

# 担持貴金属触媒上での CO 酸化反応における貴金属粒子径の影響

渡邊徳也・藤堂未那・羽田政明

名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター  
〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

## Effect of Particle Size of Precious Metal on Catalytic Activity for CO Oxidation

Tokuya Watanabe, Mina Todo, Masaaki Haneda

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology  
10-6-29 Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

This paper overviewed the effect of particle size of Pt and Pd for CO oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The particle size of Pt and Pd was controlled by changing the thermal treatment conditions (atmosphere, temperature, period). Turnover frequency (TOF) for CO oxidation over Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was almost identical irrespective of Pt and Pd particle size.

**Keywords:** Particle size, platinum, palladium, CO oxidation, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 1. はじめに

触媒は化学工業や環境浄化に欠かすことができない機能性材料の一つである。触媒反応により活性を示す元素は異なるが、白金やパラジウムを代表とする貴金属は酸化反応や還元反応などの多くの触媒反応に高い活性を示すことが知られているスーパー元素である。しかし、貴金属は経済産業省が定める 31 鉱種の希少元素に含まれており、その省使用化あるいは代替材料の開発が喫緊の課題となっている。これまでに元素戦略プロジェクトや希少金属代替材料開発プロジェクトなど、産官学を挙げて貴金属の省使用化や代替材料開発の研究が進められているが、貴金属を超える性能を示す触媒材料の開発には至っていない。現状では貴金属の省使用化が有効な手段とされている。

触媒反応は触媒表面で進行するため、活性点の数を増大させることが性能向上のための重要な戦略である。貴金属触媒も例外ではなく、貴金属をナノ粒子化することにより触媒活性が向上することが知られている<sup>[1]</sup>。貴金属ナノ粒子を安定化させるために高比表面積を有する酸化物などに分散担持した状態の触媒が工業的にも開発されているが、貴金属と酸化物の組み合わせによっては両者に強い相互作用が生まれ、新奇な触媒機能が発現することも報告されている<sup>[2]</sup>。例えば、装飾品としての価値が高く、非常に安定な金は触媒として利用できないとされてきたが、10 nm 以下のナノ粒子とすることで H<sub>2</sub> 酸化反応や CO 酸化反応を室温以下で起こすことができるほどの高い活性を示すようになることが春田に

よって報告された<sup>[3]</sup>。また TiO<sub>2</sub> や SBA-15 などの酸化物に担持することで、Au 粒子の表面に特異な結晶面が露出し、飛躍的な性能向上が実現されている<sup>[4]</sup>。

貴金属触媒による触媒反応への粒子径の影響については様々な触媒系、触媒反応について古くから多くの研究者によって研究されている。触媒反応と触媒系が同じであれば多くの場合は類似の結果になることが知られているが、例えば Pd 触媒上での CH<sub>4</sub> 酸化反応においては、同じ  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を担体にしても触媒調製方法や処理条件により Pd 粒子の形態や酸化状態が変化し、触媒特性が大きく異なることが知られている<sup>[5]</sup>。そのため、粒子径の影響についてはそれぞれの研究者による評価が継続的に実施されている。本稿では、著者らが  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持した Pt および Pd 触媒について実施した CO 酸化活性に及ぼす粒子径効果の成果を紹介する。

### 2. Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒<sup>[6]</sup>

1 wt% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は含浸法により調製した。市販の  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末 (住友化学 AKP-G015, 156 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) に Pt (NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 硝酸溶液 (田中貴金属工業) を浸漬し、乾燥、空气中 500°C で 3 時間焼成した。Pt 粒子径の異なるサンプルを得るため、さらに空气中、600、650、700°C で 0.1 ~ 10 時間の熱処理を実施した。白金は酸化雰囲気では蒸気圧の高い酸化白金となるため粒子の凝集が起こりやすく<sup>[7]</sup>、熱処理温度と時間を変えることで Pt 粒子径を制御できると期待される。

Table 1 にはパルス法により評価した CO 化学吸着量

と1原子のPtに対して1分子のCOが吸着すると仮定して算出したPt分散度 ( $\text{CO}_{\text{chemisorbed}}/\text{Pt}_{\text{total}}$ )<sup>[8]</sup>、半球粒子を仮定して算出した平均Pt粒子径をまとめる。表より、期待した通り、熱処理温度と時間を変えることでPt分散度が0.81から0.07の範囲で、平均Pt粒子径が1.8～21 nmの範囲で制御できることがわかった。Fig. 1には白金分散度が0.36(700°C, 0.1時間)と0.12(650°C, 5時間)のサンプルのTEM写真を示す(JEOL JEM-2100)。観察した視野におけるPt粒子の数が少ないため粒子径分布を評価することは難しいが、平均Pt粒子径はそれぞれ20 nmと30 nmと見積もられた。Table 1との比較より、CO化学吸着量から求められたPt粒子径の方が小さいが、これはTEMで観察できなかった微小なPt粒子が存在しているためと推察される。以降、CO酸化活性に対するPt粒子径の影響を議論する際には、CO化学吸着量より求めたPt粒子径を使用する。

Pt粒子径の異なるPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>についてCO酸化活性を評価した。CO酸化反応は固定床流通式反応装置を使用し、前処理として5% H<sub>2</sub>/He流通下、400°Cで1時間の還元処理を行った。その後、0.5% CO/1% O<sub>2</sub>/He反応ガス(50 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup>)を触媒層(30 mg)に流通させ、400°Cから50°Cまで20°C間隔で降温し、各温度で定常活性を評価した。反応ガスはガスクロマトグラフ(島津製作所GC-2014ATTF)により定量分析し、反応により生成するCO<sub>2</sub>量から転化率、反応速度を算出した。

Fig. 2にPt粒子径の異なるPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について測定した反応温度に対するCO転化率の結果を示す。触媒活性はPt粒子径により異なり、Pt粒子径が小さい触媒では

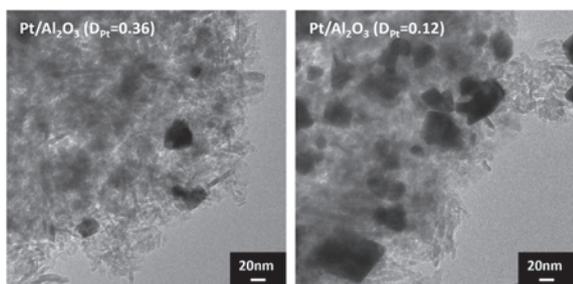


Fig. 1. TEM images of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different Pt dispersion.

低温でCO酸化反応が進行し、Pt粒子径が大きくなるとともにCO酸化反応が進行する温度が高温側にシフトした。これは粒子が大きくなることで活性点の数が減少するためと説明できるが、単に活性点の数のみで説明できるのか、あるいは粒子径が小さい領域ではその他の効果(担体との相互作用、ナノ粒子化による電子的影響など)によるものか明らかではない。そこで粒子径効果の本質を検討するため触媒活性点あたりの活性(比活性、TOF: turnover frequency)を評価した。ここでは120°Cと160°Cの反応温度において測定した転化率から反応速度を算出し、CO化学吸着量(表面に露出しているPt原子数(活性点の数)に相当)で除算することにより算出した。Fig. 3にPt粒子径に対するTOFの変化を示す。図より、いずれの反応温度においてもPt粒子径には依存せず同じTOFが得られた。これはPt粒子径によらずに活性点の質が同じであり、CO酸化活性は活性点の数にのみ依存すること示唆する結果である。換言すれば、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上でのCO酸化反応は構造鈍感反応である。同様の結果はPt/SiO<sub>2</sub>やPt/SBA-15などでも報告されており<sup>[9]</sup>、Ptとの相互作用が強くない担体を使用した場合には構造鈍感反応となるようである。

Pt粒子表面の電子状態に及ぼすPt粒子径の影響を調べるため、吸着CO種のIRスペクトルを測定した。測定は透過法により実施した。直径20 mmに成型したサンプルディスク(14 mg cm<sup>-1</sup>)をCaF<sub>2</sub>窓板から構成されるIRセルにセットし、前処理として13.3 kPaの水素雰囲気にて400°Cで1時間の還元処理、続いて400°Cで1時間の排気処理( $\sim 1 \times 10^{-2}$  Pa)を行った。CO吸着は室温で6.67 kPaのCOガスを導入することで実施し、室温排気した後にIRスペクトルを測定した(JASCO FT/IR 4200)。粒子径が異なるPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に吸着したCO種のIRスペクトルをFig. 4に示す。Pt粒子径が小さいPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では2070 cm<sup>-1</sup>に強いピークが観察された。これは還元されたPt<sup>0</sup>サイトにlinearで吸着したCO種に帰属される<sup>[10]</sup>。このピークはPt粒子径が大きくなるとともに強度が低下したが、ピークのシフトは観察されなかった。一方、Pt粒子径が大きいPt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では

Table 1. Dispersion and average particle size of Pt supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Calcination condition	Amount of CO chemisorption / mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	Pt dispersion (CO/Pt)	Averaged particle size of Pt / nm
500 °C × 3 h	$4.15 \times 10^{-5}$	0.81	1.8
600 °C × 1 h	$3.02 \times 10^{-5}$	0.59	2.5
600 °C × 10 h	$2.36 \times 10^{-5}$	0.46	3.2
700 °C × 0.1 h	$1.85 \times 10^{-5}$	0.36	4.1
650 °C × 1 h	$1.08 \times 10^{-5}$	0.21	7.0
650 °C × 5 h	$6.15 \times 10^{-6}$	0.12	12
700 °C × 5 h	$3.59 \times 10^{-6}$	0.07	21

2095  $\text{cm}^{-1}$  に若干電子が欠乏した  $\text{Pt}^{\delta+}$  サイトに吸着した CO 種に帰属されるピークが観察された。Pt 粒子が小さいサンプルでは 2070  $\text{cm}^{-1}$  のピークとの重なりにより 2095  $\text{cm}^{-1}$  に明瞭なピークを観察できないが、Pt 粒子径に関係なく、一定量の  $\text{Pt}^{\delta+}$  サイトが存在していると推察される。

Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  において、 $\text{Pt}^0$  サイトと  $\text{Pt}^{\delta+}$  サイトが存在することが分かったが、 $\text{Pt}^0$  サイトの数が粒子径による影響を強く受ける。一方、粒子径によるピークシフトが観察されなかったことから、Pt 粒子の表面電子状態は同じであることが考えられる。これは Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  上での CO 酸化反応が構造鈍感反応であることを説明する結果であり、 $\text{Pt}^0$  サイトが CO 酸化反応の活性点であることを明らかにすることができた。

### 3. Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒<sup>[11]</sup>

1wt% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  は含浸法により調製した。市販の  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  粉末 (水澤化学 GB-45,  $180\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) に Pd ( $\text{NO}_2$ )<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 硝酸溶液 (田中貴金属工業) を浸漬し、乾燥させた。Pd

粒子径の異なるサンプルを得るため、乾燥後のサンプルを 10%  $\text{H}_2/\text{N}_2$  流通下、400 ~ 800°C で 3 時間もしくは 5 時間の還元処理を実施した。パラジウムは白金と比較して酸化物の蒸気圧は比較的 low、また 770°C で酸化物⇄金属の状態変化が起こるため、酸化雰囲気での熱処理による粒子径の制御が難しい。一方、Pd 金属は貴金属の中では融点が比較的 low (約 1550°C)<sup>[12]</sup>、還元処理の温度と時間を変化させることで Pd 粒子径の制御を試みた。

Fig. 5 には異なる温度、時間で還元処理を施した Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  の TEM 写真を示す (JEOL JEM-2100)。400°C での還元時間を長くすること、また還元温度を高くすることで Pd 粒子径が大きくなり、5 ~ 10 nm の範囲で粒子径を変化させることができた。Table 2 にはパルス法により評価した CO 化学吸着量と Pd 分散度、半球粒子を仮定して算出した平均 Pd 粒子径をまとめる。なお、Pd 分散度は CO/Pd = 1 の量論比を仮定した<sup>[13]</sup>。CO 化学吸着量から算出した平均 Pd 粒子径は TEM 観察の結果とよく一致しており、4 ~ 14 nm の範囲で制御する

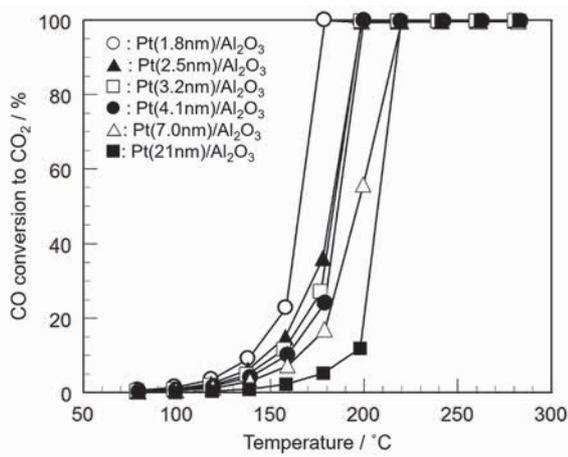


Fig. 2. Activity of Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  with different size of Pt particles for CO oxidation.

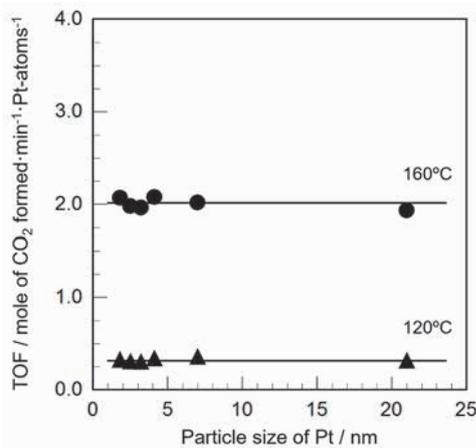


Fig. 3. Change in TOF of CO oxidation at 120 and 160°C on Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  as a function of particle size of Pt.

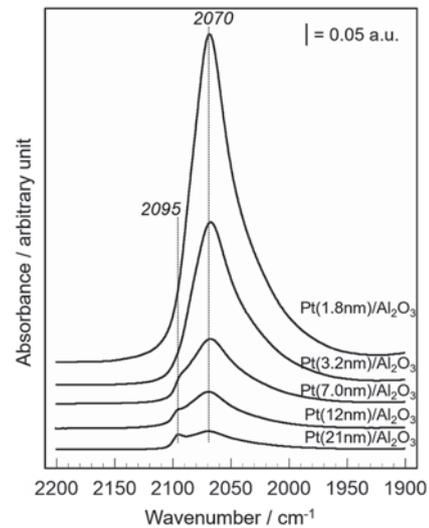


Fig. 4. FT-IR difference spectra of adsorbed CO species remaining on Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

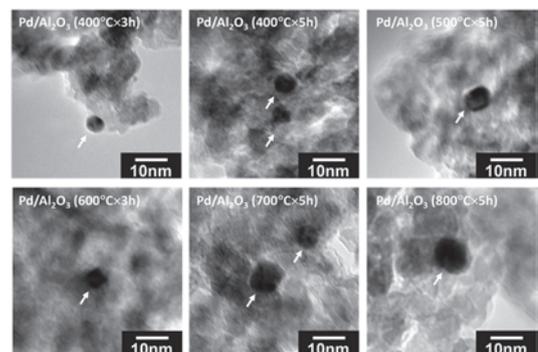


Fig. 5. TEM images of Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  reduced under different conditions.

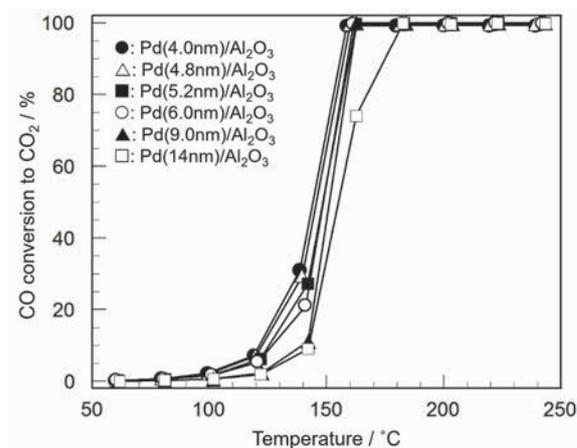
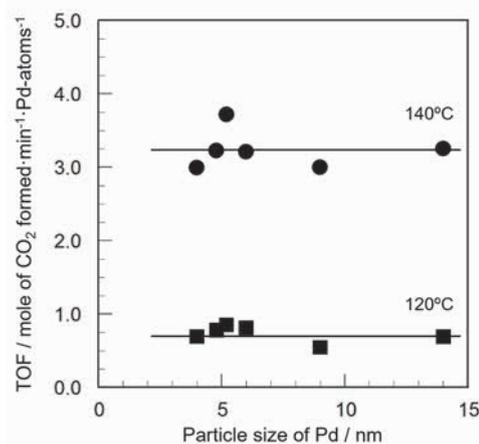
**Table 2.** Dispersion and average particle size of Pd supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Reduction condition	Amount of CO chemisorption / mol g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	Pd dispersion (CO/Pd)	Averaged particle size of Pd / nm	
			CO chemisorption	TEM
400 °C × 3 h	3.85 × 10 <sup>-5</sup>	0.41	4.0	5.0
400 °C × 5 h	3.38 × 10 <sup>-5</sup>	0.36	4.8	5.0
500 °C × 5 h	2.73 × 10 <sup>-5</sup>	0.29	5.2	6.0
600 °C × 5 h	2.44 × 10 <sup>-5</sup>	0.26	6.0	7.0
700 °C × 5 h	1.60 × 10 <sup>-5</sup>	0.17	9.0	8.0
800 °C × 5 h	1.03 × 10 <sup>-6</sup>	0.11	14	10

ことができた。これは Pd 粒子が比較的狭い分布で揃っているためと推察される。以降、CO 酸化活性に対する Pd 粒子径の影響を議論する際には、CO 化学吸着量より求めた Pd 粒子径を使用する。

Fig. 6 に Pd 粒子径の異なる Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について測定した反応温度に対する CO 転化率の結果を示す。CO 酸化反応は Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様の条件で実施した。Fig. 6 より、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の CO 酸化活性は Pd 粒子径が大きくなるとともに徐々に低下する傾向が見られた。また Fig. 7 には Pd 粒子径に対する 120°C と 140°C で評価した TOF の変化を示すが、140°C の結果にばらつきがあるものの、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上での CO 酸化反応の TOF は Pd 粒子径に依存しないことがわかった。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同様に構造鈍感反応であることが明らかとなった。これは活性点の質は Pd 粒子径によらず同じであることを示唆する結果である。一方で、Pd は雰囲気・温度により Pd<sup>0</sup>/Pd<sup>2+</sup> の比率が変化し、反応機構に影響を及ぼすことが考えられる。そこで、速度論的な検討として、CO、O<sub>2</sub> 濃度に対する依存性ならびに見かけの活性化エネルギーを算出した。濃度依存性は 140°C で測定し、基準の濃度 (CO=0.5%, O<sub>2</sub>=1%) に対して、CO 濃度を 0.2 ~ 1.0%、O<sub>2</sub> 濃度を 0.8 ~ 1.5% の間で変化させた。また見かけの活性化エネルギーは 80 ~ 140°C の温度域でのアレニウスプロットから算出した。Pd 粒子径が 4.0 nm と 14.0 nm の Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について測定した結果を Table 3 にまとめる。表より、Pd 粒子径によらず、CO、O<sub>2</sub> 濃度に対する反応次数、見かけの活性化エネルギーはほぼ同じ結果が得られ、Pd 粒子径による反応機構への影響はないことが明らかとなった。本研究で得られた -0.5 次という CO 濃度依存性と 0.5 次という O<sub>2</sub> 濃度依存性は Pd/SiO<sub>2</sub> について報告されている結果とも一致しており<sup>[14]</sup>、Langmuir-Hinshelwood 機構で反応が進行していることが明らかになった。

そこで活性点としての Pd 粒子の表面状態を明らかにするため、吸着 CO 種の IR スペクトルを測定した。測定は Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と同じ条件で実施した。Fig. 8 に Pd 粒子径が異なる Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> について得られた吸着 CO 種の IR スペクトルを示す。Pd 粒子径が小さいサンプルでは、


**Fig. 6.** Activity of Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with different size of Pd particles for CO oxidation.

**Fig. 7.** Change in TOF of CO oxidation at 120 and 140°C on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of particle size of Pd.

**Table 3.** Kinetic parameters and activation energy for CO oxidation over Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Catalyst	Reaction order with respect to		Apparent activation energy / kJ mol <sup>-1</sup>
	CO	O <sub>2</sub>	
Pd(4.0nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.62	0.52	76.6
Pd(14nm)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-0.47	0.53	68.6

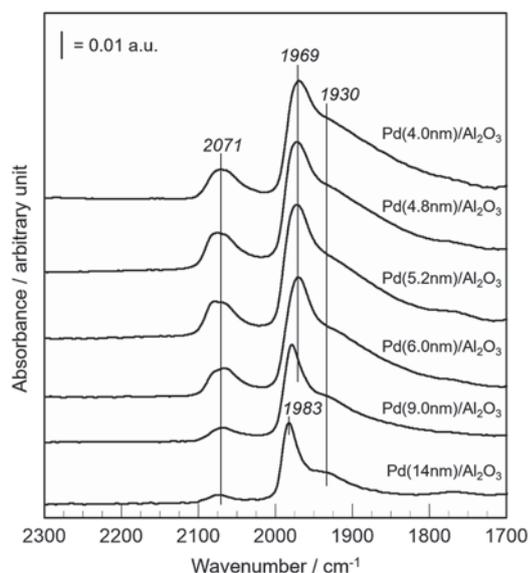


Fig. 8. FT-IR difference spectra of adsorbed CO species remaining on Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

2071 cm<sup>-1</sup>にPd<sup>0</sup>サイトにlinearで吸着したCO種<sup>[15]</sup>、1969 cm<sup>-1</sup>と1930 cm<sup>-1</sup>にPd<sup>0</sup>サイトにbridgeで吸着したCO種<sup>[15]</sup>に帰属されるピークが観察され、Pd粒子の表面は還元状態(Pd<sup>0</sup>)であると言える。これらのピークはPd粒子径が大きくなるとともに強度が低下したが、これはCO吸着量が減少したためである。またPd粒子径によらずに3種類のピークが観察されており、Pd粒子の表面状態はほぼ同じである。なお、1969 cm<sup>-1</sup>のピークはPd粒子径が大きくなると徐々に高波数側にシフトしたが、これはPdからCOへのπ逆供与の寄与が小さくなったためと考えられる。以上の結果より、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上でのCO酸化反応ではPd<sup>0</sup>サイトが活性点として作用することを明らかにした。

#### 4. まとめ

本稿では、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に担持したPtおよびPd触媒のCO酸化活性に及ぼす粒子径の影響を検討した結果を紹介した。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ともCO酸化活性に及ぼすPt、Pd粒子径の影響については類似の結果が得られ、CO転化率は粒子径が小さいほど高くなる傾向が見られたのに対し、活性点あたりの活性であるTOFは粒子径の影響が見られず、本反応は構造鈍感反応であった。金属状態のPt<sup>0</sup>、Pd<sup>0</sup>がCO酸化反応の活性点であることを考えると、PtおよびPdのナノ粒子化と反応雰囲気での金属状態の安定化が高活性触媒の設計指針であると結論できる。

#### REFERENCES

[1] 春田 正毅[著], 日本化学会[編], 『ナノ粒子』, 共立出版 (2013).  
 [2] A.S. Ivanova, E.M. Slavinskaya, R.V. Gulyaev, V.I. Zaikovskii, O.A. Stonkus, I.G. Danilova, L.M. Plyasova,

I.A. Polukhina, A.I. Boronin, Appl. Catal. B, 97 (2010) 57-71.

- [3] 春田 正毅, 表面, 28 (1990) 333-342.  
 [4] M. Haruta, Chem. Rec., 3 (2003) 75-87.  
 [5] R.J. Farrauto, M.C. Hobson, T. Kennely, E.M. Waterman, Appl. Catal. A, 81 (1992) 227-237.  
 [6] M. Haneda, T. Watanabe, N. Kamiuchi, M. Ozawa, Appl. Catal. B, 142-143 (2013) 8-14.  
 [7] A.K. Datye, Q. Xu, K.C. Kharas, J.M. McCarty, Catal. Today, 111 (2006) 59-67.  
 [8] H. Matsuhashi, S. Nishiyama, H. Miura, K. Eguchi, K. Hasegawa, Y. Iizuka, A. Igarashi, N. Katada, J. Kobayashi, T. Kubota, T. Mori, K. Nakai, N. Okazaki, M. Sugioka, T. Umeki, Y. Yazawa, D. Lu, Appl. Catal. A, 272 (2004) 329-338.  
 [9] A.K. Prashar, S. Mayadevi, P.R. Rajamohanam, R.N. Devi, Appl. Catal. A, 403 (2011) 91-97.  
 [10] O.S. Alexeev, S.Y. Chin, M.H. Engelhard, L. Ortiz-Soto, M.D. Amiridis, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 23430-23443.  
 [11] M. Haneda, M. Todo, Y. Nakamura, M. Hattori, Catal. Today, 281 (2017) 447-453.  
 [12] R.-J. Liu, P.A. Crozier, C.M. Smith, D.A. Hucul, J. Blackson, G. Salaita, Appl. Catal. A, 282 (2005) 111-121.  
 [13] W. Zou, R.D. Gonzalez, Catal. Lett., 12 (1992) 73-86.  
 [14] A. Satsuma, K. Osaki, M. Yanagihara, J. Ohyama, K. Shimizu, Appl. Catal. B, 132-133 (2013) 511-518.  
 [15] G. Busuca, E. Finocchio, V.S. Escrivano, Appl. Catal. B, 113-114 (2012) 172-179.