



## 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

植田格弥  
名古屋大学

### 1. 測定実施日

2016年8月18日 10時00分 – 18時30分 (2シフト) , BL5S2

### 2. 概要

スピネル型構造を有する  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  は現在報告されている卑金属触媒で最も高い自動車三元触媒活性を示す。スピネルフェライト触媒の自動車三元触媒反応における構造-活性相関性の検討を行うことを目的とし、XRD (Rietveld解析) および XAFS 測定により各スピネルフェライト触媒 ( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{M}=\text{Mn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Zn}$ ) 中の Fe の配位構造を調べた。

### 3. 背景と研究目的

ガソリン自動車の排ガス浄化触媒には高価で希少な貴金属が多量に使用されており、貴金属代替材料の開発が望まれている。卑金属触媒では排ガス3成分のうち NO 浄化活性を発現させるのが困難であり、現在まで高い活性を示す触媒の報告例はない。我々はスピネル型構造を有する  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  が既報<sup>1)</sup>の卑金属触媒の10倍近い NO 浄化活性を示し、活性種が Fe のスピネル型構造であることを見出した<sup>2)</sup>。スピネル型構造は金属カチオン種の占有サイトが2種類(酸素八面体サイトと酸素四面体サイト)存在する。スピネルフェライト(Fe含有スピネル型酸化物( $\text{MFe}_2\text{O}_4$ ))ではもう一方の金属種により Fe の配位環境が異なる。Fe に対する酸素の配位数や Fe-O 結合距離は、触媒性能に大きな影響を与える<sup>3)</sup>と考えられる。本実験では各スピネルフェライトの Fe の配位構造と NO 還元活性との相関を調べることを目的とする。放射光 X 線回折測定を行い、すでに測定した X 線吸収分光の測定結果と合わせてスピネルフェライト触媒中の Fe の配位構造の解析を行った。

### 4. 実験内容

スピネルフェライトは逆共沈法<sup>2)</sup> ( $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ ) あるいは一般的なゾルゲル法<sup>4)</sup> ( $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ ) により調製した。

放射光 X 線回折は AichiSR の BL5S2 を利用した。リンデマンガラス製のキャピラリーチューブ (内径 0.3 mm) 中に試料を充填させ、デバイ-シェラー光学系にて測定を行った。選択配向を低減させるためにキャピラリーを回転させながら測定した。X 線エネルギーは 18 keV, 測定範囲は  $2^{-5} - 10^7$  °, 露光時間は 162 s, 積算回数 3 回の条件で測定を行った。検出器には X 線光子計数型 2 次元半導体検出器 PILATUS 100K を四連装して使用した。検出器の閾値は Fe や Ni 等からの蛍光 X 線の検出を防ぐために 9 keV とした。Rietveld 解析のソフトには RIETAN-FP を使用した<sup>5)</sup>。プロファイル関数には虎谷の分割擬 Voigt 関数を用いた。構造解析においては各スピネルフェライト触媒 (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) において正スピネル ([M]<sub>Td</sub>(Fe<sub>2</sub>)<sub>Oh</sub>O<sub>4</sub>), 混合スピネル ([M<sub>0.5</sub>Fe<sub>0.5</sub>]<sub>Td</sub>(M<sub>0.5</sub>Fe<sub>1.5</sub>)<sub>Oh</sub>O<sub>4</sub>), 逆スピネル ([Fe]<sub>Td</sub>(MFe)<sub>Oh</sub>O<sub>4</sub>) 構造を仮定してフィッティングを行い, 得られた R 値より妥当な構造の決定を行った。フィッティングの際には格子定数, 酸素の原子座標を精密化した。

X 線吸収分光は SPring-8 の BL01B1 を利用した。適切な厚みになるように試料をディスク状に成型し, 透過法で測定した。検出器には不活性ガスを充填させた電離箱を用いた。Fe の配位環境の情報は Fe-K 殻 XANES の pre-edge 領域に反映される。対称性の低い四面体サイトに Fe が収容される割合が大きいほど pre-edge ピーク面積が大きくなる。Fe の配位環境の異なる 4 種類の化合物 ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FePO<sub>4</sub>) を標準試料として測定し, pre-edge ピーク面積と Fe の配位環境の関係を表す検量線を作成した。測定データの解析には Athena を用い<sup>6)</sup>, arctan 関数をバックグラウンドとし, pre-edge ピーク面積を求め, 検量線から酸素四面体サイトに存在する Fe の割合 (Fe<sub>Td</sub>) を求めた<sup>7)</sup>。

## 5. 結果および考察

各スピネル型酸化物触媒の X 線回折パターンを Fig. 1 に示した。いずれの試料もスピネル型構造に由来する回折線のみが観測された。CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は正方晶, 他の試料は立方晶のスピネル型構造に由来する回折線のみが観測された (それぞれ空間群は I4<sub>1</sub>/amd, Fd-3m)。

各スピネルフェライト触媒の XAFS 測定を行ったところ, Fe-K edge XANES のプレッジピーク面積がそれぞれ異なっており, 各触媒中の Fe の配位状態が異なることが分かった (Table 1)。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> は Fe が四面体サイトと八面体サイトに 1:1 の割合で収容される逆スピネル型構

造,  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  は Fe が八面体サイトにのみ収容される正スピネル型構造,  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  はその中間の構造 (混合スピネル) を有していると考えられる.

XAFS の結果を支持するために Rietveld 解析を行った. 各スピネルフェライト触媒について逆スピネル, 正スピネル, 混合スピネル構造を仮定してフィッティングを行った. 例として  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  のフィッティング結果を Fig. 2, Table1 に示した. 3 種類の構造のうち逆スピネル型構造を仮定したときに最も良好なフィッティングの結果 ( $R_{wp}=7.84$ ) が得られた. したがって,  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  は逆スピネル型構造を有していることが確かめられた. 同様にして, その他の触媒についても解析を行った. いずれも XAFS の結果により得られた構造でフィッティングした時に最も R 値が低くなったことから, XRD 回折より XAFS の結果を支持する結果が得られた.

各スピネルフェライト触媒の三元触媒反応条件下における表面積当たりの NO 還元反応速度を Table1 に示した. おおむね逆スピネル型構造を有する触媒 ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) の方が高い NO 還元活性を示す傾向は見られたが,  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  は活性が低く, 良い構造-活性相関性は得られなかった. スピネル構造中の Fe が活性種ではあるが, もう片方の金属種も活性に影響を与えており, Fe の周辺構造だけで活性の差を議論することはできないと考えられる.

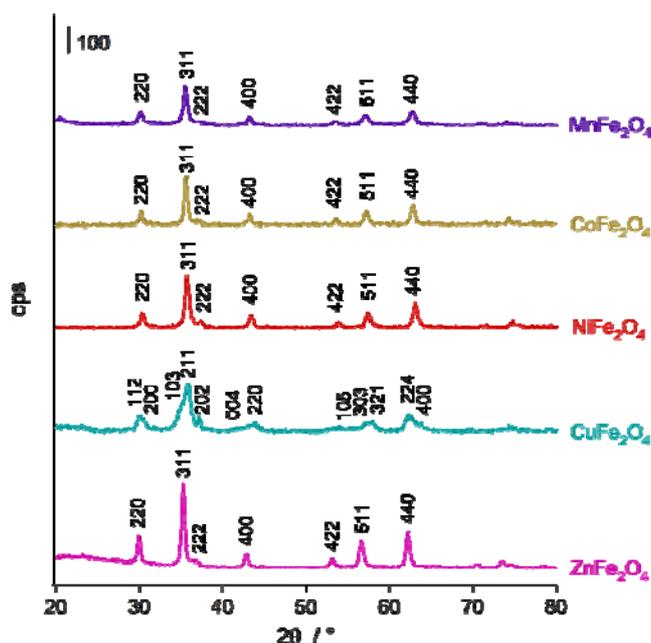


Fig. 1 各スピネルフェライト触媒の XRD パターン

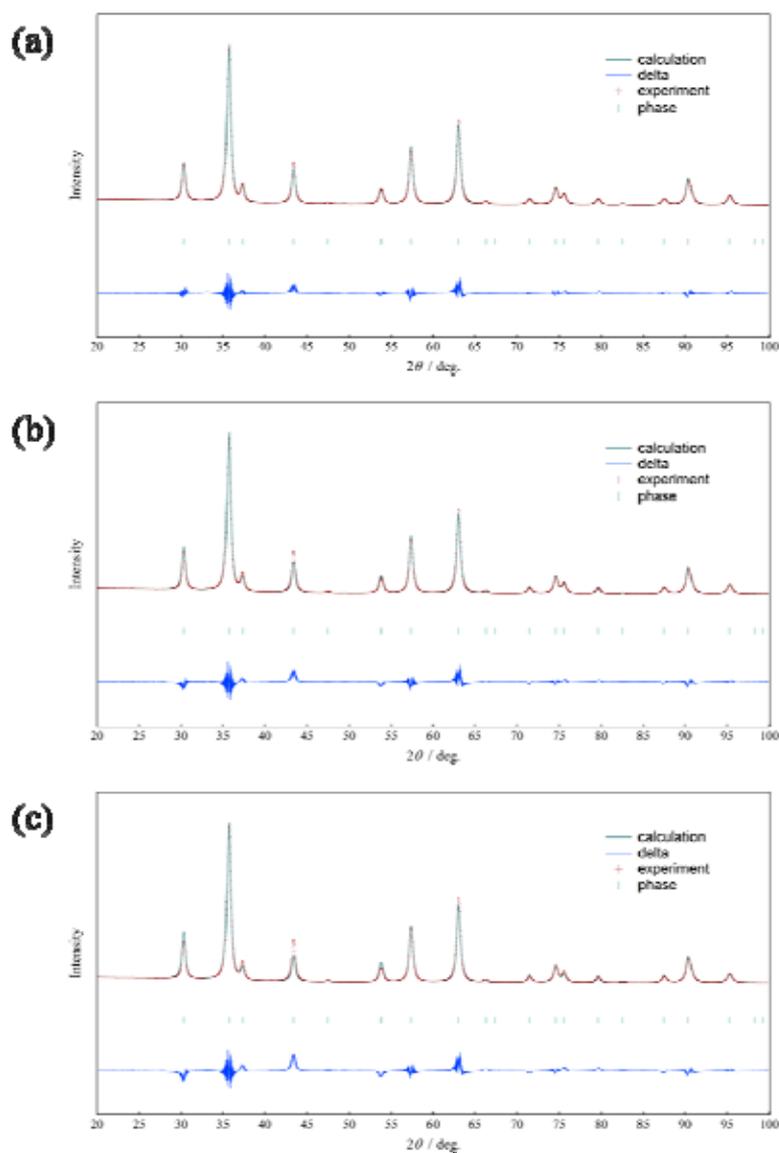


Fig. 2 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒の(a)正スピネル (b)逆スピネル (c)混合スピネル構造を仮定したときの Rietveld 解析結果

Table 1 各スピネルフェライト触媒の XAFS・Rietveld 解析・活性試験の結果

触媒	Fe <sub>Td</sub> の割合 <sup>a</sup> / %	R <sub>wp</sub> (逆スピネル)	R <sub>wp</sub> (混合スピネル)	R <sub>wp</sub> (正スピネル)	NO還元反応速度 <sup>b</sup> / nmols <sup>-1</sup> m <sup>-2</sup>
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50	7.84	9.36	11.7	27.9
MnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	46	6.90	7.30	7.80	10.2
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	32	11.2	10.9	11.0	15.6
CuFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	50	11.7	12.2	14.2	25.3
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	0	9.29	10.5	14.3	11.7

<sup>a</sup> Fe K edge XAFS のプレッジピーク面積より見積もった

<sup>b</sup> 常圧固定床流通反応装置にて空間速度=140, 000 h<sup>-1</sup>, 400 でガソリン自動車模擬排ガス(NO(1000ppm), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(1000ppm), CO(4000ppm), O<sub>2</sub>(6000ppm), Ar balance)を触媒に供給して測定

## 6. 今後の課題

本実験ではスピネルフェライト中の Fe の配位構造に着目し、活性-構造相関性を検討したが、もう一方の金属種も活性に影響を与えられ、純粋な構造-活性相関性を調査できなかった。純粋な構造-活性相関性を調べるために同じ組成で異なるカチオン分布を有するスピネルフェライト触媒間で比較を行う必要がある。スピネル酸化物の粒径によってカチオン分布が変化する<sup>8)</sup>ことが既に報告されており、今後は粒径を制御して同一組成で異なるカチオン分布を有するスピネルフェライト触媒の調製・活性評価・構造解析を行う予定である。

## 7. 参考文献

- 1) A. Glisenti, M. Pacella, M. Guiotto, M. M. Natile, and P. Canu, *Appl. Catal. B*, 2016, **180**, 94.
- 2) K. Ueda, C. A. Ang, Y. Ito, J. Ohyama and A. Satsuma, *Catal. Sci. Technol.*, 2016, **6**, 5797.
- 3) G. Wu, J. Wang, W. Ding, Y. Nie, L. Li, X. Qi, S. Chen, and Z. Wei, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2016, **55**, 1340.
- 4) R. Sharma, S. Bansal and S. Singhal, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 6006.
- 5) F. Izumi and K. Momma, *Solid State Phenom.*, 2007, **130**, 15.
- 6) B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Rad.*, 2005, **12**, 537.
- 7) G. Calas and J. Petiau, *Solid State Commun.*, 1983, **48**, 625.
- 8) S. Tian, S. Wang, Y. Wu, J. Gao, H. Xie, X. Li, G. Yang, Y. Han, and Y. Tan, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 89273.