

令和 2 年 6 月 19 日現在

機関番号：54502

研究種目：若手研究

研究期間：2018～2019

課題番号：18K18215

研究課題名（和文）大気汚染物質に対して優れた浄化性能を有する新しい環境触媒の開発

研究課題名（英文）Development of Novel Environmental Catalysts with Excellent Oxidation Activity for Air Pollutants

研究代表者

安田 佳祐（YASUDA, Keisuke）

神戸市立工業高等専門学校・その他部局等・准教授

研究者番号：50707932

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：人体や環境に悪影響を及ぼす揮発性有機化合物などの大気汚染物質を、高価な貴金属を全く使用せずに低温で浄化することができる新規な環境触媒の開発を目的とした。遷移金属酸化物や希土類酸化物を中心とした複合酸化物を調製し、酢酸エチル燃焼活性、比表面積、酸素放出特性、長期安定性などを評価した。Mn酸化物にCeイオンを添加することにより、触媒の分散安定性が向上し、比表面積が増大するだけでなく、優れた酸素放出特性を示した。触媒の組成や調製条件を最適化したところ、従来のPt系触媒よりも高活性かつ優れた耐久性を有する新規な貴金属フリー環境触媒の開発に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

これまでに報告されている貴金属フリー触媒は、貴金属系触媒に比べて浄化性能が低く、優れた酸化活性の実現には至っていない。本研究では、結晶構造やイオン伝導性などの固体材料化学分野の設計指針を組み合わせ、触媒の結晶内部から供給される酸素を積極的に活用することによって、貴金属触媒よりも優れた浄化性能を有する貴金属フリー環境触媒の開発に成功した。「格子内酸素」という新しい触媒設計指針に関する知見が得られただけでなく、貴金属元素の使用量の低減化も見込めるため、今後の触媒分野での新規材料開発に大きく貢献できると考えられる。

研究成果の概要（英文）：Volatile organic compounds (VOCs) are recognized as the major sources of air pollutions such as photochemical smog and suspended particulate matter, and are considered to be hazardous to human health and the environment. In order to develop the novel catalysts that can completely oxidize ethyl acetate at moderate heating temperatures, manganese-cerium oxides were prepared, and their catalytic activities were investigated. The introduction of a small amount of cerium ion within manganese oxides was considerably effective to enhance the specific surface area and oxygen release abilities of the catalysts. By the optimization of the composition and preparation conditions, the prepared environmental catalysts exhibit higher oxidation activity for the catalytic combustion of ethyl acetate than those of traditional Pt-based catalysts.

研究分野：無機材料化学

キーワード：環境触媒 完全燃焼 酢酸エチル セリウム マンガン 酸素貯蔵放出

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

塗料・印刷工場などの固定発生源や自動車からの排出ガスに含まれている揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds; VOC) は、作業・居住環境において悪臭の原因となるだけでなく、シックハウス症候群などの健康障害の原因物質として問題となる成分が多く、その排出が強く規制されている。さらに VOC は、光化学反応によって生成される浮遊微小粒子状物質 (SPM) や光化学オキシダントの発生原因のひとつであることから、人体や環境に悪影響を及ぼす VOC を無害化することが強く求められている。VOC の一つでもある酢酸エチルは、塗料や防腐剤の有機溶剤として利用されているが、吸引することで呼吸器への障害を引き起こすだけでなく、悪臭防止法の特定悪臭物質に指定されていることから、本研究では、VOC の中でも酢酸エチルを対象ガスとして、その除去を目的とした。

現在提案されている様々な除去技術の中でも、触媒燃焼法は酸化触媒と有害有機物を接触させるだけで炭酸ガスと水に分解可能であり、簡易な設備で構築でき、連続使用可能でメンテナンスも不要であることから、最も実用的な浄化方法として注目されている。これまでに酢酸エチルに対して最も高い触媒活性を示す Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒<sup>1)</sup>を開発しているが、その触媒でも酢酸エチルを二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) と水蒸気 (H<sub>2</sub>O) へ完全分解するために約 200°C の温度が必要である。さらに、この触媒を構成する酸化活性種の Pt は極めて高価かつ希少であり、可能な限り Pt などの貴金属の使用を抑制する動きが活発になってきている。そのため、大気汚染物質に対して優れた浄化性能を示し、かつ貴金属フリーな環境触媒の開発が求められている。

### 2. 研究の目的

本研究では、Pt などの高価な貴金属を使用せずに 200 °C 以下の低温で大気汚染物質を完全燃焼することができ、さらに優れた耐久性を有する酸化物系環境触媒の開発を目指した。これらを実現するために、気相からの吸着酸素種だけでなく、格子内部から放出された酸素を利用することにより VOC の酸化反応を促進し、優れた浄化性能を発現できる環境触媒の開発を試みた。価数変化を伴う希土類酸化物や遷移金属酸化物を含む複合酸化物の組成、調製方法、焼成条件を検討した環境触媒を調製し、その大気汚染物質に対する触媒性能を評価した。さらに、開発した環境触媒の比表面積、結晶構造、酸素放出特性が酸化活性へ与える影響も調べた。

### 3. 研究の方法

#### (1) 環境触媒の調製

##### ① クエン酸錯体法による触媒の調製

Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> や Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> などを含む各種金属硝酸塩水溶液にクエン酸水溶液を金属カチオンに対し 3 当量加え、室温で 1 時間攪拌した。得られた水溶液を 110 °C で加熱攪拌を行い、ゲル状となれば 300 °C までゆっくり昇温、乾固した。その後、得られた粉末状固体をメノウ乳鉢で粉砕し、これを空気雰囲気下 350 ~ 600 °C で 2 時間焼成を行った。

##### ② 水酸化物共沈法による触媒の調製

Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液および Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 水溶液を (Mn<sub>x</sub>Ce<sub>1-x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3±δ</sub> (x = 0 ~ 1.0) の化学量論比になるように従って室温で混合した。この混合溶液を 3 倍希釈のアンモニア水によって pH が 11 になるように、徐々に滴下を行いながら pH を調整し、室温で 2 時間攪拌を行った。生じた沈殿を吸引濾過し、沈殿物を蒸留水とエタノールで洗浄後、低温乾燥器において 70 °C で一晩乾燥させた。粉末状固体となった沈殿物を粉砕し、空気雰囲気下 350 °C で 2 時間焼成を行った。

#### (2) 環境触媒のキャラクタリゼーション

調製した触媒について粉末 X 線回折測定 (XRD) によって結晶構造を同定し、比表面積を Brunauer-Emmett-Teller 法 (BET 法) により求めた。さらに、調製した触媒の酸素放出能を明らかにするために、昇温還元測定を行った。触媒分析装置内に調製した 0.1 g の試料を導入し、前処理として、He ガス流通下 (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) において触媒を 200 °C で 2 時間加熱後、He ガス流通下のまま試料を室温まで冷却した。前処理後、5vol%H<sub>2</sub>-95vol%Ar 混合ガス流通下、一定の昇温速度 (5°C min<sup>-1</sup>) で試料を目的の温度まで加熱することにより、温度上昇に伴い試料内部の酸素と流通している水素との反応により消費される水素量を熱伝導度検出器で検出し、各温度の酸素放出挙動を評価した。

#### (3) 環境触媒の触媒性能の評価

固定床流通系の反応装置内に 0.3 g の触媒を導入し、前処理として、Ar ガス流通下 (20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) において触媒を 200 °C で 2 時間加熱した。前処理後、0.1vol%CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-99.9vol%Air 混合ガスを 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (空間速度 10,000 dm<sup>3</sup> kg<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>) で流通させた。各温度での触媒通過後のガス成分をガスクロマトグラフ質量分析計 (GCMS) を用いて分析することにより、室温から酢酸エチルの CO<sub>2</sub> への転化率 (CO<sub>2</sub> 収率) を算出した。

また、長期安定性の評価として高い酸化活性を示した触媒 0.3 g に、0.1vol%CH<sub>3</sub>COOCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-99.9vol%Air 混合ガスを 170 °C で 160 時間流通 (50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>) させ、各時間におけるガス成分を GCMS によって分析した。

#### 4. 研究成果

##### (1) クエン酸錯体法により調製した希土類酸化物及び遷移金属酸化物触媒

調製した希土類酸化物および遷移金属酸化物の XRD パターンより、希土類酸化物では立方晶蛍石型構造もしくは立方晶 C 型構造、遷移金属酸化物では各々の酸化物に帰属されるピークのみが観測され、目的の相が得られていることが分かった。

調製した希土類酸化物および遷移金属酸化物の酢酸エチル完全燃焼温度を表 1 に示す。表 1 より、調製した希土類酸化物において、立方晶蛍石型構造を有し、複数の価数をとることができる  $\text{CeO}_2$  および  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  が酢酸エチルに対し高活性を示した。一方、遷移金属酸化物触媒については、低温において優れた酸素放出特性を示した  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  および  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が、酢酸エチルに対して高活性を示し、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  の酢酸エチル完全燃焼温度が  $\text{CeO}_2$  と同じく  $200^\circ\text{C}$  であり最も酸化活性が高いことが分かった。これらのことから、価数変化しやすいイオンを有することで酸素放出特性が優れ、その酸素放出特性と酢酸エチル燃焼活性に強い相関があることが示唆された。

表 1. 希土類酸化物および遷移金属酸化物の酢酸エチル完全燃焼温度

Catalyst	Complete combustion temperature ( $^\circ\text{C}$ )
$\text{CeO}_2$	200
$\text{Pr}_6\text{O}_{11}$	230
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	300
$\text{Sm}_2\text{O}_3$	330
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	200
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	250
$\text{ZrO}_2$	280
$\text{ZnO}_2$	360

##### (2) 調製条件を変化させた $(\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x})_2\text{O}_{3+\delta}$ 触媒

酢酸エチルに対して高活性を示した  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  に注目し、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  に  $\text{Ce}$  イオンを添加した  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Ce}_x)_2\text{O}_{3+\delta}$  ( $x = 0 \sim 1.0$ ) を調製し、その触媒の評価を行った。調製した触媒の XRD パターンより、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  に  $\text{Ce}$  イオンを添加することにより、マンガン酸化物の結晶相が  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  から  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  へと変化し、さらに  $\text{CeO}_2$  に帰属されるピークが観測され、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  と  $\text{CeO}_2$  の混相となった。これは、 $\text{Ce}$  イオンは +3 価から +4 価へと酸化されやすく、このことが  $\text{Mn}^{2+}$  から  $\text{Mn}^{3+}$  への  $\text{Mn}$  イオンの酸化を阻害したためであると考えられる。また、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  に  $\text{Ce}$  イオンを添加することによって、それらの触媒の比表面積は  $13.6 \text{ m}^2/\text{g}$  から  $56.3 \text{ m}^2/\text{g}$  へと著しく増大した。これは、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  と  $\text{CeO}_2$  間の相互作用により触媒の分散安定性が向上したためであると考えられる。

調製した触媒の酢酸エチル燃焼活性の温度依存性を図 1 に示す。図 1 より、 $(\text{Mn}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_{3+\delta}$  触媒は、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  および  $\text{CeO}_2$  よりも高い酢酸エチル燃焼活性を示した。調製した触媒の TPR 測定結果を図 2 に示す。 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  では  $240 \sim 320^\circ\text{C}$  および  $340 \sim 430^\circ\text{C}$  の酸素放出ピークが観測され、低温側に存在するピークは  $\text{Mn}^{3+}$  から  $\text{Mn}^{2+}$  へ、高温側のピークは  $\text{Mn}^{2+}$  から  $\text{Mn}$  へと還元される過程であると考えられる。 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  に  $\text{Ce}^{4+}$  を添加すると、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  触媒よりも酸素放出ピークが低温にシフトすることが分かった。これは、 $\text{Mn}$  酸化物の酸素放出特性に加えて、 $\text{Ce}^{4+}$  の還元性が付与されてためであると考えられる。

これらのことより、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$  に  $\text{Ce}$  イオンを添加することによる酢酸エチル燃焼活性の向上は、結晶構造中に複数の価数をもつ  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  の生成、触媒の比表面積の増大、酸素放出特性の向上が寄与していると考えられる。

さらなる比表面積の増大による酸化活性の向上を目指し、触媒の焼成温度を  $350 \sim 600^\circ\text{C}$  に変化させた  $(\text{Mn}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_{3+\delta}$  触媒を調製し、その触媒の評価を行った。焼成温度を変化させた  $(\text{Mn}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_{3+\delta}$  触媒の XRD パターンより、いずれの触媒も  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  および  $\text{CeO}_2$  に帰属されるピークが観測された。また、焼成温度が低下するに伴って触媒の比表面積が増大した。これは低温で焼成した触媒は、粒子の凝集が抑制されたためであると考えられる。焼成温度を変化させて調製した触媒の酢酸エチル燃焼活性の温度依存性を図 3 に示す。図 3 より、触媒の焼成温度を低下させることによって、酢酸エチル完全燃焼が低下し、 $350^\circ\text{C}$  で焼成した触媒が酢酸エチルに対して最も高活性を示し、その完全燃焼温度は  $170^\circ\text{C}$  であった。酢酸エチルに対して高活性を示した  $350^\circ\text{C}$  で焼成した  $(\text{Mn}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_{3+\delta}$  触媒について、 $170^\circ\text{C}$  の耐久性試験

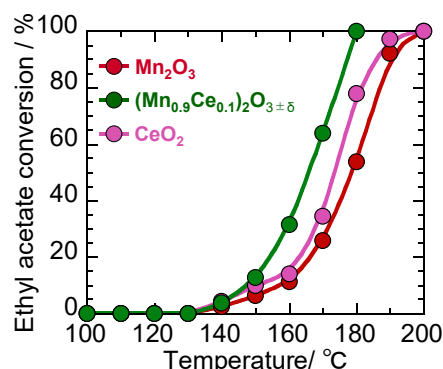


図 1. 調製した触媒における酢酸エチル燃焼活性の温度依存性

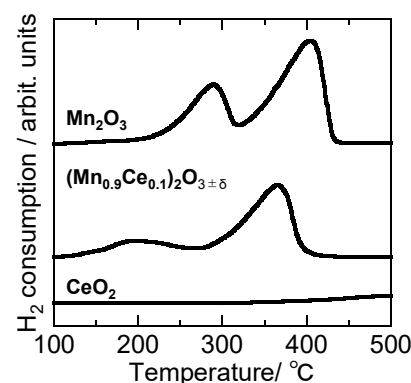


図 2. 調製した触媒における TPR スペクトル

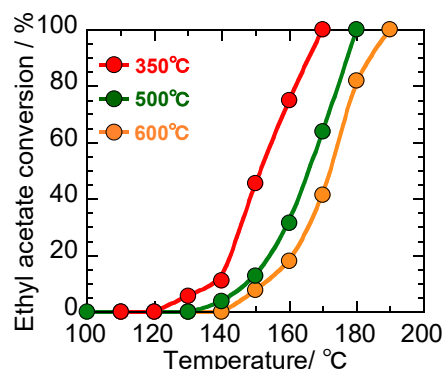


図 3. 調製した  $(\text{Mn}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_{3+\delta}$  触媒における酢酸エチル燃焼活性の温度依存性

を行った。160 時間の試験を行った後も 170 °C における酢酸エチル転化率は 100% であり、高い酸化活性を維持した。また、耐久性試験前後の触媒の XRD パターンより、耐久性試験前後で触媒の結晶構造の変化はなく、 $\text{Mn}_3\text{O}_4$  および  $\text{CeO}_2$  の混相であることが分かった。これらのことより、350 °C で焼成した  $(\text{Mn}_{0.9}\text{Ce}_{0.1})_2\text{O}_{3\pm\delta}$  触媒は酢酸エチルの完全燃焼に対して長期安定性を示すことが明らかとなった。

### (3) 水酸化物共沈法で調製した $(\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x})_2\text{O}_{3\pm\delta}$ 触媒

水酸化物共沈法を用いて  $(\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x})_2\text{O}_{3\pm\delta}$  触媒を調製し、その触媒の評価を行った。水酸化物共沈法で調製した  $(\text{Mn}_x\text{Ce}_{1-x})_2\text{O}_{3\pm\delta}$  触媒の XRD パターンより、いずれの触媒も  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  および  $\text{CeO}_2$  に帰属されるピークが観測された。調製した触媒について酢酸エチル燃焼温度の測定を行い、組成の最適化を行ったところ、水酸化物共沈法で調製した  $(\text{Mn}_{0.65}\text{Ce}_{0.35})_2\text{O}_{3\pm\delta}$  触媒が最も高い酸化活性を示し、160 °C で酢酸エチルの完全燃焼を実現した。クエン酸錯体法と水酸化物共沈法で調製した Mn-Ce 系触媒をおよび既報の触媒の中で最も高活性を示している 10.0 wt%Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒<sup>1)</sup>の酢酸エチル燃焼活性の温度依存性を図 4 に示す。図 4 より、水酸化物共沈法で調製した触媒が、クエン酸錯体で調製した触媒や Pt 系触媒よりも高い活性を示すことが明らかとなった。これは、水酸化物共沈法で調製した触媒は、クエン酸錯体法で調製した触媒よりも比表面積が大きいだけでなく、低温における酸素放出ピークを確認したためであると考えられる。

以上のように本研究では、遷移金属酸化物や希土類酸化物を中心とした複合酸化物を調製し、酢酸エチル燃焼活性、比表面積、結晶構造、酸素放出特性、長期安定性を評価した。Mn 酸化物に Ce イオンを添加することにより、触媒の分散安定性が向上し、比表面積が増大するだけでなく、優れた酸素放出特性を示した。触媒の組成や調製条件を最適化したところ、従来の Pt 系触媒よりも高活性かつ優れた耐久性を有する新規な貴金属フリーな環境触媒の開発に成功した。

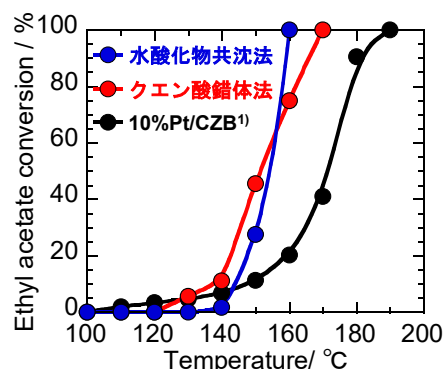


図 4. 各々の方法で調製した Mn-Ce 系触媒における酢酸エチル燃焼活性の温度依存性

#### <引用文献>

- (1) K. Yasuda, T. Masui, N. Imanaka, "Support Effect on the Complete Oxidation of Ethyl Acetate over Pt Catalysts", *Funct. Mater. Lett.*, **4**, 411-414 (2011).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 井出創、安田佳祐
2. 発表標題 マンガン複合酸化物を母体とした酢酸エチル完全燃焼触媒の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会 第31回秋季シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井出創、安田佳祐
2. 発表標題 Mn-Ce酸化物触媒を用いた酢酸エチルの完全燃焼
3. 学会等名 産金学官技術フォーラム '18
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 井出創、安田佳祐
2. 発表標題 Mn-Ce系触媒を用いた酢酸エチルの完全燃焼
3. 学会等名 第24回高専シンポジウム in Oyama
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野方亮良、井出創、藤谷磨生、安田佳祐
2. 発表標題 マンガン複合酸化物を母体とした酢酸エチル完全燃焼触媒の高活性化
3. 学会等名 第25回高専シンポジウム in Kurume
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 安田佳祐、井出創、野方亮良、藤谷磨生
2. 発表標題 マンガン複合酸化物触媒を用いた酢酸エチルの完全燃焼
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会(2020)
4. 発表年 2020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