

Thu. Oct 27, 2022

Room-E

Environmental chemistry

[1E04-1E07] Environmental chemistry

Chair: Masaru Ogura (The Univ. of Tokyo)

10:30 AM - 11:30 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E04] Mechanistic investigation of the low-

temperature NO_x reduction reaction under the
application of an electric field

○Chihiro Ukai¹, Ayaka Shigemoto¹, Takuma Higo¹, Yuki
Narita¹, Toru Uenishi², Yasushi Sekine¹ (1. Waseda
Univ., 2. Toyota Motor)

10:30 AM - 10:45 AM

[1E05] Low-temperature CO oxidation observed at Ni-
decorated RuO₂ epitaxial layer

○Risa Ichihashi¹, Akira Oda¹, Yuta Yamamoto¹, Kyoichi
Sawabe¹, Atsushi Satsuma¹ (1. Nagoya University)

10:45 AM - 11:00 AM

[1E06] Development of platinum-base metal composite
catalyst for exhaust purification under oxygen-
rich conditions

○Kosuke Morijiri¹, Katsutoshi Sato¹, Hiroshi Yamada¹,
Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1E07] Gas diffusion and reaction in the catalyst pore

○Ren Kato¹, Katsutoshi Sato¹, Katsutoshi Nagaoka¹,
Hiroshi Yamada¹, Yohei Kinoshita², Takahiro Hayashi²
(1. Nagoya University, 2. Toyota Motor Corp.)

11:15 AM - 11:30 AM

Environmental chemistry

[1E04-1E07] Environmental chemistry

Chair: Masaru Ogura (The Univ. of Tokyo)

Thu. Oct 27, 2022 10:30 AM - 11:30 AM Room-E (12E Conf. room)

[1E04] Mechanistic investigation of the low-temperature NO_x reduction reaction under the application of an electric field

○Chihiro Ukai¹, Ayaka Shigemoto¹, Takuma Higo¹, Yuki Narita¹, Toru Uenishi², Yasushi Sekine¹
(1. Waseda Univ., 2. Toyota Motor)

10:30 AM - 10:45 AM

[1E05] Low-temperature CO oxidation observed at Ni-decorated RuO₂ epitaxial layer

○Risa Ichihashi¹, Akira Oda¹, Yuta Yamamoto¹, Kyoichi Sawabe¹, Atsushi Satsuma¹ (1. Nagoya University)

10:45 AM - 11:00 AM

[1E06] Development of platinum-base metal composite catalyst for exhaust purification under oxygen-rich conditions

○Kosuke Morijiri¹, Katsutoshi Sato¹, Hiroshi Yamada¹, Katsutoshi Nagaoka¹ (1. Nagoya University)

11:00 AM - 11:15 AM

[1E07] Gas diffusion and reaction in the catalyst pore

○Ren Kato¹, Katsutoshi Sato¹, Katsutoshi Nagaoka¹, Hiroshi Yamada¹, Yohei Kinoshita², Takahiro Hayashi² (1. Nagoya University, 2. Toyota Motor Corp.)

11:15 AM - 11:30 AM

電場印加時の低温 NO_x 還元反応のメカニズム解明

(早稲田大学*・トヨタ自動車**) ○鶴飼 千尋*・重本 彩香*・
比護 拓馬*・成田 優希*・植西 徹**・関根 泰*

1. 緒言

三元触媒(Three-Way Catalyst: TWC)は自動車の排出ガスに含まれる有害成分 NO_x, HC, CO を無害な成分に転換する. 現在普及しているモーター併用の自動車はコールドスタートを頻発し, 排出ガスが低温化している¹⁾. しかし, 低温では三元触媒は動作温度に到達せず, 従来の触媒反応システムでは浄化が不十分である. そのため, 低温でも三元触媒が駆動する排出ガス浄化システムの開発が求められている.

また, 当研究室では電場触媒プロセスの検討を進めている. 電場触媒プロセスとは, 触媒層上下に挿入した電極から直流電流を印加することで電場を形成し, 従来の触媒反応では実現しなかった低温反応を促進する非在来型の触媒反応である.

そこで我々は, 三元触媒反応に電場触媒プロセスを適用することで低温での高活性・高選択性な NO_x 還元反応を目指し, メカニズム解明を行った.

2. 実験

担体 Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ はクエン酸錯体重合法により調製し, 0.5wt% の Pd を蒸発乾固法により担持した. 触媒活性評価は固定床常圧流通式反応器を用いて行った. 触媒量は 200, 80 mg とした. 全流量を 100 mL min⁻¹ に設定し, 前処理として 773 K において 5%O₂+Ar を 15 分間供給した後, 5%H₂+Ar を 15 分間供給した. 反応全流量を 200 mL min⁻¹ に設定し, キャリアガスを Ar として反応ガスを Table 1 に示す組成で供給した. 反応炉温度を 338–573 K の範囲で段階的に昇温させ, 各温度における出口ガスを GC-TCD, GC-FID, NO_x analyzer(化学発光法)を用いて測定した. 電場中で触媒活性を評価する場合には, 1.5, 3.0 mA の直流電流を印加し, 応答電圧をオシロスコープで測定した. 次に, NO-C₃H₆ 雰囲気中で分圧変化試験を行った. 触媒量を 80 mg とし, 電場印加時は 393 K, 非印加時は 490 K に設定した. C₃H₆ を 500 ppm で一定とし, NO 濃度を 2100–300 ppm で変化させた. NO を 2500 ppm で一定とし, C₃H₆ は 100–500 ppm で変化させた. *In-situ* IR 測定では, 活性試験と同様の前処理を行い, FT/IR-6200 を用いて 500 ppm C₃H₆ (Ar balance)→4500 ppm NO (Ar balance)交互供給試験を行った. 触媒量は 160 mg, 反応全流量は 100 mL min⁻¹ とした. 電場印加時は 373 K, 非印加時は 448 K にセル温度を設定した.

Table 1 Gas composition in activity tests.

パターン	NO / ppm	CO / ppm	C ₃ H ₆ / ppm	O ₂ / ppm	H ₂ O / vol%
TWC 雰囲気	2500	3000	500	2500	7
NO-CO	2500	3000	-	250	7
NO-C ₃ H ₆	2500	-	500	1000	7

3. 結果および考察

TWC 雰囲気下の触媒活性試験の結果, 電場を印加することで低温での NO 還元活性が発現した. また, 全温度域で N₂ 選択率がほぼ 100% となり, CO, C₃H₆ 転化率も向上した. このことから, 電場印加により低温での三元触媒活性が向上したことが分かった. 次に電場 TWC 反応の主反応を特定するために, NO-CO-O₂-H₂O, NO-C₃H₆-O₂-H₂O 雰囲気に TWC 雰囲気を分割した. その結果, NO 転化率と N₂ 選択率について, TWC 反応と NO-C₃H₆-O₂-H₂O 反応の挙動が類似した. したがって, TWC 反応の主反応は NO-C₃H₆ 反応であると分かった.

そこで, NO-C₃H₆ 反応における電場印加の効果を解明するため, NO-C₃H₆ 雰囲気中で電場印加時と非印加時で分圧変化試験を行った. 電場非印加時の NO 転化速度は NO, C₃H₆ 分圧に負に依存した一方で, 電場印加時は正に依存した. よって, 電場印加により NO と C₃H₆ の表面反応が進行することが分かった.

NO-C₃H₆ 反応のメカニズムを解明するため, *in-situ* IR 測定において C₃H₆→NO 交互供給試験を行った. C₃H₆ 供給後, 電場印加時にのみ 1700–1880 cm⁻¹ に C=O と 2100 cm⁻¹ に Pd⁰-CO のピークが観察された²⁾. ここで, 反応雰囲気中に酸素源はなく, 酸素源は触媒担体のみであった. つまり, 電場印加により触媒担体の表面格子酸素が活性化され, C₃H₆ の部分酸化種 C_xH_yO_z が生成したと考えられる³⁾. さらに, NO 供給後, C=O と Pd⁰-CO のピークが消失した. ここで, Burch らは, 炭化水素の部分酸化種が NO_x 還元反応において重要な中間体であることを明らかにしている⁴⁾. このことから, 生成した C_xH_yO_z が NO を還元したと考えられる.

以上より, 電場印加時の NO-C₃H₆ 反応のメカニズムを Figure 1 に示す. まず NO が NO₂⁻/NO₃⁻ として, 同時に C₃H₆ が触媒表面に吸着する. C₃H₆ は触媒担体の表面格子酸素により C_xH_yO_z に酸化される. 最後に, NO₂⁻/NO₃⁻ と C_xH_yO_z が反応して最終生成物 N₂, CO₂, H₂O を生成する. 一方, 電場非印加時には NO と C₃H₆ が触媒表面に吸着するのみで, NO-C₃H₆ 反応は進行しない⁵⁾.

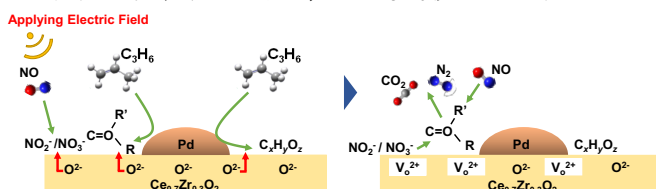


Figure 1 Predicted reaction mechanism of NO-C₃H₆ reaction on 0.5wt%Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂.⁵⁾

1) J. Gao *et al.*, *Appl. Thermal Eng.*, 2019, **147**, 177.

2) M. Haneda *et al.*, *J. Catal.*, 2002, **206**(1), 114.

3) K. Takise *et al.*, *Appl. Catal. A, Gen.*, 2019, **573**, 56.

4) R. Burch *et al.*, *Appl. Catal. B Environ.*, 2002, **39**, 283.

5) A. Shigemoto *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, 2022, **12**, 4450.

Ni 担持 RuO₂ エピタキシャル層上で観測される 低温 CO 酸化活性

(名古屋大^{*1}) ○ 荻橋里紗^{*1}・織田 晃^{*1}・山本悠太^{*1}, 沢邊恭一^{*1}・薩摩 篤^{*1}

1. 緒言

RuO₂ 表面は高い酸素親和性と酸化還元活性に由来する触媒特性を示す。Rutile 型構造を有する担体上で特異に生成する RuO₂ ヘテロエピタキシャル層は、特に、CO 酸化反応¹⁾や N₂O 分解反応²⁾に対して優れた触媒性能を示し、近年注目されている。

金属酸化物への異種金属ドーピングは触媒性能をチューニングする代表的手法の一つである。これまでに RuO₂ ナノ粒子やバルク構造への 3d 金属ドーピングにより、OER 活性が劇的に向上するなど、注目に値するドーピング効果が数多く報告されている。³⁾ RuO₂ エピタキシャル層への 3d 金属ドーピングには、ナノ粒子やバルクへの金属ドーピングとは異なるユニークな効果が期待される。しかし、RuO₂ エピタキシャル層への異種金属ドーピングの効果は一切検討されてこなかった。理由は 2 つある。1) 複合酸化物エピタキシャル層の設計指針がなかった。2) エピタキシャル成長層の原子レベルの直接観察や構造解析が極めて困難であった。

本研究では、rutile-TiO₂ へ Ru 硝酸塩と 3d 金属硝酸塩を共含浸し、大気焼成するだけで、RuMO_x 複合酸化物エピタキシャル層が自発的に形成する新現象を見出した。Ni ドーピングにより、Ru 触媒において既報で最も高い低温 CO 酸化活性が発現することを見出し、その要因となる構造因子を XAFS, HAADF-STEM 観察, XPS, 及び H₂-TPR により究明した。

2. 実験

触媒調製. Rutile-TiO₂ に 5 wt% の Ru(NO₃)₂ と 0.5 wt% の M(NO₃)_x (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) を共含浸し、300°C で 4 時間大気焼成を行い、種々の共担持触媒を得た。以後、5Ru+0.5M/r-TiO₂ と称する。比較触媒として 5 wt% の Ru(NO₃)₂ あるいは 0.5 wt% の Ni(NO₃)₂ のみを担持した触媒も得た。以後、5Ru/r-TiO₂ 及び 0.5Ni/r-TiO₂ と称する。

触媒活性評価. 触媒を反応ガス (0.5% CO, 20% O₂, Ar balance) に曝した。出口ガスを CO/CO₂ 分析計によって計測し、定常状態での CO 転化率および CO 酸化速度を算出した。TOF は CO 酸化速度を全担持金属仕込み量 (mol) で割りつけた値で定義した。

3. 実験及び考察

Fig. 1 に 5Ru+0.5M/r-TiO₂ の 50°C における TOF を示す。3d 金属の共担持により TOF が飛躍的に向上した。特に、5Ru+0.5Ni/r-TiO₂ で最大 49.4 mol/mol_{metal}/h が観測された。一方、0.5/r-TiO₂ はほとんど活性を示さなかった (< 1 mol/mol_{metal}/h)。従って、5Ru+0.5Ni/r-TiO₂ の高い活性は Ru と Ni の共担持によって特異に発現する。

共担持効果の要因の理解を目的として、Ni K-edge

XAFS 測定を行った。得られたスペクトルの EXAFS 領域をウェーブレット変換し、解析した結果、Ni-(O)-Ru 後方散乱が明瞭に観測された。これは、Ni と Ru から成る複合酸化物が r-TiO₂ 上で形成したことを意味する。

Fig. 2 に 5Ru/r-TiO₂ 及び 5Ru+0.5Ni/r-TiO₂ の HAADF-STEM 像を示す。どちらの触媒においても、r-TiO₂ の (110) 格子縞に沿って輝点が数層並んでいる様子が確認された。これは RuO₂ エピタキシャル層の形成を意味する (Fig. 2, 点線枠)。この結果から、Ni ドーピング後も RuO₂ エピタキシャル層が維持されていることが示された。

Ni 複合化が反応機構へ及ぼす影響を理解するため、反応次数の解析、比較を行った。Ni ドーピングにより、CO の反応次数にほとんど変化はなかったが、O₂ 反応次数は +0.17 から +0.50 へ増加した。この結果は、吸着酸素を利用した酸化反応機構の寄与が増加したことを示唆している。アレニウスプロットから得られた 5Ru+0.5Ni/r-TiO₂ の見かけの活性化エネルギーは 5Ru/r-TiO₂ に比べ、22 kJ/mol 低くなっていた。本講演では、自発的に生じる複合化現象が触媒活性、反応機構に及ぼす影響について詳細に議論する。

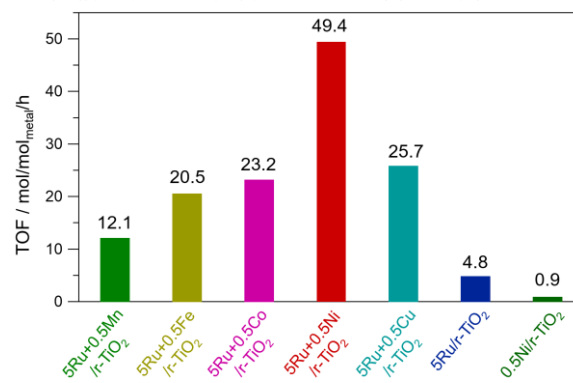


Fig. 1 5Ru+0.5M/r-TiO₂, 5Ru/r-TiO₂, 及び 0.5Ni/r-TiO₂ の 50°C における TOF.

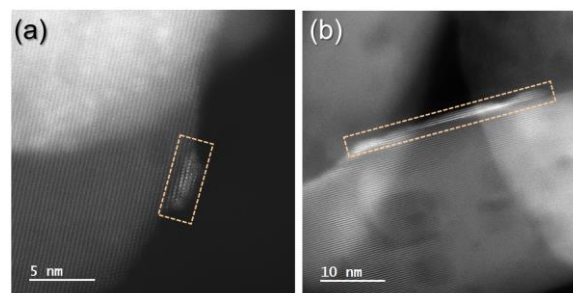


Fig. 2 (a) 5Ru/r-TiO₂ (b) 5Ru+0.5Ni/r-TiO₂ の HAADF-STEM 像.

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

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

3) Chen, S. et. al., ACS Catal., 10, 1152 (2020).

酸素過剰条件での排ガス浄化活性向上を目指した白金-汎用金属複合触媒の開発

名古屋大学 もりじり こうすけ さとう かつとし やまだ ひろし ながおか かつとし
 ○森尻 康介・佐藤 勝俊・山田 博史・永岡 勝俊

1. 緒言

三元触媒は自動車排ガスに含まれる有害成分である窒素酸化物(NO_x)、炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)を同時に浄化する触媒である。今後の自動車需要の推計では、ハイブリッド車の占める割合が増加することが予測されているが、ハイブリッド車は排ガスの温度が低く、また、燃費の向上のために酸素過剰条件で運転されるため、 NO_x の還元にとっては不利な条件となってしまう。現状ではこの問題に対応するために触媒に多量の貴金属が使用されている。この様な背景から本研究では、低温度域で高い排ガス浄化活性を示し、かつ酸素過剰条件下で高い NO_x 還元性能をもつ、貴金属使用量を削減した自動車排ガス浄化触媒の開発を目的とした。これまでに本研究室では少量の貴金属と汎用金属の複合化に注目した検討を行っており、PtとCoを複合化することで、同担持量のPt触媒よりも高い触媒活性を示すことを見いだしている^[1]。本研究ではさらなる活性向上を目指し、Ptと複合化させる第二金属(汎用金属)の組み合わせについて検討を行った。

2. 実験方法

活性成分の硝酸塩水溶液($[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ もしくはFe, Ni, Zn, Cu, Coの硝酸塩、またはその両方)に $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を懸濁させ、攪拌した。その後、減圧により溶媒を蒸発、乾燥させ、450℃で焼成することで目的の触媒を得た。金属担持量はPtが0.1 wt%, 汎用金属が1 wt%とし、一部汎用金属は担持量の異なる組成の触媒を調製した。活性測定には固定床流通式反応装置を用いた。反応ガスとして自動車排ガスを模した、 NO : 500 ppm, C_3H_6 : 400 ppm, CO : 5000 ppm, O_2 : 1900~6200 ppmを含むHe混合ガス(総流量 200 cc/min)を流通させた。酸素濃度の指標として $\lambda = ([\text{NO}] + 2[\text{O}_2]) / ([\text{CO}] + 9[\text{C}_3\text{H}_6])$ を用いた。 $\lambda = 1$ (O_2 : 4050 ppm)において、50℃から600℃まで10℃/minで昇温する測定(λ 一定条件)と、 $\lambda = 1$ で50℃から400℃まで10℃/minで昇温したのち、400℃で λ を0.5から1.5の範囲で変化させる測定(λ 変化条件)を行った。

3. 結果および考察

λ 一定条件におけるNO転化率の測定結果をFig. 1に示す。Zn以外の汎用金属と複合化させる

ことでPtモノメタルよりも高いNO還元活性が発現した。特にCuPtが他の複合触媒に比べて高いNOの還元活性を示した。これはCu自体のもつ優れたNO還元特性が反映されたためと考えられる。

Fig. 2に λ 変化条件($0.5 \leq \lambda \leq 1.5$)におけるNO転化率の測定結果を示す。酸素過剰時($\lambda > 1$)に注目すると、汎用金属によってNO還元活性は大きく異なり、特にCoPtが高いNO転化活性を示すことが分かった。CoPt触媒において、CoとPtは合金構造を形成していることがわかっており^[1]、この合金構造が酸素過剰条件下でのNO還元に対しても有用である可能性が示された。

当日の発表では、上記実験結果から有望だと考えられる汎用金属の担持量を変化させ、その影響について検討した結果についても報告する。

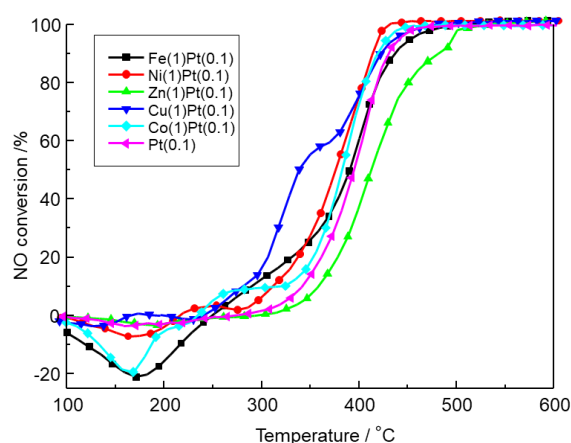


Fig. 1. λ 一定条件における NO_x 転化率。

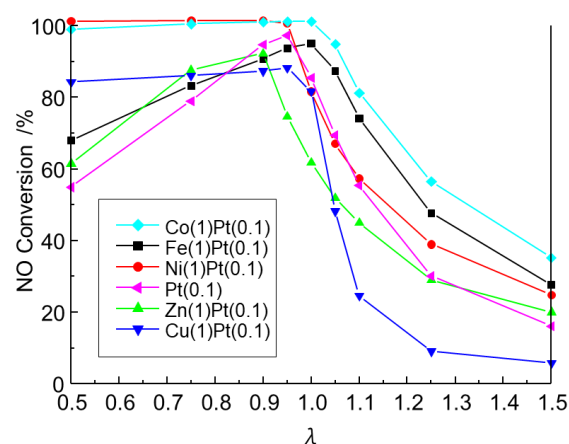


Fig. 2. λ 変化条件における NO_x 転化率。

【参考文献】

[1] Sato, K. et al., *ChemPlusChem* **2019**, 447– 456

触媒担体の細孔構造がガスの拡散と反応に与える影響

(名古屋大*・トヨタ自動車**) ○加藤廉*・佐藤勝俊*・永岡勝俊*・山田博史*
 きのしたようへい 木下洋平**・はやしたかひろ 林高弘**

1. 緒言

触媒内のガスの拡散現象を解明することで、触媒貴金属を適切な位置に適切な量を担持することができ、担持量の削減に繋がる。触媒担体にはメソ孔である一次細孔とマクロ孔である二次細孔が存在する。一次細孔内の拡散は反応する活性点までの拡散である。二次細孔内の拡散は一次細孔入口までの拡散である。そのため、一次細孔と二次細孔の比率によって、ガスの拡散量と反応量の関係が変化すると考えられる。本発表では二次細孔の空隙率がガスの拡散と反応に与える影響を検討した。

2. 実験

Pd を担持したセリアジルコニア(Pd/CZ)粉末をディスク状に圧力成形し、一次細孔のみのサンプルを作成した。反応が生じないサンプルとして CZ 粉末のみを圧力成形したサンプルも作成した。また加熱すると熱分解を起こす細孔形成剤を一定量混ぜ合わせることで、一次細孔と二次細孔を両方含むサンプルを作成した。細孔形成剤の量のみを変化させることで、各サンプルの触媒量を固定し、二次細孔空隙率を変化させた。作成したサンプルを Fig. 1 のように Wicke-Kallenbach 型セル内に接着剤を用いて固定した。実験ではサンプルによって区切られた二つの部屋にそれぞれ目的成分ガスである CO とスイープガス O₂ を供給した。温度は 200 °C とし、CO の酸化反応を検討した。サンプルの部屋 1 と部屋 2 における CO と CO₂ の濃度を測定した。部屋 2 の濃度と出口流量とサンプル面積から透過量[mol/s・m²]を算出し、二次細孔空隙率と比較した。

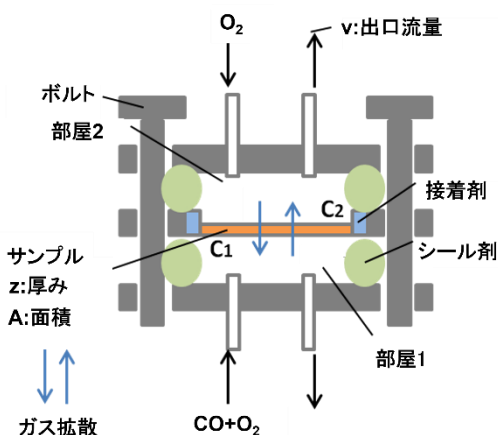


Fig. 1. Wicke-Kallenbach 型セル。

3. 実験結果および考察

二次細孔空隙率 0%, 13%, 29%, 37% に対する透過量のグラフを Fig. 2 に示す。Fig. 2 には CZ サンプルにお

ける CO の透過量と、Pd/CZ サンプルにおける CO+CO₂ の透過量を示している。CZ サンプルと Pd/CZ サンプルの両方の場合において、二次細孔が形成されたときに、ガスの透過量は増加した。これはガスのサンプル内の拡散性が向上したためだと考えられる。また、CZ サンプルと Pd/CZ サンプルでは透過量に大きな差はみられなかった。

同様に二次細孔空隙率に対する反応率のグラフを Fig. 3 に示す。Fig. 3 には透過した CO, CO₂ から算出される反応率として CO₂/(CO+CO₂) の値を載せている。Fig. 3 より、反応率は二次細孔空隙率が 0% における値が一番大きくなった。これは一次細孔量比率が大きくなったことにより、一次細孔近傍を透過するガス量が増えたため、反応量が増えたと考えられる。二次細孔空隙率 13%, 29% の場合は、0% の場合と比べて反応率は低下した。これは二次細孔が生じることで、ガスが二次細孔内を積極的に透過し、反応の活性点に至るガス量が少なくなるからだと考えられる。二次細孔空隙率 13%, 29% では反応率に大きな変化はなかったが、37% の場合は反応率が増加した。そのため空隙率 29% と 37% の間では、拡散量と反応量の変化点がある可能性がある。そこで COMSOL Multiphysics を使用し、モデル化と解析を進めていこうと考えている。

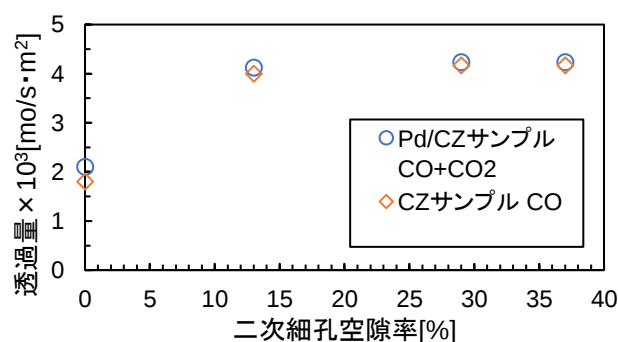


Fig. 2. 二次細孔空隙率と透過量。

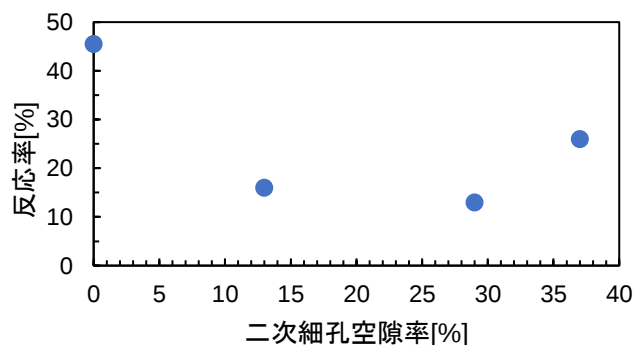


Fig. 3. 二次細孔空隙率と反応率。