

報告番号	甲 第 12993 号
------	-------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 Development of Noble-Metal-Free Three-Way Catalyst Using Spinel-Type Metal-Oxide Based on Reaction Mechanism Analysis
(反応機構解析を基にしたスピネル型金属酸化物による貴金属フリー自動車三元触媒の開発)

氏 名 植田 格弥

論 文 内 容 の 要 旨

自動車三元触媒はガソリン自動車に含まれる一酸化窒素(NO)、炭化水素(C_xH_y)、一酸化炭素(CO)を同時に浄化するために使用される。自動車三元触媒にはロジウム(Rh)・パラジウム(Pd)・白金(Pt)といった貴金属がその触媒性能の高さゆえに用いられている。近年の排ガス規制強化および自動車自体の需要増加から、高価で希少性の高い貴金属の代替技術の開発が急務である。排ガス3成分のうちNOの浄化活性を向上させることが最も難しい。

卑金属触媒上でのNO還元反応はCOを還元剤としたモデル反応(NO-CO反応)で広く研究されている。このような単純な反応系では反応機構が明らかになっており、それを基にして開発された高活性な触媒が多く報告されている。しかしながら、モデル反応で高活性を示す触媒は実際の系に近い炭化水素や酸素が共存する条件(NO+HC+CO+O₂)では性能が大きく低下する。他にも実際の系に近い条件で卑金属触媒のNO還元活性を評価した例がいくつか報告されているが、最も性能の高い触媒の活性でもRh触媒の1/8程度と極めて低い。これらの結果は、実際の系に近い条件ではモデル反応と異なる機構で反応が進行しており、真の機構を解明する必要があることを示している。また、それを基にした新たな触媒設計指針の構築が必要である。以上の通り、卑金属による自動車三元触媒の開発は極めて難易度の高いテーマである。

古くから用いられている触媒設計指針のひとつにSabatierの法則がある。この法則では直線-自由エネルギー関係より触媒と基質の吸着の強度が重要であると考えられ、吸着が強

すぎず、弱すぎない触媒が最も高い活性を示す。逆に言えば、触媒の最高活性は吸着の強さの妥協により制限される。さらに、自動車三元触媒反応は複雑な素反応の組み合わせであり、触媒活性はより多くの制約を受ける。したがって、従来の方針通りのシングル触媒系による高活性な触媒開発は非常に難しいと言える。

2種類の触媒から成るタンデム型触媒の使用はこの制約を克服する有効な戦略である。なぜなら、合計の触媒性能が最大となるように、タンデム型触媒を構成する触媒を別々に最適化することができるからである。実際に燃料電池の電極触媒において卑金属のタンデム型触媒を用いて高活性な触媒を開発した例が報告されている。ただ、タンデム型触媒を構成する個々の触媒に必要な性能を知るためには、反応機構を解明する必要がある。そのうえで、各触媒の性能を最適化することで高活性の触媒の開発につながれると期待される。

金属酸化物は熱安定性に優れ、また容易に化学的・物理的性質を調整することができる点から貴金属代替材料の候補として使用されている。金属酸化物の活性は組成および結晶構造に支配される。組成の効果は多くの種類の卑金属酸化物で報告されており、その起源も解明されていることが多い。一方、結晶構造の効果はMn酸化物のような多くの結晶異形体を有する金属酸化物を中心に近年研究が盛んになってきた。金属の配位構造や金属-金属原子間距離の違いが活性に大きく影響を与えることが報告されている。例えば、ペロブスカイト型構造中の金属と酸素から成る八面体ユニットが歪むことで、活性が最大6倍異なることが報告されている。DFT計算等により、構造の歪みが反応物との反応性に関するd軌道の分裂度合いに影響を与えることも確かめられている。このような報告から、金属酸化物触媒の性能を最大限引き出すためには、その結晶構造を最適化することが有効であると考えられる。

筆者は、卑金属による自動車三元触媒の開発のためには従来とは異なる戦略が必要であると考えた。設計戦略をたてるために、金属酸化物の結晶構造に着目した材料探索および反応機構の解明を行った。それらの結果を基に2種類の卑金属酸化物から成るタンデム型触媒の開発を試みた。

第1章では、背景として卑金属による自動車三元触媒開発の現状、またそれを打開する策として、タンデム触媒の有効性、金属酸化物触媒の活性-構造相関性の例を述べた。

第2章では、高活性な触媒材料の探索として、酸化鉄の活性-構造相関性に着目した。種々の結晶構造を有する酸化鉄の比較から、スピネル型の酸化鉄が他の結晶構造の酸化鉄と比して、5倍以上の極めて高いNO還元活性を示すことが分かった。さらに、スピネル型酸化鉄にNiを添加することで、2倍に活性が向上した。密度汎関数計算あるいはその場観察赤外分光により、スピネル型構造の表面に飛び出したFeサイトにNOが安定に吸着することが高活性の要因であると考察した。一連の研究で最も高活性であったNiFe₂O₄触媒はRh触媒にはまだまだ及ばないものの、既報の卑金属触媒と比べて最大の活性を示した。

第3章では、さらに高活性な触媒開発の知見を得るために、NiFe₂O₄触媒上での反応機構の解明を行った。その場観察赤外分光、密度汎関数計算により触媒表面上の吸着種の帰属

を行った。反応の定常状態の観察から、炭化水素(C_3H_6)の部分酸化種が触媒表面をほぼ覆いつくしていることが分かった。さらに過渡応答測定、オペランド分析、速度論解析により C_3H_6 の部分酸化種が NO_x 種と反応して、 CN 種を経由して、 N_2 まで還元されることが明らかになった。モデル反応 ($NO-CO$ 反応) では NO は $N-O$ 結合の解離を伴う機構で反応が進行することが知られている。つまり、三元触媒反応の条件では従来のモデル反応とは全く異なる機構で反応が進行していることが分かった。その原因を確かめるために、 C_3H_6 濃度依存性の検討を行った。触媒の NO 還元活性は C_3H_6 濃度が減少するほど向上し、 C_3H_6 が存在しない条件 ($NO-CO-O_2$ 反応) で最大の活性を示した。各条件での触媒表面を観察したところ、 NO 還元活性の向上に伴い、 C_3H_6 部分酸化種の吸着量が減少し、 NO 吸着量が向上することが分かった。一連の表面観察の結果より、 C_3H_6 部分酸化種が触媒表面に吸着して、 NO の吸着を阻害するため、反応性の低い $NO-C_3H_6$ 反応は進行するが、高い反応性を示すはずの $NO-CO$ 反応が進行しないことが分かった。

第 4 章では第 3 章の機構解析の結果をもとにタンデム型触媒系の構築を目指した。 C_3H_6 部分酸化種が被毒の原因となっていることから、 C_3H_6 部分酸化種の吸着を抑制することで $NO-CO$ 反応活性の向上が期待される。理想的な触媒は CO の共存下で C_3H_6 を選択的に完全酸化させることができ、かつ高い $NO-CO$ 反応活性を示す触媒である。高い $NO-CO$ 反応活性を示す金属酸化物触媒は触媒中の金属と酸素の結合強度が弱い傾向があることが知られている。一方、 C_3H_6 酸化活性が CO 酸化活性を上回る触媒は金属と酸素の結合強度が強い傾向があることが種々の金属酸化物の試験結果より分かった。つまり、従来のようなシングル触媒系で、 CO 共存下において C_3H_6 のみを酸化させる能力と $NO-CO$ を反応させる能力を併せ持つ触媒の開発は非常に難しいことが分かった。そこで、次のようなタンデム型触媒系を考えた。前段に C_3H_6 を選択的に燃焼させる触媒を配置し、被毒の原因となる C_3H_6 部分酸化種の生成を抑制させる。それにより、高い $NO-CO$ 反応活性を有する後段触媒表面上で有効に NO を還元させる。

前段・後段それぞれの触媒の最適化を行ったところ、 $ZnCr_2O_4$ と $CuCo_2O_4$ が各々の反応において高い性能を示すことが分かった。 $ZnCr_2O_4$ と $CuCo_2O_4$ を組み合わせて、タンデム触媒構想の有効性を調べた。タンデム型触媒の NO 還元活性は Rh 触媒と同等の活性を示すことが分かった。 N_2 収率に関しては、タンデム型触媒は低温域で Rh 触媒の 2 倍の値を示した。このタンデム触媒は貴金属触媒を上回る NO 還元性能を有する卑金属触媒の最初の例となった。コンセプト通り反応が進行していることを確かめるためにその場観察赤外分光を用いて後段触媒表面の観察を行った。前段触媒の存在により後段触媒上で C_3H_6 部分酸化種の吸着量が減少し、 NO が吸着できるようになることが分かった。つまり、当初の狙い通りの反応が進行し、活性向上につながっていることが確認された。

第 5 章では本研究を総括した。本研究では詳細な表面観察により、卑金属酸化物触媒が高い NO 還元活性を示さない要因を特定した。その結果を基に、卑金属酸化物をタンデム型に配置する触媒系を考案した。それぞれ最適な性能を有する触媒を組み合わせて、タンデ

ム型触媒の有効性を調べたところ、タンデム型触媒は卑金属触媒としては初めて貴金属触媒を上回る NO 還元性能を示すことが分かった。本研究の成果により、高性能な卑金属触媒開発への新たな道が切り開かれた。