

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05159

研究課題名（和文）水を利用した自己組織化による貴金属ナノ粒子触媒の構造制御

研究課題名（英文）Structure control of noble metal nanoparticle catalyst by self-organization process using water

研究代表者

富田 衷子 (Tomita, Atsuko)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：70392636

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）：本研究は貴金属ナノ粒子触媒の構造制御を触媒処理によって実現することを目指した。水を利用し比較的低温の熱処理で貴金属を移動させる「水処理」は白金-アルミナ系触媒において白金の移動を促進した。少量の酸化セリウムを添加しさらに水処理を行うことによって、高温でのシンタリングが抑制されプロパン酸化活性が向上した。水処理によって、白金とアルミナ表面上に高分散したセリウム種との相互作用が強くなり、セリウム種が容易に還元される状態になったと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属担持触媒は様々な用途に有用であるが、貴金属は高価であり供給元が偏在しているために、より少量での高活性化が必要である。そのためには、活性金属の構造を高度に制御することが有効である。本研究の触媒構造制御方法は、水を利用し比較的低温の熱処理で貴金属を移動させる、低環境負荷な方法である。反応機構を解明したことは学術的に重要である。また、本研究での検討により各種貴金属への適用も期待できる。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this study is to control the structure of metal nanoparticles by self-organization process during catalyst treatment with water under moderate conditions. Our strategy is based on the enhancement of the mobility of Pt species by water on support surface. The effect of Ce doping and water treatment on Pt sintering at high temperature was studied for Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. A small amount of Ce doping and water treatment of Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> inhibited the Pt sintering caused by ageing and lowered the propane oxidation temperature. The reduction temperature of Ce species on water-treated catalysts was lower than that of untreated catalysts, probably owing to a stronger interaction between Pt and Ce. The increased reducibility of Ce species may be the reason for the improved oxidation activity of the catalysts.

研究分野：触媒の構造と反応

キーワード：貴金属触媒 ナノ粒子 構造制御 界面形成 水処理

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

貴金属担持触媒は排気ガス浄化や合成など様々な用途に有用である。しかし、貴金属は高価であり、また供給元が偏在しているために、より少量での高活性化が必要である。そのためには、活性金属の粒子サイズや触媒構造を高度に制御することが有効である。これまでに多くの研究がおこなわれているが、通常有機溶媒や保護剤を利用したり複雑な手法が必要であったりするため、簡便かつ低環境負荷で高度に構造制御可能な技術が求められている。本研究は、調製時に水を利用し比較的低温の熱処理で貴金属を移動させることで、触媒構造の制御を目指した。

### 2. 研究の目的

本研究は、水を利用した熱処理(水処理)を行うことで貴金属が移動する現象を利用し、貴金属ナノ粒子触媒の構造制御を行う。貴金属が移動する過程で、助触媒やアンカーとなる酸化物に引き寄せられると考えられるため、水処理により貴金属と助触媒との界面を形成して助触媒効果を最大限に発現させたり、アンカー効果によりシンタリングを抑制させることが期待できる。そこで、この現象の機構を解明し、処理条件を最適化して構造制御の手法を確立することを目的とした。

### 3. 研究の方法

本研究では、(1) 貴金属ナノ粒子のサイズ制御と界面形成、(2) アンカー効果によるシンタリング抑制、(3) 各種貴金属触媒の触媒処理効果について以下のように研究を進めた。

#### (1) 貴金属ナノ粒子のサイズ制御と界面形成

我々が開発した水処理(W)は、貴金属担持触媒粉体に水を添加した後に還元雰囲気中で熱処理を行う方法である。この水処理による貴金属ナノ粒子のサイズ変化の評価には Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を使用し、界面形成状態の評価には担体の Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に少量の CeO<sub>2</sub> を添加した Pt/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を使用した。水処理前後の触媒を評価した。

#### (2) アンカー効果によるシンタリング抑制

これまでの研究で、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を添加してさらに水処理を行った時に、高温での Pt シンタリングが抑制されることとプロパン酸化反応活性が向上することを見出してきたので、本研究では CeO<sub>2</sub> を添加してシンタリング抑制効果と反応性向上の機構解明を行った。Pt/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒で CeO<sub>2</sub> の担持量と触媒処理方法を変化させ、800 熱処理(H)後の触媒特性及び 1000ppmC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>+10%O<sub>2</sub>/Ar 中でのプロパン酸化反応活性を評価した。

#### (3) 各種貴金属触媒の触媒処理効果

触媒処理に対して貴金属はそれぞれ異なった挙動を示すと考えられるため、適切な処理条件の選択が重要である。そこで貴金属の種類を変えて、各種熱処理と水処理による貴金属粒子径の変化を比較した。Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では大気中約 600 以上の焼成で Pt が顕著に粒成長する。本研究では、そのような粒成長が起こらない低温(200~400 )において還元雰囲気での処理を行うことで穏やかな粒成長を伴う構造制御を目指した。

### 4. 研究成果

#### (1) 貴金属ナノ粒子のサイズ制御と界面形成

水処理前後の触媒の Pt 粒子サイズを高角散乱環状暗視野走査透過電子顕微鏡法(HAADF-STEM)により観測した。水処理前に Pt の粒子サイズは 1nm 以下であったところ水処理によって 1nm 以上に大きくなった。これは水処理によって Pt が移動したためである。この効果は CeO<sub>2</sub> を添加した触媒でも同程度であった。Pt-Ce 間の相互作用に与える水処理の影響を調べるために、各触媒の昇温還元測定(H<sub>2</sub>-TPR)を行った。(図1)Pt未担持の3.6wt%Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の場合、Ce<sup>4+</sup>からCe<sup>3+</sup>への還元ピークは350であったが、Pt担持によって(1wt%Pt/3.6wt%Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)331へ、さらに水処理によって(1wt%Pt/3.6wt%Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_W)300へと低温へシフトした。また、フーリエ変換赤外分光法(FT-IR)によりPtに吸着したCOの赤外吸収を測定したところ、水処理によって高波数シフトしたことからPtの電子密度が減少したことが示唆された。これらの結果から水処理によってPtとCeとの相互作用が増大したことが示唆された。

#### (2) アンカー効果によるシンタリング抑制

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびPt/Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に800熱処理(H)を行った後のPt粒子径およびプロパン酸化反応活性を評価した。熱処理後の触媒についてXRD測定を行い、Pt(111)のピークの半値幅から

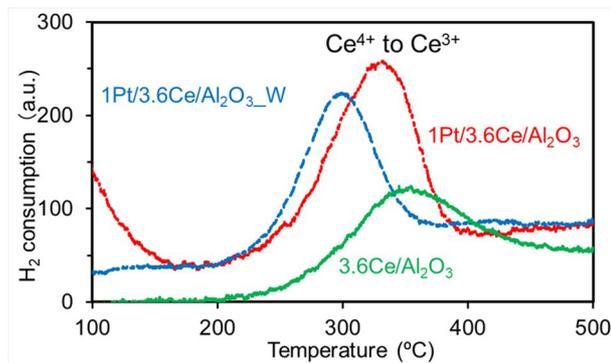


図 1. 1wt%Pt/3.6wt%Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の水処理有り (\_W)、無し、及び 3.6wt%Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の H<sub>2</sub>-TPR。

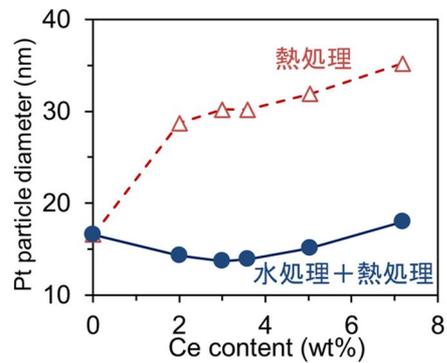


図 2. 1wt%Pt/(0-7.2wt%)Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の XRD 測定結果から見積もった Pt 粒子径。

Pt 粒子径を見積もった。(図 2) Pt 粒子径は水処理有りの触媒の方が小さく、Ce 量が 3.6wt% の時に最も小さい値 (14nm) となった。XRD 測定において Ce 由来のピークは Ce 量が 2wt% まで見られなかったが、3.6wt% 以上に増加すると CeO<sub>2</sub> のピークが徐々に増加して粒子の形成が示唆されたことから、Ce は 3.6wt% 付近までは高分散状態で存在していると考えられる。

熱処理後の触媒のプロパン酸化反応活性は CeO<sub>2</sub> 添加及び水処理の両方を行うことによって向上した。(図 3) Ce 量を変化させた場合 3.6wt% で最も活性が高く 50% 転化温度 (T<sub>50</sub>) は 330 °C であった。これは Ce を添加しない触媒 Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の T<sub>50</sub> より 70 °C 低温であった。

プロパン酸化反応中の表面吸着種を in situ FT-IR 測定により観察したところ、反応中間体は炭酸塩、カルボン酸塩であって、これが水処理有りの触媒ではより低温から生成することが分かった。従って、水処理により Pt-Ce 相互作用が増大して Pt の電子密度が減少し、プロパン酸化反応における C-H 解離が促進されたと考えられる。

Pt 粒子サイズと CeO<sub>2</sub> 添加の効果を分離するために、反応温度 250 °C におけるプロパン酸化反応速度と Pt 粒子径から表面に露出した Pt 1 原子当たりの触媒回転頻度 (TOF) を求めた。(図 4) 水処理有りの触媒では Ce 量 3.6wt% まで TOF は増加しその後は一定であった。これに対して水処理無しの触媒では CeO<sub>2</sub> 添加によって TOF は増加しなかった。

以上の様に Pt シンタリング抑制とプロパン酸化反応活性に最も効果があったのは、添加する Ce 量 3.6wt% の時であり、CeO<sub>2</sub> は Ce 量 3.6wt% 付近までは高分散状態が増加すると考えられることから、水処理は Pt と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 表面上に高分散した Ce との相互作用を強め、高温でのシンタリングを抑制し、CeO<sub>2</sub> が容易に還元されること及び Pt の電子状態変化によりプロパン酸化反応活性が向上したと考えられる。

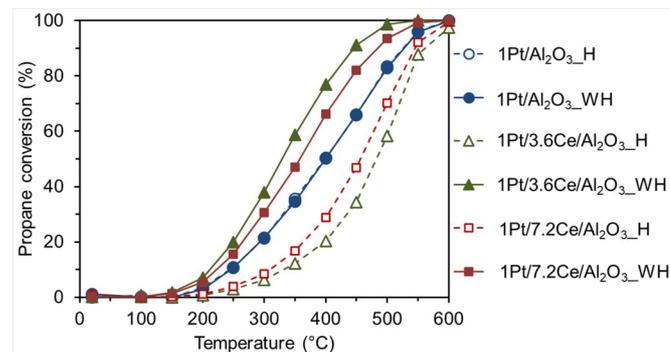


図 3. 1wt%Pt/(0-7.2wt%)Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の水処理有り (\_W) 又は無しの触媒の熱処理後 (\_H) のプロパン酸化反応の温度依存性。

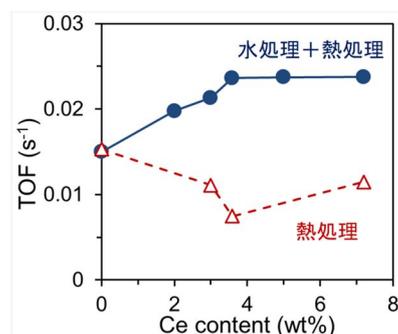


図 4. 1wt%Pt/(0-7.2wt%)Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の 250 °C におけるプロパン酸化反応速度から求めた TOF。

### (3) 各種貴金属触媒の水処理効果

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、及び Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の 3 触媒を無加湿及び加湿還元雰囲気と、水処理の 3 条件、それぞれ 200 及び 400 °C の 2 温度の合計 6 条件で処理し、金属分散度測定から貴金属粒子径を見積もった。図 5 に示すように、無加湿処理後を基準として比較した場合、Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒では、加湿処理後の粒子径は 1.1 倍程度であったが、水処理後では 1.4 倍となった。このように水処理は無加湿及び加湿処理と比べて Pt の移動が促進された。この効果は処理温度 200 °C の方が 400 °C より大きかった。同様に Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒でも、加湿処理後と比べて水処理後の方が粒子径が大きくなり、無加湿処理後を基準として水処理では 1.3~1.4 倍となったが加湿処理では 1.1 倍以下であ

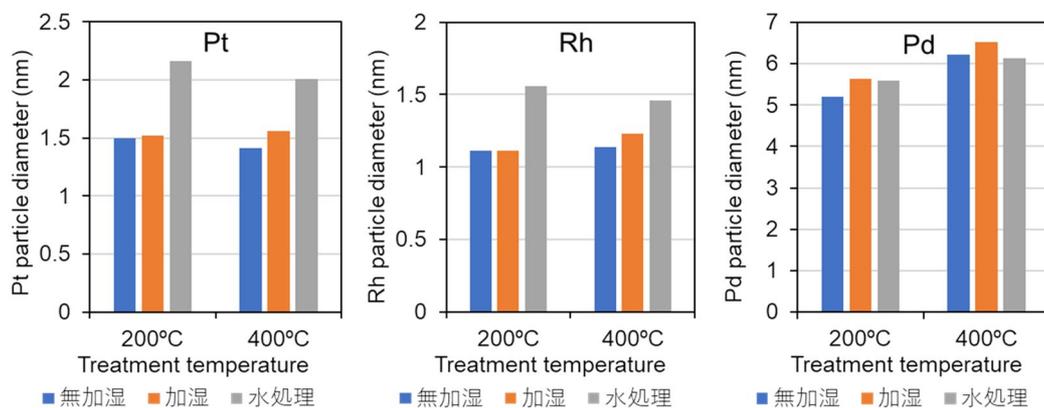


図 5. 2.5wt%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2.5wt%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、2.5wt%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を無加湿及び加湿還元雰囲気、及び水処理の3条件、それぞれ200及び400の2温度、合計6条件で処理した触媒の、金属分散度測定から求めた貴金属粒子径。

った。これに対してPd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒では、3種の処理方法で粒子径の差は小さかった。しかし400℃処理では200℃処理と比較して粒子径が1.1~1.2倍となり、水の存在より温度の影響が大きかった。以上より、担持触媒上で貴金属を移動させることによる貴金属粒子径制御には、貴金属の種類によって異なる処理方法を選択することが必要であり、PtおよびRhの場合には水処理の有効性が示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Tomita Atsuko, Miki Takeshi, Tai Yutaka	4. 巻 47
2. 論文標題 Effect of water treatment and Ce doping of Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalysts on Pt sintering and propane oxidation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Research on Chemical Intermediates	6. 最初と最後の頁 2935 ~ 2950
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s11164-021-04449-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 富田 昶子、三木 健、多井 豊
2. 発表標題 Pt/Ce/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 触媒における水処理がPt粒子径およびプロパン酸化に与える影響
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------