

報告番号	甲 第 12310 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Design of Oxidation Catalysts Based on Bimetal Effect among Two Metal/Metal Oxide Components**
(二種の金属/金属酸化物間のバイメタル効果に基づいた酸化触媒の設計)

氏 名 馬原 優治

論 文 内 容 の 要 旨

固体触媒は高効率な物質・エネルギーの変換、モノマー製造、環境保全のための有害物質の浄化といった様々な用途で工業利用されている。担持金属触媒は最も広く用いられている固体触媒であり、中でも酸化触媒は自動車や工場から排出される一酸化炭素(CO)や炭化水素(HC)といった有害なガスを浄化するために利用される。酸化触媒の触媒金属成分にはPt, Pdといった白金族元素がよく用いられる。白金族は高価で埋蔵国が偏在している希少な元素であることから、触媒性能の向上による省白金族化や代替触媒の開発が求められている。

触媒性能向上と省資源化のために、2種類の異なる触媒金属を組み合わせる「バイメタル化」が研究されている。異種金属の合金化及び接触によって、触媒金属の電子状態・表面構造が変化し、触媒性能が影響を受ける。一般的には、異種金属の接触を豊富に持つ触媒がより大きなバイメタル効果を期待できるため、2つの金属が混じり合った合金構造や触媒金属がもう一方の金属に1層析出したモノレイヤー構造が触媒活性向上の寄与を得やすい。このような触媒の開発のために、我々はイオン化傾向の異なる2つの金属の静電的交換反応を駆動力とした触媒調製法であるガルバニック析出法に着目した。本調製法は、異種金属が接触することで金属が固定化される調製法であり、異種金属の接触が豊富なバイメタル触媒の調製が期待できる。

バイメタル化によって得られる寄与はおおまかに金属-金属間相互作用と金属-金属酸化物間相互作用の2つに分けられる。前者は異種金属同士の接触による電子状態の変化(リガンド効果)、格子歪み(ストレイン効果)といった金属状態での相互作用であり、後者は金属酸化物を添加した際の触媒金属の酸化状態や吸着性の変化である。これ

らのバイメタル効果を用途に合わせて活用することで、触媒性能の向上と利用資源の多様性を達成できる。

本論文では、触媒金属と異種の金属及び金属酸化物との間に起こるバイメタル効果に着目して、高い触媒性能を示す酸化触媒の開発を目指した。金属-金属間相互作用の活用として、触媒が金属状態で作用する CO 酸化反応を、金属-金属酸化物間相互作用については触媒金属の酸化還元が鍵となるメタン燃焼反応をモデル反応とした。

第 1 章では、金属-金属間相互作用に基づいた Ag 系バイメタル触媒の設計合成を行い、CO 酸化反応への適用を行った。CO 酸化反応には Pd や Pt といった白金族元素が高い触媒活性を示す。一方、d10 金属である Au や Ag はバルク状態では触媒不活性であるが、ナノサイズに微粒子化させることで低温でも劇的に高い触媒活性を示すことが報告されている。これはバルク状態ではフェルミ準位から深い位置にある最外殻 d バンドが、量子サイズ効果で離散的になりフェルミ準位に近づくことで反応性が向上するためである。そこで、Pd 触媒の代替を目指して、安価で低温での CO 酸化能が期待できる Ag 系バイメタル触媒の合成を行った。Ag よりフェルミ準位に近い位置に 3d バンドを持つ Ni と豊富に接触させることで、金属-金属間相互作用の発現を試みた。ガルバニック析出法を用いることで、Ag が Ni 粒子上に覆ったコアシェル型の Ni@Ag 触媒を調製できた。Ni@Ag 触媒は、同担持量の Ag、Ni および Ag-Ni 触媒より高い CO 酸化活性を持ち、Pd 触媒よりも低温で活性を示した。Ag と Ni は熱力学的には合金として混じりづらい組み合わせであることが知られているが、ガルバニック析出法を用いることで、Ag は Ni によって還元・析出しコアシェル構造を形成することがわかった。

第 2 章では、第 1 章の結果を元に Ag と第 4 周期遷移金属 (Ni, Co, Cu, Fe) が豊富に接触したバイメタル触媒について検討した。すべての組み合わせのなかで Ag と Ni の組み合わせがもっとも活性向上の寄与が大きいことが明らかになった。本活性向上の要因を検討するために密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて Ag と Ni のバイメタル化による電子状態の変化を計算した。結果として、Ni(111)上のアイランド状 Ag は Ag(111)に比べ 3d バンドがフェルミ準位に近づき、CO の吸着エネルギーが増加することが示された。すなわち、Ni@Ag 構造の Ag は Ni との接触によって電子状態が変化したことで、CO 酸化に高い活性を示したことが明らかになった。

第 3 章では、金属-金属酸化物間相互作用に基づいたメタン燃焼のための Pd/Co/Al₂O₃ 触媒の開発について述べた。メタンは最も燃焼が困難な炭化水素の一つである。これまで酸素過剰条件下でのメタン燃焼反応について盛んに研究されており、特に担持 Pd 触媒が高いメタン燃焼活性を示すことが知られている。これまでに担持 Pd 触媒への第二金属添加効果について検討されており、Co を中心とする遷移金属元素の添加によってメタン燃焼活性の向上が認められている。そこで、ガルバニック析出法を用いて豊富な Pd-Co 界面を有する触媒の調製を試みた。還元された Co/Al₂O₃ 上に Pd 溶液を滴下することで Pd/Co/Al₂O₃ 触媒を調製した。Pd/Co/Al₂O₃ 触媒はメタン燃焼において同担持量の Pd/Al₂O₃ 触媒および Co/Al₂O₃ 触媒より高い活性を示した。しかし、この活性は 500°C の酸素前処理によって失活してしまった。これは Pd 及び Co の凝集が起これ、Pd と CoO_x の界面が減少したためと考えられた。

そこで第 4 章では、第 3 章の結果を受けて、Co を Al₂O₃ に固溶させ、コバルトアルミネート (CoAl₂O₄) として固定化させたのちに、ガルバニック析出法で Pd を担持させ

る調製法を試みた。ガルバニック析出法で調製された Pd/CoAl₂O₄/Al₂O₃ 触媒は CoAl₂O₄ 表面上に PdO 粒子が約 4 nm で存在していた。本触媒は同担持量の Pd/Al₂O₃ 触媒、Pd/CoAl₂O₄/Al₂O₃ 触媒より約 50°C 低温でメタン燃焼を進行させ、この活性は報告されている最高活性の Pd 系触媒 (Pd@CeO₂ 触媒) の活性に匹敵した。本触媒の活性向上の要因を明らかにするために、Pd 種の酸化還元性について Operando XAFS 測定を用いて検討したところ、種々の担持 Pd 系触媒について、より低温で PdO の割合が増加する触媒ほど、より低温でメタン燃焼を進行させることがわかった。一方、触媒活性はメタン流通下温度昇温還元 (CH₄-TPR) から見積もられた PdO の還元ピーク温度とも良い相関があった。以上より、触媒中の Pd の酸化還元性がメタン燃焼において重要な鍵因子であり、ガルバニック析出法を用いて調製された Pd/CoAl₂O₄/Al₂O₃ 触媒は、CoAl₂O₄ の接触によって Pd の酸化還元性が向上したためメタン燃焼に高活性だったと結論付けられた。

第 5 章では、メタン燃焼に有効な活性 Pd 種を解明するために、時間分解その場観察 DXAFS 法を用いて PdO 粒子の還元挙動について記述した。担持 Pd 触媒中の PdO 粒子はメタンによって、誘導期を有する 2 段階の還元挙動を示すことが明らかになった。反応速度解析の結果から、Pd⁰ と PdO のペアサイトがメタン燃焼に良い活性種であると示唆された。これは第 4 章で示された、触媒中の Pd の酸化還元性がメタン燃焼の鍵因子であるという結果とも整合性がある。

第 6 章では、自動車三元触媒に用いられる Rh 触媒の代替を目指して Ru-Co 触媒をガルバニック析出を用いて調製した。本 Ru-Co 触媒は第 1 章と同様に Co がコア、Ru がシェルとなったコアシェル型 Co@Ru の構造を有しており、自動車三元反応活性に対して、Ru、Co 単一よりも高い触媒活性を示した。こちらの例に関しても、Co 種との接触によって Ru の酸化還元性が向上したことで活性が向上したことが明らかになった。

以上の結果より、本研究では、触媒調製としてガルバニック析出法を用いることで金属-金属間相互作用と金属-金属酸化物間相互作用に基づいた酸化触媒の開発を行った。これらの研究を通して 2 点の事柄についての知見を得た。1 点は、コアシェル型 Ni@Ag 触媒は、Ag-Ni 間の金属-金属間相互作用によって、Ag の電子状態が変化することで CO 酸化反応において低温で高い活性を示したということである。もう 1 点は Pd と CoAl₂O₄ との接触が豊富な Pd/CoAl₂O₄/Al₂O₃ 触媒はメタン燃焼において著しく高い活性を示し、この活性向上は Pd と CoAl₂O₄ との強い金属-金属酸化物間相互作用によって、Pd の酸化還元性が向上したことで達成された。本論文におけるバイメタル触媒の設計指針と酸化反応への適用の研究は、その他の金属の組み合わせ及び様々な触媒反応に応用が可能であり、今後、物質・エネルギー転換を様々な金属資源を利用した固体触媒で行う上で、重要な知見となりうる。