

機関番号：13903

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651077

研究課題名(和文)触媒反応における酸化物格子酸素の役割と動的挙動の解明

研究課題名(英文) Clarification of essential role and dynamic behavior of lattice oxygen species in metal oxide for catalytic oxidation reactions

研究代表者

羽田 政明 (Haneda, Masaaki)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70344140

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：酸化反応における格子酸素の役割と動的挙動の解明を目指し、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒上でのCOおよびカーボンの酸化反応について詳細な検討を行った。気相反応成分であるCOの酸化反応においては、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>のバルク内格子酸素が反応に関与することがわかった。一方、固体反応成分であるカーボンの酸化反応に対しては、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>2粒子の表面近傍の格子酸素が高い活性を有しており、格子内での酸素種の移動性が触媒活性に影響を及ぼす因子であることを明らかにした。CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>の粒子形態を制御することで格子酸素の反応性も制御することができ、高活性な酸化触媒の創成につながる触媒設計指針を提案することができた。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the essential role and dynamic behavior of lattice oxygen species for oxidation reactions, the catalytic performance of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> mixed oxides for CO and carbon oxidation reactions was investigated. It was found that lattice oxygen species, which present in the bulk of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> particles, can participate in the oxidation of CO as gaseous reactant. On the other hand, lattice oxygen species present at the surface vicinity of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> particles was found to be highly reactive toward carbon as solid-type reactant. The mobility of oxygen species in the lattice of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> was suspected to be an important factor to determine the catalytic performance for oxidation reactions. We proposed that the morphology of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> particles is responsible for the reactivity of lattice oxygen species toward various reactants, leading to development of highly active catalysts for oxidation reactions.

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術・環境材料

キーワード：環境負荷低減技術 触媒反応 触媒機能解析 触媒調製化学

### 1. 研究開始当初の背景

燃焼排ガス中に含まれる一酸化炭素(CO)や未燃の炭化水素(HC)を無害化するために白金等の貴金属を酸化物に担持した触媒が利用されている。高い活性を示す触媒の開発には絨爆撃的な手法が一般的であるが、一方で触媒の活性点構造や作用機構の解明に基づいた触媒設計手法の確立が学術的な観点のみならず、様々な反応の触媒開発に展開できる実用的にも重要な研究要素である。このような観点から、研究代表者らはこれまでにCOやHCの酸化反応における触媒活性支配因子の解明を目指した研究を実施し、触媒成分が同じ(例えば白金)であっても担体となる金属酸化物によって触媒性能は大きく異なること、不定比性の酸化物(例えばセリウム系酸化物)を担体とすると高い酸化活性を発現することを見出している。不定比性酸化物の効果は反応ガス中の酸素濃度に強く依存し、低い酸素濃度条件で顕著な効果が現れる。この要因として不定比性酸化物中の格子酸素が反応に関与しているためと考えられている。酸化反応における格子酸素の関与については多くの報告があるが、触媒の酸素放出特性と触媒活性の相関性に基づいた議論が多く、格子酸素の関与を直接解明した報告は少ない。新奇な高性能触媒の開発のためには、触媒作用の本質に基づいた反応場の設計・構築が重要であり、特に酸化反応においては、酸化物格子酸素の役割と動的挙動の解明が必要である。

### 2. 研究の目的

金属酸化物に白金などの貴金属を担持した触媒上でのCOやHCの酸化反応における酸化物格子酸素の関与が知られており、図1に示すような反応モデルが提案されている。しかし、使用する触媒成分や反応の種類によって格子酸素の役割や動的な挙動は異なることが考えられる。また、運転状況により排気ガス中の酸素濃度が大きく変動する自動車排ガスに含まれる有害成分の浄化においては酸化物格子酸素の役割の重要性が指摘されている。本研究では、自動車排ガス浄化触媒に用いられ、格子酸素の反応性が高いといわれている酸化セリウム-酸化ジルコニウム(CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>)系複合酸化物に着目し、

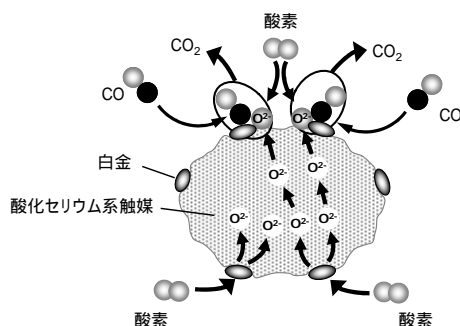


図1 格子酸素が関与する触媒反応モデル

ガス成分であるCOと固体成分であるカーボンの酸化物格子酸素との反応性評価し、異なる反応系での格子酸素の役割と動的挙動を解明する。さらに得られた知見に基づいた最適反応場を実現するための触媒設計手法の提案を目指す。

### 3. 研究の方法

本研究では、触媒反応における酸化物格子酸素の本質的な役割を解明するため、自動車排ガス浄化触媒に酸素貯蔵材として利用されているCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系触媒を用いる。反応系によって酸化物格子酸素の役割が異なるかどうかを明らかにするため、CO酸化反応とカーボンの酸化反応の二種類の反応を検討する。具体的には下記の検討を行った。

#### (1) 排ガス浄化反応におけるCeO<sub>2</sub>添加効果の検討

モデル触媒としてZrO<sub>2</sub>にCeO<sub>2</sub>を担持した触媒を調製し、触媒活性種である貴金属(Pt、Pd、Rhなど)を担持した触媒について、CO酸化活性を評価し、排ガス浄化反応において酸化物格子酸素が関与することを示唆する知見を得るための検討を行う。

#### (2) CO酸化反応における格子酸素の動的挙動の解明

CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>にPtを担持した触媒上でのCO酸化反応において、同位体酸素(<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)を用いて格子酸素の動的挙動を明らかにする。

#### (3) カーボン酸化反応における格子酸素の動的挙動の解明

カーボンは固体成分であることから、やはり固体である触媒との接触界面における格子酸素の反応性が気相反応成分と比較して重要であると考えられる。そこで、酸化セリウムの形態が異なる複数のCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合酸化物を調製し、カーボンの酸化活性評価を行うとともに、同位体酸素(<sup>18</sup>O<sub>2</sub>)を用いて格子酸素の動的挙動を明らかにする。得られた知見に基づき、本反応に最適な活性点構造の提案を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) 排ガス浄化反応におけるCeO<sub>2</sub>添加効果の検討

モデル触媒として、20mol% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>触媒を含浸法により調製した。さらに触媒成分として、1wt% Pt、1wt% Pd、0.5wt% Rhを含浸法により担持した。また比較として、Pt、Pd、RhをZrO<sub>2</sub>に担持した触媒も調製した。排ガス浄化反応における格子酸素の関与を明らかにするために、変動条件下におけるCO酸化活性を評価した。反応は固定床流通式反応装置を用い、触媒0.1gに反応ガスとして0.1% NO、0.3% CO、0.04% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、0.1% H<sub>2</sub>、0.33% O<sub>2</sub>、2% H<sub>2</sub>Oを含むN<sub>2</sub>ベースのガスを500 ml/minで流通させて行った。この際、

0.3% H<sub>2</sub>/0.15% O<sub>2</sub>を2Hzの条件で導入することにより、自動車排ガスに近い変動条件での評価を行った。

図2に評価した触媒のCO酸化活性をまとめる。図から明らかなように担持した貴金属の種類に関係なく、20mol% CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>に担持した触媒が高いCO酸化活性を示した。この場合、貴金属とCeO<sub>2</sub>の相互作用による活性向上効果が推察されるが、同時に評価したNO還元性能はCeO<sub>2</sub>の存在により低下したことから、CeO<sub>2</sub>がCO酸化反応を促進したものと考えられる。おそらく、CeO<sub>2</sub>からの格子酸素が貴金属上で活性化され、CO酸化反応を促進したものと推察される。

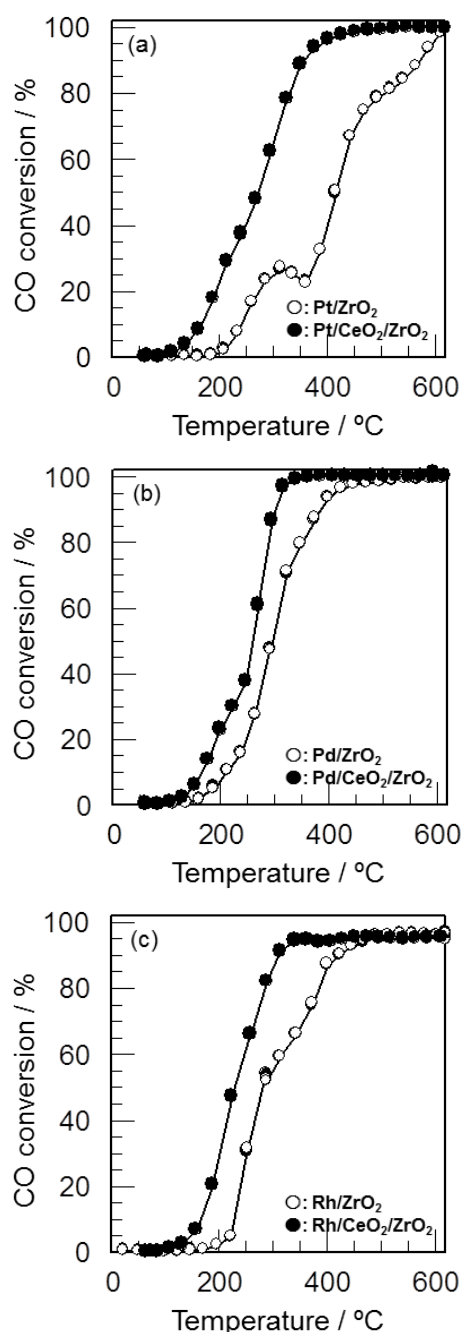


図2 ZrO<sub>2</sub>およびCeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub>に(a) Pt, (b) Pd, (c) Rhを担持した触媒のCO酸化活性

## (2) CO酸化反応における格子酸素の動的挙動の解明

CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>複合酸化物触媒上でのCO酸化反応における格子酸素の動的挙動を解明するため、反応ガスに<sup>16</sup>O<sub>2</sub>と<sup>18</sup>O<sub>2</sub>を交互に切り替えた際のCO<sub>2</sub>生成物中の同位体分布の変化を測定した。本研究では、より均一な複合酸化物が得られる共沈法によりCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>を調製し、さらに1wt% Ptを担持した触媒を調製した。CO酸化反応は固定床流通式反応装置を用い、触媒0.05gに反応ガスとして0.5% CO、0.25% O<sub>2</sub> (<sup>16</sup>O<sub>2</sub> or <sup>18</sup>O<sub>2</sub>)を含むHeベースのガスを50 ml/minで流通させて行った。反応温度は100°Cとし、生成物は質量分析計により計測した。

図3にCO<sub>2</sub>生成物中の同位体分布の計測結果を示す。CO+<sup>16</sup>O<sub>2</sub>の反応条件では、C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>の生成が定常的に観察された。この状態で<sup>16</sup>O<sub>2</sub>から<sup>18</sup>O<sub>2</sub>に切り替えると、C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>の生成は徐々に減少し、替わってC<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの生成量が徐々に増加した。ここで気相酸素のみが反応に関与する場合、C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの生成は認められず、<sup>18</sup>O<sub>2</sub>に切り替えた直後からC<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の生成が認められるはずである。しかしながら、CO+<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の反応条件における主な生成物はC<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oであり、C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>は徐々に生成したことから、気相酸素が直接CO酸化反応に関与していないことが推察される。さらに<sup>16</sup>O<sub>2</sub>に反応ガスを切り替えると、C<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の生成は直ちに減少したのに対し、C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの生成量は徐々に減少した。以上の結果より、Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒上でのCO酸化反応において、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>中の格子酸素が反応に関与することが明らかになった。さらに、CO+<sup>18</sup>O<sub>2</sub>の反応条件において、C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>Oの生成が定常に達したことから、気相酸素の格子内への取り込みは速く、また格子酸素として取り込まれた酸素種の反応性は高いことが明らかとなった。

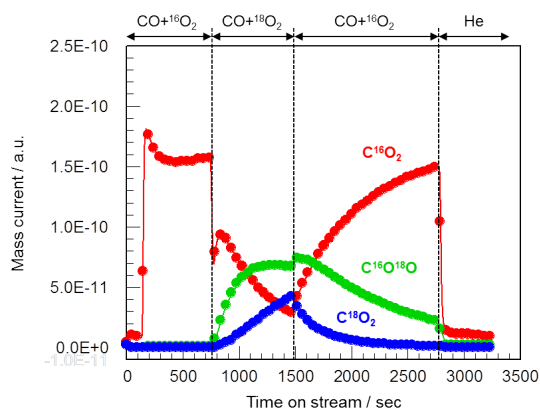


図3 1% Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>触媒上でのCO酸化反応におけるCO<sub>2</sub>生成物中の同位体分布

## (3) カーボン酸化反応における格子酸素の動的挙動の解明

これまでの検討により、CO酸化反応にお

いて  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  中の格子酸素が反応に関与することが明らかになった。これはガス成分である  $\text{CO}$  が  $\text{Pt}$  などの貴金属粒子表面に吸着することにより、貴金属と  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  との界面で酸化反応が進行していることを示唆している。

一方、排ガス浄化反応において、カーボンを含む粒子状物質 (PM) を低温で燃焼することが求められている。 $\text{CO}$  と同様にカーボンも酸素と反応することから、格子酸素の反応性を利用することで、より低温での燃焼が期待できる。しかしながら、カーボンの格子酸素との反応について詳細な検討がなされた例は少なく、また気相反応成分との反応性が直接比較された報告はない。そこで本研究では、格子酸素の反応性が異なると推察される2種類の  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  複合酸化物を調製し、カーボンの燃焼特性を評価した。

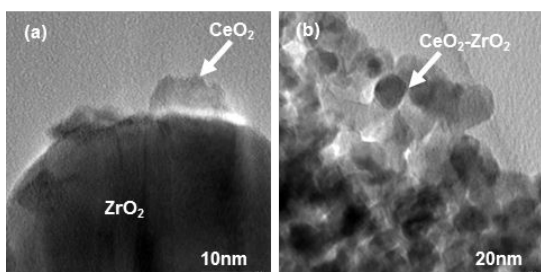


図4 (a) CZ-IMP と (b) CZ-CP の TEM 像

20mol%  $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  は含浸法 (CZ-IMP) と共沈法 (CZ-CP) の2種類の方法で調製した。調製した触媒のTEM写真を図4に示す。CZ-IMPでは  $\text{ZrO}_2$  粒子表面に10nmの  $\text{CeO}_2$  粒子が分散担持されているのに対し、CZ-CPでは15nm程度の  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  粒子から構成されていることがわかった。

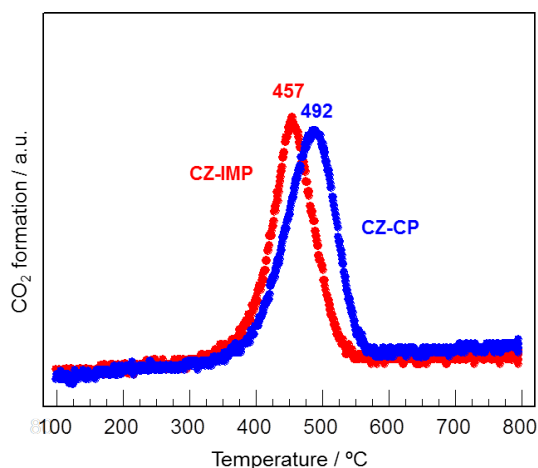


図5 CZ-IMP (●) と CZ-CP (●) のカーボン燃焼特性

これら2種類の触媒のカーボン燃焼特性を評価した。触媒とカーボンブラックを30:1の重量比で乳鉢混合し、0.1gの混合粉末に10%  $\text{O}_2/\text{N}_2$  ガスを500ml/minで流通させ、触

媒層を  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  で昇温させた際の  $\text{CO}_2$  生成量をガス分析計により計測した。結果を図5に示す。図から明らかなように、2種類の触媒でカーボンの燃焼特性は異なり、CZ-IMPの方が低温でカーボンを燃焼できることがわかった (CZ-IMP:  $457^\circ\text{C}$ , CZ-CP:  $492^\circ\text{C}$ )。図6には  $\text{H}_2\text{-TPR}$  の測定結果を示す。これは格子酸素と水素の反応性を調べたものであるが、図5の結果とは異なり、CZ-CPの方が低温で、かつ水素の消費量が多く、水素と格子酸素の反応性が高いことを示唆している。したがって、格子酸素の気相反応成分と固体反応成分に対する反応性は、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  の形態によって異なることが明らかとなった。

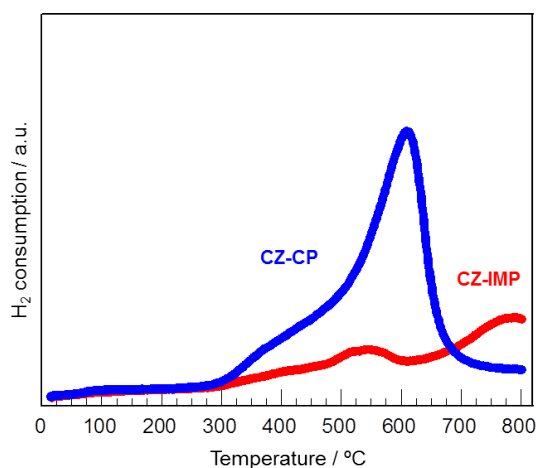


図6 CZ-IMP (●) と CZ-CP (●) の  $\text{H}_2\text{-TPR}$  プロファイル

そこで、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  の形態の違いによる格子酸素の反応挙動を調べるため、反応ガスに  $^{18}\text{O}_2$  を用いてカーボンの燃焼性能を評価した。図7には  $450^\circ\text{C}$  で1%  $^{18}\text{O}_2/\text{He}$  を流通させた条件下で生成した  $\text{CO}_2$  の同位体分布をまとめる。いずれの触媒においても、反応ガスに  $^{18}\text{O}_2$  のみが含まれているにも関わらず、 $\text{C}^{16}\text{O}_2$  の生成が顕著に見られた。これは格子酸素がカーボン燃焼に直接関与していることを示す結果である。しかしながら  $\text{C}^{16}\text{O}_2$  の生成挙動は触媒により大きくことなっている。カーボン燃焼活性の高い CZ-IMP では、 $\text{C}^{16}\text{O}_2$  の生成は一段階であったのに対し、CZ-CPでは二段階で生成する挙動が見られた。また  $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  の生成量は CZ-IMP の方が多いこともわかった。これらの結果から、CZ-IMPにおいては格子酸素が移動しやすく、おそらく  $\text{CeO}_2$  粒子表面近傍の格子酸素が主に反応に関与していることが推察される。一方、CZ-CPでは内部の格子酸素もカーボン燃焼に関与するものの、その移動が律速となっているものと考えられる。

本研究を実施することにより下記のことが明らかになった。

$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  中の格子酸素は、気相反応成分 ( $\text{CO}$ ) と固体反応成分 (カーボン) に

関係なく、酸化反応に關与する。  
 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$  の形態により格子酸素の気相  
 反応成分と固体反応成分に対する反応性  
 は異なる。

気相反応成分に対しては、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  の  
 バルク内格子酸素も反応に關与するの  
 に対し、固体反応成分に対しては  $\text{CeO}_2$  粒子  
 表面近傍の格子酸素が反応に關与する。

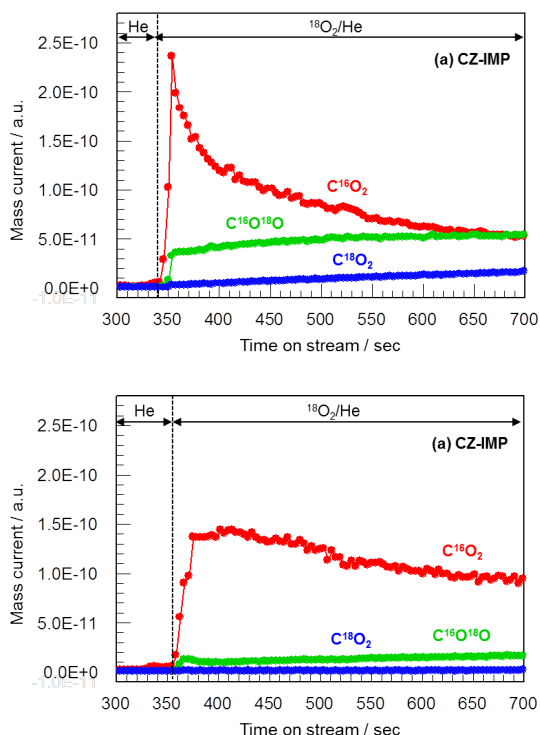


図7 (a) CZ-IMP と(b) CZ-CP 上でのカー  
 ボン酸化反応における  $\text{CO}_2$  生成物中の同位体  
 分布

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者に  
 は下線)

[雑誌論文](計1件)

羽田政明、澤田洋孝、神内直人、小澤正  
 邦、Promoting effect of  $\text{CeO}_2$  on the  
 catalytic activity of Rh supported on  
 Y-stabilized  $\text{ZrO}_2$  for  $\text{NO-CO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2$   
 reaction、Chemistry Letters、Vol.42、  
 No.1、2013、pp.60 - 62  
 DOI: 10.1246/cl.2013.60

[学会発表](計6件)

大河内貴裕、羽田政明、小澤正邦、白金/  
 セリアジルコニア触媒の酸素貯蔵能とプ  
 ロピレン浄化活性、日本セラミックス協  
 会第25回秋季シンポジウム、2012年9  
 月25日(名古屋大学)

澤田洋孝、羽田政明、小澤正邦、Rh/ $\text{ZrO}_2$   
 系触媒の三元触媒性能に及ぼすセリウム  
 の添加効果、第110回触媒討論会、2012  
 年9月25日(九州大学)

澤田洋孝、羽田政明、小澤正邦、イット  
 リア安定化ジルコニアに担持した Rh 触  
 媒の三元触媒性能、第111回触媒討論会、  
 2013年3月25日(関西大学)

金子貴大、羽田政明、神内直人、小澤正  
 邦、Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  触媒上での三元触媒  
 反応におけるイリジウムの反応促進効果、  
 第112回触媒討論会、2013年9月19日  
 (秋田大学)

高橋将大、羽田政明、小澤正邦、ゾル混  
 合法により調製した白金/セリア系触媒  
 の三元活性、第43回石油・石油化学討論  
 会、2013年11月14日(北九州)

金子貴大、羽田政明、神内直人、小澤正  
 邦、Catalytic performance of  
 Ir-promoted Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  for  
 $\text{NO-CO-C}_3\text{H}_6\text{-H}_2\text{-O}_2$  reaction in a  
 stoichiometric condition、The 6th  
 Japan-China Workshop on  
 Environmental Catalysis and  
 Eco-Materials、2013年12月4日(愛媛  
 大学)

[その他]

ホームページ等

[http://www.crl.nitech.ac.jp/env/reserach.ht  
 ml](http://www.crl.nitech.ac.jp/env/reserach.html)

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

羽田 政明 (HANEDA, Masaaki)

名古屋工業大学・大学院工学研究科・准教  
 授

研究者番号：70344140