



自動車三元触媒反応に高活性なスピネル型酸化物触媒の結晶構造解析

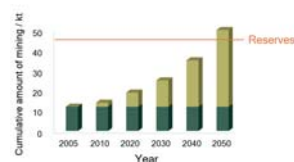
(名古屋大学) ○植田格弥・大山順也・薩摩篤

背景

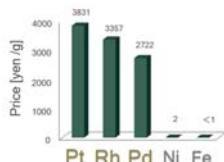
● 自動車三元触媒



● Ptの需要推移



● 金属価格



1) <http://www.nims.go.jp/research/elements/rare-metal/problem/dyness.html>

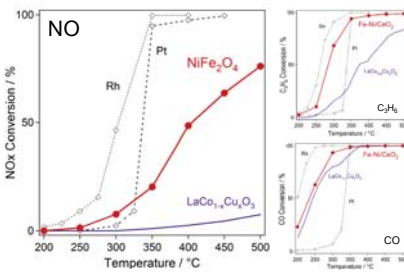
2) <http://pro.tanaka.co.jp/library/rare/>

3) <http://www.globalnote.jp/post-3147.html>

● NiFe₂O₄触媒

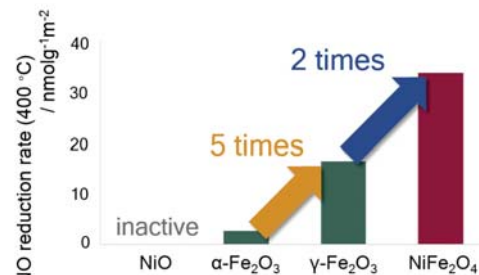
4) A. Satsuma, K. Ueda, Y. Ito, C. A. Ang and J. Ohyama, *Chem. Lett.*, 2015, **44**, 703.

5) K. Ueda, C. A. Ang, Y. Ito, J. Ohyama and A. Satsuma, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 5797.



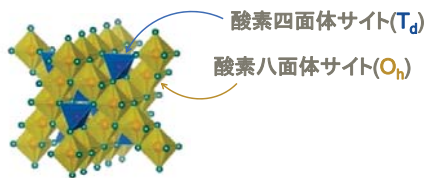
NiFe₂O₄触媒は既報の卑金属触媒⁶⁾よりも(350°Cで約10倍)高いNO還元活性を示した

6) A. Gilisenti et al., *Appl. Catal. B*, 2016, **180**, 94.



スピネル型構造のFeO_xが活性種

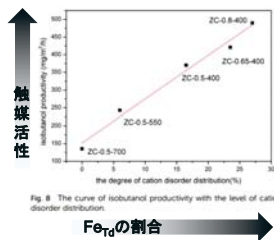
● スピネル型酸化物 (AB₂O₄)



Fe^{III}(d⁵)は結晶場安定化エネルギーが低く、O_hサイト、T_dサイトの両方に入りうる

ZnCr₂O₄触媒を用いたFT合成

7) S. Tian et al., *RSC Adv.*, 2015, **5**, 89273.



金属の配位構造と触媒活性に相関有

● 本研究

様々なスピネルフェライト(MFe₂O₄)触媒を調製し、Feの配位構造とNO還元活性との相関を調査した

結晶構造解析

- Aichi SR BL5S2 粉末X線回折(XRD)
- (大学院生のための成果公開無償利用事業:2016G1008)
- SPring-8 BL01B1 X線吸収分光(XAFS)
- (大学院生提案型課題:2016A1649)

触媒調製

共沈法・ゾルゲル法(500 °C, 3 h焼成)

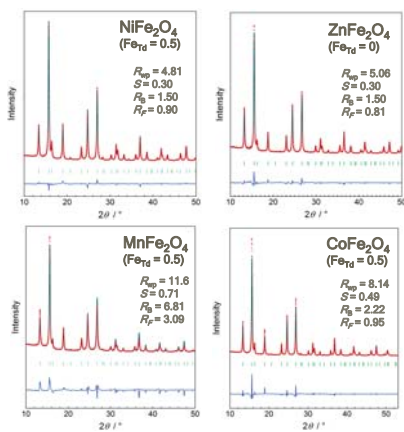
結果・考察

● XRD

Rietveld refinement

解析ソフト: RIETAN-FP

8) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, 2007, **130**, 15.

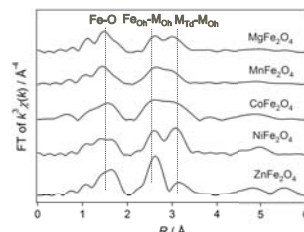


Rietveld refinement results

Catalyst	R _{wp} / % (Fe _{Td} = 0.5)	R _p / % (Fe _{Td} = 0)
MnFe ₂ O ₄	11.6	12.0
CoFe ₂ O ₄	8.14	8.61
NiFe ₂ O ₄	4.81	9.35
ZnFe ₂ O ₄	10.2	5.06

● XAFS

Fe K-edge FT EXAFS



解析ソフト: Athena, Artemis

9) B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, 2005, **12**, 537.

Fe K-edge EXAFS fitting results

Shell	CN	r / Å	σ ² / Å ²
Fe _{Td} ···O	2.1(4)	1.83(1)	0.0050(20)
Fe _{Oh} ···O	3.2(6)	1.98(1)	0.0042(20)
Fe _{Oh} ···M _{Oh}	3.1(3)	2.96(1)	0.0069(8)
Fe _{Oh} ···M _{Oh}	9.2(9)	3.46(1)	0.0084(7)

R-factor = 0.011

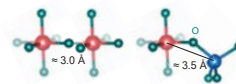
Ni K-edge EXAFS fitting results

Shell	CN	r / Å	σ ² / Å ²
Ni _{Oh} ···O	6.2(12)	2.04(1)	0.0073(30)
Ni _{Oh} ···M _{Oh}	5.9(6)	2.92(1)	0.0071(11)
Ni _{Oh} ···M _{Oh}	5.8(6)	3.45(1)	0.0074(14)

R-factor = 0.020

Fe_{Td}の割合をtとすると

$$\begin{aligned} \text{CN}(\text{Fe}_{\text{Td}}\text{-O}) &= 4 \times t \\ \text{CN}(\text{Fe}_{\text{Oh}}\text{-O}) &= 6 \times (1-t) \\ \text{CN}(\text{Fe}_{\text{Oh}}\text{-M}_{\text{Oh}}) &= 6 \times (1-t) \\ \text{CN}(\text{M}_{\text{Td}}\text{-M}_{\text{Oh}}) &= 6 \times (1+t) \end{aligned}$$



この関係を用いてEXAFSカーブフィッティングよりFe_{Td} fractionを算出

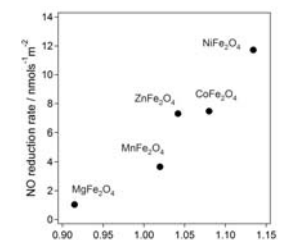
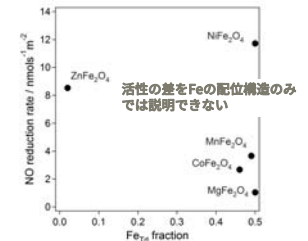
Fe_{Td} fraction in each ferrite catalysts

Catalyst	Fe _{Td}
MgFe ₂ O ₄	0.50
MnFe ₂ O ₄	0.49
^a CoFe ₂ O ₄	0.46
NiFe ₂ O ₄	0.50
ZnFe ₂ O ₄	0.02

^a Determined from Co-K edge

ZnFe₂O₄は正スピネル型、他のMFe₂O₄は逆スピネル型構造を有する

● Feの配位構造とNO還元活性の相関



$$\text{Electronegativity} = (0.359 \times Z^*)/r^2 + 0.744$$

Z*: 有効核電荷
r: イオン半径 (R. D. Shannon, *Acta. Cryst.*, 1976)

金属の配位サイトを考慮した電気陰性度とNO還元活性に相関がある

結論・期待される効果

今回の結果より

電気陰性度の大きいスピネル酸化物型触媒ほど高いNO還元活性を示すことが分かった

→ スピネル型酸化物による自動車三元触媒の設計指針の構築
(カチオン分布の制御、第3成分の添加)

社会的インパクト

スピネル型酸化物は比較的容易な方法で調製でき、熱安定性も大きい

自動車三元触媒に適用されれば、大幅なコスト削減および希少資源の使用量低減につながる

今後の展望

同一組成でカチオン分布の異なる触媒間での比較を行いたい

触媒の粒径や形態を変化させることでカチオン分布が変化する