

平成 29 年 3 月 31 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26870332

研究課題名(和文)担持金属触媒における触媒活性の発現および劣化機構の環境制御TEMによる解明

研究課題名(英文)Elucidation of the mechanisms of activation and deactivation on supported metal catalysts by Environmental TEM

研究代表者

神内 直人(KAMIUCHI, NAOTO)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号：00626012

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：一酸化炭素や揮発性有機化合物は人体や環境に悪影響を及ぼすため、環境触媒と呼ばれる担持金属触媒により浄化することが求められている。担持金属触媒の性能向上や劣化抑制、再活性化を達成するためには、化学反応中の触媒のナノ構造を詳細に解析する必要がある。本研究では、金属酸化物を担体とするパラジウム触媒とナノポーラス金触媒に着目し、前処理条件やガス雰囲気触媒のナノ構造に与える影響を環境制御型透過電子顕微鏡により調べた。その結果、化学反応中の触媒のナノ構造は、真空中や酸素中とは大きく異なることが明らかになった。

研究成果の概要(英文)：Supported metal catalysts are applied to purify toxic gases of carbon monoxide and volatile organic compounds (VOCs). It is important to reveal the nano-structures of metal catalysts in reaction conditions in order to improve the catalytic performances. In this study, the nano-structures of palladium catalysts and nanoporous gold catalyst were analyzed using environmental transmission electron microscopy (ETEM). It was shown that the nano-structures in reaction conditions were totally different from the structures in vacuum or oxygen gas.

研究分野：触媒化学

キーワード：環境触媒 燃焼触媒 金属酸化物担持貴金属触媒 ナノ構造 その場観察 環境制御型透過電子顕微鏡

### 1. 研究開始当初の背景

自動車排ガスに含まれる CO や未燃炭化水素 (HC)、NO<sub>x</sub>、また、塗料や接着剤、溶剤などに用いられる揮発性有機化合物 (volatile organic compounds: VOCs) などは人体や環境にとって有害であることが知られている。これらの有害物質を無害化する手段の一つとして、固体触媒を用いた浄化が挙げられる。固体触媒による気相反応は、触媒表面への気体分子の吸着、触媒表面での解離・表面反応、気相への脱離という過程で進行する。したがって、固体触媒の活性は、触媒表面のナノ構造に強く依存する。活性成分を高分散状態で担持し、多くの活性サイトを維持することを目的とし、活性成分の担体として金属酸化物などが用いられることが多い。また、担体を用いると、活性成分と担体の相互作用により触媒性能が大きく変化することも知られている。したがって、新規高性能触媒の開発には、貴金属などの活性成分と担体材料を合わせた包括的な触媒設計が必要である。また、化学反応中の触媒表面は気体分子との相互作用により、ダイナミックに変化していると考えられるため、触媒の反応メカニズムを検討する際には、反応中のその場解析が重要である。従来、その場解析は赤外分光法 (Infrared Spectroscopy, IR) や、X 線吸収分光 (X-ray Absorption Spectroscopy, XAS)、X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) などの X 線分光法により行われてきた。これらの分光法は試料全体からの平均的な情報を得ることを得意としており、数々の重要な知見を導き出してきた。一方、担持金属触媒の表面では、サイズや形状、電子状態などの異なる無数の金属ナノ粒子が担体の様々な露出結晶面に担持されており、反応条件下での各々の金属ナノ粒子の振る舞いを解析することが求められている。本研究では、ガスを導入可能な環境制御透過型電子顕微鏡 (Environmental Transmission Electron Microscopy, ETEM) により、反応中の触媒のナノ構造を明らかにし、活性構造や劣化要因に関する知見を得ることを目指す。

### 2. 研究の目的

本研究では 2 種類の触媒に着目した。1 つ目は金属酸化物を担体とする貴金属触媒である。具体的には Pd/SnO<sub>2</sub> や Pd/CeO<sub>2</sub> について、触媒活性試験前に行う酸化還元処理の影響について検討する。2 つ目は近年注目を集めているナノポーラス金 (NPG) 触媒である。NPG 触媒は CO 酸化反応において室温以下から高い活性を示すことが報告されており、ナノ空間を反応場とする新規触媒材料として実用化が期待されている。NPG 触媒表面には、少量の異種金属が残留していることが報告されており、担持金属触媒と捉えることができる。本研究では、NPG 触媒の反応雰囲気における表面ナノ構造を明らかにすることを目的とする。ETEM によるその場観察を行い、

触媒能発現メカニズムおよび触媒劣化要因の解明を試みる。これにより、優れた活性と耐久性を有する高性能環境触媒の開発への指針を得る。

### 3. 研究の方法

まず初めに、一般的な触媒活性評価装置である常圧固定床流通式反応装置を作製した。次に、Pd/SnO<sub>2</sub> 触媒と Pd/CeO<sub>2</sub> 触媒を含浸法により調製した。市販の SnO<sub>2</sub> 粉末または CeO<sub>2</sub> 粉末に対して、Pd 担持量が 1.0wt.% になるようにジニトロジアミン Pd 硝酸溶液を含浸し、80°C のスチームバス上で攪拌した。120°C で一晚乾燥させた後、400°C で 1 h 焼成し、Pd/SnO<sub>2</sub> 触媒、Pd/CeO<sub>2</sub> 触媒を得た。これらの触媒に対して還元雰囲気や酸化雰囲気で様々な前処理を施し、作製した反応装置を用いて、CO 酸化反応における Pd 触媒の活性を評価した。

NPG 触媒は dealloying 法により調製した。HNO<sub>3</sub> 水溶液中に Au-Ag 合金薄膜を一定時間浸し Ag 成分のみを溶出させた後、純水で複数回の洗浄を行うことで、NPG 触媒を得た。

ETEM 観察には球面収差補正器を搭載した FEI Titan を使用した。電子線照射による試料へのノックオンダメージに注意を払いながら観察を行った。導入ガスには 100% O<sub>2</sub>、1vol.% CO/air を用い、ガス圧は 100 Pa とした。

### 4. 研究成果

#### (1) Pd 触媒の活性に与える前処理の影響

様々な前処理を施した 1.0wt.% Pd/SnO<sub>2</sub> 触媒の CO 酸化活性曲線を Fig. 1 に示す。400°C で大気中焼成 (酸化処理) した Pd/SnO<sub>2</sub> 触媒では、100°C から CO 酸化反応が進行し、160°C

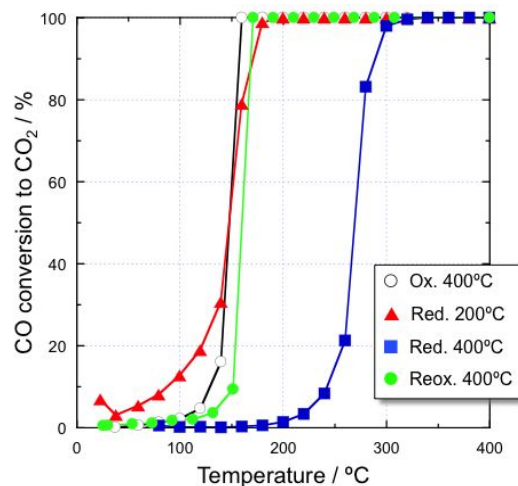


Fig. 1 CO conversion over 1.0wt.% Pd/SnO<sub>2</sub> catalysts pretreated in the several conditions. Reaction conditions: CO, 0.5%; O<sub>2</sub>, 10.0%; He, balance; total flow rate = 50 ml min<sup>-1</sup>; S.V. = 60,000 ml g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>.

以下で転化率 100%に到達した。200°C で水素還元処理を行った Pd/SnO<sub>2</sub> 触媒では、100°C において 10%以上の転化率を示し、低温域での活性の向上が認められた。一方、400°C で水素還元処理を行った Pd/SnO<sub>2</sub> 触媒では、180°C から CO 酸化反応が始まり、300°C で 100%の転化率に到達した。400°C の水素還元処理で活性が低下した Pd/SnO<sub>2</sub> 触媒に対して、再び 400°C で焼成処理を行った結果、触媒性能の回復がみられ、110°C から CO 酸化反応が進行し、170°C で 100%の転化率に到達した。

Pd/SnO<sub>2</sub> 触媒の性能の向上と劣化、再活性化の要因を明らかにするため、触媒のナノ構造を TEM により観察した。5–7 nm の粒子径で担持されていたパラジウムナノ粒子が、水素還元処理によって 10 nm 以上の粒子へと粗大化し、一方、再酸化処理後は再び微細化している様子と core-shell 構造をした粒子の生成が確認された。

Pd/SnO<sub>2</sub> 触媒の活性に与える前処理の効果は、以下のように考えられる。酸化処理後の Pd/SnO<sub>2</sub> 触媒には、還元されやすい酸化パラジウムが高分散に存在しており、この酸化パラジウムが 200°C の水素還元処理によって金属状態の Pd ナノ粒子へと還元される。この Pd ナノ粒子が CO 酸化反応に対して高い活性を示す。しかしながら、400°C で水素還元処理を行うと、Pd と Sn の金属間化合物が生成するため、Pd の電子状態が変化し、触媒活性が低下する。400°C の再酸化処理により酸化パラジウムの SnO<sub>2</sub> 担体表面への再分散が起こるため、触媒活性が回復すると考えられる。

以上より、前処理によってパラジウムナノ粒子の酸化状態およびナノ構造が変化することで、CO 酸化反応におけるパラジウム触媒の活性の向上、低下、再活性化が起こることが明らかになった。

1.0wt.% Pd/CeO<sub>2</sub> 触媒についても、前処理の影響を調べた。200°C で水素還元処理を行った Pd/CeO<sub>2</sub> 触媒では、焼成後と同様の活性を示した。400°C で水素還元処理を行った結果、低温域の活性向上が確認された。Pd/CeO<sub>2</sub> 触媒では Pd と CeO<sub>2</sub> の相互作用が非常に強いため、200°C の水素還元処理では酸化パラジウムが十分に還元されず、金属状態の Pd は形成されなかったと考えられる。したがって、Pd/CeO<sub>2</sub> の活性向上には 400°C のような高温での水素還元処理が必要である。このように、活性成分だけでなく、担体材料、担体との相互作用、前処理条件を含めた触媒設計が重要である。

本研究で明らかにした触媒の活性向上、劣化した触媒の再活性化は、貴金属などの限られた資源の有効活用という観点から極めて重要である。

## (2) ガス中の NPG 触媒の表面構造

濃硝酸中での dealloying 時間を 30 sec、30 min、3 h とした時の NPG 触媒の TEM 像を Fig. 2 に示す。Dealloying 時間が長くなるにつ

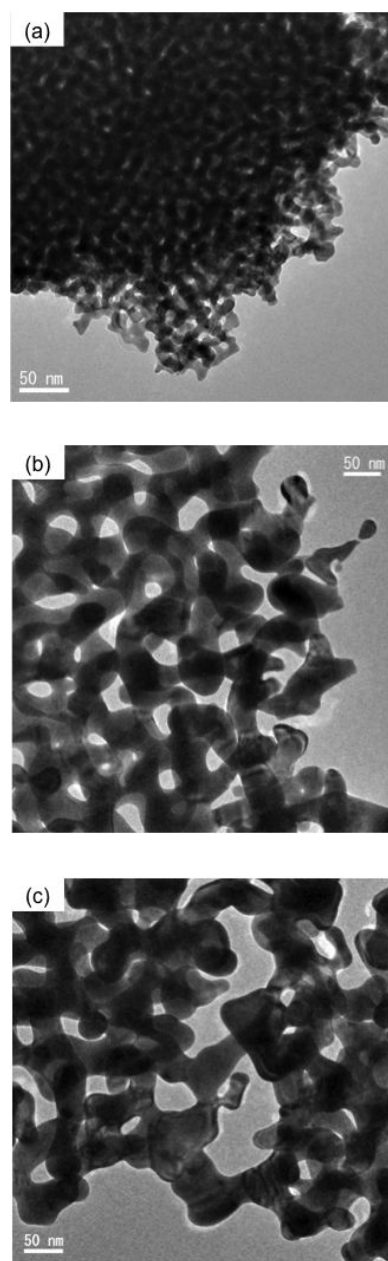


Fig. 2 TEM images of NPG catalysts after dealloying for (a) 30 sec, (b) 30 min and (c) 3 h.

れて、pore サイズが拡大することが分かった。また、TEM-EDS 分析により Ag 含有量を求めた結果、dealloying 時間が 30 sec、30 min、3 h の順に 5.6 at.%、0.6 at.%、0.9 at.%であった。したがって、30 min 以上の dealloying により、ほぼ全ての Ag 成分が溶出するものの、3 h の dealloying 後にも約 1 at.% の Ag 成分が残っていることが明らかになった。

次に、真空、100% O<sub>2</sub>、1% CO/air 雰囲気での NPG 触媒のナノ構造を原子分解能で観察した。ガス雰囲気では、ナノポーラス構造の表面を原子が激しく拡散する様子が観察された。また、{111}や{100}などの露出結晶面の違いによって、表面を構成する原子が異なる挙動を示すことが明らかになった。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 2 件)

神内直人, 麻生亮太郎, 吉田秀人, 竹田精治, CO 酸化反応中のナノポーラス金触媒のナノ構造と反応メカニズム, 第 116 回 触媒討論会, 2015 年 9 月 16 日, 三重大学

Naoto Kamiuchi, Keju Sun, Ryotaro Aso, Hideto Yoshida, Seiji Takeda, Nanostructures of nanoporous gold catalyst prepared by dealloying method, EMCat 2016, 2016.1.27, Harnack-Haus, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Germany

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

〔その他〕該当なし

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

神内 直人 (KAMIUCHI NAOTO)

大阪大学・産業科学研究所・助教

研究者番号: 00626012