β-MnO_2 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 Pt_1/FeO_X が 27 ℃で Au/Fe_2O_3 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-MnO_2 に着目した．PtO_2 と β-MnO_2 がルチル型構造をとる事から，β-MnO_2 は Pt^{4+}を固定する担体に適していると予想される．β-MnO_2 担体を用いて 0 ℃においても CO 酸化活性を示す Pt^{4+}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-MnO_2(140 m^2/g)を合成した．これに硝酸 Pt 水溶液を含浸した後，300 ℃で大気焼成して，0.2 wt% Pt/β-MnO_2 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%, O_2 = 20%, balance Ar, 計 400 mL/min)流通下で行った．試験は 0, 25 ℃で行い，反応開始から 2 h 後の定常状態における CO_2 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-MnO_2 の STEM 像を Fig.1 に示す．β-MnO_2 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-MnO_2 表面の Mn-O の配位数[7]と対応しており，β-MnO_2 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 Pt^{4+}の状態で存在する事が分かった．

0.2 wt% Pt/β-MnO_2 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 Al_2O_3 を使用した Pt_1/Al_2O_3 では 100 ℃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-MnO_2 は 25 ℃において，Pt_1/Al_2O_3[4]の 200 ℃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，Pt_1/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-MnO_2 は 0 ℃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なように，本研究で調製した 0.2 wt% Pt/β-MnO_2 の低温 CO 酸化活性は極めて高い．キャラクタリゼーションと速度論解析から，0.2 wt% Pt/β-MnO_2 の低温活性は β-MnO_2 上の Pt 単原子が Pt^{4+}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-MnO_2 からの高い酸素供給に起因する事が明らかとなった．

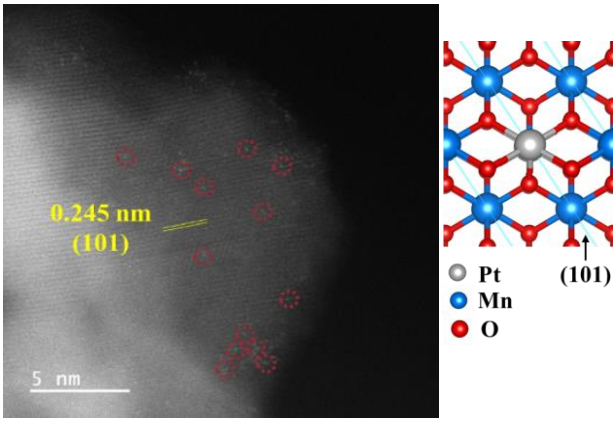

Fig.1 0.2 wt% Pt/β-MnO_2 の STEM 像

Table 1 CO 酸化試験

	Temp (℃)	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_2O_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).

Copyright(C) The Japan Petroleum Institute 2021 All rights reserved.