

整理番号	2018-J-110	報告者氏名	芳田 嘉志
------	------------	-------	-------

研究課題名 表面スピニ集積型複合酸化物によるリーン NO<sub>x</sub>還元触媒の開発

<代表研究者> 機関名：熊本大学大学院先端科学研究部 職名：助教 氏名：芳田 嘉志

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

本研究では O<sub>2</sub> 存在下で高い NO 吸着能および浄化性能を発現する新規無機材料の設計を目的として、汎用元素で構成されるスピネル型複合酸化物の組成制御による表面スピニ発現を試みた。

欠陥スピネル構造を有する  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面を異種金属で修飾し、900 °C、25 h の高温焼成を施すとスピネル骨格内に金属が固溶する。Cu はスピネル骨格中の 4 配位サイトと 6 配位サイトを占有することができ、結晶性 CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> においては約 62% の Cu が 4 配位サイトを占有するが、本研究では 90% 以上の Cu が選択的に 4 配位サイトを形成したと考えられる。モデル物質の XRD によると、Cr 含有量の増加に伴う回折線の低角度側へのシフトが見られた。これは Cu 占有サイトをイオン半径の大きな Cr が置換することによって格子定数が増加したためと考えられる。また結晶場安定化エネルギーの観点から Cr は 4 配位サイトよりも 6 配位サイトを占有すると考えられ、さらに Cr の最安定状態が Cr<sup>3+</sup>であることを考慮すると、Cr 含有量増加に伴い Cu<sup>2+</sup>が Cr<sup>3+</sup>に置換されることで Cu<sup>2+</sup>は選択的に 4配位サイトを占有し、結果として固体表面に高スピニを有する 4 配位 Cu<sup>2+</sup>が集積したと結論した。

本材料を用いて昇温法による三元触媒模擬反応を行うと、Cu 単一系に比べて NO 還元活性が向上した。種々のキャラクタリゼーション結果から、本材料においては固体表面に Cu<sub>x</sub>Cr<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> で表されるスピネル型複合酸化物のナノ粒子が形成されており、本構造が O<sub>2</sub> 存在下での NO 還元活性に有効であることが示唆された。また XPS による表面 Cu の酸化状態解析結果から、A<sup>2+</sup>B<sup>3+</sup><sub>2</sub>O<sub>4</sub> を基本構成とするスピネル型酸化物において A サイトの一部を Cr<sup>3+</sup>で置換することにより、電荷補償によって Cu<sup>2+</sup>の一部が Cu<sup>+</sup>に近い状態で安定化することがわかった。この Cu<sup>+</sup>は NO に対して活性であり、NO の O 原子によって再酸化されることで NO 還元が進行すると考えられる。本材料において電子供与性の高い Cr はスピニ源として寄与していることが予想されるが、こうしたスピニ相互作用や触媒活性点の詳細な局所電子状態解析を将来的に計算化学で可視化できれば、より実用条件で有効な触媒性能を発現する新規材料の開発が期待できる。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

【口頭発表】

1. 下川雄志, 川上祐紀, 平川大希, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人, 「Fe-Cu 系複合触媒の三元触媒特性」, 第 124 回触媒討論会
2. H. Yoshida, T. Hirakawa, R. Nakashima, S. Hinokuma, J. Ohyama, M. Machida, “Effect of thermal ageing on local structure and three-way catalysis of Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”, The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis

【ポスター発表】

3. 徳澄わかな, 平川大希, 川上祐紀, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人, 「担持 Cu 系触媒の三元触媒反応活性における金属組成の影響」, 第 124 回触媒討論会
4. 下川雄志, 平川大希, 大山順也, 芳田嘉志, 町田正人, 「錯体重合法による Fe-Cu 系複合触媒の調製と三元触媒特性」, 第 56 回化学関連支部合同九州大会
5. 下川雄志, 中嶋廉, 日隈聡士, 大山順也, 芳田嘉志, 町田正人, 「Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の三元触媒活性における Cu 配位状態の影響」, 第 123 回触媒討論会

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【目的】

内燃機関は世界で広く用いられており、途上国の発展や人口増加に伴い今後も利用範囲の拡大が予想されることから、排ガス浄化技術の向上は喫緊の重要課題である。排ガスには一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )が含まれており、CO、HCは酸化、 $\text{NO}_x$ は還元によりそれぞれ $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$ に無害化する触媒の存在が不可欠である。現在は白金族元素を多量に用いる三元触媒が主流であるが、実用条件においては燃焼環境に応じて排ガスに含まれる $\text{O}_2$ 濃度が変化し、空気と燃料が量論比となる理論空燃比(ストイキ)においては高い浄化性能を示す一方、 $\text{O}_2$ 過剰雰囲気(リーンバーン)におけるNO浄化率は著しく低下する。そこで現在は $\text{NH}_3$ を還元剤に用いる選択還元が実用化されているが、理想的にはリーン $\text{NO}_x$ 還元を実現する新規触媒材料の開発が求められる。そこで本研究では $\text{O}_2$ 存在下でNO還元を実現する新規触媒材料の開発を目的として、NOのラジカル性を利用した吸着特性を発現する表面スピン集積型複合酸化物の合成を行った。

### 【経過、結果】

先行研究では、10%水蒸気を含む空気中において $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を $900^\circ\text{C}$ 、25 h 高温焼成するとCuは欠陥スピネル構造の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に固溶し、NO還元活性が向上することがわかった。また本触媒においてCu活性点はNO還元活性を発現する反応温度域において $\text{Cu}^{2+}$ から $\text{Cu}^+$ に還元されることがわかった。そこで $\text{Cr-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を用いて三元触媒反応におけるNO還元活性の向上および活性点構造の解明、またNO還元機構について検討した。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $165 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , 触媒学会参照触媒, JRC-ALO8) を担体に用いて表面にCrおよびCuを析出させた試料を前駆体とし、 $600^\circ\text{C}$ で3 h 焼成して $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Cr-Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を調製した。比較としてSpinel型酸化物を錯体重合法により調製した。 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ および $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ の混合水溶液にクエン酸、エチレングリコールを加えて $80^\circ\text{C}$ 、10 h 攪拌して調製したゲルを $400^\circ\text{C}$ 、3 h 熱分解した。得られた試料は全て10%  $\text{H}_2\text{O}/\text{air}$  気流中で $900^\circ\text{C}$ 、25 h 熱処理した。反応には固定床流通式反応装置を用いて、 $W/F = 5.0 \times 10^{-4} \text{ g min cm}^{-3}$ 、0.05% NO, 0.50% CO, 0.04%  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 0.40%  $\text{O}_2$ , He balance (A/F=14.6)の条件で昇温法( $10^\circ\text{C min}^{-1}$ )により活性評価した。

熱処理した8 wt%  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および8 wt% Cr-8 wt%  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の三元触媒模擬反応活性を図1に示す。両触媒ともに $200^\circ\text{C}$ 以下からCOおよび $\text{C}_3\text{H}_6$ の酸化を開始した。本活性は白金族元素系の触媒に匹敵する高いものであった。一方NO還元活性を比較すると、Cu単一系では一時的な活性低下が見られ、 $600^\circ\text{C}$ 到達時のNO転化率は65%を示したのに対して、Cr-Cu系では速やかに転化率が増加し、同温度において約100%のNO転化率を達成した。なおCr単一系ではNOが還元されなかったことから、本触媒系における主なNO還元サイトはCuであり、Crは助触媒として作用していると考えられる。

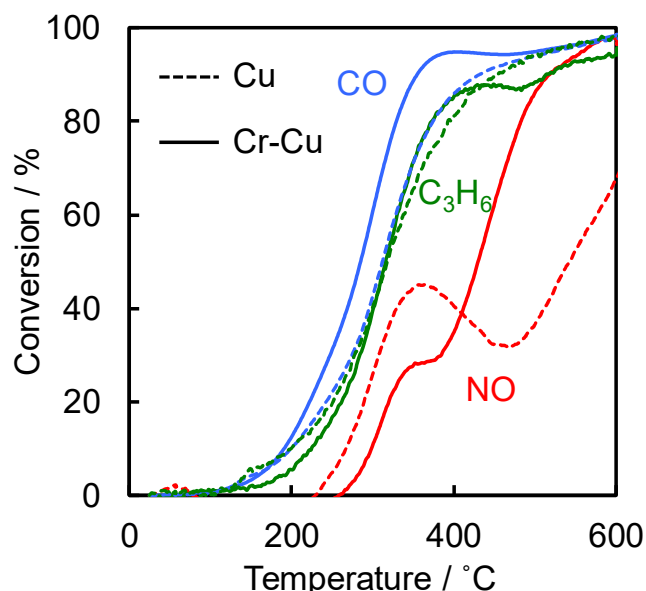


図1 8 wt%  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ および8 wt% Cr-8 wt%  $\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の三元触媒模擬反応活性. 0.05% NO, 0.51% CO, 0.04%  $\text{C}_3\text{H}_6$ , 0.4%  $\text{O}_2$ , He balance,  $W/F = 5.0 \times 10^{-4} \text{ g min cm}^{-3}$

Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のXRDパターンおよびCu 2p XPSスペクトルを図2に示す。Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではCuがAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に固溶するためCu由来の明確な回折が見られないのに対して、Cr-Cu系においては高い結晶性spinel酸化物に帰属される回折線が確認された。これはCr共存によりCuを含む構成元素全体の結晶性が増加したことを示す。これらのCu 2p XPSスペクトルを測定し、試料表面におけるCu種の表面濃度を算出したところ、両触媒表面におけるCu+/Cu比はCr-Cu系がCu単一系に比べて高いことがわかった。またXPS結果からCr-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>におけるCrは全てCr<sup>3+</sup>として存在することを確認したことから、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面のCu種はCr共存によりCu<sup>+</sup>の安定性が高くなることが明らかになった。

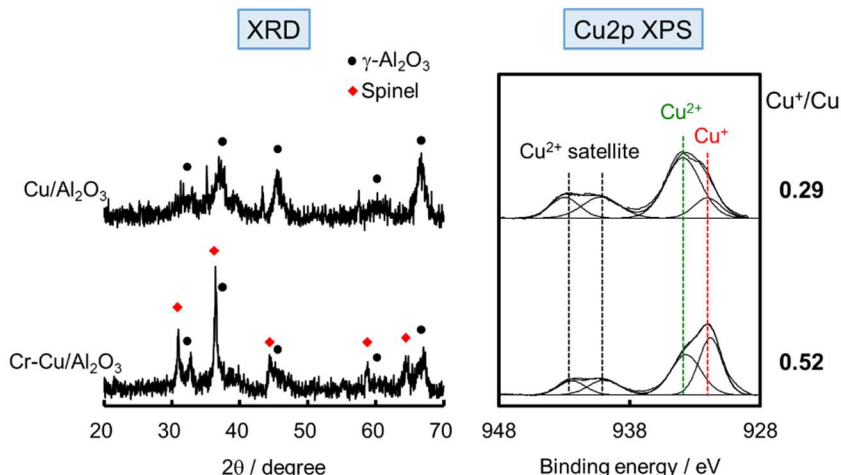


図2 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のXRDパターンおよびCu2p XPSスペクトル

両触媒のHAADF-STEMおよびEDSマッピング結果を図3に示す。Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ではAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体上にCuが均一に分散しており、Cuのみを含む粒子の存在は確認されなかったことから、Cuは熱処理によってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に固溶したと考えられる。一方、Cr-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では直径50 nm程度の微粒子が存在しており、これらの微粒子にはCr, Cuが多く含まれることがEDSマッピングにより明らかになった。またLine分析の結果、粒子内部の組成は均一であり、Cr-Cu-Alを含む均一組成の複合酸化物粒子であると考えられる(図4)。

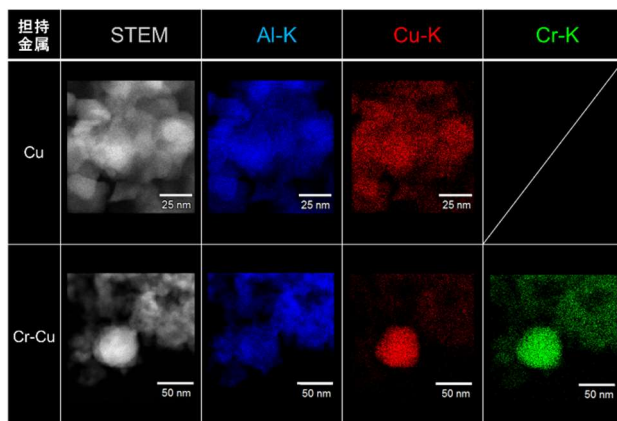


図3 Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のHAADF-STEMおよびEDSマッピング

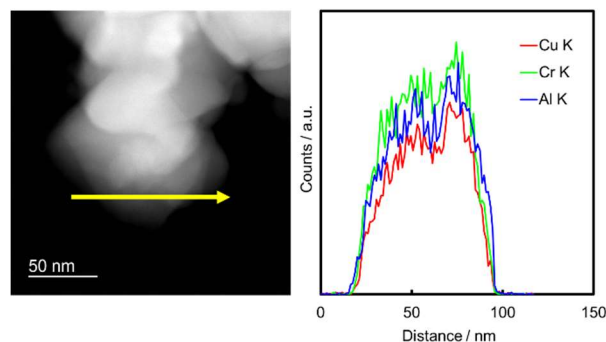


図4 Cr-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に見られる微粒子のEDS line分析

Cr-Cu-Al系spinel型複合酸化物のモデル物質として組成の異なるCr<sub>x</sub>Cu<sub>1-x</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5)を錯体重合法により合成した。調製した全ての試料においてspinel構造を有する単一相が確認された(図5)。またCr含有量xの増加に伴って回折線が低角度側にシフトしており、Cu占有サイトをイオン半径の大きなCrが置換することによって格子定数が増加したと考えられる。結晶場安定化エネルギーの観点からCrは4配位サイトを占有せず、6配位サイトのみを占有すると考えられる。またCrの最安定状態がCr<sup>3+</sup>であることを考慮すると、Cr含有量増加に伴いCu<sup>2+</sup>がCr<sup>3+</sup>で置換することでCuは選択的に4配位サイトを占有することとなり、結果として固体表面にスピンを集積することができると結論した。

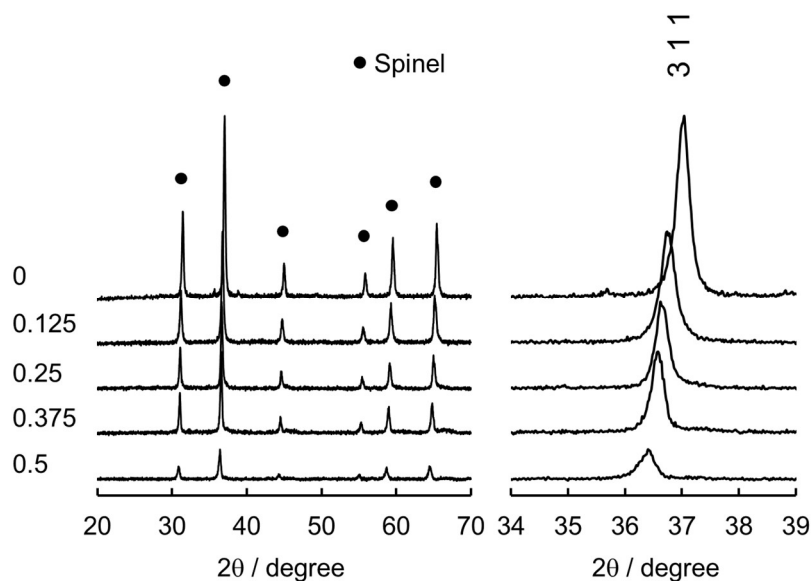


図5  $\text{Cr}_x\text{Cu}_{1-x}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $x=0, 0.125, 0.25, 0.375, 0.5$ ) の XRD パターン

異なる反応温度において  $\text{Cr-Cu/Al}_2\text{O}_3$  による三元触媒模擬反応を行い、反応後の触媒を大気暴露することなく XPS 測定することで反応中の Cu 酸化状態変化を観察した (図6)。反応前に 0.52 を示した  $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  比は、反応温度の上昇に伴い増加することがわかる。こうした反応中の Cu 酸化状態変化は Cu 単一系においても確認されたが、Cr-Cu 系ではより顕著であることがわかった。さらに反応中に生成した  $\text{Cu}^+$  を NO で処理したところ、 $\text{Cu}^+/\text{Cu}$  比が 0.36 まで減少した。本結果は生成した  $\text{Cu}^+$  が NO によって  $\text{Cu}^{2+}$  に再酸化されることにより NO が還元されることを示唆する。したがって Cu 活性点は反応中に酸化還元しており、Cr を共担持することで NO 還元に有効な  $\text{Cu}^+$  の生成が促進される結果として NO 還元活性が向上したと結論した。

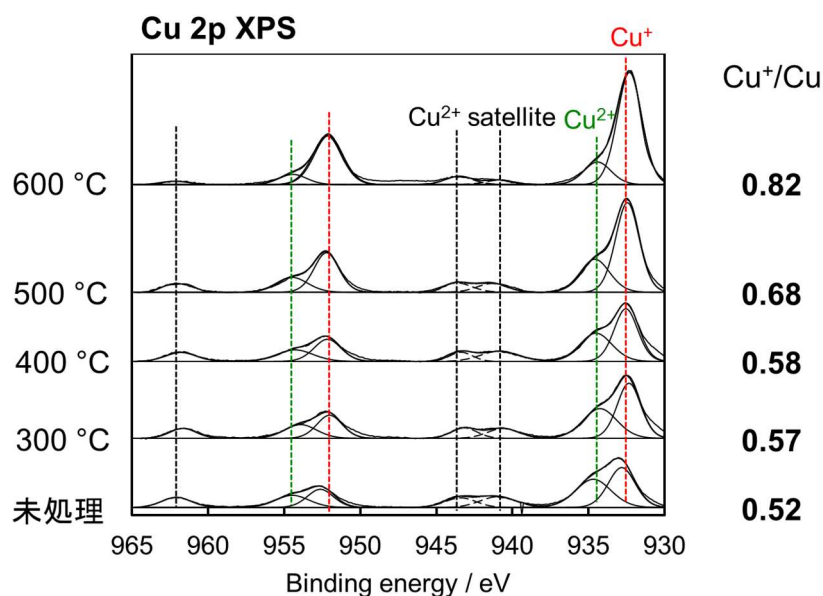


図6 異なる温度で三元触媒模擬反応を行った  $\text{Cr-Cu/Al}_2\text{O}_3$  の Cu 2p XPS スペクトル