

Thu. Nov 11, 2021

Room-A

Environmental chemistry

[1A01-04] Environmental chemistry(1)

Chair: Masaaki Haneda (Nagoya Inst. of Technology)

9:15 AM - 10:15 AM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A01] Low-temperature CO oxidation over Pt/ β -MnO₂ catalyst

OTAKESHI NAGATA¹, AKIRA ODA^{1,2}, ATSUSHI

SATSUMA^{1,2} (1. Nagoya University, 2. ESICB)

9:15 AM - 9:30 AM

[1A02] Search for catalysts active for low temperature methane combustion with ozone toward suppression of methane-slip from car exhaust

OKazuki Kitagawa¹, Ryoichi Otomo¹, Yuichi Kamiya¹ (1. Hokkaido University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1A03] Manipulation of oxidation activity of RuO₂ epitaxial layer using Mn-doped TiO₂ support

ORisa Ichihashi¹, Akira Oda^{1,2}, Yuta Yamamoto¹, Atsushi Satsuma^{1,2} (1. Nagoya University, 2. ESICB)

9:45 AM - 10:00 AM

[1A04] Photo-redox system for NADH regeneration using rhodium nanoparticles and water-soluble zinc porphyrin

OTakayuki Katagiri¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

10:00 AM - 10:15 AM

Environmental chemistry

[1A05-08] Environmental chemistry(2)

Chair: Ryoichi Otomo (Hokkaido Univ.)

10:30 AM - 11:30 AM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A05] Low temperature three way catalysis by an application of an electric field

OYuki Natita¹, Ayaka Shigemoto¹, Yuki Omori¹, Takuma Higo¹, Toru Uenishi², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Toyota Motors)

10:30 AM - 10:45 AM

[1A06] NOx adsorption/desorption property of ZrO₂-based composite oxide

ODaiki Mochizuki¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

10:45 AM - 11:00 AM

[1A07] Development of PGM-free three-way catalyst-HC

preferential oxidation activity and descriptors in Mn-based oxides-

OKeisuke Maruichi¹, Ryosuke Sakai¹, Kakuya Ueda¹, Junya Oyama^{2,3}, Akira Oda^{1,3}, Atsushi Satsuma^{1,3} (1. Nagoya University, 2. Kumamoto University, 3. ESICB)

11:00 AM - 11:15 AM

[1A08] NO oxidation activity of Pt catalysts supported on La-doped alumina

OKeigo Kurimoto¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

11:15 AM - 11:30 AM

Environmental chemistry

[1A01-04] Environmental chemistry(1)

Chair: Masaaki Haneda (Nagoya Inst. of Technology)

Thu. Nov 11, 2021 9:15 AM - 10:15 AM Room-A (Room-A/Hakodate Areana)

[1A01] Low-temperature CO oxidation over Pt/ β -MnO₂ catalyst

○TAKESHI NAGATA¹, AKIRA ODA^{1,2}, ATSUSHI SATSUMA^{1,2} (1. Nagoya University, 2. ESICB)

9:15 AM - 9:30 AM

[1A02] Search for catalysts active for low temperature methane combustion with ozone toward suppression of methane-slip from car exhaust

○Kazuki Kitagawa¹, Ryoichi Otomo¹, Yuichi Kamiya¹ (1. Hokkaido University)

9:30 AM - 9:45 AM

[1A03] Manipulation of oxidation activity of RuO₂ epitaxial layer using Mn-doped TiO₂ support

○Risa Ichihashi¹, Akira Oda^{1,2}, Yuta Yamamoto¹, Atsushi Satsuma^{1,2} (1. Nagoya University, 2. ESICB)

9:45 AM - 10:00 AM

[1A04] Photo-redox system for NADH regeneration using rhodium nanoparticles and water-soluble zinc porphyrin

○Takayuki Katagiri¹, Masanobu Higashi¹, Yutaka Amao¹ (1. Osaka City University)

10:00 AM - 10:15 AM

β -MnO₂ 担持 Pt 触媒上での低温 CO 酸化

(名大*・京大触媒電池**) ○永田 武史*・織田 晃*,**・薩摩 篤*,**

1. 緒言

近年、自動車の燃費向上技術が発展した事により、車両からの排気ガスの温度が低下している^[1]。排気ガスは担持金属触媒によって浄化されているが、低温では金属に強く吸着した CO が原因で、排気ガスの浄化が抑制される^[2,3]。低温 CO 酸化触媒の一つとして、希少で高価な貴金属の原子効率を最大化した単原子触媒が近年注目されている。金属酸化物上で原子分散した金属原子は、独自の配位環境と電子状態から、ナノ粒子やクラスター状態の金属よりも高い活性を示している^[4,5]。Qiao らは Pt₁/FeO_x が 27 °C で Au/Fe₂O₃ よりも高い CO 酸化活性 (0.435 mol/h/g_{metal}) を示す事を報告している^[5]。FeO_x 上の高酸化状態の Pt は CO 被毒耐性を示した事から、低温 CO 酸化に対して有効な活性サイトである事が示された^[5]。

本研究では、低温 CO 酸化に有効な高酸化 Pt 触媒の担体として β -MnO₂ に着目した。PtO₂ と β -MnO₂ がルチル型構造をとる事から、 β -MnO₂ は Pt⁴⁺ を固定する担体に適していると予想される。 β -MnO₂ 担体を用いて 0 °C においても CO 酸化活性を示す Pt⁴⁺ の高酸化 Pt 単原子触媒を設計した。

2. 実験

2.1. 触媒調製

Hayashi らの報告^[6]を参考に、 β -MnO₂ (140 m²/g) を合成した。これに硝酸 Pt 水溶液を含浸した後、300 °C で大気焼成して、0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ を得た。

2.2. 試験条件

CO 酸化活性試験には固定床常圧流通反応装置を用いた。触媒 100 mg に対して、反応ガス(CO=0.3%, O₂=20%, balance Ar, 計 400 mL/min)流通下で行った。試験は 0, 25 °C で行い、反応開始から 2 h 後の定常状態における CO₂ 生成量から CO 酸化速度を算出した。

3. 実験および考察

0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ の STEM 像を Fig.1 に示す。 β -MnO₂ 上で原子状に孤立した Pt 単原子が観察された。この Pt 原子サイトの局所構造を XAFS により解析した。Pt-Pt 結合に由来する成分が観察されなかったことから、Pt は主に原子状で固定されていると解釈できる。Pt-O の配位数は 5.6 であった。この配位数は β -MnO₂ 表面の Mn-O の配位数^[7]と対応しており、 β -MnO₂ 上の Pt が表面 Mn と同様の配位環境で存在する事が示唆された。また、XANES の White line 強度ならびに XPS から得られた 74.8 eV(4f_{7/2}) と 78.1 eV(4f_{5/2}) の 2 つのピークのエネルギー位置から Pt 単原子は Pt⁴⁺ の状態で存在する事が分かった。

0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ の CO 酸化試験の結果を、代表的な文献値と共に Table 1 に示す。工業的な触媒担体である Al₂O₃ を使用した Pt₁/Al₂O₃ では 100 °C 以上

で CO 酸化活性が発現する^[4]。それ以下の温度では CO 被毒の為に、酸素の吸着が阻害され反応が抑制される。一方、0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ は 25 °C において、Pt₁/Al₂O₃^[4] の 200 °C における触媒活性よりも高い CO 酸化速度を示した。この CO 酸化速度は、Pt₁/FeO_x^[5] と比較しても、約 1.5 倍高いものであった。さらに、0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ は 0 °C という低温でも十分な CO 酸化活性を示した。これらの結果から明らかのように、本研究で調製した 0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ の低温 CO 酸化活性は極めて高い。キャラクターゼーションと速度論解析から、0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ の低温活性は β -MnO₂ 上の Pt 単原子が Pt⁴⁺ に酸化された状態である事から、CO 被毒耐性を示す事と、 β -MnO₂ からの高い酸素供給に起因する事が明らかとなった。

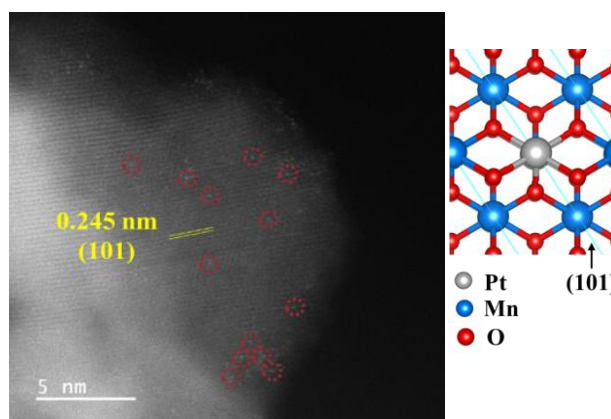


Fig.1 0.2 wt% Pt/ β -MnO₂ の STEM 像

Table 1 CO 酸化試験

	Temp (°C)	Reaction rate (mol/h/g _{Pt})
0.2 wt% Pt/ β -MnO ₂	25	0.676
(Pt ₁ / β -MnO ₂)	0	0.206
Pt ₁ /Al ₂ O ₃ ^[4]	200	0.425
Pt ₁ /FeO _x ^[5]	27	0.435

[1]Nakanishi, Y. et al., *SAE Technical Paper*. 2019-01-1293 (2019).

[2]Zhang, N. et al., *Catal. Sci. Technol.* 9, 347-354 (2019).

[3]Peterson, E. et. al., *Nature Comm.* 5, 4885 (2014).

[4]Zhang, Z. et al., *Nature Comm.* 8, 16100 (2017).

[5] Qiao, B. et al., *Nature Chem.* 3, 634-641 (2011).

[6]Hayashi, E. et al., *J. Am. Chem. Soc.* 141, 890-900 (2019).

[7]Chen, C. et. al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9, 17 (2017).

排ガスからのメタンスリップの抑制に向けたオゾンを酸化剤とする低温メタン燃焼触媒の探索

(北海道大) ^{きたがわ かずき おおとも りょういち かみや ゆういち} 北川 和輝・大友 亮一・神谷 裕一

1. 緒言

天然ガスの主成分である CH_4 は単位発熱量あたりの CO_2 排出量が少なく、また燃焼によって黒煙や SO_x を排出しないクリーンな燃料である。そのため CH_4 を燃料とする天然ガス自動車の普及が特に大型車を中心に進められている。しかし CH_4 は CO_2 の 25 倍の地球温暖化係数をもつため、産業利用や天然ガス自動車からの未燃焼 CH_4 の排出（メタンスリップ）は環境に大きな影響を及ぼす。そのため、排出ガス中の CH_4 濃度を低減することが強く求められる。 CH_4 は他のアルカンに比べて安定であり、 CH_4 燃焼には一般に高い温度を必要とするため、排ガス処理において低温で CH_4 燃焼を促進する触媒が求められる。従来の自動車排ガス触媒である Pt, Pd, Rh などは、 O_2 を酸化剤とする CH_4 燃焼に対して 400°C 以下ではほぼ活性を示さない。¹

低温での CH_4 燃焼を実現するために、強い酸化力を持つ O_3 を酸化剤とする CH_4 燃焼 (O_3 - CH_4 燃焼) が研究されている。Fe イオン交換 BEA 型ゼオライト触媒では 220°C で約 60%¹, Pd イオン交換ゼオライト 13X 触媒では 363°C で 68%~98% の CH_4 転化率が得られる² と報告されている。しかし、 O_3 - CH_4 燃焼に活性を示す触媒を系統的に探索した学術研究の報告例はない。本研究では、金属酸化物とゼオライトについて触媒探索を実施した。

2. 実験

O_3 - CH_4 燃焼は流通式反応装置を用いて行った。整粒した触媒 0.05 g を反応管に詰め、 O_2 100 ml/min で 0.5 h, 400°C 前処理を行った後に、 CH_4 0.1 ml/min (670 ppm) O_3 1.16 ml/min (8000 ppm), O_2 98.26 ml/min, N_2 49.9 ml/min の混合ガスを流通し O_3 - CH_4 燃焼を開始した。反応温度を 400°C から下げながら反応器出口ガスを FT-IR で分析し、触媒性能を評価した。

3. 実験結果および考察

今回検討した金属酸化物 (MO_x , M=Mg, Al, Si, Ti, V, Mn, Fe, Ce) の中で MgO , Al_2O_3 , TiO_2 , MnO_2 , Fe_2O_3 は 150°C で CH_4 燃焼活性を示したが、その活性は低く、また反応温度を上げてても 100% の CH_4 転化率は得られなかった。

一方、H⁺型ゼオライトは低温での O_3 - CH_4 燃焼に活性を示し、中でも H-BEA と H-MFI は特に高い触媒活性を示した。そこで H-BEA と H-MFI について、触媒活性に与えるゼオライトの型および Si/Al₂ 比の影響を調べた (Fig. 1)。同じような Si/Al₂ を持つ H-BEA (Si/Al₂=25) と H-MFI (Si/Al₂=24) を反応温度 150°C で

比較すると、H-BEA の方が高い CH_4 転化率を示した。H-BEA について、より Si/Al₂ の低い H-BEA (Si/Al₂=18) は H-BEA (Si/Al₂=25) よりも低活性であった。これは過剰なブレンステッド酸点上での O_3 自己分解が、H-BEA (Si/Al₂=18) において特に促進されたためと考えた。

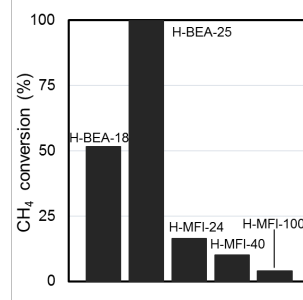


Figure 1 Catalytic activities of BEA-type and MFI-type zeolites for O_3 - CH_4 combustion at 150°C .

続いて Fe イオン交換 BEA の触媒特性を調べた (Fig. 2)。1 wt% の Fe^{2+} をイオン交換することで、 O_3 - CH_4 燃焼がより低温で進行するようになり、 50°C 付近から CH_4 燃焼が進行した。 CH_4 を流通しない条件で O_3 の自己分解反応の温度依存性を調べたところ、 80°C 付近から O_3 の自己分解反応が進行する H-BEA に対して、 Fe^{2+} イオン交換 BEA では 40°C 付近から活性が立ち上がった。 Fe^{2+} サイト上での O_3 の活性化がより低温で起きることが、 O_3 - CH_4 燃焼の低温化につながったと考えた。しかし Fe^{2+} イオン交換 BEA では反応温度を上げてても CH_4 転化率は 100% に達せず、これは O_3 の自己分解反応が速すぎるためであり、この抑制が高性能触媒を開発するための鍵となる。

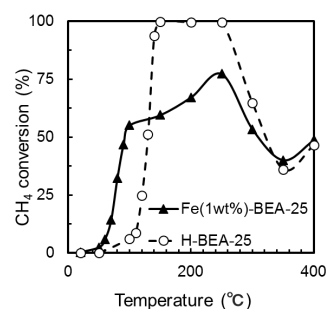


Figure 2 Light-off curve of CH_4 conversion for O_3 - CH_4 combustion over H-BEA and Fe-BEA.

本研究は、2021 年度に実施した自動車用内燃機関技術研究組合との共同研究事業の成果です。関係者各位に深く感謝の意を表します。

1) M. Keenan et al., *Top in Cataly*, 62, 351 (2019)

2) K. S. Hui et al., *Energy Environ. Sci.*, 3, 1092 (2010)

Mn 固溶 TiO₂ 担体を用いた RuO₂ エピタキシャル層の酸化活性制御

(名古屋大^{*1}・京大触媒電池^{*2}) ○^{いちはし}老橋 ^{りさ}里紗^{*1}・^{おだ あきら}織田 晃^{*1,*2}・^{やまもと ゆうた}山本 悠太^{*1},
^{さつま あつし}薩摩 篤^{*1,*2}

1. 緒言

優れた酸化還元活性を有する RuO₂ 表面は、CO 酸化¹⁾や N₂O 分解²⁾といった触媒反応に対して高い活性を示す。近年では、ルチル結晶構造を有する担体表面上に RuO₂ を担持することで優れた触媒性能が発現することが見出され、RuO₂-担体間の相互作用に関心が高まっている。Lin らは、ルチル TiO₂ 表面上で RuO₂ がエピタキシャル成長することを直接観察し、それが N₂O 分解反応に対して高い活性を示すことを報告している²⁾。Li らは XPS 分光解析により、RuO₂-TiO₂ 間の電荷移動を定量的に評価し、担持 RuO₂ の CO 酸化活性との相関を示した¹⁾。XPS の解析結果を基に、担持 RuO₂ 層の厚みを単原子層にすることによって、酸化活性を最大化できることを提案している。

本研究では、ルチル担体の組成が担持 RuO₂ の CO 酸化活性に及ぼす影響を調べた。具体的には、Mn を固溶させたルチル TiO₂ を担体として用いた RuO₂ 担持触媒の調製、キャラクタリゼーション、CO 酸化活性評価を行った。Mn 固溶量の最適化により、RuO₂ 触媒ではほとんど例がない、低温 CO 酸化活性が発現することを見出した。

2. 実験

2.1 触媒調製. ルチル TiO₂ に x wt% (x=1, 5, 10, 20, 30) の Mn(NO₃)₂ を担持し、500 °C で大気焼成することで、Mn 固溶 TiO₂ を調製した。これにより、最大 10 wt% 程度の Mn を固溶できる。得られた固溶担体に 5 wt% の Ru(NO₃)₂ を担持し、300 °C で 4 時間大気焼成することで RuO₂ 担持触媒を得た (RuO₂/r-xMnTiO₂ と称する)。比較のために、Mn フリー TiO₂ 担体を用いた試料調製も行った (RuO₂/r-TiO₂)。

2.2 CO 酸化反応試験. 触媒 50 mg に対して、300 °C で 1 h の O₂ 処理を行った。次に、室温に冷却し、反応ガスを導入した (0.5% CO, 20% O₂, Ar balance, 計 50 mL/min)。出口ガスを CO/CO₂ 分析計によって計測し、定常状態における CO 転化率を求めた。

3. 実験及び考察

Fig.1 に RuO₂/r-TiO₂ と RuO₂/r-10MnTiO₂ の HAADF-STEM 観察像を示す。どちらの試料においても、格子縞上にコントラスト差が観察され、

RuO₂ エピタキシャル層の形成が確認された。これら触媒の CO 酸化活性評価を行った結果、RuO₂/r-TiO₂ は 50 °C で 20% の CO 転化率を示した一方、RuO₂/r-10MnTiO₂ は 25 °C でさえも 17%、50 °C では 52% の CO 転化率を示した。

RuO₂/r-xMnTiO₂ が 50 °C で示す CO 転化率と Mn 固溶量との関係を Fig.2 に示す。Mn 固溶量の増加に伴い CO 転化率が向上し、Mn 固溶限界量近傍 (10 wt%) で飽和した。本研究で観測された最大活性は既報の RuO₂ 担持触媒¹⁾と比較しても明らかに高く、ルチル担体組成の最適化によって RuO₂ エピタキシャル層の酸化活性を制御できることを明白に示している。

低温活性の向上要因を検討するため昇温水素還元法を行った。RuO₂/r-TiO₂ に比べ、RuO₂/r-10MnTiO₂ の還元性は高く、Mn 固溶によって酸素放出効率が向上することが明らかになった。これが低温 CO 酸化活性の要因であると考えられる。

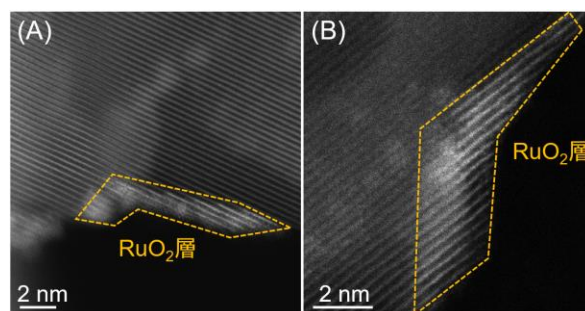


Fig.1 (A) RuO₂/r-TiO₂ と (B) RuO₂/r-xMnTiO₂ の HAADF-STEM 像。

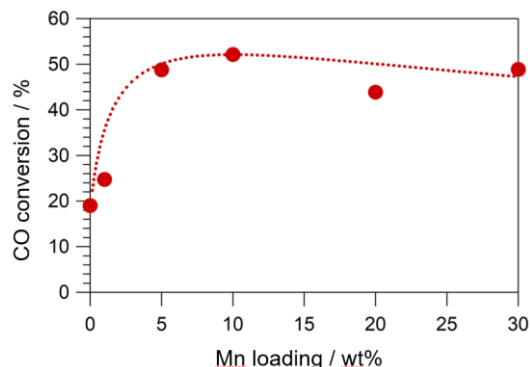


Fig.2 RuO₂/r-xMnTiO₂ が 50 °C で示す CO 転化率と Mn 固溶量との関係。

1) Li, H. et. al., ACS Catal., 8, 5526 (2018).

2) Lin, Q. et. al., J. Matter. Chem. A., 2, 5178 (2014).

ロジウム微粒子および水溶性亜鉛ポルフィリンを用いた NADH 再生のための光酸化還元系

(大阪市大) ^{かたぎり} 〇片桐 ^{たかゆき} 毅之・^{ひがし} 東 ^{まさのぶ} 正信・^{あま お} 天尾 ^{ゆたか} 豊

1. 緒言

酵素は常温・常圧など温和な条件下で優れた触媒作用や、反応基質に対する厳格な選択性を示す。そのため、食品分野や化学合成、医薬品など幅広い分野に用いられている。ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NAD⁺)は多くの酸化還元酵素の補酵素として機能する。この還元型(1,4-NADH)は、酵素を触媒として様々な基質を還元する。しかし、NADH は高価であり、工業的に利用するために NAD⁺ から 1,4-NADH への還元(再生)が望まれている。そのため、これまで光化学的手法など様々な 1,4-NADH 再生が試みられている。しかし多くの場合、NAD⁺ 還元では酵素不活性な 1,4-NADH 異性体(1,2-および 1,6-NADH)あるいは NAD 二量体が生成する。¹⁾ 本研究では、親水性高分子であるポリビニルピロリドン(PVP)で分散させたロジウム微粒子(Rh-PVP)が、NAD⁺の酵素活性を有する 1,4-NADH への選択的還元触媒活性を有することを見出したので報告する。

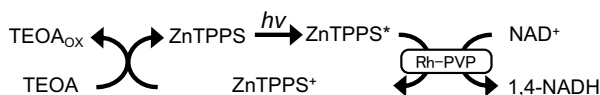
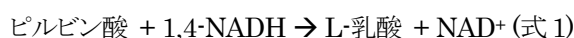


図1 Rh-PVP を触媒として用いた可視光駆動型 NAD⁺還元系

2. 実験

電子供与体としてトリエタノールアミン(TEOA; 0.2 M)、光増感剤として亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルホナート (ZnTPPS; 19 μM)、Rh-PVP (250 μM)、NAD⁺ (1.0 mM)を含む pH7.4 HEPES (4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid)緩衝液をアルゴン雰囲気下において可視光を照射することにより、NAD⁺還元活性を評価した。また、式(1)に示す反応を触媒する乳酸脱水素酵素(LDH)を用い 1,4-NADH の生成を確認した(ピルビン酸 Na; 2.0 mM, LDH; 2.0 U)。1,4-NADH 濃度は 340 nm の吸光度 ($\epsilon_{340} = 6.3 \times 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ M}^{-1}$) 変化から求めた。



3. 結果および考察

TEOA、ZnTPPS、Rh-PVP および NAD⁺を含む反応

溶液に可視光照射した結果、340 nm を極大とする吸光度の増加が見られた。これは、NAD⁺が 1,4-NADH もしくは NAD 二量体に還元されたことを示唆している。次に、生成した NAD⁺還元体にピルビン酸および LDH を添加した結果、340 nm を極大とする吸光度が減少し、光照射前のスペクトルとほぼ一致した。これは、生成した NAD⁺還元体は酵素活性を有する 1,4-NADH であり、ピルビン酸から乳酸への反応での補酵素として作用したことを示している。また、反応溶液を HPLC を用いて分析した結果、1,2-および 1,6-NADH に由来するピークは確認されず、1,4-NADH に由来するピークのみが検出された(図2)。一方、Rh-PVP 非存在下での同様の反応では、340 nm を極大とする吸光度の上昇は見られたが、LDH および基質を添加した際には変化しなかった。これは NAD⁺が NAD 二量体へと還元されたことを意味している。つまり、Rh-PVP が 1,4-NADH 再生に有効な触媒であり、ZnTPPS と Rh-PVP を組み合わせることで光をエネルギー源として NAD⁺を 1,4-NADH へ位置選択的に還元することに成功した。

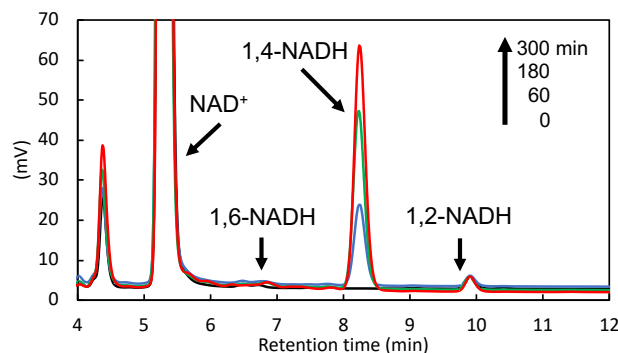
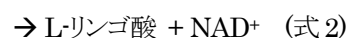


図2 光照射時間毎の反応溶液のクロマトグラム

さらに、可視光駆動型 NADH 再生系を利用し、式(2)に示す反応を触媒するリンゴ酸脱水素酵素(脱炭酸)を組み合わせ、可視光をエネルギー源とするピルビン酸への二酸化炭素付加反応を試みた。



可視光照射時間の増加に伴いリンゴ酸生成量が定常的に増加し、光照射 5 時間後のリンゴ酸への生成効率は 0.18 %であった。

1) T. Saba, *et al.*, *ACS Catal.*, **11**, 283 (2021).

Environmental chemistry

[1A05-08] Environmental chemistry(2)

Chair: Ryoichi Otomo (Hokkaido Univ.)

Thu. Nov 11, 2021 10:30 AM - 11:30 AM Room-A (Room-A/Hakodate Arena)

[1A05] Low temperature three way catalysis by an application of an electric field

○Yuki Natita¹, Ayaka Shigemoto¹, Yuki Omori¹, Takuma Higo¹, Toru Uenishi², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda Univ., 2. Toyota Motors)

10:30 AM - 10:45 AM

[1A06] NO_x adsorption/desorption property of ZrO₂-based composite oxide

○Daiki Mochizuki¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

10:45 AM - 11:00 AM

[1A07] Development of PGM-free three-way catalyst-HC preferential oxidation activity and descriptors in Mn-based oxides-

○Keisuke Maruichi¹, Ryosuke Sakai¹, Kakuya Ueda¹, Junya Oyama^{2,3}, Akira Oda^{1,3}, Atsushi Satsuma^{1,3} (1. Nagoya University, 2. Kumamoto University, 3. ESICB)

11:00 AM - 11:15 AM

[1A08] NO oxidation activity of Pt catalysts supported on La-doped alumina

○Keigo Kurimoto¹, Yoshihide Nishida¹, Masaaki Haneda¹ (1. Nagoya Institute of Technology)

11:15 AM - 11:30 AM

電場印加による低温域での三元触媒性能の向上

(早稲田大学*・トヨタ自動車**) ○成田 優希*・重本 彩香*・大森 裕貴*・
比護 拓馬*・植西 徹**・関根 泰*

1. 緒言

自動車排ガスの低温化に伴い、三元触媒の低温域での活性向上が求められている。本研究では NO_x 還元反応に着目し、0.5wt%Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ について電場印加と非印加で活性試験を行った。また $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NO-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 雰囲気での活性試験、 O_2 分圧変化試験、*in-situ* DRIFTS 測定を行った。その結果、電場印加により低温域の三元触媒活性が向上した¹⁾。また電場 TWC 反応の主反応は $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 反応で、表面格子酸素による C_3H_6 の部分酸化が促進することで、高い NO 転化活性を示すことが分かった。

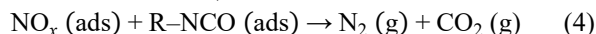
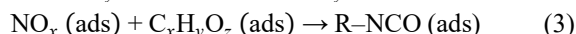
2. 実験

活性試験は固定床常圧流通式反応器を用いた。前処理は、773 K で 5 % O_2 を供給し 15 分間酸化処理した後、5 % H_2 を供給して 15 分間還元処理を行った。その後、電場非印加時と電場印加時に各々 338, 373, 398, 423, 448, 473, 498, 523 K で NO , C_3H_6 , CO の転化率と N_2 選択率を評価した。触媒層の上下に電極を接触させ直流電流を印加することで電場を形成した。また印加電流値は 1–6 mA で、オシロスコープによって応答電圧を測定した。ガスは全流量 200 mL min⁻¹ とし、 $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (以下 TWC と示す), $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NO-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ の 3 種類の雰囲気中で、それぞれ分圧を変化させて活性試験を行った。また $\text{NO-C}_3\text{H}_6$, NO-CO 雰囲気中で O_2 分圧変化試験を行った。さらに 573 K において全流量 100 mL min⁻¹ で 5 % O_2 で 15 分間酸化処理し、5 % H_2 で 15 分間還元処理した後、3000 ppm C_3H_6 を供給した時の *in-situ* DRIFTS 測定を 0.5wt% Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ について行った。電場印加時は 373 K, 非印加時は 373, 448, 473 K で測定した。

3. 結果および考察

TWC 雰囲気での活性試験結果を Fig. 1 に示す。423–473 K の低温域で電場を印加することで NO , C_3H_6 , CO 転化率及び N_2 選択率が大幅に向上した。次に電場 TWC 反応の主反応を特定するため、電場印加、非印加時の $\text{NO-C}_3\text{H}_6$, NO-CO 雰囲気において活性試験を行った。その結果 $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 雰囲気の電場印加時における NO 転化率と N_2 選択率の挙動が TWC 雰囲気と類似したので、電場 TWC 反応のメインパスは $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 反応だと考えられる。また両雰囲気下で O_2 分圧変化試験を行った。電場非印加時の $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 雰囲気では、 O_2 濃度に対して NO 還元速度が負に依存した。一方電場印加時は O_2 濃度 0–1000 ppm で NO 還元速度は正に

依存した。したがって O_2 濃度 0–1000 ppm では O_2 を有効に用いた $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 反応が進行していると考えられる。このような NO_x 選択還元触媒反応 (HC-SCR) に関して、Burch らは式(1)–(4)のメカニズムで進むことを報告している²⁾。



HC-SCR では NO と炭化水素が O_2 によって酸化され、 NO_2 , NO_3 や $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ が生成する。その後硝酸塩は $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ により酸化され、 R-NCO を介して N_2 が生成する。また HC-SCR において比護らは、Pd ペロブスカイト型触媒について触媒の格子酸素から生成する $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ のおかげで高い NO_x 還元活性を示すと報告している³⁾。そこで電場反応における表面格子酸素の影響を明らかにするため、*in-situ* DRIFTS 測定を行った。電場非印加時には acetates と carbonate のピークが観測された。つまり Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ の表面格子酸素により C_3H_6 が酸化されたことが考えられる。一方電場印加時には、これらに加え C=O 振動のピークが観測された。反応雰囲気中に O_2 は存在しないので、電場を印加することで触媒の表面格子酸素による C_3H_6 の部分酸化が促進され、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ を形成することで高い NO 還元活性を示したと考える。

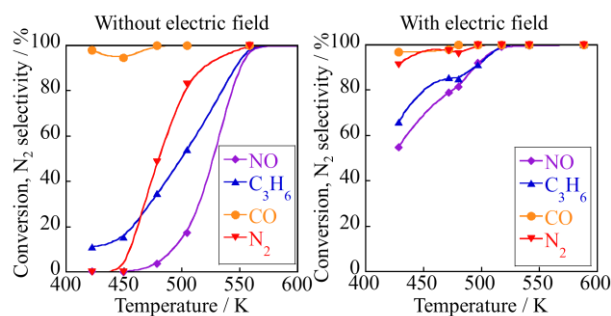


Fig. 1 NO , C_3H_6 and CO conversion and N_2 selectivity under $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ reaction.

- 1) Y. Omori, A. Shigemoto, K. Sugihara, T. Higo, T. Uenishi, Y. Sekine, *Catal. Sci. Technol.*, **11** (2021) 4008–4011.
- 2) R. Burch *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **39** (2002) 283–303.
- 3) T. Higo *et al.*, *RSC Adv.*, **9** (2019), 22721–22728.

酸化ジルコニウム系複合酸化物の NO_x 吸放出特性(名古屋工大) ○望月 大輝^{もちづき だいき}・西田 吉秀^{にしだ よしひで}・羽田 政明^{はねだ まさあき}

1. 緒言

ディーゼル車の排出ガスは、地球温暖化や酸性雨といった環境問題を引き起こす原因の一つとして問題視されている。排出ガスの浄化には触媒が用いられており、 NO_x は尿素 SCR により浄化される。しかし、尿素 SCR の浄化性能は 200°C 以下では低いため、低温で NO_x を吸着し、尿素 SCR が作動する温度域で NO_x を脱離する NO_x 吸着材の研究が進められている¹⁾。本研究では、酸化ジルコニウムへの鉄添加を検討し、添加量の違いが NO_x 吸放出特性に与える影響を評価した。

2. 実験

共沈法により、0, 5, 10, 15, 20, 25, 30wt% 鉄-酸化ジルコニウム (Fe-ZrO_2) を調製した。試料のキャラクタリゼーションとして、XRD、BET 比表面積測定を行った。試料の NO_x 吸放出特性評価には、 NO_x 計と FT-IR を用い、 80°C での吸着と昇温時 ($< 500^\circ\text{C}$) の脱離挙動を測定した。

3. 結果と考察

XRD 分析では、鉄の添加によって酸化ジルコニウムの結晶構造が単斜晶から正方晶へ変化することが分かった (Fig. 1)。また、鉄添加量が 10~25wt% の範囲では、回折ピークが添加量とともに高角度側へシフトしたことから、鉄が酸化ジルコニウムへ固溶したことが示唆された。一方、鉄の添加量が 30wt% では、酸化鉄 (Fe_2O_3) 由来の回折ピークが観察されたことから、本試料における鉄の固溶限界は 25wt% であることが分かった。さらに、鉄の添加によって 101 面 (*ca.* 30.4°) の回折ピークから算出される結晶子径は 13.1 nm から 8.4 nm まで低下した。BET 比表面積は 25wt% までの鉄添加によって増加したことから、固溶化やそれに伴う結晶子径の低下が比表面積を向上させることが分かった。一方、30wt% 以上の鉄添加では比表面積が低下し、これは未固溶の鉄種が試料表面を被覆したためと推察した。

NO_x 吸放出測定では、鉄を酸化ジルコニウムへ最大量 (25wt%) 固溶させた試料が 80°C に

いて最も優れた NO_x 吸着量を示した (Fig. 2)。また、比表面積当たりの NO_x 吸着量は 5wt% Fe-ZrO_2 で最大となったことから、高い NO_x 吸着特性の発現には比表面積以外の要因があると考えられる。吸着 NO_x の脱離挙動は Fe 担持量によらず 150°C 、 350°C と 400°C に脱離ピークが観察され、高温域では NO_2 として脱離した。Fe 担持量が 10~25wt% においては NO_x 脱離挙動に顕著な違いは見られなかった。

以上の結果から、酸化ジルコニウムへ鉄を添加することで固溶体が形成し、比表面積が向上することで優れた NO_x 吸着特性が発現することが明らかになった。

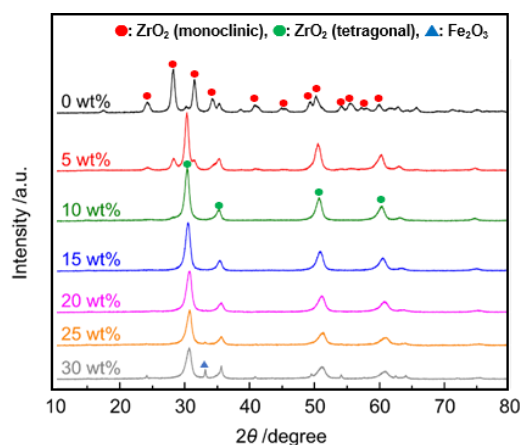


Fig. 1. XRD patterns of Fe-ZrO₂ with different Fe loading.

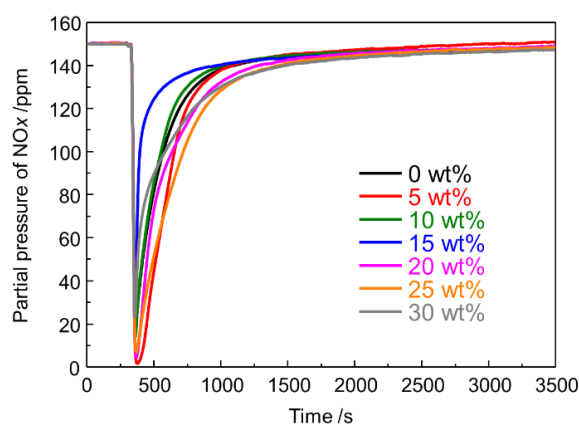


Fig. 2. NO_x adsorption profiles of Fe-ZrO₂ with different Fe loading. Conditions: $\text{NO}=150\text{ppm}$, $\text{O}_2=10\%$, 100ml/min , 20mg

1) J. Szanyi et al., *J. Phys. Chem. C*, **2017**, 121, 15793

PGM フリー三元触媒の開発

—マンガン複合酸化物における HC 優先酸化活性と制御因子—

(名古屋大^{*1}・熊本大^{*2}・京大触媒電池^{*3}) ○丸市 啓輔^{*1}・酒井 亮佑^{*1}・
 植田 格弥^{*1}・大山 順也^{*2,*3}・織田 晃^{*1,*3}・薩摩 篤^{*1,*3}

CO 共存下での炭化水素(HC)優先酸化反応において様々な金属酸化物を調べたところ, Mn 酸化物が有望であった. 更なる活性向上のために種々の異種金属を添加した. その中で Mg と Mn の複合酸化物は高い HC 優先酸化活性を示した. 中でも, Mg が Mn_3O_4 に固溶した $MgMn_2O_4$ が活性相であった.

自動車三元触媒・複合酸化物・HC 優先酸化
 satsuma@chembio.nagoya-u.ac.jp (薩摩篤)

1. 緒言

現在自動車三元触媒には高価な貴金属が用いられているため, 安価な卑金属への代替が求められている. 卑金属は HC 由来の含酸素炭化水素により被毒され, NO 還元活性が貴金属より劣る問題がある¹⁾. 当研究室では前段の HC を酸化除去する $ZnCr_2O_4$, 後段の CO により NO を還元する Cu/CeO_2 からなるタンデム型触媒を提案し, これは貴金属に匹敵する NO 還元活性を示した²⁾. しかし, HC 除去触媒には毒性の高い Cr が含まれるため, 本研究では, Cr フリーな高活性 HC 除去触媒の開発を目的とした.

2. 実験

Mn 複合酸化物は全て逆共沈法で調製した. 第二金属(X:Zr, Ba, Cu, Ni, Ca, Co, Zn, Mg, Fe)と Mn の比は全て 1:2 で合成した. 以後触媒名は X_1Mn_2 と表記する. 金属前駆体にはそれぞれの硝酸塩を用い, 焼成温度は 500°C とした. 多くの触媒は XRD により弱い α - Mn_2O_3 と Mn_3O_4 の回折パターンが確認された. 触媒活性評価は, 17.5 mg の触媒に対して, 化学量論条件の反応ガス ($NO = 1000$ ppm, $C_3H_6 = 1000$ ppm, $CO = 4000$ ppm, $O_2 = 6000$ ppm, Ar:balance, 計 60 ml/min) 流通下, $200 \sim 500^\circ\text{C}$ で行った.

3. 結果と考察

Mn 単一の酸化物は 250°C で, HC 転化率 21%, CO 転化率 43% であったが, Mg を添加すると HC 転化率 52%, CO 転化率 8% と HC 優先酸化活性が大きく向上した. 更なる活性向上のため, Mg:Mn の比を 1:5~5:1 まで調整し, 金属モル比の最適化を行った. Mg または Mn どちらかが多すぎると CO を優先酸化し, Mg:Mn=1:2 のとき HC 転化率 96%, CO 転化率 46% と最も優れた HC 優先酸化活性を示した (Fig. 1).

Mg_1Mn_2 を前段, $CuCo_2O_4$ を後段とするタンデム型触媒を試験したところ, 従来の貴金属触媒, および Cr を用いた系を低温では上回る NO 還元活性を示し

た (Fig. 2).

続いて活性相の特定を行った. XRD の結果より, Mg 比増大に伴い MgO が形成し, Mn 比が増大すると α - Mn_2O_3 と Mn_3O_4 の回折パターンが見られた. Mg_1Mn_2 は XRD の回折線が小さく不明瞭であったため, 焼成温度を $700, 900^\circ\text{C}$ と上昇させたところ, $MgMn_2O_4$ の回折パターンが明瞭に見られた. また表面積当たりの反応速度は焼成温度を上げて変わらなかった. 以上のことから Mg が Mn_3O_4 に固溶した $MgMn_2O_4$ ³⁾ が活性相であると結論付けた.

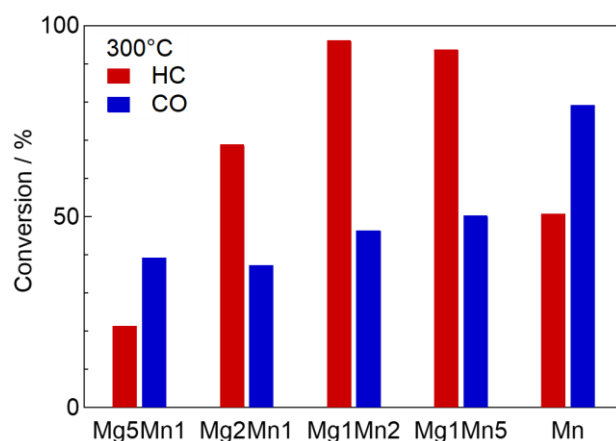


Fig. 1 Mg:Mn 比に対する 300°C での HC・CO 酸化活性

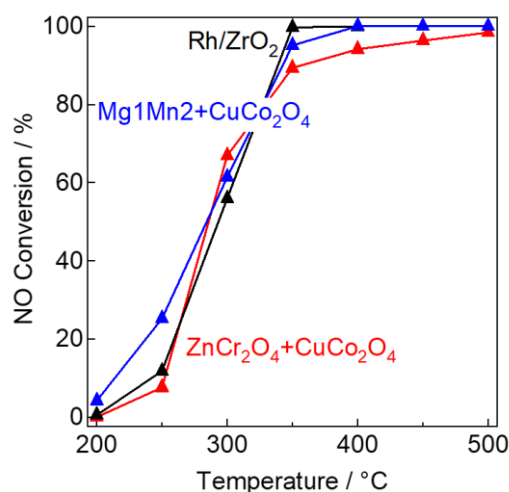


Fig. 2 タンデム型触媒の NO 還元活性

- 1) K. Ueda et al, *ACS Omega*, **2**, 3135 (2017).
- 2) K. Ueda et al, *ACS Catal*, **9**, 2866 (2019).
- 3) V. Soundharrajan et al, *ACS Energy Lett*, **3**, 1998 (2018).

La 添加アルミナに担持した白金触媒の NO 酸化活性

(名古屋工大) ○栗本 慶吾^{くりもと けいご}・西田 吉秀^{にしだ よしひで}・羽田 政明^{はねだ まさあき}

1. 緒言

ディーゼル車の排ガス浄化システムは多段で構成されており、1 段目には NO を NO₂ へ酸化するためのディーゼル酸化触媒 (DOC) が搭載されている。将来的な排ガス規制や環境保全の観点から DOC の高性能化が検討されており、Pt/Al₂O₃ にセリウム (Ce) を添加することで Pt ナノ粒子の凝集が抑制され、NO 酸化活性の低下が抑制されることが報告されている¹⁾。我々はこれまでに Pt と Pd を複合化することで耐久性が向上することを報告しているが、担体である γ -Al₂O₃ の劣化が顕著であった²⁾。本研究では、高い耐久性を有する DOC の開発に繋がる知見を得るため、ランタン (La) 添加アルミナ (La-Al₂O₃) に担持した Pt 触媒について、NO 酸化活性に対する熱処理の影響を詳細に検討した。

2. 実験

含浸法により Pt/La-Al₂O₃ を調製した。まず、 γ -Al₂O₃ (Sasol 製) に La(NO₃)₃·6H₂O 水溶液を含浸させ、乾燥後にこれを 600°C で焼成することにより La-Al₂O₃ を得た。次に La-Al₂O₃ にジニトロジアミン Pt 溶液を含浸させ、乾燥後にこれを 600°C で焼成することにより Pt/La-Al₂O₃ を得た。Pt と La の担持量はそれぞれ 3wt%、5wt%とした。比較サンプルとして同様の手法により Pt/Al₂O₃ も調製した。また得られた触媒の加速劣化処理として 1000°C 下において 200 h の焼成を行った。

触媒評価には固定床流通式反応装置を用いた。50 mg の触媒に反応ガス (NO=150ppm, O₂=8%, CO₂=8%, H₂O=8%, 500ml/min) を流通させ、50 °C 間隔で FT-IR を用いて出口ガス中の NO/NO₂ 濃度を計測した。キャラクタリゼーションとして XRD, BET 比表面積, パルス法による分散度測定を行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に各サンプルの NO 酸化活性を示す。加速劣化処理前 (fresh) では Pt/Al₂O₃ が Pt/La-Al₂O₃ よりも高い活性を示した。これらの BET 比表面積測定と XRD 分析では、La を添加することで触媒の比表面積が低下し、担持された Pt ナノ粒子の結晶子径が増加したことから、両サンプルの活性差は表面露出原子数の違いに由来すると考えられる。一方、加速劣化処理 (aged) により Pt/Al₂O₃ の活性は大きく低下 (250°C で-69.8%) したが、Pt/La-Al₂O₃ では活性の低下幅が小さく (250°C で-55.6%)、結果として Pt/Al₂O₃ よりも高い活性が得られた。さらに、Pt/Al₂O₃ の XRD 分析では Al₂O₃ の結晶相が γ から θ や α へ相転移していたが、Pt/La-Al₂O₃ では相転移が抑制されていることがわかった。

以上の結果から、La 添加は Pt/ γ -Al₂O₃ 触媒の熱耐久性向上に有効であり、加速劣化処理後においても Al₂O₃ の相転移が抑制されるため高い NO 酸化活性が得られることが明らかになった。

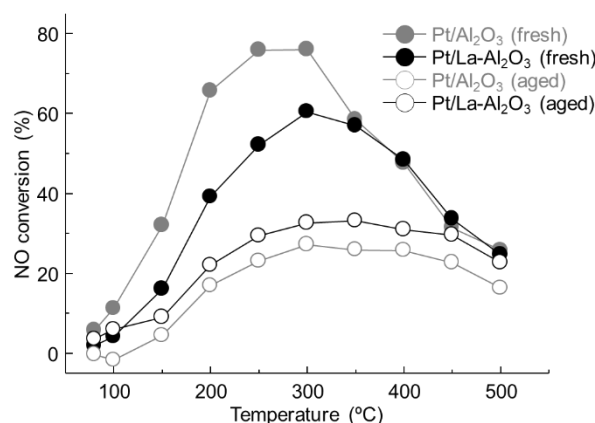


Fig. 1. Effect of La-doping to Pt/Al₂O₃ catalyst on the catalytic activity for NO oxidation.

1) Y. Chen et al., *Catal. Today*, **2019**, 327, 64

2) M. Haneda et al., *Appl. Catal. A*, **2014**, 475, 109