

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 5 月 31 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K14192

研究課題名(和文) 酸化物と複合化された貴金属触媒の高度リサイクル

研究課題名(英文) Improvement of recycling of precious metal catalysts combined with oxides

研究代表者

前田 正史 (Maeda, Masafumi)

東京大学・生産技術研究所・教授

研究者番号：70143386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：酸化雰囲気の高温における貴金属触媒の挙動を調べるために、助触媒として用いられる酸化セリウムと酸化白金の間で起こる反応について調査を行った。熔融硝酸塩中において合成される酸化白金触媒(アダムズ触媒)の作製方法を参考に、熔融した硝酸ナトリウム中で酸化白金と酸化セリウムを共沈させて生成物の分析を行った。顕微鏡観察およびX線回折の結果、酸化セリウムに酸化白金が溶けこむことが示唆された。また、酸化セリウムと反応した酸化白金が、単独の酸化白金と比較して高温で分解されにくいことを確認した。

研究成果の概要(英文)：Reactions between platinum oxide and cerium oxide were investigated in order to discuss behaviors of precious metal catalysts under oxidizing conditions at high temperatures. Experiments were carried out with reference to a synthesis method of Adam's catalyst, which was formed in molten nitrate. Platinum and cerium oxides were co-precipitated in molten nitrate, and the reaction products were characterized. SEM observation and XRD analysis indicated that the platinum oxide dissolved in the cerium oxide and became more stable at high temperatures compared to an isolated platinum oxide.

研究分野：金属生産工学

キーワード：貴金属触媒

1. 研究開始当初の背景

自動車から排出されるガスを浄化するための触媒として、貴金属の中でも白金族金属に分類される白金 (Pt)、パラジウム (Pd)、ロジウム (Rh) が用いられている。これらの金属は資源的に偏在しており、希少かつ高価である。より安価な材料で代替するための新規材料の研究も進められているものの、依然としてこれらの金属に性能が勝る材料は開発されておらず、合金組成や構造の最適化により触媒としての性能を高めて使用量を減らす研究が行われている。

触媒反応を促進するために、貴金属の微粒子は $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 系に代表される助触媒に担持された状態で利用されている。触媒としての性能を高めるためには、助触媒上での貴金属微粒子の分散性や存在形態を制御することが必要である。注意すべき点の1つとして、貴金属は酸化雰囲気においては高温まで酸化物が安定となり、助触媒の酸化物との親和性によっては複合酸化物を形成する可能性がある。過去の文献には、貴金属微粒子と酸化物の界面における反応が、触媒の微細形状を維持する上で重要との報告がされている。

したがって、貴金属と酸化物の間に起こる化学反応を知ることは、微細構造や高温安定性を考慮しながら高機能の触媒を設計するうえで必要不可欠となる。このため、Pt をドーブした CeO_2 の構造や触媒活性については、多くの研究がなされているものの、熱安定性を評価するための基礎試験は、十分に行われているとは言えない。

この一因としては、 CeO_2 の融点が 2000 度以上と高温である一方、貴金属酸化物は高温で分解する点にある。例えば、 PtO_2 は 500 度で分解すると報告されている。一般に、セラミックスの基礎的な情報として異種の酸化物が高温で固溶体や複合酸化物を形成するか調査する際には、高温で長時間保持して、反応層が形成されるかを調べることが標準的な方法である。しかし、高融点で金属イオンの拡散が遅いと予想される CeO_2 を、高温で分解する貴金属酸化物とともに加熱して反応を観察することは現実的ではない。この調査を実現するためには、酸化雰囲気下で両酸化物を反応させるための特殊な環境が必要となる。

一方で、使用後の廃触媒から貴金属をリサイクルすることは資源経済的な観点から重要であることは言うまでもなく、自動車触媒からの貴金属回収はすでに実施されており、並行して産学において新たなリサイクル方法が研究されている。貴金属のリサイクルにおいては、王水などの水溶液に溶かして金属をセラミックと分離する湿式プロセスや、触媒担体ごと高温で溶融して金属を分離する乾式プロセスがある。湿式プロセスについて考えれば、触媒として使用された貴金属と共存する酸化物がどのように複合化している

かが浸出の挙動に大きく影響する。また、乾式プロセスにおいても、溶融金属と溶融酸化物 (スラグ) を分離する工程において、貴金属の分配が収率に影響する。したがって、いずれのプロセスにおいても、助触媒の酸化物と貴金属の反応を明らかにすることは重要であり、リサイクルプロセス設計に有意義な情報となる。

2. 研究の目的

本研究では、助触媒となる酸化物と貴金属が酸化性の条件で形成する物質を調べるために、既知の貴金属酸化物作製法を利用する。アダムズ触媒と呼ばれる酸化白金微粒子が、溶融硝酸塩中の析出を經由して合成されることを応用し、セリウム共存下において酸化白金を析出させた場合にどのような化合物が得られるかを調査する。

また、生成した化合物の高温での分解挙動を調査し、単独の酸化白金との違いを確認する。

3. 研究の方法

(1) 溶融硝酸塩への貴金属の浸漬試験

アダムズ触媒の製法にもとづいた溶融硝酸塩中の酸化物の析出試験を行うに先立ち、より簡便な手法を用いて、硝酸塩中で貴金属 (とくに白金族金属) が酸化された場合の変化を観察した。

試料の加熱には、ムライト管にカンタル線を巻き付けた電気炉を用いる。石英るつぼに硝酸ナトリウムを入れて電気炉で加熱し、溶融したところで白金族金属板を投入した。所定の時間保持したのち、冷却し、金属の外観と質量の変化を調べた。

(2) 溶融塩を用いた複合酸化物合成

溶融硝酸塩中での PtO_2 の作製

アダムズ触媒の製法に倣って、溶融硝酸塩中で酸化白金の粒子を作製した。

塩化白金酸カリウム (K_2PtCl_6) を水と混合したものを硝酸ナトリウムに加えて加熱した。なお、アダムズ触媒の製造法に関する文献においては水溶性の塩化白金酸が用いられるが、本研究で使用した原料は難溶性のカリウム塩である。この理由は、潮解性でない原料を用いることで、投入量の調整が容易となることを期待したためである。

試料の加熱においては、(1)の実験と同様に、容器に石英るつぼを用い、カンタル線をムライト管に巻き付けた簡易型電気炉を使用した。さらに、片端を封じた石英管に K 型熱電対を挿入したものを試料の攪拌棒として用いることで、攪拌しながら融体の温度を測定した。加熱途中の試料外観と温度を確認しながら 500 度まで昇温したのち、加熱を止

めた。温度が下がったのち、水を加えて硝酸ナトリウムおよび塩化ナトリウムを溶かし、さらに濾過することで粉末状の生成物を回収した。回収した粉末試料の質量を確認し、SEM-EDS および XRD で観察・分析した。

一部の試料は、乾燥後に残存した水分をさらに蒸発させるために 200 度での加熱を行った。

溶融硝酸塩中での CeO₂ の作製

に記した PtO₂ と同様の手順で、塩化白金酸カリウムの代わりに硝酸セリウム (Ce(NO₃)₃・6H₂O) を添加して硝酸ナトリウムを加熱溶融した。加熱後の処理は、と同様である。

PtO₂-CeO₂ の作製

塩化白金酸カリウムと硝酸セリウムとともに添加し、硝酸ナトリウムを加熱溶融した。

(3) 化合物の高温安定性の調査

PtO₂ は 500 度近傍まで加熱すると分解し、Pt になることが知られている。今回作製した試料を加熱し、PtO₂-CeO₂ 試料の高温での挙動を観察して単独の PtO₂ と比較した。

4. 研究成果

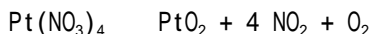
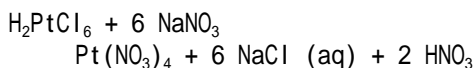
(1) 溶融硝酸塩への貴金属の浸漬試験

硝酸ナトリウムに浸漬した白金族金属板は表面への変色および微小な質量変化が見られるものの、顕著な溶解は見られなかった。以上のことから、白金族金属の表面が一部酸化するものの、硝酸ナトリウムへの顕著な溶解や、その他の反応は起こらないことが確認された。

(2) 溶融塩を用いた複合酸化物合成

溶融硝酸塩中での PtO₂ の作製

100 度を越えたあたりで水分が蒸発し、黄色い粉体となった。さらに温度を上げると、硝酸ナトリウムの融点である 308 度を越えるあたりで液体となり、一時的に茶色い気体を発生した。硝酸ナトリウム中で塩化白金酸が酸化白金となる反応は以下のように表せ、茶色い気体は PtO₂ 生成に伴う NO₂ と予想される。



最終的に濃茶色の液体となり、500 度に保持したのち加熱を終了した。冷却後、水洗と濾過によって硝酸塩を除去し、茶色い粉末を回

収した。回収した粉末の質量は、原料とした試薬の質量から予想される PtO₂ 量の約 106% だった。質量の過剰分は、水分が残留して PtO₂ が水和物として存在するためと解釈でき、過去の報告とは矛盾しない。この粉末を XRD で分析したところ、回折パターンが報告されている PtO₂ と一致することが確認された(図 1)。なお、粉末のうち一部をヒーターで加熱することにより残留した水分を減らして XRD を行ったところ、結晶構造への影響は確認されなかった。

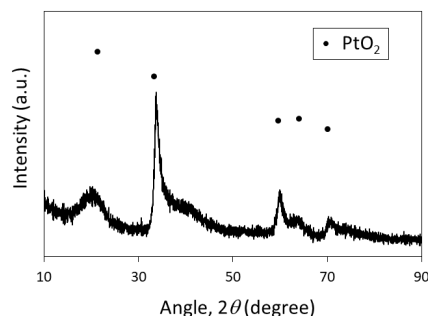


図 1 作製した PtO₂ 粉末の XRD

溶融硝酸塩中での CeO₂ の作製

硝酸セリウムを加えた硝酸ナトリウムを加熱した場合は、混合硝酸塩が溶融する前に 190 度近辺で白色から黄色へ変化した。原料の硝酸セリウム中でセリウムは +3 価のイオンであり、無色であった。黄色に変化したことは、セリウムの一部が +4 価に酸化されたことによると推察される。

約 240 度で溶融が開始し、黄色の液体となった(図 2)。塩化白金酸カリウムを入れた実験と比較すると溶融の開始温度が低く、硝酸セリウムと硝酸ナトリウムの溶解によるものと考えられる。硝酸セリウムが酸化物に変化したことを示唆する茶色いガスの発生が確認された。加熱終了後、冷却して水洗、乾燥した。回収した粉末は CeO₂ が生成した際に予想される質量の約 91% だった。SEM での観察および XRD を行った。回折パターンから CeO₂ の生成が確認された。



図 2 溶融硝酸塩中での CeO₂ 生成

PtO₂-CeO₂ の作製

硝酸ナトリウムに塩化白金酸カリウムと硝酸セリウムをともに添加した場合においても、と同様に溶融と気体の発生が見られた。加熱終了後の色は PtO₂ 作製時と同様の濃茶色となっており、少なくとも酸化白金の微粒子が分散していることが予想された(図3)。これを冷却後に水洗、濾過して粉末を回収して乾燥した。回収した粉末の質量は、投入した Pt および Ce がすべて PtO₂-CeO₂ となった際に予想される質量の約 137% だった。この過剰分の質量も、水和によるものと考えられる。



図3 溶融硝酸塩中での PtO₂-CeO₂ 生成

SEM-EDS で粉末形状を観察するとともに、元素分布を確認した。形状については、で作製した PtO₂ には 10~30 μm 程度のフレーク状の粒子が多く見られたのに対して、の PtO₂-CeO₂ 試料ではより細かい数ミクロン程度の粒子が多く見られた。EDS によって、これらの粒子には Pt および Ce がともに含まれることが確認された。今回観察を行ったミクロンオーダーの分解能では Pt が濃縮した領域と Ce が濃縮した領域を見分けることができず、元素分布に偏りを確認することができなかった。

一方、XRD に関しては、PtO₂ の主たる回折ピークが全て CeO₂ の回折ピークに近い角度に存在する。そこで、CeO₂ 相の回折ピークのうち、PtO₂ とは重複しない回折ピークのみを選んで、CeO₂ 相の格子定数の評価に利用した。この結果、PtO₂-CeO₂ 試料に含まれる CeO₂ 相の格子定数が、Pt を含まない CeO₂ と比較して小さくなっていることが示唆された。

(3) 化合物の高温安定性の調査

(2) の ~ で得られた各試料を高温で加熱し、PtO₂ と PtO₂-CeO₂ の高温分解挙動が異なるかを調査した。

の PtO₂ については、すでに報告されているとおり 500 度の加熱で Pt 相が現れることを XRD により確認できた。また、500 度

以下で実施した加熱実験では、Pt 相の生成が見られなかった。

PtO₂ 試料と同じ条件の 500 度で PtO₂-CeO₂ 試料を加熱したところ、Pt 相の生成は見られなかった。このことから、については CeO₂ と反応した PtO₂ については熱力学的安定性もしくは反応速度の違いで、分解が進みにくいことが示された。

今後、PtO₂-CeO₂ 中の CeO₂ 相の X 線回折ピークが加熱によって変化するかについて詳細に分析し、の試料に含まれる PtO₂ の存在形態および高温での挙動について詳細を明らかにする必要がある。

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 0 件)

[学会発表](計 0 件)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

前田 正史 (MAEDA, Masafumi)
東京大学・生産技術研究所・教授
研究者番号：70143386

(2) 研究分担者

佐々木 秀顕 (SASAKI, Hideaki)
東京大学・生産技術研究所・助教(2015)
愛媛大学・理工学研究科・講師(2016, 2017)
研究者番号：10581746