

令和 4 年 10 月 17 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K05201

研究課題名(和文)環境触媒の再活性化を目指した再分散現象の解明

研究課題名(英文)Study on redispersion for regeneration of environmental catalysts

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) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：環境触媒として用いられる金属ナノ粒子触媒において、触媒性能の回復につながる再分散現象が起こる条件を探索するとともに、その発現メカニズムをその場TEM観察により明らかにした。特に酸化スズに担持されたロジウム触媒に着目し、劣化した触媒に400度で再酸化処理を行うことで触媒活性が部分的に回復することを見出した。また、環境制御型透過電子顕微鏡(ETEM)によるガス中その場観察を行い、活性成分であるロジウムが酸化スズ担体表面に再分散する過程を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

金属ナノ粒子触媒の再分散現象は、性能劣化した触媒を再活性化させる方法の一つであり、貴重な資源である貴金属の有効活用にも繋がるため、実用上極めて重要なナノ構造変化である。しかし、再分散現象の発現メカニズムは十分に解明されていない。本研究では、有害ガスである一酸化炭素を無害化する反応(CO酸化反応)に高い性能を示すロジウム触媒に着目し、酸化還元処理により引き起こされる再分散現象を、その場観察により明らかにした。本研究課題で得られた成果は、様々な金属ナノ粒子触媒の再活性化の実現に繋がると期待される。

研究成果の概要(英文)：In the metal nanoparticle catalyst used as an environmental catalyst, redispersion phenomenon is significant because it can lead to the recovery of catalytic performance. In this work, the conditions for redispersion were searched, and the mechanism of the redispersion phenomenon was carefully studied using an environmental TEM. In the rhodium catalyst supported on tin oxide (Rh/SnO<sub>2</sub>), it is noteworthy that the performance of the degraded catalyst for CO oxidation reaction is partially reactivated by the reoxidation treatment at 400 degree Celsius. Furthermore, the process of the redispersion of rhodium species on the surface of SnO<sub>2</sub> was clarified in situ by environmental TEM observation.

研究分野：触媒化学

キーワード：環境触媒 金属酸化物担持貴金属触媒 再分散 再活性化 ナノ構造 環境制御型TEM その場観察

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

様々な環境問題が取り沙汰される近年、触媒による有害物質の無害化は問題解決への重要な手法の一つである。中でも、金属酸化物上に活性成分である Pt や Pd などを持した金属ナノ粒子触媒は、様々な有害物質の無害化に大きな役割を果たすことが知られている。例えば、Pt などの貴金属を  $\text{CeO}_2$  や  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に持した触媒は、自動車排ガスの浄化触媒として用いられており、環境汚染を抑制するための極めて重要な環境触媒である。また、排ガスを排出しない燃料電池自動車においても、燃料電池内部では電極触媒 (Pt/C, Pt-Ru/C, Ni/YSZ など) が用いられている。これらの金属ナノ粒子触媒の大きな課題は、使用に伴う触媒の劣化である。金属ナノ粒子触媒の劣化の原因は、触媒の活性成分の化学的変化・物理的変化、触媒毒の活性サイトへの吸着 (被毒)、不活性成分の付着などに分けられる。特に、自動車排ガス浄化触媒など、高温・高圧の厳しい条件で用いられる触媒では、活性成分の物理的変化、つまり金属ナノ粒子のシンタリング (凝集による粒子成長) が触媒の性能低下の主要因である。

シンタリングによる触媒の劣化を防ぐために、1) 高表面積を有する金属酸化物を担体に用い、金属ナノ粒子同士の衝突頻度を小さくする方法や、2) 金属ナノ粒子と金属酸化物担体の組み合わせを変え、金属ナノ粒子と担体の間に働く相互作用を制御することで金属ナノ粒子の表面拡散を抑制する方法、などが検討されてきた。これらの試みにより、触媒の劣化速度を遅くすることができるが、根本的な解決にはならず、長期にわたる使用により徐々に触媒の劣化が進行する。したがって、劣化した金属ナノ粒子触媒の再活性化 (再生) を行い、再利用することが望まれる。シンタリングにより劣化した触媒の再活性化は、粗大化した金属ナノ粒子を担体上に再分散させることで達成される。再分散のメカニズムとして、1) 担体中へ固溶した金属成分が担体表面へ析出する (固溶・再析出)、2) 粗大化した金属粒子から原子またはクラスターが分離し、担体表面を拡散し、再分散する (原子状表面拡散)、3) 金属成分の酸化物などが気体として拡散し、担体表面に分散する (気相拡散) が提案されている。しかしながら、再分散現象の動的なメカニズムを原子分解能で詳細に検討した例は皆無に等しい。

### 2. 研究の目的

金属ナノ粒子の再分散現象が起こる処理条件を探索するとともに、環境制御型電子顕微鏡 (ETEM) により再分散現象をガス中でその場観察し、高時間分解能・原子分解能で再分散過程を明らかにする。これにより、金属ナノ粒子触媒の再利用を実現するための指針を得ることを目指す。

### 3. 研究の方法

本研究課題では、活性成分に Pt, Pd, Rh を選び、 $\text{CeO}_2$  や  $\text{SnO}_2$  を金属酸化物担体とした環境触媒を研究対象とした。これらの触媒は一般的な含浸法により調製した。貴金属源として硝酸塩を用い、担体は市販の粉末を  $500^\circ\text{C}$  で焼成した後に使用した。 $80^\circ\text{C}$  のスチームバス上で含浸担持した後、大気中  $400^\circ\text{C}$  で焼成することで触媒を得た。大気中焼成した試料、焼成後に  $200^\circ\text{C}$  および  $400^\circ\text{C}$  で水素還元処理した試料、 $400^\circ\text{C}$  還元後に  $400^\circ\text{C}$  で再酸化処理した試料を作った。(以下、順に as-cal, red200, red400, reox400 と呼ぶ。)

環境触媒の性能評価として、人体に有害な一酸化炭素ガスの無害化反応 (CO 酸化反応) における触媒活性を常圧固定床流通式反応装置により評価した。 $0.5\%$  CO,  $10\%$   $\text{O}_2$ ,  $89.5\%$  He の混合ガス ( $50\text{ ml/min}$ ) を反応ガスとし、触媒量は  $50\text{ mg}$  とした。

調製後の触媒の物性測定には、XRD 測定、XPS 測定などを行なった。XRD 測定には UltimaIV (Rigaku) を用い、XPS 測定には JPS-9200 (JEOL) を使用した。触媒のナノ構造を観察するために、モノクロメーターや球面収差補正器、直接検出型カメラを搭載した Titan ETEM G2 (Thermo Fisher Scientific) を使用し、真空中およびガス中で TEM 観察を行なった。ガス中でのその場観察では、 $100\%$   $\text{O}_2$  ( $100\text{ Pa}$ ) を試料周辺に導入し、加熱ホルダーにより試料を  $400^\circ\text{C}$  まで加熱した。

### 4. 研究成果

先に述べたように、Pt, Pd, Rh を活性成分とし、 $\text{CeO}_2$  や  $\text{SnO}_2$  を金属酸化物担体とした複数の環境触媒について研究を行なった。ここでは、その中から Rh/ $\text{SnO}_2$  についての研究成果を報告する。

#### (1) 触媒活性

$1.0\text{wt.}\%$  Rh/ $\text{SnO}_2$  触媒の CO 酸化活性を調べた結果を Fig. 1 に示す。焼成後は室温から CO 酸化反応が開始し、高い触媒活性を持つことが分かるが、 $400^\circ\text{C}$  での水素還元処理により反応開始温度が  $100^\circ\text{C}$  になり、性能が大きく劣化した。一方、 $400^\circ\text{C}$  での還元後に再酸化処理を行うと、反応開始温度や転化率が  $100\%$  になる温度 ( $T_{100}$ ) が低温になり、触媒活性がある程度回復することが確認された。

## (2) 物性測定

続いて触媒の物性測定として XRD 測定や XPS 測定を行なった。1.0wt.% Rh/SnO<sub>2</sub> 触媒の XRD 測定では、ロジウム担持量が少ないためにロジウム由来の回折ピークは検出されなかった。そこで 10wt.% Rh/SnO<sub>2</sub> 触媒を分析した結果、red200 では金属ロジウム、red400 ではロジウムとスズの金属間化合物の生成が確認され、as-cal と reox400 ではロジウム由来のピークが検出されなかった。次に、前処理による CO 酸化活性の違いを説明するために、XPS 測定により触媒表面の電子状態を調べた。その結果、焼成後には酸化状態のロジウムが検出されたが、400°C 還元処理後にはロジウム成分がほとんど検出されなかった。一方、再酸化処理後には再び酸化状態のロジウムが検出された。この結果から、再酸化処理による触媒活性の回復には、酸化状態のロジウムが再生したことが関与していると推察される。

## (3) ナノ構造解析

TEM 観察により触媒のナノ構造を調べるために、まず電子線照射が SnO<sub>2</sub> 担体や Rh/SnO<sub>2</sub> 触媒に与える影響を明らかにした。SnO<sub>2</sub> の場合、10 A/cm<sup>2</sup> の電子線を照射すると、10 分後に SnO<sub>2</sub> 表面に新たなステップが形成された。一方、1.0wt.% Rh/SnO<sub>2</sub> (as-cal) に同様の電子線照射を行なうと、SnO<sub>2</sub> 表面に存在していたアモルファス層が徐々に消失し、5 分後に結晶性のロジウムナノ粒子が生成する様子が確認された。以上より、SnO<sub>2</sub> 担体よりもロジウム成分の方が電子線の影響を受けやすいこと、10 A/cm<sup>2</sup> の電子線照射下では 5 分以内に観察を行う必要があることが分かった。この結果を基に、以下の TEM 観察では電流密度を 1 A/cm<sup>2</sup> 以下に設定し、できるだけ短時間での観察を行なった。

真空中での TEM 観察では、焼成後の 1.0wt.% Rh/SnO<sub>2</sub> ではロジウム成分がアモルファスの層状で存在し (Fig. 2(a))、red200 ではロジウムナノ粒子が金属状態で存在する様子が観察された (Fig. 2(b))。また、400°C 還元処理後には core-shell 構造の粒子が確認された (Fig. 2(c))。一方、再酸化処理後には core-shell 構造が壊れたような形状のナノ構造や、as-cal で観察されたような層状の構造が観察された (Fig. 2(d))。XPS 測定の結果からも推察されたように、再酸化処理により酸化状態のロジウムが再分散するため、CO 酸化活性が回復したと考えられる。

最後に、1.0wt.% Rh/SnO<sub>2</sub> (red400) を 100% O<sub>2</sub> 中で昇温しながらその場観察した。Core-shell 構造のナノ粒子に着目し、室温から 100°C 刻みで昇温すると、400°C において core-shell 構造と SnO<sub>2</sub> 担体の接合界面における濡れ性がよくなる様子が観察された。これは、core-shell 構造が壊れ、ロジウム成分が触媒表面へと再分散する過程を捉えていると考えられる。

以上のように、ETEM を用いた原子分解能のその場観察によって、触媒のナノ構造変化をガス中で明らかにした。その場観察による知見を積み上げ、さらにその他の分析手法から得られる結果を組み合わせることで、触媒の再分散、再活性化が実用レベルで実現されると期待される。また、ETEM 観察によるアプローチは、再分散現象の解明だけでなく、様々なナノ構造変化を捉えることが可能であり、その適用範囲は極めて広い。本研究課題で示された ETEM 観察の有効性は、ナノ構造変化を伴う機能性材料の機能発現メカニズム解明へと波及することが期待される。

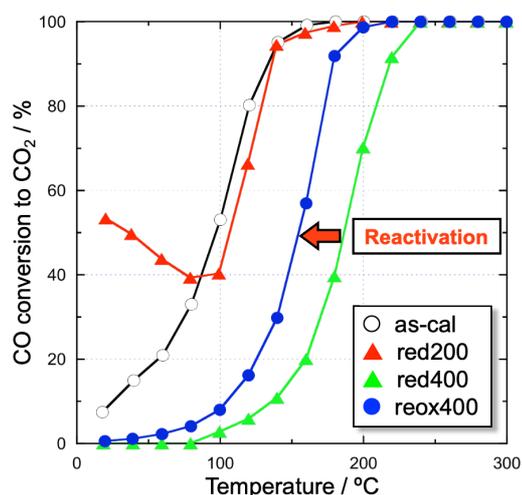


Fig. 1 CO conversion over 1.0wt.% Rh/SnO<sub>2</sub> catalysts pretreated under the several conditions.

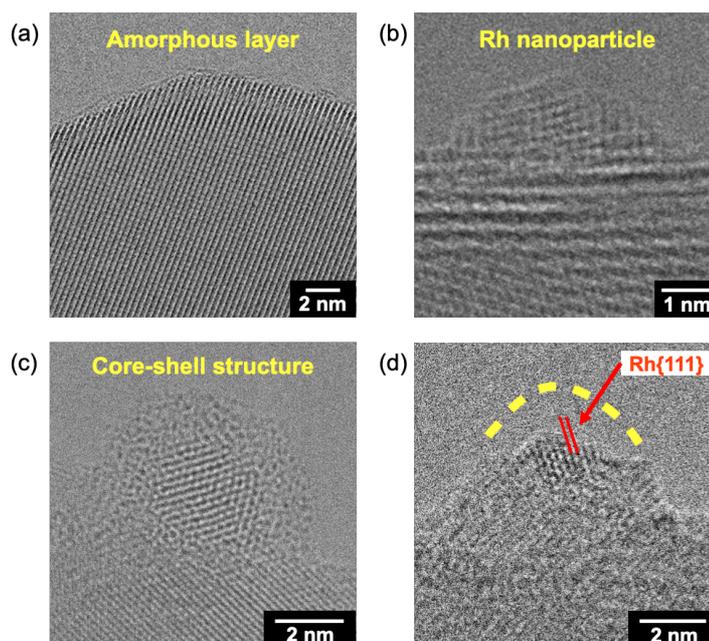


Fig. 2 FE-TEM images of 1.0wt.% Rh/SnO<sub>2</sub> catalysts after the pretreatments; (a) as-cal, (b) red200, (c) red400 and (d) reox400.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 神内直人、吉田秀人
2. 発表標題 Rh/SnO <sub>2</sub> 触媒におけるロジウムナノ粒子の再分散と再活性化
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 神内直人、吉田秀人
2. 発表標題 電子線照射によるSnO <sub>2</sub> 担持ロジウム触媒のナノ構造変化
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神内直人、吉田秀人
2. 発表標題 反応ガス中におけるRh/SnO <sub>2</sub> 触媒のナノ構造変化
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------