

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 24 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25870054

研究課題名(和文) ソルボサーマル反応による自動車排ガス浄化向けレアメタルフリー助触媒の創製

研究課題名(英文) Preparation of rare earth metal free catalysts for automobile exhaust gas purification by solvothermal reactions

研究代表者

董 強 (DONG, QIANG)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号：00643230

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：平成25年には、ソルボサーマル反応による触媒材料組成と形態を制御し、助触媒の酸素吸蔵能に及ぼす最適な化学組成と形態を明らかにするため、資源的に豊富でSn²⁺-Sn⁴⁺の価数変化が可能なSnO₂に着目し、第一原理計算よりSnO₂にアルカリ土類金属イオンをドーピングすることで、酸素脱離エネルギーが減少し、OSC性能向上に寄与する可能性が示された。平成26年には、ソルボサーマルを用い、合成したアルカリ土類金属ドーピング酸化スズは、市販の酸化スズに比べ、焼成後も高い比表面積が維持され、高いOSCを示した。以上の研究結果に関して、国際学会8回、国内学会9回を発表し、学術論文4報を国際論文誌に掲載された。

研究成果の概要(英文)：In 2013 year, according to solvothermal reactions, in order to confirm the optimal chemical composition and morphology for OSC of promoter, the rich resources of SnO₂ was selected, which valence can be changed from 2+ to 4+. Based on the first principles calculation, it was expected that by doping alkaline earth metal ions in SnO₂, the oxygen desorption energy can be decreased, indicating the possibility of the improvement of OSC performance. In 2014 year, by using solvothermal synthesis, alkaline earth metal doped tin oxide which showed higher specific surface area and higher OSC compared with commercially available SnO₂ after calcination could be prepared, as expected. Above-mentioned results have been reported in the 8 international conferences, 9 domestic conferences and 4 papers of international journals.

研究分野：環境無機材料化学

キーワード：レアメタルフリー 自動車排ガス浄化 助触媒 酸素吸蔵能 酸化スズ アルカリ土類金属

1. 研究開始当初の背景

自動車排ガス中には一酸化炭素 (CO)、ハイドロカーボン (C_nH_m) および窒素酸化物 (NO_x) が含まれ大気汚染を引き起こすことから、排ガス中のこれら 3 成分を同時除去する三元触媒として アルミナ/貴金属 (Pt, Rh, Pd)/セリア-ジルコニア触媒が使用されている。しかし、現在使用されている触媒では、エンジン始動時の低温排ガスに対する浄化機能が十分でないこと、貴金属や希土類金属のセリウムの供給に不安があること等から、低温活性に優れ、レアメタルフリーな、革新的自動車排ガス浄化触媒の開発が切望されている。

2. 研究の目的

反応溶液として高温・高圧の溶媒を用いるソルボサーマル反応では、溶媒物性の制御により、粒子の形態制御や、分散性の良い微結晶を合成可能である。当申請者らの研究グループでは、誘電率と表面張力が小さく、環境負荷の低いアルコール系溶媒を用いて γ -Al₂O₃/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Pd ナノ複合体の合成を行い、通常含浸法で合成した試料と比較し、触媒作動温度を低温化できることを見出した。そこで本研究では、ソルボサーマル反応により、化学組成および形態を精密制御した酸素ストレージ機能を有する金属酸化物助触媒を調製することで、現行の自動車排ガス浄化三元触媒の性能を大幅に凌駕する革新的自動車排ガス浄化触媒の創製を図ることを目的とする。

3. 研究の方法

ソルボサーマル反応により種々の複合金属酸化物微粒子を合成し、酸素ストレージ機能および耐シンタリング特性の優れた複合金属酸化物を探索するとともに、 γ -アルミナおよびロジウムと複合化し三元触媒特性評価を行い、自動車排ガス浄化触媒の設計指針について検討した。

4. 研究成果

(1) Ce_{1-x-y}Zr_xSn_yO₂ 複合金属酸化物の特性評価

中和沈殿により得られた非晶質ゲルを 200 °C で 10 時間水熱処理し合成したスズドープセリア-ジルコニア (Ce_{1-x-y}Zr_xSn_yO₂) 複合金属酸化物の比表面積を図 1 に示す。仮焼前の試料はいずれも蛍石構造の単一相であった。いずれも 1000 °C で 20 時間焼成すると著しく比表面積が減少したが、CeO₂ に ZrO₂ をドープすると比表面積が増加し、SnO₂ の固溶によりさらに増加したことから、ZrO₂ と SnO₂ のコドープにより CeO₂ の耐熱性を向上できることがわかった。

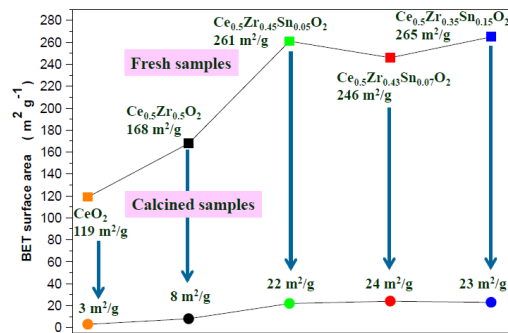


図 1 Ce_{1-x-y}Zr_xSn_yO の比表面積

1000 °C で 20 時間焼成した試料の 600 の CO および空気雰囲気下における酸素放出および吸蔵特性を図 2 に示す。酸素ストレージ容量は、CeO₂ に ZrO₂ をドープすると向上し、SnO₂ をコドープするとさらに向上することがわかった。これは、Ce⁴⁺ よりイオンサイズの小さな Zr⁴⁺ の固溶により酸素ストレージ機能が向上するが、や Sn⁴⁺ は Zr⁴⁺ よりさらにイオンサイズが小さいことおよびスズでは、Sn⁴⁺ から Sn²⁺ の大きな酸化数の変化が可能のためと考えられる。これより、SnO₂ は CeO₂ より大きな酸素ストレージ機能を有し、希土類フリーの助触媒の創製が期待されることから、以後 SnO₂

の酸素ストレージ機能について検討した。

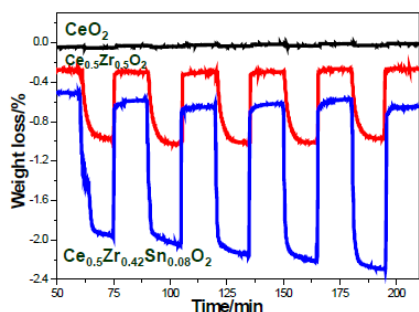


図 2 $Ce_{1-x-y}Zr_xSn_yO_2$ の酸素ストレージ機能

(2) SnO_2 の酸素ストレージ機能に関する第一原理計算特性評価

図 3 に示されるような酸素 6 配位のルチル構造を有する SnO_2 から、酸素を脱離させるためのエネルギーを Density Function Theory (DFT) により VASP ver 5.2 により計算したところ、アルカリ金属イオンのドーピングにより、酸素脱離エネルギーが減少し、酸素ストレージ機能の向上が期待できることがわかった。

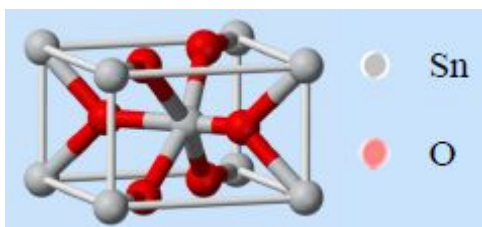


図 3 SnO_2 の結晶構造

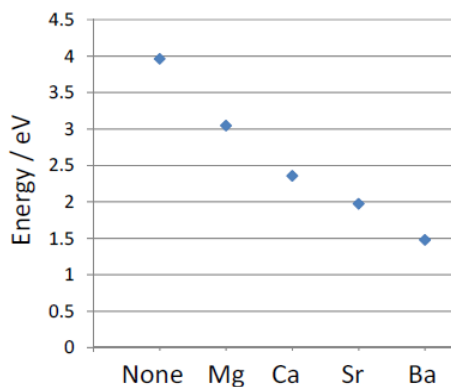


図 4 SnO_2 からの酸素脱離エネルギーに及ぼすアルカリ土類金属イオンドーピングの影響

(3) アルカリ土類金属イオンドーピング SnO_2 の合成と酸素ストレージ機能

0.5 mmol $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ と 0.05 mmol アルカリ土類金属硝酸塩 $[M(NO_3)_2]$ (モル比 10:1) を 45 ml エタノール- 5 ml 酢酸混合溶液に加え、200 で 12 h 反応 (ソルボサーマル反応) させられた試料の XRD パターンを図 5 に示す。得られた試料はいずれもルチル型 SnO_2 単相であり、市販 SnO_2 よりブロードな回折ピークを示し微結晶の生成が示唆された。

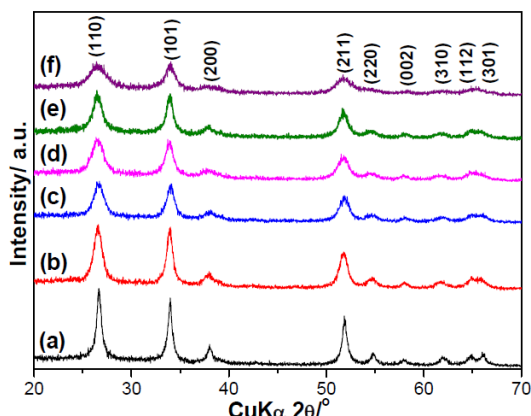


図 5 ソルボサーマル反応により得られたアルカリ土類金属イオンドーピング SnO_2 の XRD パターン (a) 市販 SnO_2 、(b) 未ドーピング SnO_2 、(c) Mg ドーピング SnO_2 、(d) Ca ドーピング SnO_2 、(e) Sr ドーピング SnO_2 、(f) Ba ドーピング SnO_2

(a) 市販 SnO_2 、(b) 未ドーピング SnO_2 および (c) Ba ドーピング SnO_2 の TEM 写真を図 6 に示す。市販 SnO_2 と比較し、ソルボサーマル反応合成試料は、ポーラスなナノ粒子凝集体であり、XRD 観察の結果と一致した。

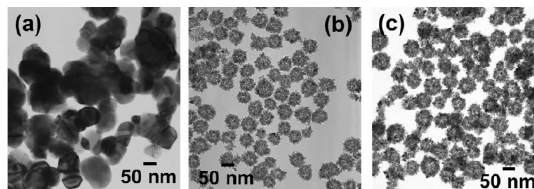


図 6 (a) 市販 SnO_2 、(b) 未ドーピング SnO_2 および (c) Ba ドーピング SnO_2 の TEM 写真

ソルボサーマル反応合成試料を 1000 で 2

h 焼成した試料の XRD パターンを図 7 に示す。図 5 と比較し、回折ピークはシャープになったが、SnO₂ 以外のピークは現れず、アルカリ土類金属イオンドーブ SnO₂ は優れた耐熱性を有することがわかった。

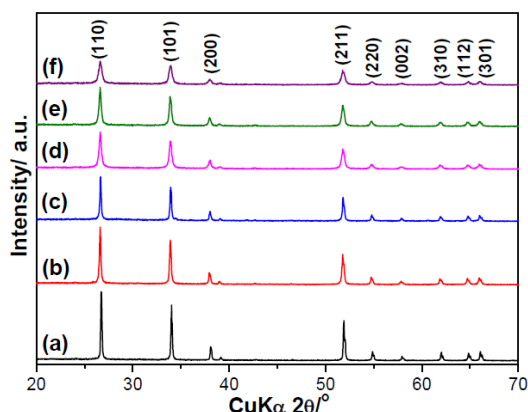


図 7 ソルボサーマル反応により得られたアルカリ土類金属イオンドーブ SnO₂ の焼成 (1000°C, 20 h) 後の XRD パターン (a) 市販 SnO₂, (b) 未ドーブ SnO₂, (c) Mg ドーブ SnO₂, (d) Ca ドーブ SnO₂, (e) Sr ドーブ SnO₂, (f) Ba ドーブ SnO₂

アルカリ土類金属イオンドーブ SnO₂ の焼成後 (1000°C, 20 h) の比表面積と酸素ストレージ機能を表 1 に示す。CeO₂ に比較し、ソルボサーマル反応合成 SnO₂ は高い比表面積と酸素ストレージ機能を示し、耐熱性に優れていた。なお、SnO₂ の比表面積と酸素ストレージ機能は、アルカリ土類金属イオンドーブにより向上し、特に Ba ドーブ SnO₂ は、助触媒として汎用されている Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ より高い酸素ストレージ機能を示した。

表 1 アルカリ土類金属イオンドーブ SnO₂ の比表面積と酸素ストレージ機能

Sample	Specific surface area (m ² g ⁻¹)	OSC (mmol-Og ⁻¹)
CeO ₂	3	13
Ce _{0.5} Zr _{0.5} O ₂	8	449
Commercial SnO ₂	6	10
undoped SnO ₂	35	99
Mg-doped SnO ₂	44	178
Ca-doped SnO ₂	50	350
Sr-doped SnO ₂	58	421
Ba-doped SnO ₂	67	537

Ba ドーブ SnO₂ (1000°C, 20 h 焼成後) の 600 における酸素吸蔵 放出繰り返し測定結果を図 8 に示す。

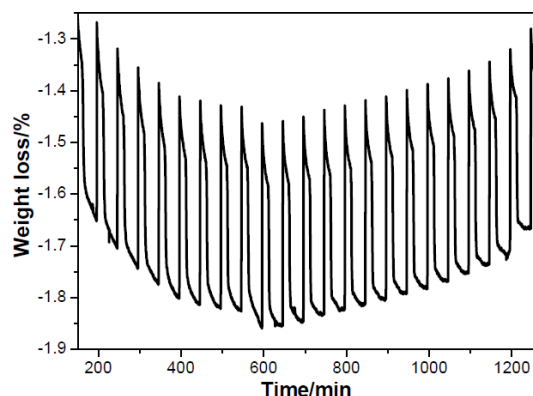


図 8 Ba ドーブ SnO₂ (1000°C, 20 h 焼成後) の 600 での酸素吸蔵 放出サイクル挙動 22 回のサイクル試験後も酸素ストレージ機能の低下は認められず、優れた熱安定性を有していることがわかった。

(4) まとめ

SnO₂ は、CeO₂ より高い酸素ストレージ機能を有し、アルカリ土類金属イオンドーブにより酸素ストトレージ機能および耐熱性の向上が可能であることが明らかとなった。今後、アルミナ/貴金属/アルカリ土類金属イオンドーブ SnO₂ 複合体の 3 元触媒特性の評価により、自動車排ガス浄化向けレアメタルフリー助触媒の実用化が期待される。

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 4 件)

Qiang Dong, Shu Yin, Mizuki Yoshida, Xiaong Wu, Bin Liu, Akira Miura, Takahiro Takei, Nobuhiro Kumada, Tsugio Sato, Alkaline Earth Metal Doped Tin Oxide as a Novel Oxygen Storage Material, *Mate. Res. Bull.*, **69**, 116-119 (2015). (査読あり)

Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Xiaoyong Wu, Takeshi Kimura, Tsugio Sato, Aluminium Doped Ceria-Zirconia Supported Palladium-Alumina Catalyst with High Oxygen Storage Capacity and CO Oxidation Activity, *Mater. Res. Bull.*, **48**, 4989-4992 (2013). (査読あり)

Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Xiaoyong Wu, Takeshi Kimura, Thihang Le, Taro Sakanakura, Tsugio Sato, Cobalt Doped Ceria-Zirconia Supported Palladium-Alumina Catalyst with High Oxygen Storage Capacity for CO Oxidation, *Materials Science and Engineering*, **47**, 012065, 1-6 (2013). (査読あり)

Qiang Dong, Shu Yin, Chongshen Guo, Xiaoyong Wu, Nobuhiro Kumada, Takahiro Takei, Akira Miura, Yoshinori Yonesaki, Tsugio Sato, Single-crystalline porous NiO nanosheets prepared from β -Ni(OH)₂ nanosheets: Magnetic property and photocatalytic activity, *Applied Catalysis B: Environmental*, **147**, 741-747 (2013)(査読あり)

[学会発表](計 17 件)

Qiang Dong, Mizuki Yoshida, Shu Yin, Tsugio Sato, Tin Oxides as Novel Oxygen Storage Materials for Automotive Three-Way Catalytic Application, *The 6th International Symposium on Functional Materials (ISFM2014)*, 2014 年 8 月 4-7 日, Singapore, Singapore

Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato, Automobile Three-way Catalytic Application of Novel Oxygen Storage Materials: Calcium-Doped Ceria-Zirconia

Solid Solutions, *CIMTEC2014 – 13th International Ceramic Conference*, 2014 年 6 月 8-13 日, Italy, Montecatini Terme,

殷シュウ, 果崇伸, 董強, 佐藤次雄
タングステンベース均一ナノ粒子の温熱療法における応用, *無機マテリアル学会第 128 回学術講演会*, 2014 年 6 月 5-6 日, 東京

董強, 殷シュウ, 佐藤次雄, ソルボサーマル反応による革新的自動車排ガス浄化触媒の開発, *第 3 回 JACI/GSC シンポジウム*, 2014 年 5 月 22-23 日, 東京

吉田瑞希, 董強, 殷シュウ, 佐藤次雄, SnO₂ 粒子の形態制御合成および OSC 評価

公益社団法人日本セラミックス協会 2014 年年会, 2014 年 3 月 17-19 日, 横浜

董強, 殷シュウ, 佐藤次雄, セリア基金属酸化物の形態制御とその酸素貯蔵能, *公益社団法人日本セラミックス協会 2014 年年会*, 2014 年 3 月 17-19 日, 横浜

董強, 殷シュウ, 佐藤次雄, ソルボサーマル反応による新規自動車排ガス浄化触媒の開発, *東北大学多元物質科学研究センター第 4 回シンポジウム*, 2014 年 2 月 10 日, 仙台

董強, 殷シュウ, 佐藤次雄, 新規酸素貯蔵材料とその自動車三元触媒活性, *第 4 期研究所連携プロジェクト平成 25 年度成果報告会*, 2014 年 2 月 5 日, 仙台

Qiang Dong, Shu Yin, Takehiro Goto, Tsugio Sato, Preparation of Multifunctional Ceria for Environmental Cleanup and Human Health, *The 15th International Symposium on Eco-materials Processing and Design*

(ISEPD2014), 2014 年 1 月 12-15 日, Vietnam, Hanoi

Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato
Novel Oxygen Storage Materials and Their Automotive Three-way Catalytic Application, *Sixth French Research Organizations – Tohoku University Joint Workshop on Frontier Materials (Frontier 2013)*, 2013 年 12 月 1-5 日, Japan, Sendai

Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato,
Solvothermal Synthesis of Ceria Based Metal Oxides for Automotive Catalysts, *Tenth International Conference on Flow Dynamics (ICFD2013)*, 2013 年 11 月 25-27 日, Japan, Sendai

董強, 肴倉太郎, 殷シュウ, 佐藤次雄
高い酸素ストレージ能をもつ $\text{CeO}_2\text{-Mn}_3\text{O}_4$ 複合金属酸化物の合成とその触媒活性、無機マテリアル学会第 127 回講演会, 2013 年 11 月 14-15 日, 米沢

Qiang Dong, Shu Yin, Miura Akira, Takei Takahiro, Kumada Nobuhiro, Tsugio Sato,
Alkaline Earth Metal Ions Doped M-SnO_2 (M=Mg, Ca, Sr, Ba): Novel Oxygen Storage Materials and Automotive Three-way Catalytic Application, *International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2013 (ISIEM2013)*, 2013 年 10 月 27-31 日, France, Rennes

董強, 殷シュウ, 佐藤次雄, スズドーブしたセリア - ジルコニアの三元触媒の作製とその自動車排ガス浄化機能、平成 25 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 2013 年 10 月 24-25 日, 長岡

Qiang Dong, Shu Yin, Tsugio Sato, Novel Oxygen Storage Materials and Their Automotive Three-way Catalytic Application, *International Symposium for the 70th Anniversary of the Tohoku Branch of the Chemical Society of Japan*, Japan, 2013 年 9 月 28-30 日, Japan, Sendai

Qiang Dong, Shu Yin, Takehiro Goto, Tsugio Sato, Control of Chemical Composition and Morphology of Ceria for Environmental Cleanup and Human Health, *The International Conference on Nanoscience and Technology, China 2013 (ChinaNANO 2013)*, 2013 年 9 月 5-7 日, China, Beijing

董強, 殷シュウ, 佐藤次雄, カルシウムをドーブしたセリア - ジルコニアの酸素貯蔵能と自動車排ガス浄化機能, 無機マテリアル学会第 126 回学術講演会, 2013 年 6 月 6-7 日, 船橋

6. 研究組織

(1) 研究代表者

董強 (DONG, QIANG)

東北大学・多元物質科学研究所・助教

研究者番号: 00643230