

博士論文

アルミナ担持セリア触媒の酸素ストレージ能と
水中表面電位に関する研究

2009 年

服 部 将 朋

目次

第1章 序論.....	1
1-1. 環境問題と自動車排ガス浄化触媒.....	1
1-1-1. 環境問題と触媒.....	1
1-1-2. 自動車排ガス浄化触媒.....	2
1-2. 触媒調製時におけるスラリーの分散性の評価.....	4
1-2-1. ゼータ電位(ζ)と等電点(iep).....	4
1-2-2. ゼータ電位(ζ)の測定方法.....	5
1-3. 本研究の目的と概要.....	6
参考文献.....	10
第2章 希土類金属酸化物のゼータ電位及び等電点.....	12
2-1. 緒言.....	12
2-2. 実験.....	14
2-2-1. 試薬.....	14
2-2-2. 電気泳動(EP)法.....	14
2-2-3. 超音波振動電位(UVP)法.....	15
2-3. 結果.....	17
2-3-1. 電気泳動(EP)法による測定.....	17
2-3-2. 超音波振動電位(UVP)法による測定.....	17
2-3-3. 低電解質水溶液中における金属酸化物の等電点(iep).....	23
2-4. 考察.....	27
2-4-1. 酸化物表面及び表面吸着種の iep への影響.....	27
2-4-2. 等電点(iep)への酸化物表面の酸塩基性の影響.....	28
2-5. まとめ.....	32

参考文献.....	33
第3章 アルミナ担持セリア触媒の水中超音波振動電位	34
3-1. 緒言.....	34
3-2. 実験.....	36
3-2-1. 試料作製.....	36
3-2-2. 超音波振動電位(UVP)の評価.....	36
3-2-3. 試料表面の組成の評価.....	37
3-3. 結果.....	38
3-3-1. 結晶相.....	38
3-3-2. 超音波振動電位(UVP)測定.....	39
3-3-3. ゼータ電位(ζ)及び等電点(iep)	40
3-3-4. XPS 測定	41
3-4. 考察.....	42
3-4-1. アルミナ粒子上のセリア	42
3-4-2. アルミナ粒子上のセリア組成の表面電荷への影響.....	46
3-4-3. アルミナ粒子上のセリア粒子径の表面電荷への影響.....	48
3-5. まとめ.....	49
参考文献.....	51
第4章 アルミナ担持セリア触媒の酸化還元活性	52
4-1. 緒言.....	52
4-2. 実験.....	54
4-2-1. 試料作製.....	54
4-2-2. 酸素ストレージ能(OSC)	55
4-3. 結果.....	56
4-3-1. セリアの結晶相及び形態.....	56
4-3-2. 昇温還元法(TPR)測定	60

4-3-3. 酸素吸収量測定.....	61
4-3-4. 活性化エネルギー.....	64
4-4. 考察.....	65
4-4-1. アルミナ担持セリア触媒における反応.....	65
4-4-2. セリア結晶子径の影響.....	66
4-4-3. セリア粒子表層の酸素吸収放出.....	70
4-5. まとめ.....	74
参考文献.....	75
第5章 Pt-CeO ₂ -Al ₂ O ₃ 触媒の触媒活性.....	76
5-1. 緒言.....	76
5-2. 実験.....	78
5-2-1. 試料作製.....	78
5-2-2. 酸素ストレージ能(OSC).....	78
5-3. 結果.....	80
5-3-1. 結晶相及び形態.....	80
5-3-2. 昇温還元法(TPR)測定.....	82
5-3-3. 酸素吸収量測定.....	84
5-3-4. 活性化エネルギー.....	88
5-4. 考察.....	89
5-5. まとめ.....	91
参考文献.....	92
第6章 総括.....	94
参考文献.....	100
謝辞.....	101

第1章 序論

1-1. 環境問題と自動車排ガス浄化触媒¹⁾

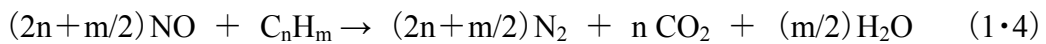
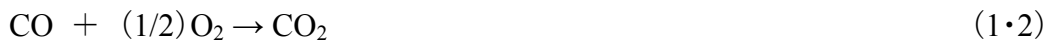
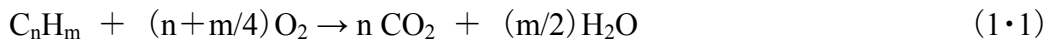
1-1-1. 環境問題と触媒

近年、地球環境は世界的に悪化しており、汚染物質に対する規制は年々厳しいものとなっている。環境触媒は、主に工場、自動車等で化石燃料を燃焼させてエネルギーを取り出す際に排出される物質が原因である環境汚染の防止に用いられる。環境問題やそれに関わる規制は多面的な要素を含んでおり、環境に関連する触媒技術もまた多岐にわたる。1960年代、エネルギー生産に伴う SO_x , NO_x などの環境汚染物質による公害問題を防止するさまざまな触媒技術が開発されるようになった。1970年代になると、自動車の排気ガス中の CO , HC , NO_x を同時に除去する三元触媒が開発された。 CO は、赤外線吸収は非常に弱くそれ自身は温室効果を示さないが、大気中の OH ラジカルとの化学反応を通じ、メタン、ハロカーボン類、また対流圏オゾンなど他の温室効果ガスの濃度を増加させる²⁾。 HC , NO_x は光化学スモッグの原因物質であり、特に NO_x は CO と同様大気中の OH ラジカルと反応し間接的に温室効果に関与している。1980年代の後半になると、それまで局所的にとらえられてきた環境汚染、公害問題が地球規模の問題として議論されるようになった。現在、自動車排ガスについては、単体規制、総量規制、燃料品質規制が設けられており、大気汚染の深刻化に比例し年々厳しくなっている。次項には自動車排ガス浄化触媒について述べる。

1-1-2. 自動車排ガス浄化触媒

自動車の排ガス規制は HC と CO など起因とする光化学スモッグの発生を防止するため実施され、その後 NO_x 規制も加えられた。

HC, CO, NO_x を同時に浄化するために下記の一連の反応が必要である。



実用の排ガス処理には、完全酸化に加え NO_x を N₂ に還元する触媒が要求されるようになった。触媒としては、NO_x 還元能が高い Rh 及び HC, CO 酸化能の高い Pt, Pd が用いられる。このように HC, CO, NO_x の 3 成分を同時除去できる触媒を三元触媒 (three-way catalyst) と呼ぶ。

Fig. 1.1 に 3 成分の転化率と空気燃料比 (A/F) の関係を示す。理論空燃比は 14.7 であるが、A/F がウィンドウ幅以内であれば 3 成分全て 80% 以上除去でき、できるだけ広い A/F 値に対応できる触媒が望ましい。排ガスには酸素が含まれており、酸素過剰のときには NO_x の還元が不完全となり、反対に酸素不足のときには HC, CO の酸化が不完全となる。したがって、排ガスの HC, CO, NO_x を同時除去するためには、A/F を最適値に保つ必要がある。排ガス組成を理論空燃比にコントロールするためには、酸素センサーを用いて制御する必要がある。しかし、酸素センサーでは微少時間の変動には対応できないため、排ガス組成は周期的に変化する。そこで、燃料がリーン条件なら酸素を吸収し、リッチ条件なら酸素を放出するセリアを添加するとウィンドウ幅を広げることができる。

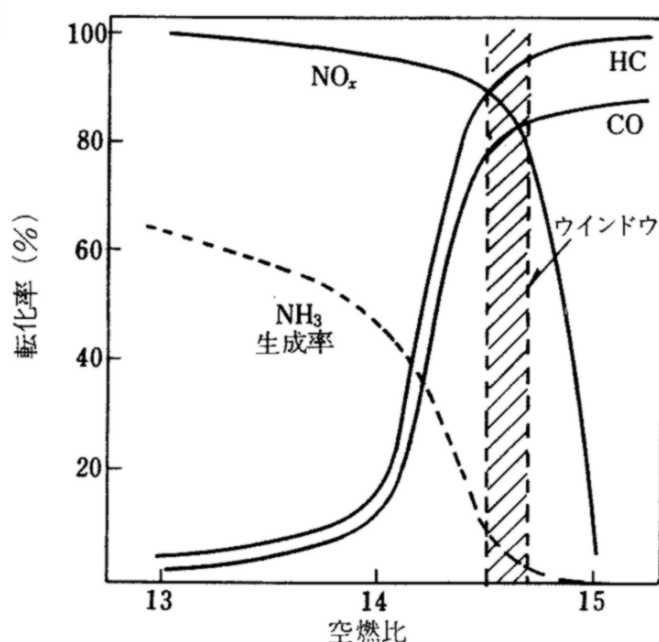


Fig. 1.1 Performance characteristics of three way catalyst³⁾.

自動車排ガス浄化触媒は800°C以上の温度にさらされるため、担体の γ アルミナは長時間酷使されると相転移を起こして α アルミナに変化する可能性があり、表面積の低下や細孔の減少などにより触媒活性が低下する。したがって、アルミナ担体はあらかじめセリア、酸化ランタンなどを添加し、活性及び耐熱性を維持する必要がある。触媒調製時には、耐熱性、耐毒性を向上させるため、担体である γ アルミナの細孔の内部まで、酸素ストレージ能 (oxygen storage capacity : OSC) を有しアルミナの相転移を防ぐセリアを均一に担持させ、Ptなどの貴金属をさらに担持させる。

これらの触媒微粒子を保持する触媒コンバーターとしては、コンパクトで、圧損が小さく、熱衝撃に強いなどの条件を満たす必要がある。ハニカム担体にはコーゼライト成型物の貫通孔壁に Ce, La などを含むアルミナ被覆層をつくり、これに触媒成分を含む溶液を含浸担持させる方法が一般的である。材質としてはセラミックスが主流である。

1-2. 触媒調製時におけるスラリーの分散性の評価

触媒調製において、触媒成分を基体にコーティングする際には用いられるスラリーのレオロジー的性質の制御が重要となる。均一にコーティングするためにはスラリー中の各成分を含む粒子を十分に分散させる必要がある。

スラリー中の粒子の分散状態制御の因子として粒子の表面電荷がある。イオンを含む溶液と接する粒子の表面は必ず電荷を帯びているので、溶液中での表面電荷の反対符号を持ったイオンは静電的に表面に引き寄せられるが、それ自身の熱運動による拡散のために拡散電気二重層(diffused electric double layer)を形成する。二つの荷電粒子が接近すると、その拡散電気二重層が重なるために反発力が生じ、その結果、分散状態がより安定になる。OH⁻のような電荷を持つイオンが溶液中に存在するとそれらが粒子表面に吸着するため表面電荷が変化し、その反発力の大きさが変化する。反発力は pH に依存するので、スラリーを安定させるため pH を調整することがしばしば行われる。水中での粒子の表面電荷、及び pH 調整による表面電荷の変化の挙動を知ることはスラリー調製のためには重要である。

4)-5)

1-2-1. ゼータ電位(ζ)と等電点(iep)

水溶液中に分散している粒子は帯電しており、粒子表面には拡散電気二重層が形成され、粒子から十分に離れた領域では、プラスのイオンの荷電とマイナスのイオンの荷電が相殺して、電気的中性が保たれている。この拡散電気二重層において、イオン濃度分布がある側を拡散層、一部のイオンが強く表面に引き寄せられて、固定されている層を固定層と呼ぶ。

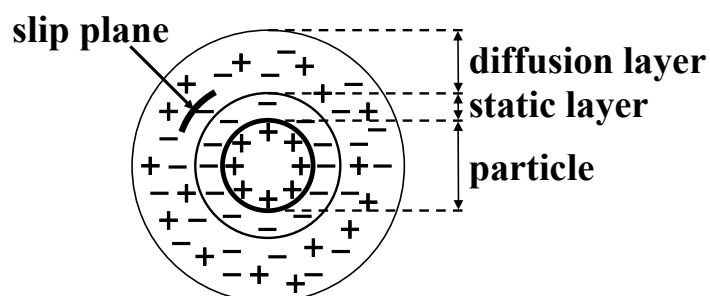


Fig. 1.2 Particle and diffusion electric double layer in water.

電場を加えると、粒子は固定層と拡散層の内側(滑り面)を伴って移動する。粒子から十分に離れて電氣的に中性である領域の電位をゼロと定義すると、ゼータ電位(ζ)は、このゼロ点を基準として測った場合の滑り面の電位として定義される。また、電気泳動を示さなくなるなど、正味の表面電荷が0になる点は等電点(isoelectric point : iep)と呼ばれる⁴⁾。これら ζ 、iepは、溶液中の粒子の分散性を表す指標として用いられる。

1-2-2. ゼータ電位(ζ)の測定方法

表面電位の測定方法には電気泳動(electrophoresis : EP)法、流動電位法、沈降電位法、超音波振動電位(Ultrasonic vibration potential : UVP)法、Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA)法⁴⁾などがあり、一般的な手法としては電解質を多量に含んだ溶液中で行うことが多い。

1) EP 法

表面が帯電した粒子が電解質溶液中に分散しているとき、外部から電場をかけると力を受けて動き出す。粒子はこの力により加速していくが、液体からの粘性抵抗とつりあったところで粒子の速度は一定となる。この運動のことを電気泳動といい、このときの速度のことを電気泳動速度という。この測定方法では ζ はこの電気泳動速度から Smoluchowski の式を用いて算出する。

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon_r \epsilon_0} u \quad (1.6)$$

ζ はゼータ電位、 ϵ_0 、 ϵ_r 及び η は溶液の真空の誘電率、溶液の比誘電率及び粘性率を表す。 u は電気泳動移動度で、 $u = V/E$ であり、 V は電気泳動速度、 E は外部電場である。実際には粒子のまわりには拡散電気二重層が存在するため、その拡散相中の対イオンによる抵抗を受け、電気泳動速度は遅くなる。

2) UVP 法

表面に拡散電気二重層を持つ粒子を水中に分散した状態で超音波を照射すると、懸濁液に電圧が生じる。観測される電位(UVP)は粒子や分子の表面電荷密度に依存し、懸濁液のpHによって大きく変化する。

音場では粒子は音圧によって移動するが、より密な中心粒子はその慣性でその場に留まる傾向を示し、周囲のイオン雰囲気は大きく移動するため、荷電粒子とイオン雰囲気

の中心にずれが生じ、超音波の周期に従って振動する周期的な分極を引き起こす。この分極は UVP とよばれる交流電圧を発生させる。

UVP と粒子濃度との関係は多くの研究者によって改良され、希薄分散系に対し次式で表される。

$$\text{UVP} = \frac{2P}{\rho_0} \frac{\phi}{\lambda_0} (\rho_1 - \rho_0) \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad (1.7)$$

ここで P は音圧、 ϕ は粒子体積分率、 ρ_1 及び ρ_0 は溶質と溶媒の密度、 λ_0 、 ε_0 、 ε_r 及び η は溶液の伝導度、真空の誘電率、溶液の比誘電率及び粘性率を表す。UVP は超音波を水中に分散した粒子に照射したときに、その粒子が受ける力と溶媒の抵抗力が釣り合ったときの粒子の表面電荷に比例した電位として表され、他の物理量が既知であれば上式を用いて UVP から ζ が計算できる。

1-3. 本研究の目的と概要

地球規模での大気環境の悪化、それに影響する汚染物質に対する厳しい規制とともに、排ガス浄化触媒について数多くの研究が行われてきた。それら触媒材料において、形態制御、表面改質による機能発現についての新しい触媒元素成分の研究は重要であった。その中でも脱水素反応や酸化触媒⁶⁾、メタンの酸化カップリング反応、燃焼触媒及びその添加物として酸化サマリウム⁷⁾や酸化ネオジムや酸化ランタン⁸⁾、触媒活性の向上や担体であるアルミナの耐熱性向上のためにセリアや酸化ランタンが用いられる⁹⁾⁻¹²⁾など、希土類金属酸化物が多く用いられている。セリアは OSC を有し、自動車排ガス浄化触媒においては必要不可欠な酸化物である。OSC は自動車排ガス中の主な大気汚染物質である HC, CO, NO_x を全て浄化できる空気燃料比(A/F)のウィンドウ幅を広げることができるため、貴金属の浄化反応と並んで浄化性能に関わる重要な研究課題となっている。セリアは単体で用いられると熱により容易に凝集してしまうため、アルミナなどの比表面積の高い酸化物に担持させて用いられる。アルミナ担持セリア触媒は酸化触媒としても用いられ、自動車排ガス浄化触媒においても重要な触媒組成である。本研究では、自動車排ガス浄化触媒の性能向上のために必要な基礎物性である水中及び気相での表面物性に関する研究を行った。水中の表面物性の

研究としては、触媒調製における問題を取り上げ、一連の希土類金属酸化物及びアルミナ担持セリア触媒の水中での ζ , iep を評価し、触媒調製時に用いるスラリー中の酸化物粒子の分散性に関わる研究を行う。触媒性能に直接関わる表面物性の研究としては、アルミナ担持セリア触媒及び Pt を添加した同触媒における気相中での OSC の評価し、それらの OSC に関連する因子の検討を行うことを目的とする。

触媒調製において、触媒成分を基体に均一にコーティングするためにはスラリー中の各成分を十分に分散させる必要があるが、ポリマーなどの分散剤を用いると焼成時に炭素などの不純物が触媒成分中に残留する可能性があるため、酸化物単体での分散性の制御が重要となる。水中における粒子の分散性の指標としては ζ , iep が用いられる。希土類金属酸化物の iep において、Sprycha ら¹³⁾によりイットリアについて、Mattson ら¹⁴⁾, Supphantharida ら¹⁵⁾, Antonio ら¹⁶⁾によりセリアについての研究が行われているが、それぞれの研究では測定条件が異なる。多くの研究者はこれらを引用したり Parks¹⁷⁾の経験式から求めたりして比較しているが、実際には調製方法や表面状態、測定方法や測定条件により iep は異なった値を示す。本研究では、一連の希土類金属酸化物の ζ , iep を低電解質濃度の水溶液中での同条件、測定方法で測定し、触媒やセラミック調製時に添加剤を用いずにこれらを分散させるための指標とすることを目的とする。また、アルミナ担持セリア触媒においては、スラリー中における分散性にはアルミナ粒子及びセリア粒子の表面電荷の影響を考慮する必要がある。それぞれの組成の水溶液中の iep において、セリアについては上述の研究報告¹⁴⁾⁻¹⁶⁾、アルミナについては、Johansen ら¹⁸⁾, Yapps ら¹⁹⁾, Modi ら²⁰⁾による研究報告がある。低電解質濃度の水溶液では酸化物自身の表面電荷が分散性を左右するため、iep が大きく異なる酸化物を複合させた場合では、各組成による水中での表面電荷への影響を調べることは非常に重要となる。

アルミナ担持セリア触媒において、触媒活性に影響を与える因子としてアルミナ粒子上でのセリア粒子の分散性がある。セリアの添加量が少量であるとアルミナ粒子上にセリア粒子が高分散した状態となるためセリア粒子の比表面積を高く保ちアルミナ担持セリア触媒の活性を向上させることが出来る。近年の研究で、セリア-アルミナ粒子界面での反応が OSC へ影響するという報告²¹⁾⁻²³⁾もあるが、アルミナ粒子にセリア粒子が高分散した状態ではアルミナと反応せずセリア表面の放出可能な酸素が全て放出してしまう²³⁾。本研究では、セリアの

OSCに関連するセリア粒子の分散性を熱処理温度及びセリアの添加量による結晶子径の変化の観点から評価し、OSCへの関連性、また、アルミナ粒子への担持効果を示す。また、現在、STMなどでセリア粒子表面の酸素空孔の生成(酸素の放出)のメカニズムを追う研究²⁴⁾⁻²⁶⁾が行われている。本研究では、セリア粒子表面における活性な酸素サイトの種類及び層数を、昇温還元法(Thermal Programmed Reduction: TPR)と活性化エネルギーの観点からの追求を試みる。Ptを添加したアルミナ担持セリア触媒については、セリアの添加量が多量であると触媒成分である貴金属がセリア粒子上によく分散しセリアのOSCを高めるという報告がある²⁷⁾⁻³⁰⁾。また、COなどの反応種をPt-CeO₂-Al₂O₃触媒と反応させ、その最終の転化率から活性化エネルギーが求められている³¹⁾⁻³³⁾が、昇温還元時における各温度での酸素放出における活性化エネルギーは求められていない。本研究では、セリアの添加量の多いPt-CeO₂-Al₂O₃触媒においてTPR測定での各温度におけるピークに起因する酸素放出の活性化エネルギーを求め、セリア粒子表面におけるPtにより活性化された酸素サイトを検討し、Pt-CeO₂相互作用を調べる。セリア-アルミナ粒子界面及びセリア-白金粒子界面での反応について調べ、これらの触媒におけるOSCのメカニズムを知ることは、自動車排ガス浄化触媒の更なる発展への重要な手がかりになると考えられる。

水中における粒子の分散性の制御により触媒調製時に基体に触媒成分を均一に分散、コーティングさせることが可能となり、触媒の活性、耐熱性の向上が期待できる。また、セリアの添加量や触媒調製時の熱処理温度に影響されるセリア結晶子径、セリア-アルミナ粒子界面の存在、セリア-アルミナ複合粒子及びセリア粒子の比表面積、触媒組成の分散性などのOSCに関連する因子を系統的に調べることにより、触媒活性を最大限に発現できる最適な調製条件を知ることが可能となる。このように粒子形態や水中分散に影響する因子と触媒活性における分散性など、触媒の材料として形態制御と最終的に必要な部材としての触媒は多面的に関わっている。

以上をふまえ、

- (1) 低電解質濃度の水溶液中での一連の希土類金属酸化物における同条件、同測定方法による ζ , iep の評価
- (2) 低電解質濃度の水溶液中でのアルミナ担持セリア触媒の ζ , iep の評価及びその水中表面物性に影響する各組成の因子の検討
- (3) アルミナ担持セリア触媒の低温でのセリア-アルミナ粒子界面での反応のOSCへの影

響, 及びセリア粒子表面からの酸素放出の活性への酸化還元処理及び熱処理の影響の検討

(4) Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒における Pt の添加効果の TPR 測定での酸素放出温度と活性化エネルギーの観点からの考察
を本研究で行う.

本論文は以下の 6 章で構成される.

第 1 章は序論として, 本論文の研究背景及び目的を説明した.

第 2 章では, 電気泳動 (EP) 法と超音波振動電位 (UVP) 法を用いて測定した一連の希土類金属酸化物における低電解質濃度の水溶液中での ζ , iep の評価を行った. iep に影響する因子として酸化物の中心金属の原子価に着目し, さらに, iep を酸化物粒子表面の酸性度に関連付けた電気陰性度の観点から議論した.

第 3 章では, 実際に触媒として用いられるアルミナ担持セリア触媒の低電解質濃度の水溶液中での ζ , iep を, UVP 法を用いて評価した. 複合粒子の表面組成及びアルミナ粒子上のセリアの粒子径と拡散電気二重層の厚さを比較し, iep との関連性を議論した.

第 4 章では, 高濃度のセリアを添加したアルミナ担持セリア触媒の水素雰囲気下における室温から 600°C までの昇温還元挙動と 600°C での OSC の測定結果を示し, 低濃度のセリアを添加した試料との比較を行った. また, セリアの結晶子径と OSC の関連性に着目し, 微視歪を考慮した結晶子径を XRD 測定から Hall の式を用いて算出, セリア 1 mol 当たりの OSC と比較し, セリアの結晶子径とセリア-アルミナ粒子界面, OSC の関係について議論した.

第 5 章では, Pt を添加したアルミナ担持セリア触媒について, アルミナ担持セリア触媒と同様に水素雰囲気下における昇温還元挙動と OSC を測定し, Pt 添加による影響を評価した. アルミナ担持セリア触媒とは異なった Pt-CeO₂ の相互作用に関連した活性な酸素サイトについて, 昇温還元時に観察された各々のピークにおける活性化エネルギーの観点から議論した.

第 6 章では, 以上の結果を総括し, 本研究で明らかになった主な成果をまとめ, 今後の展望を述べた.

参考文献

- 1) 菊池英一, 瀬川幸一, 多田旭男, 射水雄三, 服部英共著, 「新しい触媒化学 第2版」, 三共出版 124-157(1997).
- 2) 大来佐武郎, 橋本道夫, 佐藤大七郎, 不破敬一郎, 岩田規久男著, 「地球規模の環境問題< I >」, 中央法規出版 95-184(1993).
- 3) T. Ono, Shokubai, 19, 142(1977).
- 4) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行共著, 「ゼータ電位 微粒子界面の物理化学」, サイエンティスト社 3-151(1995).
- 5) セラミックス編集委員会基礎工学講座小委員会編, 「セラミックスの製造プロセス—粉末調製と成形」, 日本セラミックス協会 150-168(1992).
- 6) サムソノフ監修, 「最新酸化物便覧」, 349-373(1978).
- 7) A.M. Ramachandra, Y. Lu, Y.H. Ma, W.R. Moser, and A.G. Dixon, Journal of Membrane Science 116, 253-262(1996).
- 8) Y. Ozawa; Y. Tochihara, M. Nagai, and S. Omi, Chemical Engineering Science 58, 671-677(2003).
- 9) M. Ozawa, and M. Kimura, Journal of Material Science Letters, 9, 291-293(1990).
- 10) M. Ozawa, and M. Kimura, A. Isogai, Journal of Material Science Letters, 9, 709-711(1990).
- 11) T. Miki, T. Ogawa, M. Haneda, N. Kakuta, A. Ueno, S. Tateishi, S. Matsuura, and M. Sato, Journal of Physical Chemistry, 94, 6464-6467(1990).
- 12) N. Kakuta, Hyomen, 37(7), 413-428(1999).
- 13) R. Sprycha, J. Jablonski, and E. Matijevic, Journal of Colloid and Interface Science, 149, 561-568(1992).
- 14) S. Mattson, and A.J. Pugh, Soil Science. 38, 229(1934).
- 15) P. Suphantharida, and K. Osseo-Asare, Journal of The Electrochemical Society, 151(10), G658-G662(2004).
- 16) L. Antonio, and S. Trasatti, Journal of Colloid and Interface Science, 167(2)

352-357(1994).

- 17) G. A. Parks, *Chemical Reviews*, 65, 177(1965).
- 18) P. G. Johansen, and A. S. Buchanan, *Australian Journal of Chemistry*, 10, 398-403(1957).
- 19) J. A. Yapps, and D. W. Fuerstenau, *Journal of Colloid Science*, 19, 61-71(1964).
- 20) H. S. Modi, and D. W. Fuerstenau, *Journal of Physical Chemistry*, 61, 640-643(1957).
- 21) M. Haneda, T. Mizushima, N. Kakuta, A. Ueno, and Y. Sato, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 66, 1279-1288(1993).
- 22) J. Z. Shyu, W. H. Weber, and H. S. Gandhi, *The journal of Physical Chemistry*, 92(17), 4964-4970(1988).
- 23) H. C. Yao, and Y. F. Yu-Yao, *Journal of Catalysis*, 86, 254-265(1984).
- 24) F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, and R. Rosei, *Science*, 309, 752-755(2005).
- 25) Y. Namai, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *The journal of Physical Chemistry B*, 107, 11666-11673(2003).
- 26) C. T. Campbell, and C. H. F. Peden, *Science*, 309, 713-714(2005).
- 27) A. C. S. F. Santos, S. Damyanova, G. N. R. Teixeira, L. V. Mattos, F. B. Noronha, F. B. Passos, and J. M. C. Bueno, *Applied Catalysis, A: General*, 290(1-2), 123-132(2005).
- 28) B. A. Riguetto, S. Damyanova, G. Gouliev, C. M. P. Marques, L. Petrov, and J. M. C. Bueno, *The journal of Physical Chemistry B*, 108, 5349-5358(2004).
- 29) A. Mihaylova, A. Tsanev, P. Stefanov, D. Stoychev, and T. Marinova, *Catalysis Letters*, 84(1), 121-127(2005).
- 30) A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez, and X. Bokhimi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 167(1-2), 91-99(2001).
- 31) J. A. Botas, M. A. Gutierrez-Ortiz, M. P. Gonzalez-Marcos, J. A. Gonzalez-Marcos, and F. R. Gonzalez-Velasco, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 32, 243-256(2001).
- 32) V. Dupont, J. M. Jones, S-H. Zhang, A. Westwood, and M. V. Twigg, *Chemical Engineering Science*, 59, 17-29(2004).
- 33) O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, and Y. Schuurman, *Catalysis Today* 137, 29-35(2008).

第2章 希土類金属酸化物のゼータ電位及び等電点

2-1. 緒言

希土類金属酸化物は発光材料、センサー材料、紫外線遮断剤、触媒や触媒への添加物など、様々な分野で用いられている。触媒分野においては、凝集を防ぎ機能の安定性を高めるために担体に担持されたり混合されることが多い。触媒成分を担体などにコーティングする際はそれらの持つ水中でのレオロジー的性質が重要となり¹⁾、pHに依存した表面電荷による反発力を利用して粒子を水中に均一に分散させる技術が、セラミックスのスラリーを用いる成形や触媒調製において行われている。この調製上の因子として重要な表面電位の測定方法には電気泳動(electrophoresis : EP)法、流動電位法、沈降電位法、超音波振動電位(Ultrasonic vibration potential : UVP)法、Electrokinetic Sonic Amplitude(ESA)法などがあり、一般的な手法としては電解質を多量に含んだ溶液中で行われることが多い。しかし、実際の触媒材料の作製などで用いられるスラリーは必ずしも電解質を多量に含まない。

希土類金属酸化物の等電点(isoelectric point : iep)に関しては、イットリア²⁾とセリア³⁾⁻⁵⁾についての報告があり、他種に関しては Parks⁶⁾の経験式により求め、比較することがほとんどである。一般に、iep は試料の調製条件や調製後の履歴によって極めて分散した値が得られ、測定条件や測定方法によっても異なるとされる⁷⁾。しかし、上述の研究では iep の測定は同一条件では行われていない。Sprycha ら²⁾は、iep が同じ試料においても熱処理温度によっても異なることを示し、試料表面の性質に強く依存することを示唆している。つまり、ある一連の酸化物の水中におけるゼータ電位(ζ)や iep を系統的に評価する場合、同じ条件で測定し比較する必要がある。しかし、触媒分野をはじめ希土類金属酸化物が広い分野で用いられているにもかかわらず、化学的な性質が似ているものとされ、iep などの水中における分散性に関するレオロジー的性質の基礎となる水中の表面電荷に関する系統的な研究は行われていない。本章では、EP法とUVP法を用いて、電解質をほとんど含まない水溶液中における一連の希土類金属酸化物の ζ と iep の測定を行った。また、他の3価及び4価の酸化物についても iep を測定し、金属酸化物表面の酸性度の観点

から比較した。

2-2. 実験

2-2-1. 試薬

EP 法及び UVP の測定には, セリア, イットリア (99.9%, 和光純薬株式会社) 及び酸化ネオジム, 酸化サマリウム, 酸化ジスプロジウム, 酸化ホルミウム, 酸化エルビウム, 酸化イットルビウム (99.9%, 信越化学株式会社) を用いた. また, UVP 測定では希土類金属酸化物の他に, 3 価である γ アルミナ (住友化学), 4 価である酸化スズ (半井化学), ジルコニア (東ソー) を用いた.

2-2-2. 電気泳動 (EP) 法

本研究では, マイクロテック・ニチオン株式会社の ZEECOM を用いて EP 測定を行い, ζ の算出には Smoluchowski の式を用いた.

$$\zeta = \frac{\eta}{\epsilon_r \epsilon_0} u \quad (2.1)$$

ζ はゼータ電位, ϵ_0 , ϵ_r 及び η は溶液の真空の誘電率, 溶液の比誘電率及び粘性率を表す. u は電気泳動移動度である. 今回は以下の近似式により ζ を計算した.

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\epsilon_r} \times \frac{v}{V/L} \times 9 \times 10^7 \quad (2.2)$$

v は観測された粒子速度, V は電圧, L は電極間距離である.

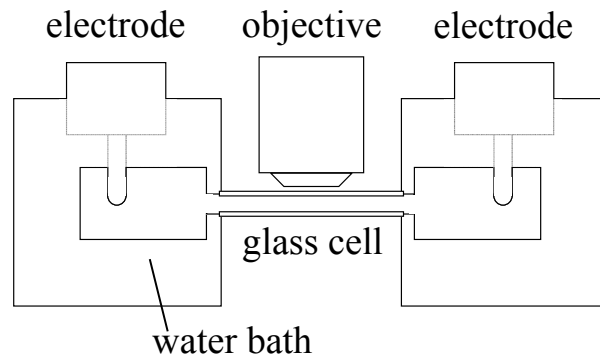


Fig. 2.1 The top view of the electrophoresis ζ meter.

0.01 vol%の試料粉末を含む 250 ml の溶液を作製し、十分攪拌した後、マグネチックスターラーで攪拌しながら0.01 mol/l KOH 水溶液もしくは0.01 mol/l HCl 水溶液を用いて溶液の pH を調節した。pH の測定には pH メータ(HM-14P, 東亜電波工業株式会社)を用いた。pH を調節したコロイド溶液から 6 ml 程度を測定セルの中に移し、観測される粒子の流動速度から ζ を求めた。また、それぞれの pH における ζ をプロットし、近似曲線と x 軸の交点を iep とした。

2-2-3. 超音波振動電位(UVP)法

UVP の発生原理については第 1 章で述べた。本研究では UVP 測定に PEN-KEN 7000(PEN-KEM 社製)を用いた。この装置の測定原理は以下のようである。粒子の分散したコロイド溶液中に超音波を導入すると、超音波の振幅は半波長ごとに正負逆転しているため、音波の波長の半波長の奇数倍の位置に電極を置くと荷電粒子の電位に比例した電気信号を取り出すことが出来る。これが UVP である。この測定方法は粒子濃度、粒子径が広い範囲で測定可能であり、更に 1 回の測定時間が大変短いので、酸-アルカリ滴定をしながら測定可能であるという特徴がある⁶⁾。

0.1vol%となるように秤量した金属酸化物粉末をビーカーに移し、蒸留水 250 ml を加え攪拌した後、測定容器に移しマグネチックスターラーでさらに 20 分ほど攪拌してから UVP の測定を開始した。実験中は常に攪拌していた。滴定装置を用いて、測定容器内の溶液の pH 変化が 0.2 程度になるように添加量を調節しながら 0.1 mol/l KOH 水溶液を滴下し UVP を pH が 10 程度になるまで測定した。

また、その状態のまま 10 分程攪拌した後、0.1 mol/l HCl 水溶液を用いて pH7 程度になるまで(この時点で UVP 値が負であった場合は正になるまで)同じように測定し(2 回目)、10 分程攪拌した後再び 0.1 mol/l KOH 水溶液を用いて UVP を pH が 10 程度になるまで測定した(3 回目)。

$$\text{UVP} = \frac{2P}{\rho_0} \frac{\phi}{\lambda_0} (\rho_1 - \rho_0) \frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} \quad (2 \cdot 3)$$

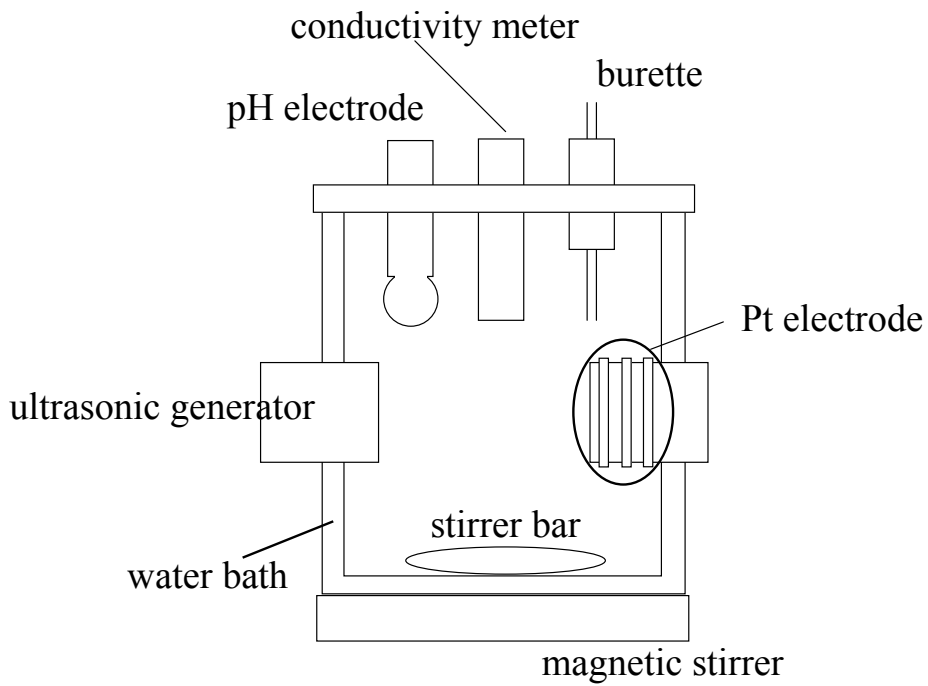


Fig. 2.2 The side view of the vessel of UVP measurement.

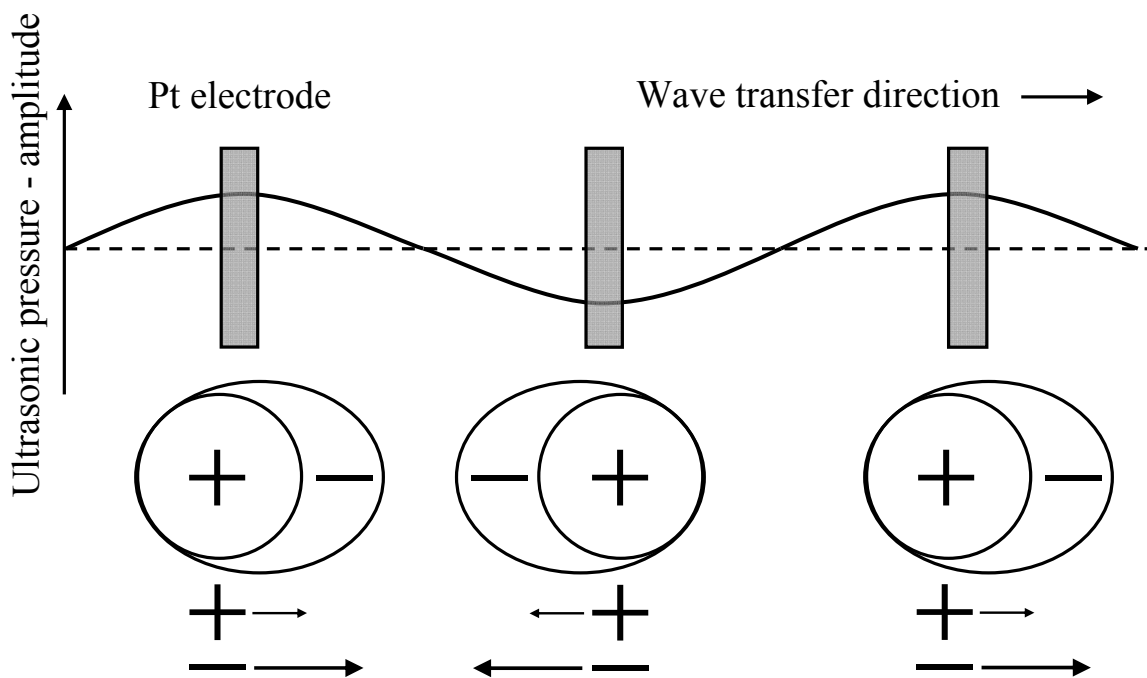


Fig. 2.3 The principle of UVP.

2-3. 結果

2-3-1. 電気泳動(EP)法による測定

Fig. 2.4 に EP 法により測定した各 pH の溶液における希土類金属酸化物の ζ を示す. セリアは蒸留水に分散させた状態で負の値を示したため, HCl 水溶液により酸側に滴定を行った. 他の希土類金属酸化物は蒸留水に分散させた状態では正の ζ を示し, KOH 水溶液により高 pH 側に滴定を行った. iep 付近では ζ の値はどの酸化物も 20~-40 mV であった. iep は希土類金属の種類により異なる値を示した.

2-3-2. 超音波振動電位(UVP)法による測定

Fig. 2.5 に溶液の pH とイットリアの UVP (一回目測定) 及び溶液の電気伝導度の関係を示す. iep 付近の UVP の値は 0.3~-0.2 mV であった. 蒸留水に分散させた状態では UVP は正の値を示し, KOH 水溶液を滴下していき pH が高くなるにつれ小さくなり, pH が 10 程度では負の値を示した. 測定中, 電気伝導度は pH が高くなるに従い大きくなった. Fig. 2.6 に溶液の pH と UVP から (2・3) 式により算出したイットリアの ζ の関係を示す. iep 付近の ζ の値は 9~-5 mV であった. ζ がゼロになる点である iep は UVP 曲線が x 軸と交わる点と同じである. Fig. 2.7 に溶液の pH と希土類金属酸化物の ζ (一回目測定) の関係を示す. イットリアと同様に, どの金属酸化物も iep 付近の ζ の値は 9~-5 mV であり, それぞれ異なった iep を示した. Fig. 2.8 にセリアとイットリアの 3 回測定 (酸-アルカリ, アルカリ-酸, 酸-アルカリ) したときの溶液の pH と ζ との関係を示す. このグラフから求められる iep はセリアとイットリアでそれぞれ 6.9 ± 0.1 , 8.2 ± 0.1 であり, 電解質濃度によらず一定の値を示した.

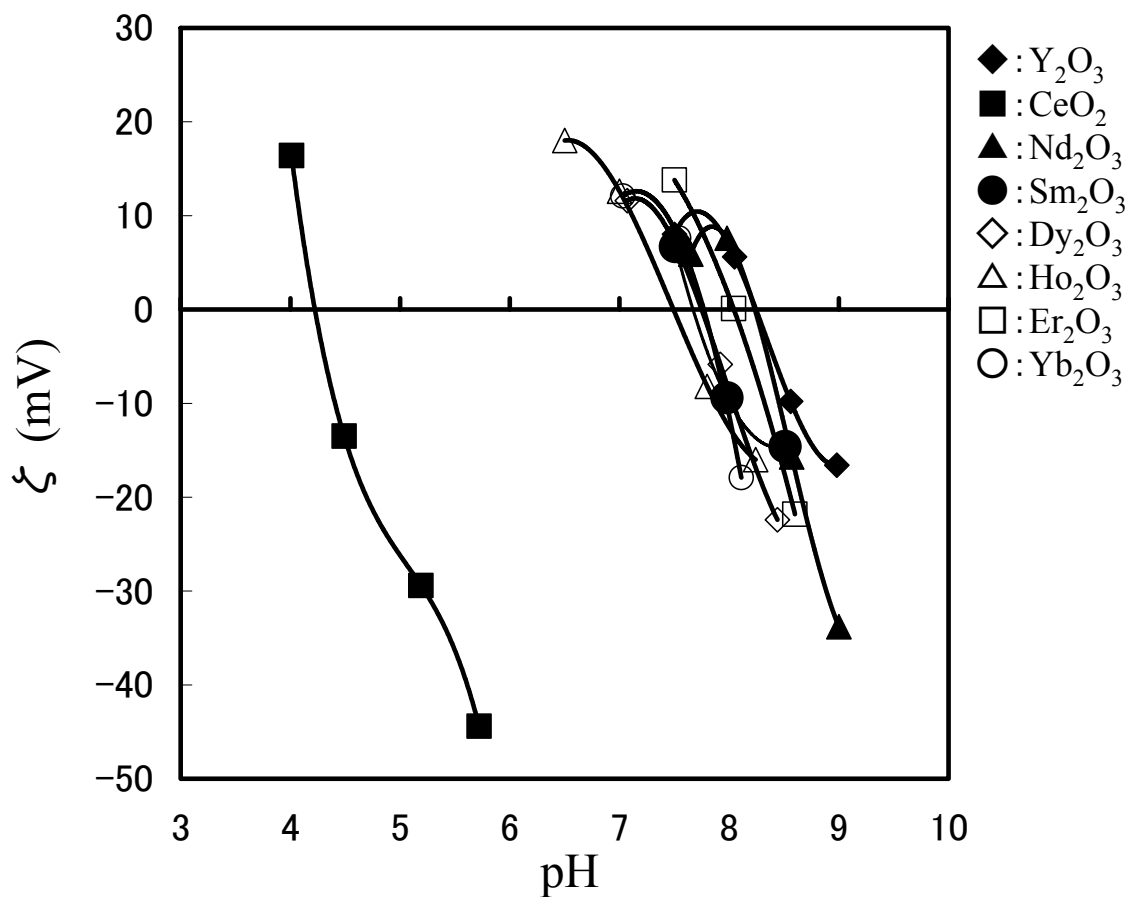


Fig. 2.4 ζ plots of rare earth metal oxides from electrophoresis measurement.

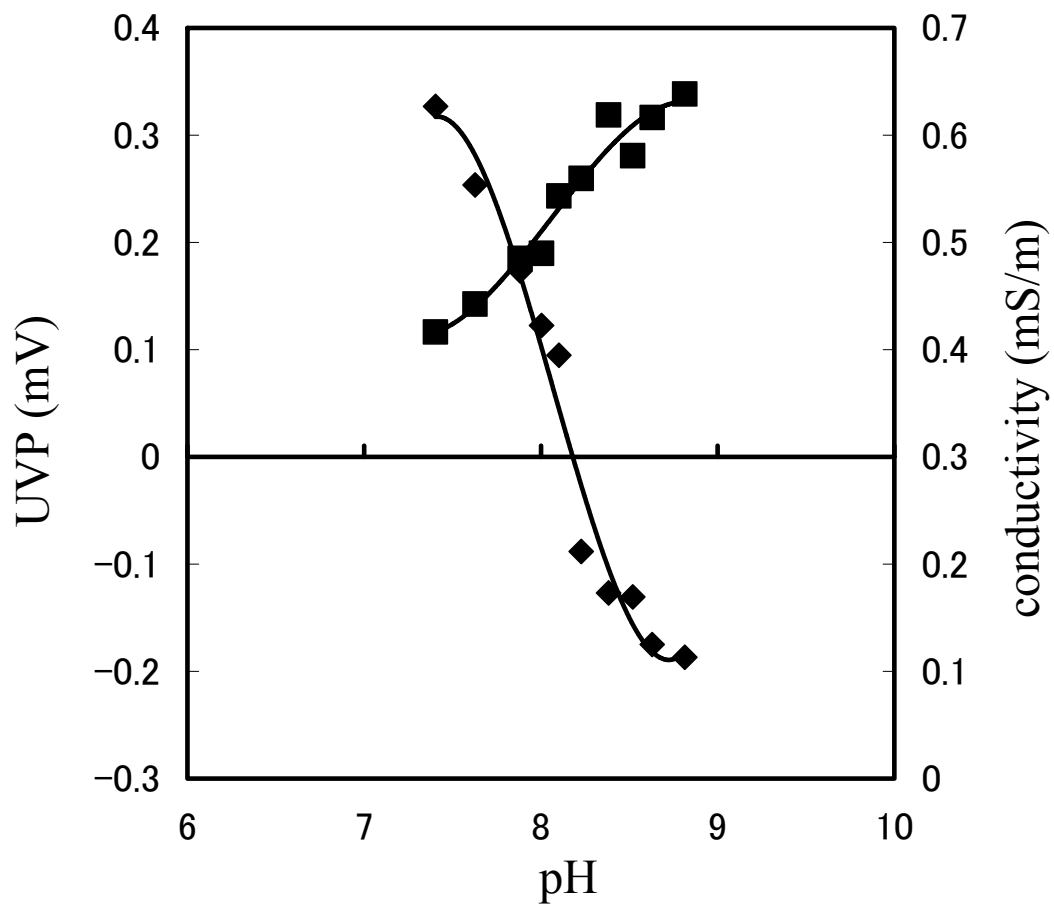


Fig. 2.5 UVP plots of Yttrium oxide.

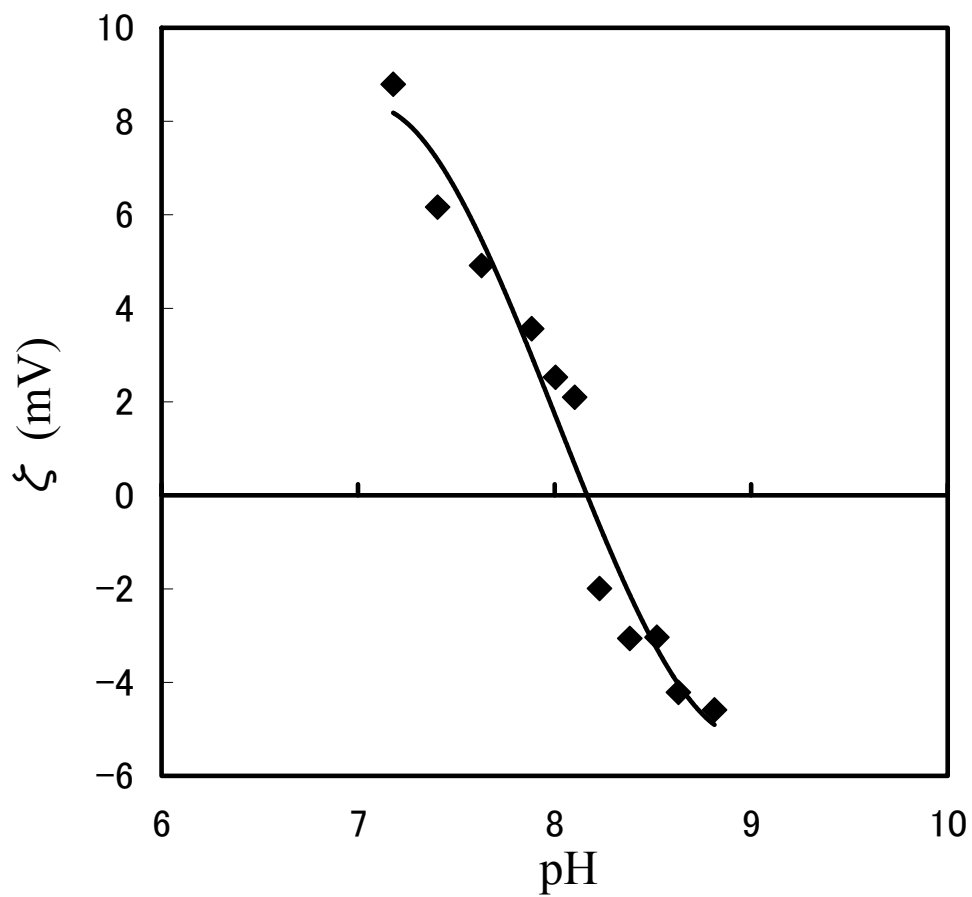


Fig. 2.6 ζ plots of Yttrium oxide from UVP measurement.

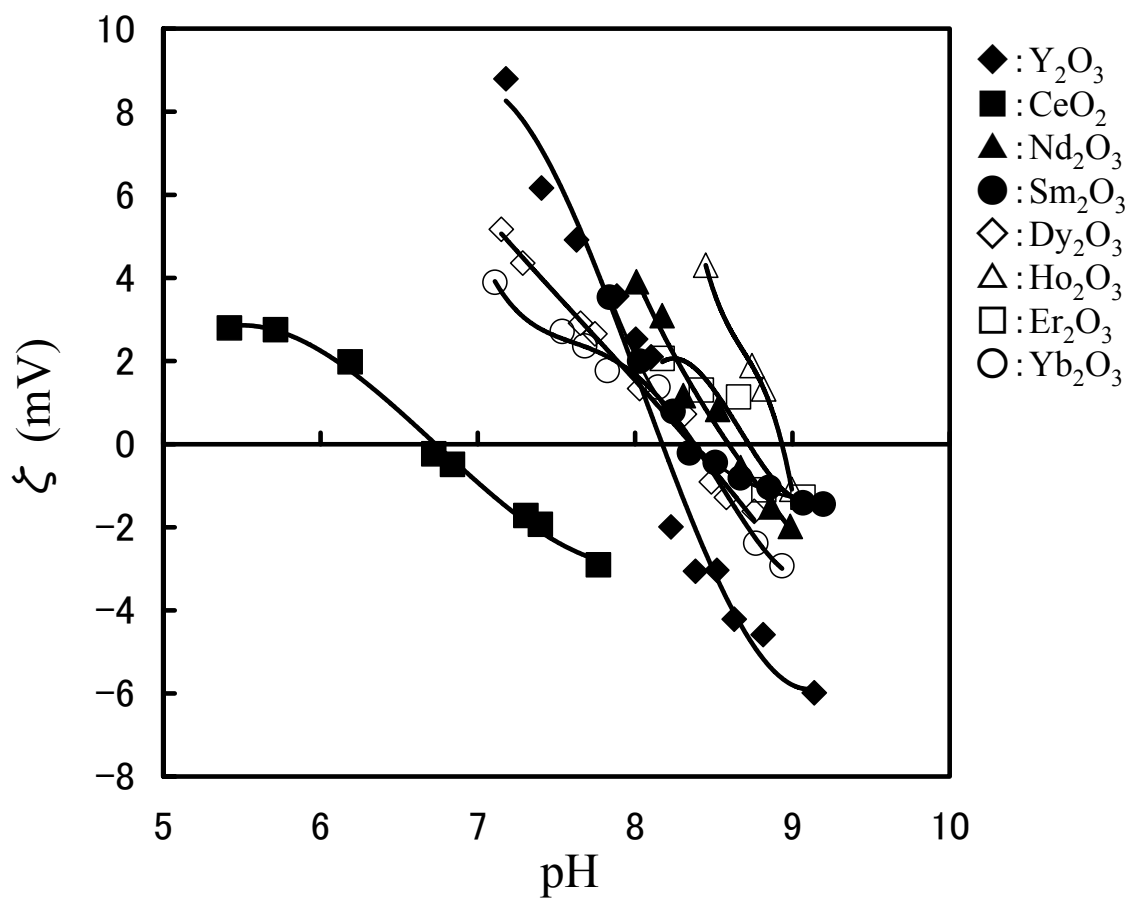


Fig. 2.7 ζ plots of rare earth metal oxides from UVP measurement.

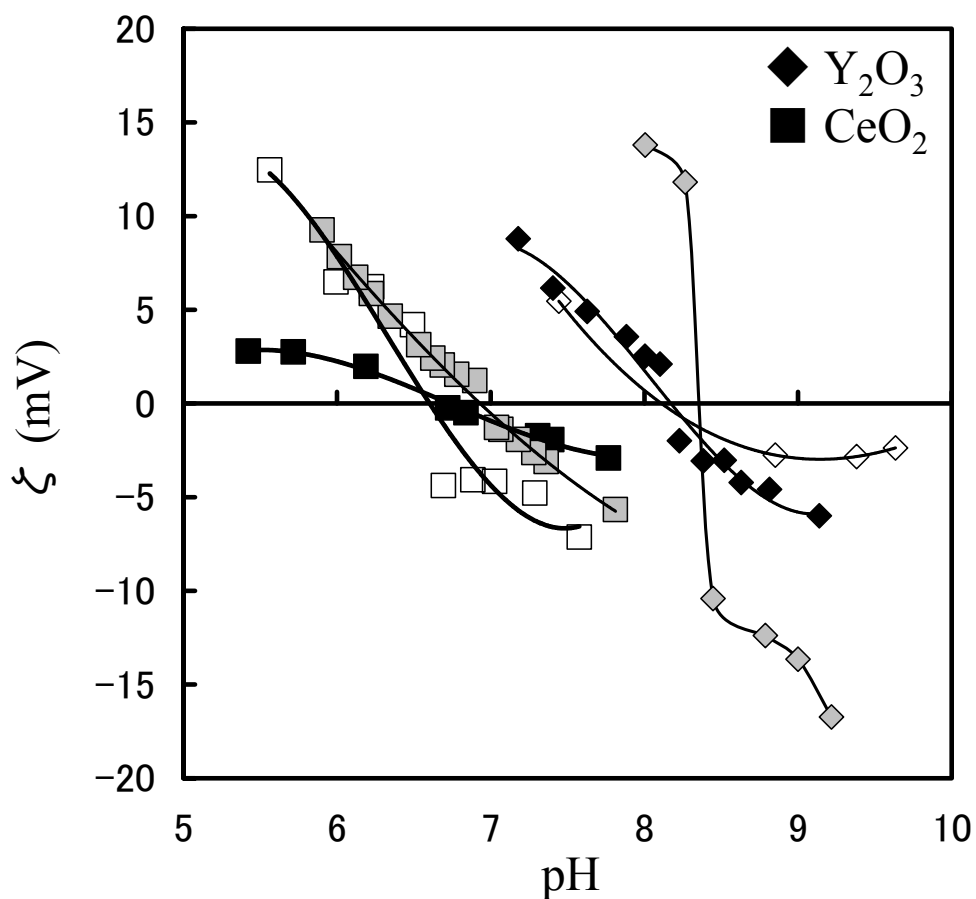


Fig. 2.8 ζ plots of Cerium and Yttrium oxides from UVP measurement (■, ◆ 1st time, □, ◇ 2nd time, ■, ◆ 3rd time).

2-3-3. 低電解質水溶液中における金属酸化物の等電点 (iep)

本研究では、測定データにおける ζ 曲線と X 軸が交わる点、つまり正味の表面電荷が 0 になる点を iep とした。希土類金属酸化物の EP 法により求められた iep を Table 2.1 に、UVP 法により求められた iep を Table 2.2 に示す。3 価の希土類金属酸化物において iep は、EP 法では 7.5-8.3、UVP 法では 8.2-8.8 であった。また、セリアの iep においてはそれぞれの測定方法で 4.2 と 6.8 であり、測定方法、条件により iep が異なった。Table 2.3 に UVP 法により求められた他の金属酸化物も含めた iep (3 回測定 of 平均) を示す。iep は金属酸化物の種類により異なる値を示し、最大で 4 ほどの差が見られた。

希土類金属酸化物間では、iep の値は測定方法により異なるが、金属酸化物の種類によっても異なり、また、金属の原子価が 3 価と 4 価の金属酸化物では pH1 以上の差が見られた。希土類以外の金属酸化物では、UVP 法により求められた iep は、ジルコニアでは 6.8、 γ アルミナでは 8.9 と、それぞれ 4 価の酸化物であるセリアの iep と 3 価の希土類金属酸化物の iep と同様な値を示した。しかし、酸化スズは 5.0 と他の 4 価の金属酸化物と比較して低い値を示した。

Table 2.1 The iep of rare earth metal oxides from Electrophoresis measurement.

metal oxides	iep
Y_2O_3	8.3
CeO_2	4.2
Nd_2O_3	8.3
Sm_2O_3	7.7
Dy_2O_3	7.8
Ho_2O_3	7.5
Er_2O_3	8.0
Yb_2O_3	7.8

Table 2.2 The iep's of rare earth metal oxides from UVP measurement.

metal oxides	iep
Y_2O_3	8.3
CeO_2	6.8
Nd_2O_3	8.3
Sm_2O_3	8.4
Dy_2O_3	8.4
Ho_2O_3	8.8
Er_2O_3	8.6
Yb_2O_3	8.3

Table 2.3 The iep's of metal oxides from UVP measurement.

metal oxides	iep
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.9
Y_2O_3	8.2
ZrO_2	6.8
SnO_2	5.0
CeO_2	6.9
Nd_2O_3	8.5
Sm_2O_3	8.5
Dy_2O_3	8.3
Ho_2O_3	8.8
Er_2O_3	8.8
Yb_2O_3	8.2

2-4. 考察

2-4-1. 酸化物表面及び表面吸着種の iep への影響

本研究ではEP法及びUVP法により希土類金属酸化物の ζ を測定し、iepを求めた。希土類金属酸化物の iep に関する報告はわずかである。Sprychaら²⁾は、 $Y(OH)CO_3$ の熱分解により作製したイットリアについて、 $NaClO_4$ 水溶液中の iep は $750^\circ C$ で熱処理した試料では 8.9、 $900^\circ C$ で熱処理を行った試料では 9.1 であると報告している。水溶液中の酸化物の電位決定イオンは H^+ と OH^- であるが、その酸化物の iep は、電解質の特異吸着や、試料作製時や表面処理時、もしくは前駆体の焼成時に残った表面の吸着種の影響も受ける。彼らは、 $750^\circ C$ で熱処理を行った試料の iep は表面に炭酸イオンが残っているため比較的低い値を示すと報告している。この表面の炭酸イオンの影響は同論文において $900^\circ C$ で熱処理した試料における窒素処理の有無による iep の違いにより説明されている。本研究の試料における iep (8.3)はいくらか表面に吸着した炭酸イオンの影響を受けていることも考えられる。

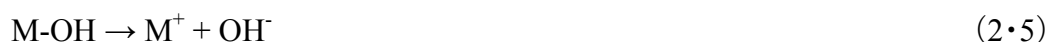
セリアの iep は Mattsonら³⁾が 6.75、Suphantharidaら⁴⁾が 6 ($NaNO_3$ 水溶液中)であると報告している。これらの値は、測定条件が異なるにもかかわらず、我々の UVP 法により求められた値と近い値を示す。一方で、Antonioら⁵⁾は、 $CeCl_3$ の熱分解によって作製した試料の iep は KNO_3 水溶液中で 8.1 であると報告している。この試料における比表面積は $16 m^2/g$ であり、一方、本研究で用いた試料の比表面積は $6.2 m^2/g$ であった。測定条件に加えて、金属酸化物の iep は比表面積や試料作製方法、前駆体の組成によって変化する表面状態の影響を受けると考えられる。

試料の表面状態や測定条件をさらに検討する必要があるが、今回得られた iep は一連の希土類金属酸化物において同じ測定方法、条件で測定されており、電解質をほとんど含まない水中での分散性の指標の一つとなる。

2-4-2. 等電点 (iep) への酸化物表面の酸塩基性の影響

一般に、酸化物の iep はそれぞれの金属酸化物表面の酸性度によって異なる。金属酸化物表面の酸性度の測定方法は湿式、乾式があり^{8),9)}、測定方法の一つとして塩基性ガス及び酸性ガスを吸着させて昇温脱離させる方法があるが、それらの測定方法は気相中で行われるため、水中での表面物性とは条件が異なる。本研究では、UVP 法により同一測定条件で求められたそれぞれの iep について、電子を引き付ける尺度である電気陰性度を用いて比較を行った。

金属酸化物の表面には水中では水和反応を伴って表面水酸基が生成されている²⁾。金属酸化物の表面では、この水酸基の解離によって表面電荷量が決まる。



M は表面の金属イオンである。O²⁻の電子対の偏りによって OH 結合の強度が変化し、H⁺が脱離するか OH⁻が脱離するか変わってくるので、その偏りにより金属酸化物表面の酸性、塩基性が決定される。このように、酸性度は M-O-H 結合の電子の偏りの傾向として評価されるので、ルイスの概念による金属イオンの酸性度はそれらの電気吸引力もしくは電気陰性度にしたがって増加すると考えられる¹⁰⁾。

一般的な電気陰性度として Pauling の電気陰性度が用いられる。iep と中心金属の電気陰性度との比較を Fig. 2.9 に示す。中心金属の電気陰性度が高い金属酸化物ほど iep が低いが、関連性に乏しい。これは、Pauling の電気陰性度では金属の原子価状態による電子の偏りの変化を考慮していないためであると考えられる。Tanaka ら¹⁰⁾や Rolsten¹¹⁾は、金属イオンの原子価を考慮して以下の式により電気陰性度(χ_i)を表わした。

$$\chi_i = (1 + 2V)\chi_0 \quad (2.6)$$

ここで、V は原子価、 χ_0 は電気陰性度である。

さらに Nethercot¹²⁾は、結合エネルギーとマリケン電位の類似性を仮定し、電気陰性度の相乗平均が可能であると考えた。

$$\chi_{(\text{M}_x\text{O}_y)} = (\chi_M^x \chi_O^y)^{\frac{1}{xy}} \quad (2.7)$$

ここで、 χ_M は金属の電気陰性度、 χ_O は酸素の電気陰性度である。

Wangら¹³⁾は $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ という複雑な組成にこの原理を用い、他の金属酸化物との比較により iep と電気陰性度の相乗平均との間に関連性があることを見出している。

以上の議論から、本研究では Nethercot の考え方を用いて、iep と電気陰性度の相乗平均の関係を種々の金属酸化物について調べた。その結果を Fig. 2.10 に示す。Fig. 2.10 は電気陰性度の相乗平均が大きくなるに従って iep が低くなる直線的な関係を示した。これにより、iep は金属イオンと吸着した水酸基の電子の偏りだけではなく、金属-酸素間の電子の偏りも含む結晶表面での M-O 結合そのものに関係していると考えられる。

粒子表面の電気陰性度が高いということは、表面に吸着した水酸基の H^+ が解離し、 $M-O^-$ となり金属酸化物粒子表面が相対的に負の電荷を持つということである。電気陰性度の相乗平均が大きくなるに従って iep が低くなるのは、その負電荷を相殺するために高い H^+ 濃度が必要であるからだと考えられる。一方、電気陰性度が小さい粒子はその逆で正に帯電しやすいため、高い OH 濃度が必要であるので iep が高くなると考えられる。iep には、酸素も含めた粒子表面の電子の偏りが影響すると考えられる。

本研究では、一連の希土類金属酸化物の水中での ζ と iep を EP 法及び UVP 法により求め系統的に示すとともに、これらの金属酸化物の水中における表面物性としての ζ , iep が金属イオンのみでなくそれを取りまく酸素も含めた粒子表面組成の影響を受けることを明らかにした。

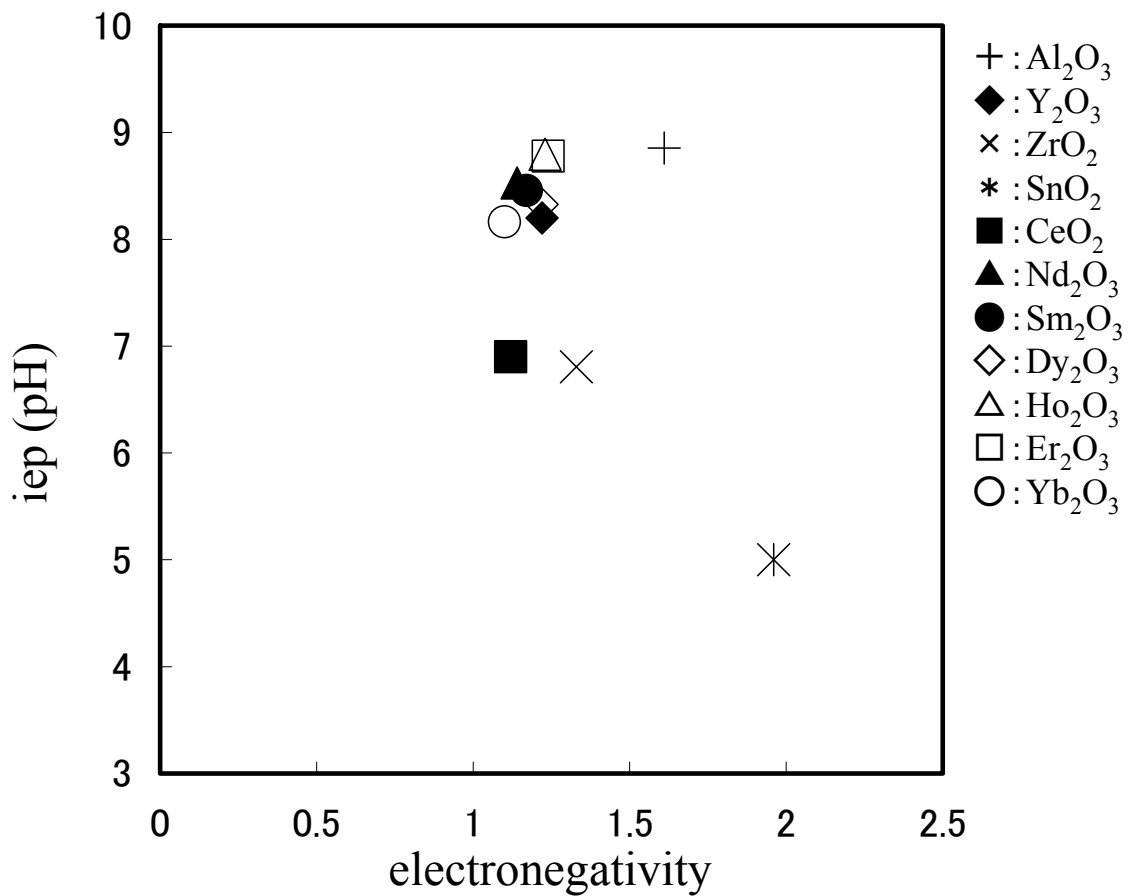


Fig. 2.9 The relationship between electronegativity and iep.

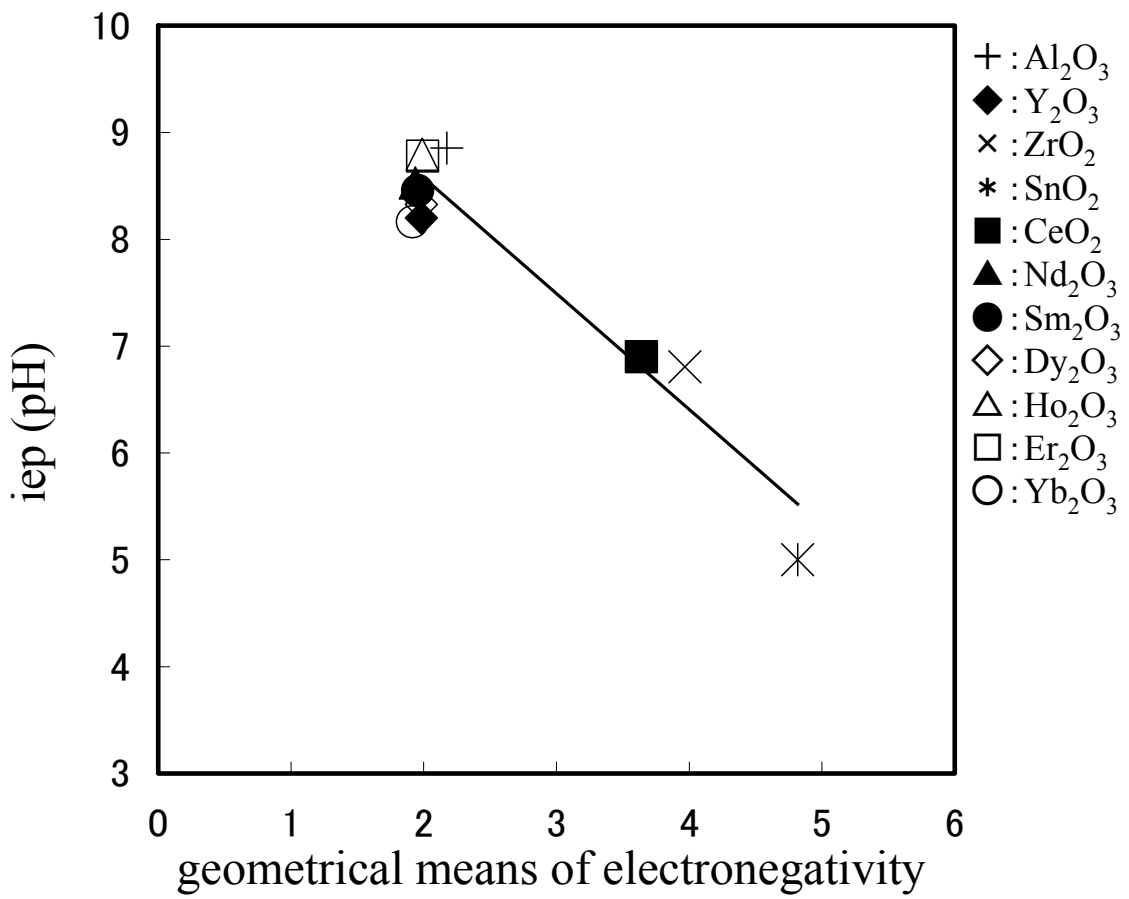


Fig. 2.10 The relationship between geometrical means of electronegativity and iep.

2-5. まとめ

一連の希土類金属酸化物及び他の金属酸化物の低電解質濃度の水中でのゼータ電位 (ζ) と等電点 (iep) を電気泳動 (EP) 法及び超音波振動電位 (UVP) 法を用いて評価した。

希土類金属酸化物の iep は、金属イオンの原子価が 3 価の金属酸化物では、EP 法では 7.5~8.3 であり、UVP 法では 8.2~8.8 であった。また、4 価のセリアは異なった傾向を示し、それぞれの測定方法で求められた iep は 4.2 と 6.8 であった。他の金属酸化物においても金属酸化物の種類により pH に対する ζ , iep は異なり、また、金属イオンの原子価の異なる金属酸化物間の iep には明らかな違いが見られた。

ルイスの概念により酸化物表面の酸性度と電気陰性度を関連付け iep と比較すると、一連の金属酸化物において、電気陰性度の相乗平均が高くなるに従って iep が低くなる直線的な関係が示された。金属酸化物の水中における表面物性としての ζ , iep には、金属イオンのみでなくそれをとりまく酸素も含めた粒子表面組成間の電子の偏りが影響を与えることを明らかにした。

参考文献

- 1) A. Christos, T. Athena, and L. Ioanna, *Journal of the American Chemical Society*, 83(5), 1033-1038(2000).
- 2) R. Sprycha, J. Jablonski, and E. Matijevic, *Journal of Colloid and Interface Science*, 149, 561-568(1992).
- 3) S. Mattson, and A. J. Pugh, *Soil Science*, 38, 229(1934).
- 4) P. Suphantharida, and K. Osseo-Asare, *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10), G658-G662(2004).
- 5) L. Antonio, and S. Trasatti, *Journal of Colloid and Interface Science*, 167(2) 352-357(1994).
- 6) G. A. Parks, *Chemical Reviews*, 177(1965).
- 7) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行共著, 「ゼータ電位 微粒子界面の物理化学」, サイエンティスト社 3-151(1995).
- 8) 菊池英一, 瀬川幸一, 多田旭男, 射水雄三, 服部英共著, 「新しい触媒化学 第2版」, 三共出版 (1997).
- 9) 触媒学会編, 「触媒講座第3巻 固体触媒のキャラクターゼーション」, 講談社 (1985).
- 10) K. Tanaka, and A. Ozaki, *Journal of Catalysis*, 8, 1-7(1967).
- 11) R. F. Rolsten, "Iodide Metals and Metal Iodides", John Wiley & Sons (1961).
- 12) Arthur H. Nethercot, Jr., *Physical Review Letters*, 33(18) 1088-1091(1974).
- 13) Annie Q. Wang, and Timothy R. Hart, *Applied Physics Letters*, 60(14) 1750-1752(1992).

第3章 アルミナ担持セリア触媒の水中超音波振動電位

3-1. 緒言

自動車に用いられる排ガス浄化触媒には、助触媒としてセリア、担体としてアルミナが用いられており、アルミナ担持セリア触媒も有用な触媒組成である¹⁾⁻³⁾。自動車排ガス浄化触媒において高い活性を維持させるには触媒成分を担体などに高分散させることが望ましい。担体にコーティングする際には、用いられるスラリーの分散性やレオロジー的性質の制御が重要である⁴⁾。水中における分散性の評価として粒子表面のゼータ電位(ζ)、等電点(isoelectric point : iep)があり、それらを測定する方法は第2章で用いた電気泳動(electrophoresis : EP)法及び超音波振動電位(Ultrasonic vibration potential : UVP)法¹¹⁾を含めいくつかある。一般的な手法としては電解質を大量に添加し pH を安定させた緩衝液中で行われるが、実際の触媒調製時に用いられるスラリーは必ずしも電解質を多量に含まない。また、触媒材料は組成が複雑であり、複合化された粒子の水中での ζ 、iepにはそれぞれの粒子表面からの影響があると考えられる。

複合化した粒子における ζ 、iepについては、作製方法や作製条件などにより試料表面の状態が異なるため、一般論がない。セリアをシリカにコーティングした粒子における ζ 、iepの報告はあるが⁵⁾、アルミナ担持セリア触媒のiepの報告はない。アルミナ担持セリア触媒において、それぞれの組成のiepは、セリアについてはMattsonら⁶⁾、Suphantharidaら⁷⁾がそれぞれ6.75, 6, アルミナについては、Johansenら⁸⁾、Yappsら⁹⁾、Modiら¹⁰⁾がそれぞれ8.4, 9.1, 9.4であると報告している。低電解質濃度の水溶液では酸化物自身の表面電荷が分散性を左右する因子となるため、iepが大きく異なる酸化物を複合させた場合では、各組成の水中での複合粒子の表面電荷への影響を調べることは非常に重要となる。

本研究では、含浸法を用いて異なる濃度のセリアを添加したアルミナ担持セリア触媒を作製、UVP法により ζ 、iepを測定し、一連の組成の粒子での比較を行った。これらの値は、触媒作製においてアルミナ系スラリーの水中での分散性の良さを表す指標として有用であると同時に、複合粒子の表面組成や複合状態についての知見も得られる。本系での表面組成の相違による水中表面物性への影響を調べるため、X線光電子分光分析法(XPS)を使用し、

iep と表面組成の関係についても調べた.

3-2. 実験

3-2-1. 試料作製

γ アルミナ (Al_2O_3 :住友化学株) に対して 0.5, 1, 3, 5 mol% の Ce 添加となるように硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:和光純薬株) を秤量し, 少量の水に溶かした. その溶液に所定量の γ アルミナ粉末を加え, 液を含浸, 十分攪拌混合し 120°C で 12 時間乾燥, 空气中 600°C (昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$) で 3 時間焼成後, 粉碎し γ アルミナにセリアを添加した試料を作製した.

粉末 X 線回折装置 Rint 2000 (株リガク) を使用し, $\text{CuK}\alpha$ 線, 40 kV-40 mA の測定条件で測定を行い, 各試料における生成相を調べた.

3-2-2. 超音波振動電位 (UVP) の評価

測定方法は 2-3-2 と同じである.

粒子を水中に分散した状態で音波を照射し生じた電圧¹²⁾⁻¹³⁾から観測される電位 (UVP) を測定した.

$$\text{UVP} = \frac{2P}{\rho_0} \frac{\phi}{\lambda_0} (\rho_1 - \rho_0) \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\eta} \quad (3 \cdot 1)$$

ここで P は音圧, ϕ は粒子体積分率, ρ_1 及び ρ_0 は溶質と溶媒の密度, λ_0 , ε_0 , ε_r 及び η は溶液の伝導度, 真空の誘電率, 溶液の比誘電率及び粘性率を表す. これらを代入することにより上式を用いて UVP から ζ を計算した.

本研究では第 2 章と同様に PEN-KEN 7000 (PEN-KEM 社製) の UVP 測定装置を用い, アルミナ担持セリア触媒の ζ を求めた. 0.1 vol% の試料粉末を含む 250 ml の溶液を作製し, 十分攪拌した後, 測定容器に移しマグネチックスターラーでさらに攪拌しながら UVP を測定した. 滴定装置により, 測定する溶液の pH を 0.1 mol/l KOH 水溶液を用いて調節しながら pH6~9 の範囲で UVP を測定した.

3-2-3. 試料表面の組成の評価

試料表面の組成を調べるために、JANP-7800(株日本電子製)を用いて X 線光電子分光法により評価を行った。試料中の Al2p と Ce3d に関する XPS スペクトルを測定した。各結合エネルギーは、O1s の 532 eV を基準として補正し、定量プログラムにより表面組成を算出した。

3-3. 結果

3-3-1. 結晶相

作製した試料についての XRD の結果を Fig. 3.1 に示す.

セリウムを添加した γ アルミナ試料においていずれも検出されたピークはセリアと γ アルミナのピークのみであり, 熱処理により, 添加した濃度によらず硝酸セリウムからセリアが生成していることが分かった. また, γ アルミナのピークの形に変化はなく, アルミナ相の変化もなかった.

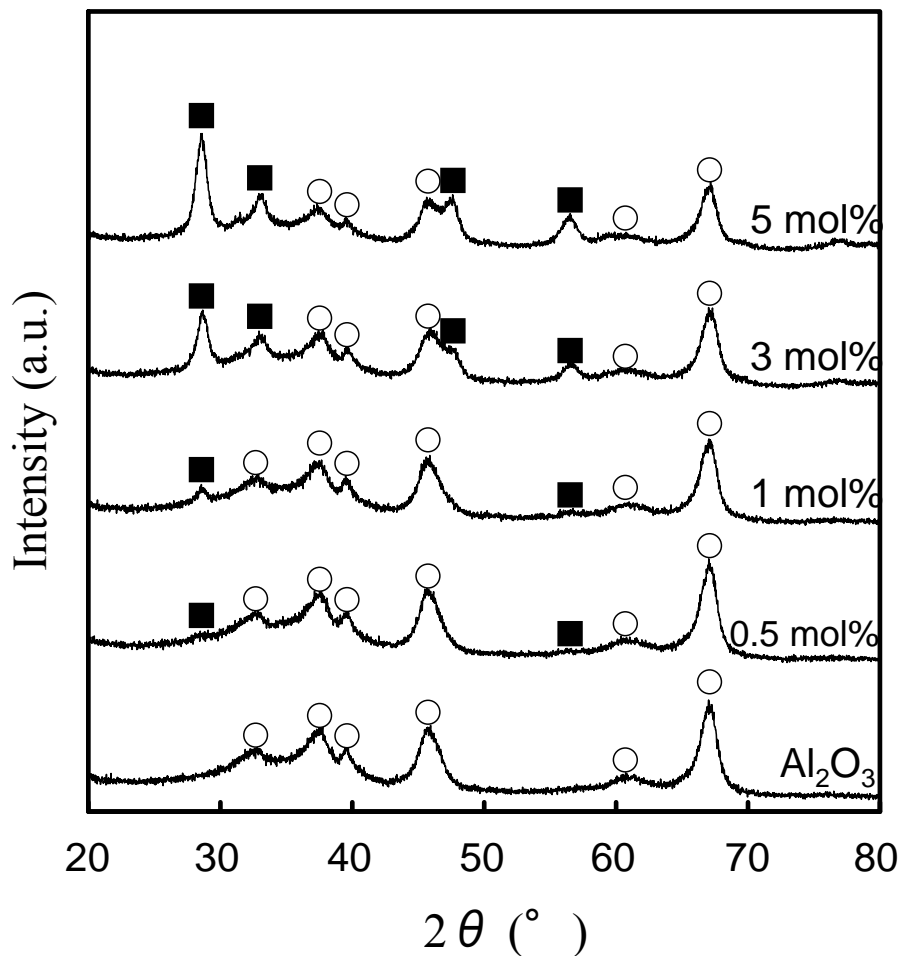


Fig. 3.1 X-ray diffraction patterns of composite particles (x mol%CeO₂-Al₂O₃) ■: CeO₂ ○: γ Al₂O₃.

3-3-2. 超音波振動電位(UVP)測定

各濃度のセリアを添加した γ アルミナ試料について、水溶液のpHとUVPの関係をFig. 3.2に示す。pH=6~9の範囲でUVPの値は0.3~-0.2 mV程度であった。低pHではどの試料のUVPも大きな正の値を示すが、KOH水溶液を滴下してpHを高くするにしたがってUVPが低下した。添加したセリア濃度が高いものほど、低いpHでUVPの値が正から負に変わった。KOH水溶液をさらに添加するとUVPは負の値を示し、pH上昇とともに低下した。また、添加したセリアの濃度が高いものほどセリアのみのUVP曲線に近づく。つまり、UVPは添加したセリアの影響を強く受けていると考えられる。

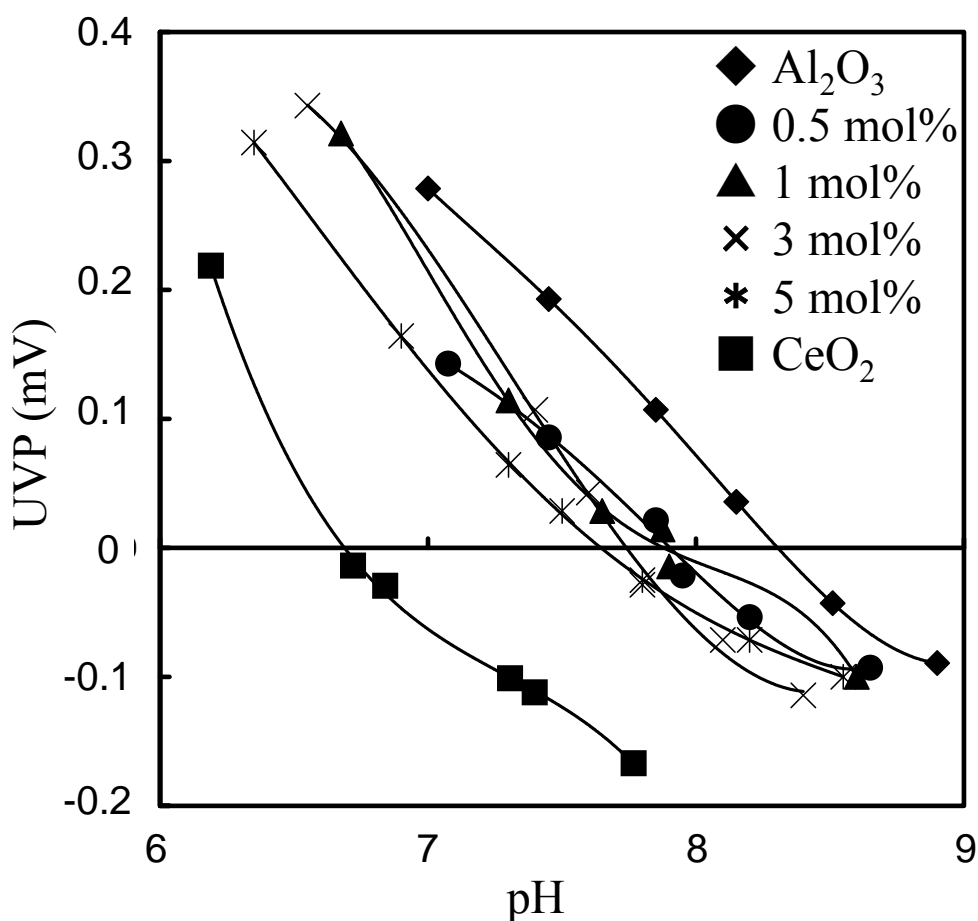


Fig. 3.2 Relationship between pH and UVP for composite particles (x mol%CeO₂-Al₂O₃).

3-3-3. ゼータ電位(ζ)及び等電点(iep)

測定した UVP の値を用いて(3・1)式により計算した, 各試料における ζ と水溶液の pH の関係を Fig. 3.3 に示す. ζ の値はどの試料も 4~4 mV 程度であり, UVP と同様, pH が高くなるにつれて ζ の値は低くなった. また, 添加した濃度が高いものほど曲線が低 pH 側にシフトした.

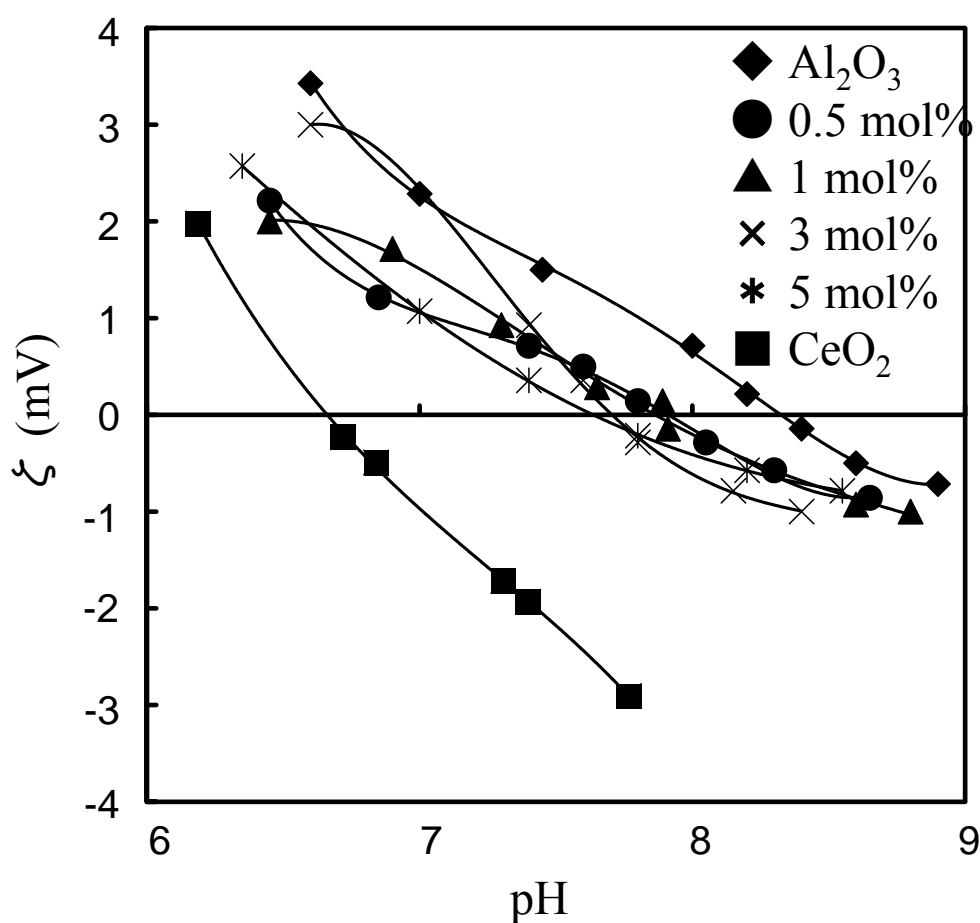


Fig. 3.3 Relationship between pH and ζ for composite particles (x mol%CeO₂-Al₂O₃).

ζ 曲線と x 軸が交わる pH, つまり表面電荷がゼロになる pH(iep)は γ アルミナに添加したセリウム濃度により異なり, 7.6~7.9 の値を示した. また, γ アルミナのみでは 8.3, セリアのみでは 6.8 であり, 過去に報告されている値とほぼ一致する⁵⁾⁻⁸⁾. iep は添加した濃度が高くなるにしたがって低 pH 側(セリア側)にシフトした.

3-3-4. XPS 測定

XPS スペクトルより求めた試料表面における Ce 組成の分率 ($A_{Ce}/(A_{Ce}+A_{Al})\times 100$, A_{Ce} は試料表面における Ce の分率 (atom%), A_{Al} は Al の分率 (atom%)) は, 添加したセリア濃度が 1 mol% の γ アルミナ試料で 35%, 3 mol% で 50%, 5 mol% で 33% であった. 表面における Ce 組成の分率が高いことから, 添加したセリアはアルミナ粒子の表面を覆うように分散した状態であることがわかる.

3-4. 考察

3-4-1. アルミナ粒子上のセリア

XRD, XPS 測定の結果により, セリア粒子はアルミナ粒子表面に分散していることが分かった. SEM で観察した 5 mol%セリアを添加したアルミナ試料の平均粒子径は約 7.5 μm , セリアの粒子径は約 125 nm であった (Fig. 3.4). ここで, XPS 測定の結果より求めた試料表面における Ce 組成の分率から, どの面からも出る光電子の強度は同等であり, アルミナ粒子上に, 粒子径がすべて等しく表面がなめらかなセリア粒子(立方体)が均一に分散していると仮定して粒子径を算出した. XPS の強度からの粒子径の算出方法は以下の通りである.

XPS の強度から求めた試料表面における Ce 組成の分率は $A_{\text{Ce}}/(A_{\text{Ce}}+A_{\text{Al}})$ で表される. XPS 測定では X 線を照射した試料の表面から深さ 3 nm 以下で測定されている. アルミナ粒子(球と仮定)上に粒子径が大きいセリア粒子(立方体と仮定)が覆っているとき, 試料表面における Ce 組成の分率は, アルミナ粒子の表面積に対するセリア粒子の断面積の総和の比率であると考えられる.

$$\text{(試料表面におけるCe組成の分率)} = \frac{\text{(セリア粒子の断面積の総和)}}{\text{(アルミナ粒子の表面積)}} \quad (3\cdot2)$$

ここで, セリアの粒子径(立方体の一辺)を y , アルミナの粒子径(球の直径)を a とすると, アルミナ粒子 1 個に対する試料表面における Ce 組成の分率は以下の式で表される.

$$\text{(試料表面におけるCe組成の分率)} = \frac{y^2 n}{\pi a^2} \quad (3\cdot3)$$

n はアルミナ粒子 1 個の上に覆っているセリア粒子数であり, 次式で表される.

$$n = \frac{4\pi \left(\frac{a}{2}\right)^3}{3} \cdot \frac{d_{\text{Al}} M_{\text{Ce}} \cdot x}{M_{\text{Al}} d_{\text{Ce}}} \quad (3\cdot4)$$

ここで, M_{Al} , M_{Ce} はそれぞれアルミナ, セリアの分子量, d_{Al} , d_{Ce} はそれぞれアルミナ, セリアの密度, x はアルミナ 1 mol に対するセリアの添加量 (mol) ($x=0.01, 0.03, 0.05$) である.

(3・3), (3・4)式から, 試料表面における Ce 組成の分率からセリアの粒子径を求めることができ, セリアを 1 mol% 添加した試料においては 30 nm, 3 mol% 添加した試料においては 60 nm, 5 mol% 添加した試料においては 150 nm であった. セリアを添加した濃度が高くなるに従って粒子径が大きくなっている. 添加した濃度が高いとアルミナに弱く結合したセリア前駆体粒子同士の表面の接触が多くなり, 乾燥時に濃縮されて大きな粒子になりやすいためであると考えられる. セリアを添加した濃度によりセリアの粒子径が変化し, セリアの添加量が少ないほどアルミナ表面にセリア微粒子が高分散状態で存在すると考えられる.

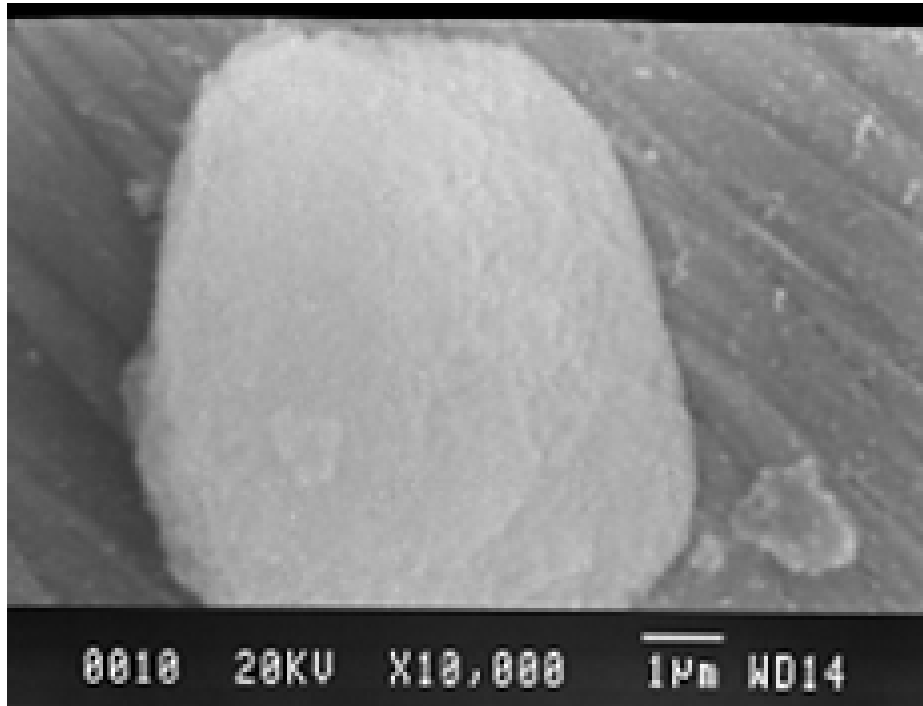


Fig. 3.4 SEM micrograph of 5mol%CeO₂-Al₂O₃.

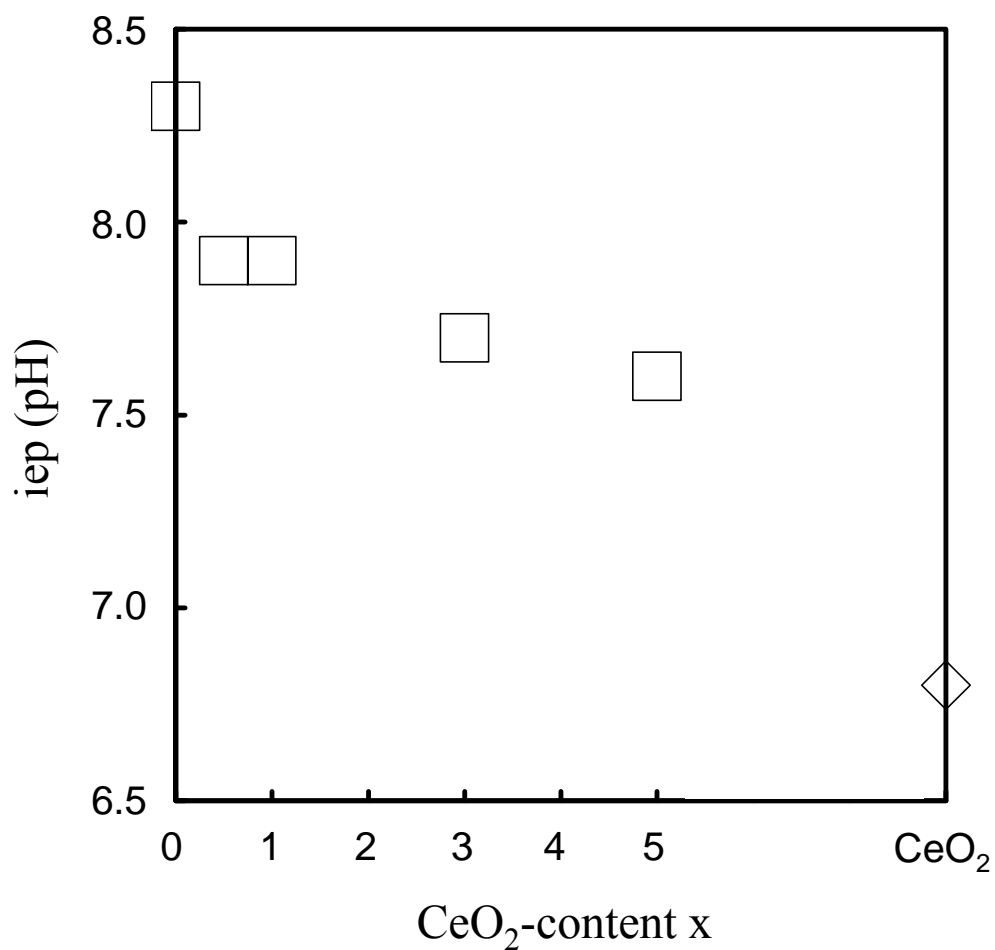
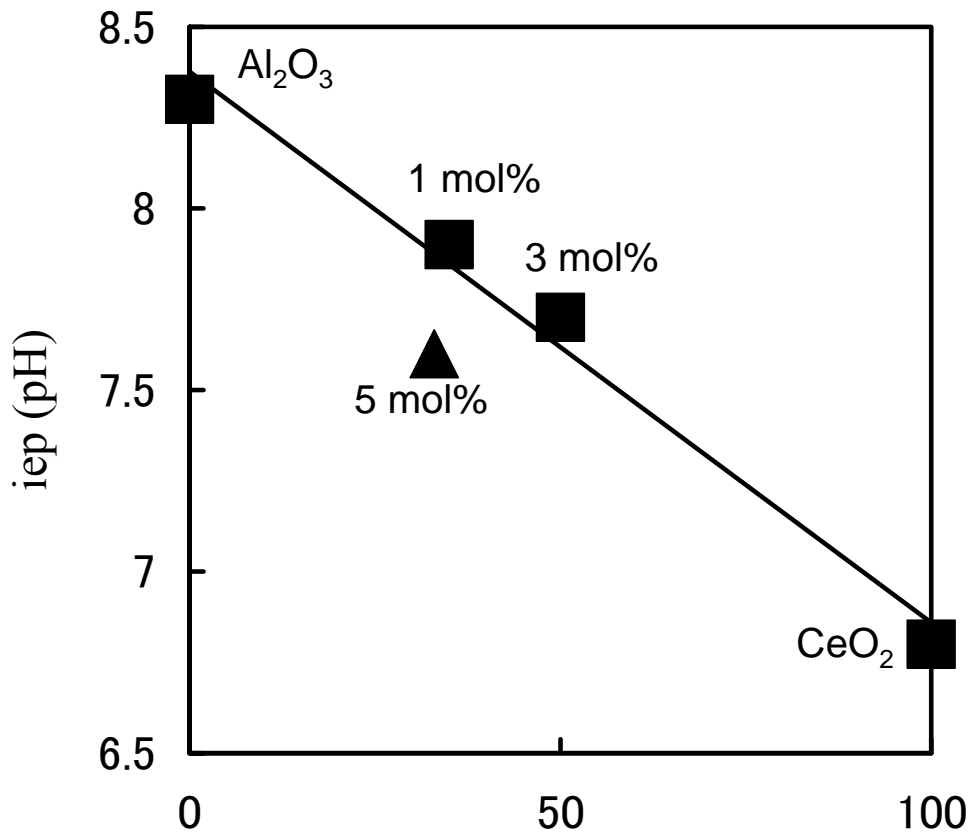


Fig. 3.5 CeO₂-content versus iep for composite particles (x mol%CeO₂-Al₂O₃) .

3-4-2. アルミナ粒子上のセリア組成の表面電荷への影響

セリアの濃度が高くなるにしたがって UVP, ζ 曲線は低 pH 側へとシフトした. iep は, γ アルミナで 8.3, セリアで 6.8 であるのに対し, 添加したセリアの濃度が 0.5 及び 1 mol% の試料では 7.9, 3 mol% では 7.7, 5 mol% では 7.6 であった. XPS 測定の結果から求めた試料表面における Ce 組成の分率は添加量から考えると非常に高くなっている. 溶液中での各複合粒子の UVP, ζ , iep は, γ アルミナの粒子表面を覆っているセリア微粒子の影響を強く受けて, 添加した濃度と比較してセリアの値に大きく近づく結果となったと考えられる. しかし, iep と添加量の変化は一様ではなく, 添加量が多くなると iep の変化は小さくなる. Fig. 3.5 にセリア添加 γ アルミナ試料の添加濃度に対する iep の変化を示す. セリアを 0.5 及び 1 mol% 添加した試料は少量の添加にもかかわらずアルミナのみ値から 0.4 低下した. しかし, 1 mol% と 3 mol% 添加した試料での iep の差は 0.2, 3 mol% と 5 mol% 添加した試料では 0.1 の差でしかなかった. 添加する量によるセリアの粒子径と表面組成の違いが表面電荷へ影響すると考えられる.

各濃度のセリアを添加した γ アルミナ試料における試料表面における Ce 組成の分率と iep の関係を Fig. 3.6 に示す. この図より, セリアを添加した濃度が 3 mol% 以下の γ アルミナ試料では XPS スペクトルによる試料表面における Ce 組成の分率と iep には相関性が見られ, iep は主に粒子の表面組成に依存すると考えられる. しかし, 5 mol% 添加した試料 (Fig. 3.6 の ▲) においては両者に相関性は見られない. セリアを 5 mol% 添加した試料の粒子径は大きいいため, 表面電荷は 3 mol% よりも少ない量を添加した試料とは異なった影響を受けていると考えられる.



Surface composition of Ce ($A_{Ce}/(A_{Ce}+A_{Al}) \times 100$)

Fig. 3.6 Surface composition of Ce versus iep for composite particles (x mol%CeO₂-Al₂O₃).

3-4-3. アルミナ粒子上のセリア粒子径の表面電荷への影響

今回の測定条件では、電解質濃度が低いので、粒子の周りの拡散電気二重層が広がり、溶液と相対運動をする面(滑り面)がより離れた外側に存在する。表面のセリア粒子の外側まで拡散電気二重層が広がっているとすると、その領域で見かけ上一つの粒子となり表面電荷が決定される。 ζ を示す滑り面に沿ってセリアとアルミナの各々の持つ iep が影響するとすると、iep の移行は XPS 測定により求めた表面組成変化に一致すると考えられる。セリアを 5 mol% 添加した γ アルミナ試料においては、セリアの粒子径が大きく、アルミナ粒子表面からの拡散電気二重層にセリア粒子の拡散電気二重層の影響も大きく表れるようになるため単純ではない。

拡散電気二重層の厚さ $1/\kappa$ は次式で示される。

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}{\sum z_i^2 n_i e^2} \right)^{1/2} \quad (3.5)$$

ここで、 k はボルツマン定数、 z_i 、 n_i は i 番目の電解質のイオン価数及び濃度 (m^{-3})、 ε_0 、 ε_r は真空の誘電率、溶液の比誘電率を表す。 n の代わりに C (mol/l) を用いると ($C=n/1000N_A$ 、 N_A はアボガドロ数)、 $1/\kappa$ は次式で表すことができる

$$\frac{1}{\kappa} = \left(\frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 kT}{1000 N_A \sum z_i^2 C_i e^2} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

KOH のような 1-1 型電解質の水溶液の場合、 25°C での水溶液中では (3.6) 式は次式で近似することができる。¹⁴⁾

$$\frac{1}{\kappa} \doteq 0.3 \times \frac{1}{zC^{1/2}} \quad (3.7)$$

(3.7) 式の $1/\kappa$ の単位は nm である。今回の測定では 0.1 mol/l KOH 水溶液を 250 ml の測定溶液に対し 0.15 ml 添加した。よって、溶液中の電解質濃度は 6×10^{-5} mol/l であり、(3.7) 式を用いて $1/\kappa$ を計算すると 40 nm となる。1 及び 3 mol% のセリアを添加した γ アルミナ試料において、XPS 測定の結果より求めた試料表面における Ce 組成の分率から算出したセリアの粒子径は 30 nm、60 nm である。その粒子のほとんどがアルミナ粒子表面による拡散電気二重層に覆われることとなり、セリア粒子表面による拡散電気二重層と混合して存在

していると考えられる。そのため、ひとつの粒子のような拡散電気二重層を形成していると考えられ、その表面電荷が試料表面の組成に依存する結果となった。一方、セリアを 5 mol% 添加した γ アルミナ試料では 150 nm であり、セリアの粒子径がアルミナ粒子表面による拡散電気二重層よりも大きくなっている。そのため、アルミナ粒子表面からの拡散電気二重層にセリア粒子表面が完全に覆われておらず、その表面全体がアルミナの電気二重層に加えて影響する。したがって、XPS 測定から求めた試料表面における Ce 組成の分率に比べ、突き出た形態でのセリア粒子自体による表面電荷の影響が大きくなっていると考えられる。以上のように、表面電荷は主に試料表面組成に依存するが、表面に添加された粒子の大きさやそれらの粒子が形成する拡散電気二重層、それに影響する電解質濃度も考慮に入れる必要がある。

3-5. まとめ

濃度の異なるセリアを表面に添加したアルミナ担持セリア触媒を作製し、それぞれの超音波振動電位 (UVP)、ゼータ電位 (ζ)、等電点 (iep) を測定した。

アルミナの iep は 8.3、セリアでは 6.8 であるが、セリアを添加した濃度が 0.5 及び 1 mol% の γ アルミナ試料で 7.9 に、3 mol% で 7.7、5 mol% で 7.6 となる。わずかに添加したセリアの影響により UVP や ζ 、iep の値が大きく変化し、添加量が多い試料ほどセリア単体の値に近づいた。

XPS スペクトルによるアルミナ担持セリア触媒の表面における Ce 組成の分率は、セリアを添加した濃度が 1 mol% で 35%、3 mol% で 50%、5 mol% で 33% であった。添加量に比べ表面の Ce 組成の分率が高くなっており、セリア微粒子がアルミナ粒子表面を覆うように高分散していると考えられる。

試料表面における Ce 組成の分率と iep とを比較すると、二つの値には相関性が見られ、特にセリアを添加した濃度が 3 mol% 以下の試料では UVP や iep は主に粒子の表面組成に依存し、試料表面のセリア微粒子が表面電荷に強い影響を与えると考えられる。

粒子の表面電荷は主に試料表面組成に依存するが、添加したセリアの粒子径なども影響する。アルミナによる拡散電気二重層の厚さと比較して添加したセリアの粒子径が大きい場合、複合粒子の表面電荷には、セリア粒子のみの表面電荷の影響も大きくなり、単純な

表面組成では決まらない。試料の表面電荷には、添加した試料の粒子径や拡散電気二重層、また、それに影響する電解質濃度なども考慮する必要がある。

参考文献

- 1) M. Haneda, T. Mizushima, N. Kakuta, and A. Ueno, *Nippon Kagaku Kaishi*, 3, 169-179(1997).
- 2) N. Kakuta, and M. Haneda, *Shokubai*, 39(4), 316-321(1997).
- 3) H. C. Yao, and Y. F. Yu-Yao, *Journal of Catalysis*, 86, 254-265(1984).
- 4) A. Christos, T. Athena, and L. Ioanna, *Journal of the American Ceramic Society*, 83(5), 1033-1038 (2000).
- 5) X. Song, N. Jiang, Y. Li, D. Xu, and G. Qiu, *Materials Chemistry and Physics*, 110(1), 128-135(2008).
- 6) S. Mattson, and A. J. Pugh, *Soil Science*, 38, 229(1934),
- 7) P. Suphantharida, and K. Osseo-Asare, *Journal of the Electrochemical Society*, 151(10), G658-G662(2004).
- 8) P. G. Johansen, and A. S. Buchanan, *Australian Journal of Chemistry*. 10, 398-403(1957).
- 9) J. A. Yapps, and D. W. Fuerstenau, *Journal of Colloid Science*, 19, 61-71(1964).
- 10) H. S. Modi, and D. W. Fuerstenau, *Journal of Physical Chemistry*, 61, 640-643(1957).
- 11) E. Yeager, H. Dietrick, and F. Hovork, *the Journal of the Acoustical Society of America*, 25(3), 456-460(1953).
- 12) A. J. Rutgers, *Nature*, 157(3977), 74-76(1946).
- 13) A. J. Rutgers, and J. Vidts, *Nature*, 165(4186), 109(1950).
- 14) 北原文雄, 古澤邦夫, 尾崎正孝, 大島広行共著, 「ゼータ電位 微粒子界面の物理化学」, サイエнтиスト社 3-151(1995).

第4章 アルミナ担持セリア触媒の酸化還元活性

4-1. 緒言

世界的に環境問題に対する関心が高まる中、自動車から排出される大気汚染物質の低減に対する要求が年々厳しくなっており、自動車排ガス浄化触媒の性能の向上が望まれている。自動車排ガス浄化触媒(三元触媒)では主に、担体であるアルミナに、触媒である白金やロジウムなどの貴金属と、触媒の浄化能及び耐久性の向上のため添加される助触媒としてセリアなどの金属酸化物、複合酸化物を担持させる。助触媒として用いられるセリアは、セリアの酸化還元サイクルに従い、燃料のリッチ条件とリーン条件における排ガスの組成の変動を抑制する酸素ストレージ能(oxygen storage capacity : OSC)を有する。セリアは酸化活性を促進するだけではなく、三つの主な汚染物質である HC, CO, NO_x のすべてを除去できる空気燃料比のウィンドウ幅を広げる。OSC は、貴金属による浄化反応と並んで浄化性能に関わる重要な研究課題となっている¹⁾⁴⁾。セリアは次のような反応によって気相中の酸素の吸収、気相への酸素の放出に関与し、貴金属触媒の近傍での雰囲気変動を抑制し、全体として浄化活性を高く保つ役割をしている。



自動車排ガス浄化触媒において、担体としてアルミナが用いられるので、セリア-アルミナ系複合粒子も有用な触媒組成である。触媒反応は固体表面で起こるため、複合粒子における添加量や熱処理によるセリアの凝集、それに伴う比表面積の低下は OSC へ影響すると考えられる。これまでに、添加量や作製法による分散性の相違やその OSC への影響などが研究されている。セリア-アルミナ系複合粒子では、還元条件下でセリアがアルミナと境界面で反応して化合物を生じ、酸素を放出するとされる報告がある⁵⁾⁷⁾。しかし、これらの報告では 800°C以上の高温での還元雰囲気(水素)中での処理をしているので、低温での酸素放出については未解明である。また、これまでの報告では主にセリアが 20 wt%以下の少量の場合であり、現在の触媒でしばしば用いられるセリアの添加量が多くなったときのセリア-アルミナ粒子界面やセリア粒径と OSC との関連性については調べられていない。本研究では、添加量の異なるセリア粒子を分散させたアルミナ担持セリア触媒を含浸法により 500~1200°Cの

熱処理温度で調製し、添加量の多い試料におけるセリアの結晶子とセリア-アルミナ粒子界面、OSC の関係及び添加量による相違について調べる。比較的低温での還元による昇温還元法 (Thermal Programmed Reduction : TPR) 測定及び OSC 測定を行い、結晶子径との関係を研究し、酸素放出のセリア表面およびセリア-アルミナ界面の効果を検討する。また、一連の還元-酸化処理、熱処理後での酸素放出の活性化エネルギーを系統的に調べ、セリア粒子表層の活性サイトの性能向上の可能性についても検討する。

4-2. 実験

4-2-1. 試料作製

γ アルミナ (Al_2O_3 :住友化学株) に対して 10, 30, 50 mol%相当の Ce を加えるために必要な硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:和光純薬株) を秤量し, 少量の水に溶かした. その溶液に所定量の γ アルミナ粉末を加え, 液を含浸, 十分攪拌混合後, 120°C で 12 時間乾燥し, 空气中 500°C (昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$) で 3 時間焼成後, 粉碎しアルミナ担持セリア触媒を作製した. 3 mol%セリアを添加した試料には前章で作製した試料を用いた. さらに, それらの試料を空气中 $800\sim 1200^\circ\text{C}$ で熱処理を行った.

粉末 X 線回折装置 Rint 2000 (株リガク) を使用し, $\text{CuK}\alpha$ 線, 40 kV-40 mA の測定条件で回折角 $20\text{-}80^\circ$ における試料からの X 線回折強度の測定を行い, 各試料における生成相を調べた. 得られた複数の回折線から, 高温熱処理したセリア単体の試料からの回折線の半値幅を引くことで装置自身の構成による回折線の広がりを補正し, Hall の式を用い以下のようにして微視歪を考慮した結晶子径を算出した. XRD 測定におけるピークの広がりが結晶子径とその歪の両方の影響を受け, それらの簡単な足し合わせによって表されるとすると, 微視歪を考慮した結晶子径と半値幅の関係は以下の式によって表される (Hall の式)⁸⁾.

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = 2\eta \frac{\sin \theta}{\lambda} + \frac{1}{L} \quad (4\cdot 2)$$

ここで, β は半値幅, θ は Bragg 角, λ は X 線波長, η は微視歪, L は結晶子径である. どの結晶軸方向にも結晶が均一に歪んでいると仮定し, セリアに起因する $2\theta=28.5, 33.1, 47.5, 56.3, 59.1, 69.4, 76.7, 79.1^\circ$ におけるピークの β 及び θ を用い, Williamson-Hall プロットにより微視歪を考慮したセリアの結晶子径を算出した. 走査型電子顕微鏡 JSM-7000F (株日本電子) を使用し, アルミナ担持セリア触媒のアルミナ上のセリアの形態を観察した. 比表面積の測定には SHIBATA SA1100 system (株柴田科学) を用いた.

4-2-2. 酸素ストレージ能 (OSC)

TPR 測定により室温から 600°C までのアルミナ担持セリア触媒の昇温還元挙動を観察し、その後、酸素をパルスで導入することにより 600°C での酸素吸収量を測定した。TPR 測定の試料として、それぞれの粉末から約 2 mm 角のペレットを作製した。それらの試料の 0.1 g を U 字型の石英ガラス管に入れ、試料管に石英ウールを詰め、5% H_2/Ar ガスを TPR 装置内に流し、アルミナ担持セリア触媒を室温から 600°C まで 10°C/min で一定の昇温速度で加熱し昇温還元を行った。試料管中の試料を通過したガスを熱伝導度検出器 (Thermal Conductivity Detector : TCD) により検出した。600°C で 5% H_2/Ar ガス中で 20 分間保持した後、Ar ガ스에切り替え、試料上に酸素をパルスで導入し、試料通過後に検出される酸素のパルスの積分強度が一定となり濃度に変化がなくなるまでこの操作を続けた。初期のいくつかのパルスにおける強度の減少量を酸素吸収量として各パルスの低下分を積算し、600°C における OSC を測定した。また、TPR 測定を 5°C/min、15°C/min の昇温速度でも行い、それぞれの昇温速度による TPR 曲線の酸素放出温度と強度から、アレニウスプロットにより活性化エネルギーを求めた。

水素とセリア粒子表面の活性なサイトの酸素の反応の活性化エネルギーを水素濃度との一次反応と仮定して求めた。一次反応では、反応速度は速度定数 k を用いて以下のように表される。

$$-\frac{d[\text{H}_2]}{dt} = k[\text{H}_2] \quad (4.3)$$

反応開始時点の水素の濃度を a 、任意時点の水素の反応した濃度を x とし以下のように表した。

$$k = -\ln\left(1 - \frac{\Delta x}{a}\right) \quad (4.4)$$

5, 10, 15°C/min の昇温速度での TPR 測定におけるピークの最大温度 T における速度定数 k を求め、得られる $\ln(k)$ を $1/T$ に対してプロットし、その傾きから活性化エネルギーを求めた。

4-3. 結果

4-3-1. セリアの結晶相及び形態

50 mol%セリアを添加したアルミナ担持セリア触媒における XRD 測定の結果を Fig. 4.1 に示す. 検出されたピークはセリアとアルミナのみであった. また, 500°Cで熱処理を行った試料における Williamson-Hall プロットを Fig. 4.2 に示す. この図から求められる結晶子径は 23 nm であった.

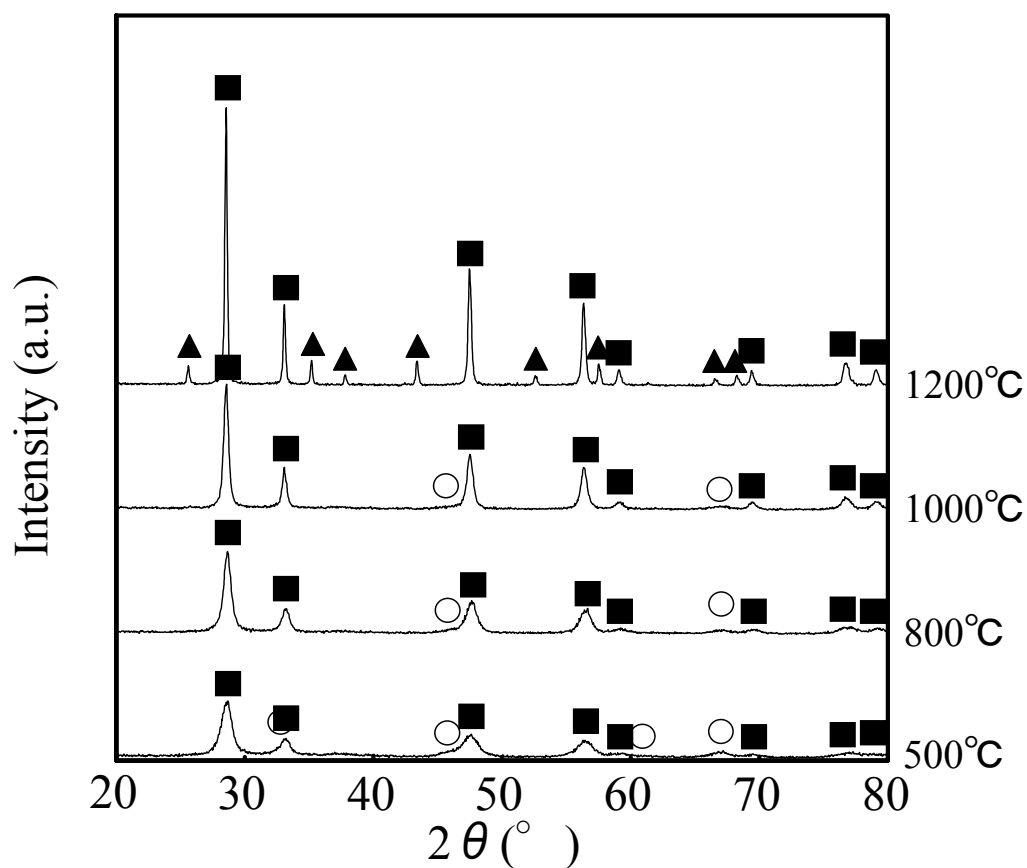


Fig. 4.1 X-ray Diffraction of 50 mol%CeO₂-Al₂O₃ heated at 500°C to 1200°C. ■: CeO₂ ○: γ Al₂O₃ ▲: α Al₂O₃.

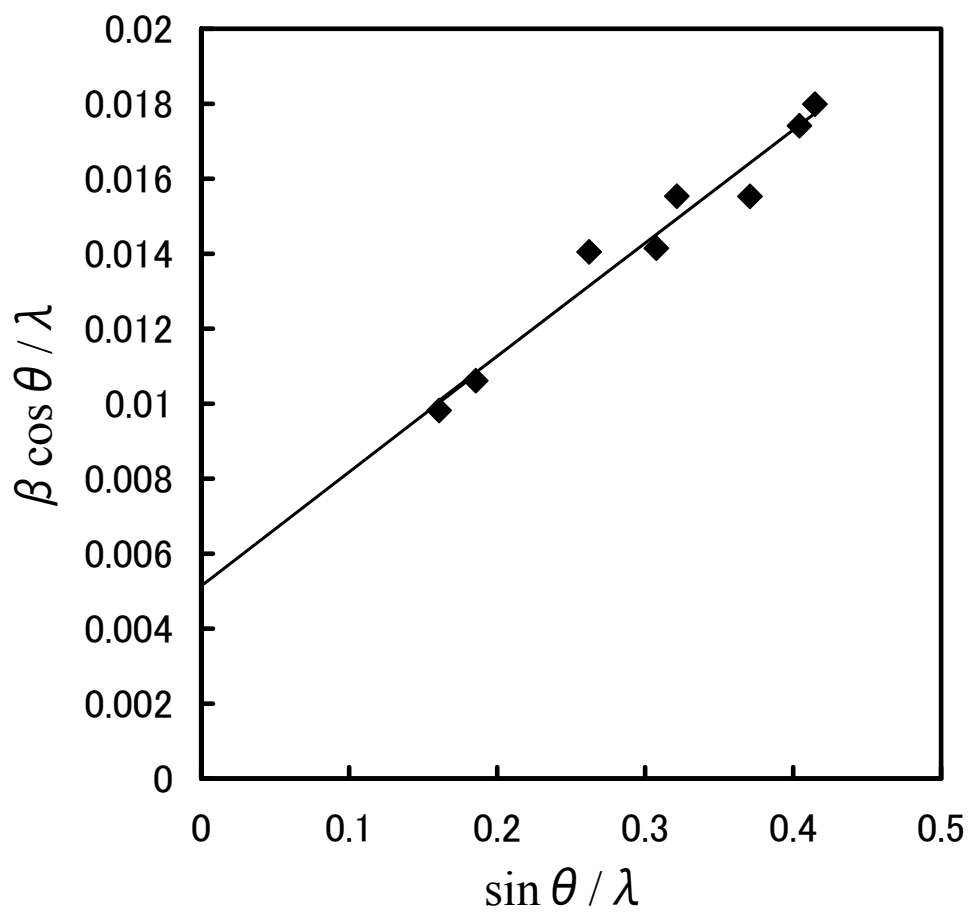


Fig. 4.2 Williamson-Hall plot of 50 mol%CeO₂-Al₂O₃ heated at 500°C.

XRD から Hall の式により求めたアルミナ粒子上のセリア粒子の結晶子径を Fig. 4.3 に示す. 熱処理温度の上昇に伴った結晶子径の増大に加え, 添加量によっても結晶子径が異なった. また, 1200°C で熱処理を行った試料では担体である γ アルミナが α アルミナへ転移し, それに伴ったセリア結晶子径の大幅な増大が確認された.

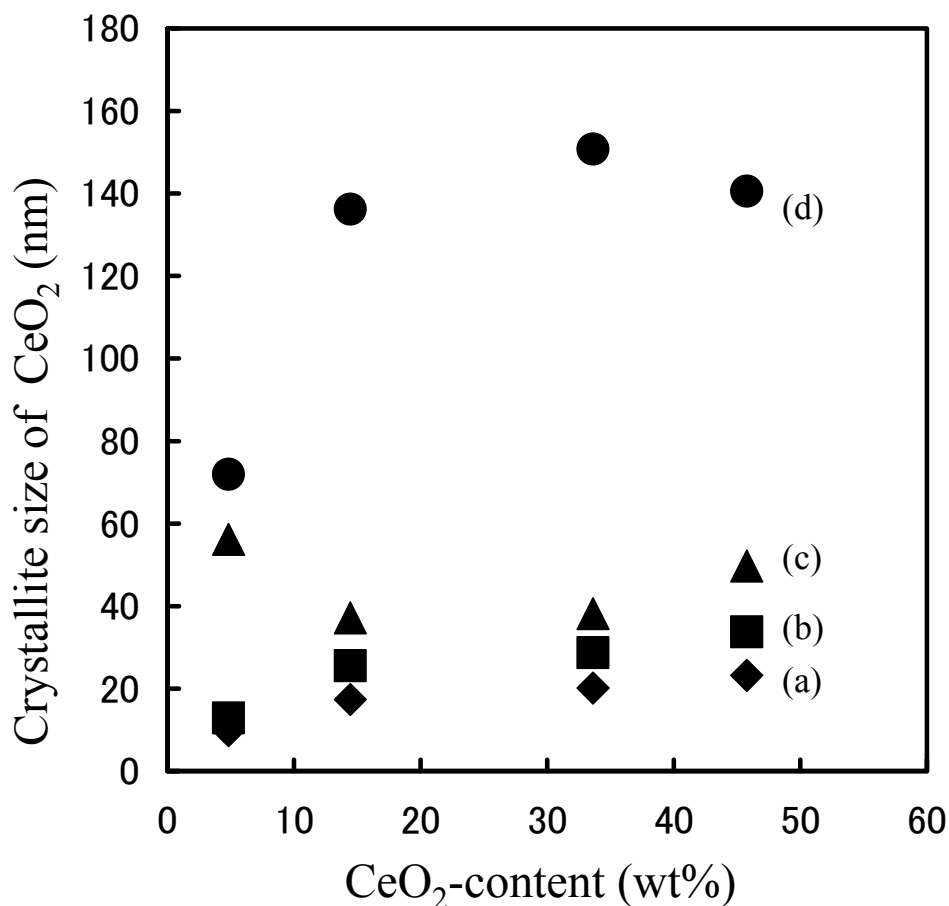


Fig. 4.3 Crystallite size of CeO₂ particles of alumina-supported ceria catalysts heated at (a) 500 (600)°C, (b) 800°C, (c) 1000°C and (d) 1200°C, respectively.

Fig. 4.4 にミクロな範囲での 30 mol%セリアを添加したアルミナ担持セリア触媒の粒子表面の二次電子像及び反射電子像を示す. アルミナ粒子上に数十 nm 程度のセリア結晶子が附着していた.

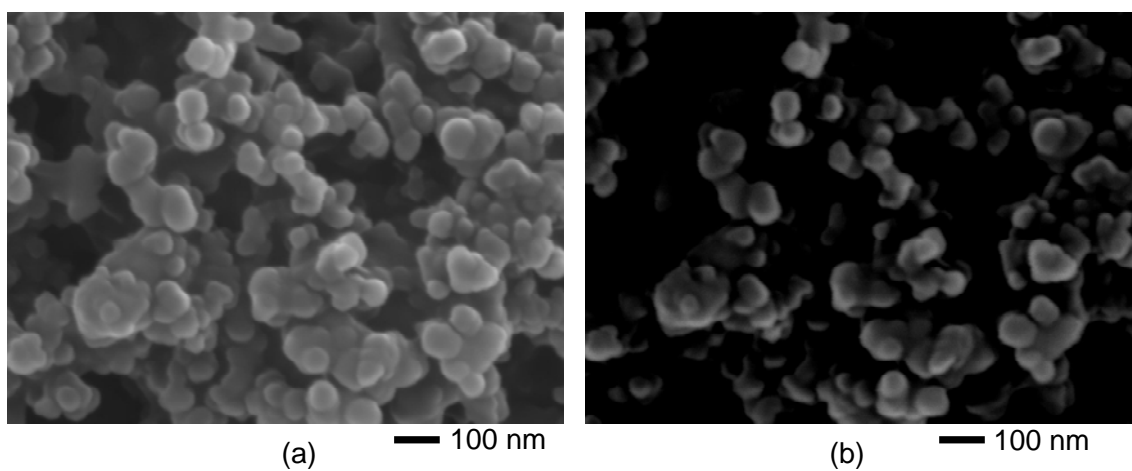


Fig. 4.4 Scanning Electron Microscope image of 30 mol%CeO₂-Al₂O₃ catalyst heated at 1000°C (a) SEM (b) REM.

4-3-2. 昇温還元法 (TPR) 測定

600°Cで熱処理を行った 3 mol%セリアを添加したアルミナ担持セリア触媒及び 500°Cで熱処理を行った 10, 30, 50 mol%セリアを添加した試料における TPR 曲線を Fig. 4.5 に示す. 3 mol%セリアを添加した試料では, 560°Cに 5% H_2/Ar ガス中の水素の消費に伴った酸素放出が見られるだけであったが, 添加量の多い試料では添加量によらずどの試料も 420, 560°C付近に酸素放出が見られた. また, 添加量に従って酸素放出量 (TPR 曲線の面積に相当) は増大した. 560°C付近の酸素放出はセリア粒子表層の酸素に起因するものとされている^{1), 5)-7), 9)-11)}. 本研究では, 添加量の多い試料において, この粒子表層の酸素に加えてさらに低温で活性な酸素種の存在が示唆される. しかし, 一度 TPR 測定及び酸素吸収量測定を行った試料を用いて再び TPR 測定を行うと, 420°Cの酸素放出ピークは観察されなくなった. 高温側の酸素放出の温度には各試料間で相違は見られなかった.

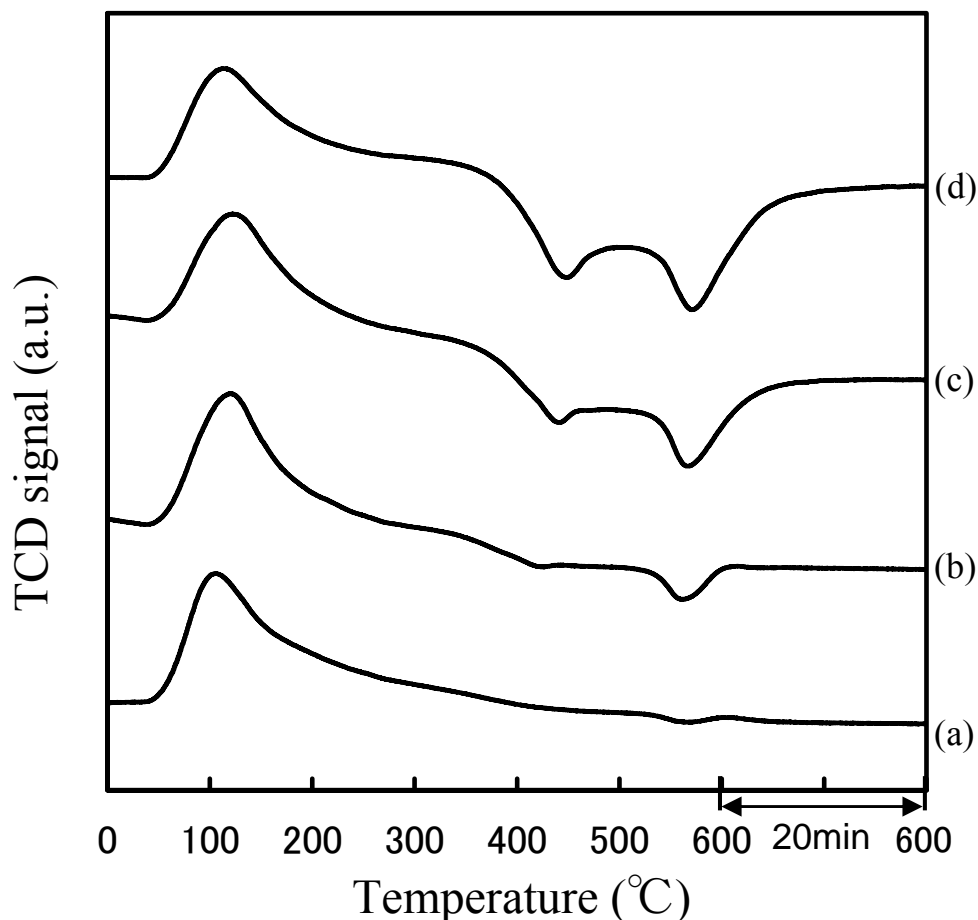


Fig. 4.5 TPR trace of alumina-supported ceria catalysts heated at 500 (600)°C ((a) 3, (b) 10, (c) 30 and (d) 50 mol% CeO_2 to Al_2O_3 , respectively).

50 mol%セリアを添加したアルミナ担持セリア触媒における熱処理温度毎の TPR 曲線を Fig. 4.6 に示す. 420°Cでのピークは500°Cで熱処理を行った試料で観察されるのみであった. 熱処理温度の増加に従って酸素放出量は減少した. また, 600°C付近の酸素放出ピークは熱処理温度に従って高温側にシフトした.

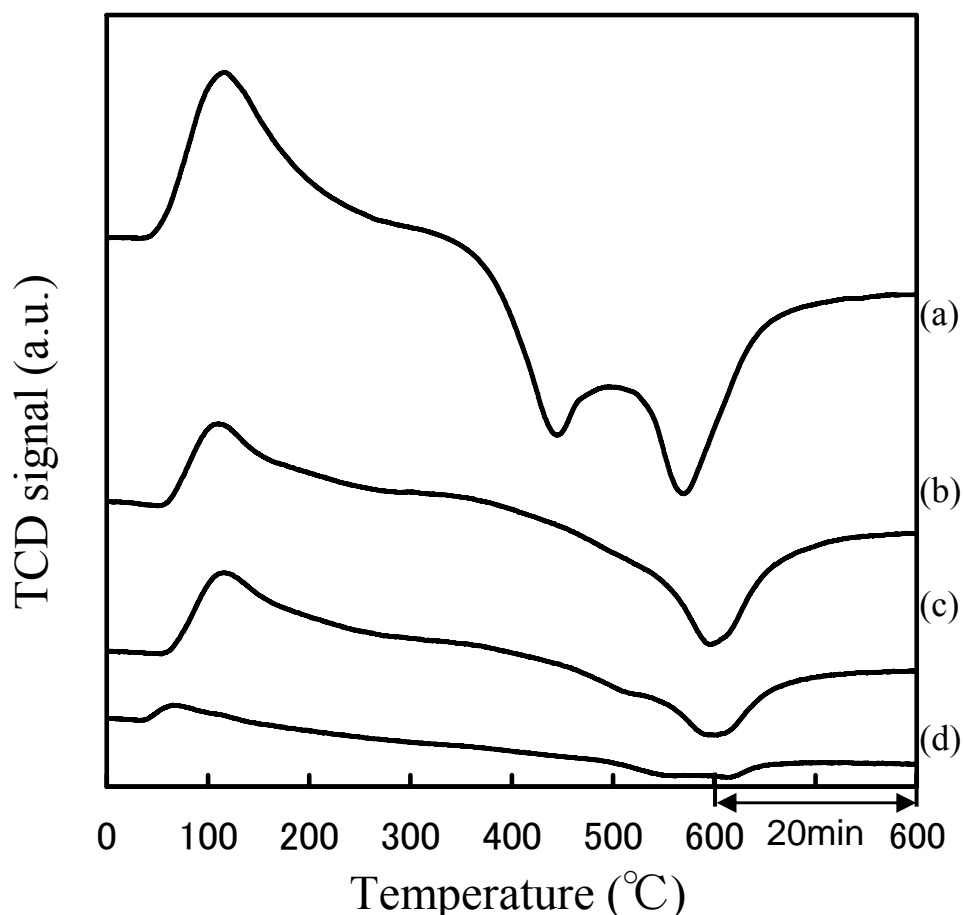


Fig. 4.6 TPR trace of 50 mol% $\text{CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ heated at (a) 500°C, (b) 800°C, (c) 1000°C and (d) 1200°C, respectively.

4-3-3. 酸素吸収量測定

Figs. 4.7, 4.8 にそれぞれアルミナ担持セリア触媒における試料重量当たりの酸素吸収量及びセリア 1 mol 当たりの酸素吸収量を示す. 試料重量当たりの酸素吸収量は酸素放出量と同様, 添加量に従って大きくなり, 熱処理温度の増加に従って減少した. セリア 1 mol 当たりの酸素吸収量は, どの濃度のセリアを添加したアルミナ担持セリア触媒においても, 熱処理温度の増加に従って減少した. また, セリアの添加量によっても異なる値を示した.

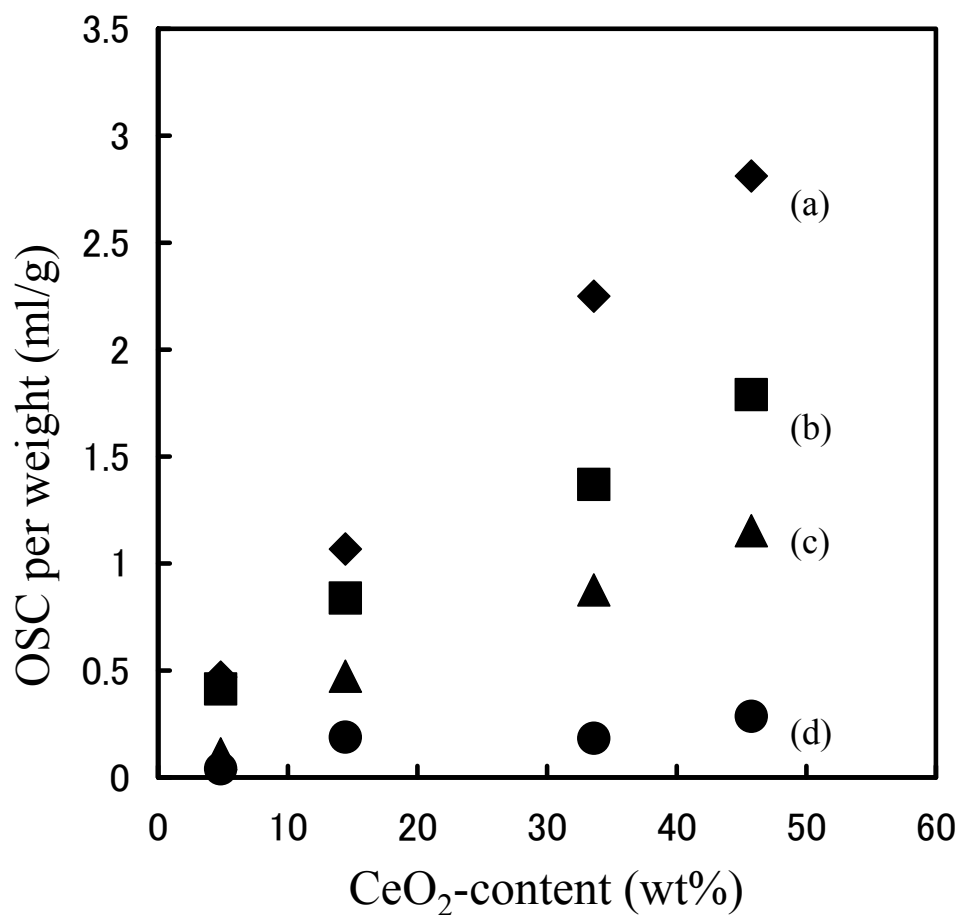


Fig. 4.7 OSC per weight of alumina-supported ceria catalysts heated at (a) 500 (600)°C, (b) 800°C, (c) 1000°C and (d) 1200°C, respectively.

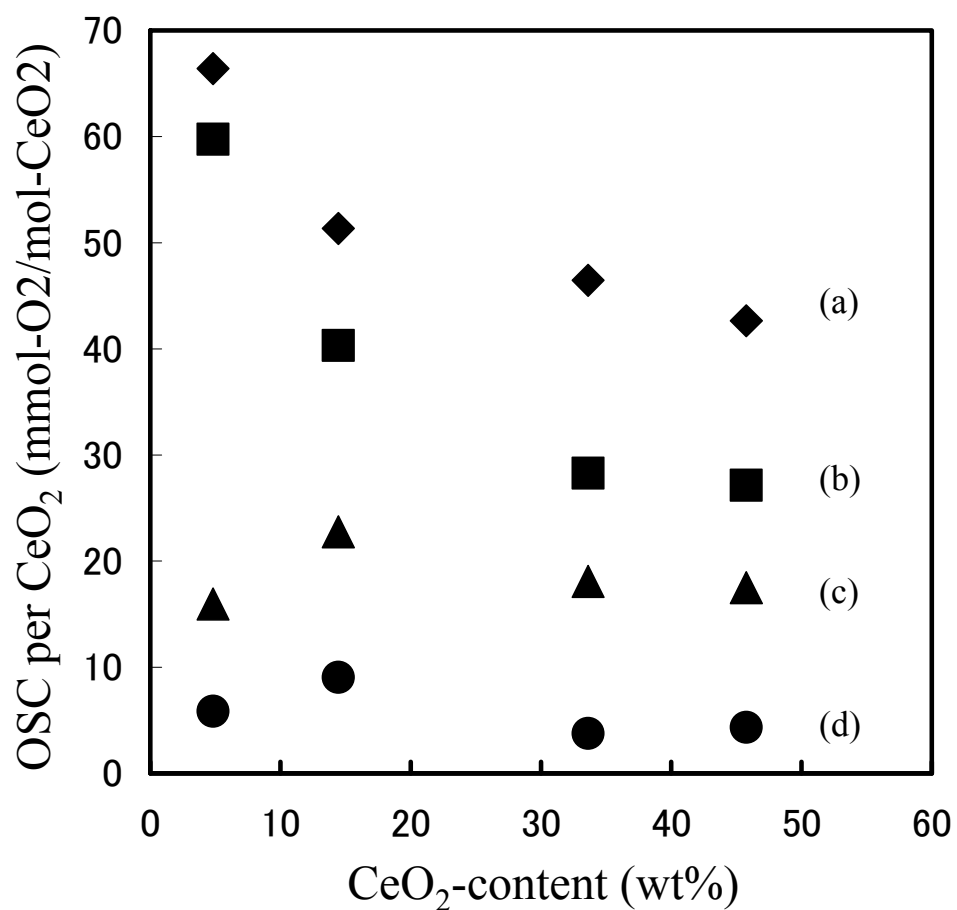


Fig. 4.8 OSC per CeO₂ of alumina-supported ceria catalysts heated at (a) 500 (600)°C, (b) 800°C, (c) 1000°C and (d) 1200°C, respectively.

4-3-4. 活性化エネルギー

Table 4.1 に 500°C で熱処理を行ったアルミナ担持セリア触媒の TPR 測定における 420°C と 560°C での酸素放出の活性化エネルギーを示す. どの添加量の試料においても 420°C での酸素放出の活性化エネルギーは 75 から 85 kJ/mol, 560°C での酸素放出の活性化エネルギーは 135 から 145 kJ/mol であった. これらのデータは, 活性化エネルギーは添加量によらず一定であり, 500°C で熱処理を行った 10, 30, 50 mol%セリアを添加した試料ではセリア粒子表層での酸素の吸収放出の過程に違いはないことを示唆する.

Table 4.1 The activation energy (E) at two peaks of alumina-supported ceria catalysts.

added amount of ceria		E of peak at 420°C	E of peak at 560°C
(mol%)	(wt%)	(kJ/mol)	(kJ/mol)
10	14	74 ± 6	144 ± 7
30	34	85 ± 0.1	133 ± 4
50	46	82 ± 5	141 ± 13

4-4. 考察

4-4-1. アルミナ担持セリア触媒における反応

500°Cで熱処理を行った 10, 30, 50 セリアを添加したアルミナ担持セリア触媒では, 420°Cと 560°C付近に二つの酸素放出が見られたが, 一度 TPR 測定及び酸素吸収量測定を行った試料, また, 800°C以上で熱処理を行った試料では, 420°Cでの酸素放出は観察されなかった. セリア粒子の表面には, 化学吸着した水分子または水酸基が存在するが^{9),12)-13)}, 昇温還元過程ではこれらがまず脱離し, その後セリア表面に残った酸素が 420°Cで水素と反応したと考えられる. 一度還元-酸化処理を行った試料及び酸化雰囲気下(空气中), 800°C以上で熱処理を行った試料では, この 420°Cでのピークに起因する表面の活性な酸素サイトが再配列により消失したためピークが観察されない. 従って, 600°C以上での酸化還元条件でのセリア粒子表面上の酸素の除去が欠陥形成を伴う表面の再配列を引き起こすと考えられる. 一方, 560°Cでのピークは, 表面の酸素の脱離後, さらにセリアの表面から脱離した酸素と水素の反応によるものであると考えられる. Yaoら⁷⁾は, アルミナ担持セリア触媒において, 前処理の後 TPR 測定を行うと 500, 750 及び 850°Cに 3 つのピークが現われることを示し, その最も低温のピークが表面を覆っている酸素の放出に帰属されることを示した. 本研究では 560°Cでのピークの終了時の 600°Cで 20 分還元処理すると酸素放出はなくなっており, その後行う酸素パルス導入により求められる酸素吸収量はセリア粒子表面での OSC を表すと考えられる.

Table 4.1 にアルミナ担持セリア触媒の活性化エネルギーを示す. Al-Madら¹²⁾の報告によれば, セリア粒子の還元雰囲気下での電気伝導度測定において初期に二つのステップが観察され, それぞれの活性化エネルギーは 86 と 115 kJ/mol であり, 一つ目は表面酸素の脱離, 二つ目は表面の還元へ帰属されるとしている. 本研究の測定での 420°Cと 560°Cの二つの酸素放出における活性化エネルギーはそれぞれ 80, 140 kJ/mol であった. 本研究の一つ目の 420°Cのピークは Al-Mad らの第一ステップに相当すると考えられる. 一方, 二つ目のピークにおける活性化エネルギーは 140 kJ/mol で, 115 kJ/mol より高い. この活性化エネルギーの相違は, セリア粒子の表面の還元に加え別の反応も含まれるためであると考えられる. すな

わち、420°Cでのピークにおいて放出した酸素はセリア粒子表面の酸素の脱離によるものだが、560°Cでのピークにおいて放出したはセリア表面の還元に加え担体であるアルミナとの反応も関与したものである可能性がある。

4-4-2. セリア結晶子径の影響

XRD から Hall の式により求めたアルミナ粒子上のセリア粒子の結晶子径を添加量、熱処理温度で比較すると、熱処理温度の上昇に伴った結晶子径の増大に加え、添加量の増加によっても結晶子径がわずかに増大し (Fig. 4.3), それに伴ってセリア 1 mol 当たりの OSC は低下した (Fig. 4.8). Yaoら⁷⁾は添加量の増加によるセリア粒子の分散性の低下により OSC が低下するという報告をしている。今回の測定結果はこの分散性を測定されたセリアの結晶子径に対する依存性として示したものである。セリアの結晶子径の増大はセリア粒子の比表面積の低下をもたらし、酸素を放出する表面サイトの減少によりセリア 1 mol 当たりの OSC が低下すると考えられる。

アルミナ担持セリア触媒の BET 比表面積は熱処理温度、添加量に従って低下する。この比表面積の低下は担体であるアルミナ粒子表面へのセリアの被覆によるアルミナ自身の比表面積の低下によるほか、添加量に依存する現象としてのセリア粒子同士の凝集のため起こる。OSC がセリア粒子の表面において起こる場合、これらの影響も考えなくてはならない。

アルミナ担持セリア触媒から放出する酸素のサイトを考えるために、2 種類の比表面積の比較を行った。一つは BET 比表面積測定の実測値 (SA_{obs}) であり、もう一つは XRD から Hall の式を用いて算出した結晶子径から求めた比表面積 (SA_{calc}) である。

アルミナ担持セリア触媒の比表面積 (SA_{obs}) は BET 法により求めた。一方、 SA_{calc} は以下のようにして求めた。アルミナ粒子上に生成したセリア結晶子径は Hall の式を用いて求められた。アルミナ粒子の表面上に、セリア結晶子が重なることなく分散していると仮定して、それぞれの試料 1 g におけるセリアの質量と結晶子径を用い、以下の式を用いてアルミナ担持セリア触媒の比表面積を算出した。

$$SA_{calc} = SA_{Al_2O_3} (1 - wt_{CeO_2}) + \frac{6}{\rho_{CeO_2} L} wt_{CeO_2} \quad (4.5)$$

$SA_{Al_2O_3}$ はアルミナ単体の BET 比表面積, wt_{CeO_2} は試料 1 g 当たりのセリアの質量, ρ_{CeO_2} はセリアの密度, L はセリアの結晶子径である. 式(4.5)により求めたそれぞれの SA_{calc} と SA_{obs} の比較を Fig. 4.9 に示す. SA_{obs} は, どの温度で熱処理を行った試料でもセリアの添加量が多くなるに従い SA_{calc} と比較してより低い値を示すようになった. セリアはアルミナの 1 次粒子上, 2 次粒子上に担持される. セリアの添加量が 3 mol% の試料においては SA_{obs} と SA_{calc} はほぼ同じ値を示し, セリア結晶子がアルミナ粒子上に重なることなく単分散していると考えられる. 一方, セリアの添加量が多い場合では, 硝酸セリウム水溶液をアルミナに浸漬したときに内側の大きな細孔に吸蔵された過剰なセリア前駆体がアルミナ粒子と弱く結合しており, 乾燥時にそれらが溶媒の蒸発に伴ってアルミナ成形粒子表面近傍で濃縮され, 細孔入口やアルミナの外表面に凝集する. セリアの添加量が 10 mol% 以上の試料における SA_{obs} と SA_{calc} の差は, このようなセリア粒子の凝集やアルミナ粒子表面の被覆が起こることを定量的に示すものであり, SEM 観察によっても 500°C で熱処理した試料でさえ添加量の多い試料においてセリア粒子の粗大化が確認された (Fig. 4.10).

ここで, 比較のためアルミナ担体のないセリア粉末を均一沈殿法により作製し, 600°C 及び 800°C で熱処理を行った比表面積が異なる試料においてアルミナ担持セリア触媒と同様に SA_{obs} と SA_{calc} を求めた. XRD から Hall の式を用いて得られた結晶子径は 600°C, 800°C で熱処理を行った試料でそれぞれ 66.7, 153 nm であり, SA_{calc} はそれぞれ 12, 5.4 m²/g であった. このときの SA_{obs} はそれぞれ 12, 5.4 m²/g であり, SA_{calc} と一致した.

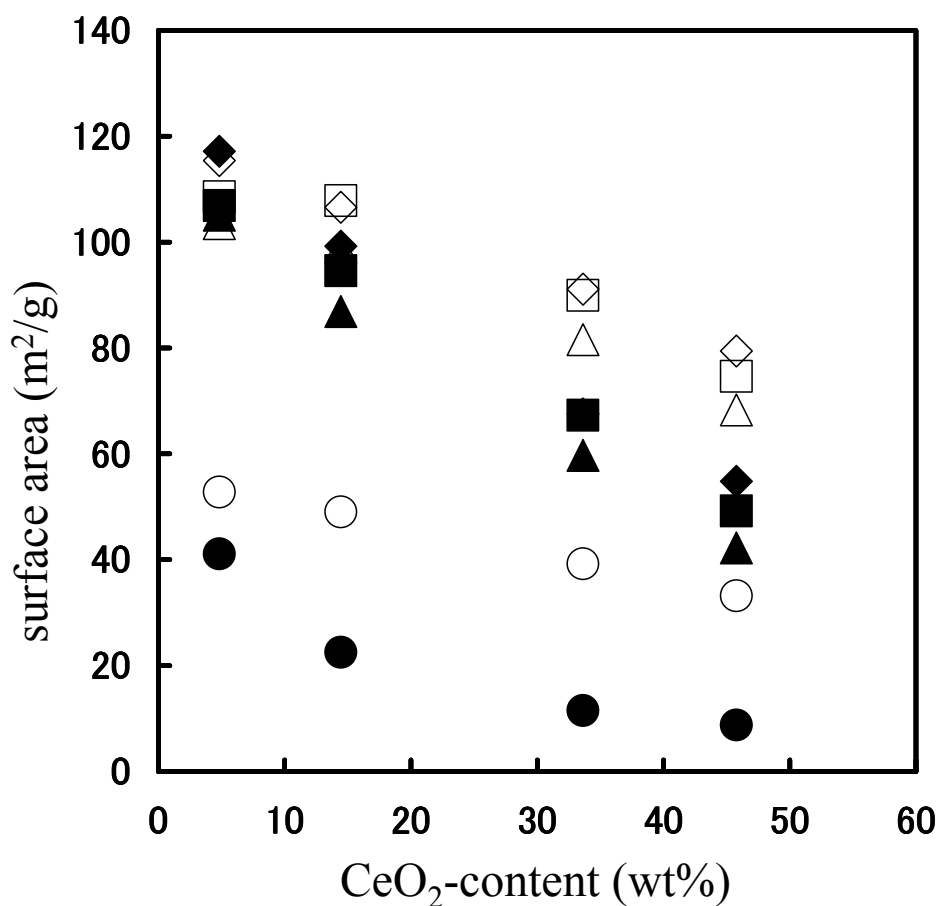


Fig. 4.9 Comparison between SA_{obs} (◆, ■, ▲, ●) and SA_{calc} (◇, □, △, ○) for alumina-supported ceria catalysts heated at ◆ 500 (600)°C, ■ 800°C, ▲ 1000°C and ● 1200°C, respectively.

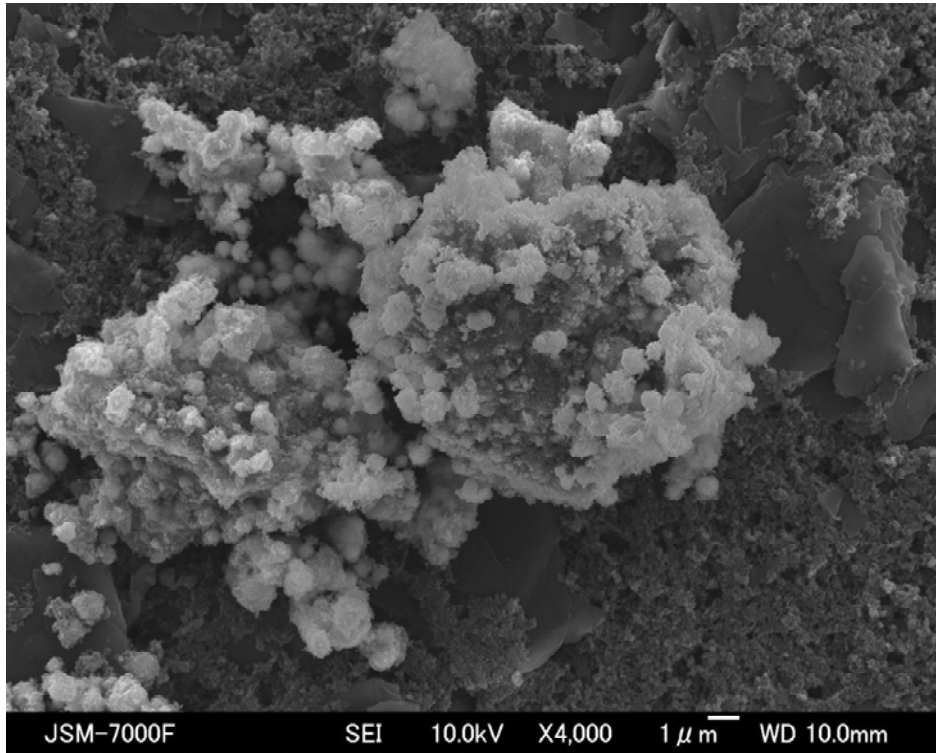


Fig. 4.10 Scanning Electron Microscope image of 50 mol%CeO₂-Al₂O₃ catalyst heated at 500°C.

4-4-3. セリア粒子表層の酸素吸収放出

アルミナ担持セリア触媒において、セリアの添加量が多い試料ではセリア-アルミナ粒子界面が存在し、また、活性化エネルギーの観点からその界面での反応が OSC へ関与することが示唆された。ここで、この影響を調べるために、セリア粒子が均一に単分散しており、表面に酸素が露出したセリアの立方体微結晶を考え、以下のようにして OSC を今回測定した結晶子径と関連付け、セリアの表面積当たりの OSC(これを OSC*とする)を以下の式により求めた。OSC はセリア 1 mol 当たりの酸素吸収量(モル量)、 M_{CeO_2} はセリアの分子量、 ρ_{CeO_2} 、 L は式(4・5)と同じである。

$$\text{OSC}^* = \text{OSC} \frac{\rho_{\text{CeO}_2} L}{6M_{\text{CeO}_2}} \quad (4\cdot6)$$

均一沈殿法で作製した試料におけるセリア 1 mol 当たり OSC は、600, 800°Cで熱処理を行ったものでそれぞれ 11.4, 4.6 mmol-O₂/mol-CeO₂であり、上式により OSC*を求めるとそれぞれ 5.4, 5.0 μmol-O₂/m²となる。

Figs. 4.11, 4.12 にアルミナ担持セリア触媒におけるセリア 1 mol 当たり OSC と $6/\rho_{\text{CeO}_2}L$ との比較を示す。 $6/\rho_{\text{CeO}_2}L$ はセリア粒子の比表面積を表し、式(4・6)により、各組成のプロットの傾きから OSC*を求めることができる。10, 30, 50 mol%添加した試料について OSC*を求めると、それぞれ 6.7, 6.1, 6.7 μmol-O₂/m²であり、純粋なセリア試料より高い値を示した。また、3 mol%セリアを添加したアルミナ担持セリア触媒では、OSC*は 5.2 μmol-O₂/m²でセリア単体のものと同程度であり(Fig. 4.12)、添加量の多い試料と比較して低い値を示した。第 3 章の XPS 測定の結果から推測されるように、3 mol%添加した試料ではセリア粒子はアルミナ粒子上に高分散している。この場合、セリア粒子表面のほとんどが気相と接しており、セリア-アルミナ粒子界面での反応の前にセリア粒子表面のみからの酸素の放出で活性なサイトの酸素を全て消費するため⁷⁾、表面積当たりの OSC が純粋なセリア試料と同じ値になったと考えられる。

Fig. 4.9 における SA_{obs} と SA_{calc} の比較から、添加量の増大にともなってセリア粒子の凝集やアルミナ粒子表面の被覆が起こっていることがうかがえる。純粋なセリア試料及びセリア粒子がアルミナ上に高分散した 3 mol%セリアを添加したアルミナ担持セリア触媒と比較して、凝

集しセリア-アルミナ粒子界面の多い 10, 30, 50 mol%セリアを添加した試料の表面積当たりの OSC は高くなっている. アルミナ担持セリア触媒において 600°Cでの OSC に用いられる酸素は, セリア粒子同士の界面やセリア粒子とアルミナ粒子との界面も含んだセリア粒子表面の可逆的酸化還元反応によって, 有効に吸収放出されると考えられる.

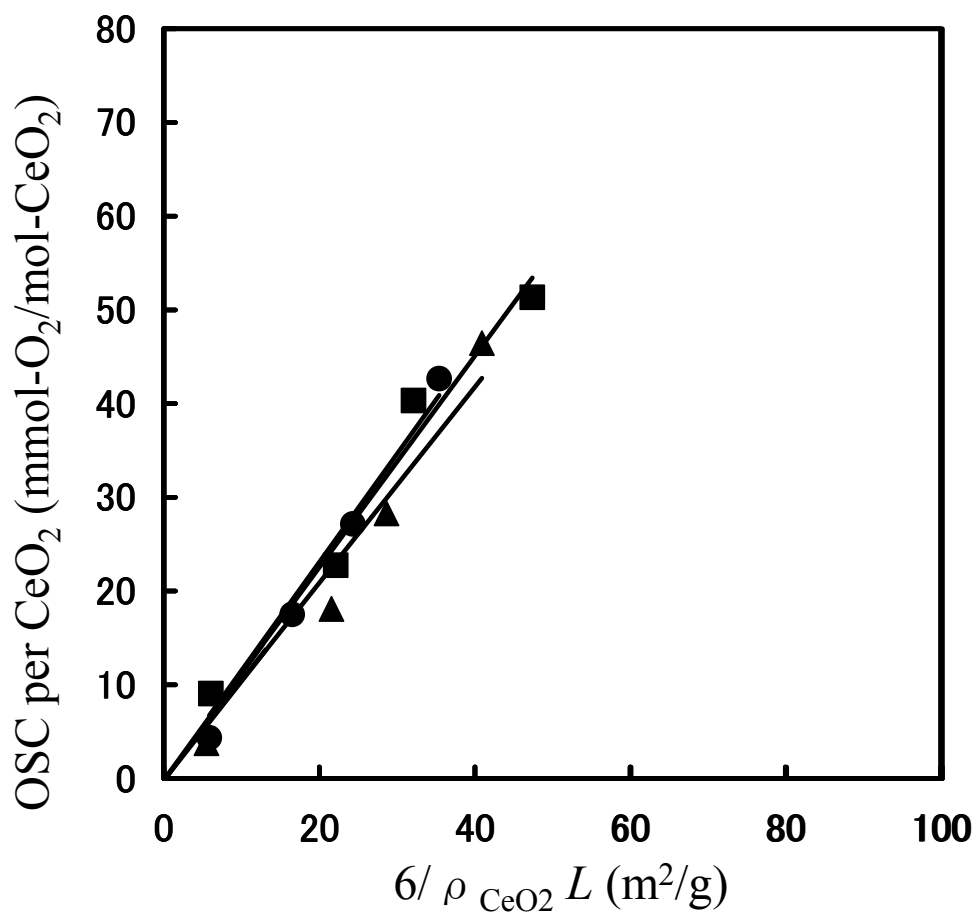


Fig. 4.11 Relationship between OSC per CeO₂ and surface area of alumina-supported ceria catalysts added
 ■ 10, ▲ 30 and ● 50 mol% CeO₂ to Al₂O₃.

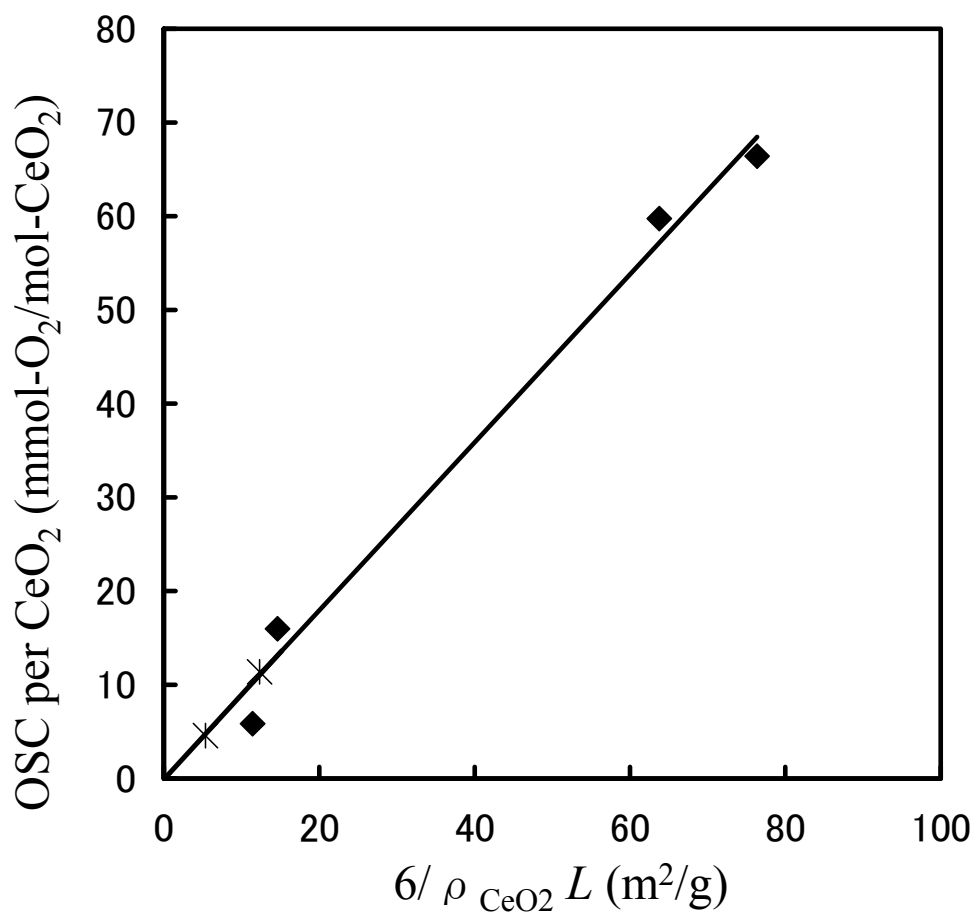


Fig. 4.12 Relationship between OSC per CeO_2 and surface area of alumina-supported ceria catalysts added
 ◆ 3 mol% CeO_2 to Al_2O_3 and * CeO_2 .

4-5. まとめ

添加量が 3, 10, 30, 50 mol%のセリア粒子を分散させたアルミナ担持セリア触媒を含浸法を用いて調製し、それぞれの試料において、比較的低温(600°C)での還元による昇温還元法(TPR)測定及び酸素ストレージ能(OSC)測定を行った。得られた OSC と XRD から求めた結晶子径を用い、添加量の多い試料におけるセリアの結晶子径とセリア-アルミナ粒子界面、OSC の関係を調べた。

セリアの添加量の増加に従って XRD 測定から求めたアルミナ担持セリア触媒におけるセリアの結晶子径は大きくなった。また、それらの試料におけるセリア 1 mol 当たりの酸素吸収量は低下した。

500°Cで熱処理を行った 10, 30, 50 mol%セリアを添加したアルミナ担持セリア触媒において、TPR 測定では 420°Cと 560°Cに二つの酸素放出ピークが見られた。420°Cにおけるピークは、水分子または水酸基の脱離後に残った酸素と水素との反応によるもの、560°Cにおけるピークは、セリア粒子の表面から脱離した酸素と水素との反応によるものであると考えられる。

また、純粋なセリア試料及びセリアが高分散した 3 mol%セリアを添加したアルミナ担持セリア触媒の OSC と比較すると、セリア-アルミナ粒子界面の存在により 10, 30, 50 mol%セリアを添加した試料のセリアの表面積当たりの OSC は増大した。セリアの添加量の多い試料において、セリア粒子とアルミナ粒子の界面における酸素の吸収放出が OSC に関与することが示唆された。

参考文献

- 1) A. Trovarelli, *Catalysis Review*, 38, 439-520(1996).
- 2) M. Sugiura, M. Ozawa, A. Suda, T. Suzuki, and T. Kanazawa, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 78(5), 752-767(2005).
- 3) M. Ozawa, M. Kimura, and A. Isogai, *Journal of Alloys and Compounds*, 193(1-2), 73-75(1993).
- 4) M. Ozawa, and M. Kimura, *Journal of material science letters*, 9(3), 291-293(1990).
- 5) M. Haneda, T. Mizushima, N. Kakuta, A. Ueno, and Y. Sato, *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 66, 1279-1288(1993).
- 6) J. Z. Shyu, W. H. Weber, and H. S. Gandhi, *The journal of Physical Chemistry*, 92(17), 4964-4970(1988).
- 7) H. C. Yao, and Y. F. Yu-Yao, *Journal of Catalysis*, 86, 254-265(1984).
- 8) W. H. Hall, *Journal of the Institute of Metals*, 75, 1127-1129(1949).
- 9) V. Perrichon, A. Laachir, G. Bergeret, R. Frety, and L. Tournayan, *Journal of Chemical Society, Faraday transactions*, 90(5), 773-781(1994).
- 10) M. F. L. Johnson, and J. moo, *Journal of catalysis*, 103, 502-505(1987).
- 11) A. Piras, S. Colussi, A. Trovarelli, V. Sergo, J. Llorca, R. Psaro, and L. Sordelli, *The journal of physical chemistry B*, 109(22), 11110-11118(2005).
- 12) A. Laachir, V. Perrichon, A. Badri, J. Lamotte, E. Catherine, J. C. Lavelley, J. E. Fallah, L. Hilaire, F. L. Normand, E. Quemere, G. N. Sauvion, and O. Touret, *Journal of Chemical Society, Faraday transactions*, 87(10), 1601-1609(1991).
- 13) C. Morterra, V. Bolis, and G. Magnacca, *Journal of Chemical Society, Faraday transactions*, 92(11), 1991-1999(1996).

第5章 Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒の触媒活性

5-1. 緒言

第 1 章でも述べたとおり、工業の発展と共に進んできた環境問題は年々悪化する一方であり、それらを改善するため自動車排ガス浄化触媒などの環境触媒の性能向上が常に期待されている。自動車排ガス浄化触媒(三元触媒)は主に、担体であるアルミナに、触媒である貴金属と、触媒の浄化能及び耐久性の向上を目的として添加される助触媒としてセリアなどの金属酸化物、複合酸化物を担持させたものである。セリアは酸素ストレージ能 (oxygen storage capacity : OSC) を有し、周囲の雰囲気に対応して酸素を吸収放出することが出来る。また、触媒として用いられる白金やロジウム、パラジウムなどはセリアの OSC を向上させる¹⁾。貴金属とセリア間の相互作用を調べることは自動車排ガス浄化触媒において重要な研究課題である。

昇温還元法 (Thermal Programmed Reduction : TPR) は各温度での還元挙動を調べるには最適な測定方法であり、これまでに CeO₂-Al₂O₃²⁾ や Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒³⁾ におけるセリア粒子についてもこの方法により研究が行われてきた。Pt の添加によるセリアの活性化についての報告はいくつかあり¹⁾、CO などの反応種を Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒と反応させ、その最終の転化率から活性化エネルギーが求められている⁴⁾⁻⁶⁾ が、昇温還元時における各温度での酸素放出における活性化エネルギーの物性的データは求められていない。また、第 4 章により、10 mol% 以上セリアを添加したアルミナ担持セリア触媒において、純粋なセリア試料及び 3 mol% セリアを添加した試料と比較しセリアの表面積当たりの OSC が向上することが示された。さらに、セリアの添加量が多い試料のほうがセリア粒子上に Pt をよく分散させ還元を容易にする⁷⁾ が、多量 (20 wt% 以上) のセリアを添加した Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒についての材料面からの詳細な研究は行われていない。

本研究において、第 4 章により、セリアの添加量の多いアルミナ担持セリア触媒におけるセリアのアルミナへの担持効果、また、熱処理による活性化を示した。本章では、さらに Pt を添加した Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒を含浸法により調製し、セリアの添加量の多い試料における Pt の添加効果を調べた。昇温還元時に見られる酸素放出の活性化エネルギーを求めることに

より, それぞれの酸素放出に用いられる Pt により活性化されたセリア粒子表面の酸素サイトを検討した.

5-2. 実験

5-2-1. 試料作製

γ アルミナ (Al_2O_3 :住友化学株) に対して 10, 30, 50 mol%相当の Ce を加えるために必要な硝酸セリウム ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$:和光純薬株) を秤量し, 少量の水に溶かした. その溶液に所定量の γ アルミナ粉末を加え, 液を含浸, 十分攪拌混合後, 120°C で 12 時間乾燥し, 空气中 600°C (昇温速度 $5^\circ\text{C}/\text{min}$) で 3 時間焼成後, 粉碎しアルミナ担持セリア触媒を作製した. 得られた試料にジニトロジアンミン白金硝酸溶液を用いそれぞれの添加量のアルミナ担持セリア触媒に対して 1 wt%相当の Pt を加えるために必要な量を少量の水で薄め, アルミナ担持セリア触媒にその溶液を加え, 上記と同様な含浸, 乾燥, 焼成操作を行い Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒を作製した. さらに, 得られた試料に対し $800, 1000^\circ\text{C}$ で熱処理を行った.

5-2-2. 酸素ストレージ能 (OSC)

実験方法は 4-2-2 と同様である. Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒に対し一度昇温還元-酸素吸収量測定を行い, 600°C での酸化処理とした. 同じ試料を再び室温から 600°C まで 5% H_2/Ar ガス中, $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の一定の昇温速度で加熱し, そのときの還元挙動を熱伝導度検出器 (Thermal Conductivity Detector : TCD) からの信号をモニタリングすることにより評価した. 600°C で 5% H_2/Ar ガス中で 20 分間保持した後, Ar ガスに切り替え, 試料上に酸素をパルスで導入し, 試料通過後に検出される酸素のパルスの積分強度が一定となり濃度に変化がなくなるまでこの操作を続けた. 初期のいくつかのパルスにおける強度の減少量を酸素吸収量として積算し, 600°C における OSC とした. また, アルミナ担持セリア触媒と同様, TPR 測定を $5^\circ\text{C}/\text{min}$, $15^\circ\text{C}/\text{min}$ の昇温速度でも行い, それぞれの昇温速度による TPR 曲線の酸素放出温度と強度から, アレニウスプロットにより活性化エネルギーを求めた.

水素と Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒との反応は, Pt により活性化された水素とセリア表面の活性なサイトの酸素との反応が律速段階であると仮定し, 水素濃度に対する一次反応として以下の式を用いた⁸⁾.

$$2 \ln T_m - \ln \beta + \ln[\text{H}_2]_m = \frac{E}{RT_m} + \text{const.} \quad (5.1)$$

5, 10, 15°C/min の昇温速度での TPR 測定におけるピークの最大温度 T における速度定数 k を求め、得られる $\ln(k)$ を $1/T$ に対してプロットし、その傾きから活性化エネルギーを求めた。

5-3. 結果

5-3-1. 結晶相及び形態

セリアを 50 mol% 添加した Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒の XRD 測定の結果を Fig. 5.1 に示す. 検出された XRD のパターンからはセリア, アルミナ, 白金のピークのみ検出された. 熱処理温度の増大に従って各組成のピークが鋭くなっており, 熱処理の影響による結晶子径の増大が確認された.

Fig. 5.2 にマクロな範囲でのセリアを 50 mol% 添加した Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒の粒子表面の二次電子像及び反射電子像を示す. 600°C で熱処理を行った試料では Pt 粒子は見られなかったが, 800°C で熱処理を行った試料では 50 nm 程度の Pt 凝集粒子が確認された.

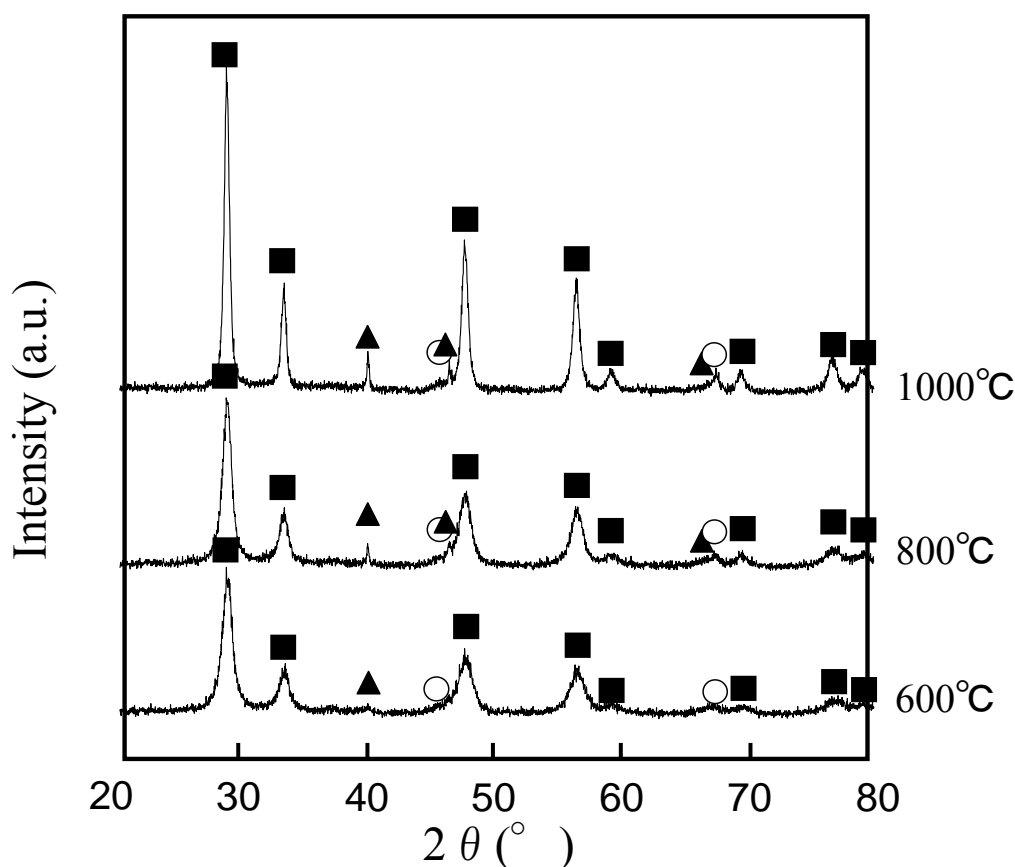


Fig. 5.1 X-ray Diffraction of Pt-50 mol%CeO₂-Al₂O₃ heated at 600°C to 1000°C. ■ : CeO₂ ○ : γ Al₂O₃ ▲ : Pt

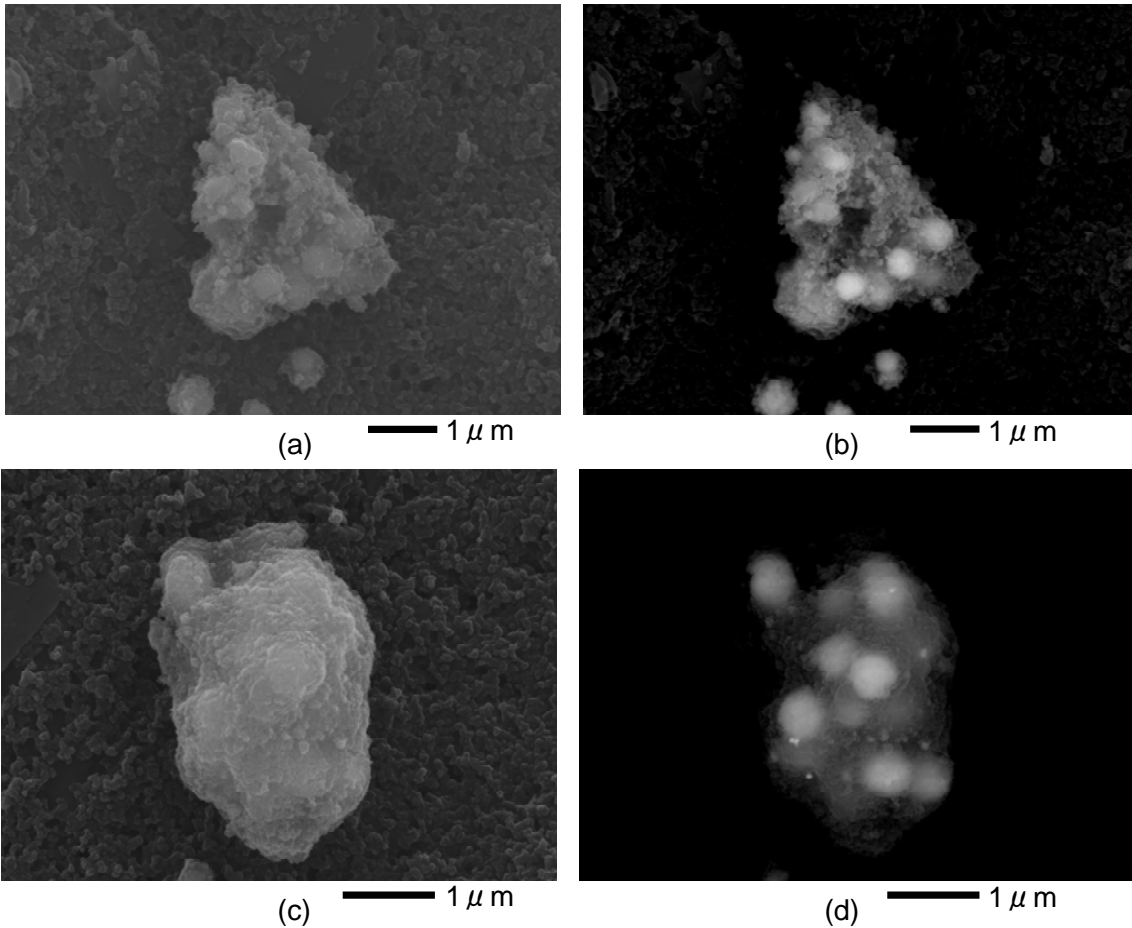


Fig. 5.2 Scanning Electron Microscope image of Pt-50 mol%CeO₂-Al₂O₃ heated at 600°C (a) SEM (b) REM and heated at 800°C (c) SEM (d) REM .

5-3-2. 昇温還元法 (TPR) 測定

セリアを 10 及び 50 mol% 添加した Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒の TPR 測定の結果を Fig. 5.3 に示す。どのセリアの添加量, 熱処理温度の試料も 600°C (20 分保持) でピークが見られた。また, Pt を添加しない試料と比較してより低温にピークが見られた。600°C で熱処理を行った試料では, 160°C, 260°C にピークが見られ, 添加量の増加に従って酸素放出量 (ピークの積分面積に相当) が増加した。800°C 以上で熱処理を行った試料では, 添加量により酸素が放出する温度が異なった。800°C で熱処理を行った場合では, セリアを 10 mol% 添加した試料では 180°C, 270°C にピークが見られ, セリアを 50 mol% 添加した試料では 140°C, 260°C にピークが見られた。また, セリアを 50 mol% 添加した試料における 140°C でのピークに起因される酸素放出は, 10 mol% セリアを添加した試料の 180°C でのピークと比較してより低温から緩やかに開始している。1000°C で熱処理を行った場合については, セリアを 10 mol% 添加した試料では 210, 280, 390°C にピークが見られ, セリアを 50 mol% 添加した試料については 180, 270, 390°C にピークが見られた。また, 390°C のピークの面積は添加量の増加に従って減少した。

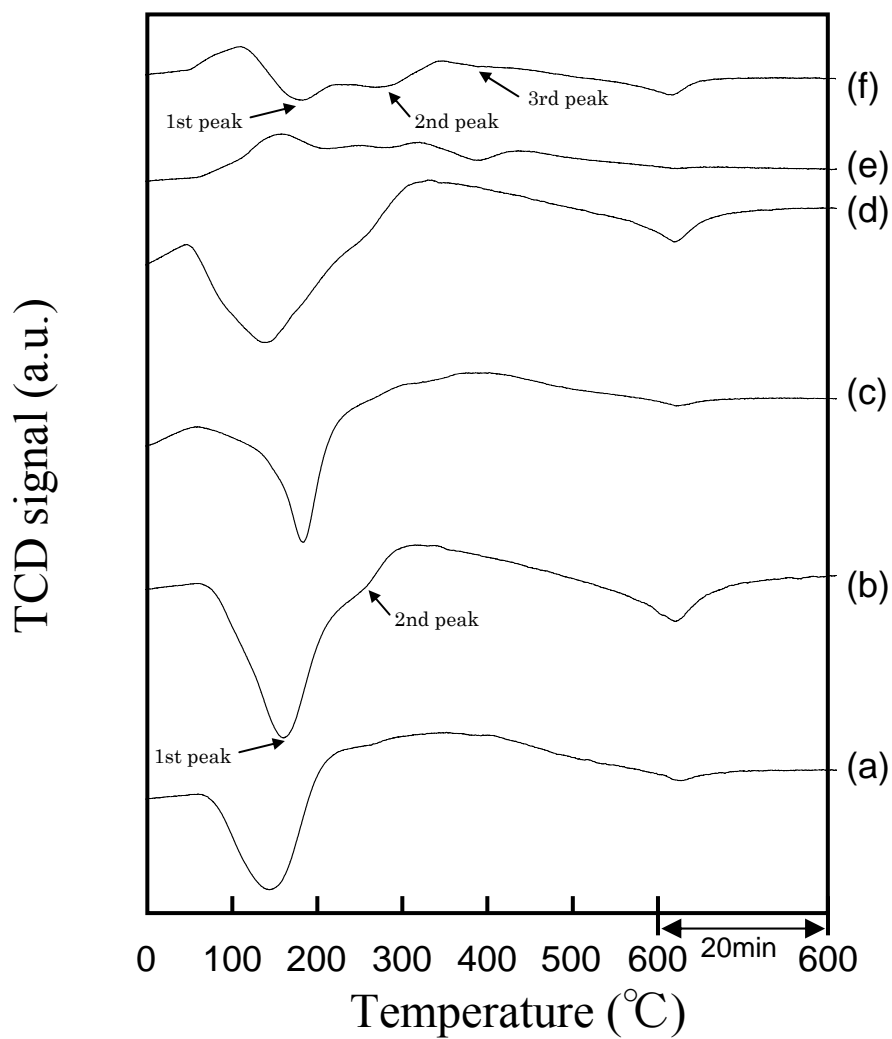


Fig. 5.3 TPR trace of Pt-CeO₂-Al₂O₃, heated at (a), (b) 600°C, (c), (d) 800°C, and (e), (f) 1000°C ((a), (c), (e) and (b), (d), (f) are the samples added 10 and 50 mol% CeO₂ to Al₂O₃, respectively).

5-3-3. 酸素吸収量測定

Figs. 5.4, 5.5 にそれぞれ Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒における試料重量当たりの酸素吸収量及びセリア 1 mol 当たりの酸素吸収量を示す. どの温度で熱処理を行った試料においても, 試料重量当たりの酸素吸収量は酸素放出量と同様, セリアの添加量に従って大きくなっている. セリア 1 mol 当たりの酸素吸収量は, 熱処理温度の増加に従って減少した. また, セリアの添加量に従ってもわずかに減少した.

セリアを 50 mol% 添加した CeO₂-Al₂O₃ 触媒及び Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒の各熱処理温度でのセリア 1 mol 当たりの酸素吸収量の比較を Fig. 5.6 に示す. 600, 800°C で熱処理を行った試料では Pt の添加によるセリアの OSC の増大が確認されたが, 1000°C で熱処理を行った試料ではセリア 1 mol 当たりの酸素吸収量はほぼ同じ値を示した.

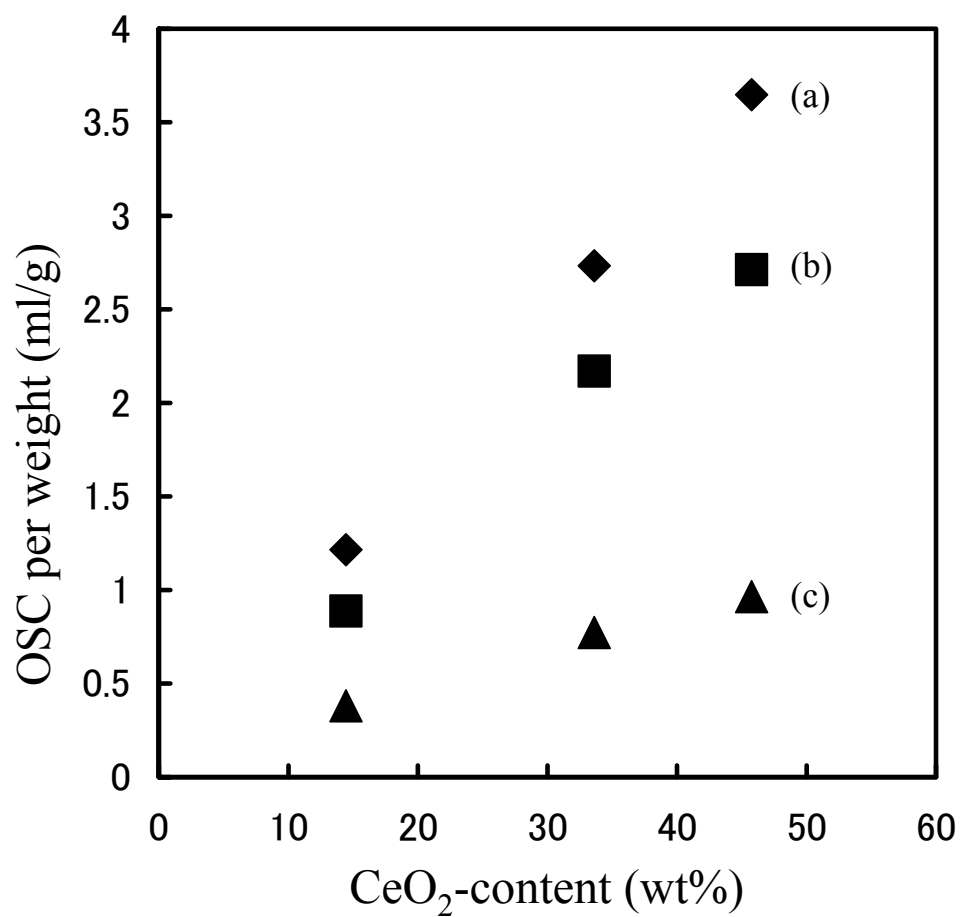


Fig. 5.4 OSC per weight of Pt-CeO₂-Al₂O₃ heated at (a) 600°C, (b) 800°C and (c) 1000°C, respectively.

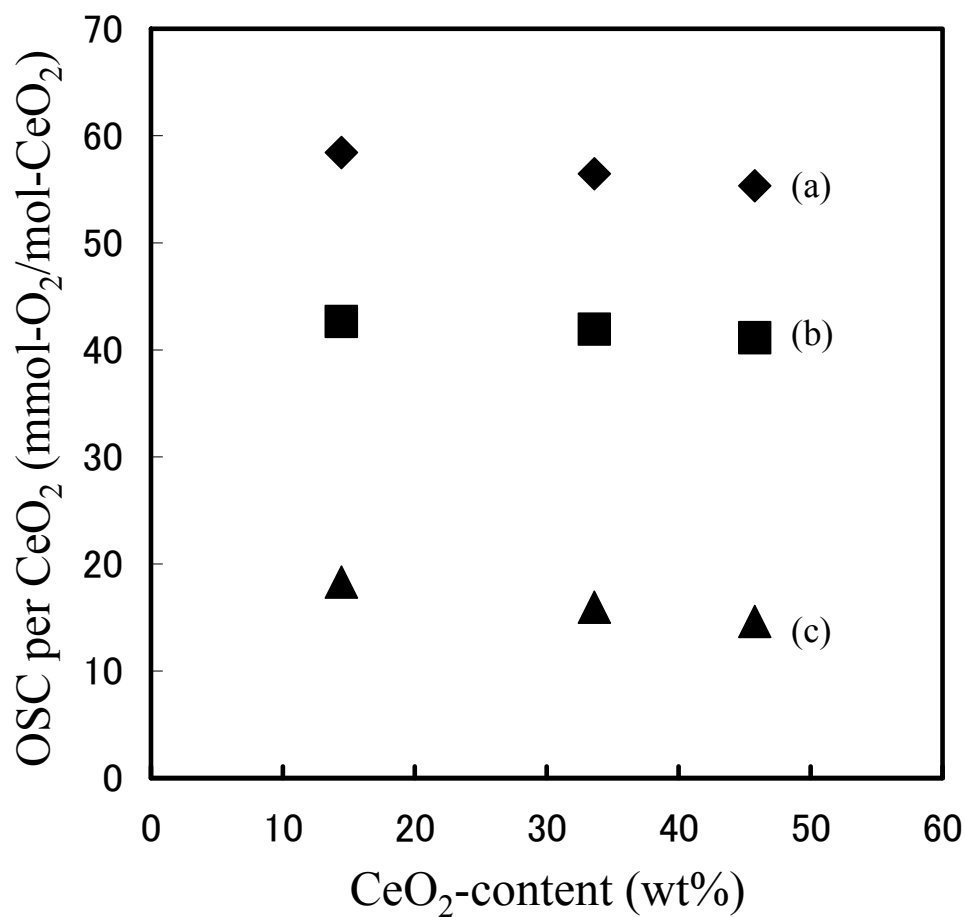


Fig. 5.5 OSC per CeO₂ of Pt-CeO₂-Al₂O₃ heated at (a) 600°C, (b) 800°C and (c) 1000°C, respectively.

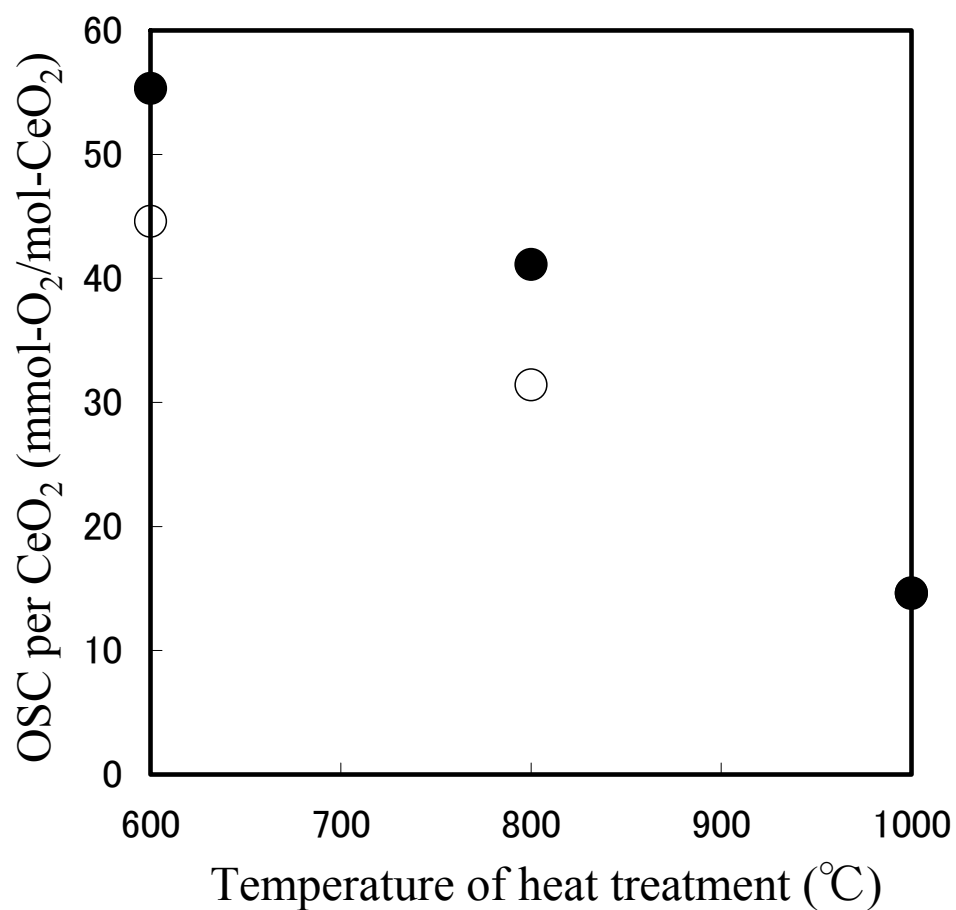


Fig. 5.6 OSC per CeO₂ of Pt-CeO₂-Al₂O₃ (●) and CeO₂-Al₂O₃ (○) added 50 mol% ceria to Al₂O₃.

5-3-4. 活性化エネルギー

Table 5.1 に 600°C, 1000°C で熱処理を行ったセリアを 50 mol% 添加した Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒の各ピークにおける活性化エネルギーを示す. 一次反応と仮定してプロットを行うと, 最も低温に現われたピークに起因する酸素放出における活性化エネルギーを求めることが出来なかった. 600°C で熱処理を行った試料では, 260°C でのピーク (2nd Peak) における活性化エネルギーは 70 kJ/mol であり, Pt を添加しない試料の 560°C でのピークにおける活性化エネルギーよりも低い値を示した (第 4 章 Table 4.1). 1000°C で熱処理を行った試料では, 270°C でのピーク (2nd Peak) における活性化エネルギーは 48 kJ/mol と, 600°C で熱処理を行った試料と比較して低い値を示した. また, 390°C でのピーク (3rd Peak) における活性化エネルギーは 52 kJ/mol であった.

Table 5.1 The activation energy (E) at two peaks of alumina-supported ceria catalysts.

Temperature of heat treatment (°C)	E of 2nd peak (kJ/mol)	E of 3rd peak (kJ/mol)
600	70 ± 10	
1000	48 ± 5	52 ± 4

5-4. 考察

熱処理温度が高い Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒ほど Pt 添加による 600°Cでのセリア 1 mol 当たりの OSC の向上は低下し, 1000°C熱処理を行った試料では Pt を添加していない試料と同じ値を示した(Fig. 5.6). XRD 測定の結果(Fig. 5.1)から, 熱処理温度の増加に従ってセリア結晶子の増大と共に Pt 粒子の増大も見られた. Kakuta ら⁹⁾は, Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒と物理的に混合させた Pt-Al₂O₃+CeO₂-Al₂O₃ 触媒との比較から, Pt の影響による OSC の増大が熱処理温度の増加により減少することを示した. 本研究においても, Pt 結晶子の増大により表面での水素の活性種の生成が不活性になり, OSC における添加効果が弱くなったことを示唆する.

Pt を添加していない CeO₂-Al₂O₃ 触媒では, 600°Cまでのピークはセリア粒子表面の酸素に帰属された. Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒においても 600°Cまでの昇温還元により観察されたピークはセリア粒子表面の酸素の放出であるが, Pt による活性化のため CeO₂-Al₂O₃ 触媒よりもピークの温度は低くなる. CeO₂-Al₂O₃ 触媒の TPR 曲線(第 4 章 Figs. 4.4, 4.5)と比較して低温で分離しているピークは, Pt によって活性化されたセリア粒子表面の酸素の還元である^{2)-3), 10)-11)}. SEM 観察の結果(Fig. 5.2)から, セリアを 50 mol%添加した試料ではアルミナ粒子上を広く覆っており, 添加した Pt がセリア上によく分散するためセリアの活性をより高める^{3), 7), 12)-13)}. その結果, 800°C, 1000°Cで熱処理を行った試料ではセリアを 10 mol%添加した試料と比較してピーク温度が低く酸素放出が容易になったと考えられる(Fig. 5.3). また, 800°Cで熱処理を行ったセリアを 50 mol%添加した試料における 140°Cでの酸素放出に起因するピークが緩やかであるのは, Pt によってセリア粒子表面の活性化サイトの酸素がより良く活性化されていることを示唆する. 1000°Cで熱処理を行った試料において, 390°Cでのピークの面積はセリアを 10 mol%添加した試料の方が大きい. これは, 添加量が少ない場合では多い場合と比較して Pt がセリア粒子上だけでなくアルミナ粒子上でもいくらか凝集し, Pt が付着していないセリア粒子表面が多く存在するためであり, この温度におけるピークは Pt の影響の少ないセリア粒子表面の酸素によるものであると考えられる³⁾.

600°C, 1000°Cで熱処理を行った試料における 160°C, 180°Cでのピークでの酸素放出機構は複雑であり, Pt-CeO₂ 相互作用の強い反応であると考えられる. Sinel'nikov ら¹⁴⁾は, 昇

温脱離法 (Temperature Programmed Desorption : TPD) を用いて求められた Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒から脱離した酸素の量との比較及び XPS 測定から、プロパンの酸化においてセリアの格子中からの酸素が Pt 上へスピルオーバーし、そこで反応することを示した。本研究においては、反応種は水素であり、その水素が Pt 上で活性化され、Pt-CeO₂ 粒子界面の酸素と反応する^{1),11),14),15)}。また、Pt の添加により Ce-O 結合は弱まるため、Pt-CeO₂ 粒子界面の酸素の放出は容易となる^{2),16)}。これらの複数の要因が関連した反応であるため、一次反応とした仮定では活性化エネルギーを求めることができなかつたと考えられる。

また、600°C、1000°C で熱処理を行った試料における 260、270°C でのピークは一次反応であり、セリア粒子表層の酸素の移動が律速段階である。第 4 章における Pt を添加していない試料の活性化エネルギー (Table 4.1) と比較すると半分程度の値であり、この温度で放出した酸素は Pt により活性化されている。この活性化は、160~180°C で Pt-CeO₂ 粒子界面の酸素が容易に抜けるため、Pt と離れたセリア表面の酸素濃度とに勾配が出来、これがドライビングフォースとなり、Pt を添加していない試料と比較して放出可能な酸素がすべて Pt-CeO₂ 粒子界面の活性化酸素サイトに拡散しやすくなったためである^{3),16)}と考えられる。よって、260~270°C でのピークは、セリア粒子中から Pt-CeO₂ 粒子界面へ移動した酸素との反応によるものであると考えられる。1000°C で熱処理を行った試料における 390°C でのピークは前述の理由から Pt の影響をほとんど受けていないセリア粒子表面の酸素の放出であると考えられるが、活性化エネルギーは Pt を添加していない試料と比較して低く、還元時のセリア粒子表層の構造の再配列あるいは活性化に微量 Pt が影響すると考えられる。

5-5. まとめ

本研究では、セリアの添加量の多い Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒について、昇温還元法 (TPR) 測定における昇温還元時の各酸素放出ピークにおける活性化エネルギーから、Pt により活性化されたセリア粒子表面の酸素サイトを検討し、酸素ストレージ能 (OSC) におけるアルミナ担持セリア触媒の Pt の添加効果を調べた。

熱処理温度が高い試料ほど Pt 添加による 600°C でのセリア 1 mol 当たりの OSC 向上の程度は小さくなった。1000°C で熱処理を行った試料では Pt を添加していない試料と同じ OSC 値を示した。Pt 結晶子の増大により Pt 表面での水素の活性種の生成が不活性になり、OSC における Pt 添加効果が弱くなったと考えられる。

セリアを 50 mol% 添加した Pt-CeO₂-Al₂O₃ 触媒では、TPR 測定により観察されたピークは、セリアを 10 mol% 添加した試料と比較してより低温にシフトしている。添加量が多い試料のほうがアルミナ粒子を広く覆っているセリア粒子上に Pt がよく分散しており、Pt 添加効果により、セリア粒子表面の酸素サイトがより良く活性化された。また、昇温還元時における各温度でのピークに起因する酸素放出における活性化エネルギーは、600°C で熱処理を行った試料の 260°C でのピークでは 70 kJ/mol であり、Pt を添加していない試料における活性化エネルギーよりも低い値を示した。1000°C で熱処理を行った試料における 270°C でのピークでは 48 kJ/mol、390°C でのピークでは 52 kJ/mol であった。

過去の研究報告と比較し、TPR 測定により観察された 3 つのピークにおける反応をそれぞれ帰属すると、160~180°C での反応は、Pt 上で活性化された水素と、Pt の影響により活性化されたセリア粒子表面の酸素との反応であり、酸素放出機構は複雑であると考えられる。また、600°C、1000°C で熱処理を行った試料におけるそれぞれ 260 と 270°C のピークはセリア粒子中から Pt-CeO₂ 界面へ移動した酸素と水素の反応であると考えられる。1000°C で熱処理を行った試料での 390°C でのピークは、酸化還元反応時に Pt の影響を受け再配列するときに活性化されたセリア粒子表面の酸素サイトにおける酸素と水素の反応であると考えられる。

参考文献

- 1) A. Trovarelli, *Catalysis Review*, 38, 439-520(1996).
- 2) H. C. Yao, and Y.F. Yu-Yao, *J. Catalysis*, 86, 254-265(1984).
- 3) A. C. S. F. Santos, S. Damyanova, G. N. R. Teixeira, L. V. Mattos, F. B. Noronha, F. B. Passos, and J. M. C. Bueno, *Applied Catalysis, A: General*, 290(1-2), 123-132(2005).
- 4) J. A. Botas, M. A. Gutierrez-Ortiz, M. P. Gonzalez-Marcos, J. A. Gonzalez-Marcos, and F. R. Gonzalez-Velasco, *Applied Catalysis, B: Environmental*, 32, 243-256(2001).
- 5) V. Dupont, J. M. Jones, S-H. Zhang, A. Westwood, and M. V. Twigg, *Chemical Engineering Science*, 59, 17-29(2004).
- 6) O. Thinon, F. Diehl, P. Avenier, and Y. Schuurman, *Catalysis Today* 137, 29-35(2008).
- 7) B. A. Riguetto, S. Damyanova, G. Gouliev, C. M. P. Marques, L. Petrov, and J. M. C. Bueno, *The journal of Physical Chemistry B*, 108, 5349-5358(2004).
- 8) S. J. Gentry, N. W. Hurst, and A. Jones, *Journal of Chemical Society, Faraday transactions 1*, 75, 1688(1979).
- 9) N. Kakuta, N. Morishima, M. Kotobuki, T. Iwase, T. Mizushima, Y. Sato, and S. Matsuura, *Applied Surface Science* 121/122 408-412(1997).
- 10) F. A. Silva, D. S. Martinez, J. A. C. Ruiz, L. V. Mattos, C. E. Hori, and F. B. Noronha, *Applied Catalysis, A: General*, 335(2), 145-152(2008),
- 11) P. P. Silva, F. A. Silva, L. S. Portela, L. V. Mattos, F. B. Noronha, and C. E. Hori, *Catalysis Today* 107-108, 734-740(2005).
- 12) A. Mihaylova, A. Tsanev, P. Stefanov, D. Stoychev, and T. Marinova, *Catalysis Letters*, 84(1), 121-127(2005).
- 13) A. Vazquez, T. Lopez, R. Gomez, and X. Bokhimi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 167(1-2), 91-99(2001).
- 14) V. V. Sinel'nikov, N. N. Tolkachev, S. S. Goryashchenko, N. S. Telegina, and A. Yu. Stakheev, *Kinetics and Catalysis*, 47(1), 98-105 (2006).
- 15) A. Martinez-Arias, J. M. Coronado, R. Cataluna, J. C. Conesa, and J. Soria, *The journal*

of Physical Chemistry B, 102, 4357-4365(1988).

16) C. Serre, F. Grain, G. Belot, and G. Maire, Journal of Catalysis, 141(1), 1-8(1993).

第6章 総括

大気環境問題の対策として、排ガス浄化触媒の活性や耐熱性の向上に関する研究が重要となっている。希土類金属酸化物は酸化触媒及び耐熱性や触媒性能の向上を目的とした触媒への添加物として用いられている。触媒調製においては、触媒成分を基体に均一にコーティングするにはスラリー中の各成分を十分に分散させる必要があり、希土類酸化物単体やアルミナ担持セリア触媒のスラリー安定性の因子である水中表面電位が重要な物性となる。セリアは酸素ストレージ能(oxygen storage capacity : OSC)を有し、空気燃料比(A/F)のウィンドウ幅を広げることができるため、貴金属と並んで浄化性能に関わる重要な研究材料となっている。セリアについては、耐熱性向上、活性保持のためアルミナなどに担持させた材料の形態や微細構造における材料面での研究が十分でなかった。本研究では、希土類金属酸化物及びアルミナ担持セリア触媒の水中でのゼータ電位(ζ)、等電点(isoelectric point : iep)を評価し、また、セリアの添加量の多いアルミナ担持セリア触媒及び Pt を添加した同触媒の OSC の評価とそれに関連する因子の検討を行った。

本論文の内容は、第1章“序論”，第2章“希土類金属酸化物のゼータ電位及び等電点”，第3章“アルミナ担持セリア触媒の水中超音波振動電位”，第4章“アルミナ担持セリア触媒の触媒活性”，第5章“Pt-CeO₂-Al₂O₃触媒の触媒活性”及び第6章“総括”からなっている。

第1章は序論として、環境問題と自動車排ガス浄化触媒について述べ、また、触媒調製時のスラリーの分散性の指標として用いられる ζ , iep 及びそれらの測定方法を示した。さらに、実際の触媒での問題、OSCのために用いられるセリア-アルミナ系触媒の近年の研究報告例を挙げ、本論文の目的及び位置づけを述べた。

第2章では、一連の希土類金属酸化物及び数種類の金属酸化物における水中での ζ , iep の評価を電気泳動(electrophoresis : EP)法と超音波振動電位(Ultrasonic vibration potential : UVP)法を用いて行った。酸化物の種類、中心金属の原子価によって pH に対する ζ 及び iep は異なる値を示した。希土類金属酸化物において、3価の金属酸化物の iep は、

EP 法では 7.5~8.3 であり, UVP 法では 8.2~8.8 であった. 4 価の酸化物であるセリアでは他の酸化物とは異なった傾向を示し, それぞれの測定方法で 4.2 と 6.8 であった. UVP 法で測定された全試料の iep を比較すると, 最大で 4 程度の差が見られた. 酸化物の iep は粒子表面の酸性度によって異なるとされるが, 水中での酸化物表面の水酸基の解離による酸性, 塩基性が M-O-H 結合の電子の偏りの傾向から評価されると考え, 電気陰性度を用いて iep を評価した. 電気陰性度には結合エネルギーとマリケン電位の類似性の仮定により Nethercot により提唱された電気陰性度の相乗平均を用いた. 全ての金属酸化物において金属の電気陰性度に加え酸素も含め相乗平均し iep と比較すると, iep と電気陰性度の相乗平均との間には直線関係が得られた. 金属酸化物において, 水中における表面物性としての ζ , iep は, 金属イオンのみでなくそれをとりまく酸素も含めた粒子表面の組成の影響を受けることが分かった.

第 3 章では, 実用上の観点からアルミナ担持セリア触媒の水中での ζ , iep を UVP 法を用いて評価した. わずかな量のセリアを添加したアルミナ担持セリア触媒であるにもかかわらず, iep の値が大きく変化しており, 試料表面のセリア粒子が複合粒子の表面電荷に強い影響を与えると考えられる. ζ は滑り面の電位であり, 粒子表面からの距離は拡散電気二重層の厚さに依存する. 本研究の条件において電解質濃度から拡散電気二重層の厚さを算出すると 40 nm であった. 1, 3 及び 5 mol% のセリアを添加したアルミナ担持セリア触媒において, XPS 測定の結果より求めた試料表面における Ce 組成の分率から算出したセリアの粒子径は 30, 60, 及び 150 nm であった. 3 mol% 以下の添加量の試料ではその粒子のほとんどがアルミナ粒子表面による拡散電気二重層に覆われるためセリア粒子表面による拡散電気二重層と混合して存在していると考えられるが, 5 mol% セリアを添加した試料ではセリアの粒子径がアルミナ粒子表面による拡散電気二重層よりも大きくなっており, XPS による表面組成と比較して突き出た形態でのセリア粒子自体による表面電荷が複合粒子全体の表面電荷に大きく影響していると考えられる. 複合化した試料の表面電荷は, 添加した試料の粒子径や拡散電気二重層, また, それに影響する電解質濃度なども考慮する必要があることが示された.

第4章では、セリアの添加量の多いアルミナ担持セリア触媒において、水素雰囲気下における室温から600°Cまでの昇温還元挙動と600°CでのOSCを評価し、低添加量の試料と比較を行った。昇温還元法(Thermal Programmed Reduction : TPR)測定では560°C~600°Cに酸素の放出が確認され、OSCは熱処理温度の増加に従って低下した。500°Cで熱処理を行った試料の各温度におけるピークから求めた活性化エネルギーから、酸化還元処理によりセリア粒子表面の酸素サイトが活性化されることが示された。また、過去の報告との比較から、560°Cでの酸素放出にはセリア表面の活性な酸素の放出のみではなくセリア-アルミナ粒子界面での反応による放出が含まれることが示唆された。BET比表面積から得られた値と、セリア結晶子がアルミナ粒子上に単分散しているとして算出した比表面積の比較により、セリアの添加量が多い試料ほどセリア-アルミナ粒子界面が多く存在すること分かった。微視歪を考慮しHallの式を用いて算出した結晶子径から求めたセリア粒子の比表面積とセリア1mol当たりのOSCからセリア粒子の表面積当たりのOSC(OSC*)を求めると、アルミナ粒子上にセリア粒子が高分散した3mol%セリアを添加した試料ではセリア単体と同じ $5.2 \mu\text{mol-O}_2/\text{m}^2$ であったのに対し、10mol%以上添加した試料では6.1, 6.7 $\mu\text{mol-O}_2/\text{m}^2$ と、高い値を示した。添加量の多い試料において、600°CでのOSCにはセリア粒子表面の活性な酸素サイトからの酸素に加えセリア粒子とアルミナ粒子の界面における酸素の吸収放出が関与することを明らかにした。

第5章では、Ptを添加したアルミナ担持セリア触媒について、アルミナ担持セリア触媒と同様に還元雰囲気下における昇温還元挙動とOSCを測定し、Pt添加による影響を評価した。TPR測定におけるPt-CeO₂相互作用の強いセリア表面の酸素放出に起因するピーク温度は、600°Cで熱処理を行ったPt-CeO₂-Al₂O₃触媒では、セリアを10mol%添加した試料では180°Cであったのに対し、50mol%添加した試料では140°C、1000°Cで熱処理を行った試料ではそれぞれの濃度のセリアを添加した試料で210°C、180°Cであり、添加量の多い試料のほうが低い温度であった。Ptを添加することによりセリア粒子表面の酸素サイトの活性は向上し、Ptを添加していないアルミナ担持セリア触媒と比較しより低温での酸素の放出が確認された。また、セリアの添加量の多い試料のほうがPtをセリア粒子上に分散させるため添加量の少ない試料と比較してより活性となった。セリアを50mol%添加したPt-CeO₂-Al₂O₃触媒の昇温還元時における各温度のピークに起因する酸素放出における活性化エネルギーは、

600°Cで熱処理を行った試料の260°Cでのピークでは70 kJ/molであり、Ptを添加していない試料における活性化エネルギーよりも低い値を示した。1000°Cで熱処理を行った試料における270°Cでのピークでは48 kJ/mol、390°Cでのピークでは52 kJ/molであった。また、過去の研究報告との比較により、3つのピークにおける反応はそれぞれ、Pt上で活性化された水素と、Ptの影響より活性化されたセリア表面の酸素との反応、セリア中の酸素のPt表面への移動により回復したPt-CeO₂界面の酸素と水素との反応、酸化還元反応時にPtの影響を受け再配列するときに活性化されたセリア粒子表面の酸素サイトにおける酸素と水素の反応であると考えられる。

これらで得られた研究結果には、以下のような意義がある。

これまで、希土類金属酸化物のiepについての報告はわずか¹⁾⁻⁴⁾で、多くの研究者はParks⁵⁾の経験式から求める。しかし、実際には調製方法や表面状態、測定方法や測定条件によりiepは異なった値を示す。本研究で示したiepは、同条件、測定方法で測定したものであり、さらには電解質をほとんど含まない水溶液中で測定を行っているという特徴がある。これらの値は触媒やセラミック調製時に添加剤を用いずに金属酸化物を分散調整させる場合に利用できる物性データとなると考えられる。また、系統的な測定値を用いて表面電荷への化学結合の影響を新たに考察することができた。

アルミナ担持セリア触媒の低電解質濃度の水溶液中の表面電荷においては、表面組成および表面に突き出ている粒子の大きさなど、複合組成の粒子がもつ形態が、iepに影響することが示唆された。電解質をほとんど含まない溶液においては水中での粒子の分散には拡散電気二重層の厚さが重要な因子となってくる。本研究では、アルミナ粒子上のセリアの粒子径と拡散電気二重層の厚さを比較することによって複合粒子のiepとの関連性を見出し、複合された粒子を触媒基体などにコーティングする際に取り上げる因子として、表面組成に加え電解質濃度と添加した組成の粒子径を考慮することが必要であることを示す。

と、iepを求める一般的な手法としては電解質を大量に添加しpHを安定させた緩衝液中で行われるが、本研究で用いたUVP法では低電解質濃度の水溶液中でも安定して測定することが可能であり、一連の希土類金属酸化物及び異なる濃度のセリアを添加したアルミナ担持セリア触媒において、金属酸化物表面における化学結合の電子の偏りや複合粒子の表面組成に影響されたと、iepを系統的に評価することができた。

アルミナ担持セリア触媒の触媒活性については多くの研究がされており、現在は主に実用的な $Ce_xZr_{2-x}O_2$ 系をアルミナに担持させた触媒などの研究が盛んで、現在の自動車排ガス浄化触媒を初めとした環境触媒に貢献している。本研究は基礎的な分野であるが、セリアの OSC に関与する因子を分析し、セリアの添加量及び XRD から求めた歪を考慮した結晶子と OSC の関連性、また、アルミナへの担持効果を具体的な量(表面積あたりの酸素量)として示した。近年 STM などではセリア粒子表面の酸素空孔の生成(酸素の放出)のメカニズムを追う研究⁶⁻⁸⁾が行われている。それらの報告によれば、セリア粒子表面第一層の酸素のみではなく、そのもう一つ奥の層の酸素と二量体および三量体を形成して放出するとある。本研究で示した Hall の式を用いて算出した結晶子径から求めた OSC* はこれまで議論されてきた値(セリア結晶子表面の第一層の酸素の全放出に等しい値)^{9,10)}の二倍近い値であり、今後の検討が十分必要であるとはいえ上記のことをふまえると表面第二層の酸素が放出される可能性が示唆されており新規な知見である。今回得られた結果がセリア粒子表面における酸素放出のメカニズム解明の新たな手がかりとなることが期待できる。

Pt を添加したアルミナ担持セリア触媒については、最近の研究では実際の排ガスの組成を考慮した混合気体を測定に用い、それぞれの反応種に対する活性についての研究が行われている。本研究では、TPR 測定での各温度におけるピークに起因する酸素放出の活性化エネルギーを求め、セリア粒子表面のどの酸素が用いられるかを検討した。また、セリアの添加量を増やすことにより酸素放出の温度を下げることを示し、性能向上のため材料面から有意な結果を得た。

以上のように、本研究は、環境触媒の材料開発に有効な物性面での新規な成果を得ている。本研究は自動車排ガス浄化触媒において、セリアに新たな物質を添加するなどの触媒全体のさらなる活性の向上を試みる研究に対し、基礎物性の系統的な研究としてセリア自身の活性の向上を目的とした。500°C で熱処理を行ったアルミナ担持セリア触媒において 400°C 程度で放出する活性な酸素種の存在が示唆され、このような酸素種を有効に用いることが出来れば、コールドスタート時などの低温での酸化還元活性を向上させることが出来、さらには高温にする必要がないため、熱による劣化を防ぎ、高活性を維持することが出来ると思われる。セリア粒子の表面に吸着する水酸基、セリア-アルミナ粒子界面及び白金-セリア界面における反応を最大限に生かした触媒を基体に高分散させることが出来れば、浄化触

媒の更なる発展において有効な指針を与え、大気環境問題の緩和へつながるものとなることを期待する。

参考文献

- 1) R. Sprycha, J. Jablonski, and E. Matijivic, *Journal of Colloid and Interface Science*, 149, 561-568(1992).
- 2) S. Mattson, and A. J. Pugh, *Soil Science*, 38, 229(1934).
- 3) P. Supphantharida and K. Osseo-Asare, *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10), G658-G662(2004).
- 4) L. Antonio, and S. Trasatti, *Journal of Colloid and Interface Science*, 167(2) 352-357(1994)
- 5) G. A. Parks, *Chemical Reviews*, 177(1965).
- 6) F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Comelli, and R. Rosei, *Science*, 309, 752-755(2005).
- 7) Y. Namai, K. Fukui, and Y. Iwasawa, *The journal of Physical Chemistry B*, 107, 11666-11673(2003).
- 8) C. T. Campbell, and C. H. F. Peden, *Science*, 309, 713-714(2005).
- 9) M. Ozawa, M. Hattori, and T. Yamaguchi, *Journal of Alloys and Compounds*, 451(1-2), 621-623(2008).
- 10) C. E. Hori, A. Brenner, N. K. Y. Simon, K. M. Rahmoeller and D. Belton, *Catalysis Today*, 50, 299(1999).

謝辞

本研究の遂行ならびに本研究をまとめるにあたり、当初よりご指導とご教授を賜りました名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 小澤正邦教授に、深く感謝の意を表します。

本論文の執筆にあたり、ご多忙にもかかわらず、御討論と有益な御教授を下さいました名古屋工業大学大学院工学研究科 池田章一郎教授並びに名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 井田隆准教授に、深く感謝の意を表します。

また、実験を行うにあたり、適切にご指導と御助力をいただきました 荒木規技術職員、日比野寿技術職員に感謝の意を表します。

最後に、本研究の遂行にあたり多大なご協力をいただいた加藤亮二氏をはじめ、名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター 環境素材研究グループに在籍した大学院生並びに学部生の皆様に心から感謝し、ここに厚くお礼申し上げます。

発表論文

1. “Ultrasonic vibration potential and point of zero charge of some rare earth oxides in water”

Masakuni Ozawa and **Masatomo Hattori**

Journal of Alloys and Compounds, Volumes 408-412, Pages 560-562, 9 February 2006.

(第 2 章)

2. “二酸化セリウム-アルミナ複合粒子の水中超音波振動電位”

服部将朋, 石田貴司, 小澤正邦

材料, Volumes 56, No. 6, Pages 521-525, June 2007.

(第 3 章)

3. “Thermal stability of ceria catalyst on alumina and its surface oxygen storage capacity”

Masakuni Ozawa, **Masatomo Hattori** and Takao Yamaguchi,

Journal of Alloys and Compounds, Volume 451, Issues 1-2, Pages 621-623, 28 February 2008.

(第 4 章)

4. “アルミナ担持セリア触媒の酸素ストレージ能と複合粒子形態”

服部将朋, 小澤正邦

材料, 印刷中(掲載採択日 2008 年 10 月 21 日)

(第 4 章)

5. “Microstructure and hydrogen consumption kinetics of alumina-supported ceria after heat treatment”

Masatomo Hattori and Masakuni Ozawa,

Journal of Alloys and Compounds, 投稿中(2008, June 10th)

(第 4 章)

6. “The iep of rare earth metal oxides in water”

Masatomo Hattori and Masakuni Ozawa,

投稿準備中

7. “The active site of oxygen of Pt-CeO₂-Al₂O₃ catalyst”

Masatomo Hattori and Masakuni Ozawa,

投稿準備中

国際会議発表

1. Rare Earth '04 in Nara JAPAN (Nov., 2004)

Masatomo Hattori and Masakuni Ozawa,

“Ultrasonic Vibration Potential and Zero Charge Point of Some Rare Earth Oxides in Water”

2. Internal Conference of Asia Young Ceramist in Tokai, The Ceramic Society of Japan Tokai branch (Oct., 2006)

Masatomo Hattori, Takashi Ishida and Masakuni Ozawa,

“Ultrasonic Vibration Potential of Ceria-Alumina composite particles and the effect of surface composition in water”

3. The 2nd International workshop on Advanced Ceramics (Oct., 2006)

Masatomo Hattori, Takashi Ishida and Masakuni Ozawa,

“Ultrasonic Vibration Potential and Point of Zero Charge of Ceria-Alumina Composite Particles in Water”

4. International Symposium on EcoTopia Science 2007 (Nov., 2007)

Masatomo Hattori and Masakuni Ozawa,

“Oxygen storage capacity of ceria alumina composite catalyst for automobile emission control”

(**Excellent Presentation Award 受賞**)

5. International Symposium on EcoTopia Science 2007 (Nov., 2007)

Masatomo Hattori and Masakuni Ozawa,

“Surface charge and properties of rare earth metal oxide particles in water”

6. International Symposium on EcoTopia Science 2007 (Nov., 2007)

Masatomo Hattori and Masakuni Ozawa,

“Investigation of fish bone hydroxyapatite for waste management of fish waste”

7. 25th Rare Earth Research Conference (June, 2008)

Masatomo Hattori and Masakuni Ozawa,

“Zeta potential of some rare earth oxides in water by static and dynamic electrophoresis measurements”

8. 25th Rare Earth Research Conference (June, 2008)

Masatomo Hattori and Masakuni Ozawa,

“TPR and morphology of alumina supported ceria catalyst after heat treatment”

9. **The 3rd** International workshop on Advanced Ceramics (Nov., 2008)

Masakuni Ozawa and **Masatomo Hattori**,

“Ultrasonic Vibration Potential and Point of Zero Charge of Ceria-Alumina Composite Particles in Water”

10. MRS-IU (2008)

国内会議発表

1. 日本化学会第 84 春季年会 (2004 年 3 月)

服部将朋, 小澤正邦

“希土類金属酸化物の水中超音波振動電位”

2. 第 35 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2004 年 9 月)

服部将朋, 小澤正邦

“希土類金属酸化物の水中超音波振動電位と pH 依存性”

3. 粉体粉末冶金協会平成 17 年度秋季大会 (2005 年 11 月)

服部将朋, 石田貴司, 小澤正邦

“希土類金属酸化物及び複合粒子の水中超音波振動電位”

4. 日本材料学会第 121 回セラミック材料部門委員会公開講演会 (2006 年 7 月)

服部将朋, 石田貴司, 小澤正邦

“セリア-アルミナ複合粒子の水中超音波振動電位”

5. 第 37 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会 (2006 年 11 月)

服部将朋, 石田貴司, 小澤正邦

“セリア-アルミナ複合粒子の水中超音波振動電位と表面組成の影響”

6. 第 18 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 (2006 年 12 月)

服部将朋, 石田貴司, 小澤正邦

“セリア-アルミナ複合粒子の水中超音波振動電位および電荷ゼロ点における表面組成の影響”

7. 第 20 回日本セラミックス協会秋季シンポジウム (2007 年 9 月)

服部将朋, 小澤正邦

“アルミナ担持セリア粒子の耐熱性と酸素ストレージ能”

8. 日本材料学会東海支部 第2回学術講演会 (2008 年 3 月)

服部将朋, 小澤正邦

“希土類含有微粒子の超音波振動電位測定”

9. 日本材料学会第 128 回セラミック材料部門委員会学術講演会 (2008 年 7 月)

服部将朋, 小澤正邦

“アルミナ担持セリア触媒の酸素ストレージ能と複合粒子形態の影響”

10. 第 20 年度日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会 (2008 年 10 月)

服部将朋, 小澤正邦

“アルミナ担持セリア触媒の酸素ストレージ能におけるセリア結晶子径の影響”

11. 第 47 回セラミックス基礎科学討論会 (2009 年 1 月)

服部将朋, 小澤正邦

“アルミナ担持セリア触媒の酸素ストレージ能とセリア結晶子径”