

令和元年5月31日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14812

研究課題名(和文)イオン伝導利用型の新しい高性能環境触媒

研究課題名(英文) Novel environmental catalyst using ion conducting property

研究代表者

布谷 直義 (Nunotani, Naoyoshi)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：40715314

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：固体内の酸化物イオン伝導の観点から、新規環境触媒の創成を行った。自動車排ガス用助触媒として用いられているCeO₂-ZrO₂に、Ce⁴⁺やZr⁴⁺より低価数のFe^{2+/3+}、Ni^{2+/3+}、Bi³⁺を導入することで酸化物イオン欠陥を形成させ、酸化物イオン伝導性を増加させた助触媒を創成した。これを、PdやPtと組み合わせたところ、メタンを280℃、トルエンを100℃、ホルムアルデヒドを20℃で完全燃焼できる触媒を実現した。さらに、酸化物イオン伝導体として知られているアパタイト型酸化物(La₁₀Si₆O₂₇)もメタンやVOCs酸化の助触媒として機能することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、温室効果ガスであるメタン、および人体や環境に有害な揮発性有機化合物(Volatile Organic Compounds; VOCs)を、高効率で分解することを目指し、「イオン伝導」の観点を取り入れた新しい環境触媒を創成した。その結果、従来触媒(メタンは350℃、VOCsは150℃)よりも低温(メタンは280℃、トルエンは100℃、ホルムアルデヒドは20℃)で完全燃焼可能な触媒を実現した。

研究成果の概要(英文)：From the viewpoint of the oxide ion conduction in solids, I synthesized novel environmental catalysts. For the CeO₂-ZrO₂ solid, the Ce⁴⁺ and Zr⁴⁺ sites were replaced by lower-valence Fe^{2+/3+}, Ni^{2+/3+}, or Bi³⁺ to increase the oxide ion conductivity caused by the formation of oxygen vacancies. By using these samples as promoters with Pd or Pt, I prepared the novel catalysts, which can completely oxidize methane at 280 degree C, toluene at 100 degree C, and formaldehyde at 20 degree C. In addition, I also demonstrated that the oxide ion conducting solid with apatite-type structure (La₁₀Si₆O₂₇) worked as promoters for methane or VOCs oxidation.

研究分野：環境触媒

キーワード：環境触媒 メタン 揮発性有機化合物 酸化触媒 希土類 イオン伝導

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

メタンは、都市ガスの主成分であり、都市ガスインフラの普及により、使用量は大幅に増加している。その一方で、メタンは地球温暖化に及ぼす影響が二酸化炭素の次に大きいガスであり、単位量あたりの地球温暖化係数は二酸化炭素の約 20 倍と極めて高いガスとして知られている。このことから、燃焼器などから排出される未燃焼メタンや、輸送過程で漏れ出すメタンを効率的に除去できる浄化システムが必要となる。

一方、揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds; VOCs) とは、トルエンやホルムアルデヒドなどの室温でも揮発しやすい有機化合物の総称であり、塗料や接着剤の溶剤として必要不可欠なものとなっている。しかし、揮発した VOCs は有毒な可燃性ガスであり、中毒症状やガス爆発の原因となる。さらに、極低濃度でも「シックハウス症候群」や「化学物質過敏症」などの健康障害の原因物質となることから、大気中の VOCs を除去することが強く求められている。

現在までに様々な VOCs などの有害有機物の除去法が提案されているが、中でも、酸化触媒を接触させるだけで有機物を炭酸ガスと水に分解する触媒燃焼法は、簡易な設備で構築でき、連続使用可能でメンテナンスも不要であることから、最も実用的な浄化方法として注目されている。これまで、メタン酸化触媒としては、パラジウム担持アルミナ ($\text{Pd}/-\text{Al}_2\text{O}_3$) や、ペロブスカイト型酸化物、スピネル型酸化物が報告されているが、飽和炭化水素であるメタンは熱力学的に極めて安定で、触媒を用いたとしても 350 以上まで加熱する必要がある。一方、VOC 酸化触媒としては、白金担持アルミナ ($\text{Pt}/-\text{Al}_2\text{O}_3$) に加え、酸化鉄、酸化コバルトを始めとする複合酸化物、あるいはペロブスカイト型酸化物などが提案されている。しかし、いずれの触媒においても VOCs を CO_2 と H_2O へ完全分解するためには、少なくとも 150 まで触媒を加熱しなければならず、実用的な触媒とするにはより低温で機能させる必要があった。

2. 研究の目的

本研究では、従来触媒よりも低温でメタンや VOCs を完全燃焼できる触媒の創成を目指した。このためには、気相中の酸素だけでなく、格子内からも酸素を供給できる材料を助触媒として用いることが効果的であると考えられる。即ち助触媒は、大気中の酸素を酸化物イオンとして貯蔵し、活性種に放出する、酸素貯蔵放出特性を有していることが求められる。酸素の貯蔵・放出に伴い、格子内の酸化物イオンの移動が生じているため、酸化物イオン伝導性が向上することにより助触媒の特性も向上すると考えられる。そこで本研究では、格子内の酸化物イオン伝導の観点から、新規助触媒材料を設計し、メタンまたは VOCs の燃焼触媒を創製した。

3. 研究の方法

本研究では、低温でのメタンおよび VOCs の完全燃焼のため、助触媒として、自動車排ガス浄化用助触媒に用いられている酸化セリウム-酸化ジルコニウム ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) に着目した。これまでに、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ に、酸化ビスマス (Bi_2O_3) を固溶させた $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ が、低温でも酸素を放出できることが報告されている。これは、低価数イオンである Bi^{3+} を固溶させることで酸化物イオン欠陥が形成され、酸化物イオン伝導性が向上したためと考えられる。ところで、酸素が格子内に貯蔵・放出される際には酸化還元反応が生じていることから、助触媒の酸化還元能も影響していると考えられる。そこで、低価数かつ価数変化しやすい $\text{Ni}^{2+/3+}$ や $\text{Fe}^{2+/3+}$ を含む酸化ニッケル (NiO) や酸化鉄 (Fe_2O_3) を固溶させることで、酸化物イオン欠陥に加えて、酸化還元能も付与した $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-NiO}$ および $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を創製した。得られた $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MO}_x$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Fe}$) について、Pd や Pt とともに、高比表面積の $-\text{Al}_2\text{O}_3$ に共担持した触媒を創製し、メタンや VOCs の燃焼活性を調べた。また、活性には比表面積も影響することから、担体として高比表面積のメソポーラスシリカ SBA-16 (Santa Barbara Amorphous No. 16) を選択した $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{SBA-16}$ の創製も行った。

さらに、新しい助触媒材料として、格子内に酸化物イオン伝導経路を有するアパタイト型ケイ酸ランタン ($\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$) に着目した。 $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ は一次元の酸化物イオン伝導経路を有しているため、酸化物イオン伝導性固体電解質として知られている。また、 $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ に酸化還元能を付与させるため、 $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$ の Si^{4+} サイトに価数変化しやすい $\text{Co}^{2+/3+}$ イオンを部分置換させた $\text{La}_{10}\text{Si}_5\text{CoO}_{27-8}$ の創製も行い、メタンや VOCs の燃焼活性を調べた。

4. 研究成果

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-MO}_x$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$) を助触媒とし、Pd や Pt とともに、 $-\text{Al}_2\text{O}_3$ に共担持した触媒を創製した。各触媒について蛍光 X 線分析を行ったところ、いずれもほぼ仕込み組成通りであった。また、粉末 X 線回折測定より、Pt または PdO、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系の蛍石型構造、および $-\text{Al}_2\text{O}_3$ に帰属されるピークのみが観測され、目的の相が得られていることがわかった。

10wt% Pt/16wt% $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Ni}_{0.20}\text{O}_{2-8}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ を用い、トルエンに対する分解活性を評価した (図 1)。この触媒におけるトルエン完全燃焼温度は 100 であり、Ni を添加していない 10wt% Pt/16wt% $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2/-\text{Al}_2\text{O}_3$ (完全燃焼温度: 140) と比較して活性が大きく向上することがわかった。また、これまでに報告されている $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3/-\text{Al}_2\text{O}_3$ (完全燃焼温度: 120) と比較しても高い活性を示すことが明らかになった。

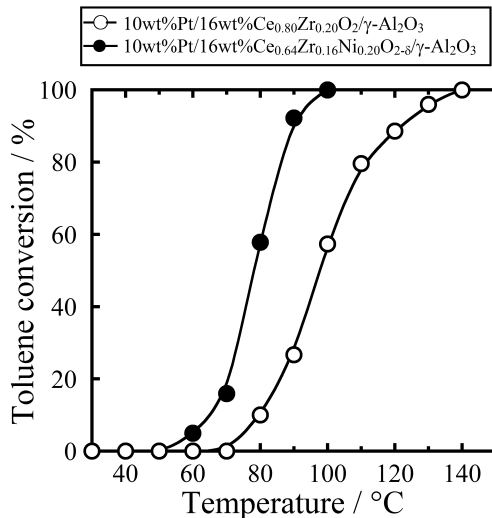


図 1 各触媒を用いた場合のトルエン転化率の温度依存性

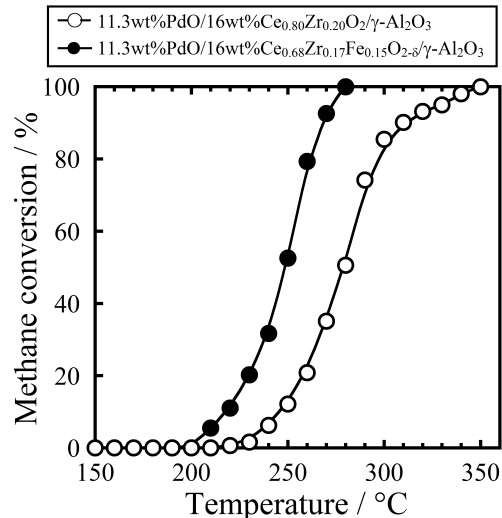


図 2 各触媒を用いた場合のメタン転化率の温度依存性

11.3wt%PdO/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Fe_{0.15}O_{2-δ}/γ-Al₂O₃ を用い、メタン酸化活性を評価した。その結果を、11.3wt%PdO/16wt%Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂/γ-Al₂O₃ の結果とともに図 2 に示す。Fe^{2+/3+}を固溶させていない場合は 350 でメタンを完全分解していたのに対し、Fe^{2+/3+}を固溶させることで、メタンは 70 低温の 280 で完全燃焼できることが明らかになった。さらに、その完全燃焼温度は、これまでに報告されている Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ (完全燃焼温度: 320) および Pt/CeO₂-ZrO₂-NiO/γ-Al₂O₃ (完全燃焼温度: 300) よりも低温であった。

CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ を助触媒とし、Pt とともに、SBA-16 に共担持した触媒を創製した。各触媒について蛍光 X 線分析を行ったところ、いずれもほぼ仕込み組成通りであった。また、粉末 X 線回折測定より、Pt、CeO₂-ZrO₂ 系の蛍光型構造、および SBA-16 に帰属されるピークのみが観測され、目的の相が得られていることがわかった。

0.7wt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Bi_{0.15}O_{2-δ}/SBA-16 のホルムアルデヒド転化率の温度依存性を図 3 に示す。比較のため、0.7wt%Pt/16wt%Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂/SBA-16 および SBA-16 の結果も併せて示す。なお、SBA-16 については、80 まで加熱した場合においてもホルムアルデヒドの分解は確認されなかった。一方、0.7wt%Pt/16wt%Ce_{0.80}Zr_{0.20}O₂/SBA-16 においてはホルムアルデヒドの分解が確認され、80 でホルムアルデヒドを 98% 分解できることがわかった。また、CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ を助触媒として用いることにより、触媒活性はさらに向上し、室温付近の 20 でホルムアルデヒドを完全燃焼できることが明らかになった。さらに、Pt 担持率を 0.5wt% まで減少させた場合においても、ホルムアルデヒドを 30 で完全分解できることがわかった。この活性は、既報の触媒 (2wt%Pt/MnO₂: 70 でホルムアルデヒドを完全燃焼) と比較して高活性であり、かつ Pt 量の低減も実現できていることがわかった。

以上の結果を踏まえ、CeO₂-ZrO₂ 系について、酸化物イオン伝導性、酸化還元能 (電子伝導) および酸素貯蔵放出特性の関係を調べた。その結果、酸化物イオン伝導性や電子伝導性が向上することにより、酸素貯蔵放出特性が向上することがわかった。さらに、助触媒の酸素貯蔵放出特性の増加に伴い、触媒活性が向上することも明らかになった。

このように、助触媒の酸素貯蔵放出特性には、酸化還元能だけでなく、酸化物イオン伝導性も関与していることがわかったことから、酸化物イオン伝導体として知られているアパタイト型酸化物 La₁₀Si₆O₂₇ について、助触媒としての性能を調べた。即ち、La₁₀Si₆O₂₇ を PdO とともに γ-Al₂O₃ に担持した触媒を合成し、触媒活性を調べた。11.3wt%PdO/20wt%La₁₀Si₆O₂₇/γ-Al₂O₃ のメタンの転化率の温度依存性を図 4 に示す。比較として、La₁₀Si₆O₂₇ と同様の構成元素であり、かつ La₁₀Si₆O₂₇ より導電率が極めて低い La₂O₃ (La₁₀Si₆O₂₇: σ₅₀₀ = 10⁻⁴ S·cm⁻¹, La₂O₃: σ₅₀₀ = 10⁻⁷ S·cm⁻¹) を用いた場合の結果を併せて示す。11.3wt%PdO/20wt%La₂O₃/γ-Al₂O₃ の場合は

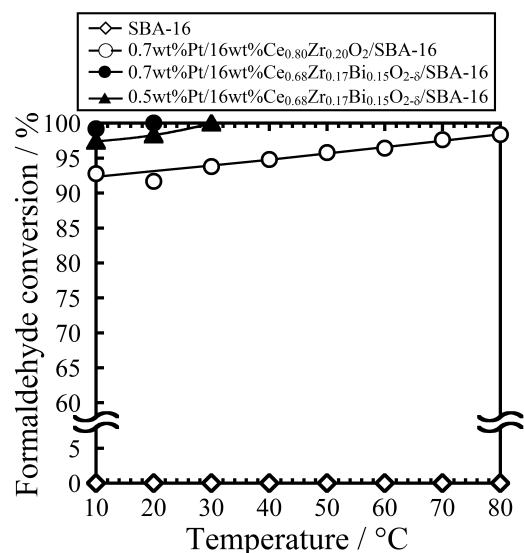


図 3 各触媒を用いた場合のホルムアルデヒド転化率の温度依存性

440 でメタンを完全燃焼していたのに対し、11.3wt%PdO/20wt%La₁₀Si₆O₂₇/ γ -Al₂O₃ を用いることで活性は向上し、390 で完全燃焼できることがわかった。これは、酸化物イオン伝導性を有する La₁₀Si₆O₂₇ から酸素種が効率的に供給されたためと考えられる。

ここで、格子内酸素が貯蔵放出される際に構成カチオンの価数は変化するが、La₁₀Si₆O₂₇ の構成カチオンはそれぞれ La³⁺、Si⁴⁺ で安定なイオンであることから、Si⁴⁺ サイトに価数変化しやすい Co^{2+/3+} を導入することで酸化還元能を付与した La₁₀Si_{6-x}Co_xO_{27- δ} を創製した。これを PdO とともに γ -Al₂O₃ に担持した触媒を合成し、触媒活性を調べた。

La₁₀Si₆O₂₇ に Co^{2+/3+} を添加した La₁₀Si_{6-x}Co_xO_{27- δ} について粉末 X 線回折測定を行ったところ、固溶限界組成は $x = 1.0$ であった。これを用いて触媒活性を調べた結果を、図 4 に併せて示す。Co^{2+/3+} の添加により触媒活性はさらに向上し、メタンを 310 で完全燃焼できることが明らかになった。これは、価数変化しやすい Co^{2+/3+} を添加することで、アパタイト型酸化物の酸化還元能が増加したためと考えられる。さらに、La₁₀Si₅CoO_{27- δ} 助触媒はトルエン酸化にも効果を発揮し、10wt%Pt/20wt%La₁₀Si₅CoO_{27- δ} / γ -Al₂O₃ が 120 でトルエンを完全燃焼 (10wt%Pt/ γ -Al₂O₃ は完全燃焼温度 140) することも明らかにしている。

以上のように本研究では、CeO₂-ZrO₂ 系助触媒について、酸化物イオン伝導性の観点から材料設計を行った結果、従来触媒よりも低温でメタン、トルエン、ホルムアルデヒドを完全燃焼できる触媒を実現した。さらに、従来の触媒設計指針にはなかった格子内の酸化物イオン伝導の観点から、アパタイト型ケイ酸ランタンを助触媒とした新規触媒も実現した。

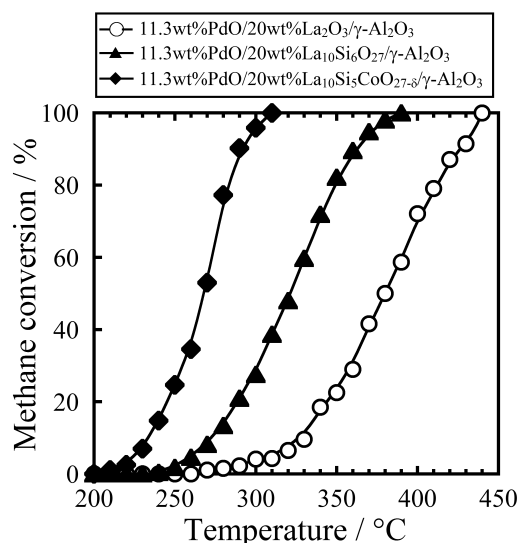


図 4 各触媒を用いた場合のメタン転化率の温度依存性

5 . 主な発表論文等

(研究代表者には下線)

[雑誌論文] (計 7 件) (いずれも査読あり)

K. Matsuo, N. Nunotani, and N. Imanaka, “Catalytic Toluene Combustion over Pt Loaded on Lanthanum Silicate with Apatite-type Structure”, *Funct. Mater. Lett.*, **in press**.

DOI: 10.1142/S1793604719500747

K. Matsuo, N. Nunotani, and N. Imanaka, “Complete Oxidation of Formaldehyde over the Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/SBA-16 Catalyst”, *Chem. Lett.*, **47**, 715-718 (2018).

DOI: 10.1246/cl.180153

M. Jeong, N. Nunotani, and N. Imanaka, “Relationship between the Conductivities of CeO₂-ZrO₂-MO_x (M = Bi, Ca, Sn, Ni, Fe) Solid Solutions and Catalytic Activities during Methane Oxidation”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 158-164 (2018).

DOI: 10.1246/bcsj.20170274

N. Nunotani, N. Moriyama, K. Matsuo, and N. Imanaka, “Novel Catalysts for Methane Combustion based on Cobalt-doped Lanthanum Silicates having an Apatite-type Structure”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 40344-40350 (2017).

DOI: 10.1021/acsami.7b14069

N. Nunotani, N. Moriyama, K. Matsuo, and N. Imanaka, “Catalytic Methane Combustion over Novel Catalyst Based on Oxide Ion Conducting Lanthanum Silicate”, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **125**, 773-775 (2017).

DOI: 10.2109/jcersj2.17067

M. Jeong, N. Nunotani, N. Moriyama, and N. Imanaka, “Introduction of NiO in Pt/CeO₂-ZrO₂/ γ -Al₂O₃ Catalysts for Removing Toluene in Indoor Air”, *Mater. Lett.*, **208**, 43-45 (2017).

DOI: 10.1016/j.matlet.2017.05.048

M. Jeong, N. Nunotani, N. Moriyama, and N. Imanaka, “Effect of Introducing Fe₂O₃ into CeO₂-ZrO₂ on Oxygen Release Properties and Catalytic Methane Combustion over PdO/CeO₂-ZrO₂-Fe₂O₃/ γ -Al₂O₃ Catalysts”, *Catal. Sci. Technol.*, **7**, 1986-1990 (2017).

DOI: 10.1039/C6CY02675C

〔学会発表〕(計12件)

CeO₂-ZrO₂ 系助触媒の伝導性及び酸素貯蔵放出特性が触媒活性に与える影響, 布谷直義, Jeong Minchan, 今中信人, 日本セラミックス協会 2019 年年会, 2019 年 3 月 24 ~ 26 日, 工学院大学 (新宿区).

ケイ酸ランタンを母体として用いた新規なトルエン燃焼触媒, 松尾健司, 布谷直義, 今中信人, 第 57 回セラミックス基礎科学討論会, 2019 年 1 月 16 ~ 17 日, 仙台国際センター(仙台市).

Complete Combustion of Toluene over Pt/CeO₂-ZrO₂-NiO/γ-Al₂O₃, Naoyoshi Nunotani, Minchan Jeong, Naoki Moriyama, Nobuhito Imanaka, The 35th International Korea-Japan Seminar on Ceramics (KJ-Ceramics 35), 2018 年 11 月 21 ~ 24 日, Gangneung Lakai Sandpine Resort (Gangneung, Korea).

ランタンシリケート系触媒によるトルエンの完全燃焼, 布谷直義, 松尾健司, 今中信人, 第 122 回触媒討論会, 2018 年 9 月 26 ~ 28 日, 北海道教育大学 (函館市).

Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/SBA-16 を用いたホルムアルデヒドの完全燃焼, 松尾健司, 布谷直義, 今中信人, 第 13 回日本セラミックス協会関西支部学術講演会, 2018 年 7 月 27 日, 姫路商工会議所 (姫路市).

ランタンシリケートを母体としたトルエン完全燃焼触媒, 松尾健司, 布谷直義, 今中信人, 第 34 回希土類討論会, 2018 年 5 月 15 ~ 16 日, タワーホール船堀 (江戸川区).

Pt 担持 CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ 触媒を用いたホルムアルデヒドの完全酸化, 松尾健司, 布谷直義, 今中信人, 第 121 回触媒討論会, 2018 年 3 月 21 ~ 23 日, 東京大学 (目黒区).

Novel Catalyst for Methane Oxidation Based on Oxide-ion conducting Lanthanum Silicate, Kenji Matsuo, Naoki Moriyama, Naoyoshi Nunotani, Nobuhito Imanaka, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2017 年 11 月 22 ~ 25 日, 浜名湖ロイヤルホテル(浜松市).

Effect of Introducing Fe₂O₃ into CeO₂-ZrO₂ on Catalytic Methane Combustion over PdO/CeO₂-ZrO₂-Fe₂O₃/γ-Al₂O₃, Naoyoshi Nunotani, Minchan Jeong, Naoki Moriyama, Nobuhito Imanaka, The 34th International Japan-Korea Seminar on Ceramics, 2017 年 11 月 22 ~ 25 日, 浜名湖ロイヤルホテル (浜松市).

Pt 担持 CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ 触媒によるホルムアルデヒドの完全燃焼, 松尾健司, 布谷直義, 今中信人, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 2017 年 9 月 19 ~ 21 日, 神戸大学 (神戸市).

ケイ酸ランタンを母体として用いた新規なメタン完全燃焼触媒, 布谷直義, 森山尚紀, 松尾健司, 今中信人, 日本セラミックス協会第 30 回秋季シンポジウム, 2017 年 9 月 19 ~ 21 日, 神戸大学 (神戸市).

Pt 担持 CeO₂-ZrO₂-NiO 触媒を用いたトルエンの完全酸化, 布谷直義, Jeong Minchan, 森山尚紀, 今中信人, 第 120 回触媒討論会, 2017 年 9 月 12 ~ 14 日, 愛媛大学 (松山市).

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~imaken/>