

貴金属とペロブスカイトの相互作用を利用した高活性触媒に関する研究

藤, 章裕

<https://doi.org/10.15017/1500762>

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済

氏 名：藤 章裕

論文題名：貴金属とペロブスカイトの相互作用を利用した高活性触媒に関する研究

区 分：甲

論 文 内 容 の 要 旨

自動車排ガス浄化用触媒の活性種として主に貴金属が用いられており、その使用量低減が求められている。ペロブスカイト型酸化物は代替触媒材料として注目されており、表面積当たりの活性は貴金属担持触媒に匹敵することが報告されている。しかしながら、ペロブスカイト型酸化物は高い焼成温度条件で生成するため、表面積が非常に小さく、一層の活性向上には表面積の向上が不可欠であった。これまでの研究で、ペロブスカイト型酸化物をアルミナ細孔内外に選択的に担持することで、表面積が増大し触媒活性が向上することが示されている。本論文では、担体上での複数活性成分の制御担持と両者間の相互作用を利用した特性向上の発現に着目した。貴金属節減型自動車排ガス浄化触媒の開発を目的とし、触媒設計から活性評価までの基礎的検討を行った。そのアプローチとして、貴金属と酸化物の配置を精緻に制御しつつ担体上で合成し、両者間の相互作用を利用して高性能化、貴金属ミニマム化を目指した。

第一章では自動車排ガス浄化触媒の現状と実用化へ向けた課題について概説し、本研究の意義、研究戦略および目的について述べている。

第二章では多孔質構造を有する Al_2O_3 細孔内外への貴金属とペロブスカイトの選択的担持方法について示している。細孔内への Pd、 LaMnO_3 共担持には *Incipient wetness* 法を、細孔外への LaMnO_3 担持には予め調製した水酸化物前駆体を含浸する手法を用いた。調製した触媒の N_2 吸着等温線から細孔構造は Pd、 LaMnO_3 の担持により変化せず、高い比表面積を有する触媒の調製に成功した。この際、Pd 分散度が LaMnO_3 の担持により変化しないことを CO 化学吸着量測定により見出した。 H_2 流通下の昇温還元プロファイル (H_2 -TPR) の比較から、Pd と LaMnO_3 を細孔内に共担持した触媒では両者が近接すること、細孔内外に Pd と LaMnO_3 を担持した触媒では両者が分離して担持されていることを示し、上記の細孔内外選択担持法の有効性を確認した。細孔内外に Pd、 LaMnO_3 を選択担持した触媒の NO-CO 反応の速度を比較し、Pd が活性点であり、 Al_2O_3 細孔内での Pd と LaMnO_3 の近接により活性が向上すること、NO-CO 反応のターンオーバー頻度が CO-O_2 反応に比べて大きいことから、NO-CO 反応における CO_2 生成が NO 解離よりも速く進行し、Pd と LaMnO_3 の近接が NO 解離を促進していることを明らかとした。さらに、Pd と LaMnO_3 の細孔内共担持触媒は、熱処理温度を 800°C まで上げて高い活性を維持すること、 H_2 -TPR プロ

ファイルより、同触媒の高い耐熱性は、Pd と LaMnO₃ の近接によることを示した。以上のように、Pd と LaMnO₃ の共担持触媒では Al₂O₃ 細孔内外への両者の選択配置が触媒特性の向上に重要であることを明らかにした。

第三章では、Pd と LaMnO₃ の Al₂O₃ 細孔内への共担持による活性向上メカニズムについて検討した。NO-CO および CO-O₂ 反応では LaOx の共担持により Pd の還元特性が変化し、活性が向上するが MnOx の共担持は Pd の活性に寄与しないため、Al₂O₃ 細孔内に LaMnO₃ 複合酸化物が生成し、これが Pd に近接することで活性が向上することを示した。また、CO と O₂ のパルス試験、H₂-TPR プロファイル、酸素昇温脱離プロファイルより、CO-O₂ 反応は Pd の酸化還元により反応が進行し、LaMnO₃ の近接により Pd の酸化還元特性が変化し、これが活性向上に寄与することを明らかにした。さらに、FTIR 分光法により NO-CO 反応の際に生成する触媒表面吸着種の挙動を追跡し、イソシアネートが反応副生成物として生成・吸着すること、LaMnO₃ の近接によりこれら吸着種の分解が促進することを見出した。

第四章では、近接したペロブスカイト型酸化物の B サイトの影響を検討した。LaMnO₃ に変えて LaFeO₃ と Pd を Al₂O₃ 細孔内に共担持した触媒を調製し、触媒活性を比較した。同触媒は NO-CO 反応、CO-O₂ 反応において Pd と LaMnO₃ の共担持触媒に比べて高い活性を示した。また、LaFeO₃ の共担持は LaOx もしくは FeOx を共担持した場合に比べて高い活性が得られており、ペロブスカイト型酸化物の共存が有効であることを示した。H₂-TPR プロファイルより、LaFeO₃ が Pd に近接することで Pd の還元が抑制されていることから、Pd の酸化還元特性の変化が反応活性の向上に寄与することを明らかとした。

第五章では、本論文を総括し、今後の課題、展開を述べた。

以上、本論文では Al₂O₃ 上への空間配置を制御した貴金属と金属酸化物の担持により発現する協働作用、相互作用を利用した貴金属節減型触媒の検討を行った。Al₂O₃ 細孔内で貴金属と金属酸化物が近接することにより活性が変化し、それらの組み合わせで発現する相互作用が異なることを明らかにした。本研究で用いた調製法は一般的な試薬を用いた簡便な操作が特徴であるにも関わらず、活性種の配置の制御が可能であることから、本研究で得られた触媒設計指針や触媒調製法は実用化できる可能性が高く、基礎研究と実用研究をつなぐと考えられる。