

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。Lin²⁾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⁾。Li¹⁾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、キャラクターゼーション、CO 酸化活性評価を行った。Mn 固容量の最適化により、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 固容量との関係を Fig.2 に示す。Mn 固容量の増加に伴い 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。

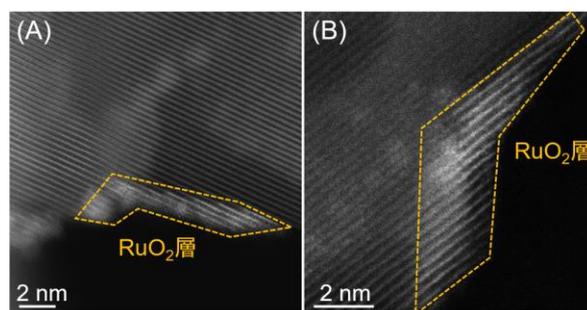


Fig.1 (A) RuO₂/r-TiO₂ と (B) RuO₂/r-xMnTiO₂ の HAADF-STEM 像。

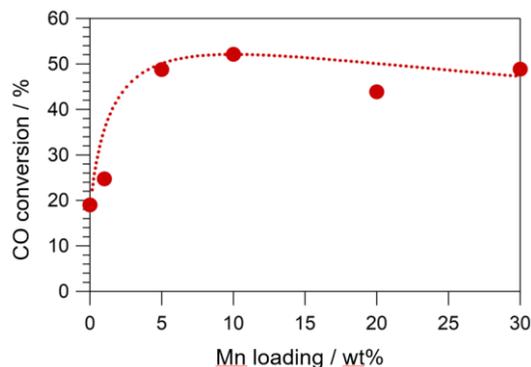


Fig.2 RuO₂/r-xMnTiO₂ が 50 °C で示す CO 転化率と Mn 固容量との関係。

- 1) Li, H. et. al., *ACS Catal.*, 8, 5526 (2018).
- 2) Lin, Q. et. al., *J. Matter. Chem. A.*, 2, 5178 (2014).