

2020年11月12日(木)

D会場

酸化

[1D01-05] 酸化

司会:今井 裕之(北九州市立大学)

10:15 ~ 11:30 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[1D01] UV-LED照射下において生じる活性酸素の

Sm_2O_3 によるメタンの接触酸化に対する影響

○杉山 茂¹、林 泰範¹、霜田 直宏¹、加藤 雅裕¹、加藤 裕樹²、二宮 航²（1. 徳島大学、2. 三菱ケミカル）

10:15 ~ 10:30

[1D02] 結晶性 $\text{Mo}_3\text{VO}_{11.2}$ への Gaの導入とプロパンアンモ酸化活性

○石川 理史¹、田中 良裕¹、上田 渉¹（1. 神奈川大学工学部物質生命化学科）

10:30 ~ 10:45

[1D03] 異金属元素導入した結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物によるエタンから酢酸への気相選択酸化反応

○田中 良裕¹、大山 泰輝¹、石川 理史²、上田 渉²（1. 神奈川大学大学院工学研究科工学専攻応用化学領域、2. 神奈川大学工学部物質生命化学科）

10:45 ~ 11:00

[1D04] 銅錯体を内包した有機カチオン交換ゼオライトを触媒としたベンゼンの過酸化水素による直接水酸化反応

○田邊 滉一¹、山口 修平¹、八尋 秀典¹（1. 愛媛大学）

11:00 ~ 11:15

[1D05] COガス処理で形態制御された担持 Agナノ粒子上でのCO酸化反応

○田村 武裕¹、沢邊 恭一¹、大山 順也^{2,3}、薩摩 篤^{1,3}（1. 名古屋大学大学、2. 熊本大学大学、3. 京大触媒電池）

11:15 ~ 11:30

酸化

[1D01-05] 酸化

司会: 今井 裕之(北九州市立大学)

2020年11月12日(木) 10:15 ~ 11:30 D会場 (3F・中会議室D1-2)

[1D01] UV-LED照射下において生じる活性酸素の Sm_2O_3 によるメタンの接触酸化に対する影響

○杉山 茂¹、林 泰範¹、霜田 直宏¹、加藤 雅裕¹、加藤 裕樹²、二宮 航²（1. 徳島大学、2. 三菱ケミカル）

10:15 ~ 10:30

[1D02] 結晶性 $\text{Mo}_3\text{VO}_{11.2}$ への Ga の導入とプロパンアンモ酸化活性

○石川 理史¹、田中 良裕¹、上田 渉¹（1. 神奈川大学工学部物質生命化学科）

10:30 ~ 10:45

[1D03] 異金属元素導入した結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物によるエタンから酢酸への気相選択酸化反応

○田中 良裕¹、大山 泰輝¹、石川 理史²、上田 渉²（1. 神奈川大学大学院工学研究科工学専攻応用化学領域、2. 神奈川大学工学部物質生命化学科）

10:45 ~ 11:00

[1D04] 銅錯体を内包した有機カチオン交換ゼオライトを触媒としたベンゼンの過酸化水素による直接水酸化反応

○田邊 滉一¹、山口 修平¹、八尋 秀典¹（1. 愛媛大学）

11:00 ~ 11:15

[1D05] COガス処理で形態制御された担持 Ag ナノ粒子上でのCO酸化反応

○田村 武裕¹、沢邊 恭一¹、大山 順也^{2,3}、薩摩 篤^{1,3}（1. 名古屋大学大学、2. 熊本大学大学、3. 京大触媒電池）

11:15 ~ 11:30

UV-LED 照射下において生じる活性酸素の Sm_2O_3 によるメタンの接触酸化に対する影響

(徳島大^{*}・三菱ケミカル^{**}) ○杉山 茂^{すぎやま しげる}・林 泰範^{はやし やすのり}・霜田直弘^{しも だなおひろ}・加藤雅裕^{かとうまさひろ}・加藤裕樹^{かとうゆうき}・二宮 航^{にのみや わたる}

1. 緒言

メタンの接触酸化に対しては、多くの活性酸素の寄与が指摘されているが、具体的に特定されていない。そこで本研究では、光触媒に紫外線を照射すると、特定の活性酸素種を発生させる光触媒の特性に着目した。光触媒とメタンの酸化カップリング触媒の混合物に、紫外線を照射しながら反応ガス(メタンと酸素)を通塔させることで、紫外線励起活性酸素存在下でのメタンの酸化反応を検討した。光触媒に酸化チタン(TiO_2)を用いると、 O_2 や水共存下では $\cdot\text{OH}$ が、酸化タングステン(WO_3)を用いると H_2O_2 といった活性酸素種が形成される¹⁾。本研究では、それぞれの光触媒に由来する活性酸素種を発生させ、メタンの酸化カップリング触媒に導入し、それらがどのような生成物の形成に寄与するかを検討した。

2. 実験

触媒活性試験には光学窓付き電気炉に設置した常圧固定床流通式反応装置を用いた。反応管には紫外線を透過する石英製を使用した。まず、触媒に酸素を 15 mL/min で 1 時間通気させた後に、ヘリウム希釈したメタンと酸素の混合ガスを全流量 15 mL/min で供給し($\text{P}(\text{CH}_4)/\text{P}(\text{O}_2) = 7.1$ ($= 28.7 \text{ kPa}/4.05 \text{ kPa}$), 14.2 ($= 28.7 \text{ kPa}/2.03 \text{ kPa}$)), 通塔 4.5 時間反応させ、触媒活性をオンライン GC で追跡した。メタンの酸化反応を検討する際には、光触媒とメタンカップリング触媒を混練または担持した触媒を使用した。光触媒として、 TiO_2 には参照触媒の JRC-TIO-15 を、 WO_3 には和光純薬工業製の試薬を用いた。メタンカップリング触媒として、和光純薬工業製の酸化サマリウム(Sm_2O_3)を用いた。混練触媒には、 Sm_2O_3 0.350 g に対し、光触媒を 0.018 g 混練した触媒(光触媒/ $\text{Sm}_2\text{O}_3 = 0.05$)を使用し、担持触媒には、 Sm_2O_3 に光触媒を含浸法で担持した、光触媒(x)/ Sm_2O_3 触媒を 0.368 g 使用した(x は光触媒担持量(wt%)を示す)。反応温度は均一気相反応の寄与がない 898 K とし、光源には UV-LED を用いた。

3. 実験結果および考察

3. 1 TiO_2 および WO_3 混合 Sm_2O_3 触媒

本研究では、通塔 4.5 時間まで活性の大きな変化がなかったため、以下では通塔 0.75 時間における初期活性を示す。 TiO_2 を用いた場合、 $\text{P}(\text{CH}_4)/\text{P}(\text{O}_2) = 7.1$ に関しては紫外線照射による大きな活性変化は確認されなかった。そこで、余剰な気相酸素が紫外線励起活性酸素種に影響していると考え、 $\text{P}(\text{CH}_4)/\text{P}(\text{O}_2) = 14.2$ へと酸素分圧

を減少させた。Table 1 に示すように、一酸化炭素およびエタン選択率が増加し、部分酸化反応が促進された。この結果に基づき、紫外線励起の効果が確認された $\text{P}(\text{CH}_4)/\text{P}(\text{O}_2) = 14.2$ について、光触媒に WO_3 を用いた場合を検討した。本触媒系では、顕著な紫外線照射の効果はなかった。なお、この表では酸素転化率は 97%以上である。

Table 1 Conversion (%) and selectivity (%) on Sm_2O_3 mixed with TiO_2 or WO_3 at $\text{P}(\text{CH}_4)/\text{P}(\text{O}_2) = 14.2$

Cat.	UV-LED	Conv.	Selectivity			
			CH_4	CO	CO_2	C_2H_6
With TiO_2	—	3.8	19.9	78.6	0.0	1.5
	+	4.2	28.9	67.2	0.0	3.9
With WO_3	—	5.6	24.7	49.2	12.2	13.8
	+	5.5	24.4	49.1	12.9	13.6

3. 2 TiO_2 および WO_3 担持 Sm_2O_3 触媒

紫外線励起の影響が確認された $\text{P}(\text{CH}_4)/\text{P}(\text{O}_2) = 14.2$ について $\text{TiO}_2(5)/\text{Sm}_2\text{O}_3$ および $\text{WO}_3(5)/\text{Sm}_2\text{O}_3$ 触媒への紫外線照射効果を検討した。Table 2 より、担持触媒を用いると、Table 1 の混練触媒よりも、紫外線照射により、特に $\text{TiO}_2(5)/\text{Sm}_2\text{O}_3$ では一酸化炭素および C_2 選択率が増加した。なお、Table 2 では酸素転化率は前者では 96%程度、後者では 78%程度であった。

Table 2 Conversion (%) and selectivity (%) on $\text{TiO}_2(5)/\text{Sm}_2\text{O}_3$ or $\text{WO}_3(5)/\text{Sm}_2\text{O}_3$ at $\text{P}(\text{CH}_4)/\text{P}(\text{O}_2) = 14.2$

Cat.	UV-LED	Conv.	Selectivity			
			CH_4	CO	CO_2	C_2H_6
With TiO_2	—	3.7	26.5	64.4	0.0	9.0
	+	5.6	47.7	39.8	2.4	10.0
With WO_3	—	4.8	64.3	27.3	0.0	8.4
	+	4.5	63.6	26.8	1.2	8.4

3. 3 各酸素種の寄与

TiO_2 上に形成された O_2 は一酸化炭素およびエタンの生成に寄与することが示唆された。特にエタンは、メタンの脱水素により生成したメチルラジカル同士が気相で 2 量化することで生成するため、 O_2 はメタンの脱水素に寄与することが示唆された。一方、 WO_3 上で形成される H_2O_2 はメタンの接触酸化反応では明確な効果を示さず、 H_2O_2 が活性種として指摘されているオレフィン類のエポキシ化に有効となる可能性がある。

1) M. R. Hoffmann et al., Chem. Rev., 95 (1995) 69

結晶性 $\text{Mo}_3\text{VO}_{11.2}$ への Ga の導入とプロパンアンモ酸化活性(神奈川大学) ○石川 いしかわ さとし たなか よしひろ うえだ わたる
理史・田中 良裕・上田 渉

1. 緒言

プロパンのアンモ酸化反応によるアクリロニトリル (AN) の合成は 2013 年に工業化が達成されて以降、触媒性能の向上のために様々な検討が行われている。この反応に対して結晶性 Mo-V-Te-Nb 系複合酸化物触媒 (MoVTNbO) が使用されている。この触媒は $\{\text{NbMo}_5\text{O}_{21}\}^{7-}$ 5 員環ユニットの複雑配列で形成される板が積層した複雑構造を有しており、触媒活性はその板面で生じることが報告されている。López Nieto 等は、本物質と同様の結晶構造を有する結晶性 Mo-V-Te 複合酸化物 (MoVTeO) に Ga を添加することで、プロパン選択酸化反応におけるアクリル酸収率の向上を報告している¹⁾。一方、構造中の Ga 位置が特定できず、その触媒作用の向上について、その詳細は不明であった。本研究では、 MoVTe(Nb)O と同様の結晶構造を有する結晶性 Mo-V 複合酸化物 (MoVO) の結晶構造中への Ga の導入およびその導入位置の特定に成功した。Ga 導入後の触媒を用いてプロパンアンモ酸化反応を行うことで、本反応における Ga の添加効果を明確にした。

2. 実験

MoVO は既報に従い調製した。Ga を含む MoVO (MoVGaO) は、8.92 g の $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Mo: 10 mmol) と、3.29 g の $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (V: 2.5 mmol) を 240 mL の蒸留水に混合し、適量の $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Ga: x mmol) を加えた後、得られた溶液を 175 °C で 20 h 水熱合成を行うことで得た。得られた触媒は以下 $y\text{Ga}$ とする。 y は ICP で測定した、 MoVO 単位ユニット中の Ga 数を示している。プロパンアンモ酸化反応は固定床流通式反応装置を用い、触媒量 0.05–0.70 g、反応温度 440 °C、反応ガス流速 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{O}_2/\text{NH}_3/\text{He} = 3/9/4/34 \text{ mL min}^{-1}$ で行った。

3. 結果と考察

Ga 添加量を変えて MoVGaO を合成したところ、 $y < 1.1$ では低結晶性の MoVO 構造が形成したが、 $1.1 \leq y$ では結晶性の MoVO 構造が形成した。結晶性は $y=1.4$ で最大となり、以降の Ga の導入で結晶性は大きく減少した。Ga の導入により、XRD において、格子定数や特定面指数の強度が変化した。ここで見られた変化は、 $\text{MoVO} \rightarrow \text{Cu}$ を導入した際に見られる変化と同様であったことから、Ga は結晶性 Mo-V-Cu 複合酸化物中の Cu 部位と同構造部位に位置していると考えられる。この結論は組成測定、吸着測定、各種分光測定および構造最適化計算等で支持された。以上の結果から、Ga は Ga^{3+} として、 MoVO 構造中の 7 員環部位に位置していると結論した。以上の結果を基に結晶構造を作成し、Rietveld 解析を行ったところ、良いフィッティング結果が得られた (Fig. 1)。

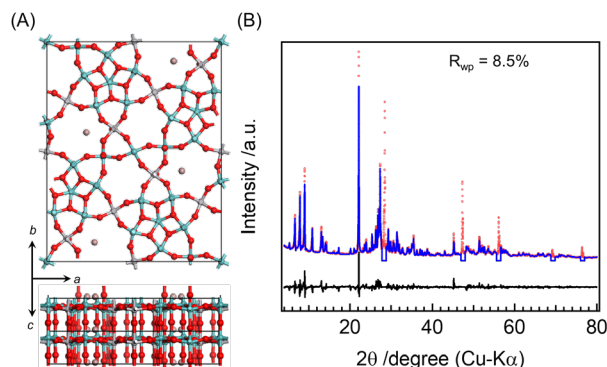


Fig. 1. Results of Rietveld refinement for 1.4Ga. (A) structural model, (B) fitting of XRD patterns.

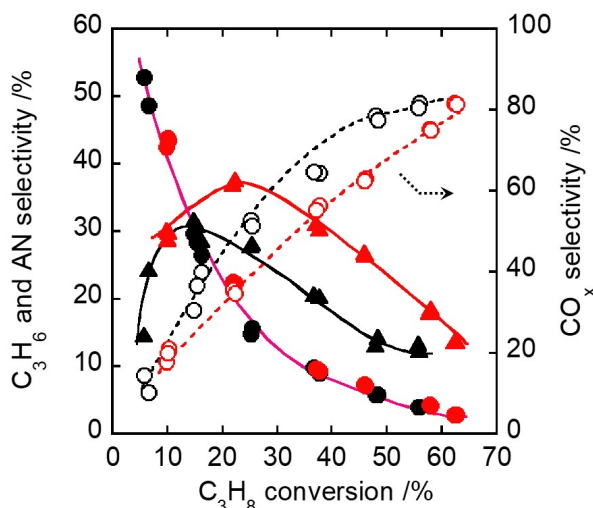


Fig. 2. Selectivity changes as a function of propane conversion over MoVO (black) and 1.4Ga (red). Closed circle, propylene; closed triangle, AN; open circle, CO_x .

MoVO および 1.4Ga (Ga の 7 員環占有率 = 37%) を用いてプロパンアンモ酸化反応を行った結果を Fig. 2 に示す。両触媒とも反応初期はプロピレンが形成し、プロパン転化率増大によるプロピレン選択率減少の程度は同様であった。両触媒ともプロピレン選択率の減少に伴い、AN および CO_x 選択率が増大した。1.4Ga はいずれのプロパン転化率領域においても MoVO よりも高い AN 選択率、低い CO_x 選択率を示した。反応後の MoVO および 1.4Ga について NH_3 吸着 TPD 測定を実施したところ、1.4Ga の酸量は MoVO の 75%程度であった。以上を鑑み、 MoVO への Ga の導入により触媒活性点近傍の酸量が減少し、AN の逐次分解が抑制されたことで、高い AN 選択率が得られたと結論した。

1) S. Hernández-Morejudo, A. Massó, E. García-González, P. Concepción, J.M. López Nieto, Appl. Catal. A: Gen., 504 (2015) 51-61.

異金属元素導入した結晶性 Mo_3VO_x 複合酸化物による エタンから酢酸への気相選択酸化反応

(神奈川大) ^{たなか}○田中 ^{よしひろ}良裕・^{おおやま}大山 ^{ひろき}泰輝・^{いしかわ}石川 ^{さとし}理史・^{うへだ}上田 ^{わたる}渉

1. 緒言

酢酸は有機基幹製品の前駆体として用いられている。現在はメタノールのカルボニル化により高収率で酢酸が製造されている。しかし、毒性の高いCOの使用することやメタノール価格によって酢酸価格が変動することなどがデメリットとなっている。シェールガス革命によって天然ガス生産量が増加したことを背景として、エタン選択酸化反応による酢酸製造プロセスが近年注目を集めている。当研究室では斜方晶 Mo_3VO_x 複合酸化物 (Orth-MoVO) がエタンから酢酸への選択酸化に高い触媒活性を示すことを報告している。Orth-MoVO は $\{\text{Mo}_6\}$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{V}$) と5員環ユニット $\{\text{Mo}_6\text{O}_{21}\}^{6-}$ の配列で構成され、5, 6 および 7 員環組織を構造中に形成する (Figure 1.)。これらの組織中には様々な元素を導入することができ、その触媒機能の制御が可能である。本研究は酢酸収率の向上を目的とし、MoVO への異金属元素の導入とエタン選択酸化反応を行った。

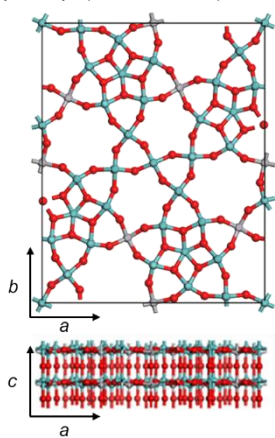


Figure 1. Orth-MoVO の結晶構造モデル

2. 実験

適量の $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ または $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{VOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、各種金属源を超純水に溶解し、これを水熱合成することで MoVMO ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ga}, \text{Te}$) を得た。既報に従い¹⁾合成した Orth-MoVO に対し、10 wt% の P, W を担持することで、MoVO-M (MoVO-P, MoVO-W) を得た。Orth-MoVO に対し担持量を変えて PW を含浸担持することで、MoVO-PW-x ($x = 10, 30, 50, 100$) を得た。MoVBiO, MoVTenbO は既報に従い^{2), 3)}合成した。エタン選択酸化反応は常圧固定床流通式反応器を用い、反応ガス $\text{C}_2\text{H}_6/(\text{N}_2+\text{He})/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} = 2.0/14.0/2.0/6.0 \text{ mL min}^{-1}$ 、触媒量 2.0 g、反応温度 270 °C で行った。

3. 実験結果および考察

XRD からいずれの触媒も Orth-MoVO の結晶構造を有しており、反応後においても結晶構造を保持していることが分かった。

ICP、XRD シミュレーション、 N_2 吸着測定、各種

分光測定により、Cu, Ga は構造中の 7 員環部位に、Mn, Fe, Co は骨格金属中の V 部位および 7 員環部位に、Te, Bi は構造中の 6 員環部位に、Te の一部は 7 員環部位に、Nb は 5 員環中心の Mo 部位に、P, W は触媒表面に専ら存在すると結論した。

Figure 2. に各触媒のエタン転化率に対する各生成物選択率の関係を示す。Orth-MoVO のエタン転化率変化に対するエチレン選択率および酢酸選択率変化を実線および破線で示す。Mn, Fe, Co, Cu および Ga を導入した触媒ではエタン転化率が低下した。我々は 7 員環組織内部でエタンの反応が進行していることを報告している。これらの金属が構造中の 7 員環に位置することでエタンのアクセスが阻害され転化率減少を招いたと考えた。Te および Nb を導入した触媒ではエタン転化率が減少した。Bi を導入した触媒はエタン転化率を維持したまま、酢酸選択率が大きく減少した。Bi の強塩基性によってエチレンの触媒表面からの脱離が促進されたと推察される。P および W を含浸担持した触媒はエタン転化率が減少した。一方で Keggin 構造の PW を含浸担持することでエタン転化率を維持したまま、酢酸選択率が微増した。触媒表面上に B 酸点が増加し、逐次酸化が促進された結果と考える。

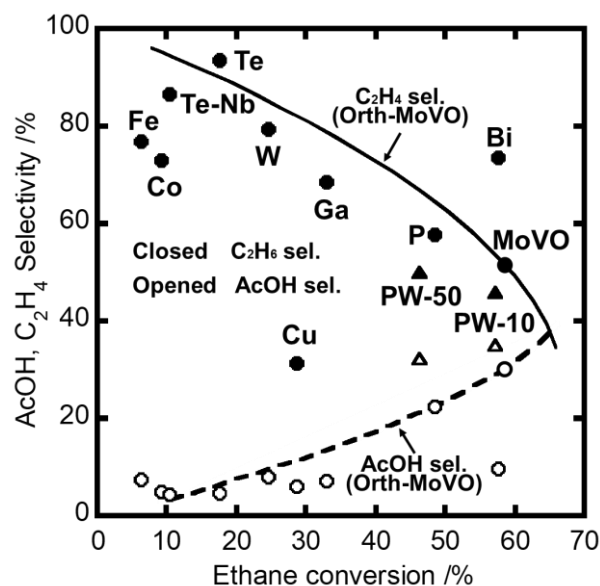


Figure 2. 各触媒のエタン転化率とエチレンおよび酢酸選択率の関係

- 1) S. Ishikawa, W. Ueda, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 13 (2015)
- 2) S. Ishikawa, W. Ueda, *et al.*, *Chem. Mater.*, **29**, 7 (2017)
- 3) Daniel Melzer, Johannes A. Lercher, *et al.*, *Nat Commun.*, **10**, 4012 (2019)

銅錯体を内包した有機カチオン交換ゼオライトを触媒 としたベンゼンの過酸化水素による直接水酸化反応

(愛媛大) ^{たなべこういち} 田邊 滉一・^{やまぐちしゅうへい} 山口 修平・^{やひろひでのり} 八尋 秀典

1. 緒言 ベンゼンからフェノールへの直接酸化反応は高難度酸化反応の1つである。我々は、銅-ターピリジン錯体を Na-Y 型ゼオライト細孔に内包した触媒([Cu(terpy)]²⁺@Na-Y)を用いて、H₂O₂を酸化剤としたベンゼンの酸化反応を行ったところ、選択的にフェノールが生成することを報告した¹⁾。本研究では、活性点[Cu(terpy)]²⁺周りに共存するカウンターカチオンの影響を調べるためにNa⁺の一部をTMA⁺(N(CH₃)₄⁺)にイオン交換したゼオライトに銅錯体を内包させた触媒を調製し、これらを触媒に用いた H₂O₂ を酸化剤とするベンゼンの酸化反応について検討した。

2. 実験 東ソー製のNa-Y(SiO₂/Al₂O₃ = 5.5) に TMA⁺NO₃⁻を適当量加え、TMA-Y(x) (イオン交換率: x = TMA [mol/g]/ Al [mol/g] × 100)を調製した。TMA交換体をさらに硝酸銅三水合物を用いて銅イオン交換した後、2,2':6',2''-ターピリジン(terpy)を添加することで、[Cu(terpy)]²⁺@TMA-Y(x)を得た。TMA⁺やCu²⁺イオン交換率はTG-DTA, ICP-OESより求めた。ベンゼンの酸化反応は、以下の反応条件(Cu (17 μmol): 基質: H₂O₂ = 1: 1000: 1000, CH₃CN (5 mL), 50 °C, 24 h)で行った。生成物はGC-FIDにより定量した。

3. 結果および考察 調製した[Cu(terpy)]²⁺@TMA-Y(x)について、以下のキャラクター化を行った。(1)UV-vis.スペクトルより、300 nm付近および700 nm付近にそれぞれ配位子のπ-π*遷移由来およびCu²⁺のd-d遷移由来の吸収帯が観察された。(2)ESRパラメーターより、Cu²⁺錯体は単核で存在し、4配位平面四角形構造を有していることがわかった。(3) TG-DTAとICP-OESより、触媒中のTMA⁺やCu²⁺の含有量を決定した。(4)全体的なXRDパターンに大きな変化がないことから、ゼオライトの骨格構造が銅錯体

導入後も保持されていることがわかった。また、銅錯体の導入による、Y型ゼオライトの(220)と(311)面のピーク強度の変化から、銅錯体がゼオライト細孔内に形成したと推定された。以上の結果より、TMA⁺をイオン交換したゼオライト細孔内に単核の銅錯体が形成したと結論した。

調製した[Cu(terpy)]²⁺@TMA-Y(x)触媒を用いたベンゼン酸化反応を行ったところ、全ての触媒でフェノールが選択的に生成した。TMA⁺にイオン交換していない触媒([Cu(terpy)]²⁺@Na-Y)よりも[Cu(terpy)]²⁺@TMA-Y(x)触媒の方が高いベンゼン酸化活性を示した(Fig.1)。また、ゼオライト中のTMA⁺イオンの含有量の増加に伴って触媒活性が向上した。この結果から、有機カチオン(TMA⁺)による活性点周辺への疎水場の形成がベンゼン酸化活性の向上に寄与していると考えられる。

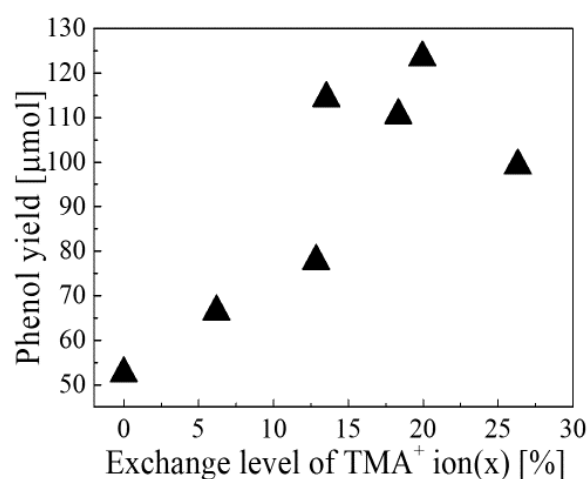


Fig.1 Oxidation of benzene with H₂O₂ to phenol using [Cu(terpy)]²⁺@TMA-Y(x)

1) S. Yamaguchi, et. al, *ACS Catal.*, **8**, 2645 (2018)

CO ガス処理で形態制御された担持 Ag ナノ粒子上での CO 酸化反応

(名古屋大*・京都大-ESICB**・熊本大***) ○田村武裕*・沢邊恭一*・
 おおやまじゅんや大山順也**,***・さつまあつし薩摩篤*,**

1. 緒言

金属ナノ粒子触媒の構造は触媒活性に強く影響する。Ag 触媒を用いた CO 酸化反応においては、これまでにサイズ効果が調べられ、粒子サイズが小さくなるほど活性が向上することが報告されている¹⁾。最近、我々は担持金属ナノ粒子調製時に CO や C₂H₄ といったガスの流通下で金属前駆体を還元することによって、ナノ粒子の構造を制御できることを報告してきた²⁾³⁾。本研究では CO ガス処理による Al₂O₃ 担持 Ag ナノ粒子の構造制御を検討し、構造が CO 酸化活性に与える影響を調べた。

2. 実験

前駆体に AgNO₃ を用いて担持量 10 wt% の Ag/Al₂O₃ を含浸法で調製した。含浸後、大気下で 500 °C、3 時間焼成した。前処理として 200 °C で 10% H₂ 気流下 20 分間処理を行った(以下、Ag-H というように還元処理の順を H,C で記す)。Ag-H に 200 °C で 0.4%CO 気流下 20 分間処理し、Ag-HC を調製した。さらに、上記同様の H₂ 処理を施し Ag-HCH、続けて CO 処理を施して Ag-HCHC を得た。得られた触媒の Ag ナノ粒子の粒子径と形態を透過型電子顕微鏡(TEM)により観察した。CO 酸化反応は常圧固定流通反応装置を用いた。反応ガス組成は 0.4%CO/10%O₂/Ar (総流量 50 ml/min)、触媒量は 10 mg にて実験を行った。

3. 結果および考察

Table 1 に各処理を行った Ag/Al₂O₃ 触媒の平均粒子径と表面組成比(XPS)を示す。CO 処理によって Ag の粒子径が変化しなかった。また、XPS を用いて Al を基準に Ag の表面組成比を比較したところ、処理による違いは確認されなかった。これらの結果から CO 処理によって Ag の分散度は変化しないことが示された。一方で、Ag ナノ粒子の結晶構造に関して、鏡映面を対称面にもつ双晶粒子が Ag-H は 35% であったのに対し、Ag-HC では 65% が双晶粒子であっ

た。以上より CO 処理によって Ag ナノ粒子の結晶構造が変化したことが示された。

これらの触媒を用いて CO 酸化反応を行った。Fig.1 は前処理を繰り返し施した時の 50 °C での活性試験の結果である。活性は最後の処理ガスに応じて可逆的に変化し、CO 処理を最後に行った Ag-HC と Ag-HCHC は、H₂ 処理を最後に行った Ag-H と Ag-HCH に比べ、約 2 倍の高い活性を示した。また、反応中での触媒変化を確認するために 50 °C で 5 時間反応させたが、CO 酸化活性には変化がなかった。Ag-H と Ag-HC を用いて速度論解析を行った。O₂ に対する反応次数はそれぞれ 0.073, 0.088 とほとんど同じ値であったのに対し、CO に対する反応次数は 1.44, 0.88 と Ag-HC のほうが小さかった。以上の結果から、CO 処理によって双晶粒子が生成され、CO 吸着力の向上により CO 酸化活性が向上したことが示唆された。

Table 1 Characterization results of CO and H₂ treated Ag/Al₂O₃.

catalyst	Average particle size ^a (nm)	Surface atomic ratio ^b (Ag/Al)	Percentage of twin nanoparticle ^a (%)
Ag-H	4.7±1.9	0.52	35
Ag-HC	5.1±1.8	0.50	65
Ag-HCH	5.5±2.0	0.49	-
Ag-HCHC	5.1±2.1	0.50	-

^a Evaluated by TEM analysis. ^b Determined from intensities of Ag 3d_{5/2} and Al 2p peaks in XPS.

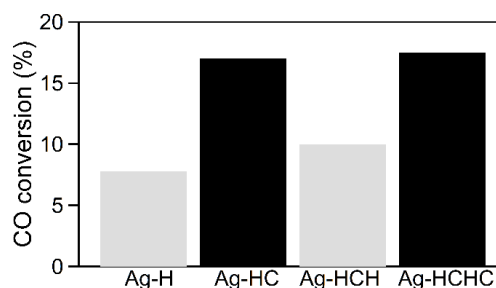


Fig.1 Effects of CO and H₂ treatments on CO oxidation at 50 °C.

- 1) K. Shimizu, K. Sawabe, A. Satsuma, *ChemCatChem*, **3**, 1290 (2011).
- 2) J. Ohyama, T. Koketsu, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *Chem. Commun.*, **51**, 15823 (2015).
- 3) S. Kato, J. Ohyama, M. Machida, A. Satsuma, *Catal. Sci. Technol.*, **9**, 2097 (2019).