

担持 Rh 触媒表面での N₂O 分解反応[†]

活性の酸素被覆率依存性と酸素の脱離メカニズム

田中伸一・亀岡 聡・伊藤伸一

富重圭一・国森公夫

筑波大学物質工学系 ☎ 305 8573 茨城県つくば市天王台 1 1 1

(2001 年 5 月 12 日受付; 2001 年 6 月 4 日掲載決定)

Catalytic Decomposition of N₂O on Supported Rh Catalysts

The Oxygen Coverage Dependence on the Activity and the Mechanism of O₂ Desorption

Shin-ichi TANAKA, Satoshi KAMEOKA, Shin-ichi ITO,
Keiichi TOMISHIGE and Kimio KUNIMORIInstitute of Materials Science, University of Tsukuba
1 1 1 Tennodai, Tsukuba, Ibaraki 305 8573

(Received May 12, 2001; Accepted June 4, 2001)

N₂O decomposition on supported Rh catalysts (Rh/USY, Rh/SiO₂, Rh/Al₂O₃) has been carried out to study the oxygen coverage (θ_o) dependence on the activity and to study the mechanism of O₂ desorption using an isotopic tracer technique. The decomposition activity for all the Rh catalysts went down to the minimum (formation of only N₂), but increased with increasing the coverage, and finally a high activity with steady-state O₂ production was attained at high θ_o . In the isotope study, N₂¹⁶O was pulsed onto ¹⁸O/oxidized Rh catalyst at a low temperature (220 °C), and desorbed O₂ molecules were monitored by means of mass spectrometry. The ¹⁸O fraction in the desorbed oxygen had almost the same value as that on the surface oxygen. The result shows that the O₂ desorption does not proceed via the Eley-Rideal mechanism, but via the Langmuir-Hinshelwood mechanism, i.e., the desorption of dioxygen through the recombination of adsorbed oxygen. On the other hand, O₂-TPD measurement in He showed that desorption of oxygen from the Rh catalyst occurred at much higher temperatures (> 500 °C). Therefore, it was proposed that reaction-assisted desorption of O₂ takes place during N₂O decomposition at the low temperature (220 °C).

1. 序 論

亜酸化窒素(N₂O)は、地球温暖化ポテンシャル(GWP)がCO₂一分子に対して約300倍の温室効果があり、さらにオゾン層の破壊にも寄与することがわかってきた¹⁾。それゆえ、N₂Oの触媒分解(N₂O → N₂ + 1/2 O₂)に大変興味もたれている¹⁻¹⁰⁾。我々はこれまでにRh/USY触媒が250 °Cなどの低温でもN₂O分解反応に高い定常活性(SV = 60,000 h⁻¹)があることを見出している⁸⁾。

一般に、還元したRh表面(例えば,Rh(110))表面にN₂Oを吸着させると、室温でもN₂Oは分解しN₂が脱離するが、酸素原子はRh表面に吸着したままであり、表面が酸素で覆われるとN₂O分解は止まる¹¹⁾。これでは触媒的反応とは言えない。しかし,Rh/USYなどの担持Rh微粒子表面では250 °Cなどの低温でもN₂O流通によりO₂が定常的に生成・脱離する^{8,9)}。一方,真空中またはHe中のO₂-TPD測定ではO₂の脱離は一般的に500 °C以上の高温を必要とする^{9,12)}。したがって,Rh/USY触媒上でのN₂O分解中において,O₂の脱離が何故より低温(~250 °C)で起こるのかについては,反応メカニズムの観点から興味深い点である。

[†] 第20回表面科学講演大会(2000年11月29日~12月1日)にて発表

E-mail: kunimori@ims.tsukuba.ac.jp

一般に、金属表面上の N_2O 分解の反応メカニズムは以下の式で示される¹⁾。



式(1)は金属表面上で N_2O の解離吸着に引き続き、 N_2 と吸着酸素 ($\alpha(a)$) の生成である。式(2)は吸着酸素の会合脱離による O_2 の脱離であり、式(1)と(2)の反応から酸素が脱離する機構は Langmuir-Hinshelwood (LH) 機構と呼ばれる。しかしながら、上記の機構は式(2)が低温で優先的に進行しない限り、前述の O_2 -TPD の議論からは起こりにくいと予想される。式(3)は Eley-Rideal (ER) 機構⁹⁾を経由して吸着酸素を取り去る反応で、この反応は比較的低い反応温度でも可能という報告がある^{4, 13)}。Dandl と Emig¹³⁾は速度論的シミュレーションから低温では ER 機構で優先的に反応し、高温では LH 機構で優先的に反応する反応機構モデルを提案している。一方、hot-atom (HA) 機構¹⁴⁾も考えられ、これは式(1)で生成した直後の吸着酸素 (hot $\alpha(a)$) だけが式(2)により脱離する機構である。一般に、解離直後の吸着原子は、表面と適応し (accommodate) 吸着ポテンシャルの底に落ち着くまでは、エネルギー的に高い状態にあり¹⁴⁾、この場合、比較的低温でも $\alpha(a)$ の再結合脱離が起こる可能性がある。以上の議論から、Rh 表面上の N_2O 分解反応は、低温では少なくとも ER または HA 機構であると予想される。しかし、Rh ブラック触媒での研究結果¹⁵⁾は予想に反し、LH 機構で O_2 が脱離した。

我々はこれまでに同位体酸素 ($^{18}O_2$) で酸化処理した Rh 金属触媒 (無担体) を用いて N_2O 分解の反応メカニズムの研究を行ってきた¹⁵⁾。このとき、 O_2 -TPD (in He) の実験から高温でなければ酸素が脱離しないにもかかわらず、反応温度 220 °C であらかじめ $^{18}O_2$ を吸着させた表面の $N_2^{16}O$ パルス分解では O_2 は式(2)を経由して、つまり LH 機構で進行することがわかった。ここで定義した LH 機構では、 N_2O 解離で生成する吸着酸素の再結合脱離 (HA 機構) ではなく、あらかじめ吸着した酸素が全て均等に会合脱離することを意味する。このような低温における O_2 の会合脱離について、我々は反応による脱離の促進 (reaction-assisted desorption) を提案した^{15, 16)}。本研究では、担持 Rh 触媒 (Rh/USY, Rh/SiO₂, Rh/Al₂O₃) について同位体酸素を用い、 N_2O 分解反応メカニズムの検討を行った。このような担持 Rh 微粒子表面でも、担体無しの Rh ブラック触媒と同様に、LH 機構で酸素が脱離するのか興味あるところである。そこで、還元した Rh 表面に N_2O パルスを連続的に打ち込み、 N_2O 分解活性が定常状態に至る過程を観測し、活性の酸素被覆率依

存性を検討した。さらに各触媒について O_2 -TPD 測定を行い、He 中で酸素が脱離する温度を測定した。そして、 $^{18}O_2$ 処理を施した触媒に $N_2^{16}O$ パルスを打ち込み、酸素の生成・脱離機構を検討した。

2. 実 験

担持 Rh 触媒 (Rh/USY, Rh/SiO₂, Rh/Al₂O₃) は、予備焼成した USY (Ultra Stable Y-Zeolite, Si/Al₂ = 14.6; 予備焼成温度, 600 °C; 東ソー社製), SiO₂ (JRC-SIO-7; 予備焼成温度, 600 °C), Al₂O₃ (JRC-ALO-4; 予備焼成温度, 900 °C) を使用した。そして、それぞれ Rh(NO₃)₃ 水溶液を用いて、含浸法 (Incipient wetness 法) により調製し、一晚乾燥後 (110 °C), 500 °C で 3 時間焼成 (USY は 600 °C で 3 時間焼成) した。Rh 担持率は 2 wt % である。触媒の物性測定として BET 表面積と化学吸着測定を行った。金属分散度は、H₂ と CO 化学吸着により一般的な静止系吸着装置で測定を行った^{17, 18)}。H₂ 吸着量 (H/Rh) と CO 吸着量 (CO/Rh) は 500 °C, 1 時間 H₂ 処理したサンプルを用いて測定した。そして、金属分散度 (H/Rh 値) から Rh 金属の粒子サイズを見積った。これらの結果は Table 1 に示した。

N_2O 分解反応は常圧固定床流通系反応装置^{9, 15)}を用い、石英反応管 (I.D. 4 mm) に詰められた触媒層 (約 20 mg, Rh/SiO₂ 触媒の実験では 50 mg) へパルス法 (1 ml) により反応ガスを打ち込んだ。キャリアーガスは高純度 He (99.9999 %) を用い、流速を 55 cm³/min で行った。前処理を 500 °C で 1 時間 H₂ 処理後、0.517 % $N_2^{16}O/He$, (0.27 μ mol/pulse, Rh/SiO₂ 触媒の実験では 0.39 μ mol/pulse) を打ち込んだ。分析は TCD 付ガスクロマトグラフ (Shimadzu, GC-8 A) で行い、カラムは Molecular Sieve-5 A を用い、生成物 N_2 と O_2 を測定した。なお、担体のみでは、 N_2O 分解反応は 500 °C でもまったく起こらない。

同位体実験では同位体酸素 ($^{18}O_2$) は Icon Company Ltd. 製のものを使用した。Rh 触媒に同位体酸素を吸着させる方法は、H₂ 還元処理後の Rh 触媒を閉鎖系で $^{18}O_2$ (80 Torr) を 500 °C, 3 時間で処理し、Rh 表面上に吸着させた ($^{18}O_2$ = 2¹⁸ $\alpha(a)$ -Rh)。反応ガスは 0.517 % $N_2^{16}O/He$,

Table 1 Comparison of the Rh dispersion of Rh catalysts.

Catalyst ^{a)}	BET area (m ² /g)	H/Rh	CO/Rh	Rh particle size (nm)
Rh/USY	695	0.54	0.51	20
Rh/SiO ₂	81	0.07		157
Rh/Al ₂ O ₃	120	0.88	1.07	13

^{a)} The Rh loading was 2 wt % for all the catalysts.

($0.27 \mu\text{mol}/\text{pulse}$, Rh/SiO₂ 触媒の実験では $0.39 \mu\text{mol}/\text{pulse}$); 0.103% C¹⁶O/He, ($0.04 \mu\text{mol}/\text{pulse}$); 0.20% ¹⁸O₂/He, ($0.10 \mu\text{mol}/\text{pulse}$) を使用し, キャリヤーガスを通して触媒表面上にパルスで打ち込んだ。生成ガスは TCD 付ガスクロマトグラフ (カラムは Porapak Q) と四重極質量分析計 (Balzers, QMS 200 F) で分析した。ここで, 装置全体をピニルカーテンで覆い, N₂ ガスを充満させ, 大気からガスラインへの ¹⁶O₂ の漏れ込みを防いだ。

昇温脱離測定 (Temperature-programmed desorption, TPD) は He キャリヤー ($55 \text{ cm}^3/\text{min}$) 中で行い, サンプル量はそれぞれ約 20 mg 使用した。前処理は O₂ 処理 ($30 \text{ cm}^3/\text{min}$) を 500°C , 1 時間行い, O₂ 雰囲気のまま室温まで降温し, He キャリヤーに切り替えた。分析装置は同位体実験で使用したものと同一である。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で測定温度領域は室温から 800°C まで昇温し, 800°C で一定時間保持した。

3. 結果および考察

3.1 還元処理後の N₂O 分解活性 (酸素被覆率依存性)

各種担持 Rh 触媒をそれぞれ 500°C で H₂ 還元処理後, 連続的に N₂O パルスを打ち込んだときの N₂O 分解の初期活性挙動を調べた。Fig. 1 は, 各触媒におけるパルス回数依存性による生成物 (N₂ と O₂) の量を示した。反応温度はそれぞれ定常状態時に N₂O 転化率が約 60% になるようにした。パルス間隔は 3 分間で行った。Fig. 1 a は Rh/USY 触媒での結果で, このとき第 19 パルス目までは N₂ のみの生成であった。N₂ の生成量は第 1 パルス目のとき $0.27 \mu\text{mol}$ であり, これは N₂O が 100% 分解したことに相当する。しかし, このとき O₂ は生成しない。そして, 第 9 パルス目まで急激に N₂ の生成量は減少した。さらに N₂O を打ち込むと, 第 10 パルス目以降徐々に

N₂ 生成量は増加し, 最終的に定常状態になった。一方, O₂ は第 19 パルス目以降から生成し初め, 徐々に生成量が増加し, 最終的には定常状態になった。したがって, O₂ は第 19 パルスまで脱離しないことから, 酸素原子は Rh 表面上に吸着していることを意味し, 吸着酸素量は N₂O パルス毎に増加する (式 (1))。同様な実験を SiO₂ と Al₂O₃ に担体を変えた Rh 触媒でも行い, このときの結果を Fig. 1 b と 1 c に示した。Rh/SiO₂, Rh/Al₂O₃ 触媒それぞれの還元処理後による N₂O 分解初期活性挙動は, Rh/Al₂O₃ 触媒について初めの分解活性の落ち込みが少ないことを除いて, ほぼ Rh/USY 触媒と同じ挙動であった。

ここで, H₂ 吸着測定より求めた表面 Rh 金属数 (Rh_s) と Rh 表面に吸着した酸素 ($\alpha(a)$) 量から酸素の被覆率 ($\theta_o = \alpha(a)/\text{Rh}$) を定義し, 各段階での θ_o を Fig. 1 から計算した。Fig. 2 は各 Rh 触媒における N₂O 分解活性の酸素被覆率依存性を示した結果である。初め, N₂O は式 (1) の分解のみが進行して酸素が脱離せず, 活性は急激に減少する。Fig. 2 a に示すように, Rh/USY 触媒において反応温度 260°C で, θ_o が 0.5 のとき, 活性が最小になる。さらに N₂O パルスを打ち込むと, 徐々に活性が増加し最終的には定常状態 ($\theta_o > 1.2$) となる。また, 酸素の脱離は被覆率が約 0.9 になって初めて起きることがわかった。そして, 反応温度 220°C のときも同様な結果となり, 反応温度によらずほぼ同じ挙動を示した。以上のことから, 酸素被覆率の増大により O₂ 生成のための活性サイトが形成されると考えられる。

同じ処理を Rh/SiO₂ および Rh/Al₂O₃ 触媒においても行い, 結果を Fig. 2 b, 2 c に示した。Rh/SiO₂ 触媒の場合, 反応温度 280°C のとき θ_o が 1.9 のとき活性が最小になり, 3.6 のとき酸素が脱離し始めた。また, 反応温度 260°C では θ_o がそれぞれ 2.0 のとき活性が最小にな

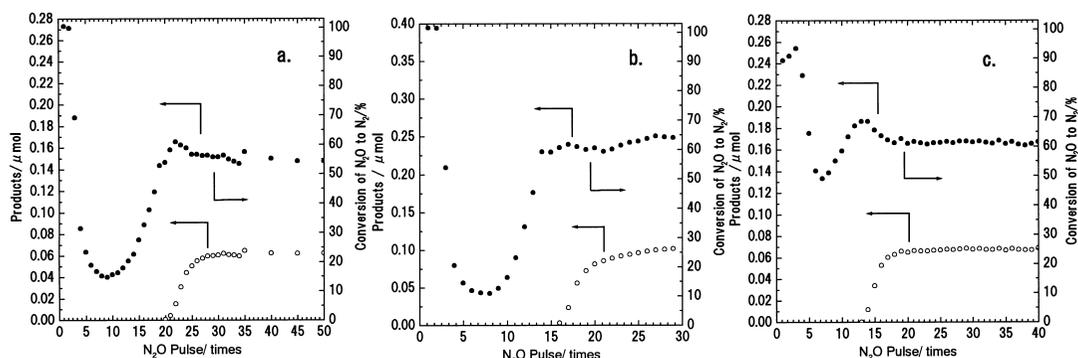


Fig. 1 Amount of products from each pulse N₂O over the Rh catalysts: (●), N₂; (○), O₂. a, Rh/USY at 260°C ; b, Rh/SiO₂ at 280°C ; c, Rh/Al₂O₃ at 270°C .

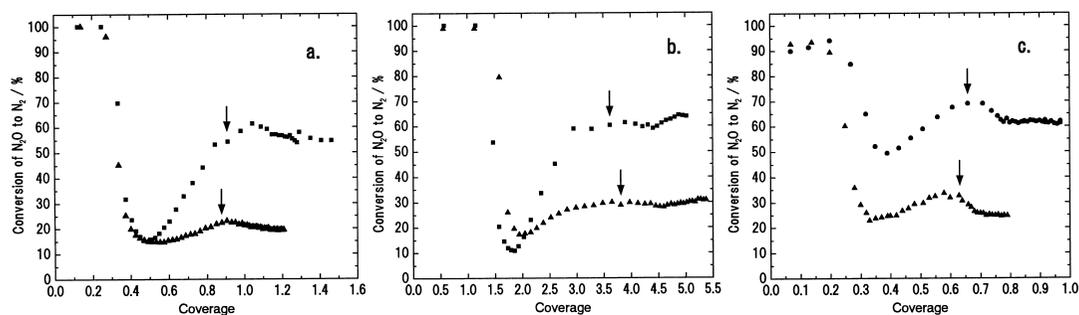


Fig. 2 Conversion of N_2O to N_2 over Rh catalysts as a function of oxygen coverage: a, Rh/USY at () 260 and () 220 ; b, Rh/SiO₂ at () 280 and () 260 ; c, Rh/Al₂O₃ at () 270 and () 250 . O_2 formation started at the vertical arrows.

り、3.8 のとき酸素の脱離が起きた。一方、Rh/Al₂O₃ 触媒の場合、反応温度 270 のとき θ_o が 0.4 のとき活性が最小になり、0.7 のとき酸素の脱離が起こった。そして、反応温度 250 ではそれぞれ 0.3、0.6 であった。したがって、本研究で用いた Rh 触媒はいずれも N_2O 分解活性が一度最小になってから、徐々に活性が増大し、 O_2 が生成し定常状態になることがわかった。そして、その θ_o の値がそれぞれの触媒毎に違う理由は、おそらく担持した Rh 粒子の分散度 (Rh 粒径) に関係していると思われる。実際、 N_2O 分解活性が最小になり、酸素が脱離し始めるときの酸素被覆率 (θ_o) の序列が各 Rh 触媒の金属分散度 (H/Rh) の序列に逆比例している。すなわち、Rh 粒径が大きいほど、より多くの酸素を取り込んだ状態で O_2 が生成・脱離することになる。この酸化 Rh 微粒子の詳細な活性サイト構造の解明は、今後の研究課題である。

3.2 酸素の昇温脱離スペクトル

500 酸素処理後の Rh/USY、Rh/SiO₂ および Rh/Al₂O₃ 触媒の昇温脱離測定 (O_2 -TPD) の結果を Fig. 3 に示す。Rh/USY 触媒では Rh 触媒起因の酸素の脱離は 500 付近から始まり、ピークは 1 つのみであった。これは Rh 微粒子表面およびバルクからの O_2 の脱離と考えられる。このとき 230 付近のピークは USY ゼオライト担体に吸着した酸素の脱離であることを USY 担体の実験から確認している。したがって、Rh 金属からは 500 以下では酸素は脱離しないことがわかった。この結果は、Rh 表面上の O_2 -TPD の文献とも一致する¹²⁾。このとき脱離した全酸素量と担持 Rh 量の比 (O/Rh_t) は 1.2 であった。

一方、Rh/SiO₂ 触媒では 450 以上から酸素が脱離し始め、650 で小さなピークが観測され、さらに高温側から酸素が脱離した。このとき脱離した全酸素量と担持

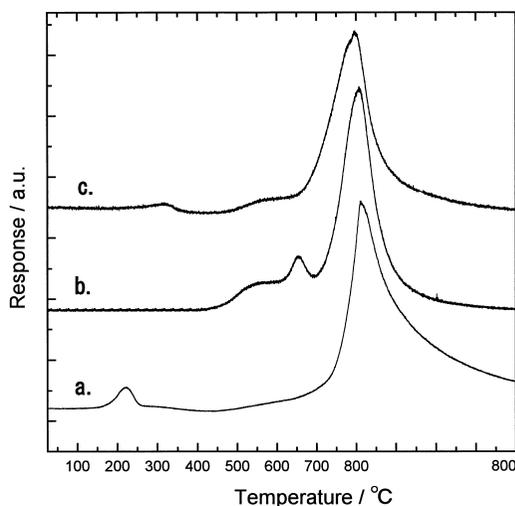


Fig. 3 Temperature-programmed desorption (TPD) spectra of O_2 from Rh catalysts after O_2 pretreatment at 500 : a, Rh/USY; b, Rh/SiO₂; c, Rh/Al₂O₃.

Rh 量の比 (O/Rh_t) は 1.2 であった。最後に Rh/Al₂O₃ 触媒の場合では 250 から 350 の間で微量の脱離が観測された。この酸素脱離は Al₂O₃ 担体のみで行ったときには観測されなかったため、担持 Rh 金属から脱離した酸素であると思われる。Rh/Al₂O₃ 触媒は、金属と担体の相互作用が強く、Rh/Al₂O₃ 界面に比較的低温に脱離する活性酸素が存在する可能性がある。そして、500 付近から再度脱離が始まり、Rh/SiO₂、Rh/USY 触媒と同様にメインピークは 600 付近から脱離することがわかった。このときの O/Rh_t は 1.1 であった。

これらの結果から、いずれの触媒も $O/Rh_t = 1.1 \sim 1.2$ であり、500 前後から脱離し 700 以上から大きく現れるピークは担持 Rh 触媒に共通した傾向が見られた。

3.3 担持 Rh 触媒の酸素脱離メカニズム

H₂還元処理した各担持 Rh 触媒を 500 で ¹⁸O(96.5%) ガスを使って酸化処理し、その後 N₂O 分解実験を 220 で行った。前項までの還元 Rh 触媒の N₂O パルス実験と O₂-TPD の結果から、酸化処理後の Rh は酸化物微粒子となっている。ここでは、この表面状態における N₂O 分解反応時の酸素の脱離機構を検討した。一般に同位体酸素を用いた研究において、反応中に式(4)に示す同位体交換反応が起きる可能性がある。このような交換反応は本質的な実験結果を隠してしまうため、交換反応が起きて完全に平衡になってしまうことは好ましくない。そこで交換反応がどの程度起きているのかを判断するために同位体平衡定数 (K_e) を考慮した。K_e は一般的に式(5)で得られる。

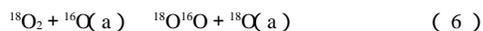


$$K_e = \frac{[^{18}\text{O}^{16}\text{O}]}{[^{18}\text{O}_2][^{16}\text{O}_2]} \quad (5)$$

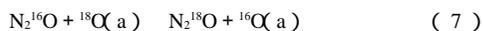
もし、交換反応が平衡になったとすれば K_e は 4 に近づく¹⁹⁾。このことは CO₂ について式(4)のよう交換反応にも当てはまる¹⁹⁾。一方、Rh 表面上の ¹⁸O の割合 (¹⁸f = ¹⁸O / (¹⁶O + ¹⁸O)) は CO パルスにより見積ることができる。CO 分子は表面酸素と反応し CO₂ が生成する。そして、生成した CO₂ 中の ¹⁸O の割合を求めることで、Rh 表面の ¹⁸O の割合が決定できる。CO パルス (0.04 μmol) の量は H₂ 化学吸着法から見積った表面 Rh 原子数 (2.05 μmol) に対して無視できる量である。このときの CO 転化率 (220) は 100% であった。

そして、パルス法による N₂O 分解反応を行った。最初に Rh/USY 触媒での結果を説明する。Table 2 にこのとき得られた生成物分子の ¹⁸f と K_e を示す。CO₂ の同位体交換反応は金属上では速く起こる¹⁹⁾。したがって、十

分に交換反応を起こした CO₂ 中の ¹⁸f は表面酸素の ¹⁸f と等しくなる。実際、CO₂ の酸素の同位体平衡定数が 4.00 であるため、交換反応は平衡になっている (Table 2, Expt. 1)。そして、CO₂ 中の ¹⁸f は 0.69 であることから、¹⁸O₂ 処理後の触媒表面の ¹⁸f は 0.69 であることがわかった。また、別に行った実験で、触媒を ¹⁶O₂ 処理した後、¹⁸O₂ パルスを打ち込む実験を行い、表面酸素と O₂ の交換係数 (C) を求めた (Table 2, Expt. 3)。このブランク実験で得られた値 (0.94; Table 2, Expt. 4) と 0.68 を比較すると交換係数 (C) は 0.28 であると見積ることができる。交換係数 (C) は O₂ が触媒層に 1 回通過するとき表面酸素と交換する同位体比率を意味する (式(6))



そして、CO パルス後、N₂¹⁶O パルスを触媒層に打ち込んだ (Table 2, Expt. 2)。このとき N₂O 転化率は約 15% であり、生成 O₂ 中の ¹⁸f は 0.62 であった。この値は Rh 表面上の ¹⁸f とほぼ一致した。さらに、N₂O 分解で生成した酸素の K_e 値は 1.97 であった。このことは、気相酸素と表面の吸着酸素との交換反応が反応温度 (220) では十分に遅く、平衡になっていないことを示している。また、N₂O 分子と表面酸素との間での酸素の交換反応 (式(7))は起きていないことも確認した (Table 2, Expt. 2)。



同様な実験を Rh/SiO₂ 触媒でも行い、この結果を Table 2 にまとめた。ここで、Rh/Al₂O₃ 触媒についても同位体実験を行ったが、N₂O パルス分解における生成 O₂ の K_e が 4 に近づき、同位体平衡になってしまうため成功しなかった。この原因として、反応温度領域 (300 以下) で脱離する Rh/Al₂O₃ 界面の活性酸素 (Fig. 3c) が同位体交換を促進し、妨害していると推察される。

以上のことから、本研究では CO パルス実験より求め

Table 2 The isotopic fraction ¹⁸O (¹⁸f) and the isotopic equilibrium constant (K_e) in the product molecules from ¹⁸O₂, C¹⁶O and N₂¹⁶O pulses at 220 .

Catalyst	Experiment No.	Pulse	Surface species	Product	¹⁸ f _{obs.}	K _e
Rh/USY	1	C ¹⁶ O	¹⁸ O	CO ₂	0.69	4.00
	2	N ₂ ¹⁶ O	¹⁸ O	O ₂	0.62	1.97
	2	N ₂ ¹⁶ O	¹⁸ O	N ₂ O	0.00 ^{a)}	
	3	¹⁸ O ₂	¹⁶ O	O ₂	0.68	0.37
	4	¹⁸ O ₂		O ₂	0.94 ^{b)}	
Rh/SiO ₂	1	C ¹⁶ O	¹⁸ O	CO ₂	0.32	3.52
	2	N ₂ ¹⁶ O	¹⁸ O	O ₂	0.31	2.51
	2	N ₂ ¹⁶ O	¹⁸ O	N ₂ O	0.00 ^{a)}	
	3	¹⁸ O ₂	¹⁶ O	O ₂	0.70	0.12
	4	¹⁸ O ₂		O ₂	0.94 ^{b)}	

^{a)}The isotopic abundance of ¹⁸O is 0.002. ^{b)}The ¹⁸f in the incident pulse measured without the catalyst.

た表面酸素の ^{18}f をもとに、序論で述べた3つの機構(LH, ER, HA)を仮定し、各々について生成 O_2 中の ^{18}O 比($^{18}f_{calc.}$)を計算した。そして、実験結果と計算結果から酸素の脱離機構を推定した。ここで、計算値は表面酸素との交換係数(C)を考慮し、式(8)に従い補正を行う必要がある。

$$^{18}f_{calc.} = A(1 - C) + BC \quad (8)$$

A は触媒表面から生成・脱離した直後の O_2 中の ^{18}O 比であり、 B はRh表面の ^{18}O 比である(e.g., Rh/USY, $B = 0.69$; Table 2, Expt. 1)。そして、 $A(1 - C)$ は生成 O_2 中の ^{18}O が触媒表面と交換せずに素通りする ^{18}O 比であり、一方 BC は触媒表面と生成 O_2 が交換して脱離した ^{18}O 比である。Table 3に同位体実験で得られた実験値($^{18}f_{obs.}$)と3つのモデル機構(LH, ER, and HA)を元に計算から求めた $^{18}f_{calc.}$ の比較を示した。Rh/USYについて説明すると、LH機構($2\alpha(a) \rightarrow O_2$; 式(2))を仮定した場合、 $^{18}f_{calc.}$ は触媒の表面酸素の ^{18}f と同じにならなければならない。すなわち、ここでは 0.69 である($A = B$)。生成酸素と $\alpha(a)$ との間で実際に交換反応が起きていても、 $^{18}f_{calc.}$ は変わらない。これはLH機構の場合 $A = B$ であるため、交換反応によって表面から来る ^{18}O 比と表面へ去ってしまう ^{18}O の比率が等しいからである。したがって、Table 3に示した実験結果はLH機構と良く一致する。一方、ER機構の場合、生成 O_2 中の ^{18}O 比は表面酸素の半分の値、ここでは 0.345 になるはずであり($A = 1/2 B$)、さらに交換係数($C = 0.28$)を考慮すると、 $^{18}f_{calc.}$ は 0.44 になる。この値は観測された ^{18}f からかなり外れている。したがって、ER機構は本実験の結果から除外される。つぎに N_2O に起因する酸素のみが再結合脱離するHA機構の場合($A = 0$)、生成した $^{16}O_2$ と吸着酸素 ^{18}O が反応する(6)式のみ考慮すれば良いので、 $^{18}f_{calc.}$ は 0.19 になる。ここで、もし脱離直後のhotな酸素原子があらかじめ吸着した酸素原子と反応した場合でも、 $^{18}f_{calc.}$ はER機構と同じ値になるはずである。いずれにせよ、 $^{18}f_{obs.}$ とかなり違うため、HA機構も予想される反応機構から除外される。以上のことから、Rh/USY触媒における

N_2O 分解での酸素の脱離はLH機構を経由して進むことがわかった。すなわち、全ての吸着酸素が均等に関与し、式(2)に従い会合脱離するメカニズムである。また、Rh/SiO₂触媒についても同様な計算をした結果、反応機構はLH機構に一致することがわかった(Table 3)。

以上のことから、本研究で得られた N_2O 分解での酸素生成のメカニズム(反応温度、 $220^\circ C$)は、Rh/USYおよびRh/SiO₂触媒においてRh表面に吸着した酸素同士が会合脱離するLH機構であることがわかった。この場合、 $^{18}O_2$ 処理でRh表面にあらかじめ吸着した酸素と N_2O 解離により生成する吸着酸素とは区別なく、全てが均等に会合脱離することである。しかし、ここで考慮しなければならないのは、Fig. 3a, 3bに示したようにTPDの結果ではRh触媒上の吸着酸素は高温($T > 500^\circ C$)でなければ O_2 が脱離しない。そこでRh触媒表面で起きている N_2O 分解反応について、Fig. 4に示したモデル図を考えた。 N_2O 分解が起きたとき、O-Rh結合の生成エネルギーの一部が周りの吸着酸素原子にエネルギーを与えると推測した。O-Rh結合エネルギーは $96.8 \text{ kcal/mol}^{20)}$ と報告されており、さらに $N \equiv N$ 結合の形成によってもエネルギーが放出される⁽¹¹⁾。さらに N_2O 分解自身も発熱反応($\Delta H = -19.5 \text{ kcal/mol}$)である。したがって、これらの発熱過程は $NN-O$ 結合の開裂(38.6 kcal/mol)によるエネルギーロスにも打ち勝つことができ、余剰エ

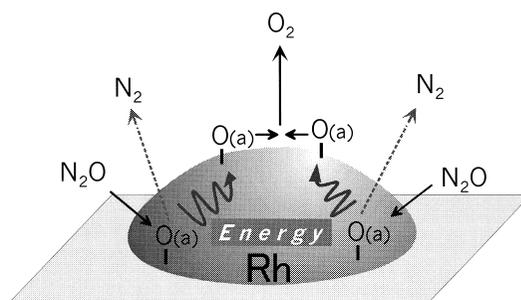


Fig. 4 Reaction-assisted desorption of O_2 during N_2O decomposition on Rh catalyst.

Table 3 Observed ^{18}f and calculated ^{18}f values based on the three mechanisms.

Mechanism	^{18}f of O_2 just produced	Equation	$^{18}f_{calc.}$	
			Rh/USY $C = 0.28$	Rh/SiO ₂ $C = 0.26$
LH	$A = B$	$B(1 - C) + BC$	0.69	0.32
ER	$A = 1/2 B$	$1/2 B(1 - C) + BC$	0.44	0.20
HA	$A = 0$	BC	0.19	0.08
Observed			0.62	0.31

エネルギーの一部が吸着酸素に移り O_2 の脱離エネルギーの一部となって、脱離を促進しているのではないかと考えた。以上のことから、 N_2O 分解反応では LH 機構で酸素が脱離し、そして局所的に生じる反応熱などが酸素の脱離を促進する (Reaction-assisted desorption) と考察した。このことは田丸らが提唱した Adsorption-assisted desorption ($^{12}C^{16}O$ 吸着による $^{12}C^{18}O$ 脱離の促進) という現象にも関連する可能性がある²¹⁻²³)。しかし、本研究では触媒反応中での酸素脱離の促進を扱っており、このような現象は CO の吸着・脱離過程だけでなく、触媒反応一般に重要であると考えられる。

一般的に、 N_2O 分解反応のような発熱反応のとき、金属粒子が担体よりも温度が高くなっているかもしれないという議論がある²⁴⁻²⁶)。Kember と Sheppard²⁴) は赤外発光測定から Pd/SiO_2 触媒における 300 での CO 酸化反応ではシリカ担体と金属成分との間に少なくとも 190 の温度差 (ΔT) があるとしている。一方、Sharma ら²⁵) は Pt/SiO_2 触媒における金属担体間の温度勾配が CO 酸化反応中ではわずかな差 (< 7) であると結論している。Matyi ら²⁶) は CO 水素化反応中に Fe/SiO_2 触媒で局所的な温度 (13 19) の上昇を観測した。本実験で行った N_2O パルス反応はパルス量が少量 (0.27 or 0.39 μmol) であるため、 Rh 粒子と担体間の温度差は小さいと考えられる。したがって、本実験条件ではマクロな意味での温度上昇 (ΔT) は考えられない。しかしながら、 N_2O 分解反応中に生ずる局所的な反応熱は酸素の会合脱離を促進する可能性がある。もう 1 つの解釈として、 N_2O 分解によって生成したエネルギー的にホットな吸着酸素 (hot α) が、反応場に既に存在している α と急速なエネルギー交換をする可能性である。以上のことは、表面で起こるエネルギー移動の仕組みを明らかにするとともに、今後さらなる議論が必要であろう。

文 献

- 1) F. Kapteijn, J. Rodriguez-Mirasol and J.A. Moulijn: Appl. Catal. B **9**, 25 (1996).
- 2) Y. Li and J.N. Armor: Appl. Catal. B **1**, L 21 (1992).
- 3) J. Oi, A. Obuchi, G.R. Bamwenda, A. Ogata, H. Yagita, S. Kushiyama and K. Mizuno: Appl. Catal. B **12**, 277 (1997).
- 4) J. Leglise, J.O. Petunchi and W.K. Hall: J. Catal. **86**, 392 (1984).
- 5) G. Centi, L. Dall'Olio and S. Perathoner: Appl. Catal. A **194** **195**, 79 (2000).
- 6) E.R.S. Winter: J. Catal. **15**, 144 (1969).
- 7) J. Lin, H.Y. Chen, L. Chen, K.L. Tan and H.C. Zeng: Appl. Surf. Sci. **103**, 307 (1996).
- 8) K. Yuzaki, T. Yarimizu, S. Ito and K. Kunimori: Catal. Lett. **47**, 173 (1997).
- 9) K. Yuzaki, T. Yarimizu, K. Aoyagi, S. Ito and K. Kunimori: Catal. Today **45**, 129 (1998).
- 10) T. Yamashita and A. Vannice: J. Catal. **161**, 254 (1996).
- 11) Y. Li and M. Bowker: Surf. Sci. **348**, 67 (1996).
- 12) T.W. Root, L.D. Schmidt and G.B. Fisher: Surf. Sci. **134**, 30 (1983).
- 13) H. Dandl and G. Emig: Appl. Catal. A **168**, 261 (1998).
- 14) S. Caratzoulas, B. Jackson and M. Persson: J. Chem. Phys. **107**, 6420 (1997).
- 15) H. Uetsuka, K. Aoyagi, S. Tanaka, K. Yuzaki, S. Ito, S. Kameoka and K. Kunimori: Catal. Lett. **66**, 87 (2000).
- 16) S. Tanaka, K. Yuzaki, S. Ito, H. Uetsuka, S. Kameoka and K. Kunimori: Catal. Today **63**, 413 (2000).
- 17) K. Kunimori, Y. Ikeda, M. Soma and T. Uchijima: J. Catal. **79**, 185 (1983).
- 18) K. Kunimori, T. Uchijima, M. Yamada, H. Matsumoto, T. Hattori and Y. Murakami: Appl. Catal. **4**, 67 (1982).
- 19) A. Ozaki: "Isotopic Studies of Heterogeneous Catalysis" (Kodansha, Tokyo, 1977).
- 20) J.B. Pedley and E.M. Marshall: J. Phys. Chem. Ref. Data **12**, 967 (1984).
- 21) T. Yamada, T. Onishi and K. Tamaru: Surf. Sci. **133**, 533 (1983).
- 22) K. Tamaru: Appl. Catal. A **151**, 167 (1997).
- 23) S. Takagi, J. Yoshinobu and M. Kawai: Phys. Rev. Lett. **73**, 292 (1994).
- 24) D.R. Kember and N. Sheppard: J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **77**, 1321 (1981).
- 25) S. Sharma, D. Boecker, G.J. Maclay and R.D. Gonzalez: J. Catal. **110**, 103 (1988).
- 26) R.J. Matyi, J.B. Butt and L.H. Schwartz: J. Catal. **91**, 185 (1985).