu_s NO_2$	Bridging bidentate nitrite	[13], [18]
1312		$\nu_{as} NO_2$	Bridging bidentate nitrite	[18]
1543, 1553	M < O > N = O	$\nu_s NO_2$	Chelating bidentate nitrate	[12], [18]
1612-1631		N=O stretch	Chelating bidentate nitrate	[11], [15], [18]
1638-1685			Pd–NO^-	[9], [13], [18]
1735–1780			Pd–NO	[10-14], [16], [18]
1780			Pd–NO^+	[9], [18]
1228	M — O \ C = O / M — O	$\nu_{as} CO_2$	Bridging bidentate carbonate	[13], [18], [21]
1656, 1565, 1584		C=O stretch	Bridging bidentate carbonate	[11], [13], [18], [21]
1430-1439	M — CO_3^{2-}	$\nu_{as} CO_3^{2-}$	Free carbonate ion	[10], [12], [13], [15], [18], [21]
1538	M — O — C (=O)(=O)	$\nu_{as} CO_2$	Monodentate carbonate	[10], [18]
1656	M < O > C = O	C=O stretch	Chelating bidentate carbonate	[10], [13], [18]
1656		ν_s	carbonate	[20]
1456		ν_{as}	carbonate	[20]
1925			bridge CO on Pd (111)	[20], [21]
1941, 1970			bridge CO on Pd (100)	[14], [20], [21]
1862-1990			bridge CO on Pd	[10], [11], [15], [18], [19]

1825, 1882	Triply bonded CO	[10], [18], [20]
2066–2150	linear CO on Pd	[10-13], [15], [18-21]
2125	Pd^{+}-CO	[15]
2160	Pd^{2+}-CO	[15]
2232-2280	Al–NCO	[11-13], [18]
1875	Gas phase NO	[13], [18]
2347	Gas phase CO_2	[9], [18]
2143	Gas phase CO	[18]

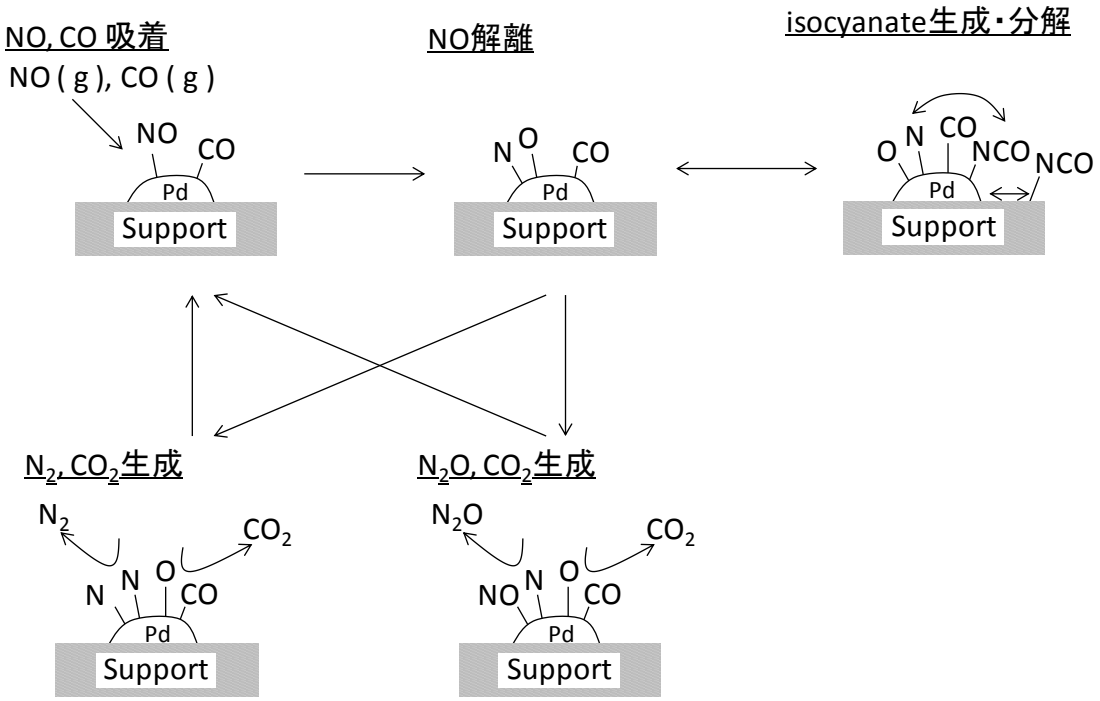


図 2-17　NO-CO 反応メカニズム

2.4.3　CO-O_2反応における活性

CO 酸化反応における活性曲線を図 2-19 に示す.

Pd 担持触媒において CO 転化率は昇温とともに増加し, $LaMnO_3$のみを担持した触媒は活性を示さなかった. この結果から CO 酸化における活性点は Pd であることが明らかである. $LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3と Pd/Al_2O_3の活性がほぼ等しく, Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3の活性がそれらよりも高いことから, 細孔外の $LaMnO_3$は細孔内の Pd の活性に寄与せず, Pd と $LaMnO_3$が細孔内で近接することにより Pd の活性が向上することが明らかとなった. CO-O_2反応における活性の序列は NO-CO 反応による活性と同様であることから, NO-CO 反応と CO-O_2反応における Pd の活性が向上する機構が同じ機構をとることが考えられる. 以下に Pd 触媒における CO-O_2反応を示す.

$$CO = CO_{ad} \tag{2.23}$$

$$O_2 = O_{2\,ad} \tag{2.24}$$

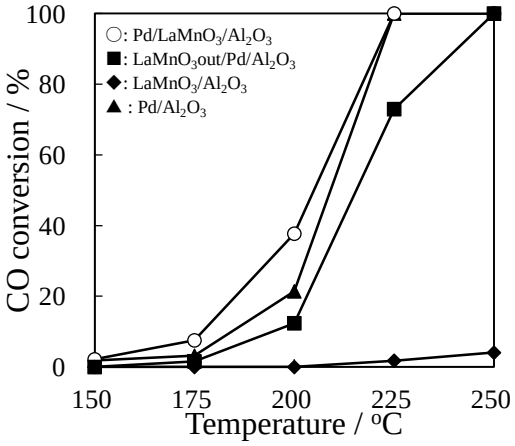
$$O_{2\,ad} = 2O_{ad} \tag{2.25}$$

$$CO_{ad} + O_{ad} = CO_2 \tag{2.26}$$

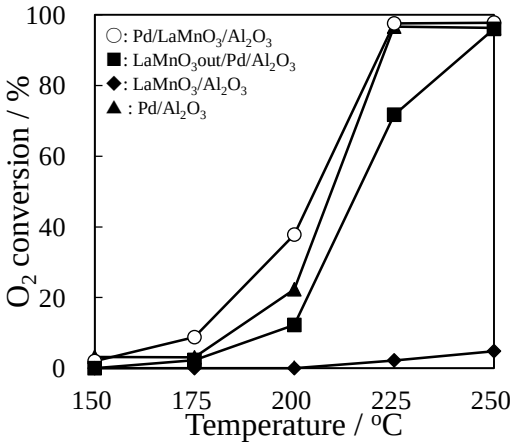
CO-O_2反応は Pd 上に CO および O_2が吸着し, O_2解離後に解離した O と吸着した CO が結合することで CO_2が生成する. NO-CO 反応機構と CO-O_2反応機構を比較すると CO_2生成ステップは NO-CO 反応と CO-O_2反応で同様の機構で進行する. Pd における CO-O_2反応は Langmuir – Hinshelwood 機構により進行することが報告されているが[27], Pd は反応中に酸化し, Pd の Redox が活性に寄与することも報告されている[28][29].

表 2-8 に示した NO-CO 反応と CO-O_2反応の TOF の比較においてすべての触媒で CO-O_2反応の TOF は NO-CO 反応の TOF よりも高い値を示すことから NO-CO 反応において NO 解離ステップよりも CO と O_{ad}の表面反応が速いことが明らかとなった. CO-O_2反応では CO 転化（CO_2生成 ）が 175°C で進行した

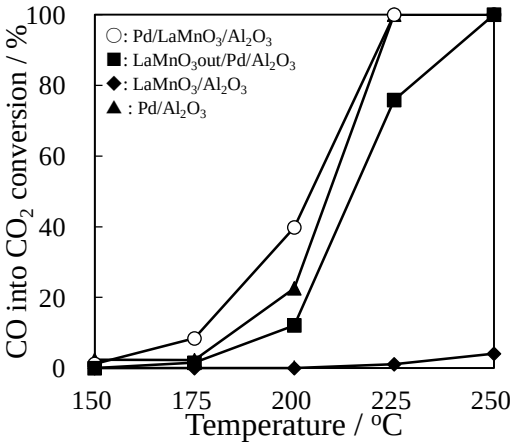
のに対し，NO-CO 反応では 250°C で進行した．したがって，本反応条件下における NO-CO 反応では，NO の吸着解離ステップが活性の序列を決める重要なステップである．Pd 上の NO 解離を局所的にみると図 2-20 に示すような Pd の Redox が進行している．$LaMnO_3$ の近接による NO 解離の促進は Pd の再酸化の促進と言い換えることができ，CO-O_2 反応では $LaMnO_3$ の近接により Pd の再酸化が促進されていることが考えられる．



（a）CO 転化における活性



（b）O_2 転化における活性



（c）CO_2 転化における活性

図 2-19　CO-O_2 反応における活性曲線

CO（0.49 %）– O_2（0.25 %）– He（balance）

W/F = 0.015 g cm^3・s^{-1}

表 2-8　175ºC における NO-CO 反応と CO-O_2 反応の TOF の比較

	NO-CO 反応の TOF $_{NO}$ / s^{-1}	CO-O_2 反応の TOF $_{CO}$ / s^{-1}
Pd/Al_2O_3	0.000	0.007
$LaMnO_3$/Pd/Al_2O_3	0.000	0.000
Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3	0.022	0.036
$LaMnO_3$out/Pd/Al_2O_3	0.001	0.010

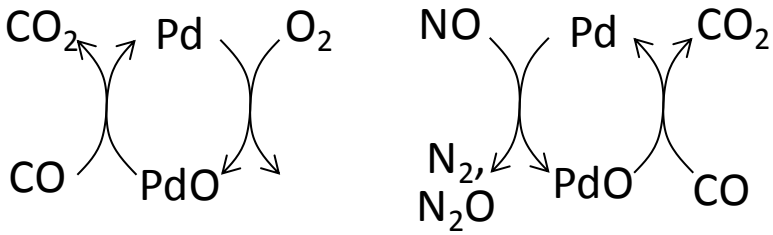


図 2-20　Pd の Redox

第 5 節　細孔内共担持触媒の耐熱性

細孔内共担持触媒の耐熱性の評価を行うために $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$, $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ および Pd/Al_2O_3 を電気炉で空気中各温度（700, 800 および 900°C）で 5 h 熱処理した．触媒のキャラクタリゼーションとして，N_2 吸着等温線，XRD，Pd 分散度および H_2-TPR 測定を行い，それぞれの触媒活性を NO-CO 反応により評価した．

2.5.1　熱処理後の細孔内外担持触媒の物性

熱処理後の触媒の XRD パターンを図 2-21 から図 2-23 に示す．
Pd/Al_2O_3 ではすべての熱処理温度において PdO と Al_2O_3 が検出された．熱処理により Al_2O_3 の回折ピークは変化しなかった．一方, PdO の回折ピーク強度は熱処理温度の上昇に伴って増加し, 900°C で急激にピーク強度が増加した．この結果は熱処理により Pd が凝集し，900°C で大幅に凝集が進行することを示している. 空気雰囲気下で PdO は 850°C 以上で PdO から Pd^0 に熱分解するため, 900°C で熱処理を行うと Pd^0 に熱分解され，凝集を促進したと考えられる．
$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ および $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ においても Pd/Al_2O_3 と同様の傾向を示した. 熱処理により PdO のピーク強度が増加する一方で, Al_2O_3 の回折ピークには変化がみられなかった．また熱処理を行っても $LaMnO_3$ の回折が現れないことから，細孔内担持した $LaMnO_3$ は熱処理を行っても高い分散性を維持していることが考えられる．

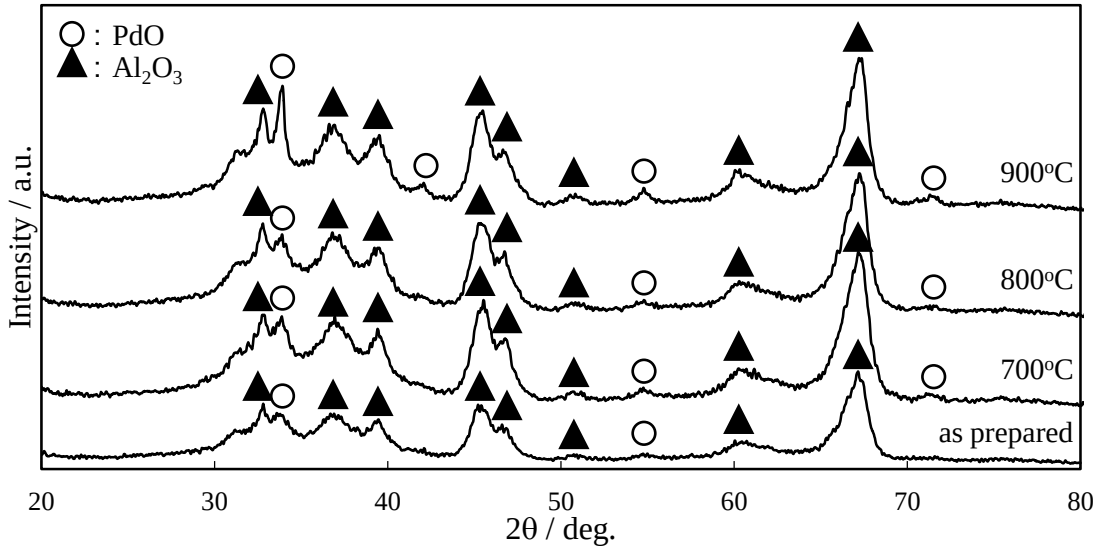


図 2-21　Pd/Al_2O_3 の XRD パターン

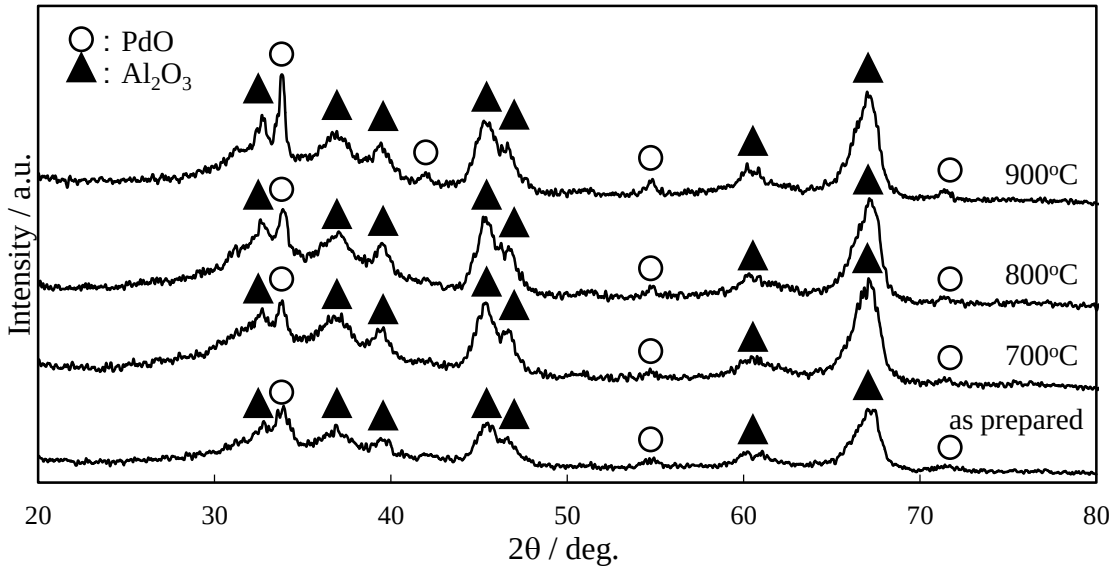


図 2-22　Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3 の XRD パターン

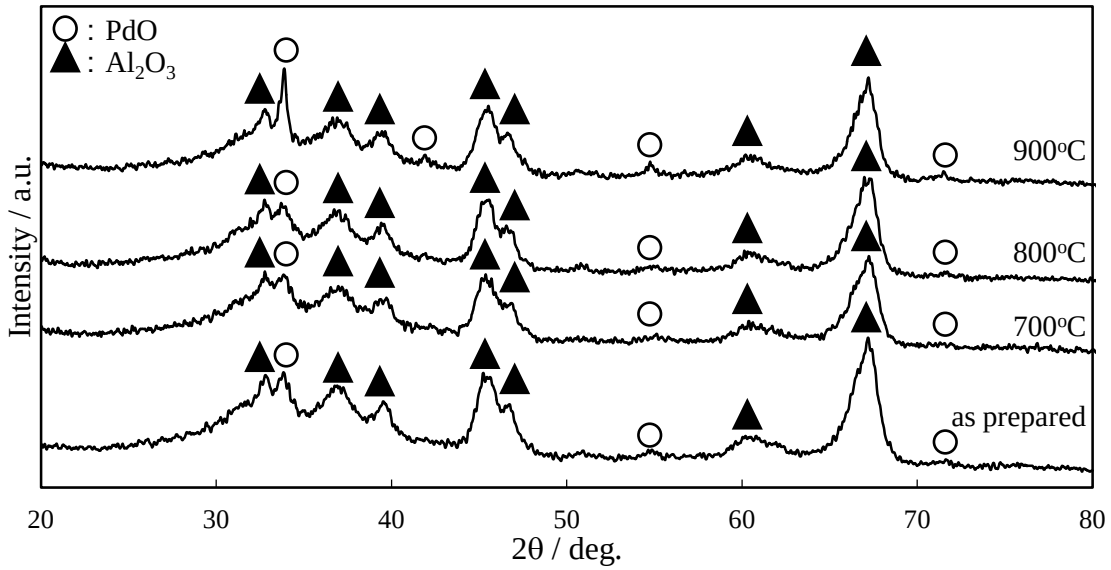


図 2-23　$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の XRD パターン

熱処理した触媒の N_2 吸着等温線を図 2-24 に BJH 法により算出した細孔分布曲線を図 2-25 から図 2-27 に示す. また熱処理した触媒の比表面積, 細孔容積を表 2-9 に示す.

熱処理したすべての触媒はⅡ型の N_2 吸着等温線を示した. 比表面積は熱処理による大幅な変化はみられず, 100 $m^2 \cdot g^{-1}$ 付近を示し, 900°C の熱処理においても触媒は高い比表面積を維持した.

Pd/Al_2O_3 の N_2 吸着等温線は熱処理により高相対圧側で N_2 吸着量がわずかに低下した. この結果はマイクロ孔が熱処理により狭められていることを示しているが, 細孔容積の熱処理による変化はみられず, 細孔分布も大きな変化はみられなかった.

$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の N_2 吸着等温線は熱処理により相対圧 0.5 以上で N_2 吸着量が低下したことから, マイクロ孔が熱処理により縮小したことを示唆している. 熱処理による比表面積の変化はないが, 細孔容積は減少し, 細孔分布は熱処理温度の上昇とともに細孔径が低下した. これらの結果は $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ では熱処理によって高い比表面積を維持したまま, 細孔が閉塞していくことを示しており, 熱処理による変化は Al_2O_3 ではなく, 活性種の凝集が起因していることが考えられる.

$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の N_2 吸着等温線は熱処理による変化がみられず, 比表面積, 細孔容積および細孔分布も同様であった. これらの結果は $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の細孔は熱処理による影響をほとんど受けず, 調製時の構造を維持していることを示している.

熱処理した触媒の Pd 分散度および Pd 粒径を表 2-9 に示す.

Pd/Al_2O_3 の Pd 分散度は熱処理温度の上昇に伴い低下し, 900°C では著しく低下した. Pd は Air 雰囲気では PdO であり, 850°C 付近から O_2 脱離を伴う熱分解が進行し, Pd^0 となる. したがって 900°C の熱処理では PdO の熱分解が進行することで Pd が凝集したと考えられる. この結果は 900°C で大幅に PdO の回折強度が増加した XRD 測定結果と一致する. 800°C までは PdO を維持することができるため 900°C のような Pd^0 の凝集が生じなかったことが考えられる.

$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ においても Pd/Al_2O_3 と同様の熱処理による Pd 分散度の変

化がみられ，熱処理により Pd は凝集し, 900°C で大幅な Pd 分散度の低下を示した．この結果もまた 900°C で大幅に PdO の回折強度が増加した XRD 測定結果と一致する．これらの結果から，Pd の担体に Al_2O_3 もしくは $LaMnO_3/Al_2O_3$ を用いても 900°C の熱処理では PdO が熱分解し，凝集することが明らかとなった．

$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の Pd 分散度は，熱処理温度に関わらず一定の値を示した．しかしながら, $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ と同様に 900°C では XRD の PdO の回折強度が増加しており, Pd が凝集していることが考えられる．故に $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の Pd 分散度が低い要因は 800°C までの熱処理は $LaMnO_3$ の Pd への被覆であり, 900°C では Pd の凝集である．

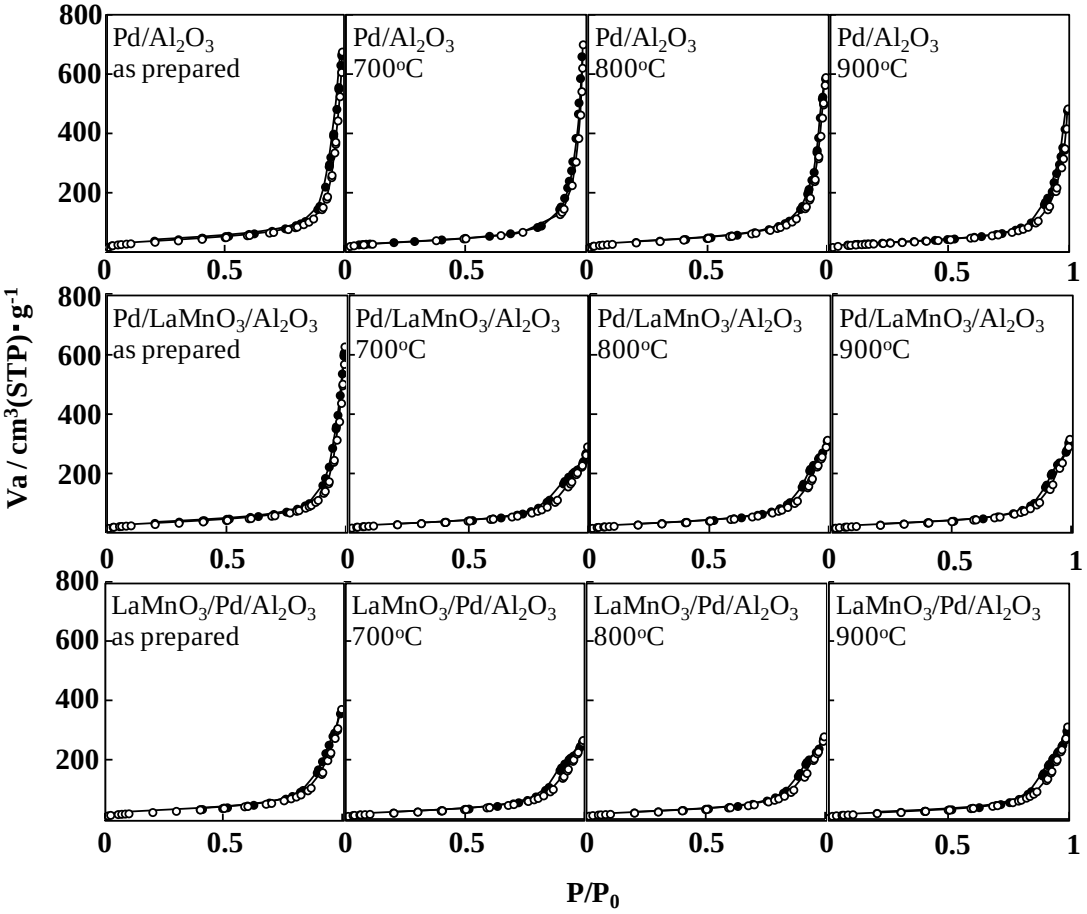


図 2-24　熱処理触媒の N_2 吸着等温線

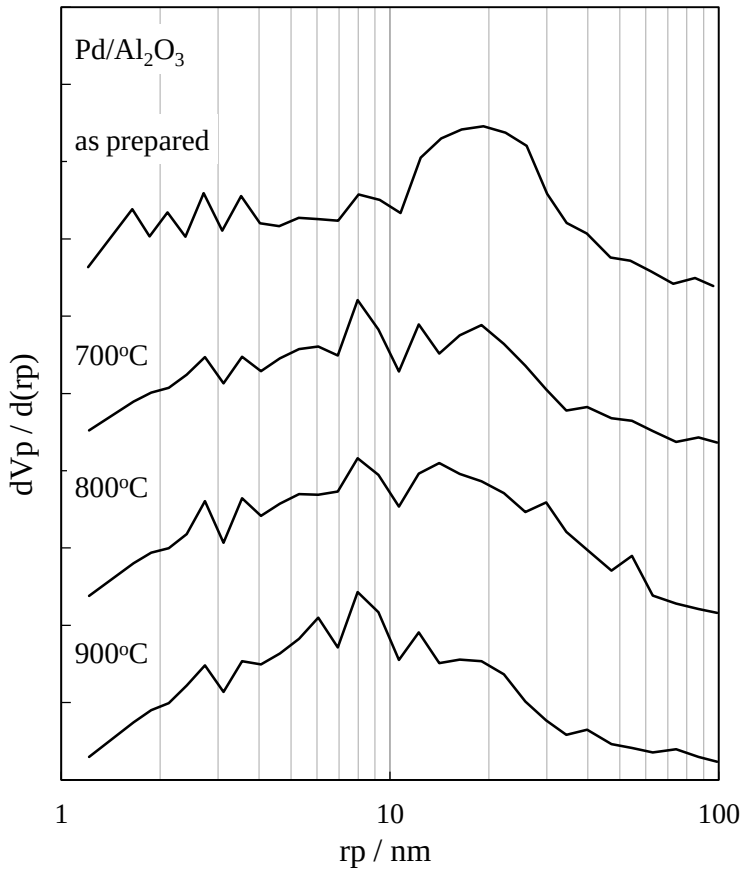


図 2-25　熱処理した Pd/Al_2O_3 の細孔分布

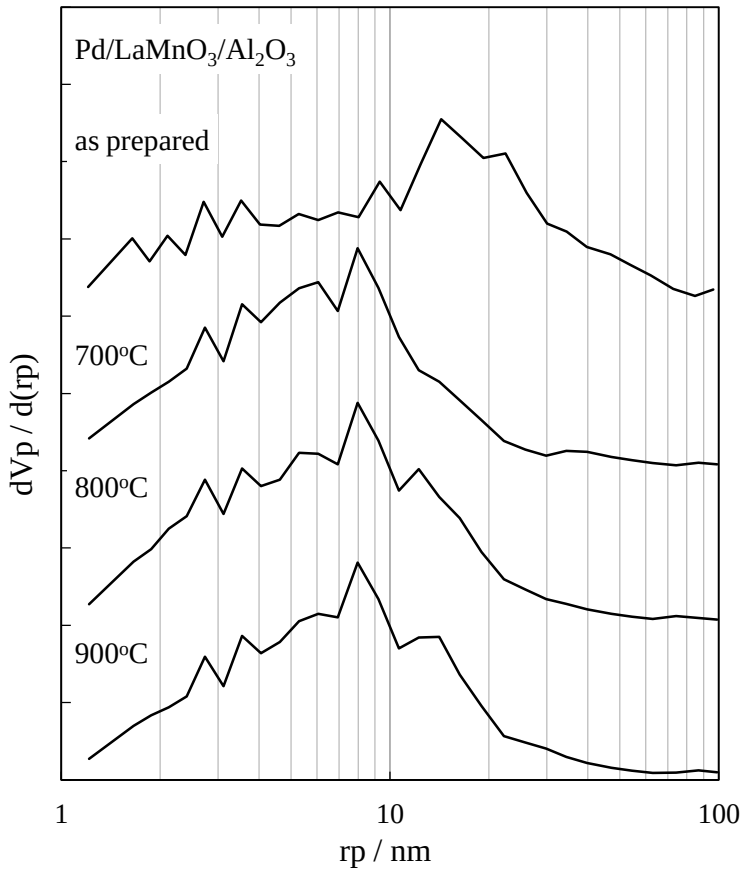


図 2-26　熱処理した $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の細孔分布

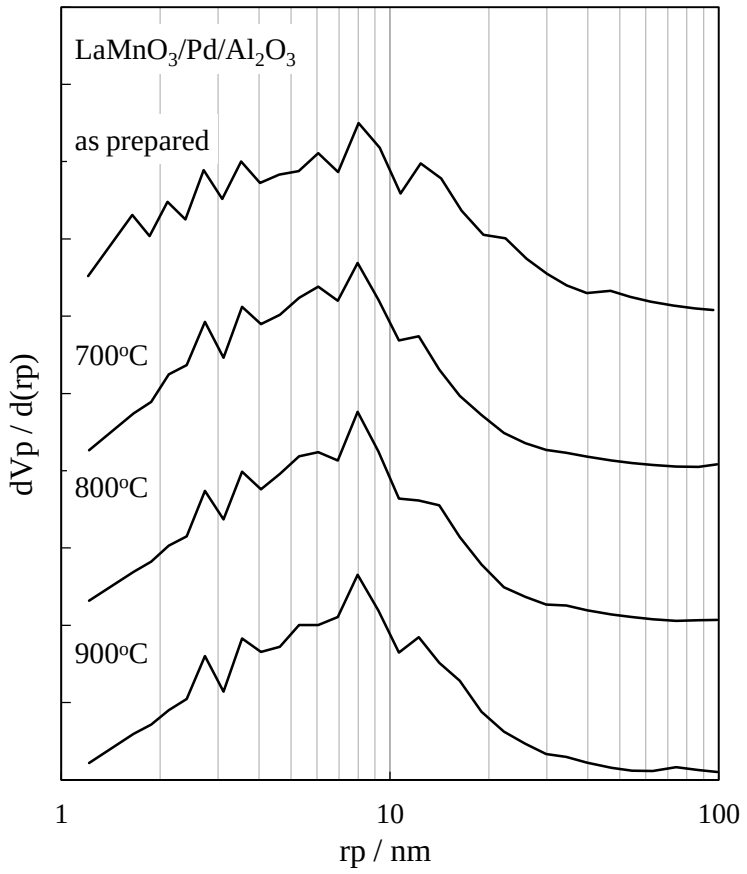


図 2-27　熱処理した $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の細孔分布

表 2-9　熱処理した触媒の Pd 分散度，比表面積および細孔容積

sample name	Heat treatment	Pd 分散度 / %	Pd 粒径 / nm	S_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	Pore volume / $cc \cdot g^{-1}$
Pd/Al_2O_3	as prepared	33	4.7	121	1.0
	700°C 5h	25	4.6	115	0.8
	800°C 5h	23	4.9	102	0.9
	900°C 5h	6	18.4	102	0.7
$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$	as prepared	33	3.4	108	0.9
	700°C 5h	21	5.2	102	0.4
	800°C 5h	18	6.3	102	0.5
	900°C 5h	3	36.6	92	0.5
$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$	as prepared	4	31.4	106	0.5
	700°C 5h	3	21.9	98	0.4
	800°C 5h	4	31.4	96	0.4
	900°C 5h	5	44.0	93	0.5

2.5.2　熱処理した触媒の昇温還元特性

熱処理した細孔内共担持触媒の H_2-TPR プロファイルを図 2-28 および図 2-29, H_2 定量結果を表 2-10 に示す.

Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3 では熱処理温度の上昇に伴い, Pd 上に解離吸着した H_2 の脱離を示す負のピークが増大し, $LaMnO_3$ の還元を示す正のピークが高温化した．これらの結果は熱処理の高温化に伴って, Pd 上の H_2 による近接した $LaMnO_3$ の還元の促進が熱処理により低下していることを示している．これらの現象は熱処理における Pd の凝集により説明できる．as prepared では高分散に担持された Pd 上に解離吸着した H_2 が近接した $LaMnO_3$ を効率よく還元する. 熱処理を行うことで Pd が粗大化し, Pd と $LaMnO_3$ の接点が減少することで, Pd 上に解離吸着した H_2 が $LaMnO_3$ の還元に用いられず, そのまま脱離する. 900°C の大幅な Pd の凝集は Pd 分散度の劇的な低下と XRD における PdO の回折強度の急激な増加から明らかである．900°C で熱処理した Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3 は as prepared の Pd/Al_2O_3 と同様の H_2 脱離量を示しており, Pd 上に解離吸着した H_2 が $LaMnO_3$ を還元せずにそのまま脱離したことを示している.

$LaMnO_3$/Pd/Al_2O_3 では as prepared, 700 および 800°C では同じ還元温度を示した．この結果は $LaMnO_3$/Pd/Al_2O_3 では Pd 上に $LaMnO_3$ が被覆しており, Pd 露出度が 800°C まで変化しないために, $LaMnO_3$ の還元の促進も一定であったと考えられる．900°C では H_2 脱離ピークが増加し, $LaMnO_3$ の還元温度が大幅に高温化した．この結果は Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3 と同様に 900°C で Pd が大幅に凝集するために, Pd 上の解離吸着した H_2 が $LaMnO_3$ の還元に用いられずに脱離したと考えられる．$LaMnO_3$/Pd/Al_2O_3 では $LaMnO_3$ が Pd を被覆しているために Pd 分散度から Pd の凝集を確認することはできないが, XRD の PdO の回折ピークが 900°C で増加していることから, 900°C で Pd が凝集していることが示唆される.

昇温還元特性から得られた結果より細孔内共担持触媒の熱処理による効果を図 2-30 に示した．熱処理により Al_2O_3 細孔内で Pd が凝集し, 昇温還元特性に大きく寄与することが明らかとなった.

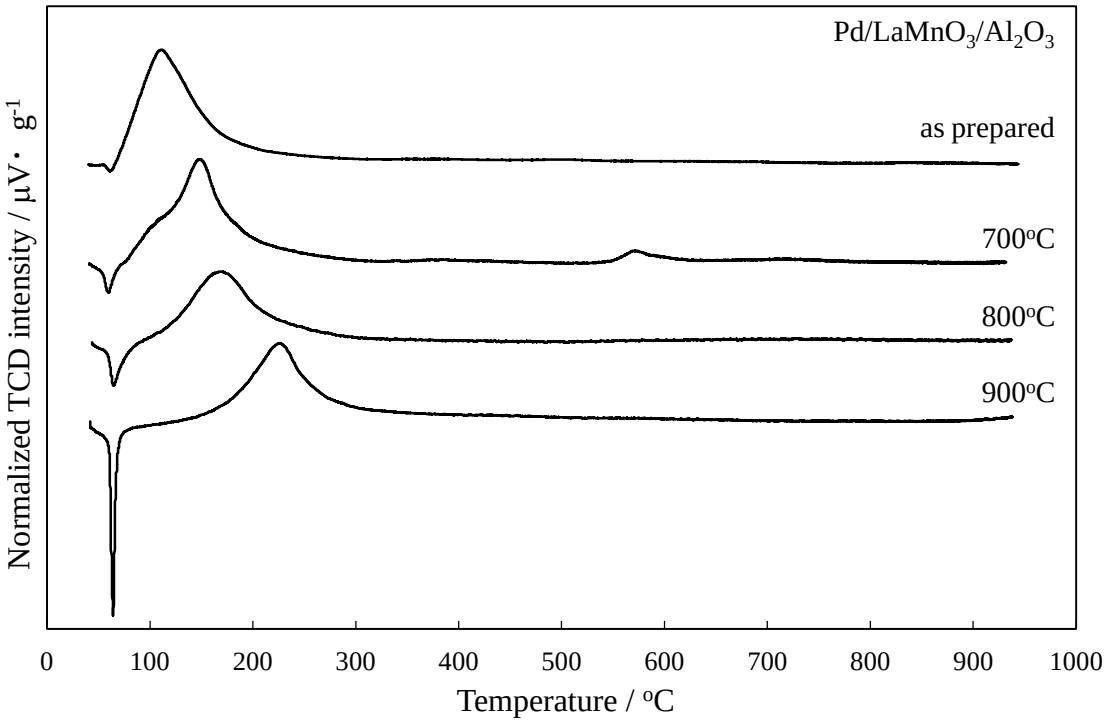


図 2-28　熱処理した $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の H_2-TPR プロファイル

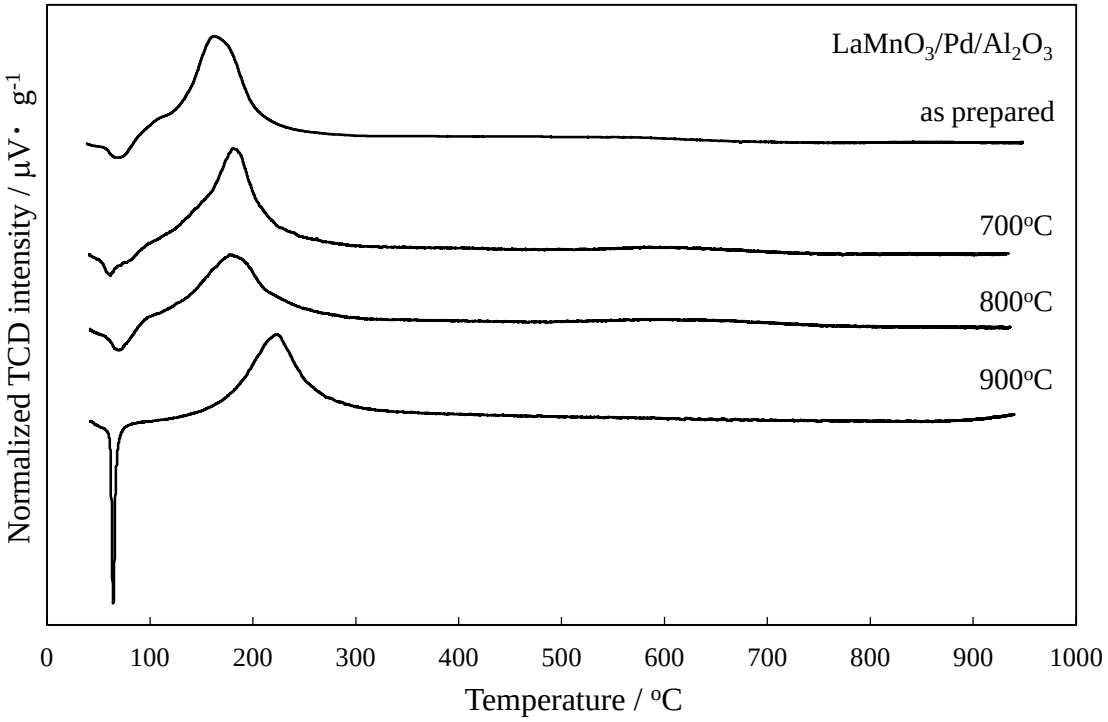


図 2-29　熱処理した $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の H_2-TPR プロファイル

表 2-10　熱処理した触媒の H_2-TPR の定量結果

sample	Heat treatment	H_2 desorption / μmol・ g^{-1}	H_2 consumption / μmol・ g^{-1}
$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$	as prepared	1.7	207.8
	700°C	11.2	184.5
	800°C	13.9	230.9
	900°C	22.5	200.5
$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$	as prepared	9.4	288.4
	700°C	10.7	256.8
	800°C	14.8	255.1
	900°C	24.6	200.0

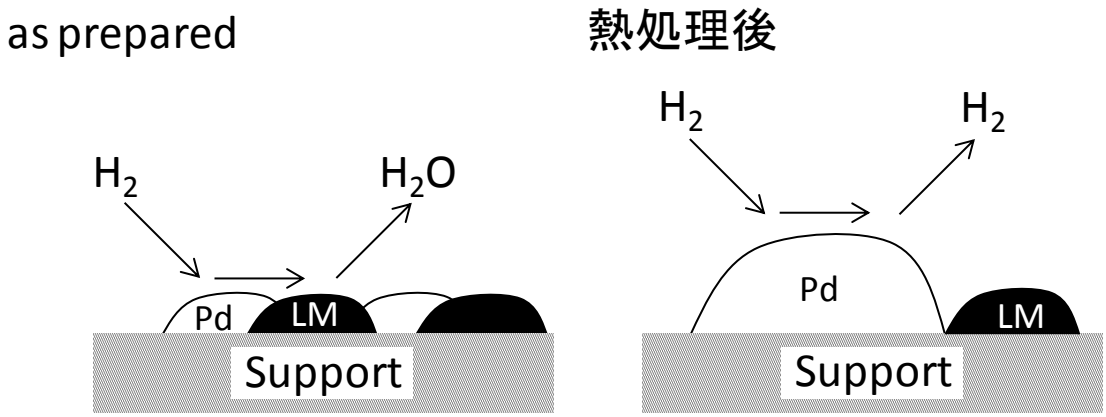


図 2-30　熱処理による H_2 昇温還元挙動の変化

2.5.3　熱処理後の触媒活性

NO-CO 反応により評価した熱処理した触媒の活性曲線を図 2-31 から図 2-33 に示す.

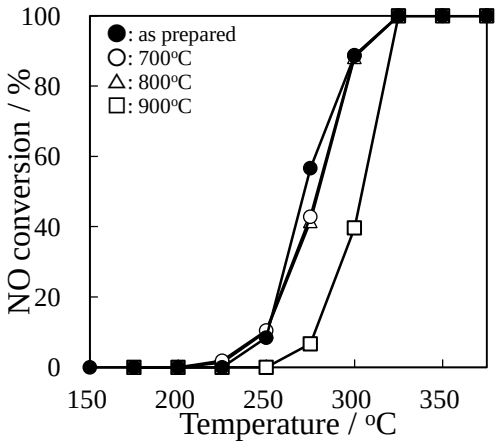
Pd/Al_2O_3 の NO 転化における活性は as prepared, 700°C および 800°C がほぼ等しく, 900°C の熱処理において活性が低下した．これは 900°C において Pd が著しく凝集したためである．CO, N_2, N_2O および CO_2 転化における活性においても NO 転化における活性と同様の挙動を示し，熱処理による選択性の変化はなかった.

$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の NO 転化における活性は熱処理において活性の低下がみられた．as prepared の活性が最も高く，次いで 700°C および 800°C がほぼ等しく，900°C が最も低い活性であった．これらの結果は熱処理による Pd 分散度の低下と良い一致を示しており, H_2-TPR 測定における還元温度の序列とも一致している．したがって，$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ では Pd/Al_2O_3 と同様に Pd の凝集による活性の低下である． as prepared が最も高い活性であるにもかかわらず, CO および N_2 転化の活性は as prepared と 700°C および 800°C がほぼ同等であった．これは N_2O 転化の活性が 700°C および 800°C 焼成触媒より as prepared が高いことに起因している．この結果は Pd 分散度が高いことで低温で NO 解離が進行する一方で N_2O を生成しやすいことを示している.

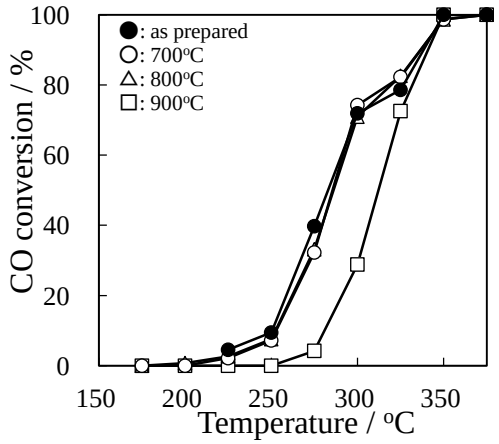
$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の NO 転化における活性は as prepared, 700°C および 800°C が同等で 900°C の熱処理により活性が低下した．この結果においても上記の触媒と同様に Pd 分散度と $LaMnO_3$ の還元温度の序列と良い一致を示している．すなわち，Pd の露出が NO 転化における活性に起因している．$LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ における CO, N_2 および N_2O の活性は NO 転化の活性と一致しており，N_2/N_2O 選択性に変化が無かった．これらの結果は Pd 露出度が選択性を変化させることがないことを示している.

熱処理触媒の活性を比較するために NO 転化率 50%の温度（ T_{50} ）と熱処理温度をプロットした．熱処理触媒の T_{50} の比較を図 2-34 に示す．すべての熱処理温度で $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ と $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の T_{50} はほぼ等しく，それら

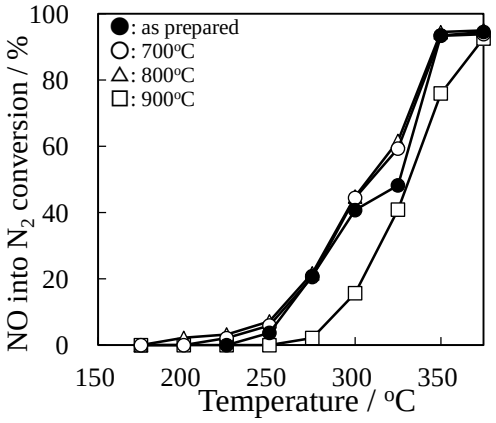
よりも Pd/Al_2O_3 の T_{50} は高かった．また，すべての触媒で 900°C において急激に活性が低下した．これらの結果は細孔内共担持触媒では 800°C まで Pd と $LaMnO_3$ の近接により高い活性を維持することを示している．900°C では昇温還元測定で明らかとなったように Pd の凝集により Pd と $LaMnO_3$ の相互作用が低下することで活性の低下が生じる．



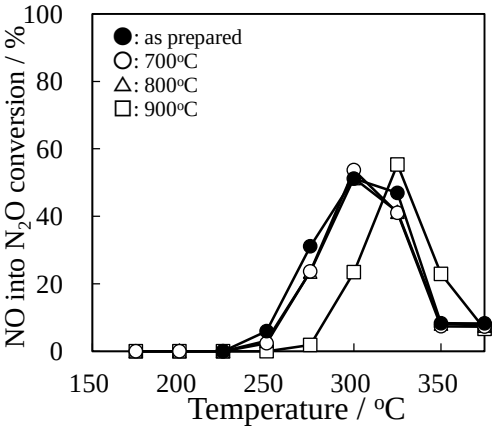
(a) NO 転化率



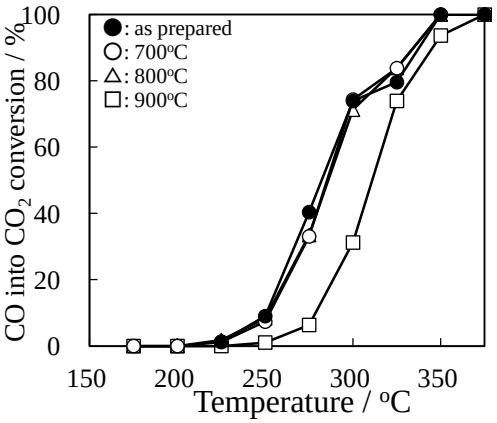
(b)　CO 転化率



(C)　NO の N_2 への転化率



(d)　NO の N_2O 転化率

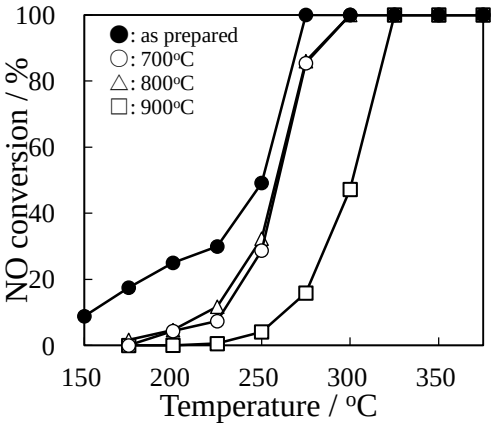


(e) CO の CO_2 転化率

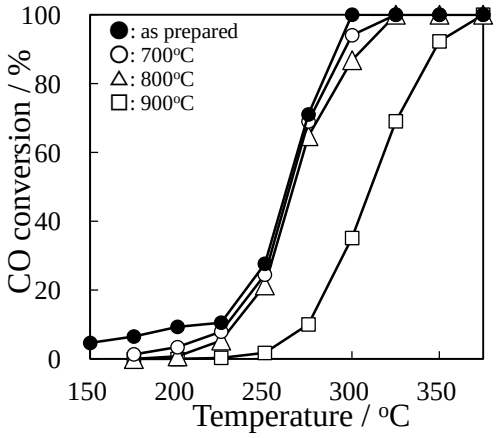
図 2-30　熱処理した Pd/Al_2O_3 の NO-CO 反応における活性曲線

NO (0.51 %) – CO (0.49 %) – He (balance)

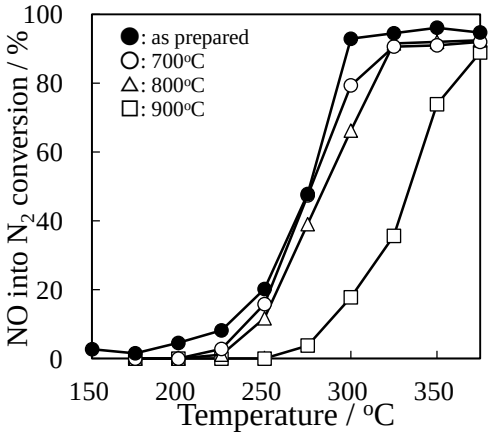
W/F = 0.06 g cm^3・s^{-1}



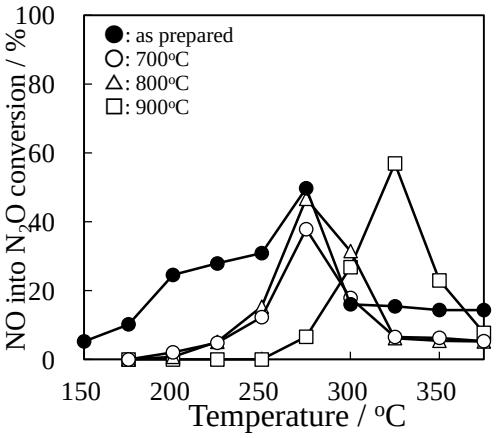
(a) NO 転化率



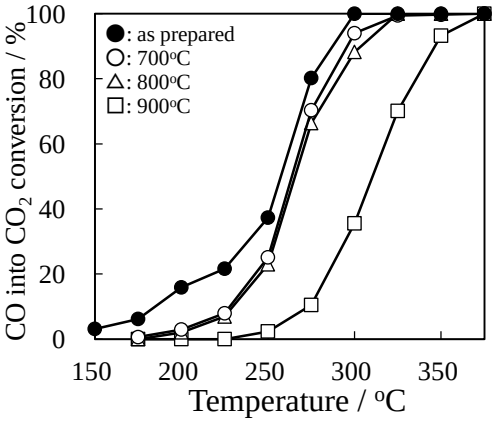
(b)　CO 転化率



(C)　NO の N_2 転化率



(d)　NO の N_2O 転化率

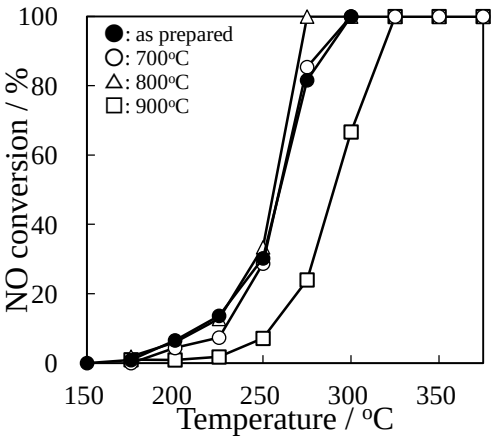


(e) CO の CO_2 転化率

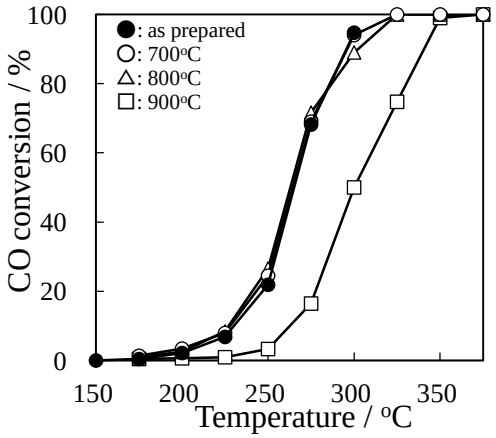
図 2-32　熱処理した $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の NO-CO 反応における活性曲線

NO (0.51 %) – CO (0.49 %) – He (balance)

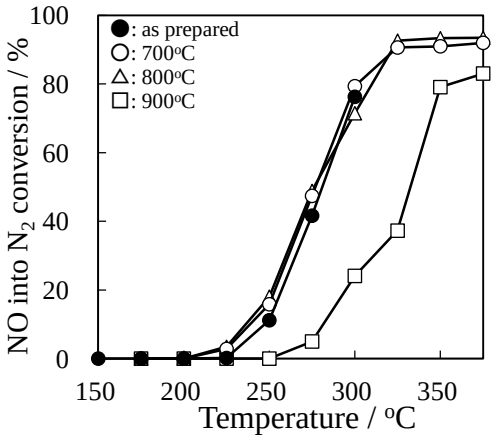
W/F = 0.06 g cm^3・s^{-1}



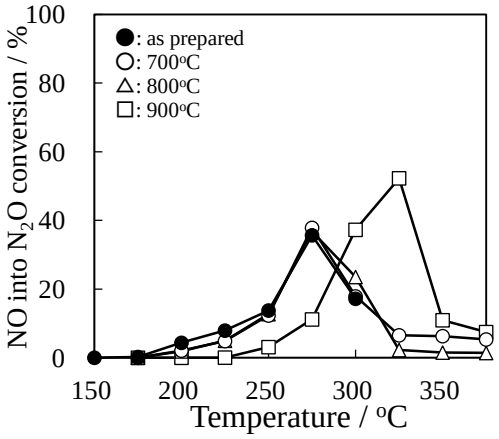
(a) NO 転化率



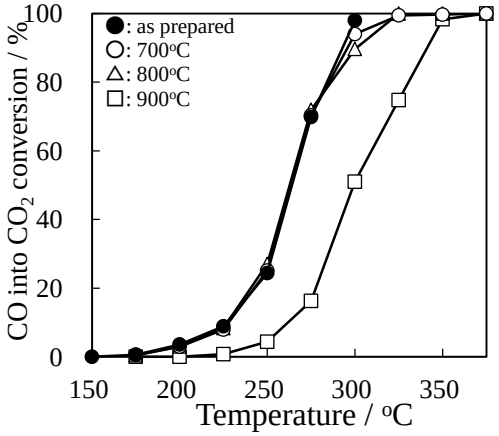
(b)　CO 転化率



(C)　NO の N_2 への転化率



(d)　NO の N_2O への転化率



(e) CO の CO_2 転化率

図 2-33　熱処理した $LaMnO_3/Pd/Al_2O_3$ の NO-CO 反応における活性曲線

NO (0.51 %) – CO (0.49 %) – He (balance)

W/F = 0.06 g cm^3・s^{-1}

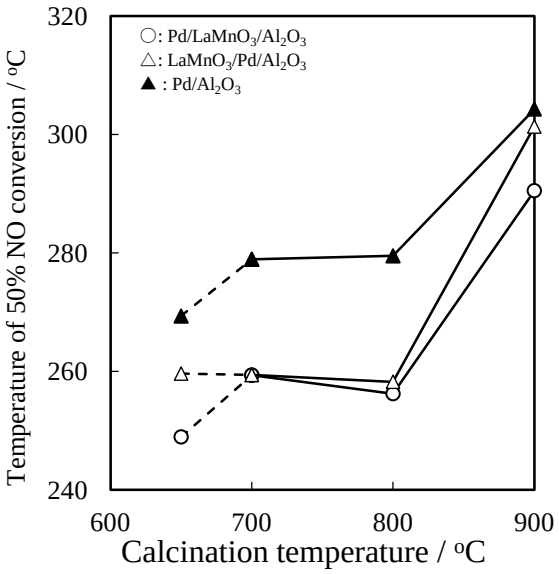


図 2-34　各触媒の熱処理温度と NO 転化率 50%の温度

第 6 節　本章のまとめ

本章では多孔質 Al_2O_3 細孔内外への貴金属とペロブスカイトの選択的担持方法について検討した．細孔内への Pd, $LaMnO_3$ 担時には Incipient Wetness 法を，細孔外への $LaMnO_3$ 担持には予めその水酸化物前駆体を含浸する手法（I-RHP 法）を用いた．調製した触媒の N_2 吸着等温線から細孔構造は活性種の担持により変化せず，高い比表面積を有する触媒を調製できたことがわかった．また Pd 分散度が $LaMnO_3$ の担持により変化しないことを CO 化学吸着量測定により確認した．H_2 流通下の昇温還元プロファイル（H_2-TPR）の比較から, Pd と $LaMnO_3$ を細孔内に共担持した触媒では両者が近接すること，細孔内外に Pd と $LaMnO_3$ を担持した触媒では両者が近接しないことを示し，上記の細孔内外選択担持法の有効性を確認した．一連の細孔内外担持触媒の NO-CO 反応の活性序列から Pd が活性点であり, Al_2O_3 細孔内での Pd と $LaMnO_3$ の近接により活性が向上すること，NO-CO 反応のターンオーバー頻度が CO-O_2 反応に比べて大きいことから，NO-CO 反応における CO_2 生成が NO 解離よりも速く進行し，Pd と $LaMnO_3$ の近接が NO 解離を促進していることが明らかとなった．Pd と $LaMnO_3$ の細孔内共担持触媒は，熱処理温度を 800°C まで上げても高い活性を維持した．H_2-TPR プロファイルより，同触媒の高い耐熱性は, Pd と $LaMnO_3$ の近接によることを示した．以上のように，Al_2O_3 細孔内外の Pd と $LaMnO_3$ の選択的配置が触媒特性に重要な役割を果たすことが明らかとなった.

参考文献

[1] 渡邊哲也，冨田浩一，岩知道均一，田代圭介, MITSUBISHI MOTORS Technical review 21 (2009) 55-61

[2] 松尾雄一，石丸真也，橋本雅識，遠藤哲雄，松薗義明，永田誠，Honda R&D Technical Review 25 (2013) 100-108

[3] Y. Teraoka, S. Nanri, I. Moriguchi, K. Kagawa, K. Shimanoe, N. Yamazoe, Chem. Lett., (2000) 1202

[4] T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda, Applied Catalysis A: General, 293 (2005) 91-96

[5] 日本ベル株式会社，触媒分析装置 BEL-CAT 取扱説明書, pp11

[6] T. Asada, T. Kayama, H. Kusaba, H. Einaga, Y. Teraoka, Catal. Today, 139 (2008) 37-42

[7] M. L. Rojas, J. L. G. Fierro, L. G. Tejuca, A. T. Bell, J. Catal. 124 (1990) 41-51

[8] L. Lisi, G. Bagnasco, P. Ciambelli, S. De Rossi, P. Porta, G. Russo, M. Turco, J. Solid State Chem., 146 (1999) 176-183

[9] K. Almusaiteer, S. S. C. Chuang, Journal of Catalysis, 180 (1998) 161-170

[10] M. Valden, R. L. Keiski, N. Xiang, J. Pere, J. Aaltoene, M. Pessa, T. Maunula, A. Savimaki, A. Lahti, M. Harkonen, Journal of Catalysis 161 (1996) 614

[11] S. A. Hedrick, S. S. C. Chuang, K. Almusaiteer, R. W. Stevens, Journal of Physical Chemistry : B 107 (2003) 4834

[12] A. Martinez-Arias, A. B. Hungria, M. Fernandez-Gracia, A. Iglesias-Juez, J. A. Anderson, J. C. Conesa, Journal of Catalysis 221 (2004) 85

[13] A. M. Sica, C. E. Gigola, Applied Catalyst : A 239 (2003) 121

[14] X. Xu, P. Chen, D. W. Goodman, Journal of Physical Chemistry 98 (1994) 9242

[15] M. Haneda, Journal of Catalysis 218 (2003) 405-410

[16] T. E. Hoost, Journal of Catalysis 155 (1995) 303-311

[17] S.-J. Huang, A.B. Walters, M.A. Vannice, Applied Catalysis : B 26 (2000) 101-108
[18] Srilakshmi Chilukoti, Feng Gao, Bruce G. Anderson, J. W. Hans Nimantsverdret, Marc Garland, Physical Chemistry 10 (2008) 5510-5520
[19] F. B. Noronha, M. A. S. Baladanza, M. Schmal, Journal of Catalysis 188 (1999) 270-280
[20] Robert F. Hicks, Haihua Qi, Andrew B. Kooh, Lawrence B. Fischel, Journal of Catalysis 124 (1990) 488-502
[21] C. Neyertz, M. Volpe, D. Perez, I. Costilla, M. Sanches, C. Gigola, Applied Catalysis : A 386 (2009) 146-157
[22] Z. Say, M. Dogac, E. I. Vovk, Y. E. Kalay, C. H. Kim, W. Li, E. Ozensoy, Applied Catalysis : B 154 (2014) 51-61
[23] M. L. Unland, J. Catal., 31 (1973) 459-465
[24] N. W. Cant, D. C. Chambers, I. O. Y. Liu, Applied Catalysis B: Environmental, 46 (2003) 551-559
[25] D. C. Chambers, D. E. Angove, N. W. Cant, J. Catal., 204 (2001) 11-22
[26] C. Hecker, A. T. Bell, Journal of catalysis, 85 (1984) 389-397
[27] R. Imbihl, G. Ertl, Chem. Rev. 95 (1995) 697-733
[28] K. Zorn, S. Giorgio, E. Halwax, C. R. Henry, H. Gronbeck, G. Rupprechter, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 1103-1111
[29] M. M. Wolf, H. Zhu, W. H. Green, G. S. Jackson, Applied Catalysis A:General 244 (2003) 323-340

第 3 章　細孔内共担持触媒の活性向上機構の検討

第 1 節　緒言

第 2 章では多孔質 Al_2O_3 細孔内外への Pd と $LaMnO_3$ の選択的担持方法について検討を行い, Pd と $LaMnO_3$ を細孔内に共担持した触媒では両者が近接すること, 細孔内外に Pd と $LaMnO_3$ を担持した触媒では両者が近接しないことが示され, Al_2O_3 細孔内での Pd と $LaMnO_3$ の近接により活性が向上することを明らかにした. 添加物による貴金属の活性の改変は多数報告されており, 貴金属担持触媒上の遷移金属が貴金属と添加物間に電気的な相互作用, 金属の粒成長の抑制および吸着サイトを増加させる効果をもたらすことが報告されている[1-19]. ペロブスカイト型酸化物の触媒特性は構造や構成元素により大きく変化する. 本章では Al_2O_3 細孔内で La および Mn の単独酸化物を Pd と近接させた触媒を調製し, 触媒特性を比較することで, Pd と $LaMnO_3$ の近接による活性向上メカニズムを解明することを目的とした. また得られた触媒の NO-CO ガス流通下昇温に伴う表面吸着種の挙動, CO-O_2 反応の活性, O_2-TPD, CO・O_2 パルスによる活性評価の比較から Pd の Redox の変化と NO-CO 反応機構について検討した.

第 2 節　実験方法

3.2.1　触媒調製

本章では細孔内共担持触媒の貴金属として Pd を担持し, 酸化物として La もしくは Mn 酸化物を担持した．触媒の調製法は第 2 章と同様の方法で調製して用いた．酸化物の担持量は $LaMnO_3$ と等モル量（410 μmol・g^{-1}）とした.

3.2.2　触媒のキャラクタリゼーション

XRD, N_2 吸着等温線, CO パルス法による Pd 分散度および H_2 昇温還元特性を第 2 章と同様の方法で測定を行った.

3.2.3　触媒の活性評価

触媒の活性を NO-CO 反応および CO-O_2 反応により評価した. 前処理および測定は第 2 章と同様の条件にて行った.

3.2.4　NO-CO 反応ガス流通下昇温に伴う FTIR 測定

NO-CO 反応ガス流通下昇温に伴う表面吸着種の赤外吸光スペクトルを第 2 章で示した装置を用いて追跡した．IR セル出口側には MS を設置し, 出口側のガスをモニタリングした. 前処理条件は触媒活性評価と同様の条件とし, 室温まで降温後, NO-CO 反応ガスに切り替え, 5°C・min^{-1} で昇温を行った.

3.2.5　酸素昇温脱離測定

昇温脱離法（TPD：Temperature-programmed desorption）は，不活性ガス中で気体を観測し，酸化還元活性能などの情報を得る手法である．担持触媒の酸素昇温脱離特性をキャリアガスを He とした酸素昇温脱離（O_2-TPD）により評価した．O_2-TPD の測定には日本 BEL 製の BEL-CAT を用いた．前処理として Air 流通下 400°C まで昇温し，同温度で 30 min 保持後, 40°C まで降温した．He に切り替えて 120 min 保持することで TCD を安定させ，測定を開始した．　O_2 脱離量の定量には CuO の O_2 脱離による検量線から定量を行った．

3.2.6　CO, O_2 パルスによる活性評価

細孔内共担持触媒の CO と O_2 の反応性の評価には，固定床流通式反応装置のガス上流部にインジェクション部を設け，下流部のガスをカラム（MS5A）により分離し，ガスクロマトグラフィー（Shimadzu GC-8A）で分析した．インジェクション部は計量管に流通させた反応ガスを六方コックの切り替えにより一定量導入できるように構成した．前処理として, Air 流通下 400°C まで昇温後 30 min 保持し, 175°C まで降温後，同温度で 20% CO_2/He を 30 min 流通後, He を流通させた．CO_2 流通により $LaMnO_3$ 上に carbonate を形成させ, Pd だけの反応性が追跡できるようにした．触媒量は 25 mg，キャリアガスは He（50 cc/min），反応温度は 175°C，反応ガス導入量を 0.2 μmol とした．Pd 量が 2.4 μmol であるので CO 導入量はすべての CO が反応する場合，約 10 回の CO パルスで PdO が Pd に還元する量に値する．また O_2 導入量も 0.2 μmol とし，完全に還元された Pd が約 5 回で酸化を完了する量である．各パルス間隔は 3 min とし, CO から O_2 パルスに切り替える時間を 30 min とした．

第 3 節　触媒の構造

3.3.1　触媒の物性

図 3-1 に XRD パターンを示す．すべての触媒において Al_2O_3 の回折ピークがみられた．LaOx/Al_2O_3 では La_2O_3 の回折, MnOx/Al_2O_3 では Mn_2O_3 の回折がみられ，担持した酸化物以外の回折を生じないことから，担持した酸化物と Al_2O_3 が反応していなことが示された．Pd を担持した触媒では Pd/ MnOx/Al_2O_3 で PdO の回折がみられたが, Pd/LaOx/Al_2O_3 ではみられなかった．この結果は LaOx が Pd の結晶構造に寄与することを示唆している．

図 3-2 に N_2 吸着等温線を示す．すべての触媒がⅡ型の吸着等温線を示した．この結果は La もしくは Mn を担持しても細孔構造に変化が無いことを示している．表 3-1 に触媒の比表面積と細孔容積を示す．比表面積は担持した酸化物量に起因して比表面積が低下した．LaOx/Al_2O_3 では Al_2O_3 に 820 μmol・g^{-1} の La を担持しているので総重量の 87%を Al_2O_3 が占め，比表面積は Al_2O_3（113 m^2・g^{-1}）の 85% （93 m^2・g^{-1}）となった．一方, 1 g の Al_2O_3 に 410 μmol の Mn を担持すると総重量の 96%が Al_2O_3 となり, MnOx/Al_2O_3 の比表面積（116 m^2・g^{-1}）は Al_2O_3（113 m^2・g^{-1}）とほぼ等しい値を示した．細孔容積も活性種担持分の減少がみられた．この結果は活性種の担持により構造の変化はなく, IW 法により活性種が細孔内に担持されていることを示唆している．

表 3-1 に Pd 分散度を示す．Pd/MnOx/Al_2O_3 は Pd/Al_2O_3 と同等の Pd 分散度を示す一方で, Pd/LaOx/Al_2O_3 はそれらよりも低い Pd 分散度を示した．この結果から MnOx は Pd に寄与せず, LaOx が Pd に寄与することが示された．Pd/LaOx/Al_2O_3 は Pd/MnOx/Al_2O_3 よりも Pd 分散度が低いにもかかわらず PdO の XRD 回折がみられていない．これは Pd の凝集による Pd 分散度の低下ではなく, La が Pd の結晶構造を変化させることを示唆している．

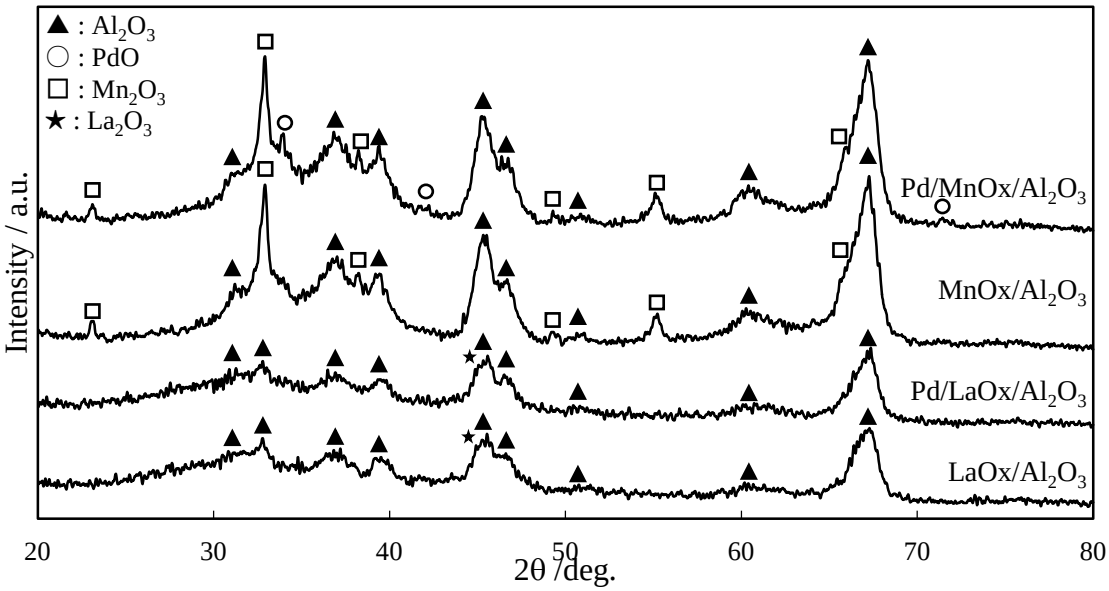


図 3-1　各触媒における XRD パターン

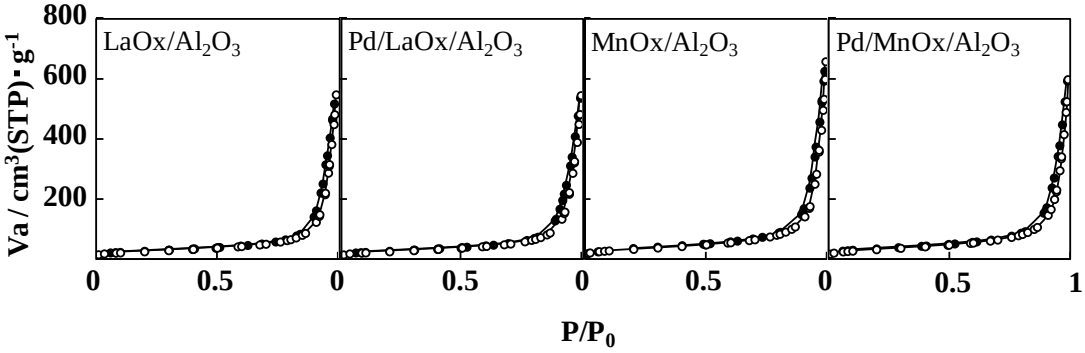


図 3-2　N_2 吸着等温線

表 3-1　各触媒の物性値

sample name	Pd 分散度 / %	Pd 粒径 / nm	S_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	Pore volume / cc・g^{-1}
$Pd/LaOx/Al_2O_3$	22	5.2	97	0.8
$LaOx/Al_2O_3$	-	-	93	0.8
$Pd/MnOx/Al_2O_3$	34	3.3	115	0.9
$MnOx/Al_2O_3$	-	-	116	0.9

3.3.2　触媒の還元特性

H_2-TPR プロファイルを図 3-3, H_2 定量結果を表 3-2 に示す.

$MnOx/Al_2O_3$ では 300°C 付近から H_2 消費を開始し，消費ピークが 2 段となった． J. Papavasiliou らは Mn_2O_3 の還元が 300°C 付近から開始することを報告しており, F. Kapteijn らは Mn_2O_3 の還元が Mn_3O_4 を経ることにより H_2 消費が 2 段になることを報告している[20-23]．また MnO_2 の還元はそれらよりも低温側で開始することを報告している．本測定において XRD で Mn_2O_3 の回折がみられており，Mn_2O_3 の MnO への還元に要する H_2 消費量は 205 μmol・g^{-1} であるのに対し，観測した $MnOx/Al_2O_3$ の H_2 消費が 192 μmol・g^{-1} であり理論値とほぼ同等の H_2 消費量であった．したがって $MnOx/Al_2O_3$ の H_2 消費は Mn_2O_3 の還元によるものである． $Pd/MnOx/Al_2O_3$ では Pd 上に解離吸着した H_2 の昇温に伴う脱離を示した直後に MnOx の還元に伴う H_2 消費がみられた．$Pd/MnOx/Al_2O_3$ の H_2 脱離量が Pd/Al_2O_3 よりも少なく，$Pd/MnOx/Al_2O_3$ の H_2 消費量が $MnOx/Al_2O_3$ の H_2 消費量より少ないのは Pd 上から脱離する H_2 が MnOx の還元に用いられることに起因する. これらの結果は Pd 上に解離吸着した H_2 が近接する MnOx の還元を促進することで MnOx の還元が低温化することを示唆しており, Pd と MnOx が細孔内で近接していることを示している.

$LaOx/Al_2O_3$ では 380°C 付近と 800°C で H_2 消費がみられるが, LaOx は 1000°C 以下で H_2 による還元を生じない．このピークについて MS で追跡したが H_2 濃度に変化がみられず，何を示しているのか不明であった．しかしながら，この現象は再現性を有することから, H_2 消費を生じているのは確かであり, LaOx の還元に起因する H_2 消費ではなく, La に含まれている不純物（Eu など ）の還元による H_2 消費が考えられる．$Pd/LaOx/Al_2O_3$ では室温からわずかな H_2 脱離後に H_2 消費がみられた．$LaOx/Al_2O_3$ では LaOx の還元は生じないことから, $Pd/LaOx/Al_2O_3$ の H_2 消費は PdO の還元によるものであると考えられる．PdO の還元に要する H_2 消費量は担持量から 94 μmol・g^{-1} と見積もられ，観測した H_2 消費量（64 μmol・g^{-1}）が理論値の 68%であることから, PdO と Pd^0 が混在していることが示唆される．Pd が LaOx と近接することで結晶構造が変化する

現象はXRDとPd分散度から示されており, LaOxがH_2によるPdOの耐還元性を向上させることが考えられる.

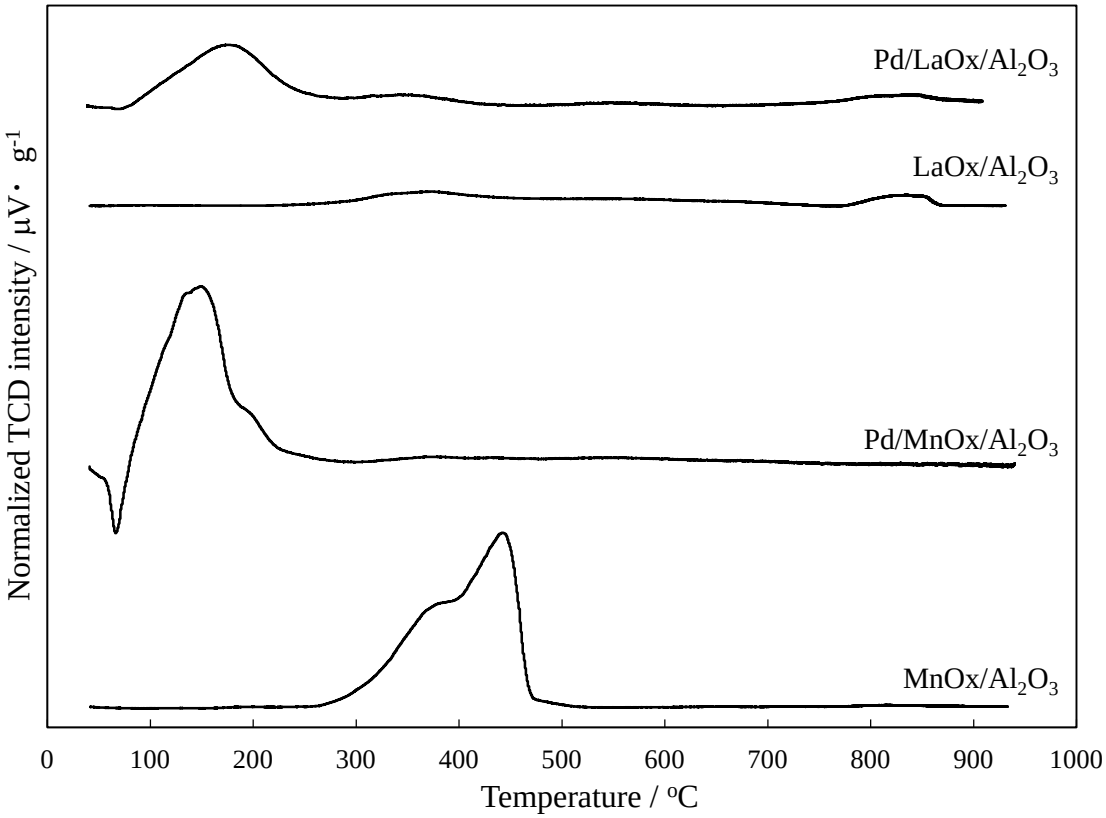


図 3-3　H_2-TPR プロファイル

表 3-2　H_2-TPR の定量結果

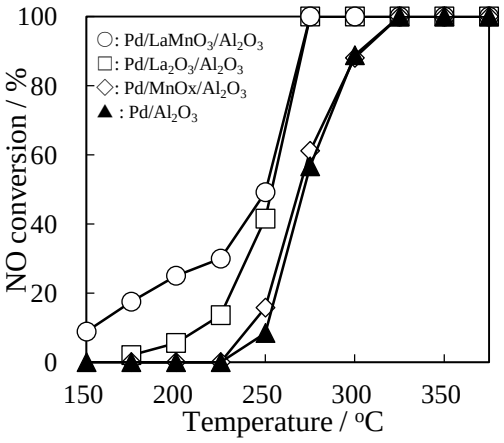
sample	H_2 desorption / μmol・g^{-1}	H_2 consumption / μmol・g^{-1}	
Pd/LaOx/Al_2O_3	1.8	64.4	
LaOx/Al_2O_3	-	46.8	47.6
Pd/MnOx/Al_2O_3	10.9	159.0	
MnOx/Al_2O_3	-	192.0	

第 4 節　細孔内共担持触媒の活性向上機構の検討

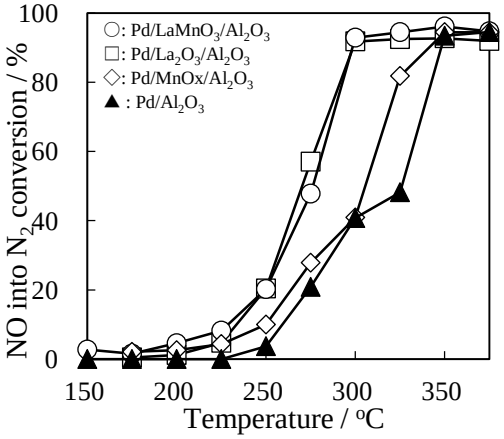
3.4.1　NO-CO 反応における活性

NO-CO 反応における活性曲線を図 3-4 に示す．すべての活性は定常状態を示している．

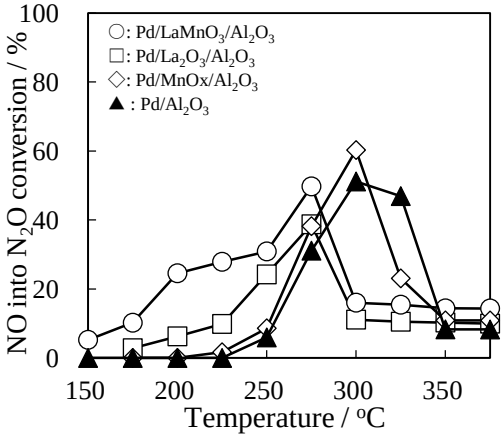
NO 転化の活性は Pd を担持した触媒が 150°C 以上で活性を示し，反応温度の上昇とともに転化率が増加した. Pd/Al_2O_3 と $Pd/MnOx/Al_2O_3$ の活性が同等であり，La を担持した触媒の活性がそれらよりも高い活性を示したことから，Pd の活性への寄与は La が作用していることが明らかとなった．$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の活性が最も高いことから，担持する酸化物がペロブスカイトを形成することにより Pd の活性の寄与が向上することを示唆している．N_2 転化における活性は $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ と $Pd/LaOx/Al_2O_3$ の活性がほぼ等しい一方で, N_2O 転化における活性は $Pd/LaOx/Al_2O_3$ よりも $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の方が高い転化率を示した．275°C の N_2 転化率が $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ と $Pd/LaOx/Al_2O_3$ の序列が逆転したが，それらの転化率の差は10%以内であり，本反応系の有効桁数が 2 ケタであることから，その差は有意でないため，それらの活性の序列はほぼ同等とみなす．CO 転化における活性曲線も同様に $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ と $Pd/LaOx/Al_2O_3$ の活性はほぼ等しい．したがって $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ と $Pd/LaOx/Al_2O_3$ の N_2/N_2O 選択性は変化しないことが示唆され, LaOx と $LaMnO_3$ は同様のメカニズムにより活性が向上したと考えられる．



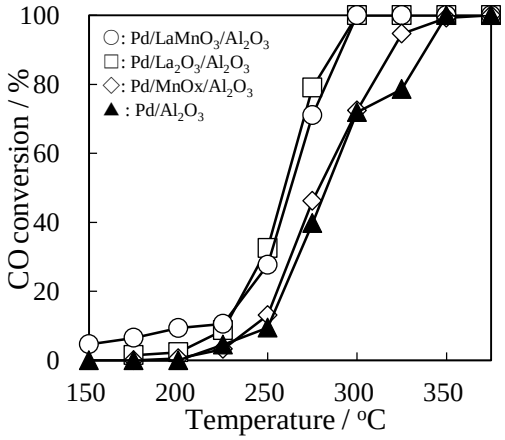
（a）NO 転化率



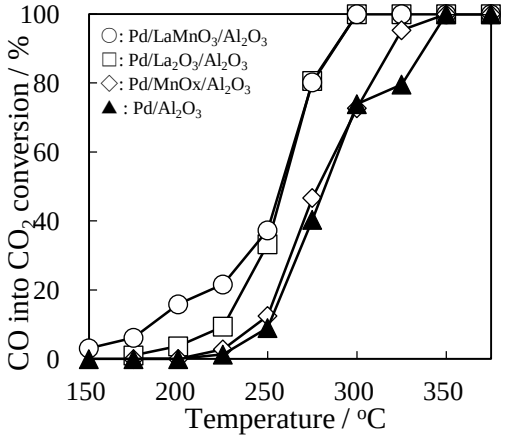
（b）N_2 転化率



（c）N_2O 転化率



（d）CO 転化率



（e）CO_2 転化率

図 3-4　NO-CO 反応における活性曲線

NO（0.51 %）– CO（0.49 %）– He（balance）

W/F = 0.06 g cm^3・s^{-1}

3.4.2　NO-CO 流通下における表面吸着種の温度変化

NO-CO 流通下，昇温に伴う FTIR スペクトル変化を図 3-5 から図 3-8 に示す．

Pd/Al_2O_3 では室温で気相の NO と CO に帰属する吸収と 1230 cm^{-1} に Al_2O_3 上の NO に関する吸着種に帰属する吸収がみられた．250°C 以上で 2200 cm^{-1} 付近に isocyanate に帰属する吸収がみられ, 400°C まで吸収が増加し, 400°C 以上では isocyanate の吸収が低下した．Isocyanate の挙動と同様に 1625 cm^{-1} 周辺の NO および carbonate に関する吸着種の吸収が増加し, 400°C 以上で吸収強度が低下した．Isocyanate の生成は NO 解離を示し, isocyanate の生成とほぼ同時に気相の CO_2 に帰属する吸収がみられた．これらの結果は 250°C 以上で NO-CO 反応が進行することを示している．

$Pd/MnOx/Al_2O_3$ では Pd/Al_2O_3 と同様の吸着種がみられ，同様の挙動を示した．Isocyanate の吸収帯が広がった．この結果は Pd 上で生成した isocyanate が近接した MnOx 上に移動したと考えられ, Pd と MnOx が近接していることを示している．

$Pd/LaOx/Al_2O_3$ では室温で気相の CO と NO に帰属する吸収がみられ, 1300 cm^{-1} から 1700 cm^{-1} に LaOx 上の carbonate に帰属する吸収がみられた. 200°C 以上で 2200 cm^{-1} 付近に isocyanate に帰属する吸収がみられた．Pd/Al_2O_3 では isocyanate による吸収が 2250 cm^{-1} 付近に現れるのに対し, $Pd/LaOx/Al_2O_3$ ではさらに 2180 cm^{-1} 付近に現れた．この結果は $Pd/MnOx/Al_2O_3$ と同様に Pd 上で生成した isocyanate が近接した LaOx 上に移動することで現れたと考えられる．Isocyanate による吸収は 400°C 以上で消失し, carbonate は表面上に残存した．

$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ では $Pd/LaOx/Al_2O_3$ と同様の吸着種がみられ，同様の挙動を示した. 200°C 以上で isocyanate が生成し, 400°C で消失した. $Pd/LaOx/Al_2O_3$ では isocyanate のピークが 2180 cm^{-1} と 2250 cm^{-1} の二つに分かれたが, $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ では 2180 - 2250 cm^{-1} に幅広い吸収がみられた．この結果は LaOx 上と MnOx 上に移動した isocyanate が表面上に存在することを示しており, Pd と $LaMnO_3$ が近接していることを示唆する．

第 2 章で述べたように isocyanate は解離した N と吸着した CO から生成し,

isocyanate の生成は NO 解離の指標となる．昇温における isocyanate の生成挙動と生成ガスの比較から, La の Pd への寄与を追求した．NO-CO 流通下昇温に伴う isocyanate の吸収強度プロットと出口側ガスの MS スペクトルを図 3-9 に示す.

Pd/Al_2O_3 では m/z = 30 (NO) と 28 (N_2, CO) が 200°C までわずかに減少する一方で m/z = 44 (N_2O, CO_2)は変化しなかった. この結果は NO と CO が 200°C まで NO-CO 反応が進行せずに触媒上に吸着していることを示唆している. 200°C から 320 °C まで m/z = 30 と 28 が急激に減少すると同時に m/z = 44 と isocyanate の吸収強度が劇的に増加した．これらの結果は 200°C 以上で触媒表面上で NO が解離しており, NO 解離が N_2, N_2O および CO_2 生成のキーステップであることの根拠となる. 320°C 以上で isocyanate の強度が飽和し, 420°C 以上で isocyanate の強度が低下した.

$Pd/MnOx/Al_2O_3$ では Pd/Al_2O_3 と同様の現象がほぼ同じ温度域で生じた. この結果は MnOx は近接する Pd の活性に寄与しないことを示している．420°C 以降で isocyanate の吸収強度の低下に伴い, m/z = 30 (NO)が低下し, m/z = 28 (N_2, CO)が増加した．この結果は isocyanate が解離後, NO を消費する反応が進行していることを示している.

$Pd/LaOx/Al_2O_3$ ではほぼ同様の現象が生じたが, Pd/Al_2O_3 よりも低温側で生じた. Isocyanate の生成および生成物の生成が Pd/Al_2O_3 よりも低温化したことから, Al_2O_3 細孔内で Pd と LaOx の近接が NO-CO 反応における Pd 上での NO 解離を促進することが示唆された．また isocyanate の分解においても低温化していることから, LaOx の近接は isocyanate の分解も促進していることが明らかとなった.

$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ では $Pd/LaOx/Al_2O_3$ と同様の温度域で同様の現象が生じた．La を含む酸化物が Pd に近接することで isocyanate の生成温度が低下したことから, La を含む酸化物が近接した Pd は NO 解離が低温化することが明らかとなった.

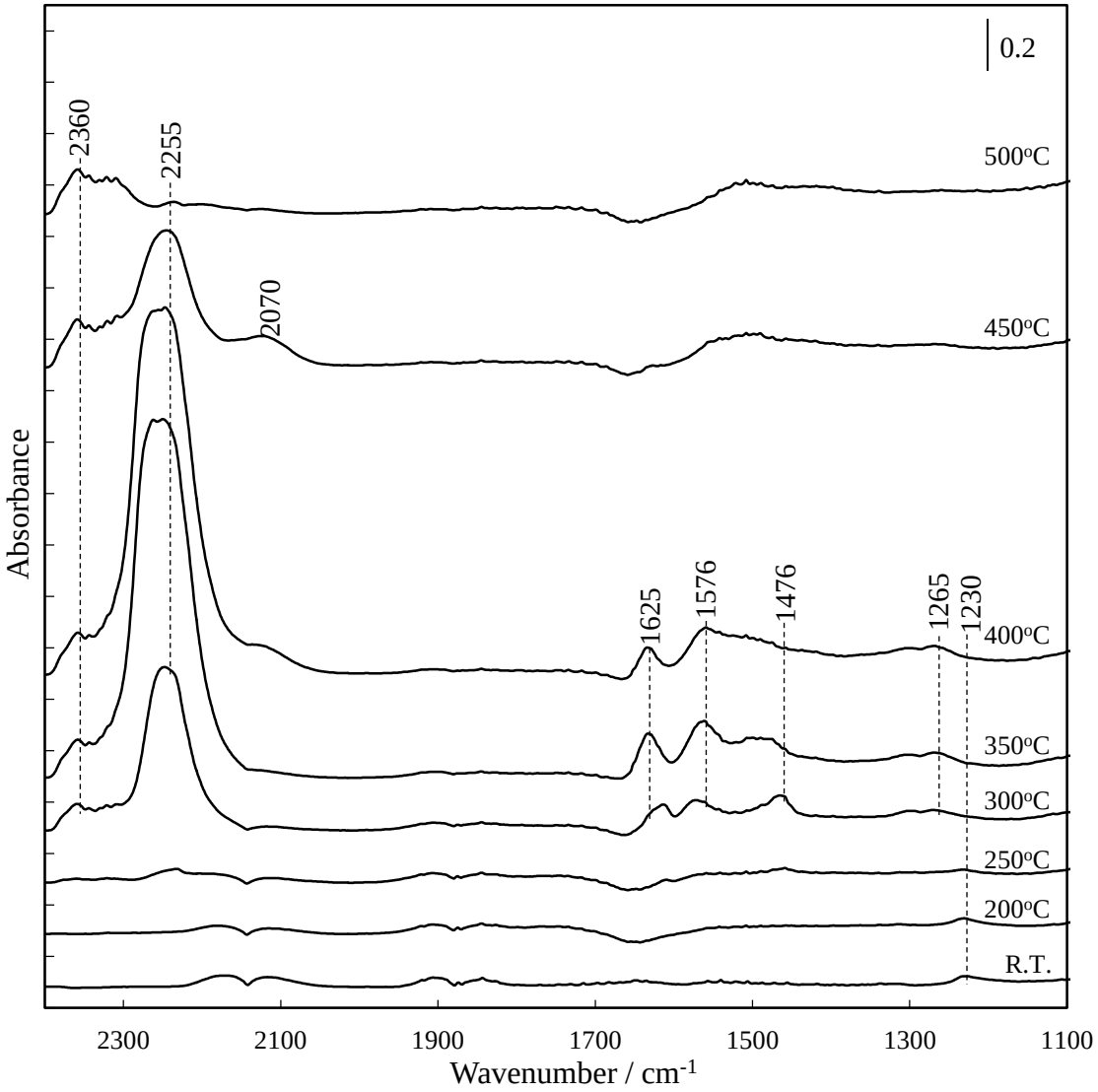


図 3-5　NO-CO 流通下，昇温における Pd/Al_2O_3 上の吸着種の挙動

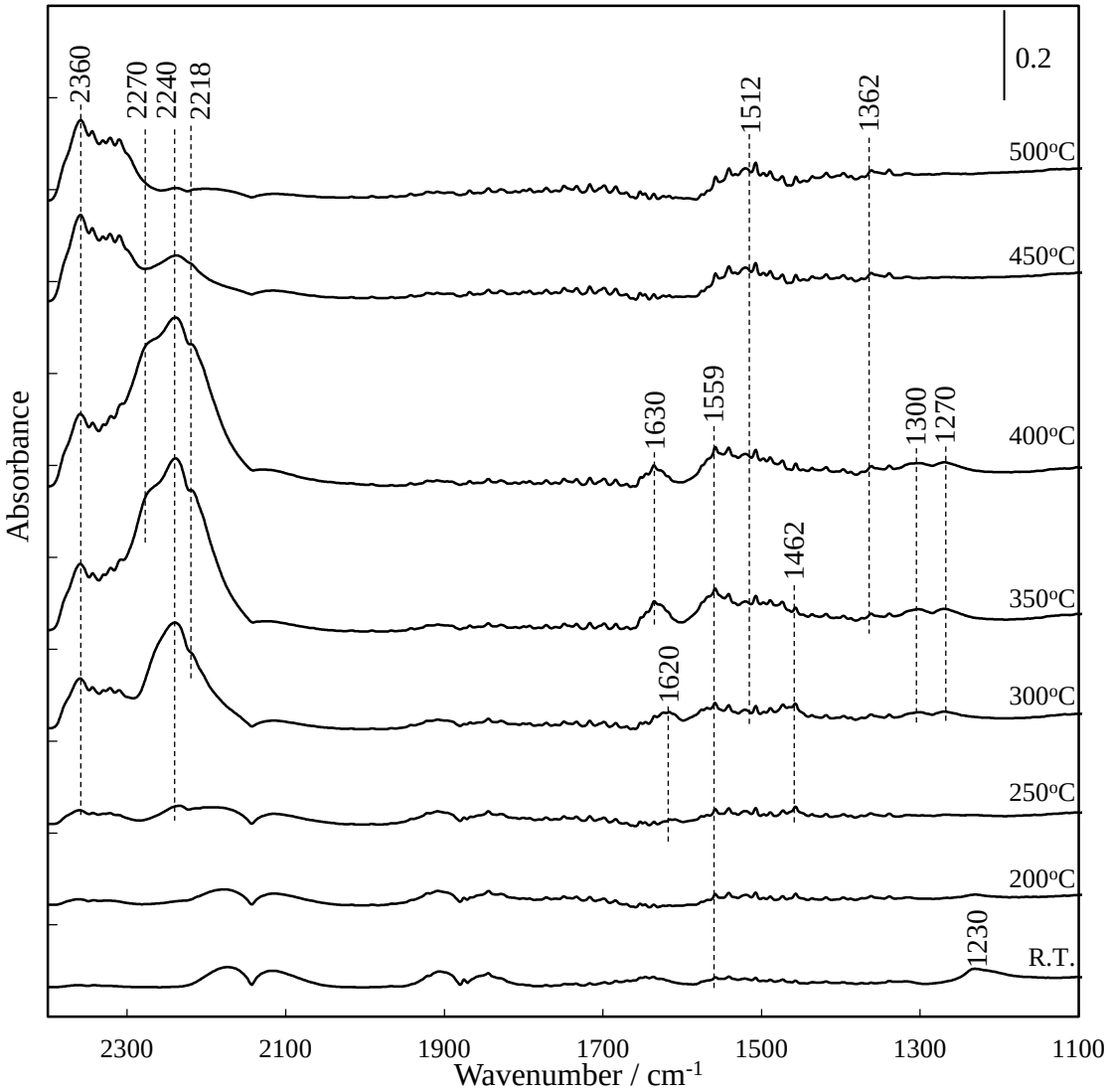


図 3-6　NO-CO 流通下，昇温における Pd/MnOx/Al_2O_3 上の吸着種の挙動

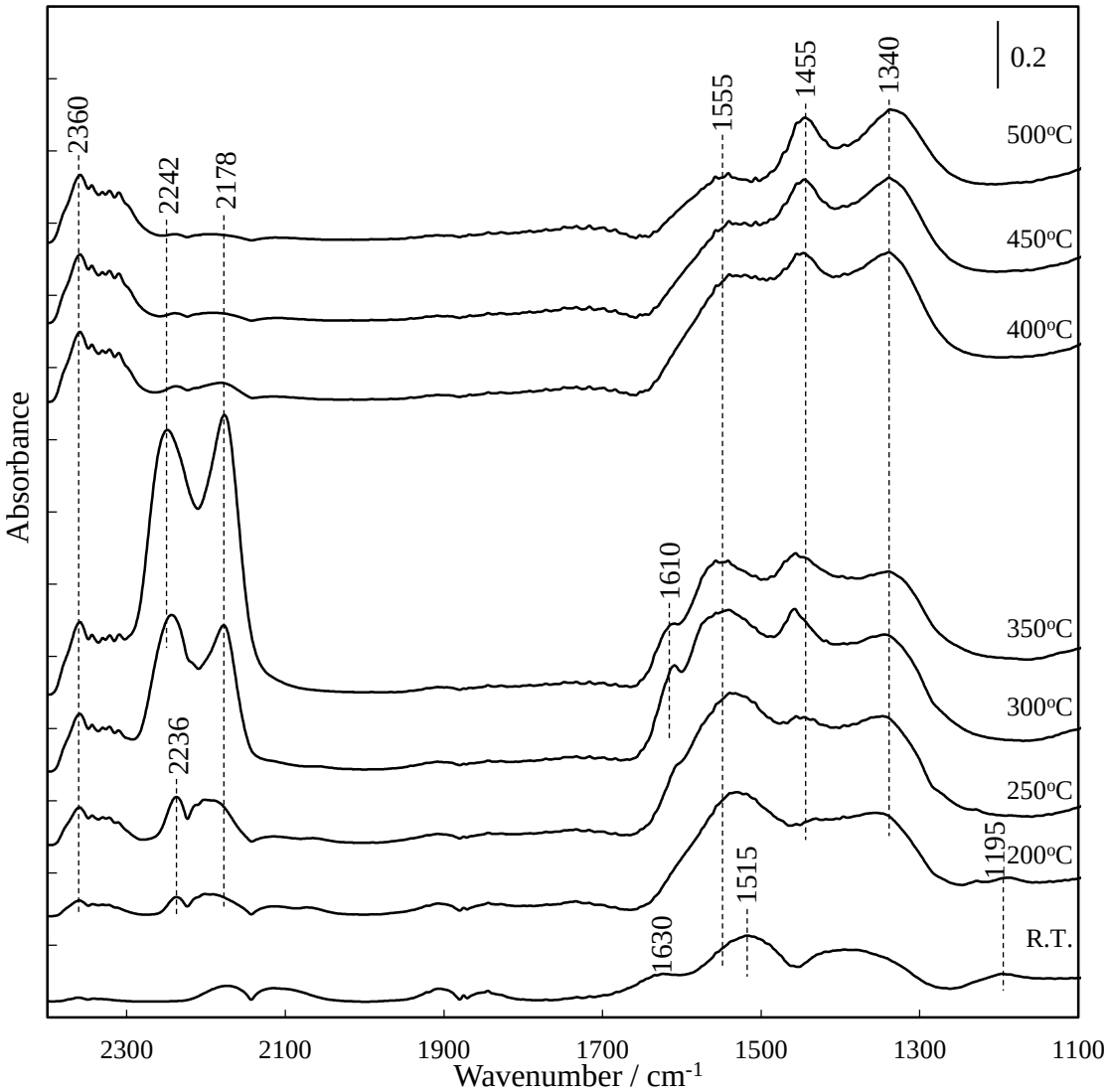


図 3-7　NO-CO 流通下，昇温における Pd/LaOx/Al_2O_3 上の吸着種の挙動

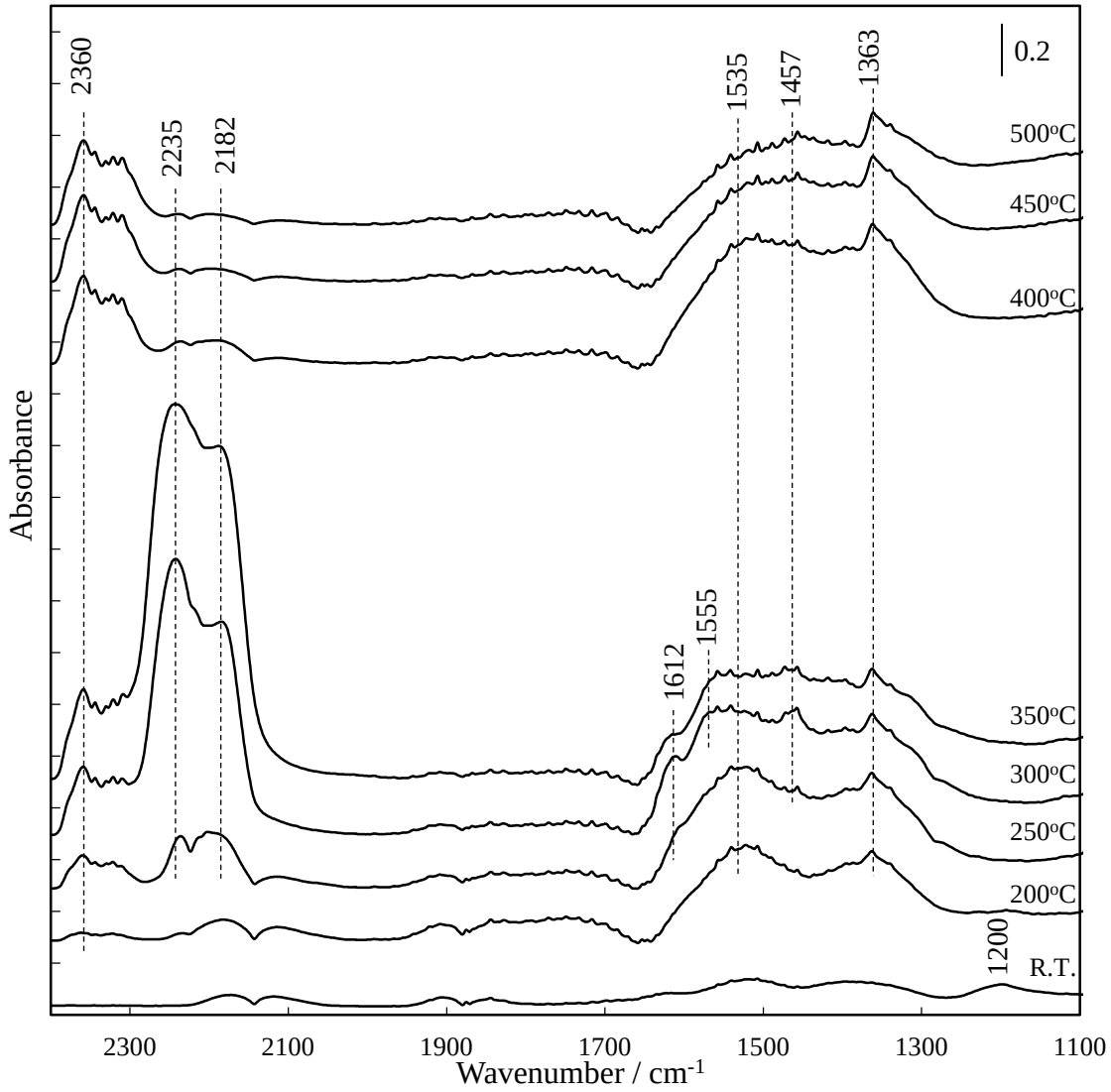
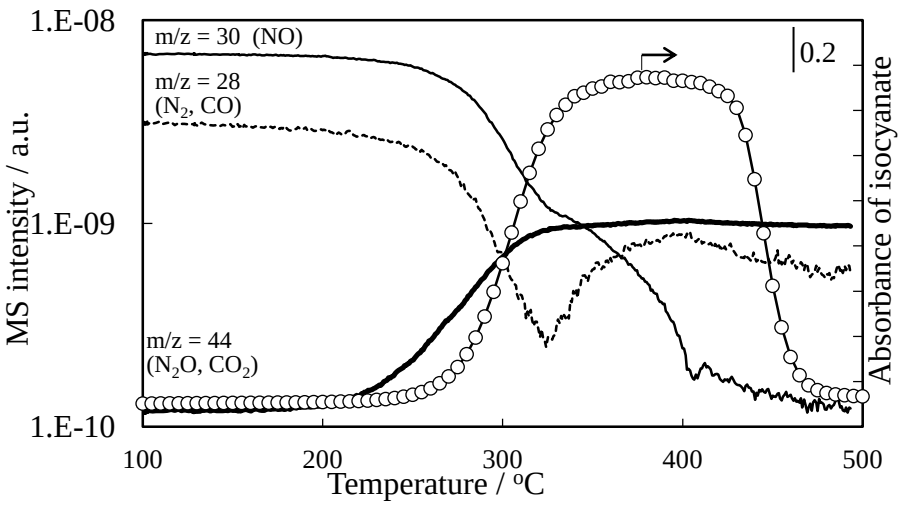
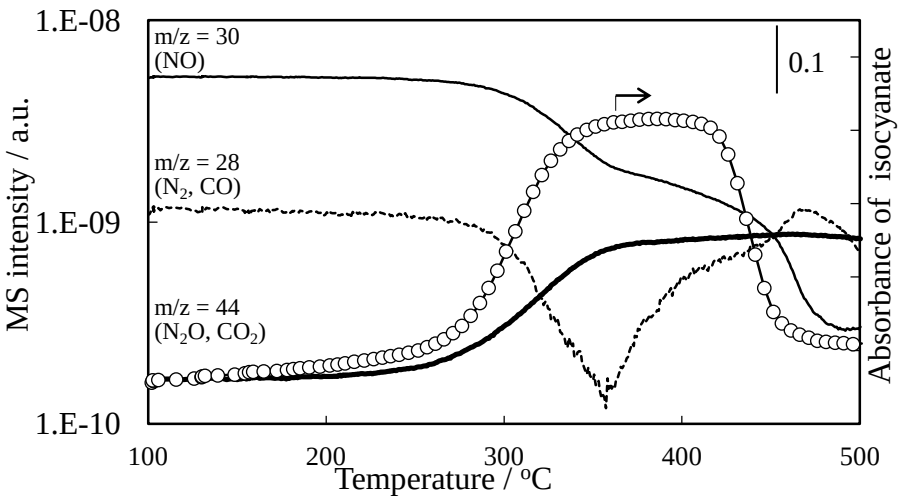


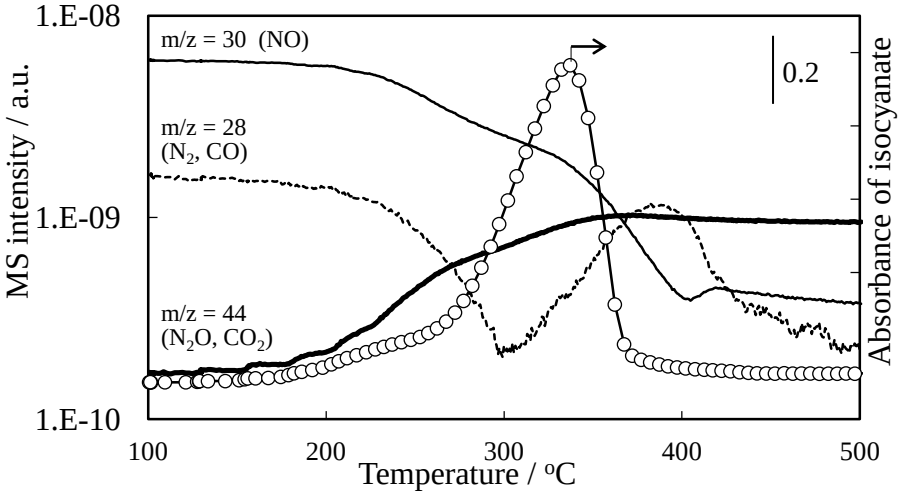
図 3-8　NO-CO 流通下，昇温における $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ 上の吸着種の挙動



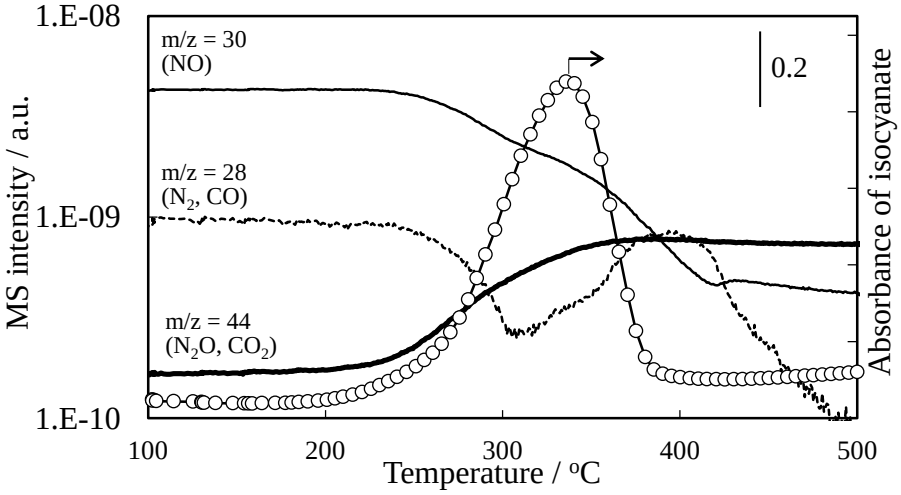
(a) Pd/Al_2O_3



(b) $Pd/MnOx/Al_2O_3$



(c) Pd/LaOx/Al_2O_3



(d) Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3

図 3-9　isocyanate の挙動と MS スペクトル

3.4.3　CO-O_2反応における活性

CO-O_2反応における活性曲線を図 3-10 に示す.

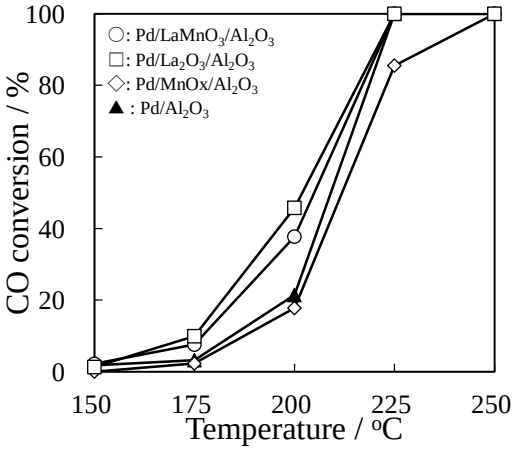
すべての活性が定常状態である. CO 酸化における活性は温度上昇に伴い上昇した. Pd と La 酸化物を担持した触媒で Pd/Al_2O_3よりも高い活性を示す一方で, Pd/MnOx/Al_2O_3は Pd/Al_2O_3と同じ活性を示した. この結果は MnOx は Pd の CO 酸化における活性に寄与せず, Pd に酸化物が近接するだけでは活性が変化しないことを示している. Pd/LaOx/Al_2O_3は Pd/Al_2O_3よりも Pd 分散度が低いにもかかわらず, CO 酸化における活性が向上した. この結果は Pd の分散状態が活性に影響するのではなく, LaOx が Pd の CO 酸化における活性を改善していることを示している.

Pd は CO 酸化反応中に Pd の酸化還元が進行することが報告されている[24-27]. Pd の Redox が CO-O_2反応の活性に寄与しており, LaOx が Pd の酸化もしくは PdO の還元を促進することが考えられる. PdO の還元性を O_2昇温脱離挙動により比較した. 図 3-11 に O_2-TPD プロファイル, 表 3-3 に O_2脱離量を示す. Pd/Al_2O_3は 600°C 付近で O_2脱離を開始した. PdO の熱分解温度は約 550°C で[28], 他の報告における Pd/Al_2O_3の O_2脱離温度と良い一致を示した[29-31]. また Pd/Al_2O_3の O_2脱離量は仕込みの PdO 担持量から脱離しうる O_2脱離量と一致した. この結果から Pd/Al_2O_3の O_2脱離は PdO の熱分解によるものであることが明らかとなった[32].

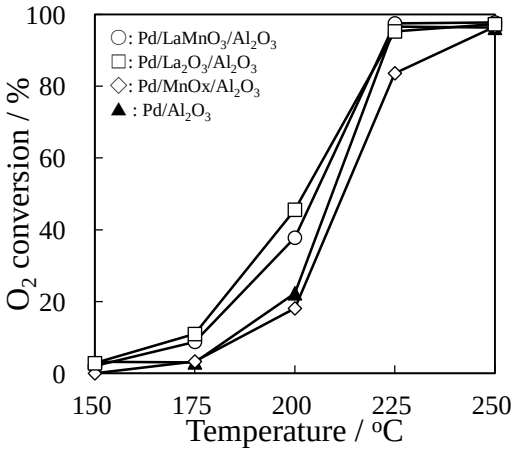
Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3は Pd/Al_2O_3よりも高温側で O_2脱離を開始した. Pd を塩基性酸化物担体に担持すると, PdO の O_2脱離が高温側にシフトすることが報告されている[33][34]. $LaMnO_3$/Al_2O_3は明確な O_2脱離を示さなかったが, Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3の O_2脱離量は Pd/Al_2O_3と $LaMnO_3$/Al_2O_3の脱離量の和にほぼ等しいことから, Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3において PdO と $LaMnO_3$から O_2脱離が生じていることが明らかとなった. 塩基性酸化物である LaOx を担持した Pd/LaOx/Al_2O_3においても O_2脱離の高温化がみられた. LaOx/Al_2O_3では O_2脱離を生じず, 仕込みの Pd 担持量と等しい O_2脱離量を示したため, Pd/LaOx/Al_2O_3では PdO の熱分解による O_2脱離を生じたことが明らかとなっ

た. また PdO の熱分解は LaOx の近接により高温化することが明らかとなった. 一方, 塩基性酸化物ではない MnOx を担持した Pd/MnOx/Al_2O_3 でも O_2 脱離が高温化した. MnOx/Al_2O_3 は MnOx の熱分解に伴う O_2 脱離を示しており, Pd/MnOx/Al_2O_3 では PdO と MnOx の熱分解を含んだ O_2 脱離を示すことが明らかとなった.

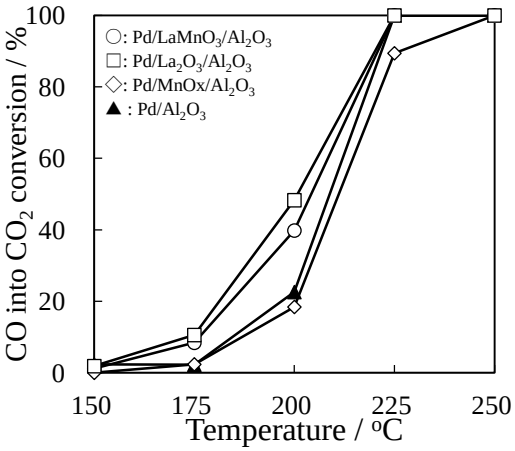
上記の結果から, La を含んだ酸化物が近接することにより Pd の Redox が変化し, PdO は La を含んだ酸化物により安定化することが示唆された.



(a) CO 転化率



(b) O_2 転化率



(c) CO_2 転化率

図 3-10　CO-O_2 反応における活性曲線

CO (0.49 %) – O_2 (0.25 %) – He (balance)

W/F = 0.015 g cm^3・s^{-1}

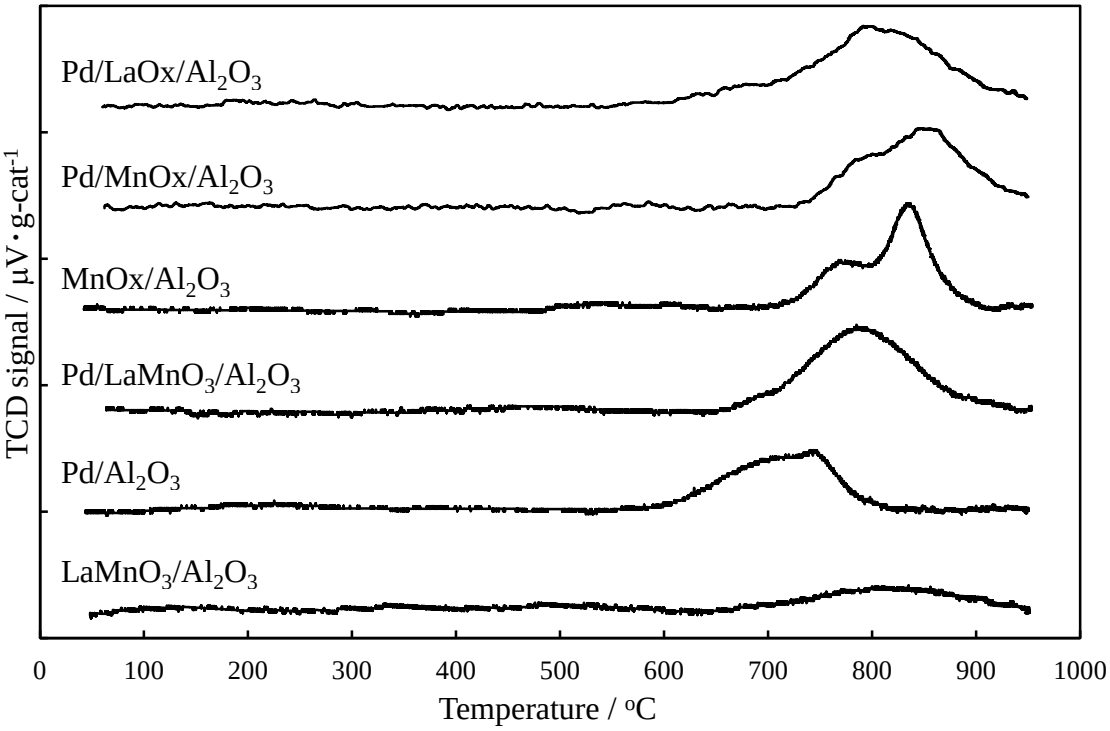


図 3-11　昇温における酸素脱離挙動の比較

表 3-3　O_2-TPD 定量結果

	O_2 desorption / μmol・g^{-1}
Pd/LaOx/Al_2O_3	50
Pd/MnOx/Al_2O_3	80
MnOx/Al_2O_3	58
Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3	70
Pd/Al_2O_3	49
$LaMnO_3$/Al_2O_3	31

3.4.4　CO, O_2パルス反応における活性評価

図 3-12 に $LaMnO_3/Al_2O_3$ の CO, O_2 パルス反応挙動，表 3-4 に定量結果を示す．ALO-8 および $LaMnO_3/Al_2O_3$ の CO, O_2 パルスでは，反応を示さなかった．したがって, ALO-8 および $LaMnO_3/Al_2O_3$ には CO, O_2 が吸着，反応しないことが明らかとなり, CO, O_2 パルス反応が活性サイトのみで進行することを明らかにした．

図 3-13 に Pd/Al_2O_3 の CO, O_2 パルス反応における挙動，表 3-5 に定量結果を示す．Pd/Al_2O_3 における測定前の Pd の酸化状態は,すべて PdO であることを O_2-TPD 測定により明らかにしている. 1-10 回目の CO パルスでは 1 回目の CO パルスにおいて CO_2 の生成（0.01 μmol）がみられたが，それ以降は CO_2 の生成がみられなかった. これは PdO の CO による還元で CO_2 が生成したと考えられる. この結果から, CO-O_2 反応は Pd の Redox によって進行することが明らかとなった．CO_2 生成量が 0.01 μmol であることから，表面の PdO が 0.01 μmol 還元されたこととなる．Pd/Al_2O_3 の Pd 分散度は 33%で表面の全 Pd 量は 0.8 μmol となり, PdO 表面が 12.5%還元されたと考えられる．1-10 回目の CO パルスにおいて CO_2 の生成が無いにもかかわらず，導入した CO と出口側の CO の量に差（0.02 μmol）がみられたことから, CO が吸着していることが示唆される．Pd/Al_2O_3 では吸着サイトとして Al_2O_3 もしくは Pd が挙げられるが，Al_2O_3 には CO が吸着しないことから, CO の吸着サイトは Pd であることが明らかである．1-10 回目の吸着 CO 量（0.28 μmol）は CO_2 生成量（0.01 μmol）を大きく上回っており, CO は Pd^0 だけでなく PdO にも吸着することを示しており, 10 回の CO パルス後, 5 回の O_2 パルスを行った際（ 図 3-13 では 11-15 回目 ）に CO_2 生成はみられなかった．この結果は触媒上に CO が残存していないことを示している．すなわち触媒上に吸着した CO が脱離したことを示している．1 回目の O_2 パルスで導入 O_2 量と出口側の O_2 量の差が生じ，その差が Pd 還元量よりも多い結果は Pd の酸化に用いられた O_2 とともに触媒表面上に吸着されたことが考えられる．Al_2O_3 上に O_2 は吸着しないことを確認しているので, O_2 の吸着サイトとして Pd^0 もしくは PdO が挙げられる．

O_2パルス後の CO パルス（15-25 回目 ）において CO_2 生成がみられ，その CO_2 生成量は 1-10 回目の CO パルスの CO_2 生成量の 3 倍（0.01 μmol から 0.04 μmol ）に増加した．CO，O_2 パルスを繰り返し行うことで CO_2 生成量が増加した．この結果は Pd/Al_2O_3 の活性が徐々に向上することを示しており, Pd の構造が変化していることが考えられる．Pd の構造が変化せず, CO-O_2 反応が Pd の Redox のみで進行するならば, CO, O_2 パルスが同じ履歴をたどると考えられる．

図 3-14 に $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の CO, O_2 パルス反応挙動，表 3-6 に定量結果を示す．1-30 回目の CO パルスでは, 14 回目の CO パルスまで CO_2 の生成（0.42 μmol ）がみられた．この CO_2 生成量は Pd/Al_2O_3 よりも約 40 倍の CO_2 生成量を示しており, 175°C での $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の Pd が Pd/Al_2O_3 の Pd よりも還元されやすいことを示している．$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の Pd 分散度（33%）から表面 Pd 原子数を算出すると 0.8 μmol となり，表面の約 50%の PdO が CO により還元されたことが考えられる．$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ のパルス回数当たりの CO 吸着量は 0.095 μmol であり, Pd/Al_2O_3 のパルス回数当たりの CO 吸着量は 0.028 μmol であるので, $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ は Pd/Al_2O_3 の約 3.4 倍の CO を吸着していることがわかった．この結果から CO の吸着サイトが Pd と $LaMnO_3$ の近接により増加することが示唆された．CO パルス後の O_2 パルスでは CO_2 が生成しないことから，吸着 CO が触媒表面に残存しないこと，すなわち吸着した CO が脱離することが明らかとなった．O_2 消費量（0.51 μmol ）が Pd^0 量（PdO が還元された量 ：0.42 μmol ）よりも多いことから, Pd^0 の酸化に用いられる O_2 に加え，吸着 O_2 も消費 O_2 の中に含まれていると考えられる．

O_2 パルス後の CO パルス(60-80 回目)では，初期の CO パルス(1-30 回目)のときよりも CO_2 生成量が低下した．この結果は還元に用いられる CO 量が減少したことを示している．しかしながら吸着 CO 量は 1-10 回目とほぼ変わらないので $LaMnO_3$ は吸着サイトを増加させたままであることを示している．この結果は $LaMnO_3$ が近接することで Pd の構造が変化していることが考えられる．

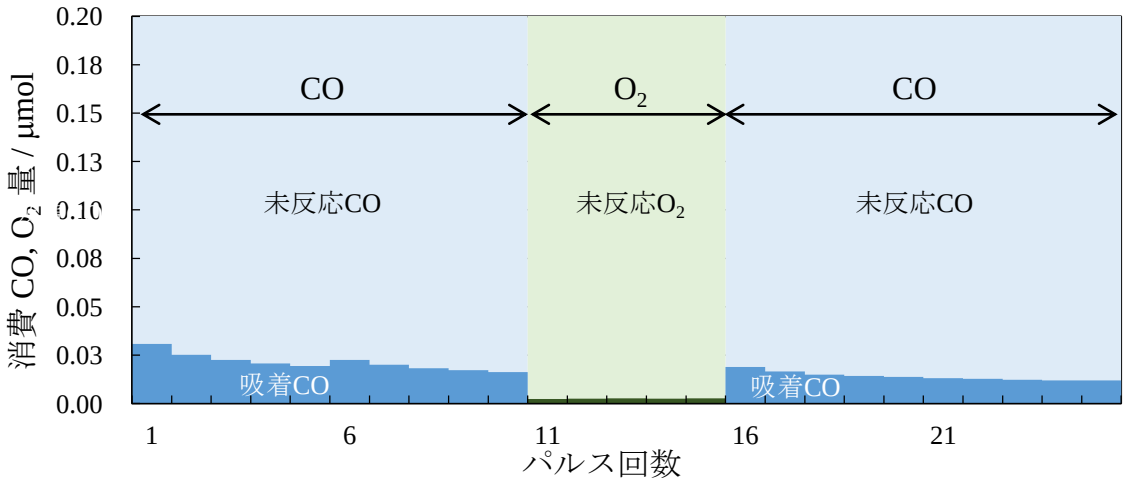


図 3-12　$LaMnO_3/Al_2O_3$ の CO, O_2 パルス反応挙動

表 3-4　$LaMnO_3/Al_2O_3$ の CO, O_2 パルス反応における定量結果

	パルス回数	CO 導入量 / μmol	CO 消費量 / μmol	CO_2 生成量 / μmol	O_2 導入量 / μmol	O_2 消費量 / μmol
1-10 回目	10	2.19	0.21	0	-	-
11-15 回目	5	-	-	-	1.09	0.0125
16-25 回目	10	2.19	0.14	0	-	-

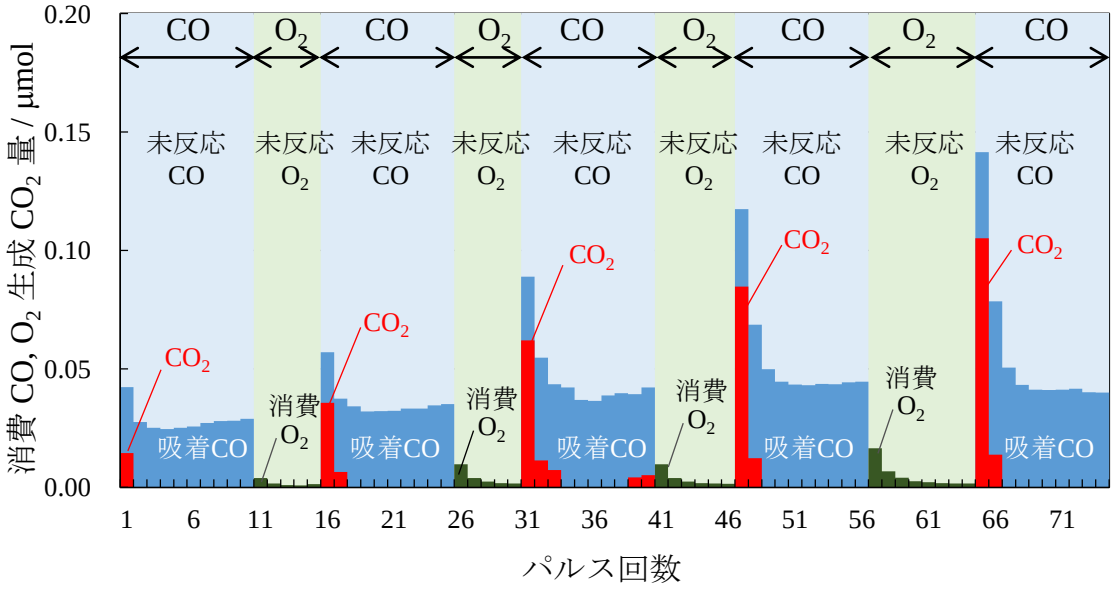


図 3-13　Pd/Al_2O_3 の CO, O_2 パルス反応挙動

表 3-5　Pd/Al_2O_3 の CO, O_2 パルス反応における定量結果

	パルス回数	CO 導入量 / μmol	CO 消費量 / μmol	CO_2 生成量 / μmol	O_2 導入量 / μmol	O_2 消費量 / μmol
1-10 回目	10	2.2	0.28	0.01	-	-
11-15 回目	5	-	-	-	1.11	0.01
16-25 回目	10	2.2	0.36	0.04	-	-
26-30 回目	5	-	-	-	1.11	0.02
31-41 回目	10	2.22	0.46	0.09	-	-
41-46 回目	6	-	-	-	1.38	0.02
47-56 回目	10	2.22	0.54	0.1	-	-
57-64 回目	7	-	-	-	1.78	0.04
65-74 回目	10	2.22	0.56	0.12	-	-

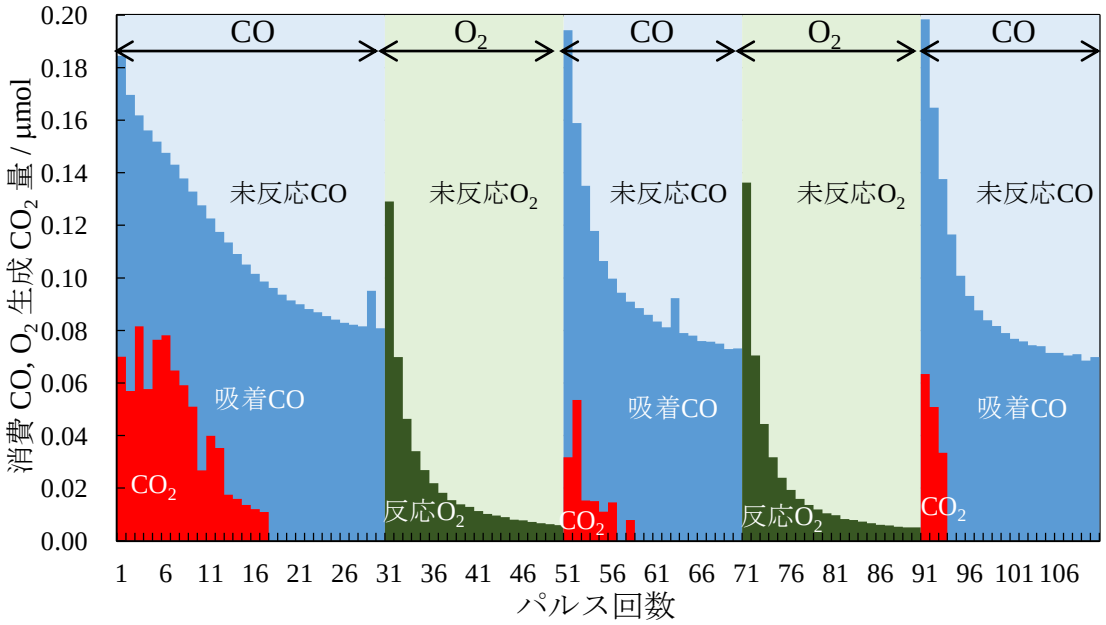


図 3-14　$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の CO, O_2 パルス反応挙動

表 3-6　$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ の CO, O_2 パルス反応における定量結果

	パルス回数	CO 導入量 / μmol	CO 消費量 / μmol	CO_2 生成量 / μmol	O_2 導入量 / μmol	O_2 消費量 / μmol
1-30 回目	30	6.64	2.86	0.42	-	-
31-60 回目	30	-	-	-	6.69	0.51
61-80 回目	20	4.43	1.82	0.1	-	-

第 4 節　本章のまとめ

本章では Pd と $LaMnO_3$ の近接による活性向上メカニズムを Pd と La もしくは Mn 酸化物を Al_2O_3 細孔内に共担持した触媒を調製し，活性を評価することで検討した. Pd の NO-CO 反応における活性は Al_2O_3 細孔内で近接する MnOx は効果が無く, LaOx が近接することで Pd の活性が向上した. NO-CO ガス流通下昇温に伴う表面吸着種の挙動から, isocyanate の生成温度が La を含んだ酸化物によって低温化しており, NO-CO 反応では La を含んだ酸化物と Pd が近接することにより NO 解離ステップが低温化することが示唆された．CO-O_2 反応においても LaOx が近接した Pd の TOF が増加し，活性が向上することが明らかとなった．NO-CO 反応機構と CO-O_2 反応機構を比較して PdO の CO による還元ステップは同じ機構で進行し, CO-O_2 反応の TOF が NO-CO 反応より高いことから NO もしくは O_2 による Pd の酸化よりも CO による PdO の還元が速いことが明らかとなり, LaOx の近接による Pd の再酸化の促進が示唆された．酸素昇温脱離測定において PdO の熱分解が LaOx の近接により高温化し, LaOx の近接による PdO の安定化が示唆された. 上記の結果から, Pd の Redox の変化が活性の向上に重要であることが示唆され, LaOx は Pd の酸化を促進することが考えられる.

Pd/Al_2O_3 の 175°C での CO および O_2 パルス反応では, CO により PdO が還元され，吸着した CO は He 流通下で脱離した．CO パルス後の O_2 パルスでは O_2 が消費されることから, CO-O_2 反応は Pd の Redox により進行することが明らかとなった．Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3 の CO パルスでは PdO の還元量と CO 吸着量が増加し, O_2 パルスでは Pd の酸化量が増加した．この結果から $LaMnO_3$ が近接することで吸着サイトおよび Pd の反応性が増加していることが明らかとなった.

上記の結果から, NO-CO 反応および CO-O_2 反応は Pd の Redox が活性の向上に重要な役割を果たしていることが明らかとなった. $LaMnO_3$ が Pd に近接することで吸着サイトが増加し, Pd の再酸化が促進された.

参考文献

[1] A. J. Renouprez, J. F. Trillat, B. Moraweck, J. Massaradier, G. Bergert, Journal of Catalysis 179 (1998) 390-399

[2] A. J. Renouprez, J. F. Trillat, G. Beregret, P. Delichere, J. L. Rousset, J. Massaradier, D. Loffreda, D. Simon, F. Delbecq, P. Sautet, Journal of Catalysis 198 (2001) 243-255

[3] K. Tanikawa, C. Egawa, Journal of Molecular Catalysis A：Chemical 349 (2011) 94-99

[4] M. N. Taylor. W. Zhou, T. Garcia, B. Solsona, A. F. Carley, C. J. Kiely, S. H. Taylor, Journal of Catalysis 285 (2012) 103-114

[5] Tanja Kolli, Virpi Kroger, Riitta L. Keiski, Topics in Catalysis 45 (2007) 165-168

[6] C. A. Franchini, D. V. Cesar, M. Schmal, Catalysis letters 137 (2010) 45-54, S. Subramanian, R.J. Kudla, C.R. Peters M.S. Chattha, Catalysis Letters 16 (1992) 323-334

[7] M. Valden, R.L. Keiski, N. Xiang, J. Pere, J. Aaltonen, M. Pessa, t. Maunula, A. Savimaki, A. Lahti, M. Harkonen, Journal of Catalysis 161 (1996) 614-625

[8] R. S. Monteiro, L. C. Dieguez, M. Schmal, Catalysis Today 65 (2001) 77-89, C. Neyertz, M. Volpe, D. Perez, I. Costilla, M. Sanchez, C. Gigola, Applied Catalysis A：General 368 (2009) 146-157

[9] Ana M. Sica, Carlos E. Gigola, Applied Catalysis A：General 239 (2003) 121-139

[10] F. B. Noronha, M. A. S. Baldanza, M. Schmal, Journal of Catalysis 188 (1999) 270-280

[11] Duane D. Miller, Steven S.C. Chuang, Catalysis Communications 10 (2009) 1313-1318

[12] E. Tzimpilis, N. Moshoudis, M. Stoukides, P. Bekiaroglou, Applied Catalysis B：Environmental 84 (2008) 607-615

[13] Keita Ikeue, Satoshi Hinokuma, Kasuma Watanabe, Takayuki Minekishi, Takahiro Sato, Yunosuke Nakahara, Masato Machida, Bulliten of the Chemical Society of Japan 85 (2012) 468-474

[14] H. Widjaja, K. Sekizawa, K. Eguchi, The Chemical Society of Japan 72 (1999) 313-320

[15] Hisao Yoshida, Tomoyuki Nakajima, Yoshiteru Yazawa, Tadashi Hattori, Applied Catalysis B : Environmental 71 (2007) 70-79

[16] Min Li, Duan Weng, Xiaodong Wu, Jie Wan, Bin Wang, Catalysis Today 201 (2012) 19-24

[17] Hisahiro Einaga, Narihiro Urahama, Akihiro Tou, Yasutake Teraoka, Catalysis Letters DOI 10.1007/s10562-014-1316-3

[18] A. Satsuma, R. Sato, K. Osaki, K. Shimizu, Catalysis Today 185 (2012) 61-65

[19] M. Haneda, J. Catal., **218** (2003) 405-410

[20] Joan Papavasiliou, George Avgouropoulos, Theophilos Ioannides, Journal of Catalysis 251 (2007) 7-20

[21] F. C. Buciuman, F. Patcas, T. Hahn, Chemical Engineering and Processing 38 (1999) 563-569

[22] F. Kapteijn, L. Singoredjo, A. Andreini, J. A. Moulijn, Applied Catalysis B Environmental 3 (1994) 173-189

[23] D. Delimaris, T. Ioannides, Applied Catalysis B: Environmental 84 (2008) 303-312

[24] R. Imbihl, G. Eartl, Chem. Rev. 95 (1995) 697

[25] Katrin Zorn, Suzanne Giorgio, Erich Halwax, Claude r. Henry, Henrik Gronbeck, Gunther Rupprechter, J. Phys. Chem. C 115 (2011) 1103-1111

[26] A. Martinez-Arias, A.B. Hungria, M. Fernandez-Garcia, A. Igresias-Juez, J.A. Anderson, J.C. Conesa, Journal of Catalysis 221 (2004) 85-92

[27] Markus M. Wolf, Huayang Zhu, William H. Green, Greg S. Jackson, Applied Catalysis : A General 244 (2003) 323-340

[28] W. E. Bell, R. E. Inyard and M. Tagami, Journal of Physical Chemistry 70 (1966) 3735-3736

[29] H. Widjaja et al. Bull. Chem. Soc. Jpn 72(1999)313-320

[30] J. G. Mccarty Catalysis Today 26 (1995) 283-293

[31] D. L. Hilden brand, K. H. Lau Chemical Physics Letters 319 (2000) 95-98

[32] K. Eguchi, H. Arai, Applied Catalysis A:General 222 (2001) 359-367

[33] T. E. Hoost, K. Otto, Applied Catalysis A：General 92 (1992) 39-58

[34]　環境触媒ハンドブック P303, 表 3

第 4 章　細孔内共担持触媒の酸化物の寄与

第 1 節　緒言

第 1 章で述べたように貴金属と担体の種類によって触媒特性が変化することが報告されており，第 2 章では近接するペロブスカイト型酸化物が貴金属の触媒特性を改変することを明らかとした．第 3 章では細孔内共担持触媒における La を含む酸化物が近接するときに Pd の Redox が変化し, Pd の活性が向上することを明らかにした．この原因としてペロブスカイト型酸化物の構造よりも A サイトの構成元素が Pd の活性の向上に効いていることが考えられる. アルミナ担持ペロブスカイト触媒を担体とみなしたときに,Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3 は $LaMnO_3$/Al_2O_3 を担体とみなすことができる．本章では $LaMnO_3$ の B サイトを Fe に展開した $LaFeO_3$/Al_2O_3 を担体とみなし，ペロブスカイト型酸化物の B サイトの変化による触媒特性の変化を検討した．そこで IW 法により Pd/$LaFeO_3$/Al_2O_3 を調製し，触媒特性を Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3 と比較することで, Pd と近接するペロブスカイト構成元素による触媒特性の変化の解明を目的とした.

第 2 節　実験方法

4.2.1　触媒調製

本章では細孔内共担持触媒の貴金属として Pd を担持し，酸化物として Fe 酸化物もしくは La-Fe 酸化物を担持した．触媒の調製法は第 2 章と同様の方法で調製して用いた．酸化物の担持量は $LaMnO_3$ と等モル量である 410 μmol・g^{-1}-cat とした．

4.2.2　触媒のキャラクタリゼーション

調製した触媒のキャラクタリゼーションとして，結晶構造の同定として XRD，CO パルス吸着法による Pd 分散度，細孔構造の評価として N_2 吸着等温線，触媒の還元特性の評価として H_2-TPR 測定を行った．測定条件は第 2 章と同様とした．

4.2.3　触媒の活性評価

調製した触媒の活性を第 2 章と同様の条件で NO-CO 反応および CO-O_2 反応により評価した．

第 3 節　触媒の構造

4.3.1　触媒の物性

図 4-1 に IW 法により得たアルミナ担持ペロブスカイト触媒の XRD パターンを示す．すべての触媒においてγ-Al_2O_3 相の回折パターンがみられた．同様の回折パターンは Pd/FeOx/Al_2O_3, Pd/$LaFeO_3$/Al_2O_3, FeOx/Al_2O_3 および $LaFeO_3$/Al_2O_3 で得られた．この結果は 650°C 焼成において活性種の担持による Al_2O_3 の相変化が無いことを示している．FeOx/Al_2O_3 では Al_2O_3 の回折だけがみられる一方で, Pd/FeOx/Al_2O_3 では Fe_2O_3 の回折がみられた．これは FeOx を担持後の Pd を担持の焼成時に FeOx が凝集したことが考えられる．LaFeOx 担持触媒では Pd 担持前後で回折ピークが変化しないことから単独酸化物の生成はないことが明らかとなり，$LaFeO_3$ の生成が示唆される．$LaFeO_3$ の生成について, IW 法により担持した La と Fe 金属硝酸塩水溶液の担持により Al_2O_3 細孔内で $LaFeO_3$ ペロブスカイトが形成することをラマン分光により明らかにしている．XRD では $LaFeO_3$ の回折はみられないが, $LaFeO_3$ が高分散に担持されていることを示唆している．Pd と Fe を担持した触媒（Pd/FeOx/Al_2O_3 および Pd/$LaFeO_3$/Al_2O_3）で PdO の回折がみられなかった．これは Fe 担持により Pd の結晶構造が変化していることを示しており，Pd と酸化物の相互作用が存在することを示唆する．

図 4-2 には N_2 吸着等温線を示した．すべての触媒は高相対圧側でヒステリシスを有したほぼ同様の II 型の吸着等温線を示した．これは活性種の担持による細孔構造の変化が無いことを示している．

細孔分布を図 4-3 に示す. FeOx/Al_2O_3 では主に 20 nm 以下の細孔が多く分布しており, ALO-8 よりも小さな細孔が分布していることを示している. この結果は ALO-8 の細孔内部に FeOx が担持されていることにより細孔径が狭くなっていることを示しており，IW 法により細孔内担持ができていることを示唆している．Pd/FeOx/Al_2O_3, $LaFeO_3$/Al_2O_3 および Pd/$LaFeO_3$/Al_2O_3 においても FeOx/Al_2O_3 と同様の細孔分布を示しており，活性種の担持による細孔構造の大

きな変化はみられなかった．Pd 分散度，比表面積および細孔容積を表 4-1 に示す．$LaFeO_3$ および FeOx を担持した触媒は活性種の担持量に依存した Al_2O_3 量の比表面積と細孔容積を示した．これら結果から高い比表面積を維持した触媒の調製ができたことが明らかとなった．

Pd/FeOx/Al_2O_3 の Pd 分散度は Pd/Al_2O_3 の Pd 分散度よりも非常に小さい値を示し, Pd 分散度から見積もられる Pd/FeOx/Al_2O_3 の Pd 粒径は 19 nm であった．Pd/FeOx/Al_2O_3 の Pd 粒径は Pd/Al_2O_3 よりも大きいにもかかわらず, Pd/FeOx/Al_2O_3 の XRD プロファイルでは PdO の回折を示さないことから, PdO の凝集による Pd 分散度の低下ではないことが推察される．これは Pd と Fe が近接することで FeOx が Pd を被覆していること，もしくは Pd の結晶構造が変化していることが考えられ, Pd-Fe 間に相互作用を生じていることを示している．Pd/FeOx/Al_2O_3 の前処理の H_2 還元温度を室温から 200°C に昇温しても Pd 分散度に変化がみられないことから Pd の還元が進行しないのではなく, FeOx の Pd への被覆が考えられる．Pd/$LaFeO_3$/Al_2O_3 の Pd 分散度は Pd/Al_2O_3 よりも低い値を示した．Pd/$LaFeO_3$/Al_2O_3 もまた PdO の回折を示さないことから, PdO の凝集による Pd 分散度の低下ではないことが考えられる．Pd 分散度測定の H_2 還元を室温から 200°C にすると, Pd 分散度が 23.5%から 33%に向上したことから，Pd の還元が室温で完了していないことが考えられ，Pd-$LaFeO_3$ 間の相互作用として PdO が安定化することが示唆される．

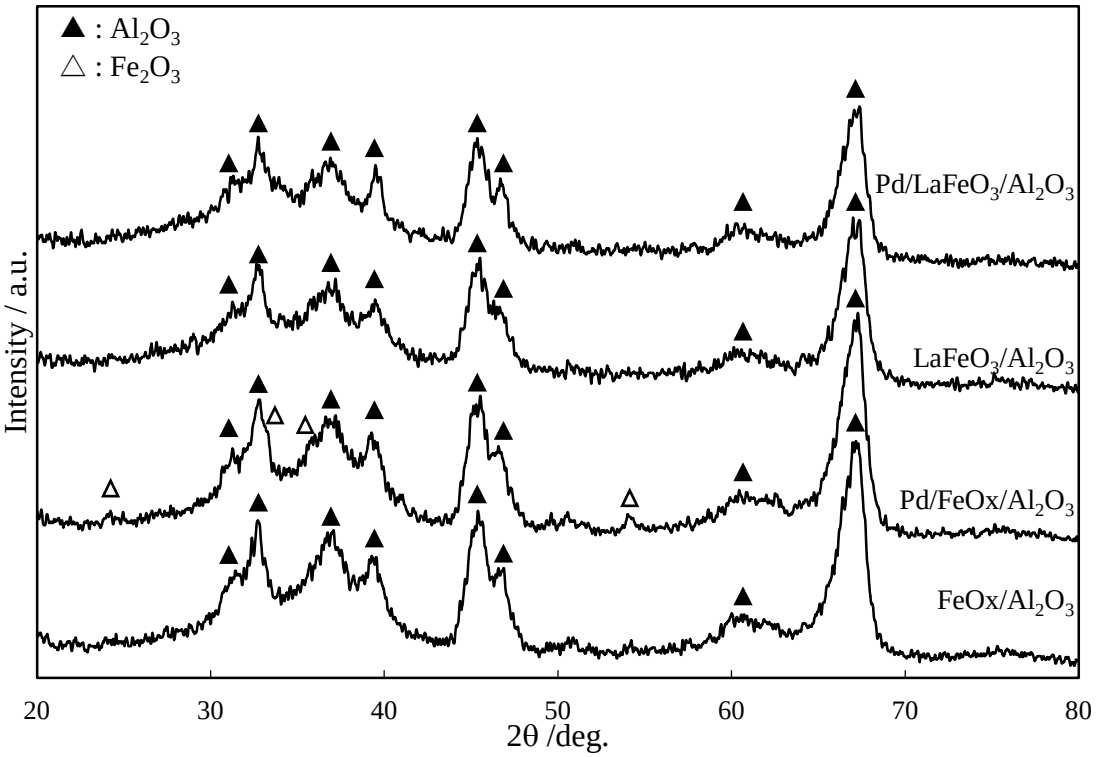

▲ : Al_2O_3
△ : Fe_2O_3
Pd/$LaFeO_3$/Al_2O_3
$LaFeO_3$/Al_2O_3
Pd/FeOx/Al_2O_3
FeOx/Al_2O_3
Intensity / a.u.
20
30
40
50
60
70
80
2θ /deg.

図 4-1　XRD パターン

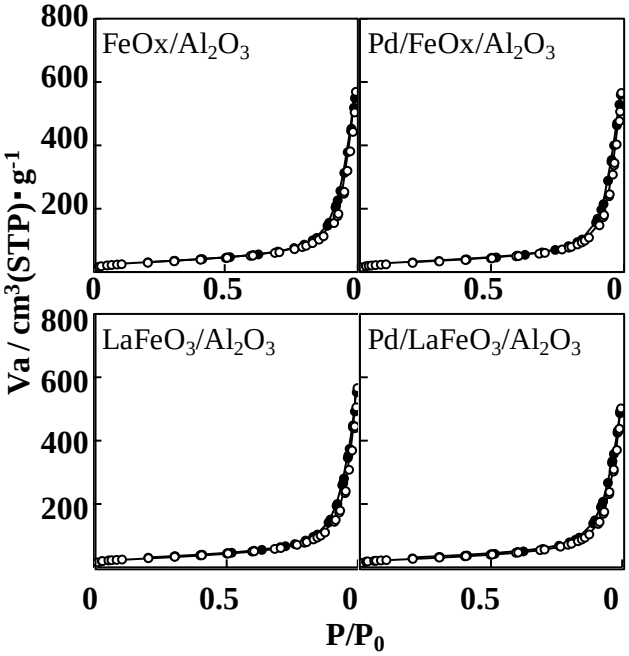


図 4-2　N_2 吸着等温線

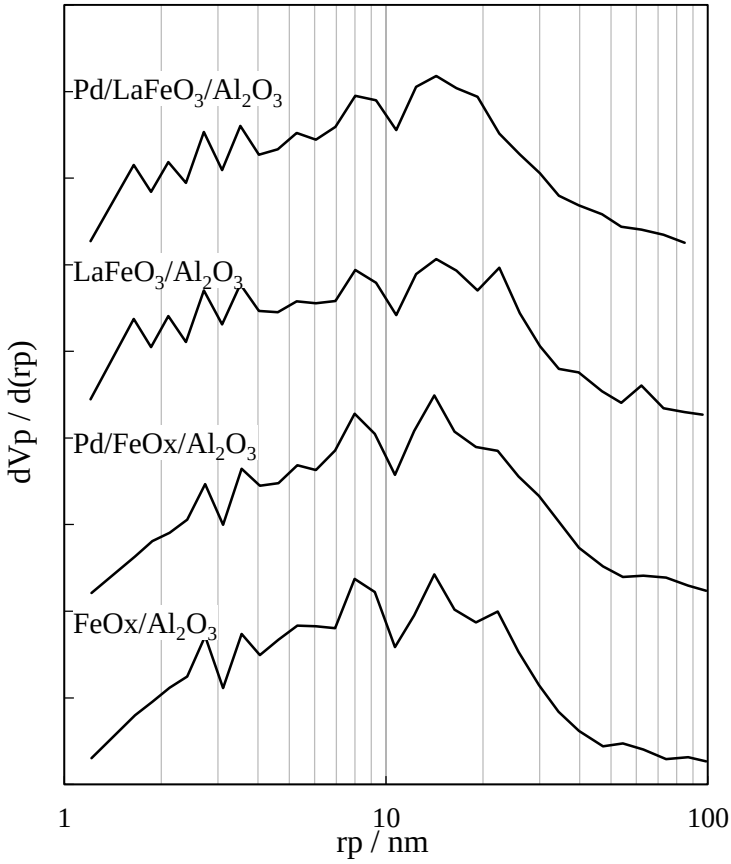


図 4-3　細孔分布曲線

表 4-1　触媒の Pd 分散度，比表面積および細孔容積

sample name	Pd dispersion / %	S_{BET} / $m^2 \cdot g^{-1}$	Pore volume / $ml \cdot g^{-1}$
$Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$	23.5	105	0.75
$LaFeO_3/Al_2O_3$	-	113	0.82
$Pd/FeOx/Al_2O_3$	6.9*	110	0.85
$FeOx/Al_2O_3$	-	112	0.83

* Reduced at 200°C

4.3.2　昇温還元特性

H_2-TPR プロファイルを図 4-4, 定量結果を表 4-2 に示す.

$FeOx/Al_2O_3$ では 200°C から 800°C にかけて H_2 消費がみられた．Lili らは $FeOx/Al_2O_3$（Fe14 wt%, Fe_2O_3 換算で 877 μmol・g^{-1}）において, Fe^{3+}から Fe^{2+} の還元が 395°C, Fe^{2+}から Fe^0 の還元が 650 °C で生じることを報告している[1-4]. Fe_2O_3 から Fe^0 への還元は単体では平衡論的に進行しないが, 上述の報告の通り担持された Fe 酸化物は不安定となり, Fe_2O_3 は Fe^0 まで還元が進行する．Fe 仕込み量は 410 μmol・g^{-1} であるので, Fe がすべて Fe_2O_3 であれば Fe_2O_3 から FeO の還元（Fe^{3+} から Fe^{2+}）に 205 μmol・g^{-1} の H_2 が消費される．しかしながら, $FeOx/Al_2O_3$ の実測値は理論値以上の H_2 消費が確認されたので, Fe_2O_3（Fe^{3+}から Fe^{2+}）の還元以外にも, Fe^{2+}から Fe^0 への還元を含んでいる．すべての Fe 酸化物が Fe^0 まで還元された場合, 615 μmol・g^{-1} の H_2 が消費されるが実測値は理論値よりも小さく, Fe^0 への還元は一部の Fe 酸化物に生じていることが考えられる.

$FeOx/Al_2O_3$ に Pd を担持した $Pd/FeOx/Al_2O_3$ では 100°C 以下で 0.56 μmol・g^{-1} の H_2 の脱離がみられた. この H_2 脱離は室温で Pd 上に吸着した H_2 が昇温に伴い脱離することで得られるピークであり, Pd/Al_2O_3 における H_2 脱離と比較して非常に少量であった．これは Pd 上に吸着した H_2 が近接した Fe 酸化物の還元に用いられることに起因する．150°C 付近では H_2 脱離後, 速やかに H_2 消費を開始しており, Pd 上に吸着した H_2 が近接する Fe 酸化物の還元を促進していることを示している．その後 380°C と 550°C で H_2 消費を示した．総 H_2 消費量は 294.7 μmol・g^{-1} であり, $FeOx/Al_2O_3$ とほぼ同等の H_2 消費量であることから, $Pd/FeOx/Al_2O_3$ も $FeOx/Al_2O_3$ と同様に FeO と Fe_2O_3 の還元を含んでいる．Fe 酸化物の還元温度が $FeOx/Al_2O_3$ と異なるのは, Pd の近接が Fe 酸化物の還元をさせることに起因する.

$LaFeO_3/Al_2O_3$ では $FeOx/Al_2O_3$ のプロファイルと大きく異なり, 350°C と 550°C の二つの H_2 消費がみられた．この結果は Fe の単純酸化物を含んでいないことを示しており, La と Fe の複合酸化物を形成していることを示唆している.

それぞれの H_2 消費量は 96.5 μmol・g^{-1} および 26.3 μmol・g^{-1} であり，これらの総 H_2 消費量は Fe を等モル担持した $FeOx/Al_2O_3$ における総 H_2 消費量の半分以下の量であった. この結果は仕込みの Fe 量よりも少量であり，すべての $LaFeO_3$ が還元されていないことを示している．H_2 消費が二つに分かれたのは，還元された $LaFeO_3$ の一部が Fe^0 まで還元されていることが考えられる.

$Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$ では 40°C 付近で H_2 脱離を示した後に H_2 消費を示した. この結果は Pd 上に解離吸着した H_2 が近接した $LaFeO_3$ の還元を促進していることを示唆している．$LaFeO_3$ は Pd の添加により還元が促進されることが報告されている[5][6]. $LaFeO_3/Al_2O_3$ と比較して Pd を担持したときには還元が低温化したことから, $LaFeO_3$ の還元は Pd により促進されており，両者が近接していることを示している.

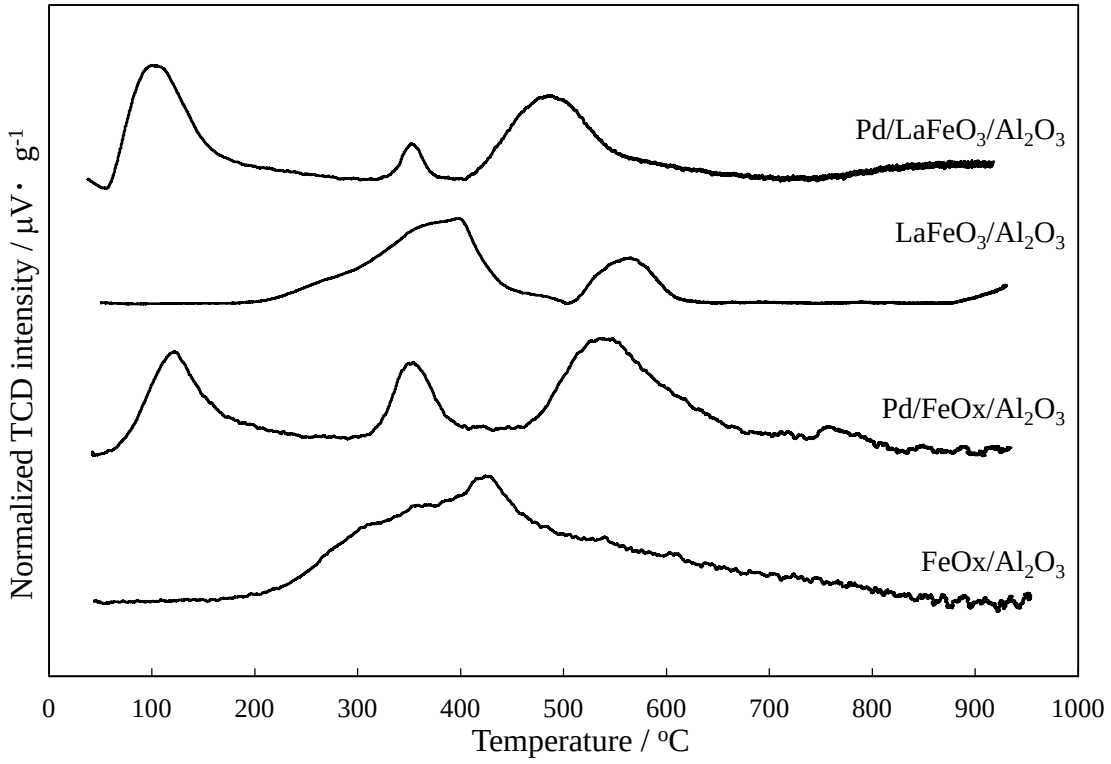


図 4-4　H_2-TPR プロファイル

表 4-2　H_2-TPR 測定における H_2 脱離量及び消費量

sample name	H_2 desorption / μmol・g^{-1}	H_2 consumption / μmol・g^{-1}		
		Peak 1	Peak 2	Peak 3
$Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$	2.1	75.3	8.4	71.2
$LaFeO_3/Al_2O_3$	-	96.5	26.3	-
$Pd/FeOx/Al_2O_3$	0.6	81.2	58.8	154.7
$FeOx/Al_2O_3$	-	301.0	-	-

第 4 節　細孔内共担持触媒のペロブスカイト型酸化物の活性への影響

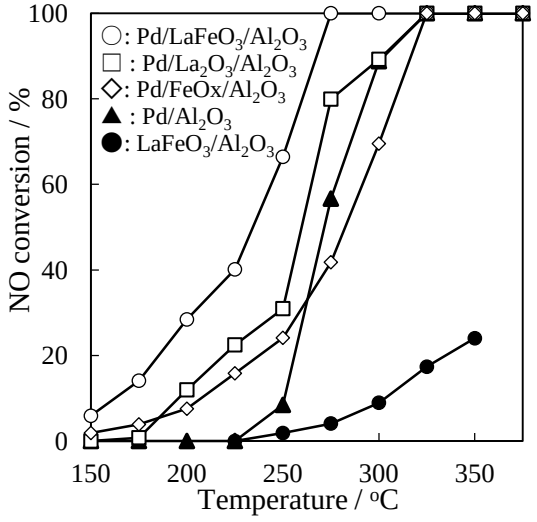
4.4.1　NO-CO 反応における活性

図 4-5 に NO-CO 反応における活性曲線を示す. 各温度の活性は定常状態の活性を示している.

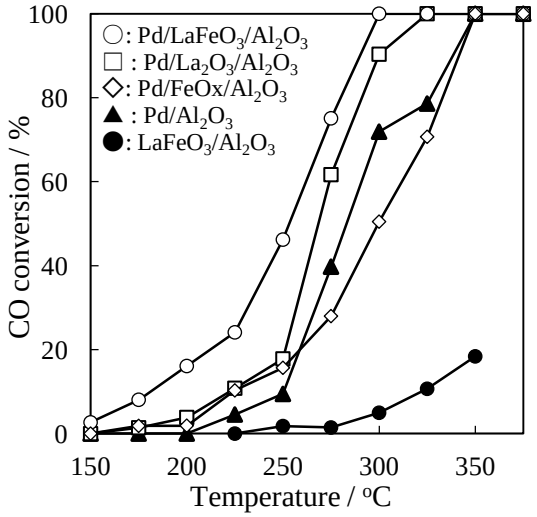
250°C 以下では $LaFeO_3/Al_2O_3$ は活性を示さず, Pd を担持した触媒が活性を示していることから, Pd が活性点であることが明らかである. 250°C 以下の NO 転化における活性は $Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$ が最も高い活性を示した. N_2 生成は反応温度の増加とともに増加し, N_2 生成における活性もまた $Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$ が最も高い活性を示している. N_2O 生成は 150-275°C の温度域で $LaFeO_3$ の担持により Pd の活性は促進される一方で高温側では N_2O 生成は抑制された. 250°C 以上で $LaFeO_3/Al_2O_3$ が活性を示しているが, 250°C 以下では $LaFeO_3$ に活性が無いことから Pd と $LaFeO_3/Al_2O_3$ の近接が活性を向上させる要因であることは明らかである.

$Pd/FeOx/Al_2O_3$ において $Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$ ほど活性を示さなかったが, 250°C までは $Pd/LaOx/Al_2O_3$ に匹敵する活性を示しており, FeOx は Pd の活性に寄与することが明らかとなった.

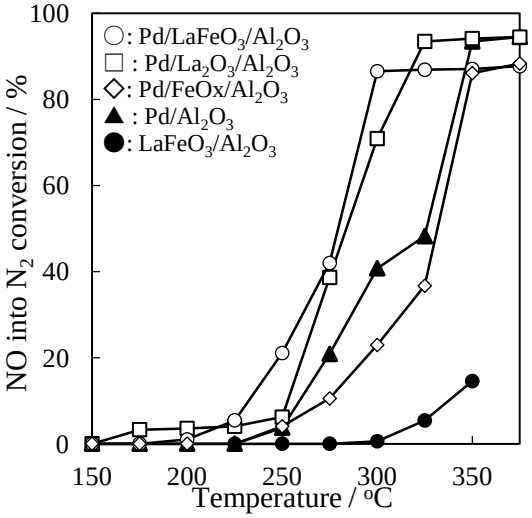
NO-CO 反応における活性を詳細に検討するために, TOF を算出した. 表 4-3 に 175°C の NO 転化率から求めた TOF_{NO} を示した. 175°C では Pd/Al_2O_3 と $Pd/LaOx/Al_2O_3$ の活性をほぼ示さないが, $Pd/FeOx/Al_2O_3$ は活性を示した. この結果は, 低温で FeOx は Pd の活性を向上させることを示している. それらよりも $Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$ と $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ は高い TOF を示し, $Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$ が最も高い活性を示した. この結果は MnOx は Pd の活性に寄与しないが, FeOx は Pd の活性に寄与することが起因していると考えられ, ペロブスカイト型酸化物の B サイトにより Pd の活性が変化することが示された.



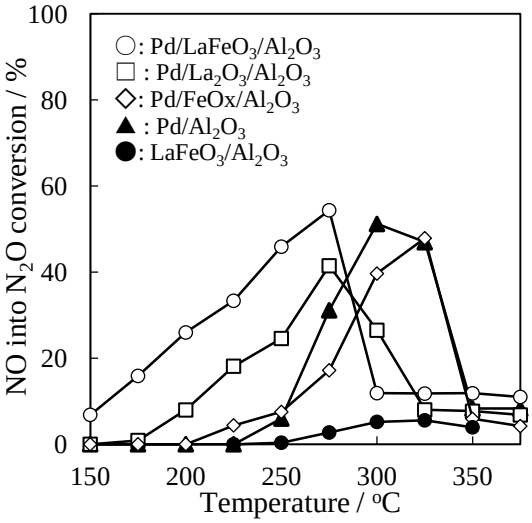
（a）NO 転化における活性



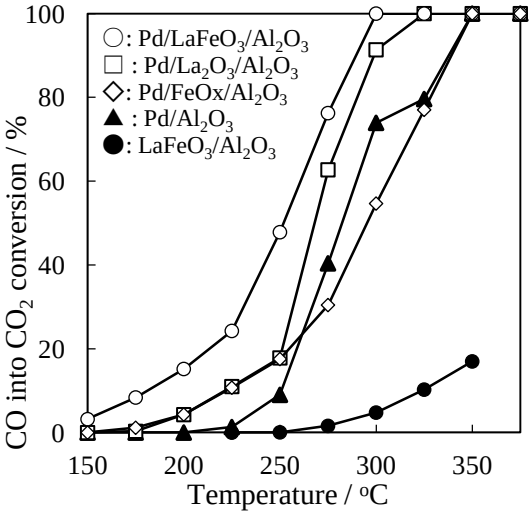
（b）CO 転化における活性



（c）NO の N_2 転化における活性



（d）NO の N_2O 転化における活性



（e）CO_2 転化における活性

図 4-5　NO-CO 反応における活性曲線

NO（0.51 %）– CO（0.49 %）– He（balance）

W/F = 0.06 g cm^3・s^{-1}

表 4-3　TOF

sample	TOF $_{NO}$ / s^{-1}
Pd/Al_2O_3	0.000
$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$	0.022
$Pd/FeOx/Al_2O_3$	0.023
$Pd/LaOx/Al_2O_3$	0.001
$Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$	0.024

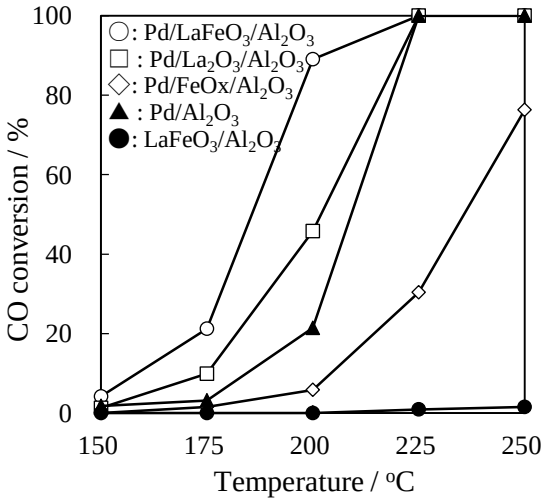
4.4.2　CO-O_2反応における活性

図 4-6 に CO-O_2反応における活性曲線を示す．いずれの触媒において各温度で定常状態の活性を示している．

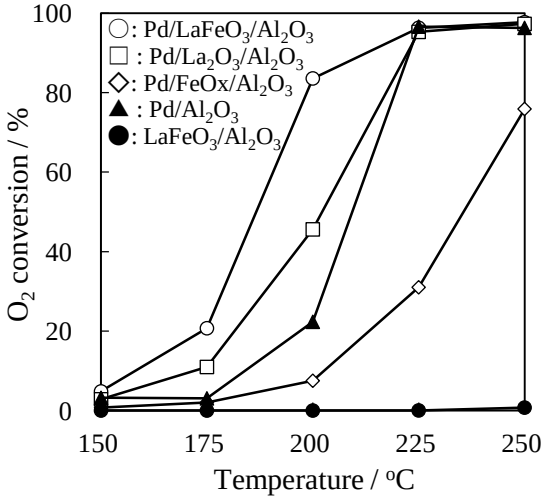
Pd と $LaFeO_3$を共担持することで CO 酸化活性が改善された．CO 酸化活性は反応温度上昇とともに上昇し, Pd/Al_2O_3に La を担持すると CO 酸化活性は向上する一方で, Fe を担持すると触媒活性は低下した．この結果は Pt 担持触媒の CO 酸化活性が Fe の担持により促進させる効果と対照的である. Fe の担持効果が調製条件, 担体の種類および Fe の担持量に強く起因し, Pd/FeOx/Al_2O_3の低い活性は FeOx の担持量が多いため, Pd を被覆することで活性が低下する．しかしながら, La と Fe を共担持することで Pd/LaOx/Al_2O_3よりも高い活性を示すことが明らかとなった.

第 3 章では Pd の酸化還元特性と吸着サイトが $LaMnO_3$の担持により改善され, Pd の CO 酸化活性に寄与することを述べた．前節では担持した Fe 種には Pd 分散度を低下させ, Fe 種は焼成により Pd 上を被覆し, 分散度を低下させることを明らかにした．Pd/$LaFeO_3$/Al_2O_3は Pd/LaOx/Al_2O_3と同様に 200°C の H_2還元により Pd 分散度が向上することから, $LaFeO_3$は Pd に被覆しておらず, Pd の酸化還元特性に $LaFeO_3$担持が寄与していることを示している．$LaFeO_3$は LaOx と同様の機構で Pd の活性を向上していることが考えられ, それらの活性を TOF により比較した．175°C の CO 転化率から算出した TOF を表 4-4 に示す．Pd/$LaFeO_3$/Al_2O_3の TOF は Pd/LaOx/Al_2O_3および Pd/$LaMnO_3$/Al_2O_3よりも高い値を示した．第 3 章では Pd の Redox が活性に寄与し, PdO が安定化することで活性が向上することを明らかにした．Pd/$LaFeO_3$/Al_2O_3においても Pd/LaOx/Al_2O_3と同様に PdO が安定化していることが考えられる.

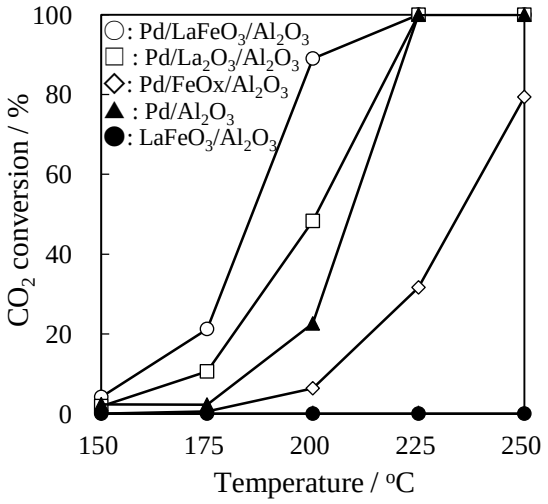
NO-CO 反応と CO-O_2反応の TOF を比較すると, 同触媒で 175°C の TOF はいずれも NO-CO 反応よりも CO-O_2反応の TOF が高いことから, CO による PdO の還元は NO による Pd の酸化よりも速く, NO-CO 反応における key step は NO 解離であることが示された. したがって $LaMnO_3$と同様に $LaFeO_3$と Pd の近接は NO-CO 反応の NO 解離を促進していることが明らかとなった.



（a）CO 転化における活性



（b）O_2 転化における活性



（c）CO の CO_2 転化における活性

図 4-6　CO-O_2 反応における活性曲線

CO（0.49 %）– O_2（0.25 %）– He（balance）

W/F = 0.015 g cm^3・s^{-1}

表 4-4　175°C の CO 転化率から算出した TOF

sample	TOF_{CO} / s^{-1}
Pd/Al_2O_3	0.007
$Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$	0.036
$Pd/FeOx/Al_2O_3$	0.035
$Pd/LaOx/Al_2O_3$	0.071
$Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$	0.136

第 5 節　本章のまとめ

本章では $LaFeO_3/Al_2O_3$ を担体とみなし, IW 法により $Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$ を調製し, 触媒特性を $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ と比較することで, Pd と近接するペロブスカイトの種類による触媒特性の変化について検討した．また $LaFeO_3$ による触媒特性改善メカニズムについても検討を行った．$LaFeO_3$ の担持は Pd の Redox 特性を変化させ, $CO\text{-}O_2$ および NO-CO 反応の活性を向上させた．La 酸化物の担持はその効果が強く現れ, $LaFeO_3$ の担持により最も Pd の活性が向上した．共担持した FeOx による Pd 表面サイトの被覆が示唆され, 活性が低下した．以上の結果からペロブスカイト構成元素を変化させることで触媒特性を改変出来ることが明らかとなった.

参考文献

[1] O. J. Wimmers, P. Arnoldy, J. A. Mourihn, Journal of physical chemistry 90 (1986) 1331-1337

[2] G. Munteanu, L. Ilievia, D. Andreeva, Theamochemica Acta 297 (1997) 171-177

[3] Lili Cai, Guanzhong Lu, Wangcheng Zhan, Yun Guo, Yanglong Guo, Qingshan Yang, Zhigang Zhang, Journal of Material Science 46 (2011) 5639-5644

[4] Yushui Bi, Liang Chen, Goungzuan Lu, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 266 (2007) 173-179

[5] Runduo Zhang, Adrian Villanueva, Houshang Alamdari, Serge Kaliaguine, Journal of Catalysis 237 (2006) 368–380

[6] Hessam Ziaei-Azad, Abbasali Khodadadi, Parvaneh Esmaeilnejad-Ahranjani, Yadollah Mortazavi, Applied Catalysis B: Environmental 102 (2011) 62–70

第 5 章　総括

活性種-酸化物間に相互作用を生じ，耐熱性や活性が向上する現象は数多く報告されており，実用化されている．しかしながら担体上での活性種の位置と相互作用について言及した報告は極めて少なく，活性種の位置による触媒特性の変化は触媒化学，触媒調製化学の基礎的観点から重要である．本研究は活性種を Al_2O_3 細孔内外に精緻に配置し，担体上での活性種の位置による相互作用の発現や触媒特性に及ぼす効果を明確にした．さらに活性種の位置を利用することで活性を操作できることを明らかにし，貴金属節減化に向けた触媒設計指針を示した．

第 1 章では自動車排ガス浄化用触媒の貴金属節減の取り組みと貴金属と担体の相互作用について述べ，本研究の意義および目的を述べた．

第 2 章では高分散担持ペロブスカイト触媒を担体とみなし，貴金属を担持した触媒を調製し，ペロブスカイトと貴金属の担体上での位置について検討した．IW 法を用いて Al_2O_3 細孔内に Pd と $LaMnO_3$ を担持したときに両者が近接し，NO-CO 反応における活性が向上した．一方，細孔外に担持した $LaMnO_3$ を担持すると両者間に相互作用は生じず，活性にも寄与が無いことが明らかとなった．近接による活性向上は CO-O_2 反応においてもみられ，CO による PdO の還元と NO による Pd の酸化速度を TOF により比較すると, CO による PdO の還元は NO による Pd の酸化よりも速く, $LaMnO_3$ の近接による NO-CO 反応の活性の向上は NO 解離が促進されていることが示唆された. Pd と $LaMnO_3$ の近接による活性の向上は 800°C の熱処理まで維持することができ, 900°C 以上では PdO の熱分解に伴う Pd の凝集が生じることで活性が低下することを明らかにした．

第 3 章では貴金属と近接する酸化物として LaOx もしくは MnOx を用いた触媒を調製し，細孔内共担持触媒の酸化物の活性への影響を検討した．NO-CO 反応における活性は, La を含んだ酸化物が近接するときに Pd の活性が向上することが明らかとなった．O_2 昇温脱離測定では La を含んだ酸化物が近接したときに PdO の熱分解が高温化したため, La を含んだ酸化物が Pd の Redox 特性を変化させることが示唆された．CO-O_2 反応においても活性の序列は NO-CO 反応と変わ

らず，La を含んだ酸化物の活性の向上は両反応ともに同じ機構で発現することが示唆された．CO,O_2 パルス反応による活性の評価では $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ で CO による還元量と O_2 による酸化量が Pd/Al_2O_3 よりも増加したため，反応サイトが増加することが明らかとなった．$LaMnO_3$ が Pd に近接したときに Pd の Redox が変化し，反応サイトが増加することで活性が向上することが明らかとなった．

第 4 章では貴金属に近接するペロブスカイトの構成元素について検討を行った．$LaFeO_3/Al_2O_3$ を担体とみなし，細孔内共担持触媒の調製を行い，活性を比較した．$Pd/LaFeO_3/Al_2O_3$ の活性は $Pd/LaMnO_3/Al_2O_3$ よりも高く，ペロブスカイトの構成元素により活性が変化することを明らかにした．

以上のように，本研究では担体上の活性種の位置や組み合わせを変化させることで活性を操作できることを明らかにした．貴金属に Pd を用いた場合, La を含む酸化物を近接させることで, Pd の Redox が変化し，活性を向上させることができた. ペロブスカイト構成元素の組み合わせにより，さらに活性を向上させることができ，他の貴金属等でも酸化物の組み合わせによって活性を操作できる可能性が示された．Pd と近接するペロブスカイトの A サイト元素が Pd の活性の変化に起因しており, B サイト元素の変更によって A サイト元素の効果が変化する. また細孔外担持触媒では相互作用を生じないことを明らかにしたが，それぞれの担持物の被覆を避けることで dual site 触媒として作用する可能性がある. 複数の活性種が独立して機能する場合,細孔外担持は活性向上に効果的である. 本研究では Future work として活性種の組み合わせ，担体の細孔径の最適化などが挙げられ，担体上の活性種の位置を利用した新しい観点の触媒調製の材料設計指針を示すことができた.

謝辞

本学位論文を作成するにあたり，多数のご支援とご指導を賜りました 九州大学総合理工学研究院 永長久寛 准教授に深く感謝いたします．時に応じて厳しくご指導して頂いたこと，またやさしく励まして下さったことを通して，私自身が至らなかったことを実感できたのは今後の努力の糧となるものであります．

九州大学総合理工学研究院 島ノ江憲剛 教授，同大学先導物質化学研究所 宮脇仁 准教授には本論文の作成にあたり有益な御助言を頂きました．ここに厚く御礼申し上げます．

本研究を遂行するにあたり，日々の研究だけでなく精神的なサポートをしていただきました．九州大学総合理工学研究院 西堀麻衣子 准教授に深く感謝いたします．自身の体との付き合い方，病気との向き合い方を学ばせていただいたことは生涯の糧となります．

寺岡研の学生には研究生活を通して，精神面，生活面において多大なるご支援を頂いきました．深く感謝いたします．

難病を患いながらも博士論文をまとめることができたのは，家族と友人の助けなくして絶対に達成できませんでした．心より感謝申し上げます．また，学位取得を心待ちにしながら平成二十七年一月十二日に永眠した祖父には心より感謝いたします．

最後になりますが平成二十六年七月二日に永眠された 九州大学総合理工学研究院 寺岡靖剛 教授に本論文を捧げます．寺岡靖剛教授には本研究の遂行だけでなく，研究の進め方，学生の指導の仕方，生き方など多岐にわたる指導を賜りました．心より深く感謝するとともに，著者だけでなく寺岡研究室一同が社会で活躍することを誓いますので，温かく見守ってください．