

トポタクティック転移を利用した酸素貯蔵材料の研究

021

Development of oxygen storage material using topotactic transition

細川 三郎 hosokawa@scl.kyoto-u.ac.jp

京都大学 触媒・電池元素戦略研究拠点

1. 自動車排ガス用酸素貯蔵材料

自動車から排出されるガスには NO_x や炭化水素、 CO などの有害物質が含まれている。これら無害な N_2 や CO_2 に浄化するために、 Pd や Rh といった貴金属触媒が現在ガソリンエンジン車に搭載されている。貴金属触媒は排ガス中の酸素濃度が燃料を完全燃焼し酸素の残らない条件(理論空燃比)において高い NO 浄化活性を示す。実際は、走行モードによって排ガス中の酸素濃度は絶えず変動しているため、触媒表面付近の酸素濃度を理論空燃比近傍に微調整する必要がある。そのため、ガソリン自動車用の触媒材料として、酸素貯蔵材料の共存が必要不可欠である。

現在、自動車用酸素貯蔵材料として広く用いられているのが $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体である。通常、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のような一般的な遷移金属酸化物の場合、酸素放出過程において固体内のカチオンおよび酸化物イオンの再配列が起きる。ところが、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 固溶体の場合、カチオンサイトの配列を維持した状態で酸化物イオンのみが可逆的に出入りする [1]。このような結晶学的な関係がみられる構造相転移はトポタクティック転移と呼ばれている。トポタクティックな酸化物イオンの挙動は SrFeO_3 のようなペロブスカイト材料においても起こり、遷移金属複合酸化物から成る酸素貯蔵材料を自動車触媒として適用できれば、既存材料である $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ と比較して単位グラム当たりの酸素貯蔵能の向上も期待できる。

そこで、我々は、ペロブスカイト骨格をもつ Sr-Fe 系複合酸化物のトポタクティックな酸素挿入・脱離を利用した新規自動車用触媒材料の開発を進めている。

2. $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$ の酸素貯蔵能と自動車触媒材料への応用

作動温度を 500°C に固定し、希釈水素または酸素を交互に流通させた際の重量変化から酸素貯蔵能を評価した(図1)。層状ペロブスカイト構造をもつ $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$ は、貴金属を含まない材料にも関わらず、既存材料の $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2$ を越える酸素貯蔵能を有することを見出した。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$ の酸素吸蔵・放出過程では、カチオンサイトの位置の変化を伴わずに酸化物イオンが可逆的に挿入・脱離するトポタクティックな挙動を示すことも明らかにした。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$ は極めて低い表面積であるにもかかわらず、少量の Pd を担持することでガソリン自動車用の排ガス浄化反応に対して有効に作用し、 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$ 中の酸素欠陥サイトが NO 浄化に関与していることが認められた[2]。

一方、ディーゼル車から排出される NO は、酸素過剰雰囲気

気下の条件で除去する必要があり、現在使用されている $\text{Pt/Ba/Al}_2\text{O}_3$ では Pt が NO を酸化し、 Ba サイトで NO_x をトラップしている。 $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$ の格子酸素は NO に対して高い酸化能を示し、 SrO サイトが NO_x をトラップすることを最近明らかにした。すなわち、本材料は Pt フリー型の NO_x トラップ触媒としても機能することを見出した[3]。

3. 今後の展望

本研究は、固体内部の redox 機構(固体内酸素イオンの挿入・脱離)が表面反応にも大きく寄与していることを示唆している。そのため、トポタクティック転移のような結晶構造変化に着目したこれらの知見は、遷移金属複合酸化物内部の酸化物イオンの挿入・脱離機能を活用した新しい触媒設計に繋がると考えている。

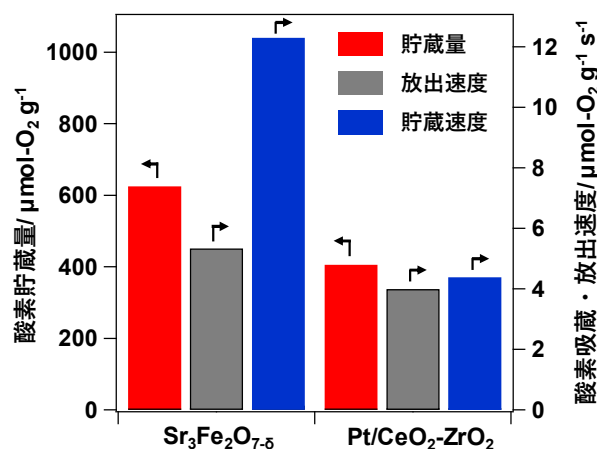


図1 作動温度 500°C における酸素貯蔵能測定結果

【共著者(所属)】

別府孝介(京都大学)・玉井和樹(京都大学)・朝倉博行(京都大学 ESICB)・寺村謙太郎(京都大学)・田中庸裕(京都大学)

【関連プロジェクト】

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>触媒・電池材料拠点

【参考文献】

- [1] S. N. Achary et al., Chem. Mater., 21, 5848 (2009)
- [2] K. Beppu et al., J. Mater. Chem. A, 7, 1013 (2019)
- [3] K. Tamai et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 11, 26985 (2019)