ランタンを修飾したアルミナ触媒担体の耐熱性と微細構造変化

西尾吉豊・小澤正邦

名古屋工業大学セラミックス基盤工学研究センター, 507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

Thermal Stability and Microstructural Change of Lanthanum Modified Alumina Catalytic Support

Yoshitoyo NISHIO and Masakuni OZAWA

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

We investigated the thermal stability and microstructural changes of lanthanum modified γ -alumina prepared by impregnation process, using aqueous lanthanum (III) nitrate. 0.1–10 mol% La added aluminas were heated in the temperature range of 600–1400°C and characterized by surface area measurement, X-ray powder diffraction (XRD), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), differential thermal analysis (DTA), scanning electron microscope (SEM), and transmission electron microscope (TEM). At 1200°C, the surface area of 0.3 and 1.5 mol% La modified aluminas were 82 m² g⁻¹, while that of pure alumina was 45 m² g⁻¹. Even at 1300°C, the surface area of 5 mol% La modified alumina maintained 24 m²/g. The solid state reaction of lanthanum oxide with alumina formed LaAlO₃ nanoparticles in the secondary particles of alumina. At 1300°C, LaAl₁₁O₁₈ was formed by the reaction of LaAlO₃ with Al₂O₃. [Received August 8, 2007; Accepted August 24, 2007]

Key-words : Alumina, Lanthanum, Thermal stability, Surface area, Microstructural change

1. 緒 言

ガンマアルミナ (γ -Al₂O₃) はその高い比表面積と表面特性から、触媒担体として広範囲で使用されている。しかし、 γ -Al₂O₃ は1000°C以上の高温で α -Al₂O₃ への相転移を起こし、大幅な比表面積低下を起こす。高耐熱性が求められる自動車排ガス浄化触媒では、触媒部の温度が1000°Cを越えるような使用条件でも、アルミナ担体の熱安定性を持たせることが重要である。 γ -Al₂O₃ の耐熱性向上のため、元素の添加効果に関して多くの研究がされている^{1)–19)}。Schaper ら^{1),2)}の報告をはじめとしてその後の検討により、ランタン (La) を数 mol% 添加することによって γ -Al₂O₃ の耐熱性を著しく向上することが知られており、自動車触媒材料として実用化されるに至っている^{3)–9),11)–15),18)}。しかし、La 添加効果や最適化については、その調製法等によって添加状態が異なるため様々な報告がある。本研究では含浸法を用いて La 添加した γ -Al₂O₃ を作製し、耐熱性に対して最も効果的な La 添加量を調べ微細構造変化を追跡した。また、SEM および XPS 測定等を用いて、微細構造や La の修飾形態を詳しく観察することで、熱処理における固相反応と微細構造の変化とアルミナの耐熱性向上における La の役割について考察した。

2. 実 験

2.1 試料の作製

アルミナ原料として γ -Al₂O₃ (住友化学工業製, >99.9%, 110 m²/g) を使用し、La 添加には含浸法を用い、Al₂O₃ の Al 原子に対して La を0.1–10 mol% 添加した。少量の蒸留水に硝酸ランタン (La(NO₃)₃·6H₂O; 和光純薬工業製, >95.0%) を溶解させた水溶液を γ -Al₂O₃ に十分に混合させスラリーとした後に凍結乾燥し、その後大気中600°Cで3時間仮焼した。さらに大気中800–1400°Cの所定の温度で3時間の熱処理を行った。

2.2 評価

比表面積測定には200°Cで1時間前処理した後の試料について、表面測定装置 (柴田科学, SA-1100) を用い77 Kにおける窒素ガス吸着により測定した。試料の相を調べるため X 線回折

装置 (XRD; リガク, RINT-2200) を用い、CuK α 線, 40 kV, 30 mA の条件下, 2θ を20–80°までの範囲で測定した。熱分析装置 (TG-DTA; マックサイエンス, TG-DTA2000S) を用い、昇温速度 5°C/min で1500°Cまで昇温し、相転移の様子等を調べた。透過型電子顕微鏡 (TEM; JEOL, 2000EX) 及び走査型電子顕微鏡 (FE-SEM; JEOL, JSM-7000F) によってそれぞれ160 kV, 10 kV の加速電圧で粒子の状態を観察した。X 線光電子分光装置 (XPS; JEOL, JAMP-7800) を用い、Al2p 及び La3d5 スペクトルから試料表面組成の評価を行った。

3. 結果と考察

3.1 比表面積低下の抑制効果

図1に1000–1300°Cで熱処理した試料の La 添加濃度と比表面積の関係を示す。1000°C熱処理では La 添加量の増加にともない比表面積が低下した。無添加試料が103 m²/g であるのに対して0.1 mol% La 添加試料では96 m²/g, 10 mol% La 添加試料では55 m²/g まで低下している。これは La を添加する段階で γ -Al₂O₃ 粒子が凝集したためであると考えられる。しかし、1200°C熱処理では顕著な La 添加効果が現れた。1200°Cでは無添加試料の比表面積が46 m²/g まで急激に低下したが、わずか0.1 mol% の La 添加によりこのような急激な比表面積低下が抑制され、0.3 と1.5 mol% La 添加試料では82 m²/g と高比表面積を保持した。しかし、さらに La 添加量が増加すると比表面積は次第に小さくなり10 mol% La 添加試料では48 m²/g であった。1300°C熱処理では、無添加試料の比表面積は6.4 m²/g まで急激に減少したが、La 添加試料においては 5 mol% まで添加量が多くなるほど比表面積が増加し、5 mol% で24 m²/g を保持した。

3.2 相変化と固相反応

DTA 測定ではアルミナの α 相への相転移の様子が発熱ピークとして観察される。無添加試料のピーク温度が1290°Cであるのに対し1.5 mol% La 添加試料では1330°Cと40°C上昇した。このことから図1における無添加試料の1200°Cでの急激な比表面積低下は γ -Al₂O₃ の α 転移にともなうものであり、La 添加はそ

の α 転移を抑制したため高比表面積を保持したと考えられる。

図2に無添加試料(0 mol%)とLa添加アルミナ(0.1~10 mol%)の1000°C(a), 1200°C(b), 1300°C(c)におけるXRD回折図形を示す。1000°C熱処理において0.1~1.5 mol%La添加試料ではLaを含む化合物はみられなかった。3 mol%以上のLa添加試料では Al_2O_3 との固相反応によって LaAlO_3 相が生成した。1200°Cでは無添加試料は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ へと転移した。La添加試料では0.1 mol%で大幅に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の回折線が弱くなり、さらに1.5 mol%以上の添加では α 転移が完全に抑制された。また0.3と1.5 mol%添加試料においては、1000°C同様 LaAlO_3 相がみられず、ランタンはアルミナを修飾していると推察される。3 mol%以上の添加では LaAlO_3 相の回折線が次第に強くなっており、図1に示される過剰のLa添加による比表面積低下は LaAlO_3 相の粗大粒子化に起因するものであると考えられる。また層状構造の $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ 相も新たに生成し始めた。1300°Cにおいては、低添加量では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相が主相となるが、添加量が増加するに従って $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相の回折線は次第に弱くなり、5 mol%と10 mol%La添加試料では $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相は生成していない。1.5 mol%以上のLa添加試料では LaAlO_3 相と $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$

相の回折線強度がLa添加量の増加にともなって次第に強くなった。1300°Cでは α 相の生成を抑制するために5 mol%程度のLa添加が必要となっているが、10 mol%添加ではこれら2種のアルミネート相の粗大粒子が比表面積を低下させてしまうため5 mol%La添加試料がもっとも高比表面積となったと考えられる。熱処理温度を変化させた一連の試料のXRD測定から、5 mol%La添加試料の固相反応は次のような温度領域で進行することがわかった。750°C以上から La_2O_3 と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の固相反応により LaAlO_3 が生成し、1150°Cからは固相反応がさらに進行して $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ は LaAlO_3 を消費しながら $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ を生成した。また $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は1350°Cから生成した。反応式は以下のとおりである。

3.3 固相反応と微細構造

図3に1000°Cで熱処理した5 mol%La添加試料の LaAlO_3 の生成していない部分のTEM像を示す。図2で示したようにXRD回折図形からは La_2O_3 に相当する回折線は検出されなかった。TEM像では La_2O_3 に相当すると考えられる暗いコントラストが $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子を覆うように観察されたが、 La_2O_3

Fig. 1. Specific surface area versus La content for aluminas heated at various temperatures in air for 3 h.

Fig. 3. Transmission electron micrograph of 5 mol% La-modified alumina heated at 1000°C in air for 3 h.

Fig. 2. XRD patterns of La-modified aluminas heated at (a) 1000°C, (b) 1200°C, (c) 1300°C in air for 3 h. ● $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ○ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, ▲ LaAlO_3 , ▽ $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$.

Table 1. Surface Composition from XPS, Surface Area and Phase for 0.3, 1.5 and 5 mol% La-Modified Aluminas Heated at 1000°C in Air for 3 h

La content	Atomic ratio La/Al	Surface area / m ² g ⁻¹	Phases
0.3 mol%	0.008	92.0	γ -Al ₂ O ₃
1.5 mol%	0.029	92.4	γ -Al ₂ O ₃
5 mol%	0.078	73.9	γ -Al ₂ O ₃ , LaAlO ₃

Table 2. Particle Size of Al₂O₃ and the Calculated Thickness of La₂O₃ layer on 5 mol% La-Modified Aluminas

Temperature	Particle size of alumina / nm	Thickness of La ₂ O ₃ layer / nm	Phases
600°C	27	0.38	γ -Al ₂ O ₃
1000°C	30	0.41	γ -Al ₂ O ₃ , LaAlO ₃
1200°C	40	0.54	γ -Al ₂ O ₃ LaAlO ₃ , LaAl ₁₁ O ₁₈

(結晶)に相当する電子回折線はみられなかった。添加された La は非晶質または Al₂O₃ 表面に固着した La₂O₃ としてアルミナを修飾していると考えられる。Burtin ら³⁾は γ -Al₂O₃ の 2 つの表面水酸基の脱水縮合によるアルミナのシンタリング機構を指摘している。水酸基は γ -Al₂O₃ 表面に多量に存在しているが、La₂O₃ が γ -Al₂O₃ の表面を覆っていることでその性質を変化させ、 γ -Al₂O₃ のシンタリング及び α -Al₂O₃ の核生成を阻害しているのではないかと考えられる。

表 1 に 1000°C で熱処理した 0.3, 1.5 及び 5 mol% La 添加アルミナの XPS 測定から求めた粒子表面の La 組成率, 比表面積および XRD 観察による生成相をまとめて示す。粒子表面の La/Al 比は 0.3 mol% 添加で 0.008, 1.5 mol% 添加で 0.029, 5 mol% 添加で 0.078 となり, 粒子表面での La の偏析を示している。

表 2 に 5 mol% La 添加試料の電子顕微鏡観察から測長した平均粒径を示した。また添加した La がすべて γ -Al₂O₃ 粒子を La₂O₃ として覆ったと仮定して, 平均粒径と La 添加量から算出した表面 La₂O₃ 層の厚さをその生成相とともに記した。表面 La₂O₃ 層の厚さは 600°C で 0.38 nm, 1000°C で 0.41 nm, 1200°C で 0.54 nm であり, La₂O₃ の格子定数 (六方晶系 $a = 0.394$ nm, $c = 0.613$ nm) から表面 1 層を La₂O₃ で覆った場合の厚さは 0.394 nm である。600°C から 1000°C に熱処理温度が変化するとき La₂O₃ 層が 1 層より大きくなると考えられる。600°C 熱処理試料では La₂O₃ は表面に修飾され LaAlO₃ 相は生成していないが, 表面 1 層の厚みを越えた 1000°C 熱処理試料では LaAlO₃ 相が生成しており, さらに 1200°C 熱処理試料では表面 1 層の厚みを大きく越え, LaAlO₃ 相および LaAl₁₁O₁₈ 相が大量に生成している。以上のことから γ -Al₂O₃ に添加された La は, はじめは γ -Al₂O₃ 表面を 1 層程度で修飾しているが, 焼成温度の上昇にともなう γ -Al₂O₃ の比表面積低下により表面濃度が次第に濃くなっていき, γ -Al₂O₃ 表面 1 層以上の過剰な La₂O₃ が γ -Al₂O₃ との固相反応により LaAlO₃ を生成するのではないかと推察される。耐熱性の向上効果は γ -Al₂O₃ が α 転移を起こす 1200°C 付近の温度

領域で顕著であるが, 実際の使用上 α 転移以前のアルミナの最適化も必要である。それゆえ, La₂O₃ 被覆量は最適化のために重要である。本アルミナの場合 3 mol% 以上の La を添加すると表面 La₂O₃ 量が過剰になり顕著に LaAlO₃ が生成する。

図 4 に 1000°C 熱処理, 図 5 に 1200°C で熱処理した 5 mol% La 添加試料の SEM により撮影した二次電子像とその反射電子像を示す。1000°C 熱処理試料は XRD 回折図形では LaAlO₃ 相が検出されたが, 二次電子像では LaAlO₃ に相当する粒子は観察されなかった。しかし, 反射電子像ではアルミナ二次粒子内部に重元素 (La) を含む微粒子が全体的に生成していることが観察された。二次粒子表面では観察されないことから XRD で検出された LaAlO₃ が γ -Al₂O₃ の粒子同士の隙間, すなわち La が多く存在する内部の γ -Al₂O₃ 表面で核生成したのだと考えられる。1200°C では LaAlO₃ 粒子が観察されるのに加え, 板状の LaAl₁₁O₁₈ がアルミナ二次粒子内部から生成した。LaAl₁₁O₁₈ はアルミナ二次粒子内部の LaAlO₃ と Al₂O₃ の固相反応によって生成するため, アルミナ二次粒子内部から生成している。熱処理温度の上昇にともない LaAl₁₁O₁₈, LaAlO₃, Al₂O₃ は複合組織を形成した。LaAlO₃ は高温で容易に粗大粒子化し, さらなる固相反応を引き起こしてしまうため, アルミナの比表面積低下の抑制にもっとも効果的な La の添加状態は γ -Al₂O₃ 粒子を覆う 1 層程度の La₂O₃ であるといえる。

4. 結 言

La を添加した γ -Al₂O₃ の耐熱性と微細構造変化について研究し次の結論を得た。

(1) γ -Al₂O₃ に La を添加することで高温での比表面積低下および相転移を抑制することができた。1200°C 熱処理では 0.3 と 1.5 mol% の La 添加で 82 m²/g, 1300°C では 5 mol% 添加で 24 m²/g という高い比表面積を保持した。

(2) 固相反応は以下のとおりである。

Fig. 4. Scanning electron micrograph of 5 mol% La-modified alumina heated at 1000°C in air for 3 h. (a) SEM image, (b) REM image.

Fig. 5. Scanning electron micrograph of 5 mol% La-modified alumina heated at 1200°C in air for 3 h. (a) SEM image, (b) REM image.

(3) LaAlO_3 はアルミナ二次粒子内部の粒子間に生成し、 $\text{LaAl}_{11}\text{O}_{18}$ も Al_2O_3 と LaAlO_3 の固相反応によってアルミナ二次粒子内部から生成する。添加ランタンははじめアルミナ粒子表面を修飾しているが、熱処理による比表面積低下にともなって $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 表面上で過剰となった La_2O_3 が反応しアルミネート相を生成する。

謝 辞 本研究の一部は平成19年度科学研究費補助金、特定研究「希土類形態制御」の助成を受けて行いましたことを感謝いたします。

References

- 1) H. Schaper, E. B. M. Doesburg and L. L. Van Reijen, *Appl. Catal.*, **7**, 211–220 (1983).
- 2) H. Schaper, E. B. M. Doesburg, P. H. M. De Korte and L. Van Reijen, *Solid State Ionics*, **16**, 261–265 (1985).
- 3) P. Burtin, J. P. Brunelle and M. Soustelle, *Appl. Catal.*, **34**, 225–238 (1987).
- 4) F. Oudet, P. Courtine and A. Vejux, *J. Catal.*, **144**, 112–120 (1988).
- 5) M. Bettman, R. E. Chase, K. Otto and W. H. Weber, *J. Catal.*, **117**, 447–454 (1989).
- 6) M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai, *J. Less-Common Met.*, **162**, 297–308 (1990).
- 7) M. Kimura, M. Ozawa and A. Isogai, US patent. 4722920 (1988).
- 8) B. Beguin, E. Garbowski and M. Primet, *Appl. Catal.*, **75**, 119–132 (1991).
- 9) J. S. Church, N. W. Cant and D. L. Trimm, *Appl. Catal.*, **A101**, 105–116 (1993).
- 10) M. Ozawa, O. Kato, S. Suzuki, Y. Hattori and M. Yamamura, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 564–567 (1996).
- 11) M. Ozawa, H. Toda and S. Suzuki, *Appl. Catal.*, **B8**, 141–155 (1996).
- 12) K.-N. P. Kumar, J. Tranto, J. Kumar and J. E. Engell, *J. Mater. Sci. Lett.*, **15**, 266–270 (1996).
- 13) C.-K. Loong, J. W. Richardson Jr. and M. Ozawa, *J. Alloys Compd.*, **250** 356–359 (1997).
- 14) M. Ozawa, S. Suzuki and H. Toda, *J. Am. Ceram. Soc.*, **80**, 1957–1964 (1997).
- 15) A. Vásquez, T. López, R. Gómez, Bokhimi. A. Morales and O. Navarro, *J. Catal. Solid State Chem.*, **128**, 161–168 (1997).
- 16) K. Okada, A. Hattori, Y. Kameshima, A. Yasumori and R. N. Das, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1233–1236 (2000).
- 17) K. Okada, A. Hattori, T. Taniguchi, A. Nukui and R. N. Das, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 928–932 (2000).
- 18) M. Ozawa and Y. Nishio, *J. Alloys Compd.*, **374**, 397–400 (2004).
- 19) M. Ozawa, *J. Alloys Compd.*, **408–412**, 1090–1095 (2006).