

競争吸着の制御に着目した排ガス浄化触媒の設計

(名古屋大) 〇薩摩 篤^{さつま あつし}

1. 緒言.

複数の基質が関与する触媒反応では、強く吸着する基質が他方の基質にとっては触媒毒となり、反応を阻害する。排ガス浄化触媒においては、基質である CO の金属表面への強吸着や炭化水素と酸素の競争吸着により酸化反応活性が支配される。また、卑金属触媒上では、炭化水素燃焼の中間体である部分酸化物の触媒表面への強い吸着により NO の吸着が阻害されるため、NO 還元活性が抑制される。複数の基質の競争吸着の挙動を明らかにすることにより、0°C でも CO 酸化に活性を示す Pt 単原子触媒や、貴金属を用いない三元触媒システムを設計することが可能となる。

2. 炭化水素酸化反応～酸素分子との競争吸着

競争吸着の効果が触媒活性に顕著に表れる例の一つが、貴金属担持触媒における炭化水素 (Hydrocarbon, 以下 HC) 燃焼反応である。ディーゼル排ガスの処理においては、DOC (Diesel Oxidation Catalyst) と呼ばれる Pt-Pd/Al₂O₃ 触媒が、未燃 HC 燃焼除去と粒子状物質燃焼除去のための昇温を目的として用いられる [1,2]。燃料に炭素数 16 程度のアルカンが用いられるため、排ガス中にはそれ以下の幅広い炭素数を持つアルカン、アルケン、芳香族が含まれる。DOC にはこれら多様な HC の効率的な燃焼が要求される。DOC 触媒上での C₃～C₁₆ のアルカン、アルケン、芳香族の燃焼において、HC 転化率が 30% に達する温度 (T₃₀) を HC の炭素数に対してプロットした [3]。T₃₀ の温度が低ければ HC 燃焼が良好であることを意味する。炭素数に対する燃焼温度の挙動は HC の種類によって異なる。1-アルケンでは C₃ のプロピレンの燃焼活性が高く、炭素数の増加とともに活性が低下する。芳香族も同様の傾向を示した。一方、n-アルカンでは炭素数の増加とともに活性が向上する。これはなぜか。横軸を炭素数ではなく、理論計算から求めた HC の吸着エネルギーに置き換えたのが Fig. 2 である。吸着エネルギーが 133 kJ mol⁻¹ において活性が最大となる火山型の相関性を示した。頂点の吸着エネルギーは酸素の吸着エネルギーに等しい。すなわち図の左側では酸素の吸着が強くアルカンの吸着が抑制されるが、アルカンの炭素数が増して吸着エネルギーが増加する

ほどそれは解消する。図の右側では HC の吸着が相対的に酸素よりも強くなり、酸素の吸着が抑制されるため活性が低下すると解釈される。この知見は HC の燃焼挙動を単純な法則で理解し、実用性の高い HC 燃焼反応の触媒設計指針を立てる上で重要である。

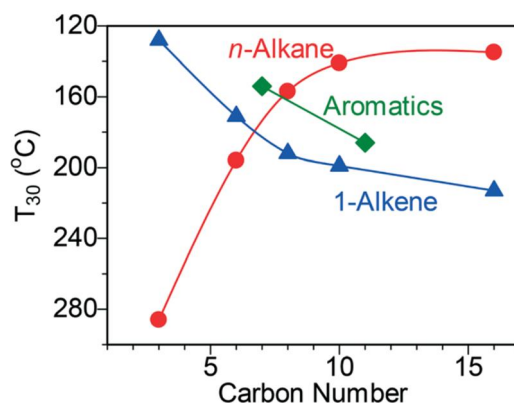


Fig. 1 Temperature at which HC conversion reaches 30% (T₃₀) over Pt-Pd/Al₂O₃ as a function of carbon number in hydrocarbons [3].

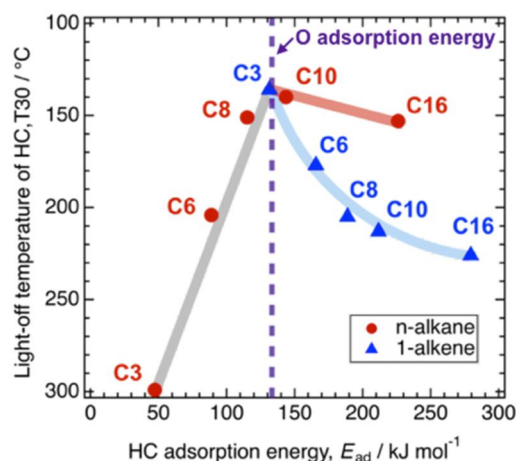


Fig. 2 Temperature at which HC conversion reaches 30% (T₃₀) over Pt-Pd/Al₂O₃ as a function of adsorption energy of HC.

3. 担持金属触媒上での低温 CO 酸化反応

担持金属触媒上での CO 酸化においては、CO の金属粒子表面への強い吸着により、酸素の吸着が阻害される。特に 100°C 以下の低温領域ではその影響が顕著である。Fig. 3 には担持 Pd 触媒上での CO 酸化反応における CO 表面被覆率と CO 転化率の関係を

示す [4,5]. CO 被覆率は in-situ IR の室温での CO 吸収バンド強度を 100%被覆率のものとして、段階的に温度を上げることにより見積もった. Pd/Al₂O₃ では CO 被覆率 60%, Pd/SiO₂ では 40%を下回ってはじめて CO 酸化反応が開始する. これは金属表面に酸素の吸着可能な空きサイトができるまで酸化反応が吸着 CO により阻害されていると解釈される. ところが, CeO₂ に担持した触媒では被覆率 0%から活性が立ち上がる. よく知られるように CeO₂ は酸素吸蔵・放出能を持つため[6,7], 担体から供給された酸素で金属-担体界面の CO の酸化が進行する. 低温 CO 活性向上のためには, CO が吸着しない担体から酸素を供給すればよい. CeO₂ 担体の酸素供給能は高く, 多くの酸素を供給できるが, 速度としては TiO₂ の方が速い. 金属粒子と接触する担体表面を TiO₂, バルクを CeO₂ で構成した Pd/TiO₂/CeO₂ 触媒は低温での CO 酸化反応を更に促進することができる[8].

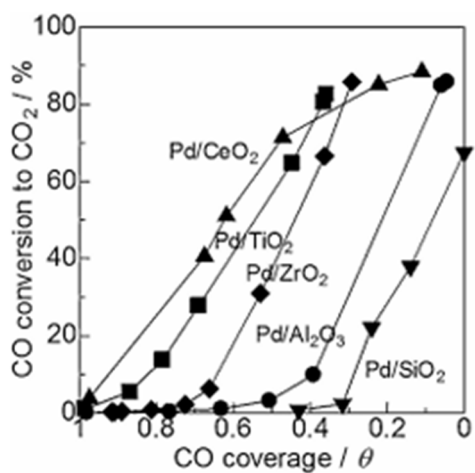


Fig. 3. CO conversion at room temperature to 160 °C as a function of CO coverage measured by in-situ FT/IR [4].

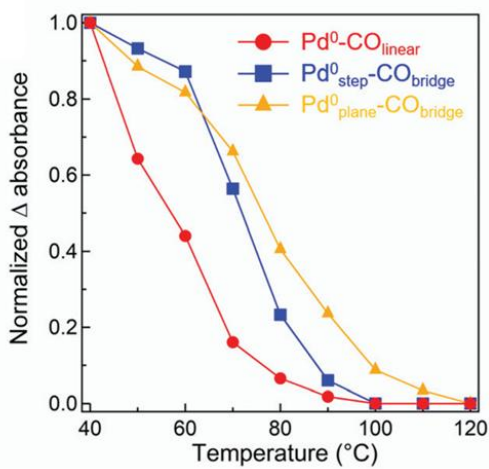


Fig. 4 Plot of normalized Δ absorbance against temperature. Normalized Δ absorbance calculated from the IR band intensity (●:Pd⁰-CO_{linear} (2000–2100 cm⁻¹), ■:Pd⁰_{step}-CO_{bridge} (1960–2000 cm⁻¹), ▲: Pd⁰_{plane}-CO_{bridge} (1750–1960 cm⁻¹)).

低温 CO 酸化活性を上げるもう一つの方法は, CO の吸着エネルギーを弱めることである. CO 吸着エネルギーは, 金属粒子の露出結晶面により異なる. Fig. 4 に Al₂O₃ 上の Pd ナノ粒子表面の Corner, Edge, Plane のそれぞれのサイトにおける, CO 吸着量の温度変化を示す. 縦軸 Δ は 40 °C でのバンド強度を 1 とした相対強度である. 温度の上昇とともに CO の吸着量が低下するが, Step や Plane サイト上の CO に比べて, Corner サイトに吸着した Linear 型 CO がより低温で減少している. CO 酸化反応活性もこれに対応しており, Pd/ γ -Al₂O₃ では Corner サイトの割合が多い 2 nm の Pd 粒子が 130 °C での CO 酸化反応において最も高い Turnover Frequency を示した[9].

貴金属が酸化状態となる場合も, 金属への CO 吸着エネルギーが低減する. Pt₁/FeOx などの Single-atom 触媒が室温でも高い CO 活性を示すのは, 金属酸化物担体に埋め込まれた Pt の酸化数が高くなることと, 周辺の FeOx からの酸素供給の効果の合わせ技である[10]. 同様に MnO₂ も Pt single atom の良い担体となる. PtO₂は β -MnO₂と同じルチル型構造をとりうることや, 担体からの酸素供給能を併せ持つ. β -MnO₂ を担体として Pt を 0.2 wt%担持した触媒表面では, Pt が単原子で分散し, なおかつ高酸化状態の Pt⁴⁺が MnO₂ マトリックス中で安定に存在した (Fig.5). この触媒上での室温での CO 酸化活性は Fe₁/FeOx 触媒よりも高く, さらに 0 °C でも CO 酸化活性を発現した (Table 1) [11].

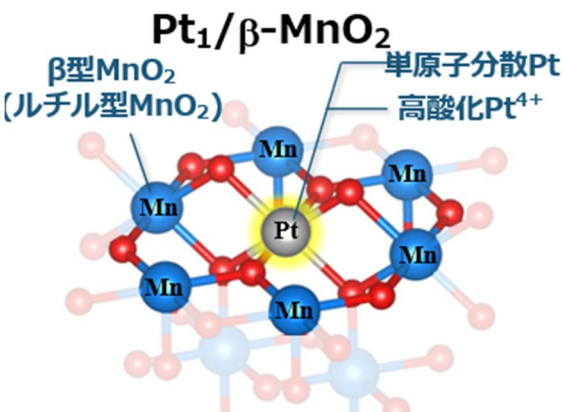


Fig. 5 Schematic structure of Pt₁/ β -MnO₂.

Table 1 The reaction rates of CO on Pt single atom.			
Catalyst	Temperature /°C	Rate /mol _{CO} h ⁻¹ g _{Pt} ⁻¹	Ref.
Pt ₁ /β-MnO ₂	25	0..676	11
Pt ₁ /β-MnO ₂	0	0.206	11
Pt ₁ /FeO _x	25	0.435	10

4. 白金族フリー三元触媒

自動車三元触媒 (以下 TWC) では, NO の還元, CO の酸化, 未燃炭化水素(HC)の酸化が同時に進行して, 排ガス成分が浄化される. 触媒には Pt, Ph, Pd の白金族が活性成分として必須である. これらの白金族には希少性, 高価格, 価格変動の懸念があり, 卑金属への代替が求められている. Fe や Cu などの卑金属でも, CO や HC の酸化反応だけなら容易であるが, NO の還元が充分進行しない点が問題である. これは卑金属が高温かつ酸素が共存する雰囲気中で酸化され, 金属酸化物として作用するためである. 金属酸化物は酸塩基性を持ち, このうち塩基上に炭化水素燃焼の中間体であるアルデヒドや有機酸が強く吸着してしまい, NO が吸着出来なくなってしまうからである.

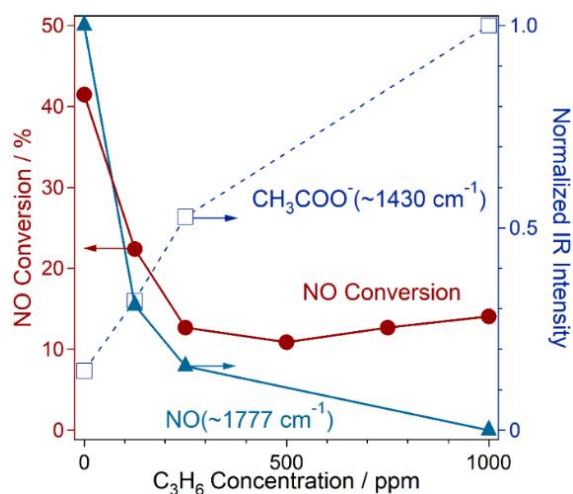


Fig. 6 Effects of C₃H₆ concentration on NO conversion, (●), IR intensities of NO (▲) and acetate (□) on NiFe₂O₄ at 350 °C.

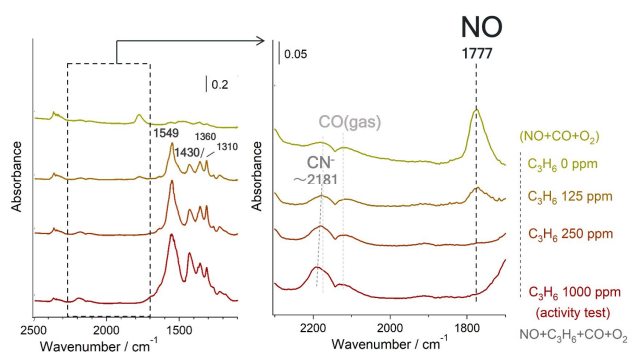


Fig. 7. Effects of C₃H₆ concentration on IR spectra of adsorbed species on NiFe₂O₄ in a flow of NO+C₃H₆+CO+O₂ at 350 °C.

NiFe₂O₄ は卑金属触媒の中では高い NO 還元活性を示すが[12-14], 貴金属触媒の活性とは 7 倍程度の差がある. 特に C₃H₆ が共存すると NO 還元活性が低下する. Fig. 6 に NO-CO-C₃H₆-O₂ が共存する反応において, C₃H₆ の濃度に対する NO 転化率を赤丸で

示す [16]. C₃H₆ が低濃度になるほど NO 転化率が向上する. このときの触媒表面を IR で観察した結果が Fig. 7 である. C₃H₆ の存在下では, acetate (1549, 1430 cm⁻¹), formate (1360 cm⁻¹), carbonate (1310 cm⁻¹) および CN(2193 cm⁻¹)に帰属される強いバンドが観察される. この結果は, 反応条件下で触媒がこれらの含酸素種に覆われていることを示している. C₃H₆ 1000 ppm では NO(1777 cm⁻¹)の吸着種は観察されない. NO の吸着が阻害されることにより, NO 還元反応が抑制されていると解釈される. C₃H₆ の濃度低下に伴い, acetate のバンド強度が低下し, 代わって NO 吸着バンド強度が増し, それにつれて NO 転化率も向上する(Fig. 6). 10%程度だった NO 転化率は, C₃H₆ が存在しなければ 40%まで向上する. この事実は含酸素炭化水素の強い吸着種により NO の吸着が阻害され, NO 還元が抑制されていることを示している.

ではどうしたら卑金属触媒で三元触媒機能を発現できるのか? 戦略の一つが「卑金属触媒は被毒されるので 3 つの機能を同時に発揮出ないのは仕方が無い」と諦めることである. でも機能を分ければなんとかなるかもしれない. こうして発案されたのがタンデム触媒である. HC 共存下では NO が還元されないのなら, HC は先に O₂ で燃やしてしまえば良い. すなわち Fig. 8 に示すように前段触媒が O₂ による HC の燃焼を担当し, 後段触媒が残った NO と CO を反応させてそれぞれ N₂ に還元, CO₂ に酸化させれば良い.

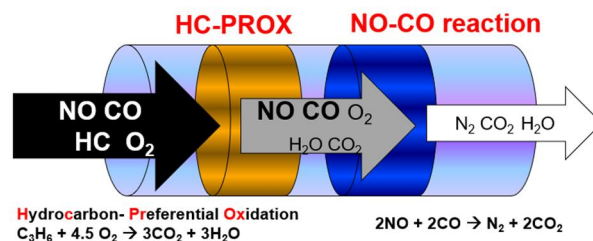


Fig. 8 Schematic model of Precious-metal-free tandem TWC.

NO-CO 反応に高活性な触媒は数多く知られている[17]. 前段に配置する HC を CO より優先的に酸化する触媒(我々はこれを Hydrocarbon-Preferential Oxidation, HC-PROX と称している)があればこのアイディアは実現する. 様々な卑金属酸化物をスクリーニングしたところ, Cr 系が敵していた. Zn との複合酸化物として ZnCr₂O₄ を前段の HC-PROX 触媒, CuCo₂O₄ を後段の NO-CO 反応触媒として配置したところ, Fig. 9 に示すように Rh/ZrO₂ に匹敵する NO 還元活性を示した[16]. N₂O 生成も Rh/CeO₂ より低く抑えられていた. また, C₃H₆ 酸化, CO 酸化においても Rh/CeO₂ と同等かそれ以上の活性を示した.

ただし, 自動車触媒は酸化状態で高温に晒される

ため、Cr 系触媒の使用により、毒性の高い六価クロムの環境中への飛散の恐れが生じる。このため、Cr フリーの HC-PROX が求められる。これまで、 $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ [18], MnFe_2O_4 [19], MgMn_2O_4 [20]などが提案され、活性面では貴金属に匹敵する三元触媒活性が得られている。耐水蒸気性、耐熱性、耐 SO_x 性などは今後の課題であるが、卑金属触媒でも機能分離により貴金属触媒に匹敵する活性を発現できることが示された。

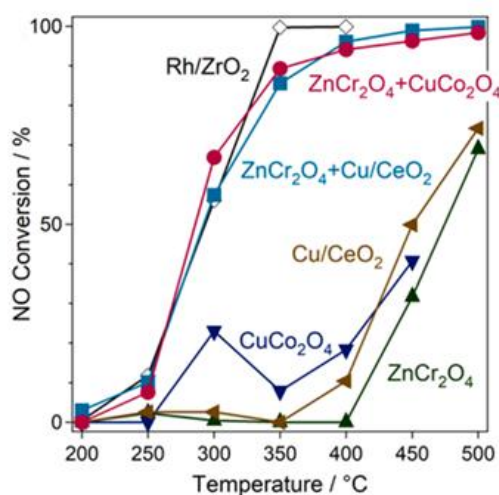


Fig. 9 Temperature-dependence of NO conversion of tandem catalysts ($\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + \text{CuCo}_2\text{O}_4$, and $\text{ZnCr}_2\text{O}_4 + \text{Cu/CeO}_2$), upstream and downstream catalyst alone, and 1 wt % Rh/ZrO_2 on $\text{NO}-\text{C}_3\text{H}_6-\text{CO}-\text{O}_2$ reaction. (1000 ppm of NO, 1000 ppm of C_3H_6 , 4000 ppm of CO, 6000 ppm of O_2 , and Ar balance; catalyst amount = 35.0 mg (the tandem catalysts and Rh/ZrO_2 catalyst), or 17.5 mg (either of the tandem catalyst alone); total flow rate 60 mL min^{-1} ; GHSV = 102857 $\text{mL g}^{-1} \text{h}^{-1}$) [16].

5. 謝辞

共同研究者の大山順也先生(限熊本大学准教授), 織田晃先生(限北海道大学准教授), 清水研一先生(北海道大学教授), 沢邊恭一先生(名古屋大学講師), 植田格弥博士(現東芝), 村田和優博士(現三菱ケミカル), 多くの院生・学生の皆様に深く感謝申し上げます。本研究は、文部科学省(MEXT)のJSPS 科研費補助金基盤(B), 触媒・電池元素戦略イニシアチブ(ESICB)の助成を受けて実施した。また、経済産業省(METI)による「次世代自動車等の開発加速化に係るシミュレーション基盤構築事業費補助金」に関する補助金事業の助成を受けて実施した自動車用内燃機関技術研究組合の委託事業の成果である。関係者各位に深く感謝の意を表します。

- [1] A. Russell, W. S. Epling, *Catal. Rev.: Sci. Eng.*, 53,337–423 (2011).
- [2] A. Åberg, A. Widd, J. Abildskov, J. K. Huusom, *Chem. Eng. Sci.*, 161, 167–177 (2017).
- [3] A. Tsuchiya, S. Masaoka, J. Ohyama, K. Sawabe, A. Satsuma, *Catal. Sci. Technol.*, 10, 3868–3874 (2020).
- [4] A. Satsuma, K. Osaki, M. Yanagihara, J. Ohyama, K. Shimizu, *Appl. Catal. B: Environ.*, 132–133, 511–518 (2013).
- [5] A. Satsuma, K. Osaki, M. Yanagihara, J. Ohyama, K. Shimizu, *Catal. Today*, 258, 83–89 (2015).
- [6] M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, *J. Alloys Compd.*, 193, 73–75 (1993); M. Sugiura, M. Ozawa, A. Suda, T. Suzuki, T. Kanazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 78, 752–767 (2005).
- [7] G. Dutta, U.V. Waghmare, T. Baidya, M.S. Hegde, K.R. Priolkar, P.R. Sarode, *Chem. Mater.*, 18, 3249–3256 (2006).
- [8] A. Satsuma, M. Yanagihara, K. Osaki, Y. Saeki, H. Liu, Y. Yamamoto, S. Arai, J. Ohyama, *RSC Adv.*, 4, 54187–54193 (2014).
- [9] K. Murata, E. Eleeda, J. Ohyama, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21, 18128–18137 (2019).
- [10] B. Qiao, A. Wang, X. Yang, L. F. Allard, Z. Jiang, Y. Cui, J. Liu, J. Li and T. Zhang, *Nat. Chem.*, 3, 634–641 (2011).
- [11] T. Nagata, A. Oda, Y. Yamamoto, R. Ichihashi, K. Sawabe, A. Satsuma, *Catal. Sci. Technol.*, 12, 2749–2754 (2022).
- [12] A. Satsuma, K. Ueda, Y. Ito, C.-A. Ang, J. Ohyama, *Chem. Lett.*, 44, 703–705 (2015).
- [13] K. Ueda, C.-A. Ang, Y. Itoh, J. Ohyama, A. Satsuma, *Catal. Sci. Technol.*, 6, 5797–5800 (2016).
- [14] K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma, *ACS Omega*, 2, 3135–3143 (2017).
- [15] K. Ueda, J. Ohyama, K. Sawabe, A. Satsuma, *Chem. Eur. J.*, 25, 13964–13971 (2019).
- [16] K. Ueda, M. Tsuji, J. Ohyama, A. Satsuma, *ACS Catal.*, 9, 2866–2869 (2019).
- [17] K. Ueda, M. Tsuji, J. Ohyama, A. Satsuma, *Catal. Today*, 411–412, 113816. (2023).
- [18] R. Sakai, K. Ueda, J. Ohyama, A. Oda, K. Deguchi, S. Ohki, A. Satsuma, *J. Catal.*, 408, 261–269 (2022).
- [19] K. Maruichi, R. Sakai, K. Ueda, A. Oda, A. Satsuma, *Catal. Surv. Asia*, 27, 48–55 (2023).
- [20] K. Maruichi, T. Yamaguchi, R. Sakai, K. Ueda, A. Oda, A. Satsuma, *Appl. Catal. A: Gen.*, 700, 120305 (2025).