

# 水素中の CO 選択酸化反応触媒 ( $K_2CO_3$ -Rh/SiO<sub>2</sub>) の調製法と 透過型電子顕微鏡観察

伊藤伸一

筑波大学数理物質科学等支援室 (物性・分子工学専攻)  
〒305-8573 茨城県つくば市天王台 1-1-1

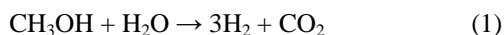
## 概要

燃料電池用水素製造過程で生成する一酸化炭素 (CO) を選択的に酸化除去する触媒の調製法と、透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察の結果について報告する。

二酸化ケイ素担持ロジウム触媒 (Rh/SiO<sub>2</sub>) にアルカリ (カリウム) を添加した  $K_2CO_3$ -Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒は、水素過剰雰囲気中で CO をほぼ完全に酸化した。この触媒を調製する際に、どの段階でアルカリを添加するかが重要であることがわかった。最も高活性であった触媒は、三硝酸ロジウム (Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>) 溶液と炭酸カリウム ( $K_2CO_3$ ) 溶液の逐次含浸法により調製したものであった。この触媒は TEM 観察によると、他の触媒にはみられない特異な “Fish-egg” 構造を持っていた。また、Rh とアルカリとの相互作用により CO 選択酸化反応の高い活性が得られたことがわかった。

## 1. はじめに

地球温暖化対策のひとつとして、燃料電池の普及が進められている。自動車などの移動体へ搭載するものとしては、固体高分子形燃料電池がその始動性や軽量さから適している。燃料となる水素は、式 (1) で示したメタノール (CH<sub>3</sub>OH) の水蒸気改質反応などにより生成される。しかし、メタノールの一部は式 (2) で示した分解が起こり CO を生成する。改質ガスには通常、1~2 vol% の CO が含まれる。



燃料電池の電極に使用される白金 (Pt) は CO を強く吸着するため、燃料水素ガス中に CO が存在すると発電性能が低下してしまう。CO 濃度の許容範囲はおよそ 10 ppm 以下である<sup>[1,2]</sup>。純粋な Pt 電極に比べて、Pt-Ru 合金を用いた電極においても、100 ppm 以下であることが要求される<sup>[3]</sup>。したがって、改質ガス中の CO を酸化除去する必要がある。しかし、水素過剰雰囲気での CO 酸化反応は、水素が優先的に酸化してしまうことから非常に難しい。そこで、CO 酸化に選択的な触媒が必要である。

触媒とは、化学反応の速度を変化させる物質である。担持貴金属触媒とは比表面積の大きい固体 (担体という) 上に貴金属の微粒子を分散及び固定 (担持という) したものである。担体には、二酸化ケイ素 (SiO<sub>2</sub>) や三酸化二アルミニウム (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) あるいは炭素 (C) などがあり、比表面積は数十から 1000

m<sup>2</sup>/g 以上のものまでである。SiO<sub>2</sub> に Rh を担持した触媒を Rh/SiO<sub>2</sub> のように表す。

Oh と Sinkevitch は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持した貴金属触媒が、水素過剰雰囲気での CO 選択酸化反応に有効であることを報告している<sup>[4]</sup>。また、これまでの研究で、担持 Rh 触媒に Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> やアルカリを添加したものがこの反応に高活性を示すことが報告されている<sup>[5-8]</sup>。アルカリ添加 Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒を用いた場合、水素が 75 vol% 存在する過剰雰囲気での CO 選択酸化反応では、CO 濃度は 10 ppm 以下にまで減少した<sup>[6-8]</sup>。また、最近このアルカリの添加効果は担持 Pt 触媒にもみられることがわかった<sup>[9-11]</sup>。

Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒に、アルカリ (特にカリウム (K)) を添加する場合、その最適な K/Rh 比は 3 であることがわかった<sup>[7,8]</sup>。さらに、カリウムを添加する場合、触媒調製のどの段階が最も効果的かを調べた結果、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液を SiO<sub>2</sub> 担体に含浸し、乾燥後に  $K_2CO_3$  溶液を含浸する方法 (逐次含浸法) が最適であることがわかってきた<sup>[8]</sup>。この触媒を透過型電子顕微鏡 (TEM) で観察したところ、他の触媒に見られない特異な構造が見られた。ほとんどの Rh 微粒子は均一な大きさ (2 nm) で、多くの Rh 微粒子が寄り集まった集合体が見られた。しかも、これらの微粒子は互いに離れて存在している。このような構造は、まるで魚の卵のように見えることから “Fish-egg” 構造と名づけた<sup>[8]</sup>。これは、触媒の調製時に担持成分である Rh とカリウムが相互作用した結果と考えられる。また、この触媒が水素過剰雰囲気での CO 選択酸化反応に高活性であることから、Rh とカリウムの相互作用がこの反応に深く関与していることがわかった。

本報告では、カリウムを添加した Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒 (これ以降  $K_2CO_3$ -Rh/SiO<sub>2</sub> とあらわす) の調製法と TEM 観察の結果について検討した結果を報告する。また、水素中の CO 選択酸化反応の結果についても報告する。

## 2. 実験

### 2.1 触媒調製

今回用いた SiO<sub>2</sub> 担体は触媒学会参照触媒委員会から提供された JRC-SIO-7 (BET 比表面積 : 81 m<sup>2</sup>/g) を 900°C で予備焼成 (3 時間) した後使用した。

カリウムを添加していない Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒は、SiO<sub>2</sub> 担体 1 g に Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液 (Rh: 1.05×10<sup>-2</sup> g/ml, pH = 0.8, 1.9 ml) を含浸 (incipient wetness) し、110°C で一晩乾燥後、500°C で 3 時間マッフル炉により空気焼成した後、反応前処理として 500°C 水素還元を行った。触媒の Rh 担持率は 2 wt% とした。

カリウム添加触媒は以下の 3 つの方法により調製した。逐次含浸法 (Sequential impregnation, 以下 (SI) と表記する)、共含浸法 (Co-impregnation, 以下 (CI) と表記)、および逐次焼成法 (Sequential calcination, 以下 (SC) と表記) である。Rh 担持率はすべて、2 wt%、K/Rh 比は 3 に統一した。逐次含浸法では、SiO<sub>2</sub> 担体 1 g に Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液 1.9 ml を含浸 (incipient wetness)、乾燥後に K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液 (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>: 4.03×10<sup>-3</sup> g/ml, pH = 11.0, 10 ml) を滴下しながら乾燥 (蒸発乾固) し、全量を滴下後、110°C で一晩乾燥し、500°C で 3 時間空気焼成した。共含浸法では、SiO<sub>2</sub> 担体 1 g に Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液と K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液を混合した溶液を含浸 (蒸発乾固) したのち、110°C で一晩乾燥後 500°C で 3 時間空気焼成した。逐次焼成法では、SiO<sub>2</sub> 担体 1 g に Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液を含浸 (incipient wetness) し、110°C で一晩乾燥後、一度 500°C で 3 時間空気焼成した後、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液を滴下しながら乾燥 (蒸発乾固) し、全量を滴下後、110°C で一晩乾燥し、500°C で 3 時間空気焼成した。いずれの触媒も、反応前処理として 500°C 水素還元を行った。

## 2.2 透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察

約 10 mg の触媒をメノウ乳鉢で粉碎後、5 ml の蒸留水に分散させ超音波を 1 分間照射した後、粘着処理をほどこしたマイクログリッド (試料用支持膜) 上にマウントした。

観察は本学医学系電子顕微鏡室にある、TEM (JEOL 100CX) を利用した。Rh 微粒子の平均粒子径は、1 つの試料につき 1850 個の微粒子の粒子径を測定し volume-area 平均 ( $d_{VA}$ ) を計算し、分散度 ( $D$ ) を求めた<sup>[12, 13]</sup>。分散度とは、触媒微粒子の全金属原子数に対する表面原子数の割合である。Rh の場合、粒子径が 1.098 nm で分散度が 1 (最大) となる。平均粒子径と分散度との関係は以下の式で示される。

$$D = 1.098 / d_{VA}$$

## 2.3 水素吸着量、CO 吸着量測定

触媒のキャラクタリゼーション (ガス吸着量などの特性を明らかにすること) として水素吸着量、CO 吸着量測定を真空系吸着装置 (到達真空度: 1×10<sup>-5</sup> Pa) を用いて行った<sup>[12, 14]</sup>。用いた触媒量は 150 mg で、触媒の前処理は測定装置内で 500°C 水素還元を行っ

た後、真空脱気処理を 450°C で 1 時間行った。水素吸着測定は室温において水素を導入し、1 時間後、吸着平衡圧力 500 ~ 1000 Pa の範囲で測定した。CO 吸着量についても同様に行った。吸着量の測定結果から、H/Rh, CO/Rh を求めた。

## 2.4 水素中の CO 選択酸化反応

反応は常圧固定床流通式反応装置を用いて行った。用いた触媒は 25 mg で、SiO<sub>2</sub> 75 mg と混合し、内径 6 mm の石英反応管につめ、前処理として 500°C 水素還元を行った。反応ガス組成は、CO: 0.2 vol%, O<sub>2</sub>: 0.2 vol%, H<sub>2</sub>: 75 vol%, He バランスで、全流量は 100 ml/min とした。ガスの分析は TCD ガスクロマトグラフ (Shimadzu GC-8A) を用いた。反応活性は CO 転化率と、酸素 (O<sub>2</sub>) 転化率で示した。また、選択性は次式で示したように、反応した酸素が CO の酸化に消費された割合で表した<sup>[5-10]</sup>。

$$S \% = \frac{\text{酸化した CO}}{\text{反応した酸素}} \times \frac{1}{2} \times 100$$

## 3. 結果と考察

図 1 に 500 °C 還元後の Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒と K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub>(SI) 触媒の TEM 写真を示した。図 1 (a) に示したように、アルカリ (カリウム) を添加していない Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒では 10 nm 程度の Rh 粒子が確認できた。これらの Rh 粒子は比較的大きく、低分散であった。また、粒子径分布も広いことがわかった。一方、逐次含浸法により調製した K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub>(SI) 触媒は、図 1 (b) に示したようにきわめて特異的な構造を持っていることがわかった。Rh 粒子径は 2 nm 程度と小さく均一で、高分散である。また、これらの Rh 微粒子が寄り集まった集合体を形成している (図 1 (b) 中央)。しかも、それぞれの Rh 微粒子は、密集しているにもかかわらず、互いに離れて存在している。この特異的な構造は、まるで魚の卵のように見えることから、“Fish-egg” 構造と名づけた<sup>[8]</sup>。単独で存在している Rh 微粒子もあるが、いたるところにこの特異な構造が見られることが、この触媒の大きな特徴のひとつである。なお、どのような機構で “Fish-egg” 構造が生成するかについては、現在検討中である。Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒と比較するために、Rh 微粒子の粒子径分布を求めた結果を図 2 に示した。アルカリを添加していない Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒では、分布が比較的広く 10 nm 程度の粒子も見られた。一方、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SI) 触媒では、Rh 粒子径の分布は非常に鋭く、7 nm を超えるものは見られなかった。担

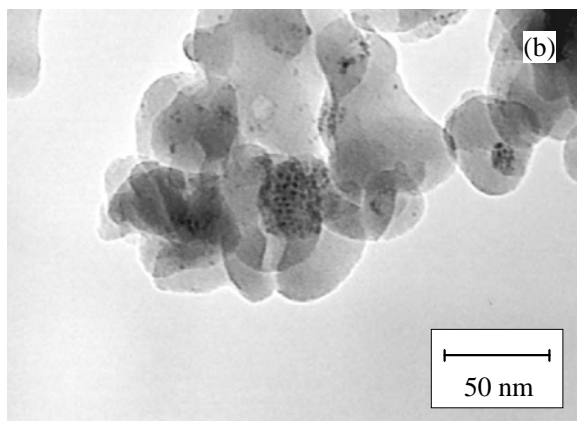
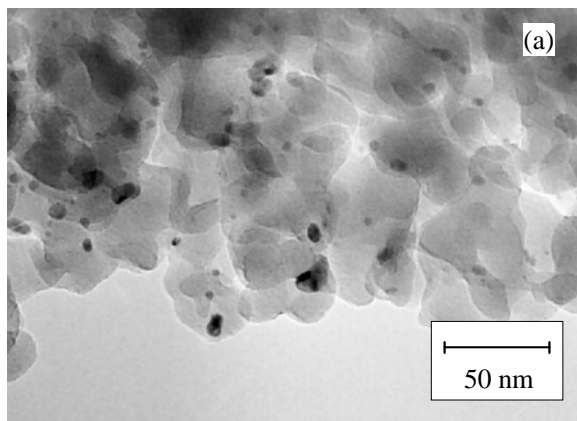


図 1. 500°C還元後の触媒の透過型電子顕微鏡写真  
(a) Rh/SiO<sub>2</sub>、(b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SI).

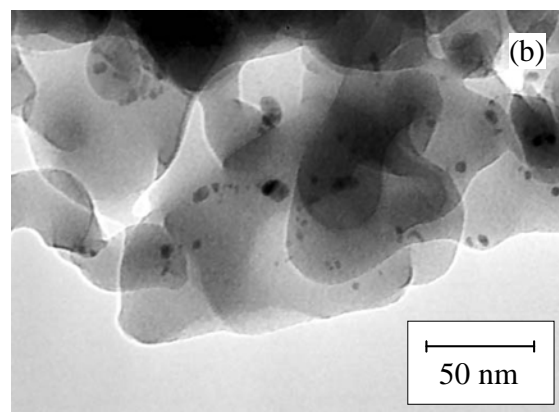
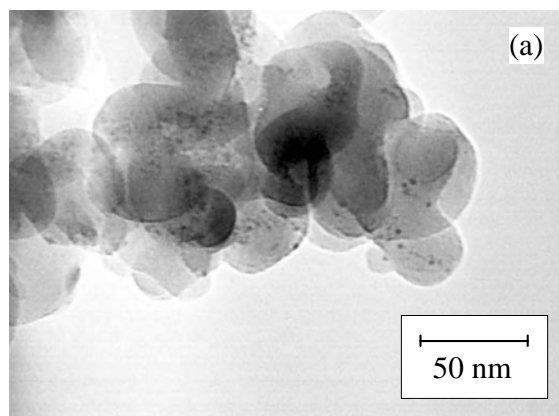


図 3. カリウム添加方法の違いによる K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒の透過型電子顕微鏡写真  
(a) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (CI)、(b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SC).

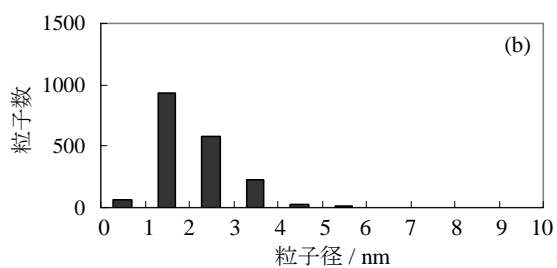
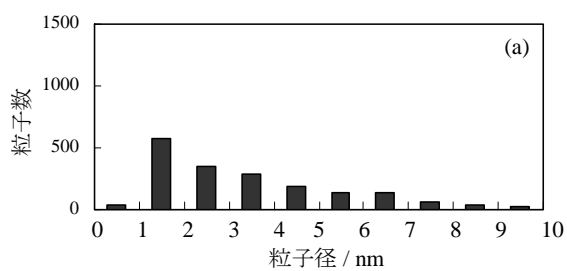


図 2. Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒と K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SI) 触媒の Rh 粒子径分布  
(a) Rh/SiO<sub>2</sub>、(b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SI).

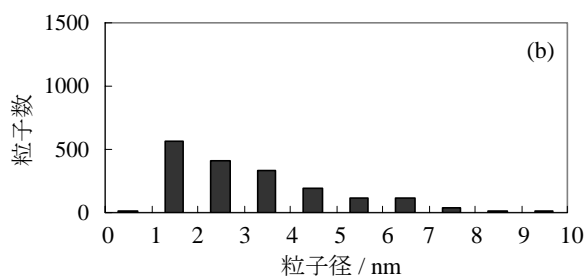
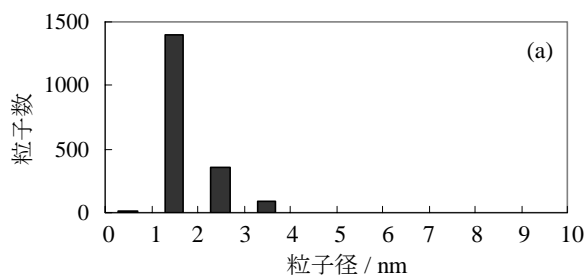


図 4. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (CI) と K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SC) 触媒の Rh 粒子径分布  
(a) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (CI)、(b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SC).

持貴金属触媒の場合、貴金属粒子径が小さいほど、全金属原子数に対する表面原子数の割合が高く、望ましいとされる（高分散触媒）。それは、触媒反応が触媒表面でのみ起こることから、バルク（塊）中に存在する原子が少ないほど貴金属を有効利用できるためである。この観点から、Rh/SiO<sub>2</sub>触媒にカリウムを添加したことはポジティブな結果をもたらしたといえる。

図3にカリウムの添加方法を変えたRh/SiO<sub>2</sub>触媒の透過型電子顕微鏡写真を示した。図3(a)はRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>とK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の混合溶液をSiO<sub>2</sub>担体に含浸（共含浸）したK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub>(CI)触媒である。Rh微粒子は非常に高分散であり、その粒子径も均一であった。このことから、アルカリ（カリウム）の存在がRh微粒子の形成に深く関与していることがわかった。一方、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液を含浸し、乾燥、焼成した後、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液を含浸後、乾燥、焼成した触媒K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub>(SC)（逐次焼成）は、図3(b)に示したように、カリウムを添加していないRh/SiO<sub>2</sub>触媒とほとんど変化がないことがわかった。Rh粒子径は比較的大きく、粒子径も均一ではなかった。図4に、粒子径分布の測定結果を示した。

図4(a)に示したように、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>とK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の混合溶液をSiO<sub>2</sub>担体に含浸（共含浸）したK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub>(CI)触媒では、Rh粒子径は非常に鋭い分布であることがわかった。数えた微粒子1850個のうち、1395個が1~2 nmの粒子径であり、これは全体のおよそ75%に相当する。また、4 nmを超えるものはほとんどなかった。このことは、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>とK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を混合溶液とすることで、溶液のpHが上昇し、Rh錯体の状態が変化したことによるものと考えている<sup>[8]</sup>。一方、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液をSiO<sub>2</sub>担体に含浸後、一度焼成を行った後、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液を含浸し、再び焼成した逐次焼成K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub>(SC)触媒では、図4(b)に示したように、Rh微粒子の分布は、カリウムを添加していないRh/SiO<sub>2</sub>触媒とほとんど同じであった（図2(a)参照）。これは、TEM写真からもわかる

表 1. 触媒のキャラクタリゼーションの結果

触媒 <sup>a)</sup>	$d_{VA}$ (nm) <sup>b)</sup>	$D$ <sup>c)</sup>	H/Rh <sup>d)</sup>	CO/Rh <sup>e)</sup>
Rh/SiO <sub>2</sub>	6.2	0.18	0.14	0.15
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Rh/SiO <sub>2</sub> (SI)	2.8	0.39	0.42	0.16
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Rh/SiO <sub>2</sub> (CI)	2.2	0.50	0.52	0.01
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Rh/SiO <sub>2</sub> (SC)	5.5	0.20	0.18	0.00

a) 500°C水素還元後、b) Rh微粒子の平均粒子径 (volume-area 平均<sup>[12, 13]</sup>: 粒子径の3乗の総和を2乗の総和で除したものの)、c) 分散度(全Rh原子数に対する表面原子数の割合)、d) 全Rh原子に対する吸着水素原子の割合、e) 全Rh原子に対する吸着CO分子の割合。

ように、一度焼成した触媒はRh微粒子の粒子径が固定されてしまい、カリウムの添加によって溶け出したりしない、安定な状態になっているものと考えられる。

今回、検討した4種類の触媒のTEM観察結果からRh微粒子の平均粒子径( $d_{VA}$ )を求め、分散度( $D$ )を算出した。また、水素吸着量(H/Rh)、CO吸着量測定(CO/Rh)の結果を表1にまとめた。カリウムを添加していない、Rh/SiO<sub>2</sub>触媒のRh平均粒子径は6.2 nmであった。また、この結果から算出した分散度は0.18でRhは低分散であった。また、水素吸着量、CO吸着量はそれぞれ0.14と0.15であった。一般的に分散度( $D$ )とH/Rh, CO/Rhはよく一致するが、この結果も同様であることがわかる。一方、カリウムを添加した触媒では、異なる結果が得られた。逐次含浸法により調製したK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub>(SI)触媒ではRh微粒子の平均粒子径は2.8 nmでRh/SiO<sub>2</sub>触媒に比べると、分散度が0.18 → 0.39と向上していることがわかった。水素吸着量は0.42で分散度にはほぼ一致した。しかし、CO吸着量は0.16とかなり低い値を示した。これは、水素は吸着するが、COは吸着できないRhの吸着サイトが存在することを示している。おそらく、Rhとカリウムとの相互作用によりRhの電子状態が変化しているのであろう。一般にCOの金属表面への吸着は、COの5σ軌道の電子が金属に流れ込み、金属のd軌道の電子がCOの反結合性軌道に移行(逆供与)しπ結合を作るというBlyholderモデルで説明できる<sup>[15,16]</sup>。カリウムを添加した触媒では、水素吸着量に比べてCOの吸着が抑制されることから、カリウムの存在がRhの電子状態を変化させていると考えられる。ここで、カリウムの添加効果は2つあることを確認しておく。1つは触媒調製時におけるRhの微粒子化であり、もう1つはRh電子状態の変化である。共含浸法により調製したK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub>(CI)触媒では、Rh微粒子の平均粒子径( $d_{VA}$ )は今回用いた触媒中もっとも小さく2.2 nmであった。また、分散度( $D$ )は0.50、水素吸着量(H/Rh)は0.52であったが、CO吸着量(CO/Rh)は著しく抑制され、わずか0.01であった。この触媒は、調製時にRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>とK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>を混合溶液として用いることから、Rhとカリウムがより強く相互作用していると考えられる。逐次焼成法により調製したK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub>(SC)触媒では、Rhの平均粒子径は5.5 nmであり、カリウムを添加していないRh/SiO<sub>2</sub>触媒とほぼ同じであった。分散度に対して水素吸着量は、ほぼ一致したが、CO吸着量は0.00であり、著しく抑制された結果となった。(ただし、CO吸着量が完全に0ではなかった。)これは、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>溶液を含浸、乾燥後に焼成したことで、RhはSiO<sub>2</sub>担体に固定され、カリウムを添加しても粒子径については、まったく影響を受けなかったと考えられる。また、CO吸着量がほとんどなかったことについては、Rh微粒

子の表面のかなりの部分がカリウムで覆われてしまったためと考えられる。

図5に水素中のCO選択酸化反応活性の反応温度依存性を示した。Rh/SiO<sub>2</sub>触媒は、90°CからCO酸化が始まるが、130°CでCO転化率が85%になるものの、それ以上反応温度を上げて横ばいであった。酸素転化率をみると、130°C以上で100%になっており、また選択率は50%未満であることから、130°C以上で

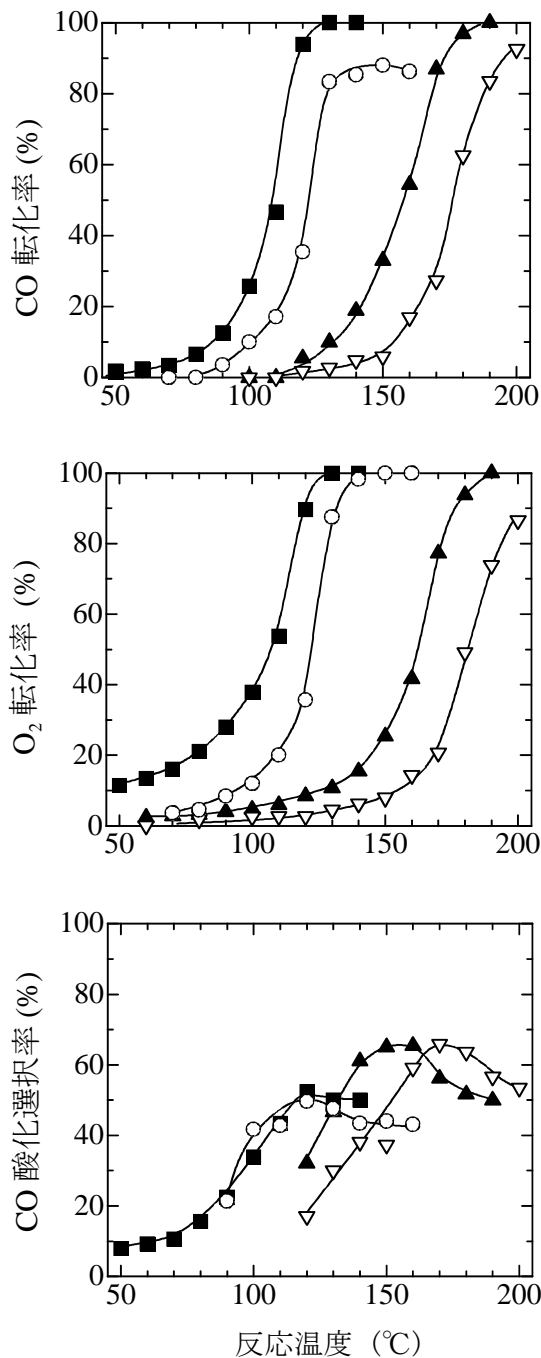


図5. 水素中のCO選択酸化反応活性の反応温度依存性

■ : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SI)、▲ : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (CI)、  
▽ : K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SC)、○ : Rh/SiO<sub>2</sub>.

は水素の酸化が優勢となりCO酸化が起こらないことがわかった。一方、最も高活性を示した触媒は、Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>とK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液を逐次含浸して調製したK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SI)触媒であった。CO酸化反応は50°Cで始まり、CO転化率は130°Cでほぼ100%に到達した。TCDガスクロマトグラフの検出感度を考慮すると、COの残存濃度は10ppm以下であることから、この研究の目的であるCO除去がほぼ完全に達成できたと考えられる。酸素転化率は50°Cでは10%程度であり低温領域では水素の酸化が優勢である(選択率が低い)。しかし、80°C付近から選択率は上昇し、130°C(CO転化率が100%)では50%に到達した。(反応ガス組成から、COが完全に酸化し、残りの酸素がすべて消費した場合、選択率は50%が最大となる。)Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>とK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>の混合溶液を用いて調製(共含浸)したK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (CI)触媒では、100°C付近からCO酸化反応が始まり、130°CではCO転化率は10%程度でRh/SiO<sub>2</sub>触媒よりも活性は低かった。しかし、反応温度の上昇とともにCO転化率も上昇し、190°Cで100%に到達した。選択率は50%に到達した。Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を含浸後に一度焼成しK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液を含浸し、逐次焼成した、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SC)触媒では、活性はさらに低いことがわかった。図には表示していないが、反応温度を220°Cに上げることで、CO転化率は100%に到達した。また、選択率は50%に到達した。以上のことから、カリウムを添加した触媒は活性の差はあるものの、水素過剰雰囲気での微量COをほぼ完全に酸化除去できることがわかった。

カリウム(アルカリ)を添加するとなぜ、高活性が得られるかについては、次のように考えている。K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SI)触媒を用いた実験について、CO酸化反応速度に対する水素分圧依存性、酸素分圧依存性を調べたところ、それぞれ0.4次、1.1次で、いずれも正の次数であった<sup>18, 17)</sup>。このことから、水素、酸素の反応によって生成した表面OH種がCO選択酸化に関与していると考えられる。反応メカニズムの詳細については現在検討中であるが、現段階では図6に示したように考えている。まず、触媒であるRhとカリウムとの界面に水素、酸素が解離吸着する。Rh表面上で生成したOH種はカリウムによって一時的に保持される。このOH種と吸着したCOが反応し、中間体を経てCO<sub>2</sub>として脱離する。中間体については、図に示したものであると断定するのは難しく、推測である(反応速度が速いため、触媒表面上での滞在時間が極めて短く、したがって、赤外吸収スペクトルなどの測定が困難である)。一方、カリウムが存在しないRh/SiO<sub>2</sub>触媒の場合については、次のように考えられる。Rh表面上で解離吸着した、水素と酸素が反応して生成したOH種は、別に解離吸着した水素と直ちに反応し水として脱離する。水素の酸化が優先して起こるため、COの酸化活性は低いと考

えられる。この表面 OH 種の関与については、担持 Pt 触媒にアルカリを添加した触媒を用いた研究においても、支持されている<sup>9,10)</sup>。

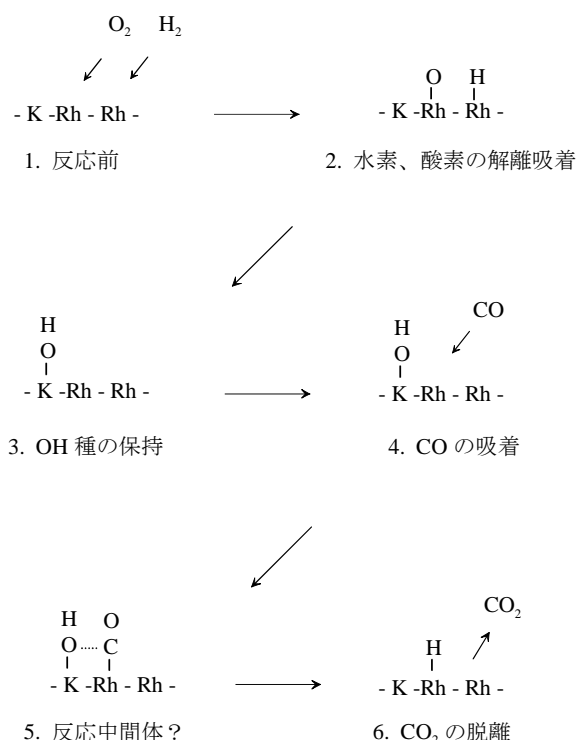


図 6. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Rh/SiO<sub>2</sub> (SI) 触媒による水素中の CO 選択酸化反応モデル。

#### 4. まとめ

Rh/SiO<sub>2</sub> 触媒にカリウムを添加した触媒は、Rh とカリウムとの相互作用により水素中の CO 選択酸化反応に高い活性を示した。カリウムの添加方法について、逐次含浸法、共含浸法、逐次焼成法の 3 つの方法を検討した結果、活性の序列は以下のとおりであった。

逐次含浸法 > 共含浸法 > 逐次焼成法

最も高活性を示した逐次含浸法による触媒は、透過型電子顕微鏡観察により、特異な構造 (“Fish-egg” 構造) を持っていることがわかった。Rh 微粒子の粒子径は均一かつ高分散であり、また、カリウムとの相互作用が発現した。この系については逐次含浸法が最適の調製法であるということがわかった。

今回の研究とは別に他の触媒系についても、第二成分を添加する方法として逐次含浸法は、本来の触媒成分の高分散化や第二成分との相互作用の発現が考えられ、高い活性、選択性を持つ触媒の調製が期待できる。

#### 5. 謝辞

透過型電子顕微鏡観察についてご協力いただきました、筑波大学医学系電顕室の大野良樹氏に感謝いたします。触媒反応試験にご協力いただきました、筑波大学数理物質科学研究科、国森・富重研究室の田中久教氏、峯村雄治氏、栗山正俊氏、石田洋一氏に感謝いたします。数学的観点から、ご助言いただきました数理物質科学等支援室の間宮精一氏に感謝いたします。触媒調製の段階からさまざまなご助言をいただきました、東北大学多元物質科学研究所の亀岡聡助教授に感謝いたします。また、ご多忙中にもかかわらず本研究を御指導いただきました筑波大学数理物質科学研究科、富重圭一助教授、国森公夫教授に深く感謝いたします。

#### 参考文献

- [1] B. Höhle, M. Boe, J. Bøglid-Hansen, P. Bröckrliff, G. Colsman, B. Emonts, R. Menzer, E. Riedel, J. Power Sources 61 (1996) 143.
- [2] B. Rohland, V. Plzak, J. Power Sources 84 (1999) 183.
- [3] M. Iwase, S. Kawatsu, in: Proceedings of the First International Symposium on Proton Conducting Membrane Fuel Cells (1995) 12.
- [4] S. H. Oh, R. M. Sinkevitch, J. Catal. 142 (1993) 254.
- [5] S. Ito, T. Fujimori, K. Nagashima, K. Yuzaki, K. Kunimori, Catal. Today 57 (2000) 247.
- [6] H. Tanaka, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, Catal. Commun. 4 (2003) 1.
- [7] H. Tanaka, S. Ito, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, Appl. Catal. A: 250 (2003) 255.
- [8] S. Ito, H. Tanaka, Y. Minemura, S. Kameoka, K. Tomishige, K. Kunimori, Appl. Catal. A: 273 (2004) 295.
- [9] Y. Minemura, S. Ito, T. Miyao, S. Naito, K. Tomishige, K. Kunimori, Chem. Commun. 2005, 1429.
- [10] Y. Minemura, M. Kuriyama, S. Ito, K. Tomishige, K. Kunimori, Catal. Commun. 7 (2006) 623.
- [11] C. Pedrero, T. Waku, E. Iglesia, J. Catal. 233 (2005) 242.
- [12] K. Kunimori, T. Uchijima, M. Yamada, H. Matsumoto, T. Hattori, Y. Murakami, Appl. Catal. 4 (1982) 67.
- [13] J. R. Anderson, Structure of Metallic Catalysts, Academic Press, New York (1975).
- [14] Z. Hu, H. Nakamura, K. Kunimori, Y. Yokoyama, H. Asano, M. Soma, T. Uchijima, J. Catal. 119 (1989) 33.
- [15] G. Blyholder, J. Phys. Chem. 68 (1964) 2772.
- [16] 服部英, 多田旭男, 菊池英一, 瀬川幸一, 射水雄三, あたらしい触媒化学, 三共出版, 東京, 1982.
- [17] 伊藤伸一, 博士論文「担持貴金属触媒における第二成分の添加効果と C<sub>1</sub> 化学反応への応用」(筑波大学), (2005) 175.