

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 1 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26420790

研究課題名(和文) 貴金属と低次元酸化物のナノ界面制御による低温酸化触媒の構築

研究課題名(英文) Low temperature oxidation catalysts based on the formation of effective boundary between noble metal and low-dimensional metal oxide

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・無機機能材料研究部門・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) 3,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水賦活処理を利用した界面制御方法を発展させて、低温酸化活性の高い貴金属触媒を構築することを目的とした。白金-酸化鉄-アルミナ系における界面構造解析の結果、 γ -アルミナ上の酸化鉄は、低担持量では表面にモノマー状で存在し、これと白金粒子との相互作用が低温CO酸化活性の発現に重要であると推察された。プロパン酸化においても、酸化鉄が助触媒として機能し、酸化温度を低下させた。

研究成果の概要(英文)：The purpose of this study is to fabricate highly active catalysts for low temperature oxidation based on the formation of effective boundary between noble metal and metal oxide. Pt-FeOx/ γ -Al₂O₃ with our original preparation method, the water-pretreatment, was employed as a base catalyst system. From structural studies, the Fe moiety in the FeOx/ γ -Al₂O₃ samples with low Fe loadings (below 9wt%) were suggested to take the form in which an isolated iron-oxide monomers are supported on the γ -Alumina surface. Catalytic CO oxidation below 120 °C was maximized at the Fe content where Fe to Pt molar ratio was 1, whereas above 120 °C the conversion increased monotonically with Fe content. In the case of propane oxidation, Fe contents lowered the oxidation temperature. This is probably due to the promotion of C-H dissociative adsorption of propane on Pt during the oxidation reaction.

研究分野：触媒の構造と反応

キーワード：貴金属 ナノ界面制御 低温酸化触媒

1. 研究開始当初の背景

低温(室温近辺)での酸化反応は、大気中の揮発性有機化合物(VOC)やコールドスタート時の自動車排ガスの浄化、固体高分子型燃料電池の燃料となる水素の精製等、様々な局面で重要である。我々は、低温酸化活性を向上させるために、貴金属と助触媒および担体との界面に着目した。助触媒として酸化鉄を使用し、水を添加して水素中加熱処理すること(水賦活処理)で、白金と酸化鉄の間に特異な界面を形成させ、-40 という低温においても非常に高いCO酸化活性を発現させることに成功した。このような界面では、構造や電子状態がバルク内部とは異なるため、界面の制御により、触媒活性を大きく向上させられる可能性がある。本研究では、界面を高度に制御して触媒性能を向上させることを目指した。

2. 研究の目的

本研究では、我々が開発した水賦活処理による、特異界面形成現象の本質を、触媒調製、構造および触媒活性から総合的に検討する。これまでの研究において低温酸化活性を発現した、白金-酸化鉄-アルミナ系において、活性を向上させるために必要な鉄の量は、1wt%以下という少量であった。このような微量の鉄による反応促進効果を理解するために、鉄成分の存在状態を明らかにする。界面構造の詳細を明らかにした上で、貴金属と低次元酸化物からなる、酸化反応に活性なナノ界面を構築して、低温酸化に有効な触媒の構築に繋げる。

3. 研究の方法

主な成果である、(1)界面構造の解明、(2)触媒調製条件の最適化、(3)酸化活性の向上、について研究の方法を以下に示す。

(1)界面構造の解明

白金-酸化鉄-アルミナ系において、界面構造の詳細を明らかにするために、 γ -アルミナに酸化鉄を担持したサンプルの構造を詳細に検討した。鉄量を0-14wt%に変化させて透過型電子顕微鏡(TEM)、X線回折(XRD)Fe K吸収端のX線吸収微細構造(XAFS)測定を行った。XAFS測定では、従来のフィッティングの他に、XAFS振動のシミュレーションを導入した。

(2)触媒調製条件の最適化

触媒調製条件の最適化を目的とし、助触媒の種類や含有量および触媒調製方法がCO酸化活性に与える影響を検討した。白金量は(2.5wt%)に固定して、 γ -アルミナに含浸担持させた。焼成、還元(_R)、水賦活処理(_W)の後に触媒構造及びCO酸化活性を評価した。

(3)酸化活性の向上

調製した触媒の酸化活性を評価した。炭化水

素としてプロパンおよびプロピレンを用いた場合には、白金量を1wt%に固定した。測定前に800℃熱処理を行った。水賦活処理の有無および助触媒の含有量の影響を、白金粒子径、プロパンおよびプロピレン酸化反応活性から検討した。

4. 研究成果

(1)界面構造の解明

XRD測定の結果、 γ -アルミナに鉄を担持した場合、鉄量14wt%では γ - Fe_2O_3 が観測されたが、9wt%以下では γ -アルミナのXRDパターンに変化は見られず、鉄由来の新たなピークも観測されなかった。

各鉄量でXAFS測定を行ったところ、鉄の価数はいずれも3価であった。EXAFS振動は、鉄量9wt%までは、鉄量に依存なく同等となったことから、鉄周りの構造に変化は無く、鉄は孤立モノマー、クラスター、モノレイヤーなど低次元の構造であることが示唆された。鉄量14wt%では、 γ - Fe_2O_3 と類似しており、XRDの結果と一致した。鉄量7.2wt%のEXAFS振動のシミュレーションより、EXAFSデータは、 γ - Al_2O_3 (110)表面に孤立した FeO_4 四面体を仮定することで、概ね再現できた。(図1)

以上の結果より、低温酸化活性の発現には、白金粒子とモノマー状に分散した酸化鉄種の相互作用が重要であることが分かった。

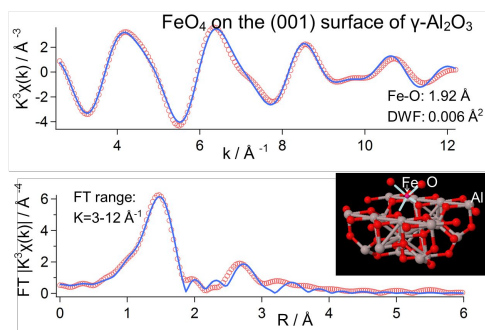


図1. 7.2wt%Fe/Al₂O₃のEXAFS(赤)とシミュレーション(青)の結果。

(2)触媒調製条件の最適化

2.5wt%Pt-0.72wt%Fe/Al₂O₃触媒のCO転化率を図2に示す。200℃水賦活処理を行った場合には低温でのCO酸化活性が向上し、50℃付近で極大となった後、温度の上昇とともに低下し、140℃以上の領域で再び上昇した。120℃以上の領域で活性が高かったのは600℃で処理した場合であった。50℃以下と140℃以上の領域では見かけの活性化エネルギーが異なることから(-70-25℃で10kJ/mol、180-260℃で49kJ/mol)低温と高温で異なる反応機構であることが示唆された。

Pt L(III)吸収端の広域X線吸収微細構造(EXAFS)測定のフィッティングの結果、600℃処理の触媒では距離2.6ÅのPt-Fe結合が観測され、PtとFeは一部合金化してい

ることが分かった。これに対し 200 °C 水賦活処理の触媒では合金化は確認できなかった。以上の結果から、600 °C 処理では Pt-Fe 合金が形成し、これが 140 °C 以上の活性を向上させるが、同時に低温酸化に有利な構造形成が阻害されるために 100 °C 以下の活性を低下させると推測した。

鉄以外の遷移金属酸化物についても助触媒効果を調べ、コバルトとニッケルで低温酸化活性が向上したが、鉄が最も効果的であった。また触媒活性は含浸する鉄の量にも依存した。200 °C 水賦活処理の触媒では、-40 から 50 °C の範囲では Fe 量 0.72wt% (Pt:Fe=1:1mol) で最大となり、140 °C 以上では Fe 量が多いほど高かった。Fe が多い場合には Pt-Fe 合金が形成していたため、これが 140 °C 以上の活性を向上させるが、同時に低温酸化に有利な構造形成が阻害されると推測した。

以上のように、120 °C 以上の高温域での CO 酸化活性には、白金と鉄との合金形成が、また、室温域での CO 酸化活性には、白金ナノ粒子と酸化鉄種の界面形成が重要であった。

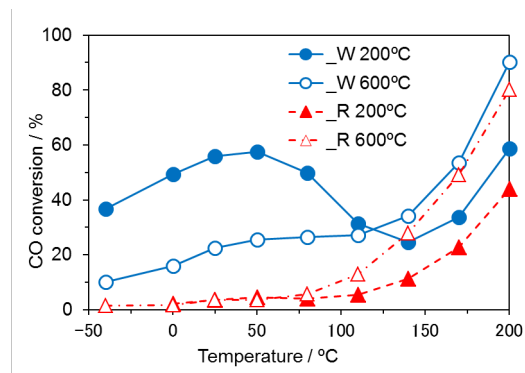


図 2 . 2.5wt%Pt-0.72wt%Fe/Al₂O₃ 触媒の、200 または 600 °C での水賦活処理 (_W) または還元処理 (_R) 後の CO 転化率。

(3) 酸化活性の向上

炭化水素の酸化活性評価には、プロパンおよびプロピレンを用いた。実用時の高温劣化を模擬するため、評価の前に 800 °C で 5h 熱処理を行った。1wt%Pt-(0-1.43)wt%Fe/Al₂O₃ 触媒の XAFS 測定より、鉄は 3 価、白金は金属の状態であり、合金化は確認できなかった。白金粒子径は、少量の鉄 (Pt と等モル程度) を含有し、水賦活処理を行った場合に小さかった。プロピレン酸化活性は白金粒子径に依存したが、プロパン酸化活性は粒子径の序列とは一部異なった。プロパン酸化の律速は Pt 上への C-H の解離吸着とされており、実際に、C=C 二重結合を有し、Pt 上に吸着しやすいプロピレンはプロパンと比較して低温で酸化された。(図 3) 助触媒としての鉄の効果を検討するために、各触媒の白金表面 1 原子あたりの反応速度 (TOF) を見積もった。結果を図 4 に示す。プロパン酸化の TOF は鉄量とともに増加したが、プロピレン酸化の場合は鉄

量に依存しなかった。鉄がプロパン酸化温度のみ低下させたのは、C-H の解離吸着反応を促進したためと考えられ、助触媒としての有効性を実証できた。

酸化触媒は、排ガス浄化等様々な場面で必要とされ、一層の高性能化と使用温度の低下が望まれている。本研究の成果は、実用化に向けた適用条件の検討と拡大を進める。

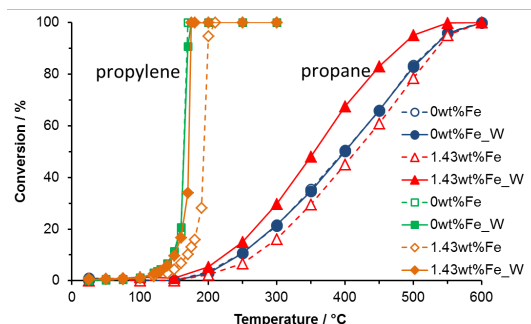


図 3 . 1wt%Pt-(0-1.43)wt%Fe/Al₂O₃ 触媒の 800 °C 熱処理後のプロパン及びプロピレン酸化活性。_W は水賦活処理有。

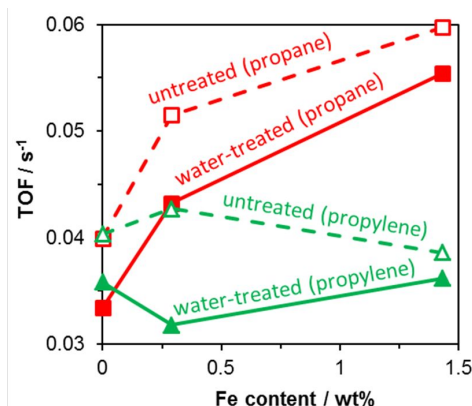


図 4 . 1wt%Pt-(0-1.43)wt%Fe/Al₂O₃ 触媒の 800 °C 熱処理後のプロパン (250 °C) 及びプロピレン (150 °C) 酸化活性の TOF (表面白金 1 原子当たりの反応速度)。

5 . 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 4 件)

A. Tomita, T. Miki, Y. Tai, Effect of water treatment and Fe doping on Pt sintering and the propane oxidation activity of Pt/Al₂O₃, Applied Catalysis A: General, 査読有, 522, 2016, 138-144, DOI:10.1016/j.apcata.2016.04.033

A. Tomita, T. Miki, T. Tango, T. Murakami, H. Nakagawa, Y. Tai, Fe K-Edge X-ray Absorption Fine Structure Determination of the Structure of -Al₂O₃-supported Iron Oxide Species,

CHEMPHYSICHEM, 査読有, 16, 2015, 2015 - 2020,
DOI: 10.1002/cphc.201500103

A. Tomita, K. Tajiri, Y. Tai, Importance of metal-oxide interfaces for low temperature CO oxidation over supported Au and iron promoted Pt catalysts, JOURNAL OF THE JAPAN PETROLEUM INSTITUTE, 査読有, 58, 2015, 218 - 227,
DOI: 10.1627/jpi.58.218

A. Tomita, K. Shimizu, Y. Tai, Effect of metal oxide promoters on low temperature CO oxidation over water-pretreated Pt/alumina catalysts, Catalysis Letters, 査読有, 144, 2014, 1689-1695,
DOI: 10.1007/s10562-014-1305-6

〔学会発表〕(計 9件)

富田 衷子, Pt/Al₂O₃ 触媒における酸化物添加および水処理が Pt シンタリングに与える影響, 第118回触媒討論会, 2016/09/22、岩手大学(岩手県・盛岡市)

A. Tomita, Effect of water treatment and Fe doping on high temperature durability of Pt/Al₂O₃ catalyst, The 16th International Congress on Catalysis, 2016/07/03-8, 中国・北京

A. Tomita, Structural Evolution of -Al₂O₃-supported Iron Oxide Species as investigated by Fe K-Edge X-ray Absorption Fine Structure Analysis, 16th international congress on catalysis, 2016/07/03-8, 中国・北京

多井 豊、 -アルミナに担持した酸化鉄種の XAFS 解析、第5回名古屋大学シンクロトロン光研究センターシンポジウム、2016/01/14、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

A. Tomita, Effect of metal oxide promoters on the low temperature CO oxidation over the water-treated Pt/alumina catalyst, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), 2014/06/02, 京都テルサ(京都府・京都市)

A. Tomita, Structural analysis of iron oxide supported on g-alumina by means of X-ray absorption spectroscopy, The Seventh Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT7), 2014/06/03, 京都テルサ(京都府・京都市)

多井 豊、 -アルミナ表面における酸化鉄の構造、ナノ学会第12回大会、2014/05/23、京都大学おおばくプラザ(京都府・宇治市)

多井 豊、XAFS を利用した環境浄化触媒の構造と反応過程の研究、SPRING-8 利用推進協議会 グリーンサステイナブルケミストリー研究会(第3回) - GSC に関連した触媒材料開発の最前線-、2014/12/12、名古屋大学(愛知県・名古屋市)

Y. Tai, Tuning performance of environmental purification catalysts with organized metal-oxide interfaces, The 3rd International Symposium on Materials Science and Surface Technology 2014, 2014/11/18, 関東学院大学(神奈川県・横浜)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

富田 衷子 (TOMITA, Atsuko)
産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・主任研究員
研究者番号: 70392636

(2) 研究分担者

多井 豊 (TAI, Yutaka)
産業技術総合研究所・無機機能材料研究部門・研究グループ長
研究者番号: 20357338