

令和元年6月6日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K06856

研究課題名(和文) 表面金属種の配列を制御した二元系金属担持触媒の開発

研究課題名(英文) Surface structure-controlled bimetallic catalysts supported on metal oxides

研究代表者

永長 久寛 (Einaga, Hisahiro)

九州大学・総合理工学研究院・教授

研究者番号：90356593

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：貴金属触媒の高機能化手法の一つとして安価な遷移金属との複合化による特性向上を目指した。Pt-FeOx共担持触媒(Pt-FeOx/TiO2)がPt担持触媒(Pt/TiO2)に比べて高いCO酸化活性を示すことを見出した。Pt-FeOx/TiO2の触媒特性は前処理条件や反応履歴に大きく依存していることから、FeOxの構造変化が触媒特性に影響を及ぼすことがわかった。Pt/FeOx触媒を調製し、FeOx担体構造と触媒特性の変化を追跡した結果、200℃での水素還元とCO酸化反応により担体構造が γ -Fe2O3から反応性の高い格子酸素を有する α -Fe2O3に変化しCO酸化活性が向上することが明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属担持触媒および助触媒を添加した触媒材料の調製方法については、含浸法など多くの手法が開発されているが、申請者が開発している「保護コロイド法」では貴金属粒子の粒径、構造を制御できるのみでなく、その表面に異種金属を高分散させることができる。本研究で得られた研究成果は遷移金属の複合化により貴金属の触媒特性を向上させるものであり、触媒調製法を確立することができた。調製した触媒材料の構造・物性と触媒特性の相関性を明らかにしており、触媒調製化学の進展に寄与すると考えられる。

研究成果の概要(英文)：To improve the catalytic properties of supported Pt catalysts, we combined the Pt catalysts with inexpensive Fe-oxides. Pt-FeOx co-deposition catalyst (Pt-FeOx/TiO2) exhibited higher activity for CO oxidation than supported Pt catalyst (Pt/TiO2). The activity of Pt-FeOx/TiO2 depended on pretreatment conditions and reaction history, indicating that the activity was affected by the structural change of FeOx. Pt/FeOx catalysts were prepared and the relationship between the FeOx structure and the catalytic activity of Pt/FeOx was investigated. After H2-reduction of Pt/FeOx, followed by CO oxidation at 473 K, the FeOx structure was changed from γ -Fe2O3 to α -Fe2O3 on which highly active oxygen species were formed.

研究分野：触媒化学

キーワード：金属担持触媒 構造制御 ナノ粒子

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

貴金属担持触媒は種々のエネルギー・環境プロセス（石油精製化学、有機工業化学、環境浄化技術）において不可欠な材料であり、燃料電池デバイスや自動車排ガス浄化触媒として、今後も需要が増えることが予想される。一方、希少な資源確保の観点から貴金属の使用量の低減が強く求められている。

貴金属担持触媒の特性を制御する方法として、貴金属担持触媒への第2成分の添加が有効であり、例えば貴金属に他種金属を加え、バイメタリック化することで異種金属からの電子状態の変化による活性点の反応性の変化（リガンド効果）や複数の金属で構成される活性点の生成（アンサンブル効果）により触媒機能が変化、発現することが知られている。例えば、Pt、Pdなどの貴金属にFe、Ni、Cuなどの遷移金属を添加することでメタノール酸化反応、CO酸化反応、バイオマスの変換反応などに有効な触媒特性を示すことが報告されるなど、様々なエネルギー・環境プロセスにおいてその有用性が示されている。申請者は、白金粒子に少量の鉄を複合化することでCO酸化反応に有効な活性点が生成することを見出し（H. Einaga et. al., Catal. Lett., 144, pp.1653-1660 (2014)）、鉄がPt粒子上に配置することにより、酸素の解離吸着が促進し、活性向上に寄与することを明らかにした。このように、貴金属-遷移金属複合化は貴金属の触媒特性の向上に効果的である。

構造を制御した貴金属担持触媒の調製方法としては、高分子などの保護剤の存在下にて予め前駆体金属イオンを還元して金属ナノ粒子コロイドを調製した後、これを担体に担持する手法（保護コロイド法）が有用である。保護剤の種類や金属還元方法、調製条件を適宜変えることで粒径や構造を制御した貴金属コロイドを調製することが可能であり、含浸法で調製した白金担持触媒よりも高いCO酸化活性を示す触媒が得られる。保護コロイド法はまた、異種元素により構成されるバイメタリックコロイドの調製として利用できる。2種類以上の金属を同時、あるいは逐次的に還元することで2種類の金属成分を含み、かつその配置を制御した金属粒子コロイドを得ることができる。申請者は白金ナノ粒子コロイドにロジウムやパラジウムなどの貴金属イオンを添加、還元することで白金粒子表面にこれら金属を高分散に配置できることを見出した。このような二元系金属粒子では、金属(M1)の粒子表面を異種金属(M2)で部分的かつ高分散に配置し、さらに被覆率を変えることにより、M1-M2二種金属、M1-M1、M2-M2単一金属種で構築された活性点を創製できる(図1)。

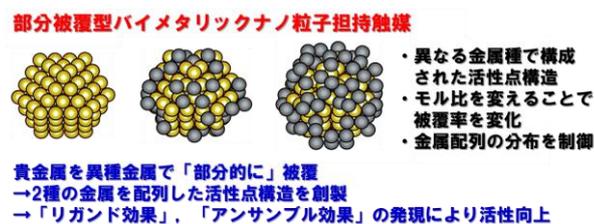


図1 部分被覆型異種金属複合粒子

2. 研究の目的

申請者が見出した保護コロイド法は、簡便かつ効率的に遷移金属を貴金属触媒に複合させることが可能であり、貴金属の触媒特性の向上に有効である。本研究では、保護コロイド法を駆使して貴金属表面上における異種元素の配置手法を開発し、活性、選択性向上に寄与する活性点構造の解明と創製を目指した。本研究での検討事項は以下の通りである。

(1) 調製過程を変えた際のPt-Fe担持触媒の構造と触媒特性の解明

保護コロイド法による貴金属担持触媒の調製では、保護剤の種類や金属還元方法を変えることにより前駆体となる金属ナノ粒子の粒径や構造が制御できる。本研究では、ポリマーなどの保護剤の種類や金属還元方法を変えることで白金粒子径を制御するとともに、添加する鉄前駆体の種類を変えた際の二元系異種金属粒子担持触媒の構造をHAADF-STEM、EXAFSにより明らかにした。CO吸着種のFTIRスペクトルより白金表面上の電子的、構造的変化を追跡する。また、モデル反応(CO酸化反応)を行い、その触媒特性について明らかにした。これらの検討により、部分被覆型Pt-Fe複合粒子担持触媒の調製方法の最適条件を確立した。

(2) 貴金属—遷移金属相互作用の解明

部分被覆型複合金属粒子担持触媒の開発にはコロイド溶液中における金属ナノ粒子と遷移金属、異種元素との相互作用の解明が重要である。Feの白金粒子上への高分散担持過程について精査した後、FeO_xの構造変化が触媒特性に影響を及ぼす効果について検討した。

3. 研究の方法

(1) 調製過程を変えた際のPt-Fe担持触媒の構造と触媒特性の解明

1) 同時滴下還元によるPt-Rh/TiO₂の調製

高分子保護剤PVPを含むTEGを攪拌しながら200°Cまで加熱、保持した。その溶液にH₂PtCl₆、RhCl₃を同量含む水溶液を徐々に滴下することで同時に還元し、PVP-Pt-Rhコロイド溶液を得た。この溶液にTiO₂を加えて攪拌し、ろ別、乾燥後、400°Cでの酸化処理と200°Cでの水素還元処理を施し、Pt-Rh/TiO₂を得た(Pt:Rh=1:1)。また、同様の方法でPt/TiO₂、Rh/TiO₂を合成した。

2) 逐次還元によるFe-Pt/TiO₂の調製

Fe(acac)₃ (0.124 mmol) とポリビニルピロリドン (PVP; 4.95 mmol モノマーユニット) を含

むトリエチレングリコール (TEG 300ml) の溶液を脱気した後、300°C で 4 h 加熱し Fe コロイド分散液を得た。この分散液に 所定量の H_2PtCl_6 と PVP、エタノール-水 (1 : 1) 溶液を 60ml 加え、さらに脱気した後にオイルバスで 3h 加熱還流し Fe-Pt 二元金属ナノコロイド分散液を得た。担持触媒 Fe-Pt/TiO₂ を調製する際には、これに TiO₂ を加えて 15 h 攪拌し、ろ過、乾燥し、400°C での酸化、200°C での還元処理を施した。

キャラクタリゼーションとして CO 化学吸着量測定、CO 流通下での FTIR 測定、電子顕微鏡観察を行った。また、金属分散度 D_m を式(1)のように定義した。

$$D_m = (\text{表面に露出している金属原子数}) / (\text{触媒中の全金属原子数}) \quad (1)$$

活性試験として Pt-Rh 系で NO-CO 反応を Fe-Pt 系では CO 酸化反応を行った。反応条件は触媒量 0.1g、前処理として N₂ 流通下 300°C で 1h 加熱処理した。反応ガスは 0.49% CO - 0.51% NO - N₂ balance、0.5% CO - 0.25% O₂ - N₂ balance とし、反応ガス流量 100ml/min ($W/F_{total} = 0.1g \text{ min/mL}^{-1}$) とした。

(2) 貴金属—遷移金属相互作用の解明

・ 1wt% Pt/FeOx 触媒の調製

トリエチレングリコールに $Fe(C_3H_7O_2)_3$ 、ポリビニルピロリドンを加えて攪拌、加熱し、FeOx コロイドを得た。このコロイド溶液にアセトンを加えた後、遠心分離により FeOx を回収し、400 °C で焼成することで FeOx 担体を調製した。

所定量の $Pt(C_3H_7O_2)_2$ をアセトンに溶解して FeOx 担体に含浸担持した後、空气中 200 °C で酸化処理を施すことで 1wt% Pt/FeOx を調製した。

・ キャラクタリゼーションおよび CO 酸化活性試験

200°C で H₂ 還元処理を施した 1wt% Pt/FeOx に対して様々な条件下で反応を行い、XRD、XAFS (SAGA-LS BL06) 測定および STEM-EDS 分析 (JEOL JEM-ARM200F) により触媒構造変化を追跡した。このとき参照試料として γ -Fe₂O₃、Fe₃O₄ を用いた。また H₂-TPR により触媒中の格子酸素の反応性について検討した。CO 酸化活性試験には固定床流通式反応系を用い、CO、CO₂ を GC-TCD により定量した。

4. 研究成果

(1) 調製過程を変えた際の Pt-Fe 担持触媒の構造と触媒特性の解明

表 1 に各試料の金属分散度 D_m と 260°C での NO-CO 反応における NO 転化率、N₂ 選択率の値を示す。金属分散度 D_m は各触媒でほぼ同程度であり、金属の分散度に大きな差が見られなかった。Pt/TiO₂ は NO-CO 活性を示さないが、Pt-Rh/TiO₂、Rh/TiO₂ では NO 転化率が 100% に達した。また、Pt/TiO₂、Rh/TiO₂ を金属モル比 1:1 で物理混合した試料 (Pt-Rh/TiO₂-M) は定常活性を示さず、Pt-Rh/TiO₂ に比べて NO 転化率、N₂ 選択率が低下した。また、CO 流通下での FTIR スペクトルが Pt/TiO₂、Rh/TiO₂、Pt-Rh/TiO₂-M のいずれとも異なることから、Pt-Rh/TiO₂ 触媒では Pt と Rh が原子レベルで近接し、バイメタリック粒子を形成していると考えられる。

3.2 Fe-Pt 担持 TiO₂ 触媒

触媒試料は Fe-Pt(Pt/Fe=4)/TiO₂、Fe-Pt(Pt/Fe=1)/TiO₂ とし、Fe-Pt(Pt/Fe=4)/TiO₂ と同モルの Pt を含む 0.8wt%Pt/TiO₂ を比較試料とした。金属分散度は 0.8wt%Pt/TiO₂ で最も高く (42%)、Fe-Pt(Pt/Fe=4)/TiO₂ で 38%、Fe-Pt(Pt/Fe=1)/TiO₂ で 31% となった。また Fe-Pt(Pt/Fe=4)/TiO₂ の HAADF-STEM 像において TiO₂ 上に 3-4nm 程度の Pt ナノ粒子が高分散に担持されていることが確認され、CO 化学吸着量から見積もった粒子径とほぼ一致した。さらに、EDS マッピングの結果より、同一の粒子から Fe と Pt の両元素が検出され、Fe-Pt 複合粒子の生成が確認された。なお、Pt の添加、還元の際に TEG 溶液中、200°C で行うと Pt 粒子径が 7-240 nm に粗大化することから、Pt の微粒子化にはエタノール、水を加えた低温下での加熱還流が有効であることが明らかとなった。

CO 流通下での Fe-Pt(Pt/Fe=4)/TiO₂、Fe-Pt(Pt/Fe=1)/TiO₂ の FTIR スペクトル (図 2) では 2060, 2090 cm⁻¹ 付近の Pt 上の liner 型 CO 吸着ピークが見られ、触媒の表面上に Pt が存在していることが確認された。さらに、Pt/Fe=4 から Pt/Fe=1 へと Fe と Pt の比率を変えてもスペクトルに大きな変化は見られず、0.8wt%Pt/TiO₂ と比較して CO 吸着種のピークがシフトしないことから、本調製法による Fe と Pt の複合化では Pt の電子状態は変化しないと考えられる。

図 3 に各触媒の CO 酸化活性試験の結果を示す。90-150°C の温度範囲において Fe-Pt(Pt/Fe=4)/TiO₂ が 0.8wt%Pt/TiO₂ と比較して高い CO 酸化活性を示した。CO 化学吸着量測定より求めた CO/Pt 比が Fe 添加により減少することから、Fe と Pt を複合化することにより表面の Pt 原子 1 サイトにおける CO 酸化活性が向上したものと考えられる。さらに、Pt 量を 0.5wt% とした触媒 (Fe-Pt(Pt/Fe=1)/TiO₂) が 0.8wt%Pt/TiO₂ と同程度もしくはそれよりも高い活性を示しており、本調製法における Fe 添加は Pt 使用量の低減に有効であることが明らかとなった。Fe と Pt の複合化では Pt の電子状態は変化しないため、Pt と近接した Fe が O₂ 解離吸着サイトとなり活性向上に寄与することが示唆された。

Fe-Pt(Pt/Fe=4)/TiO₂ と 0.8wt%Pt/TiO₂ を触媒とした CO 酸化反応の経時変化を図 4 に示す。反

応ガスを CO/O₂ 量論条件下 (CO 0.5%-O₂ 0.25%N₂ balance) から O₂/CO=3 (O₂ rich)に切り替えると、Pt/TiO₂ では CO 転化率がわずかに上昇した後に定常状態となった。一方、Fe-Pt(Pt/Fe=4)/TiO₂ では反応ガスを O₂/CO=3 (O₂ rich)に切り替えた後に、Pt/TiO₂ と比べて CO 転化率が飛躍的に向上し、時間経過とともに CO 転化率が次第に低下した。Fe と Pt を複合化することで触媒が反応ガスの雰囲気により容易に酸化還元され、この特性が CO 酸化特性向上に寄与すると考えられる。

表 1 CO 化学吸着量と NO 転化率

試料	D _m	NO転化率 ^{a)}	N ₂ 選択率 ^{a)}
		%	%
Pt-Rh/TiO ₂	0.34	100	24
Pt-Rh/TiO ₂ -M	0.29	69	18
Rh/TiO ₂	0.29	100	29
Pt/TiO ₂	0.26	<1	<1

a)260°C、3h 後の NO 転化率、N₂ 選択率

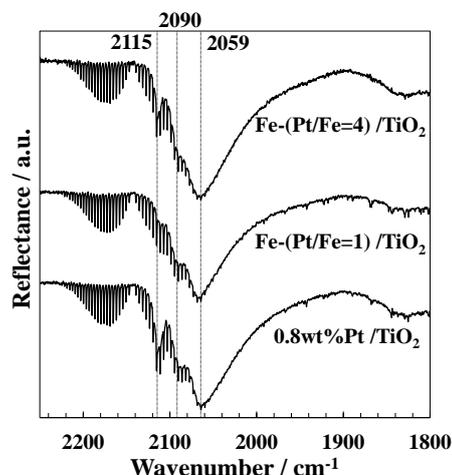


図 2 各触媒の FTIR スペクトル

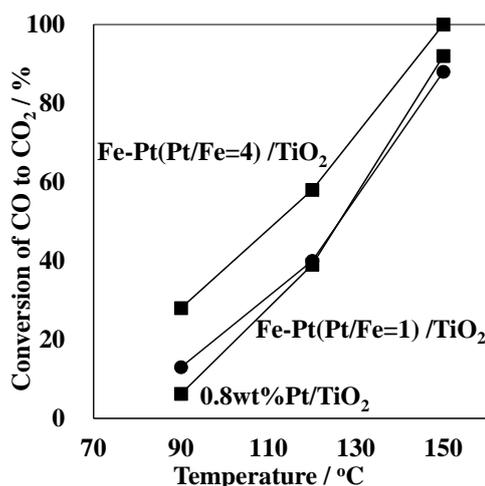


図 3 各触媒の CO 転化率
0.5%CO-0.25%O₂-N₂ balance
W/F_{total}= 0.001 g min mL⁻¹

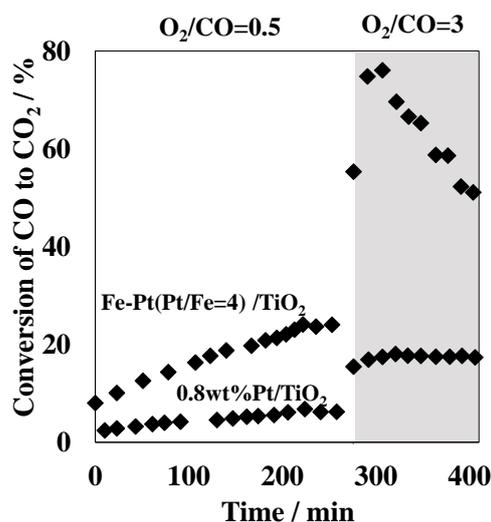


図 4 CO 転化率の酸素濃度依存性
反応温度 90°C

(2) 貴金属—遷移金属相互作用の解明

XRD、XAFS 測定より、調製した FeOx 担体はコランダム型構造の α -Fe₂O₃ であり、シェラー式より算出した粒径は約 60 nm であった。この担体に Pt を担持した 1wt% Pt/ α -Fe₂O₃ を STEM-EDS により分析した結果、Pt は α -Fe₂O₃ 担体上に高分散に担持されていることが分かった。続いて 1wt% Pt/ α -Fe₂O₃ に対して以下に示す条件下で反応を行い、触媒構造および CO 酸化特性を評価した。

・ H₂ 還元処理の効果

1wt% Pt/ α -Fe₂O₃ に対して 200 °C で H₂ 還元処理を施した際の FeOx 担体構造を XRD、XAFS 測定により分析したところ、Fe³⁺→Fe²⁺の還元反応に伴いコランダム型からスピネル型に構造変化することが分かった (図 5、6)。また CO 酸化活性に対する H₂ 還元処理の有無による効果を 200°C、反応基質の量論条件 (CO/O₂ = 2) で試験したところ、未処理の試料に比べて H₂ 還元処理を施した試料が高い活性を示した。なお H₂ 還元未処理の場合の担体構造を XRD、XAFS 測定により分析した結果、CO 酸化反応後も α -Fe₂O₃ のままであった。

・ CO 酸化反応の履歴効果

H₂ 還元処理を施した 1wt% Pt/ α -Fe₂O₃ を使い、90-200°C の温度域において CO/O₂ 量論条件下で CO 酸化反応を行った際、反応温度を高温条件から低下させた場合と低温条件から上昇させた場合では活性曲線にヒステリシスが生じた。また低温条件 (90°C) で定常活性に至るまで CO

酸化反応を行った後に 200°C で CO 酸化反応を行い、再度低温条件での CO 酸化反応を行うと活性が回復した。従って、200°C での CO 酸化反応を経験することで 1wt% Pt/ α -Fe₂O₃ の触媒特性が向上することが明らかとなった。そこで 200°C での CO 酸化反応前後の触媒構造変化を XRD、XAFS にて追跡したところ、200°C での CO 酸化反応により Fe²⁺→Fe³⁺の再酸化反応が進行し、担体構造が γ -Fe₂O₃ (欠陥スピネル型) に変化したことが分かった (図 5、6)。以上の結果から H₂還元処理、200°C での CO 酸化反応を行い担体構造が α -Fe₂O₃ → γ -Fe₂O₃ に変化するることにより CO 酸化特性が向上することが示唆された。

H₂還元後の 1wt% Pt/ α -Fe₂O₃ について反応温度を 200°C とし、量論条件、酸素高濃度条件 (CO/O₂ = 1/5) での CO 酸化反応を交互に行い、触媒特性の変化を追跡した (図 7)。量論条件 (1 回目) での反応が定常状態に到達したのち酸素高濃度条件に切り替えると CO 転化率が飛躍的に向上し、その後再び量論条件に戻すと初期活性が量論条件 (1 回目) の定常時から回復する様子が確認された。上記の手順での CO 酸化反応を 90°C で行ったが酸素高濃度条件の前後で活性の回復は見られなかった。H₂-TPR 測定により 1wt% Pt/ α -Fe₂O₃ の担体の格子酸素の反応性を検討したところ、Pt を担持することで α -Fe₂O₃ 相から Fe₃O₄ 相への還元反応が低温側へシフトし、200°C から進行することがわかった (図 8)。 γ -Fe₂O₃ は上記の還元反応過程において中間体として存在することが報告されており、200°C での H₂還元処理を経て担体構造が反応性の高い格子酸素を有する γ -Fe₂O₃ に変化することで CO 酸化特性が向上したと考えられる。

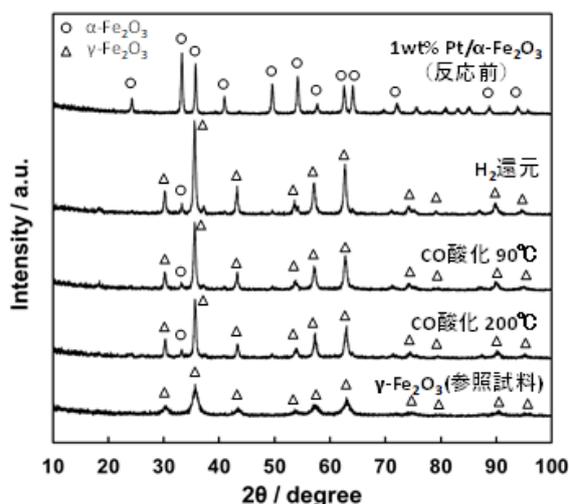


図 5 反応前後の XRD スペクトル

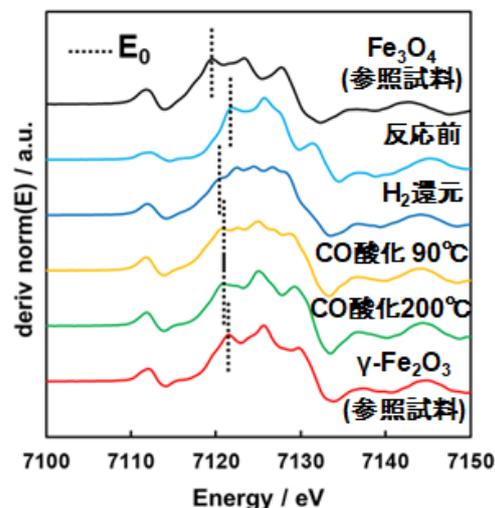


図 6 反応前後の Fe-K 端 XANES スペクトル

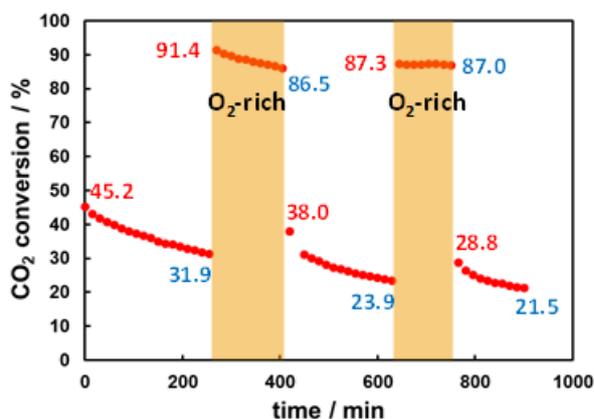


図 7 量論・O₂-rich 条件切り替え時の 200°C での CO 酸化特性

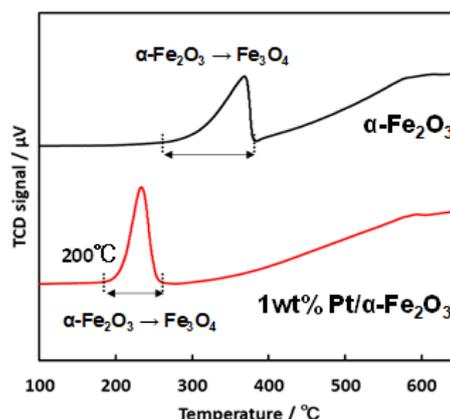


図 8 1wt% Pt/ α -Fe₂O₃ の H₂-TPR 測定結果

以上のように、PVP の存在下ポリオールを用いた逐次還元法により Fe と Pt を複合化することで CO 酸化反応に有効な Fe-Pt/TiO₂ の合成に成功した。この調製法が Pt 使用量削減に有効であることが明らかとなった。また、Fe との複合化によって Pt の電子状態は変化せず、反応ガス雰囲気下で触媒が容易に酸化還元されるようになり触媒特性の向上につながったものと考えられる。また、本研究では Pt/FeO_x 触媒を調製し、FeO_x 担体構造と触媒特性の変化を追跡した。XRD、XAFS により構造変化を追跡した結果、200°C での H₂還元処理および 200°C での CO 酸化反応により担体構造が α -Fe₂O₃ から γ -Fe₂O₃ に変化したことにより CO 酸化活性が向上することが明らかと

なった。H₂-TPR 測定および酸素濃度を切り替えた際の CO 酸化特性の変化より、反応性の高い格子酸素を有する γ -Fe₂O₃ に変化することで CO 酸化特性が向上したと考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 3 件)

1) Lee Chanmin, Shul Yong-Gun, Einaga Hisahiro, Silver and manganese oxide catalysts supported on mesoporous ZrO₂ nanofiber mats for catalytic removal of benzene and diesel soot, Catalysis Today, 281, 460-466, 2017.

2) Taira Kenji, Einaga Hisahiro, The Effect of SO₂ and H₂O on the Interaction Between Pt and TiO₂(P-25) During Catalytic CO Oxidation, Catalysis Letters, 149, 965-973, 2019.

3) Tou Akihiro, Kim Hyun-Ha, Einaga Hisahiro, Teramoto Yoshiyuki, Ogata Atsushi, Ozone-assisted catalysis of CO: in situ Fourier transform IR evidence of the cooperative effect of a bimetallic Ag-Pd catalyst, Chemical Engineering Journal, 355, 380-389, 2019.

〔学会発表〕 (計 8 件)

1) 吉崎 達、藤章裕、永長久寛、CO-O₂ パルス法による Pt/TiO₂ 触媒の酸化特性評価、第 53 回化学関連支部合同九州大会、2016 年 07 月 02 日、北九州国際会議場

2) 高山朝大、永長久寛、ポリオール法を用いた Pt 系バイメタリック粒子担持触媒の開発、第 6 回 CSJ 化学フェスタ、2016 年 11 月 15 日、タワーホール船堀

3) 高山朝大、Chanmin Lee、北條元、永長久寛、ポリオール法を用いた Pt 系二元金属担持触媒の開発、第 55 回セラミックス基礎科学討論会、2017 年 01 月 12 日、岡山コンベンションセンター

4) 山本瞳、水上渉、木村加奈、北條元、青木百合子、永長久寛、第一原理計算による Pt-Rh バイメタリックナノ粒子触媒の物性評価、第 120 回触媒討論会、2017 年

5) Hisahiro Einaga, Naoya Kihara, Ryo Shiranita, Tomoo Takayama, Hajime Hojo, Design and fabrication of supported Pt-Ru and Pt-Fe bimetallic catalysts, National Symposium on Catalysis, CATSYMP23 (招待講演), 2018.

6) Hisahiro Einaga, Hajime Hojo, Design and preparation of supported metal nanoparticle catalysts, 16th Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis -New Horizon of Catalytic Science and Technology- (招待講演), 2018.

7) 中浦良太、高山朝大、北條元、永長久寛、Pt-FeOx 相互作用による触媒特性向上効果の検討、第 122 回触媒討論会、2018 年

8) 塚本早紀、牧川早希、工藤真二、北條元、永長久寛、貴金属担持 TiO₂ 触媒のリゲニンモデル化合物水素化分解特性、第 122 回触媒討論会、2018 年

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。