触媒基礎研究(触媒の性能改良)

「環境エネルギー材料合成特論(2)」

~ 触媒調製:概要とケーススタディ~

名古屋工業大学 大学院工学研究科 生命 応用化学専攻 先進セラミックス研究センター 羽田政明

触媒解析 実用化研究 触媒調製 ハニカム化 触媒反応に 実ガス評価 応じた触媒 への機能付 触媒活性測定 与が重要!

Nagoya Institute of Technology

固体触媒の機能を如何に制御するか

② 空孔

表面は酸化物や水酸化物、炭酸塩の薄 い表面層を形成しているため、活性化処 理により表面を露出させてやる。

- ★ 炭化水素のC-C結合の切断はキンク やステップなど配位不飽和度の高い 表面ほど活性。
- ★ H-HやC-H系都合の切断は表面構 造にはあまり依存しない。

触媒活性が金属表面の構造に依存し、 その依存性が反応によって異なる。

触媒表面には配位数の異なるサイトが存在する。 ステップやコーナー、キンク、エッジなどに位置してい る表面原子の配位数は少ないので、不飽和結合性が高く(表面エネルギーが高い)、反応性に富んでいる。

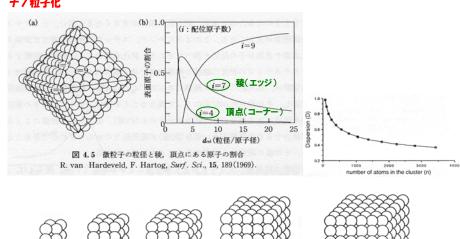


配位不飽和なサイトを表面に多く有する触媒の作製が必要

固体触媒の機能を如何に制御するか

Nagoya Institute of Technology

ナノ粒子化



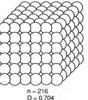






56/64=0.875





固体酸塩基特性

ブレンステッド(Bronsted)酸・塩基

特定サイトにおいてプロトン(H+)の移動がともなっている 場合に定義される。

 $SH + A \longrightarrow S^- + AH^+$

⇒ 表面の特定サイトSHは反応物質Aに対しH+を 供与: SHは酸点

SH + BH --- SH2+ + B-

⇒ 反応物質BHからH+を受容: SHは塩基点

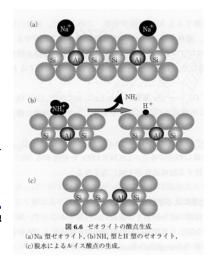
ルイス(Lewis)酸・塩基

特定サイトにおいて電子対の受容あるいは供与がある場 合に定義される。

> ⇒ 電子対を受け取るサイトはルイス酸点。供与す るサイトがルイス塩基点。

触媒反応は吸着を経由して進行するため、触媒表面の状態 に強く依存する。したがって、酸塩基の種類、量、強度によっ て触媒活性は大きく異なる。酸塩基特性を制御することで触 媒機能の制御が可能であると期待される。





5

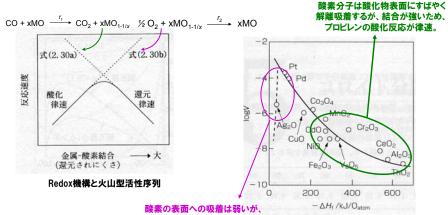
固体触媒の機能を如何に制御するか

酸化・還元性(Redox)

酸化反応において重要なファクターとなる。

酸化反応:(1)酸素分子の解離吸着(触媒の酸化)

(2) 還元性物質(例えばプロピレン)の酸化(触媒の還元)



プロピレンの酸化活性は高い。 酸素の解離吸着が律速。

プロピレン酸化活性とAH.の関係

6

固体触媒の機能を如何に制御するか

Nagoya Institute of Technology

耐久性・長寿命

	反応	触媒	寿命	
	アンモニア合成	Fe-Al ₂ O ₃ -K ₂ O	5~10年	
	エチレンの酸化	Ag/Al ₂ O ₃	1~4年	
	水蒸気改質	Ni/CaAlO ₃	2~4年	
	重油脱硫	Co-Mo-Al ₂ O ₃	1年	
	自動車触媒	Pt, Rh, Pd/Al ₂ O ₃	5~10年	

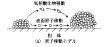
触媒性能の劣化要因

- ① 毒物質による触媒活性点の被毒
- ② 炭素質の析出
- ③ 活性成分の変質(化学変化、相変化)と散逸(揮散、溶出)
- ④ 活性成分、担体のシンタリング
- 5 機械的·熱的破壊

触媒のシンタリング









粒子の焼結プロセス

担持された金属微粒子のシンタリング機構

- ・還元雰囲気下でのシンタリングの起こりやすさ(金属の融点が高いほど起こりにくい) Ag < Cu < Au < Pd < Fe < Ni < Co < Pt < Rh < Ru < Ir < Os < Re
- 酸化雰囲気下では酸化物の蒸気圧と関係があり、シンタリングのしにくさは Os < Ru < Ir < Pt < Pd < Rh

対策:劣化の要因を明らかにし、それを取り除くことを考える。

The The Technology 活性向上、選択率向上の基本概念と対応する触媒調製法

I 活性向上

- ① 活性点の増加:微粒子化(構造鈍感反応)、表面積の大きな担体への担持
- ② 活性点電子状態の制御:ドーピング(助触媒効果)、SMSI、活性相の合成(合 金、所望の結晶相の形成)、バンドギャップの調整 (光触媒の窒化、炭化、硫化など)、粒子径制御(構 造敏感反応)、配位子設計(供与·逆供与調整)
- ③ 活性劣化の抑制:活性点減少の抑制(シングルサイト化、シンタリング防止)、 コーキング抑制(酸・塩基制御、拡散制御)
- ④ 反応条件の最適化:温度、圧力、基質組成、接触時間

Ⅱ 選択性向上

- ① 活性点電子構造の制御:活性向上の手法に準ずる
- ② 形状選択性の導入:ミクロ・メン多孔体への活性点導入(基質・生成物サイズ、 遷移状態かさ高さ制御)、配位子設計(不斉配位子、円錐 角調整)
- 副反応の抑制:副反応サイトのドーピング、疎水性制御による相分離(有機触 媒、相関移動触媒)、平衡制約の回避(反応蒸留、膜分離)
- ④ 反応条件の最適化:活性向上の手法に準ずる

(2) 含浸法: 担体(適当な表面積、酸塩基性をもつ酸化物など)を金属塩溶液に浸した後乾燥し、触媒有効 成分を担体表面に分散固定する方法。吸着法、ポアフィリング法、最小湿潤法、蒸発乾固法などがある。溶液の 濃度、液量、乾燥速度、塩の種類、共存成分が分散担持状態に著しい影響を与える。

(3) イオン交換法: 担体表面のイオン交換能を利用して、活性成分イオンを含む溶液に担体を浸し、イオン交 換により活性成分を担体表面に固定化する方法。分散状態が均質になりやすいが、担持量はイオン交換容量 の制約を受ける。担持後、適当な洗浄を施してから乾燥する。

(4) 混練法: 担体と活性成分ゲルの混合スラリー、あるいは複数の活性成分ゲルのスラリーを練り合わせた後 、乾燥させる方法。

(5) 気相合成法: 気体分子どうしの気相反応により触媒を調製する方法。超微粒子のSiO。、TiO。などが MCI、+H2O→MO、の反応で合成される。

(6) 溶融法: アンモニア合成用鉄触媒やラネー金属が溶融法でつくられる。ラネーニッケルはNiとAlの比がほ ぼ1:1の合金からAlをNaOH水溶液で溶出し、残ったNi骨格を触媒として用いる。

(7) その他: 水熱合成法、気相析出(CVD)法、噴霧乾燥法、均一沈殿法、逆ミセル法、金属コロイド法などが ある。

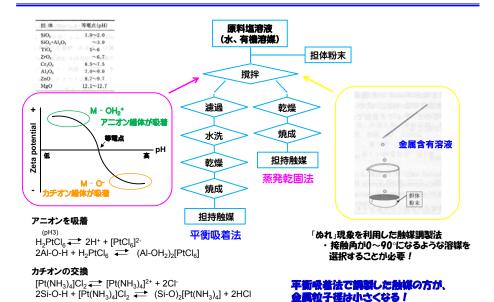
(1) 比表面積の拡大、(2) 熱的安定性、(3) 機械的安定性、(4) 希釈効果(反応熱の除去・低減)、(5) 担体効果(担体との強い相互作用により活性、選択性が変化する)、(6) 形状選択性(細孔の制御)、(7) 二元触媒作用(担体自身の触媒作用が主触媒に協力的に働く)を狙って触媒調製方法を選択する。

9

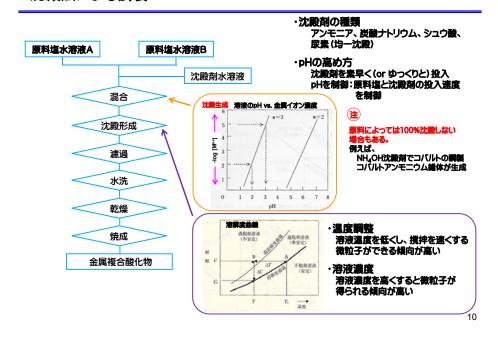
11

Nagoya Institute of Technology

含浸法による調製



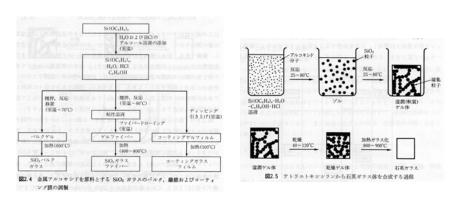
沈殿法による調製



Nagoya Institute of Technology

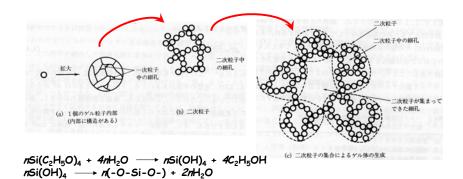
ゾルゲル法による調製

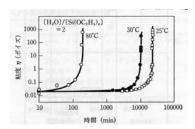
機能性ガラスや低温セラミックスの合成に古くから適用されている方法。 しかし、触媒調製としては歴史は浅く、1980年代以降、研究されてきた。



金属の有機および無機化合物の溶液から出発し、溶液中での化合物の加水分解・重合によって 溶液を金属酸化物または水酸化物の微粒子が溶解したゾルとし、さらに反応を進ませてゲル化 し、できた多孔質のゲルを加熱して非晶質、ガラス、多結晶体をつくる。

ゾルゲル法による調製



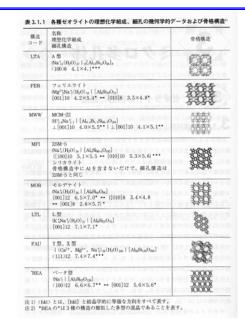


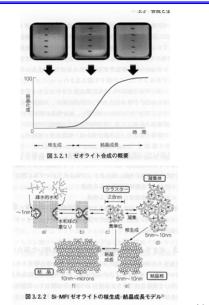
粘度の増加は加水分解温度により異なり、温度が高いほど早くゲル化する。

温度やpH、水の添加量などを制御することで性質の異なるゲル生成が期待

("ゾルゲル法の科学"(作花済夫著)より引用) 13

ミクロ多孔体(ゼオライト)の合成

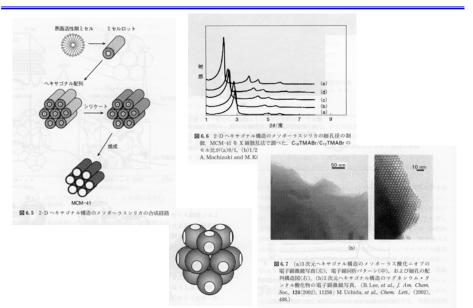




((社)日本セラミックス協会(編) 触媒材料より作成)14

メソポーラス材料の合成

Nagoya Institute of Technology



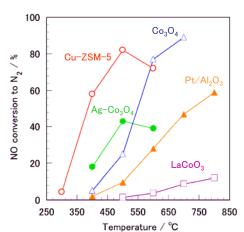
Nagoya Institute of Technology

~ 触媒調製のケーススタディ ~

$2NO \rightarrow N_2 + O_2$

- 最も理想的なNOx除去触媒技術
 - 還元剤不要(省エネ) →すべての排出源に適用可能
- これまでに報告されている触媒
 - 担持貴金属(Pt、Pd等)
 - 金属酸化物(Co3O4等)、ペロブスカイト
 - ゼオライト(Cu-ZSM-5等)
- ・ 実用的な活性を示す触媒はない
 - 共存酸素による反応阻害が顕著
 - 実用触媒開発のブレークスルーが必要

各種触媒のNO直接分解活性



20世紀初頭:PtやIrなどの貴金属触媒が発見

~1989年:貴金属・金属酸化物・ペロブスカイト 1989年: Cu-ZSM-5が発見

→ 今なお最も高活性な触媒である ~現在: Cu-ZSM-5の改良研究

問題点

- ① 低温活性を示す触媒がない。
- ② 酸素による活性阻害効果。

これまでに報告された各種触媒のNO直接分解活性 条件: NO=2%, W/F=2 gscm⁻³ (SV ~1000h⁻¹)

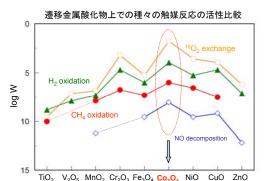
浜田、物質研報告書、vol.5(2), 39(1997)

18

Nagoya Institute of Technology

17

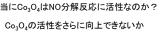
酸化物触媒のNO直接分解活性の比較



遷移金属酸化物のNO分解活性 $Co_3O_4 > Fe_3O_4 = CuO = NiO$

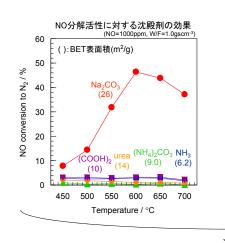
本当にCo₃O₄はNO分解反応に活性なのか?

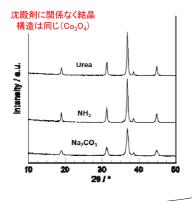
(J.W. Hightower, D.A. Van Leirsburg, "The Catalytic Chemistry of Nitrogen Oxides", 1975, p.63)



酸化コバルト触媒の調製条件の影響

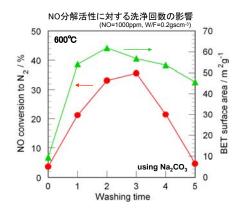
Nagoya Institute of Technology





沈殿剤の影響とは?

酸化コバルト触媒の調製条件の影響



- ☆ 洗浄回数によりBET表面積、活性が 大きく異なる!
- ☆ 活性は3回洗浄で最も高い!

触媒中に残存するNaイオンがNO分解反応に何らかの作用を及ぼしているのか?

全てのアルカリについて添加効果あり しかし、"Li"については効果が小さい



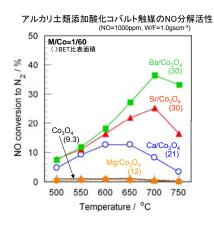
添加効果

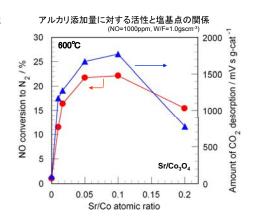
K > Rb > Na > Cs >> Li

21

Nagoya Institute of Technology

酸化コバルトへのアルカリ土類添加効果





Co₃O₄へのアルカリ土類添加(Mg以外)により活性は向上
"NO分解活性"と"塩基点の数"の間にはよい相関性が見られた

アルカリ土類酸化物がNO分解反応の 活性点として関与(?)

炭化水素類によるNO選択還元

酸化コバルトへのアルカリ添加効果

Rb/Co₃O₄

Na/Co₃O₄

500

450

550

Temperature / °C

600

M/Co=0.035

70

60

50

40

30

20

10

NO conversion to N₂ / %

(NO=1000ppm, W/F=0.5gscm-3)

K/Co₃O₄

Cs/Co₃O₄

Li/Co₃O₄

650

700

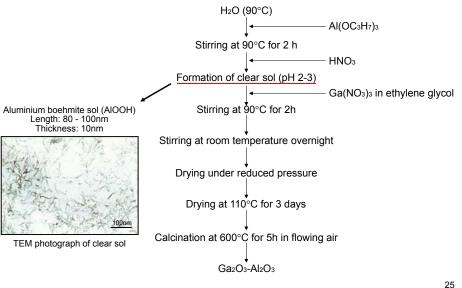
Nagoya Institute of Technology

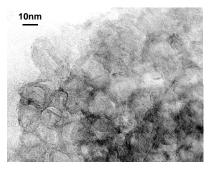
 $NO + CxHy(Oz) + O_2 \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2$

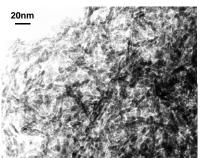
- 1985以前
 - 「酸素雰囲気下でNOを選択還元できるのはNH3のみ」
- 1980年代後半
 - 特許出願(Volkswagen、トヨタ)
- 1990 (本反応を学術的に確認)
 - 金属イオン交換ゼオライト触媒(岩本ら、Heldら)
 - プロトン型ゼオライト触媒(浜田ら、物質研)
 - アルミナ等酸化物系触媒(浜田ら、物質研)
- 1993
 - 担持貴金属触媒

22

24





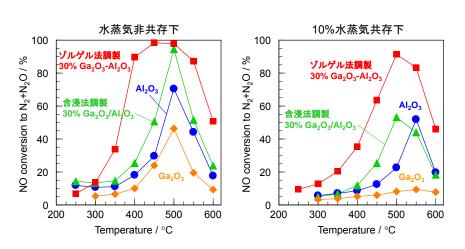


ゾルゲル法調製Ga₂O₃-Al₂O₃

含浸法調製Ga₂O₃/Al₂O₃

Nagoya Institute of Technology

ゾルゲル法調製Ga₂O₃-Al₂O₃のNO還元活性(1)



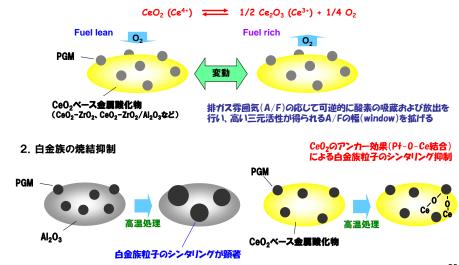
水蒸気の共存・非共存に関係なく、、、ルイル法で調製したGa2O3-Al2O3が高いNO還元活性を示した

酸化セリウムのはたらき

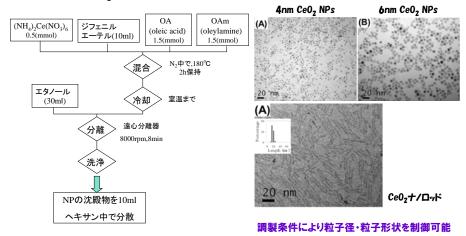
Nagoya Institute of Technology

26

1. 酸素吸蔵·放出(Oxygen Storage Capacity: OSC)



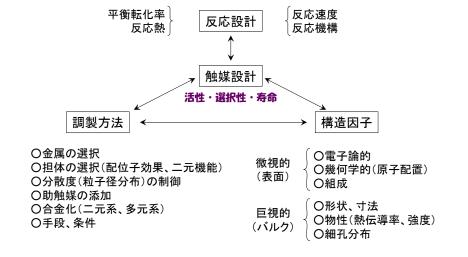
ナノCeO2粒子の合成フロー



(H. Imagawa et al., J.Phys.Chem.C 115 (2011) 1740) 29

金属(酸化物)触媒の設計の体系

Nagoya Institute of Technology



(化学総説No.34"触媒設計"(日本化学会編)より引用)31

Table 1. CeO2 Particle Size and OSC of CeO2/Al2O3 and Pt/CeO2/Al2O3

(700°C×3H)

	CeO ₂ particle size (nm)			OSC (µmol O ₂ /g sample)		
samples	500 °C	700 °C	1000 °C	as prepared	after aging	Pt-loaded
4 nm CeO ₂	3.9	5.8	16.0	65.2	29.2	120.8
NPs/Al ₂ O ₃	2.44	25/25	2,000	414550	- Tayle	NO-44000
6 nm CeO ₂	5.3	6.7	17.7	43.8	20.2	101.6
NPs/Al ₂ O ₃						
physical mix of CeO ₂ /Al ₂ O ₃	8.0	22.4	50.9	10.0	trace	30.3
pure CeO2"	12.2	15.8	43.5	32.3	4.2	_
Commercial CeO ₂ without Al ₂ 6	O ₃ .					

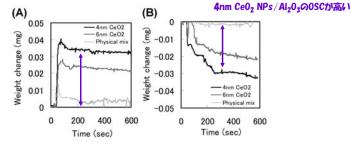


Figure 5. OSC profile of the 500 °C annealed CeO₂/Al₂O₃ samples (A) under O₂/N₂ atmosphere and (B) under H₂/N₂ atmosphere measured at 500 °C.

(H. Imagawa et al., J.Phys.Chem.C 115 (2011) 1740) 30