

〈一般研究課題〉 一酸化炭素の低温酸化を実現する
汎用元素を用いた環境浄化触媒の開発
助成研究者 名古屋工業大学 羽田 政明



一酸化炭素の低温酸化を実現する 汎用元素を用いた環境浄化触媒の開発

羽田 政明
(名古屋工業大学)

Development of Low-Temperature CO Oxidation Catalysts Composed of Ubiquitous Elements

Masaaki Haneda
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract :

Two kinds of catalysts composed of ubiquitous elements showing low-temperature CO oxidation performance were developed. As for the catalysts applied to combustion equipment for consumer use, a series of Fe-Co composite oxides with different CoO_x content was prepared by hydrothermal method. Low-temperature activity of Fe-Co composite oxides for CO oxidation was significantly improved by addition of 50 mol% CoO_x into FeO_x . On the basis of structural characterizations, the presence of Co species, which are highly dispersed on the surface of CoFe_2O_4 particles, was suspected to be responsible for high low-temperature CO oxidation activity. Transition metal (Cu, Co, Ni, Fe) supported on $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ was also prepared as a catalyst candidate for the purification of exhaust gas emitted from mobile engines. Among the catalysts tested here, 5 wt% Cu/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ showed the highest CO oxidation performance even in the presence of NO, C_3H_6 and H_2O , which are basically included in actual exhaust gas. XANES analysis and FT-IR spectroscopy following CO adsorption revealed that highly dispersed Cu^{2+} species are responsible for high low-temperature CO oxidation activity.

1. はじめに

自動車や各種エンジン、ボイラーなどの燃焼機関からの排出ガス中に含まれる窒素酸化物(NO_x)

や炭化水素(未燃燃料)、一酸化炭素(CO)などの有害物質は触媒を活用した後処理技術により無害化されている。このような触媒は「環境浄化触媒」と呼ばれているが、その代表例は自動車排ガス浄化触媒である。多くの環境浄化触媒には高価で希少性の高い貴金属や希土類元素が必須の触媒成分として利用されている。環境を維持しつつ、持続可能型社会の実現のためには、貴金属ではなく、汎用性の高い元素による高活性な環境浄化触媒の開発が喫緊の課題である。

触媒は反応温度が高いほど有効に作用することから、低温域での触媒性能の高度化が重要である。室温以下でも性能を発揮する触媒の開発が実現できれば、我々の住環境にある様々な燃焼器、例えばガスコンロや湯沸かし器などへの展開も可能となり、快適な室内環境の実現にも貢献できる。また我々の身近にある自動車からの排出ガス中には様々な有害物質が含まれており、排出ガス温度が十分に高い走行時においては触媒によりほぼ100%浄化されている。しかしエンジン始動時の触媒が十分に加熱されていない状況では有害物質の浄化率はかなり低い。したがって、快適な住環境(室内外)を実現するためには低温でも十分な性能を発現できる高活性な触媒の開発が望まれている。

種々の有害物質の中で、重篤な中毒症状を引き起こすCOはあらゆる燃焼器から排出され、その低温酸化浄化は早急を実現すべき開発課題である。これまでに、酸化コバルトや酸化鉄に金ナノ粒子を高分散担持した触媒¹⁾や酸化鉄ナノ粒子と白金を分散担持した触媒²⁾などが室温以下でCOを完全浄化できる触媒として報告されているが、いずれも貴金属を主成分としている。最近、特殊な方法で合成された酸化コバルト(Co_3O_4)が室温でもCOを完全浄化できると報告された³⁻⁵⁾。粒子形状や露出面(110、011面)などのナノ構造の制御が高活性発現に重要とされているが、表面構造が不安定であるため長時間の使用に耐えうる耐久性は持ち合わせていない。これまでのところ、汎用元素のみで構成され、高活性かつ高耐久性の低温CO酸化触媒の開発は実現されていない。

我々はこれまでに、低温域でCOを酸化浄化できる微量貴金属触媒の開発を行い、反応雰囲気に応じて結晶格子から酸素を可逆的に吸放出可能な酸化セリウム系材料を活用することで、白金担持量が僅か0.04 wt%においても高いCO酸化性能を示すことを見出した⁶⁾。この研究成果を基に、貴金属を使用しないでCOの低温酸化浄化を実現できる触媒を開発するためには、

- ① 格子酸素が低温でも動きやすい酸化物を用いる
- ② COおよび酸素を吸着・活性化できる金属(酸化物)を用いる
- ③ ①と②の特性を有する元素をナノレベルで複合化することが重要である

という触媒設計の指針を得た。

本研究では得られた触媒設計指針に従い、汎用元素のみから構成される低温CO酸化触媒を開発する。具体的には、クラーク数が30位以内の汎用元素に絞り、中でも価数変化が起こりやすい酸素活性化能を有するコバルト、鉄、セリウム、銅などの遷移金属を触媒種として、これら異種元素をナノレベルで複合化することによる新奇機能の発現を目指す。排出源として、(1) 住環境にある燃焼器、(2) 自動車などのエンジンを想定した実排ガス相当条件での触媒性能を評価するとともに、種々の触媒キャラクタリゼーションを行い、触媒活性と特性との関連性を整理することで更なる高活性化のための知見を創出する。

2. 実験方法

2.1 触媒調製

【鉄-コバルト複合酸化物触媒】

鉄-コバルト複合酸化物は水熱法により調製した⁷⁾。所定量の塩化鉄、塩化コバルト、エチレングリコールを蒸留水に溶解後、アンモニア水を滴下することでゾル溶液を得た。得られたゾル溶液をテフロン製容器に移し、オートクレーブ中、180 °Cで4時間、反応させた。得られた沈殿を捕集・洗浄し、乾燥後、空气中、500 °Cで1時間焼成した。コバルト含有量を10、30、50、70 mol%として複合酸化物を調製するとともに、酸化鉄(Fe₂O₃)および酸化コバルト(Co₃O₄)も調製した。以降、Co(x)-Fe₂O₃(x : Co含有量)と表記する。

【CeO₂-ZrO₂に担持した遷移金属触媒】

CeO₂-ZrO₂への遷移金属の担持は含浸法により行った。市販のCeO₂-ZrO₂粉末(第一稀元素ACZ-58、Ce/Zr=1/1)に金属硝酸塩(Cu(NO₃)₂・3H₂O、Ni(NO₃)₂・6H₂O、Co(NO₃)₃・6H₂O、Fe(NO₃)₃・9H₂O)水溶液を含浸後、乾燥、空气中、600 °Cで5時間焼成した。遷移金属の担持量は5 wt%とし、銅触媒のみ1、10、20 wt%と担持量を変えて調製した。

【Pt/Al₂O₃触媒】

比較試料として、1 wt% Pt/Al₂O₃触媒を含浸法により調製した。市販のAl₂O₃粉末(水澤化学GB-45)にPt(NO₂)₂(NH₃)₂硝酸溶液(田中貴金属)を含浸後、乾燥、空气中、600 °Cで5時間焼成した。

2.2 触媒キャラクタリゼーション

調製した触媒の比表面積は液体窒素温度での窒素吸着等温線を測定し(BELSORP mini-II)、BET法により算出した。X線回折法(XRD : Rigaku MiniFlexII、Cu K α 線、30 kV、15 mA)による結晶構造解析と透過型電子顕微鏡(TEM : 日本電子 JEM-2100、200 kV)による粒子形状観察を行った。プローブ分子(NO、CO)の吸着状態を赤外吸収分光法(FT-IR : 日本分光 FT/IR4200)により測定することで表面状態の解析を行った。ディスク状に成型したサンプル(20 mg・cm⁻¹)を石英製IRセル(幕張理化学製)内に設置し、500 °Cでの酸化処理(40 kPa O₂)、500 °Cでの真空排気処理(1×10⁻³Pa)後、室温でプローブ分子を導入し(3.7×10⁻⁶ mol)、室温で真空排気処理後に残存する吸着種のIRスペクトルを測定した。

H₂-TPR(Temperature-programmed reduction by H₂)法により触媒の還元挙動を観察した。所定量に秤量したサンプルを石英製反応管に充填し、5% H₂/Ar流通下、室温から目的温度(500 or 600 °C)まで10 °C・min⁻¹の昇温速度で昇温中に消費される水素量を熱伝導度検出器(TCD)により検出した。

Cu/CeO₂-ZrO₂触媒の銅の価数状態を評価するため、XANES(X-ray Absorption Near Edge Structure)スペクトルを測定した。佐賀県立九州シンクロトロン光研究センターのビームライン(SAGA-LS BL07)を使用し、蛍光法により測定した。

2.3 CO酸化活性評価

CO酸化反応は固定床流通式反応装置を用いて二種類の条件で行った。鉄-コバルト複合酸化物触媒のCO酸化活性は、CO=0.5%、O₂=1.0%、He希釈の混合ガスを50 cm³・min⁻¹のガス流速で触媒層(30mg)を流通下、反応温度を500 °Cから20 °C間隔で降温し、各温度での定常状態活性を評価した。生成物(CO、CO₂)はガスクロマトグラフ(島津製作所 GC-8A、カラム充填剤: Active Carbon)

により定量分析を行った。CeO₂-ZrO₂に担持した遷移金属触媒のCO酸化活性は、NO=0.1%、CO=0.3%、C₃H₆=0.04%、O₂=0.28%、H₂O=5%、He希釈の混合ガスを50 cm³・min⁻¹のガス流速で触媒層(30mg)を流通下、反応温度を室温から600 °Cまで3 °C・min⁻¹の昇温速度で昇温中の活性を評価した。生成物(CO、CO₂)はガスクロマトグラフ(Agilent 490 Micro GC、カラム充填剤: MS-5A/Pora PLOT-Q)により定量分析を行った。

3. 結果と考察

3.1 低温CO酸化触媒としての鉄-コバルト複合酸化物

図1に調製したCo(x)-Fe₂O₃のXRDパターンを示す。酸化鉄の結晶相は α -Fe₂O₃、酸化コバルトの結晶相はCo₃O₄であることがわかった。コバルト含有量が10~50 mol%のCo-Fe₂O₃においては逆スピネル構造を有するCoFe₂O₄に帰属されるピークのみが観察された。CoFe₂O₄の生成は理論的にはCo/Fe比が1/2で起こることから、Co(30)-Fe₂O₃で均一な複合酸化物となっていると推察される。事実、CoFe₂O₄の格子定数はコバルト含有量を10 mol%から30 mol%とすることで僅かに増大した(表1)。一方、コバルト含有量を50 mol%まで高くするとCoFe₂O₄の格子定数は僅かに減少した。同様の現象は既に報告されており⁸⁾、八面体位のFe³⁺サイトがCo³⁺イオンと置換することによるものと説明されている。Co(70)-Fe₂O₃ではCo₃O₄とCoFe₂O₄に帰属されるピークが観察されたこと、CoFe₂O₄の生成のためには50 mol%のコバルトは過剰量であることを考慮すると、Co(50)-Fe₂O₃においてもXRDでは検出限界以下のCo₃O₄ナノ粒子が生成していると推察される。

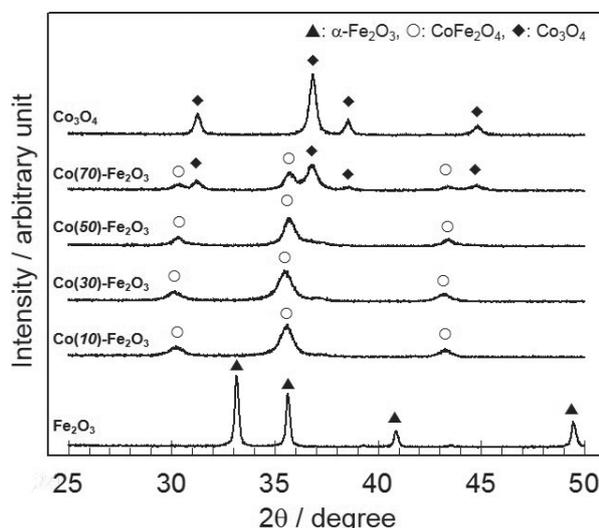


図1 Co(x)-Fe₂O₃のXRDパターン

表1 Co(x)-Fe₂O₃におけるCoFe₂O₄の格子定数とBET比表面積

	Co/Fe 原子比	CoFe ₂ O ₄ の格子定数 / nm	BET 比表面積 / m ² g ⁻¹
Fe ₂ O ₃	0/1	---	72.7
Co(10)-Fe ₂ O ₃	1/9	0.8357	74.1
Co(30)-Fe ₂ O ₃	3/7	0.8382	75.4
Co(50)-Fe ₂ O ₃	1/1	0.8351	42.1
Co(70)-Fe ₂ O ₃	7/3	0.8341	26.3
Co ₃ O ₄	1/0	---	12.3

そこでCo(x)-Fe₂O₃の粒子形態をTEMにより観察した。図2から明らかなように、Co(10)-Fe₂O₃、Co(30)-Fe₂O₃では10~20 nmのCoFe₂O₄粒子が凝集した状態が観察された。Co(50)-Fe₂O₃において

も粗大化した CoFe_2O_4 粒子が観察されたが、上記のXRDから推察された Co_3O_4 ナノ粒子の生成は確認できなかった。 $\text{Co}(70)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では形態の異なる二種類の粒子(Co_3O_4 、 CoFe_2O_4 と推察)が観察されたことから、 $\text{Co}(50)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ においては CoFe_2O_4 粒子表面に微小なコバルト種(酸化物ではなく Co^{2+} として)が高分散していると考えられる。

$\text{Co}(x)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の表面状態を解析するために、吸着プローブ分子のFT-IRスペクトル測定を行った。プローブ分子としては、 Co^{2+} 、 Fe^{2+} サイトを定性的に解析するため、吸着サイトによって吸収ピーク波数が異なるNO分子を利用した。図3に得られたIRスペクトルを示す。

Fe_2O_3 では 1787 cm^{-1} に、また Co_3O_4 では 1851 cm^{-1} にそれぞれ Fe^{3+} サイト⁹⁾と Co^{2+} サイト¹⁰⁾に吸着したNO種によるピークが観察された。このように Fe_2O_3 と Co_3O_4 の表面に吸着するNO種は全く異なる波数に吸収ピークを示す。図3から明らかなように、 $\text{Co}(x)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 表面に吸着したNO種のIRピークはコバルト含有量により大きく異なる。 $\text{Co}(10)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は Fe_2O_3 と同様の吸着NO種のIRピークを示した。XRDでは CoFe_2O_4 の生成が見られたが、鉄含有量が過剰量であるため触媒表面は Fe_2O_3 と同じ状態になっていると考えられる。事実、均一な CoFe_2O_4 の生成が認められた $\text{Co}(30)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ はブロードなIRピークを与えた。一方、 $\text{Co}(50)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では 1849 cm^{-1} と 1787 cm^{-1} に特徴的なIRピークが観察された。 1849 cm^{-1} のIRピークは Co^{2+} サイトに吸着したNO種に帰属される。これはコバルト含有量が過剰量であることと一致する。一方、 1787 cm^{-1} のピークは Fe^{3+} サイトに吸着したNO種によるものと考えられるが、鉄含有量が少ないことを考慮すると、 Fe^{3+} サイトに吸着したNO種によるIRピークはほとんど検出されないはずである。Topsøeらは孤立化した Co^{2+} サイトには二量体のNO種($(\text{NO})_2$)が生成し、 1860 cm^{-1} と 1796 cm^{-1} に2本のピークを与えることを報告している¹¹⁾。XRD、TEM観察の結果を考慮に入れると、 $\text{Co}(50)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では CoFe_2O_4 粒子表面に孤立化した Co^{2+} 種が多く存在していると推察される。また $\text{Co}(70)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ においても同様のIRスペクトルが観察されたが、 1788 cm^{-1} の相対的なピーク強度が $\text{Co}(50)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と比較して弱いことから、孤立化した Co^{2+} 種の数はい少ないと考えられる。

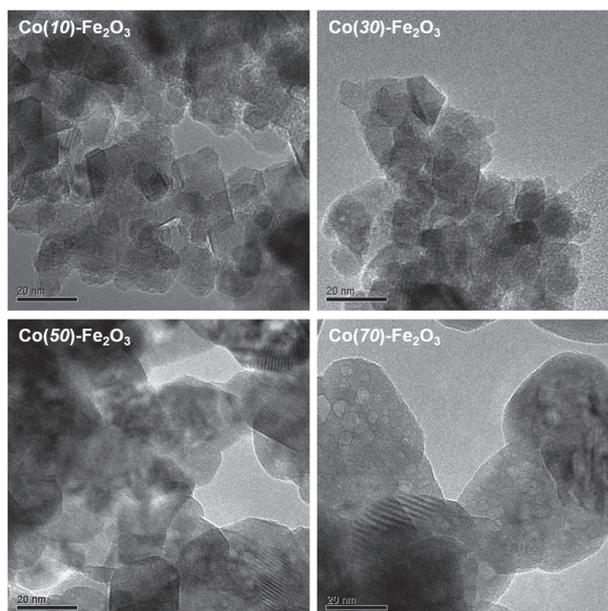


図2 $\text{Co}(x)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のTEM像

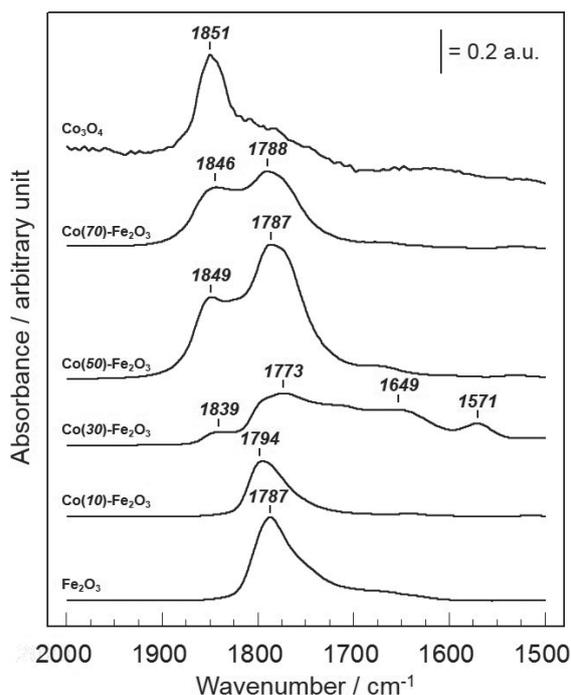


図3 $\text{Co}(x)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 上に吸着したNO種のFT-IRスペクトル

これまでに述べてきた物理化学的特性を有する $\text{Co}(x)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のCO酸化活性を評価した。反応温度に対するCO浄化率の関係を図4に示す。図より、 Fe_2O_3 のCO酸化活性は低く、10 mol%のコバルトを添加した $\text{Co}(10)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ においても顕著な活性向上は見られなかった。しかし、コバルト含有量を30 mol%、50 mol%と高くするとともに、CO酸化活性は大きく向上し、特に $\text{Co}(50)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では50 °Cにおいても60%以上のCO浄化率を示し、また120 °Cで100%浄化率を達成できた。一方で、コバルト含有量を70 mol%まで増大させるとCO酸化活性の低下が見られた。

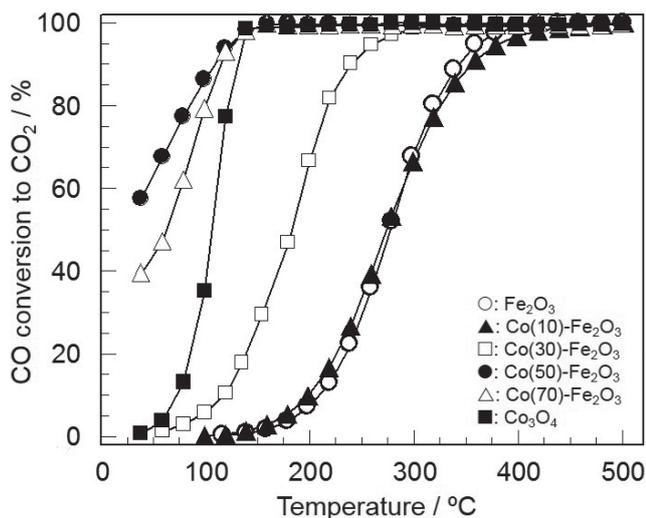


図4 $\text{Co}(x)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のCO酸化活性

触媒反応は表面反応であることから比表面積が活性を支配する因子になることが多い。表1に調製した触媒のBET比表面積をまとめるが、CO酸化活性と比表面積との間に明確な相関性は見られない。図4より、 Fe_2O_3 のCO酸化活性はコバルト添加により大きく向上したことから、コバルトが触媒活性種として作用し、その化学的状態が活性発現のための重要因子であると推察される。XRD、TEMおよびFT-IR測定の結果より、最も高いCO酸化活性を示した $\text{Co}(50)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ では CoFe_2O_4 粒子表面に孤立化した Co^{2+} 種が多く存在することが明らかとなった。孤立化した Co^{2+} 種の存在可能性が $\text{Co}(70)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ でも示唆されたこと、また $\text{Co}(70)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ も比較的高いCO酸化活性を示したことから、 CoFe_2O_4 粒子表面に孤立化した Co^{2+} 種が触媒活性点であると考えられる。

本研究における触媒設計指針の一つに「格子酸素の易動性向上」がある。酸化鉄、酸化コバルトとも比較的低い温度域で酸素を放出できることが知られており¹²⁾、本研究で明らかになった孤立化した Co^{2+} 種がさらに酸素の活性化能の向上に重要な役割を担うことが考えられる。そこで、格子酸

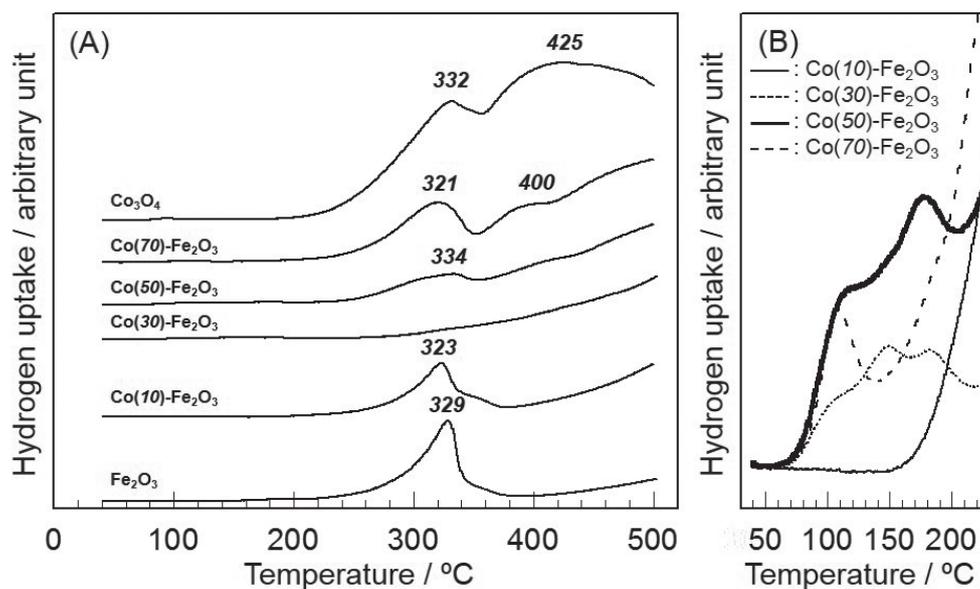


図5 $\text{Co}(x)\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の H_2 -TPRプロファイル

素の還元挙動を調べるためH₂-TPR測定を行ったところ、図5(A)に示すように全てのCo(x)-Fe₂O₃において250℃以上の温度域で水素消費ピークが見られた。一方で、低温CO酸化活性の発現には250℃以上で活性化される酸素種ではなく、100℃以下の温度域で活性化される酸素種が重要であると推察されることから、低温度域での水素消費ピークを観察した。その結果、図5(B)より、孤立化したCo²⁺種の存在が示唆されたCo(50)-Fe₂O₃、Co(70)-Fe₂O₃において50～200℃に水素消費ピークが観察された。孤立化したCo²⁺種が存在しないと考えられるCo(10)-Fe₂O₃では水素消費ピークが観察されなかったことから、孤立化したCo²⁺種が酸素活性化に重要な役割を担っていることが明らかとなった。

本研究で開発したCo(50)-Fe₂O₃のCO酸化触媒としてのポテンシャルを知るため、モデル触媒として調製したPt/Al₂O₃との活性比較を行った。図6に結果を示すように、Pt/Al₂O₃では100℃からCO酸化活性が発現し、260℃で100%浄化率が達成されたのに対し、Co(50)-Fe₂O₃では50℃においても60%以上のCO浄化率を示しており、飛躍的な触媒性能の向上を実現できた。

以上の結果より、設計指針に基づいた触媒活性点構造を構築することで、汎用元素のみから構成される高活性な低温CO酸化触媒の開発に成功した。

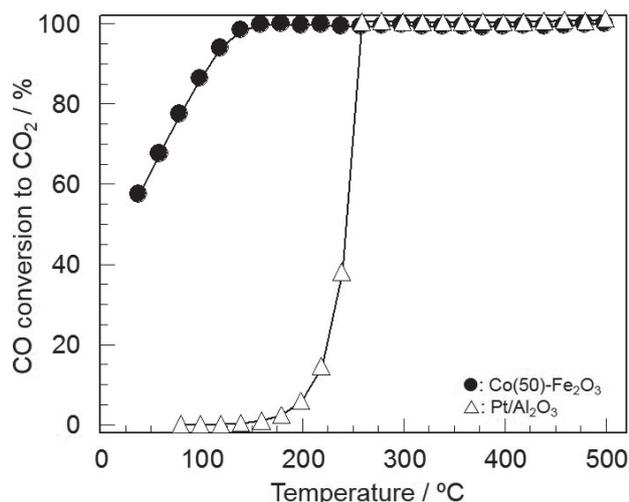


図6 Co(50)-Fe₂O₃とPt/Al₂O₃のCO酸化活性

3.2 自動車排ガスの低温CO浄化を実現できるCu/CeO₂-ZrO₂触媒

我々はこれまでに自動車排ガスに含まれるCOを低温で浄化するための触媒開発を行ってきたが、COと酸素のみを含む反応ガスを利用してきており、実排ガスとは異なる条件での評価を行ってきた¹³⁾。酸化物担体に担持した遷移金属触媒のCO酸化活性を評価し、銅が最も有効な触媒種となることを見出したが、NOや炭化水素類、水蒸気などが共存する実排ガスに相当する条件での性能は不明であった。そこで、本研究ではCe/Zr組成比が1/1のCeO₂-ZrO₂を担体として、種々の遷移金属(Cu、Ni、Co、Fe: 5 wt%)を担持した触媒を調製し、実排ガスに相当するガス条件におけるCO酸化活性の評価を行った。

図7に反応温度に対するCO浄化率の関係を示す。ここでは実使用環境を想定し、室温から600℃までの連続昇温時におけるCO浄化率の変化を測定した。図から明らかかなように、担体であるCeO₂-ZrO₂の

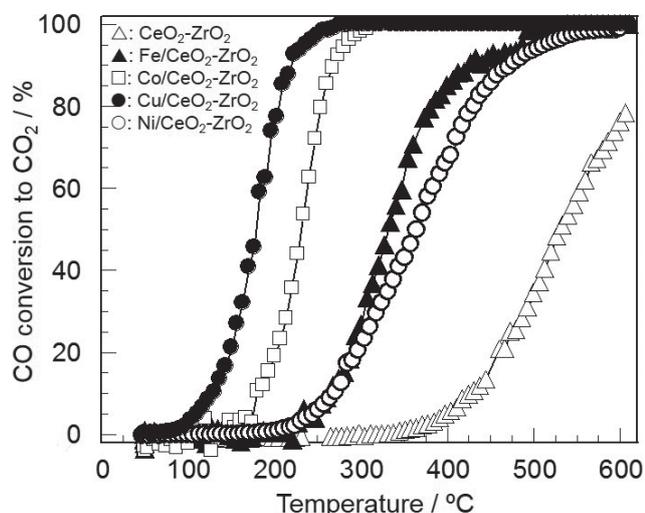


図7 CeO₂-ZrO₂に遷移金属(5 wt%)を担持した触媒のCO酸化活性

みでは350 °CでCO酸化反応が開始し、600 °CにおいてもCO浄化率は100%に到達しない。CeO₂-ZrO₂と比較して、いずれの遷移金属を添加した場合においても顕著な活性向上が認められ、遷移金属が触媒活性種として作用していることが明らかとなった。検討した遷移金属の中では、コバルトと銅が有効な触媒種であることがわかり、特に銅を担持したCu/CeO₂-ZrO₂では80 °C付近からCO酸化反応が開始し、250 °Cで100%のCO浄化率が達成された。銅触媒の有効性は、COと酸素のみを含む反応ガスで評価した結果とよく一致しており、複数の成分を含んだ反応ガス雰囲気でも、その有効性は変わらないことを示唆している。

最も高いCO酸化活性を示したCu/CeO₂-ZrO₂の更なる活性向上を目指し、銅担持量の影響について検討を行った。銅担持量が1~20 wt%のCu/CeO₂-ZrO₂を調製し、XRD測定を行ったところ、担持量が5 wt%以上においてCuOに帰属されるピークが検出された(図8)。また銅を担持したこと

による酸素活性化能への影響を調べるためにH₂-TPR測定を行った結果、CeO₂-ZrO₂では500 °C以上で水素消費ピークが観察されたのに対し、銅を担持することで水素消費ピークの低温側へのシフトが見られ、100~250 °Cの温度域で水素消費ピークが観察された(図9)。図より、いずれのCu/CeO₂-ZrO₂においても150 °C付近にピークが検出され、また銅担持量が5 wt%以上のCu/CeO₂-ZrO₂では200 °C付近にもピークが現れた。CuOの還元は200 °Cから起こることから¹⁴⁾、5 wt%以上のCu/CeO₂-ZrO₂で観察された200 °C付近のピークはCuOの還元によるものと帰属できる。これはXRDにおいてCuOの生成が確認できたこととも一致する。一方、150 °C付近のピークは1 wt% Cu/CeO₂-ZrO₂でも観察され、またピーク面積が20 wt% Cu/CeO₂-ZrO₂では著しく低下したことから、CeO₂-ZrO₂表面に高分散したCu種(Cu⁺ or Cu²⁺)の還元によるものと推察される。さらに150 °C付近のピークは銅担持量を5 wt%とした場合に低温側へのシフトが見られており、酸素活性化能が向上したことが示唆される。

XRDおよびH₂-TPRの結果より、銅担持量によってCu種の状態が異なり、酸素活性化能に影響を及ぼすことがわかった。5 wt%の銅を担持したCu/CeO₂-ZrO₂が最も高い酸素活性化能を示したことから、この触媒がCO酸化反応に対して最も有効であることが推測できる。そこで、

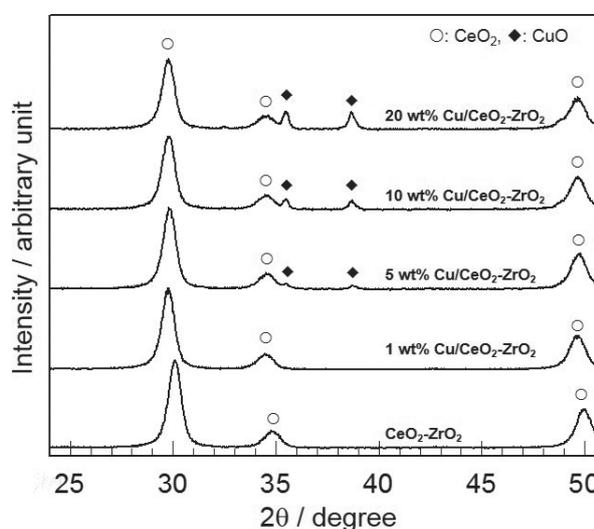


図8 Cu/CeO₂-ZrO₂のXRDパターン

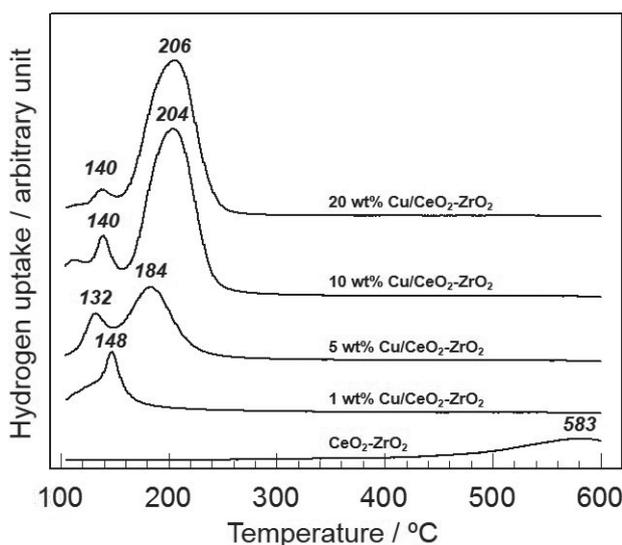


図9 Cu/CeO₂-ZrO₂のH₂-TPRプロファイル

触媒の酸素活性化能の重要性を検証するためCO酸化活性を評価した。結果を図10に示すように、5 wt% Cu/CeO₂-ZrO₂が最も高いCO酸化活性を発現し、CO酸化反応における酸素活性化能の重要性が明らかになった。また図から明らかなように、銅担持量を20 wt%まで高くするとCO酸化活性は大きく低下した。これは凝集したCuOが触媒活性種ではなく、CeO₂-ZrO₂表面に高分散したCu種(Cu⁺ or Cu²⁺)が触媒活性種として作用していることを示唆している。

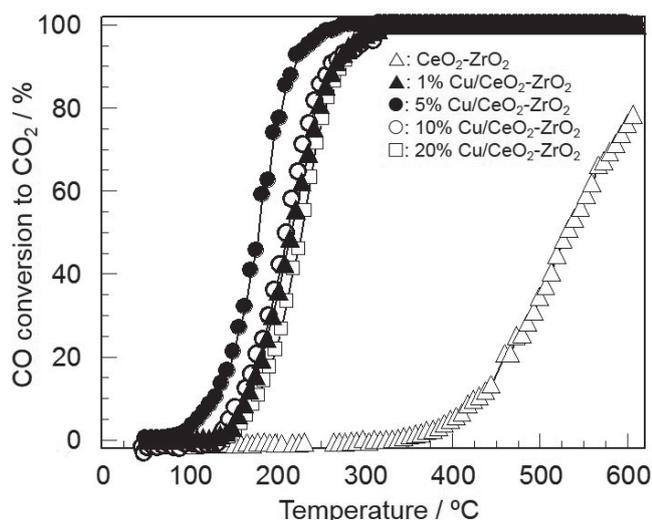


図10 銅担持量の異なるCu/CeO₂-ZrO₂のCO酸化活性

そこでCeO₂-ZrO₂表面に高分散したCu種の状態を明らかにするため、XANES測定を行い、得られたCu K吸収端スペクトルを図11に示す。銅担持量の異なる全てのCu/CeO₂-ZrO₂においてCu²⁺(CuO)種¹⁵⁾の存在を示唆する吸収スペクトルが得られ、XRDの結果とよく一致している。しかし、図11から明らかなように、銅担持量が高くなるにともない吸収端が低エネルギー側にシフトしており、銅担持量によりCu種の価数状態が僅かに異なることが推察される。

Cu種の価数状態を調べる方法としてはX線光電子分光法(XPS)が一般的に利用される手法であるが、超高真空条件で評価するため、実使用環境とは異なる表面の状態を評価していることが多い。そこで、より実使用環境に近づけるため、*in situ*条件で酸化処理を行った後のCu種の状態をプローブ分子の吸着状態から観察することを試みた。プローブ分子となる種々の候補の中で、本研究ではNO分子とCO分子について、それぞれの吸着状態を赤外吸収分光法

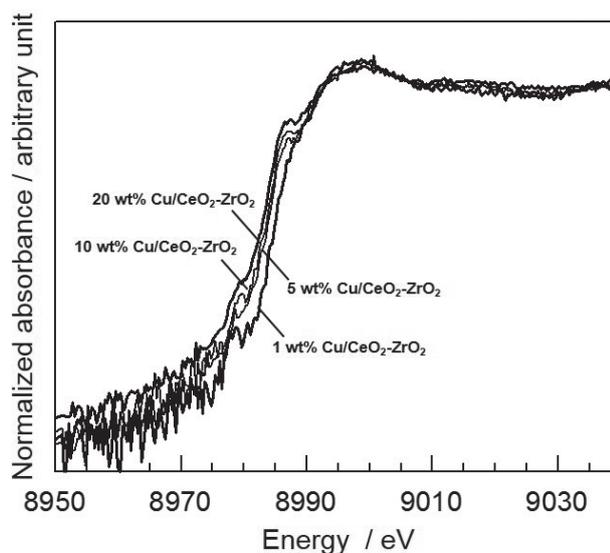


図11 銅担持量の異なるCu/CeO₂-ZrO₂のCu K吸収端XANESスペクトル

(IR)により測定した。図12(A)にはCu/CeO₂-ZrO₂上に吸着させたNO種のFT-IRスペクトルを示す。NO分子はCu²⁺サイト上に吸着し、1880 cm⁻¹付近に吸収ピークを示すことが知られている¹⁶⁾。図から明らかなように、銅担持量によらず全てのCu/CeO₂-ZrO₂についてCu²⁺の存在を示唆する1872 cm⁻¹に1本の吸収ピークが観察された。一方、CO分子はCu⁺サイトに吸着することが知られており、2110 cm⁻¹付近に吸収ピークを与える¹⁷⁾。図12(B)に示すように、Cu/CeO₂-ZrO₂上へのCO分子の吸着により、2120 cm⁻¹付近に吸収ピークが観察され、Cu⁺種の存在が確認できた。金属酸化物触媒上でのCO酸化反応は、金属酸化物の価数変化をともなうMars-van Krevelan機構で進行すると考えられている。担持銅触媒上でも同様の機構でCO酸化反応が進行していると推察され、Cu⁺⇌Cu²⁺

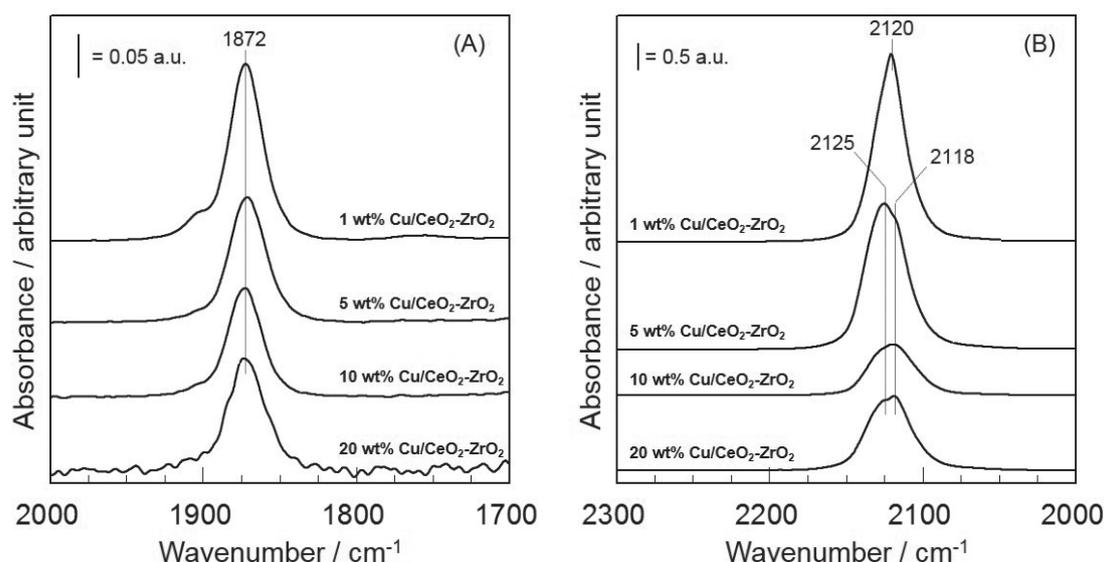


図12 銅担持量の異なるCu/CeO₂-ZrO₂上に吸着したNO種(A)およびCO種(B)のFT-IRスペクトル

の可逆的な価数変化が重要であると考えられる。図12の結果より、いずれのCu/CeO₂-ZrO₂においてもCu⁺種、Cu²⁺種の存在が確認できたが、Cu⁺/Cu²⁺比は担持量により異なり、IRピーク面積から見積もられたCu⁺/Cu²⁺比は5 wt% Cu/CeO₂-ZrO₂で最も高くなった。この触媒で最も高いCO酸化活性が得られたこと(図7)、H₂-TPRにおいて最も低温域で還元ピークが観察されたこと(図9)を考えると、Cu⁺/Cu²⁺の酸化還元(Redox)サイトがCO酸化反応の活性点として作用していることが考えられる。つまり、Redoxサイトを選択的に構築することで、より高活性な低温CO酸化触媒の開発に繋がるという触媒設計指針を得ることができた。

4. まとめ

本研究では、汎用元素のみから構成される低温CO酸化触媒を開発するため、酸素活性化能を有する遷移金属のナノレベルでの複合化を触媒設計コンセプトとして触媒開発を行った。

第一の検討として、均一なナノ粒子の合成が可能な水熱法に着目し、鉄-コバルト複合酸化物触媒を合成した。コバルト含有量が異なる触媒についてCO酸化活性を評価したところ、コバルト含有量を50 mol%とすることで最も高いCO酸化活性を発現した。この触媒は貴金属触媒であるPt/Al₂O₃と比較しても低温活性に優れており、汎用元素からなる低温CO酸化触媒の開発に成功した。高活性の要因としては、CoFe₂O₄粒子表面にナノ分散した孤立化したCo²⁺種が生成したことによる酸素活性化能の向上によるものと推察した。

第二の検討として、酸素の活性化に高い性能を有し、比較的熱的安定性の高いCeO₂-ZrO₂複合酸化物への遷移金属(銅、ニッケル、コバルト、鉄)のナノ分散効果を検討した。検討した遷移金属の中では銅が最も有効であること、銅含有量としては5 wt%が最適であることを見出した。XRD、XANES、吸着プローブ分子のIR測定より、Cu⁺/Cu²⁺のRedoxサイトがCO酸化反応の活性点として作用していることを明らかにした。Redoxサイトを選択的に構築することで、より高活性な低温CO酸化触媒の開発に繋がるという触媒設計指針を得ることができた。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、河口 優祐君、花本 浩平君をはじめ、名古屋工業大学 先進セラミックス研究センター 環境材料研究グループのメンバーに多大な協力をいただきました。また砥綿 篤哉博士(産業技術総合研究所)には、研究協力者として触媒合成や電子顕微鏡観察、さらには有益なご助言を頂きました。XANES測定は東 遥介氏((株)住化分析センター)にご協力頂きました。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) M. Haruta, T. Kobayashi, H. Sano and N. Yamada, *Chem. Lett.*, **16**, 405-408 (1987).
- 2) A. Tomita, K. Shimizu, K. Kato, T. Akita and Y. Tai, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 1268-1277 (2013).
- 3) X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta and W. Shen, *Nature*, **458**, 746-749 (2009).
- 4) H. Tüysüz, M. Comotti and F. Schüth, *Chem. Commun.*, 4022-4024 (2008).
- 5) L. Hu, K. Sun, Q. Peng, B. Xu and Y. Li, *Nano Res.*, **3**, 363-368 (2010).
- 6) N. Kamiuchi, M. Haneda, M. Ozawa, *Catal. Today*, **201**, 79-84 (2013).
- 7) M. Haneda, Y. Kawaguchi, A. Towata, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 135-140 (2017).
- 8) P. Mountapmbeme Kouotou, H. Vieker, Z.Y. Tian, P.H. Tchoua Ngamou, A. El Kasmi, A. Bayer, A. Götzhäuser and K. Kohse-Höinghaus, *Catal. Sci. Technol.*, **4**, 3359-3367 (2014).
- 9) M.C. Kung and H.H. Kung, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **27**, 425-460 (1985).
- 10) K.I. Hadjiivanov, *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **41**, 71-144 (2000).
- 11) N.Yu Topsøe and H. Topsøe, *J. Catal.*, **75**, 354-374 (1982).
- 12) M. Iwamoto, Y. Yoda, Y. Yamazoe and T. Seiyama, *J. Phys. Chem.*, **82**, 2564-2570 (1978).
- 13) M. Hattori, M. Haneda and M. Ozawa, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **55**, 01AE05 (2016).
- 14) J.A. Rodriguez, J.Y. Kim, J.C. Hanson, M. Pérez and A.I. Frenkel, *Catal. Lett.*, **85**, 247- 254 (2003).
- 15) T. Yamamoto, T. Tanaka, S. Suzuki, R. Kuma, K. Tanemura, Y. Kou, T. Funabiki and S. Yoshida, *Top. Catal.*, **18**, 113-118 (2002).
- 16) C. Sun, J. Zhu, Y. Lv, L. Qi, B. Liu, F. Gao, K. Sun, L. Dong and Y. Chen, *Appl. Catal. B*, **103**, 206-220 (2011).
- 17) L.-C. Wang, Q. Liu, M. Chen, Y.-M. Liu, Y. Cao, H.-Y. He and K.-N. Fan, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 1654-16557 (2007).