

課題名	B-0907 揮発性有機化合物の低温完全燃焼を実現する新しい環境浄化触媒の開発
課題代表者名	今中 信人（国立大学法人大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻無機材料化学領域 教授）
研究実施期間	平成21～23年度
累計予算額	27,999千円（うち23年度 8,999千円） 予算額は、間接経費を含む。

研究体制

(1) 揮発性有機化合物の低温完全燃焼を実現する新しい環境浄化触媒の開発（国立大学法人大阪大学）

研究協力機関

なし

研究概要

1. はじめに(研究背景等)

揮発性有機化合物 (Volatile Organic Compounds; VOC) とは、常温、大気中で蒸発しやすい性質 (揮発性) のある有機化合物の総称である。脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、多環芳香族炭化水素など300種類以上存在し、トルエン、キシレン、ホルム及びアセトアルデヒド、酢酸エチル、ジクロロメタンなどが代表的な物質である。塗装・印刷工場や化成品・化学工場などの作業環境や、我々の居住環境において悪臭の原因となるだけでなく、シックハウス症候群や化学物質過敏症などの健康障害の原因物質として問題となるものが数多くを占める。大気中へ飛散するVOCを抑えるために、これを二酸化炭素と水蒸気に酸化し、完全無害化することが強く求められている。

主なVOCの処理法としては、吸着法、冷却凝縮法、直接燃焼法、触媒燃焼法、蓄熱燃焼法、プラズマ分解法などがあるが、中でも触媒燃焼法は、触媒表面でVOCを接触燃焼させる方式であり、低温で高効率のVOC分解性能が得られる技術として注目されている。しかしながら、低温活性に優れ、極めて高い酸化性能を示すといわれているPtアルミナ触媒に代表される貴金属触媒ですら、VOCを二酸化炭素と水蒸気へ完全分解するには150～350℃の温度が必要であることが課題となっており、できるだけ低温でVOCを完全燃焼可能な新しい触媒の開発が求められている。VOCの浄化は、反応条件や浄化対象とするガス種によって完全燃焼温度が異なるとはいえ、可能な限り低温におけるVOCの完全燃焼を実現するためには、これまでに開発された触媒を凌ぐ、極めて高い酸化活性を有する触媒を新たに開発しなければならない。

当研究室では、固体結晶化学と固体電解質 (イオン伝導性固体) の設計指針を触媒調製に組み込んだ全く新しい発想に基づき、低温で高い酸素貯蔵・放出能を示す複合酸化物を開発した。さらに、この材料に白金超微粒子を担持し、複合酸化物の酸素放出能と白金の高い酸化力を組み合わせると、低温でも触媒内部より反応性の高い酸素が供給されるために、VOCの酸化反応が促進されることを明らかにしてきた。

本委託研究では、悪臭成分や可燃成分を発生させることなしに二酸化炭素と水蒸気に完全燃焼でき、しかもメンテナンスを不要とする簡素な構成の、『安全で安心して用いることができる』、全く新しいVOC及びCO完全燃焼触媒の創成を目指した。

2. 研究開発目的

本委託業務では、工場などから排出される揮発性有機化合物 (VOC) の総量削減を目的とし、現在、対応が困難な中小企業での利用ができる新規なVOC浄化触媒を開発した。活性が高く、悪臭成分や可燃成分を発生させることなしに揮発性有機化合物 (VOC) を二酸化炭素と水蒸気に完全燃焼でき、さらにメンテナンスを不要とする簡素な構成の、『安全で安心して用いることができる』全く新しいVOCの完全燃焼触媒を開発した。研究終了時の達成目標として、150℃程度の浄化温度において、現状より大容量の排ガスに適用でき、できるだけ白金使用量を抑制した触媒の開発を目指した。

平成21年度は、当研究室で開発したPt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃触媒を基材とし、触媒燃焼法によるトルエンやアセトアルデヒド等のVOC浄化活性を評価した。さらに、一酸化炭素の燃焼活性もあわせて評価した。

平成22年度は、高活性触媒開発の鍵となる、触媒の構造、組成、活性な酸素分子の発生温度などの基礎物性を調べ、VOC燃焼に対して最も効果的な条件を明らかにするとともに、開発された触媒に対して、様々な分光学的手法を用いた精密分析を行い、VOCに対する高い酸化活性が発現する機構を明らかにすることを目的とした。

平成23年度は、大気中に共存するガスの影響を調べるために、エチレン及びアセトアルデヒド低温完全燃焼触媒を開発し、それぞれの触媒に対する水蒸気共存の影響について調べた。また、開発された触媒と小型循環器を組み合わせたVOC処理装置を試作した。

3. 研究開発の方法

(1) 高いVOC酸化活性を得るための条件検討

VOC酸化に用いられる触媒には、金属酸化物触媒と貴金属触媒がある。一般的に、金属酸化物触媒は貴金属触媒よりも触媒活性が低いものの、被毒に対する耐久性は比較的高い。一方、貴金属触媒では、酸素分子が貴金属上で解離吸着し、これが気相の有機化合物と直接反応する。従って、貴金属上への酸素の吸着の強さが活性に大きく影響する。

本研究では、以上に述べたような金属酸化物触媒と貴金属触媒に関する知見を総合的に判断し、触媒担体として、比表面積が大きく格子内部から酸素を供給できるものを選び、これに貴金属を分散担持すれば、VOCの完全酸化に極めて効果的な触媒が得られるのではないかと考えた。具体的には、比表面積をできるだけ大きくする担体としてγ-Al₂O₃を、また、複数の価数を取り、格子内部から酸素を供給可能な助触媒として、安定性や耐熱性が高い酸化セリウム(CeO₂)を母体とした複合酸化物を、そして最も酸化活性が高い貴金属であるPtをそれぞれ選択し、これらをうまく組み合わせることにより、新触媒を開発することにした。

(2) 高活性担体の設計

可能な限り低温において酸素貯蔵・放出機能を発現させるべく、酸素を吸蔵・放出できるCeO₂-ZrO₂複合酸化物の結晶格子内に、酸化ビスマス(Bi₂O₃)を固溶させることを考えた。この理由は以下の3点に集約される。

- ① 酸化ビスマス自体がきわめて高い酸化物イオン伝導を示す。
- ② 酸化ビスマスは低温で還元されやすい。
- ③ ビスマスイオンは +3価をとるため、Ce⁴⁺やZr⁴⁺を部分的に置換すると、格子内に酸化物イオン欠陥が必ず生成する。

これらの他に、高い酸素放出特性を示す要因としては電子伝導性の発現が考えられる。そこで本委託事業では、担体のさらなる高活性化を目指し、典型的なn型半導体であり、化学センサの母体材料としても用いられている酸化スズ(SnO₂)に着目した。そこで、CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃複合酸化物のBi₂O₃に代え、CeO₂-ZrO₂複合酸化物にSnO₂を固溶させたCeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃担体を調製し、VOC酸化触媒の担体に用いた。

これらの設計指針には、固体結晶化学と固体電解質(イオン伝導性固体)の知見が取り込まれている、とりわけ酸化ビスマスや酸化スズの還元されやすい性質を積極的に利用するアイデアは、固体電解質ではマイナス要因となることを逆手にとった「逆転の発想」に基づいている。

(3) Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃触媒の調製

Ce(NO₃)₃水溶液、ZrO(NO₃)₂水溶液、及びBi(NO₃)₃硝酸溶液を化学量論比で混合し、脱イオン水とポリビニルピロリドンを加えて80°Cで6時間攪拌した。次いで市販のγ-Al₂O₃を加え、室温で30分攪拌した後、ホットスターラーを用いて溶媒を留去し、乾燥後、大気中、500°Cで1時間焼成することにより、16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃を得た。この試料に、Ptの担持量が5~12wt%となるようにPt-PVPコロイドエタノール溶液を加え、攪拌、溶媒留去、乾燥後、大気中500°Cで4時間焼成した。

(4) Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒の調製

Ce(NO₃)₃水溶液、ZrO(NO₃)₂水溶液、及びBi(NO₃)₃硝酸溶液を化学量論比で混合し、希硝酸とポリビニルピロリドンを加えて80°Cで6時間攪拌した。その後、ホットスターラーを用いて溶媒を留去し、乾燥後、大気中、500°Cで1時間焼成することにより、Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.9}を得た。この試料に、Ptの担持量が5~12wt%となるようにPt-PVPコロイドエタノール溶液を加え、攪拌、溶媒留去、乾燥後、大気中400~500°Cで4時間焼成した。

(5) Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒の調製

γ - Al_2O_3 粉末、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、及び SnC_2O_4 を化学量論比で混合し、希硝酸を加えて30分攪拌した後、アンモニア水を加えpHを11に調整し、さらに12時間攪拌した。得られた沈殿物を吸引ろ過により回収し、洗浄、乾燥を行った後、大気中、 600°C で1時間焼成することにより、 $16\text{wt}\%\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を得た。この試料に、Ptの担持量が5~12wt%となるようにPt-PVPコロイドエタノール溶液を加え、攪拌、溶媒留去、乾燥後、大気中 500°C で4時間焼成した。

(6) Pt/Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒の調製

γ - Al_2O_3 粉末、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液、及び SnC_2O_4 を化学量論比で混合し、30分攪拌した後、アンモニア水を加えpHを11に調整し、さらに12時間攪拌した。得られた沈殿物を吸引濾過により回収し、洗浄、乾燥を行った後、大気中、 600°C で1時間焼成することにより、 $16\text{wt}\%\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を得た。この試料に、 Co_3O_4 の担持率が10.9wt%になるように $\text{Co}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を加え、攪拌、溶媒留去、乾燥後、大気中、 500°C で1時間焼成を行うことにより、 $10.9\text{wt}\%\text{Co}_3\text{O}_4/16\text{wt}\%\text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.00}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を得た。さらに、この試料に対し、Ptの担持率が1wt%となるようにPt-PVPコロイドエタノール溶液を加え、攪拌、溶媒留去、乾燥後、大気中、 500°C で4時間焼成した。

(7) 基礎物性とエチレン、トルエン、アセトアルデヒド燃焼活性の評価

得られた各触媒に対し、粉末X線回折測定により結晶構造の同定を、蛍光X線分析で組成の分析を、窒素吸着により比表面積の測定(BET法)を、X線光電子分光分析(X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS)により各元素の束縛エネルギー測定をそれぞれ行った。また、水素流通下における昇温還元(Temperature Programmed Reduction; TPR)法により、触媒担体の酸素放出温度を測定した。酸素貯蔵量(Oxygen Storage Capacity; OSC)は、TPR測定後にヘリウム流通下 427°C で一定量の酸素を連続供給するパルス法により求めた。VOCの燃焼活性は、固定床流通式装置により評価した。エチレンの燃焼活性は、触媒0.3 gに1.0vol%エチレン-99vol%空気混合ガスを $60\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ で流通させ、トルエンの燃焼活性は、触媒0.1 gに0.09vol% C_7H_8 -99.91vol%空気混合ガスを $20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ で流通させ、アセトアルデヒドの燃焼活性は、触媒0.3 gに1.0vol%アセトアルデヒド-99vol%空気混合ガスを $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ で流通させ、反応前後のガスをガスクロマトグラフで分析して評価した。さらに、VOC燃焼活性に対する共存ガスの影響を調べるため、 0°C の飽和水蒸気(0.60 vol%)あるいは1%炭酸ガス(CO_2)存在下での触媒活性測定を行った。

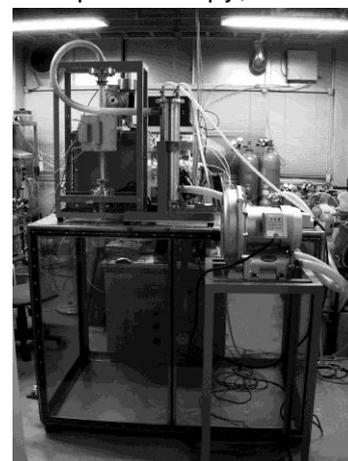


図1 トルエン浄化のシミュレーションに用いた小型チャンバー

(8) 一酸化炭素燃焼活性の評価

固定床流通系の反応装置内に0.2 gの触媒を導入し、前処理として、Arガス流通下($20\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$)において触媒を 200°C で2時間加熱した。前処理後、1vol% CO -99vol%空気混合ガスを $67\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ で流通させた。各温度での試料通過後のガス成分を、熱伝導度検出型ガスクロマトグラフを用いて分析することにより、 0°C から CO の転化率を算出した。

(9) VOC処理装置の試作

開発された触媒と小型循環器を組み合わせたVOC処理装置を試作し、エチレン分解除去性能を光触媒と比較することにより評価した。

4. 結果及び考察

(1) Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃触媒による低温でのトルエンの完全燃焼

$7\text{wt}\%\text{Pt}/16\text{wt}\%\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒によるトルエンの空気流通下における燃焼活性測定(900 ppmトルエン含有空気)を行った。反応生成物をガスクロマトグラフにて分析したところ、二酸化炭素(CO_2)と水蒸気(H_2O)のみが検出され、トルエンの完全燃焼が確認された。これまでに報告されている触媒では、トルエンを完全燃焼させるためには、少なくとも 200°C 以上に加熱する必要があったのに対し、本研究で開発した触媒では、 120°C という極めて低い温度においてトルエンの完全燃焼を実現した。

さらに、実際の室内におけるトルエン浄化挙動をシミュレートするために、この触媒を0.20 g導入した容積 1 m^3 のチャンバー(図1)内に、0.2 vol%のトルエンを含む空気を注入後、触媒の温度を 200°C に設定し、3種類の内部ファンでガスを循環させてトルエン濃度の時間変化を追跡した。その結果、初期濃度0.2 vol%(2,000 ppm)であったトルエン濃度は、およそ12時間後に140 ppmまで減少した。このときのトルエン浄化率は93%であり、本

研究で開発された触媒は高い浄化活性を示すことが明らかとなった。

(2) Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒による低温でのアセトアルデヒドの完全燃焼

1 vol%のアセトアルデヒドを含む空気流通下において、7wt%Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}触媒を用いてアセトアルデヒドの燃焼活性を評価した結果、本研究で開発した触媒を用いることにより、従来触媒の浄化温度を大幅に下回る140°Cという低温において、アセトアルデヒドの完全燃焼を実現した。さらに、この触媒は湿潤雰囲気下(0°Cの飽和水蒸気下; 約0.6 vol%)においてもほとんど活性が低下しないことがわかった。

(3) Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒による一酸化炭素(CO)の室温酸化

本研究で開発した希土類複合酸化物触媒は、COの酸化に対しても極めて高活性であることがわかった。10wt%Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}触媒によるCOの燃焼活性測定を行ったところ、図2に示すように室温でCOの酸化を実現した。驚くべきことに、湿潤雰囲気下(0°Cの飽和水蒸気下)で反応を行った方が、より低温で触媒機能が発現することも明らかとなった。即ち、乾燥雰囲気下では、20°CでCOが完全に酸化されるのに対し、水蒸気が存在する湿潤雰囲気下では、5°Cという低温でCOが完全酸化された。

さらに、この触媒に1 vol%のCOを含む空気を室温で150時間連続通気しても、水蒸気の有無に関わらず、常に100%のCO完全酸化が持続された。このように、室温以下の低温でCOを完全酸化できるだけでなく、水蒸気存在下で使用するとむしろ活性が向上し、さらに、150時間使用し続けても劣化しない高い耐久性を兼ね備えた触媒を実現したのは本研究が初めてである。

(4) Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒によるトルエンの完全燃焼温度の低温化

図3に17wt%Ce_{0.66}Zr_{0.18}Sn_{0.16}O_{2.00}/γ-Al₂O₃ (CZSA)触媒担体のTPR測定結果を示す。比較例として、Snを含まない17wt%Ce_{0.78}Zr_{0.22}O_{2.00}/γ-Al₂O₃ (CZA)、及びSnの代わりにBiを固溶させた16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃ (CZBA)の結果も併せて示す。比較試料である17wt%Ce_{0.78}Zr_{0.22}O_{2.00}/γ-Al₂O₃ (CZA)は、200°C以下の温度では酸素を放出しなかった。また、16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃ (CZBA)では、酸素放出が60°C付近から始まり、酸素放出ピークは97°Cに観測された。これらの結果に対し、今回新たに開発した17wt%Ce_{0.66}Zr_{0.18}Sn_{0.16}O_{2.00}/γ-Al₂O₃ (CZSA)では、CZBAの60°Cよりも著しく低い30°C付近から酸素放出が始まり、酸素放出ピークが95°Cに観測された。従って、Snの固溶により低温での酸素放出が促進されることが明らかとなった。また、CZAとCZBAのOSCがそれぞれ109 μmol O₂ g⁻¹及び130 μmol O₂ g⁻¹であったのに対し、CZSAのOSCは198 μmol O₂ g⁻¹となり、著しく増大した。これは、Ce^{4+/3+}の酸化還元に基づく酸素貯蔵能に加え、+4価及び+2価を取り得るSnの固溶により、Sn^{4+/2+}の酸化還元に起因する酸素貯蔵能が加算されたためであると考えられる。

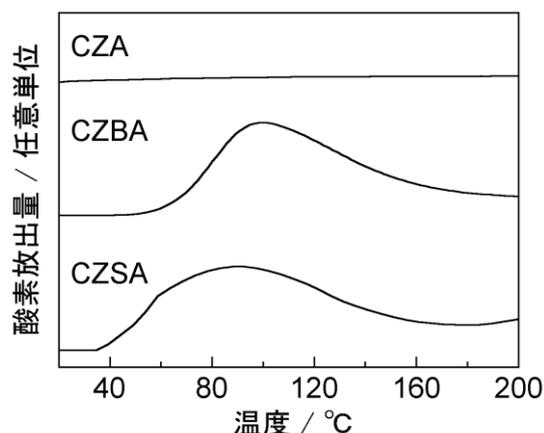


図3 各触媒担体のTPRスペクトル
CZA: 17wt%Ce_{0.78}Zr_{0.22}O_{2.00}/γ-Al₂O₃
CZBA: 16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃
CZSA: 17wt%Ce_{0.66}Zr_{0.18}Sn_{0.16}O_{2.00}/γ-Al₂O₃

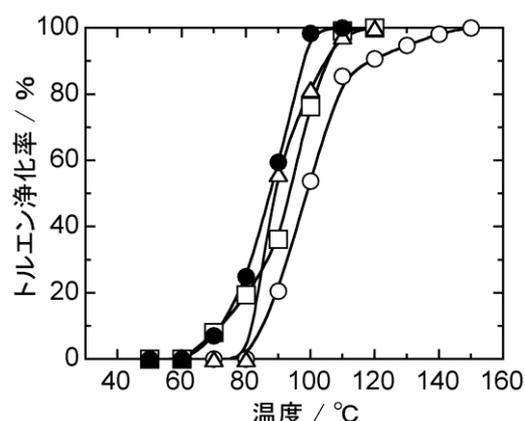


図4 各触媒におけるトルエン燃焼活性の温度依存性(触媒:0.1 g、反応ガス:0.09vol%トルエン含有空気、流速:20 cm³ min⁻¹)
7.1wt%Pt/CZA (○), 7.7wt%Pt/CZBA (△),
7.3wt%Pt/CZSA (□), 9.7wt%Pt/CZSA (●).

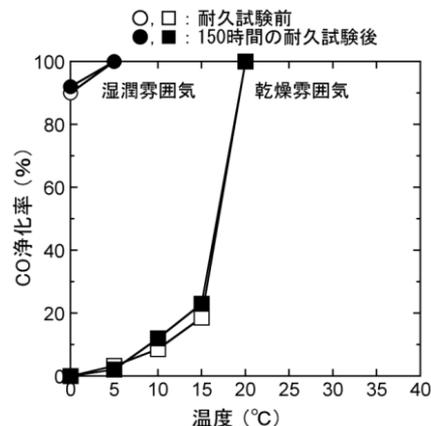


図2 10wt%Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}触媒におけるCO燃焼活性の温度依存性(触媒:0.2 g、反応ガス:1 vol% CO含有空気、流速:67 cm³ min⁻¹)

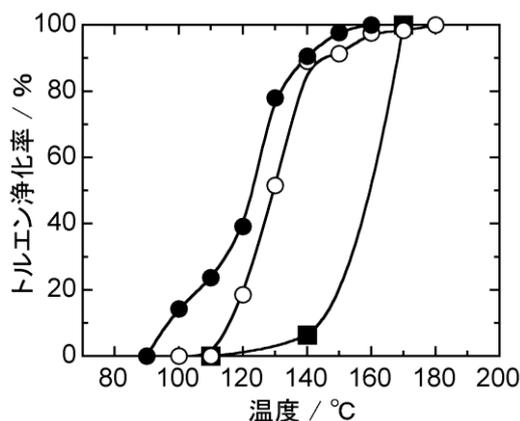
CZA, CZBA, 及びCZSA触媒にそれぞれPtを約7wt%担持し、トルエン燃焼活性を測定した。各触媒におけるトルエン燃焼活性の温度依存性を図4に示す。7.1wt%Pt/CZA触媒、及び7.7wt%Pt/CZBA触媒では、ともに80°Cより高温でトルエンの燃焼が始まった。一方、Snを固溶させた7.3wt%Pt/CZSA触媒においては、60°Cから高温でトルエン燃焼が始まり、7.1wt%Pt/CZA触媒、及び7.7wt%Pt/CZBA触媒に比べ、低温域における活性が向上した。高い活性が得られたSn固溶系CZSA触媒について、Pt担持量の最適化を行った結果、9.7wt%Pt/CZSA触媒において最も高い活性が得られ、これまでで最も低い110°Cにおけるトルエンの完全燃焼を実現した。

(5) Pt/Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒によるPt使用量の低減

TPRによって、CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃担体からの酸素放出に及ぼすCo₃O₄添加効果を評価した。Co₃O₄を添加した10.8wt%Co₃O₄/16wt%Ce_{0.62}Zr_{0.20}Sn_{0.18}O_{2.00}/γ-Al₂O₃ (CoCZSA)では、酸素放出が30°C付近から始まり、酸素放出ピークは78°Cに観測されたことから、CoCZSA担体は、高活性な16wt%Ce_{0.62}Zr_{0.20}Sn_{0.18}O_{2.00} γ-Al₂O₃ (CZSA)担体よりもさらに高い酸素放出能を有することが分かった。

CZSA、及びCoCZSAにそれぞれPtを1 wt%担持し、得られた各触媒のトルエン燃焼活性を測定した。各触媒におけるトルエン燃焼活性の温度依存性を図5に示す。Co₃O₄を添加していない1.0wt%Pt/CZSA触媒においては、トルエン燃焼開始温度は110°Cであったのに対し、Co₃O₄を添加した1.1wt%Pt/CoCZSA触媒では90°Cからトルエン燃焼活性が現れ、低温域における活性が大幅に向上した。さらに、1.0wt%Pt/CZSA触媒のトルエン完全燃焼温度が180°Cであるのに対し、1.1wt%Pt/CoCZSA触媒を用いることにより、160°Cにおいてトルエンが完全燃焼した。これらの結果から、トルエン燃焼に対するCo₃O₄の促進効果が明らかとなった。

さらに、比較例として、これまでに報告された中で最も低温でトルエンを完全酸化できる5.0wt%Pt/Al₂O₃触媒



の結果についても図5に示す。5.0wt%Pt/Al₂O₃触媒におけるトルエン完全燃焼温度が170°Cであることから、1.1wt%Pt/CoCZSA触媒の方が高活性であることがわかる。このように、従来の5.0wt%/Al₂O₃触媒よりも高いトルエン燃焼活性を有し、さらにPt量を大幅に低減した触媒を実現することができた。

図5 白金低減触媒におけるトルエン燃焼活性の温度依存性 (触媒: 0.1 g、反応ガス: 0.09vol%トルエン含有空気、流速: 20 cm³ min⁻¹)
1.1wt%Pt/CoCZSA (●)
1.0wt%Pt/CZSA (○)
5.0wt%Pt/Al₂O₃ (■).

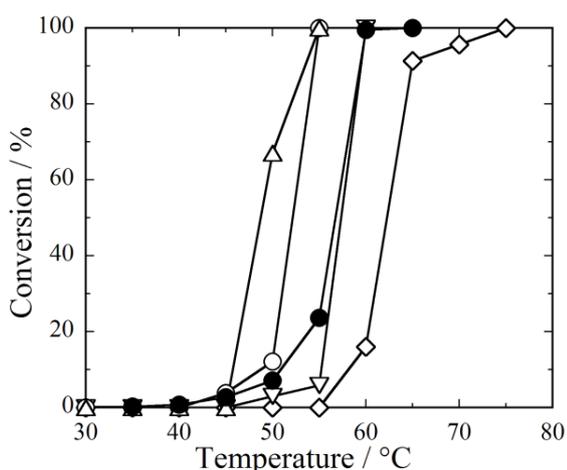


図6 x wt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃ (◇; $x=5$, ▽; $x=6$, ○; $x=10$, △; $x=12$) 及び 3wt%Pt/16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.15}Bi_{0.21}O_{1.895}/γ-Al₂O₃⁷⁾ 触媒(●)のエチレン燃焼活性の温度依存性

示す。Pt担持率の増加に伴いエチレンの完全燃焼温度が低下した。10wt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒、及び12wt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒が最も高い活性を示し、

(6) Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒のエチレン燃焼活性の評価

蛍光X線分析により、各触媒の組成がほぼ仕込み通りであることを確認した。粉末X線回折測定により、いずれの触媒においてもγ-Al₂O₃、立方晶蛍石型酸化物、及びPtに帰属されるピークのみが観測され、不純物が観測されなかったことから、目的の触媒が得られていることを確認した。調製した x wt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃ ($x = 5, 6, 10, 12$) の比表面積をBET法により求めた。各試料の比表面積は139~151m²g⁻¹であり、Ptの担持率が增加するに従って比表面積は小さくなった。調製した x wt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃ ($x = 5, 6, 10, 12$) 触媒を用い、エチレン燃焼温度の測定を行った。結果を図6に示す。比較例として、当研究室でこれまでに開発済みの3wt%Pt/16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.15}Bi_{0.21}O_{1.895}/γ-Al₂O₃触媒を用いたときの結果もあわせて

3wt%Pt/16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.15}Bi_{0.21}O_{1.895}/γ-Al₂O₃触媒(65°C)よりもさらに低温でエチレンの完全燃焼(55°C)を実現した。

(7)エチレン及びアセトアルデヒド燃焼における共存ガスの影響

本触媒のエチレン燃焼活性に対する水蒸気の影響を調べるため、0°Cの飽和水蒸気(0.60 vol%)存在下でのエチレン燃焼温度の測定を行った。その結果を図7に示す。比較例として乾燥雰囲気下での測定結果も併せて示す。図7より、本触媒は0°Cの飽和水蒸気存在下においても60°Cでエチレンを完全燃焼できることが分かった。乾燥条件下の完全燃焼温度である55°Cよりもわずか5°C高いだけであることから、本研究で開発したエチレン燃焼触媒は、共存水蒸気の影響をほとんど受けないことが明らかとなった。

また、アセトアルデヒド浄化用の触媒においても、燃焼活性に対する水蒸気の影響について調べた。0°Cの飽和水蒸気(0.60 vol%)が共存する湿潤雰囲気下においても、触媒活性は全く影響を受けず、アセトアルデヒドは乾燥雰囲気下と同じ150°Cで完全燃焼した。従って、本研究で開発したアセトアルデヒド燃焼触媒においても、共存水蒸気の影響を受けないことがわかった。

さらに、上記エチレン燃焼活性に対する炭酸ガス(1%)共存の影響について調べたところ、水蒸気の場合と同様に、全く影響を受けないことがわかった。さらに、炭酸ガス濃度を3、5、7、10%と増加させても、常にエチレンが55°Cで完全燃焼することを確認した。

(8)トルエン燃焼における水蒸気共存の影響

9.7wt%Pt/17wt%Ce_{0.66}Zr_{0.18}Sn_{0.16}O_{2.00}/γ-Al₂O₃触媒のトルエン燃焼活性に対する共存ガスの影響を調べるため、同触媒を用い、0°Cの飽和水蒸気(0.60 vol%)存在下でのトルエン燃焼活性測定を行った。その結果、エチレンやアセトアルデヒドの場合と同様、共存水蒸気の影響を受けないことがわかった。

(9)試作VOC処理装置

開発された触媒を組み込んだVOC処理装置を試作した。現在市販されているVOC除去装置は、安価なものでも100万円以上の価格であるため、中小企業での導入は困難であったが、本装置は40畳用の大型装置でも50万円以下の価格設定であり、現在、対応が困難な中小企業での利用が期待できる。また、この装置のエチレン分解除去性能を光触媒と比較することにより評価したところ、本事業で開発した触媒は、光触媒に比べて著しく分解活性が高いことが明らかとなった。

5. 本研究により得られた主な成果

(1)科学的意義

固体結晶化学と固体電解質(イオン伝導性固体)の設計指針を触媒調製に組み込んだ全く新しい発想に基づき、低温で高い酸素貯蔵・放出能を示すCeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃及びCeO₂-ZrO₂-SnO₂複合酸化物を開発した。これら複合酸化物を白金超微粒子及び高比表面積アルミナ(γ-Al₂O₃)と組み合わせた新しい触媒を設計すると、揮発性有機化合物の酸化反応が促進されることを明らかにした。その結果、代表的な揮発性有機化合物であるエチレン、トルエン、アセトアルデヒドについて、それぞれ55°C、110°C、140°Cにおける完全燃焼浄化を実現した。

触媒担体の酸素放出能を向上させることにより、Ptの使用量を5分の1に低減したにも関わらず、従来触媒(170°C)よりも低温(160°C)でトルエンを完全燃焼できることを明らかにした。

また、開発触媒を用いることにより、共存が予想される一酸化炭素の室温(20°C)以下における完全酸化を実現した。この触媒を150時間連続使用しても、水蒸気の有無に関わらず、触媒活性は全く低下することなく、開発触媒が極めて耐久性に優れることを明らかにした。

通常VOC燃焼触媒は、共存ガスが存在すると、触媒活性点が被覆され、浄化性能が著しく低下することが課題となっていたが、本委託事業により開発された触媒においては、水蒸気や炭酸ガス共存下においてもその浄化性能はほとんど影響を受けないことが明らかとなった。

さらに、開発された触媒を組み込んだVOC処理装置を試作した。本装置は40畳用の大型装置でも50万円以下

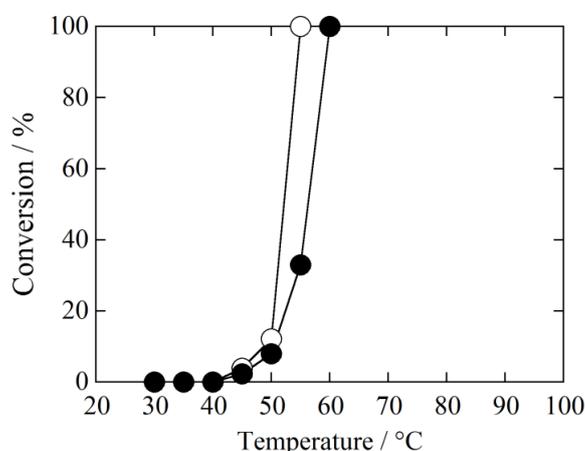


図7 10wt%Pt/15wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒のエチレン燃焼活性における水蒸気の影響(●; 0°Cの飽和水蒸気(0.60 vol%)存在下、○乾燥雰囲気下)

の価格設定であり、現在、対応が困難な中小企業での利用が期待できる。また、光触媒との性能比較を行ったところ、本事業で開発した触媒は、光触媒に比べて著しくエチレン分解活性が高いことが明らかとなった。

(2) 環境政策への貢献

民間企業数社と連携を組み、研究成果の実用化を目指しているところであり、開発触媒を用いたVOC処理装置の試作まで至っている。また、連携民間企業の内、1社とは共同研究に発展し、本学との共願で特許出願を行った。

6. 研究成果の主な発表状況

(1) 主な誌上発表

<査読付き論文>

- 1) N. IMANAKA and T. MASUI: Chem. Rec., 9, 40-50 (2009)
“Advanced Materials for Environmental Catalysts”
- 2) T. MASUI, H. IMADZU, N. MATSUYAMA and N. IMANAKA: J. Hazard. Mater., 176, 1106-1109 (2010)
“Total Oxidation of Toluene on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalysts Prepared in the Presence of Polyvinyl Pyrrolidone”
- 3) K. YASUDA, M. NOBU, T. MASUI and N. IMANAKA: Mater. Res. Bull., 45, 1278-1282 (2010)
“Complete Oxidation of Acetaldehyde on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ Catalysts”
- 4) K. YASUDA, T. MASUI, T. MIYAMOTO and N. IMANAKA, J. Mater. Sci., 46, 4046-4052 (2010)
“Catalytic Combustion of Methane Over Pt and PdO-supported CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalysts”
- 5) N. IMANAKA, T. MASUI and K. YASUDA: Chem. Lett., 40, 780-785 (2011)
“Environmental Catalysts for Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds and Methane”
- 6) N. IMANAKA, T. MASUI, H. IMADZU and K. YASUDA: Chem. Commun., 47, 11032-11034 (2011)
“Carbon Monoxide Oxidation at Room Temperature on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ Catalysts”
- 7) K. YASUDA, T. MASUI and N. IMANAKA: Func. Mater. Lett., 4, 411-414 (2011)
“Support Effect on the Complete Oxidation of Ethyl Acetate over Pt Catalysts”
- 8) K. YASUDA, A. YOSHIMURA, A. KATSUMA, T. MASUI and N. IMANAKA: Bull. Chem. Soc. Jpn. 85, 522-526 (2012)
“Low-temperature Complete Combustion of Volatile Organic Compounds over Novel Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃ Catalysts”

<査読付論文に準ずる成果発表> (「持続可能な社会・政策研究分野」の課題のみ記載可)
特に記載すべき事項はない

(2) 主な口頭発表(学会等)

- 1) N. Imanaka: 8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 8), Vancouver, Canada, 2009
“Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) at Moderate Temperatures over Pt/Ce-Zr-Bi-O/γ-Al₂O₃ Catalysts”
- 2) 今中信人: 日本セラミックス協会 秋季シンポジウム(2009)
「揮発性有機化合物(VOC)の低温での完全燃焼を可能とする新規触媒」
- 3) 今津隼人、増井敏行、今中信人: 第104回触媒討論会(2009)
「Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒によるCOの室温酸化」
- 4) N. Imanaka: Composites at Lake Louise Conference, Lake Louise, Canada, 2009
“Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds over Novel Metal Loaded/Ce-Zr-Bi-O Solid Solution/γ-Al₂O₃ Composite Catalysts”
- 5) N. Imanaka: 11th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Sakai, Japan, 2010
“Novel Environmental Catalyst for Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs)”
- 6) 今津隼人、増井敏行、今中信人: 第48回セラミックス基礎科学討論会(2010)
「Pt担持CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃系触媒を用いたCOの室温酸化」
- 7) N. Imanaka: 34th The International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach.

Florida, USA, 2010

“Synthesis of High Surface Area Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/gamma-Al₂O₃ Novel Catalysts and Their Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) at Moderate Temperatures”

- 8) 安田佳祐、吉村篤軌、増井敏行、今中信人：日本化学会第90春季年会(2010)
「希土類複合酸化物触媒を用いたVOCの完全燃焼」
- 9) 安田佳祐、延 正樹、増井敏行、今中信人：第27回希土類討論会(2010)
「Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒を用いたアセトアルデヒドの完全燃焼」
- 10) 吉村篤軌、増井敏行、今中信人：第27回希土類討論会(2010)
「Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃触媒によるトルエンの低温完全燃焼」
- 11) 増井敏行、今津隼人、今中信人：第106回触媒討論会(2010)
「一酸化炭素の室温酸化を実現する希土類複合酸化物触媒」
- 12) 吉村篤軌、増井敏行、今中信人：第49回セラミックス基礎科学討論会(2011)
「希土類複合酸化物触媒を用いたトルエンの完全燃焼」
- 13) 鎌田智也、増井敏行、今中信人：第28回希土類討論会(2011)
「Pt/Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒を用いたトルエンの完全燃焼」
- 14) 勝間 篤、増井敏行、今中信人：第28回希土類討論会(2011)
「Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒を用いたエチレンの完全燃焼」
- 15) 安田佳祐、吉村篤軌、勝間 篤、増井敏行、今中信人：第108回触媒討論会(2011)
「Pt担持希土類複合酸化物触媒を用いたVOCの完全酸化」

7. 研究者略歴

課題代表者：今中 信人

1958年生まれ、大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了、工学博士、現在、大阪大学大学院工学研究科教授

研究参画者

(1)：今中 信人(同上)

(2)1)：増井 敏行

1969年生まれ、大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了、工学博士、現在、大阪大学大学院工学研究科准教授

2)：田村 真治

1972年生まれ、大阪大学大学院工学研究科博士後期課程修了、工学博士、現在、大阪大学大学院工学研究科講師

B-0907 揮発性有機化合物の低温完全燃焼を実現する新しい環境浄化触媒の開発

大阪大学大学院工学研究科 応用化学専攻
同

今中信人
増井敏行・田村真治

平成21～23年度累計予算額：27,999千円（うち、平成23年度予算額：8,999千円）
予算額は、間接経費を含む。

【要旨】 代表的な揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds; VOC）であるエチレン、トルエン、及びアセトアルデヒドを、大気中の酸素によりそれぞれ55°C、110°C、140°Cというこれまで報告された中で最も低温において二酸化炭素と水蒸気に完全燃焼可能な新しいVOC完全燃焼触媒を開発した。さらに、通常VOC燃焼触媒は、共存ガスが存在すると、触媒活性点が被覆され、浄化性能が著しく低下することが課題となっていたが、本委託事業により開発された触媒においては、水蒸気や炭酸ガス共存下においてもその浄化性能はほとんど影響を受けないことを明らかにした。

また、共存が予想される一酸化炭素の燃焼活性についても評価したところ、20°Cにおいて、一酸化炭素がすべて二酸化炭素に酸化される完全酸化を実現した。驚くべきことに、水蒸気存在下（0°Cの飽和水蒸気下）で反応を行った方が、より低温で完全酸化されることもわかった。さらに、この触媒を150時間連続使用しても、水蒸気の有無に関わらず、触媒活性は全く低下することなく、常に100%の一酸化炭素の完全酸化が持続された。このように、室温以下で一酸化炭素を完全酸化可能であり、長時間使用し続けても劣化しない高い耐久性を兼ね備えた触媒を世界で初めて実現した。

一方、VOC燃焼触媒を構成する成分のひとつである白金（Pt）は高価かつ希少であるため、Ptの使用量を極力減らす動きが高まってきている。そこで、炭化水素の酸化に高い活性を示すことが知られている酸化コバルト（ Co_3O_4 ）を代替材料として用いることにより、高いトルエン浄化活性を保ちつつ、Ptの使用量を極力低減させた触媒を調製した。この触媒のトルエン燃焼活性を評価した結果、従来の5.0wt%Pt/ Al_2O_3 と比較して白金担持量を低減したにも関わらず、より低温でトルエンを完全燃焼できることが明らかとなった。

【キーワード】 環境触媒、揮発性有機化合物、完全酸化、低温燃焼、省資源化

1. はじめに

揮発性有機化合物（Volatile Organic Compounds; VOC）とは、常温、大気中で蒸発しやすい性質（揮発性）のある有機化合物の総称である。脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、多環芳香族炭化水素など300種類以上存在し、トルエン、キシレン、ホルム及びアセトアルデヒド、酢酸エチル、ジクロロメタンなどが代表的な物質である。塗装・印刷工場や化成品・化学工場などの作業環境や、我々の居住環境において悪臭の原因となるだけでなく、シックハウス症候群や化学物質過敏症などの健康障害の原因物質として問題となるものが数多くを占める。大気中へ飛散するVOCを抑えるために、これを二酸化炭素と水蒸気に酸化し、完全無害化することが強く求められている。

数あるVOCの中でも、エチレンは、植物の各器官から発生していると考えられており、農産物の成熟を促す成熟ホルモンとして働く。そのため、管理された環境の下で意図的に使用されることもあるが、通常はわずかな量が存在しただけで輸送中あるいは保存中に新鮮な農産物を早く腐らせる原因となる。すなわち、農産物は自らが排出したエチレンガスで腐敗を促進し、品質を著しく低下させてしまう。さらに、自然界における光や熱などの外的な刺激によってもエチレンは生成され、「色づき」や「軟化」といった生理現象を引き起こす。従って、青果実の鮮度を長期間保つようにするためには、このような腐敗の原因物質であるエチレンを効率良く除去する必要がある。

また、トルエンは塗料や接着剤の溶媒として使用され、化学物質排出移動量届出（Pollutant Release and Transfer Register: PRTR）制度の対象物質の中で環境中への排出及び廃棄物としての移動量が最も多い。また、VOCは浮遊粒子状物質及び光化学オキシダントの発生原因の一つでもあり、環境に対しても悪影響を及ぼすことから、近年各国でVOCを規制する動きが盛んになっている。このような背景から、VOCを効率的に二酸化炭素と水蒸気に燃焼し、完全無害化することが強く求められている。

さらに、アセトアルデヒドは、工業的に大規模に製造され、その多くが酢酸エチルの製造原料として使われているが、独特の臭気と刺激性を持ち、自動車の排気ガスやたばこの煙、合板の接着剤などに由来する大気汚染物質である。

主なVOCの処理法としては、吸着法、冷却凝縮法、直接燃焼法、触媒燃焼法、蓄熱燃焼法、プラズマ分解法などがあるが、中でも触媒燃焼法は、触媒表面でVOCを接触燃焼させる方式であり、低温で高効率のVOC分解性能が得られる技術として注目されている。しかしながら、低温活性に優れ、極めて高い酸化性能を示すといわれているPtアルミナ触媒に代表される貴金属触媒ですら、VOCを二酸化炭素と水蒸気へ完全分解するには150～350°Cの温度が必要であることが課題となっており、できるだけ低温でVOCを完全燃焼可能な新しい触媒の開発が求められている。VOCの浄化は、反応条件や浄化対象とするガス種によって完全燃焼温度が異なるとはいえ、可能な限り低温におけるVOCの完全燃焼を実現するためには、これまでに開発された触媒を凌ぐ、極めて高い酸化活性を有する触媒を新たに開発しなければならない¹⁾。

また、VOCと共存する可能性が高いガスのひとつに一酸化炭素（CO）がある。COは無色・無臭の気体であり、炭素や炭化水素化合物が不完全燃焼した場合に発生する。COは呼吸により人体に取り込まれると、酸素に比べて約200倍の結合能により血液中のヘモグロビンと結合し、その酸素運搬を阻害して窒息を引き起こす。石油ファンヒーター、ガストーブ、ガス湯沸器など、室内環境における燃焼器具使用時に、ガス漏れや換気不足が原因で起こるCO中毒事故に関する報道をたびたび目にすることから、室温においてCOを完全酸化することができる触媒が開発されれば、その有用性は極めて高い。

COの酸化触媒としては、マンガン酸化物と銅酸化物の混合系（ホプカライト）や、貴金属系触媒（Pt, Pd）などが知られているが、前者は水分による失活が、また後者は100°C以上の温度を必要とすることがそれぞれ問題となっている²⁾。最近、Co₃O₄をナノロッド状にすることで、水蒸気存在下、-77°CでCOを完全酸化できることが報告されたが、室温では約75時間の連続使用で活性を失ってしまうなど、様々な課題が残されている³⁾。

以上の課題に対し、当研究室では、固体結晶化学と固体電解質（イオン伝導性固体）の設計指

針を触媒調製に組み込んだ全く新しい発想に基づき、低温で高い酸素貯蔵・放出能を示す $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 複合酸化物を開発した。さらに、この材料に白金超微粒子を担持し、複合酸化物の酸素放出能と白金の高い酸化力を組み合わせると、低温でも触媒内部より反応性の高い酸素が供給されるために、VOCの酸化反応が促進されることを明らかにしてきた⁴⁻¹⁰⁾。

本委託研究では、悪臭成分や可燃成分を発生させることなしに二酸化炭素と水蒸気に完全燃焼でき、しかもメンテナンスを不要とする簡素な構成の、『安全で安心して用いることができる』、全く新しいVOC及びCO完全燃焼触媒の創成を目指した。

平成21年度には、高比表面積の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体表面上に $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 複合酸化物を分散担持させ、さらに炭化水素に対して高い酸化活性を示すPtを担持した7.7wt% Pt/16wt% $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を用いることにより、120°Cでトルエン¹¹⁾、140°Cでアセトアルデヒド¹²⁾の完全燃焼を実現した。また、10wt% Pt/ $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ 触媒を用いることで、室温以下におけるCOの完全酸化を実現するとともに、開発触媒が極めて耐久性に優れることを明らかにした¹³⁻¹⁶⁾。

平成22年度は、さらなる完全燃焼温度の低下を目指し、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物に SnO_2 を固溶させた $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$ 複合酸化物を合成した。これを高比表面積の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 担体表面上に分散担持させ、さらにPtを担持したPt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を調製し、トルエン燃焼に対する触媒活性を調べた¹⁷⁾。また、触媒を構成する成分のひとつである白金(Pt)は高価かつ希少であるため、Ptの使用量を極力減らす動きが高まってきており、比較的高い活性を示す材料として、遷移金属酸化物を酸化物担体上に担持した触媒が検討されている。そこで、炭化水素の酸化に高い活性を示すことが知られている酸化コバルト(Co_3O_4)を代替材料として用いることにより、高いトルエン浄化活性を保ちつつ、Ptの使用量を極力低減させた触媒の開発も行った。

通常のVOC燃焼触媒は、共存ガスが存在すると、触媒活性点が被覆され、浄化性能が著しく低下することが課題となっていた。そこで平成23年度は、大気中に共存するガスの影響を調べるために、エチレン及びアセトアルデヒド低温完全燃焼触媒に対する水蒸気共存の影響について調べた。また、開発された触媒と小型循環器を組み合わせたVOC処理装置を試作した。

2. 研究開発目的

本委託業務では、工場などから排出される揮発性有機化合物(VOC)の総量削減を目的とし、現在、対応が困難な中小企業での利用ができる新規なVOC浄化触媒を開発した。活性が高く、悪臭成分や可燃成分を発生させることなしに揮発性有機化合物(VOC)を二酸化炭素と水蒸気に完全燃焼でき、さらにメンテナンスを不要とする簡素な構成の、『安全で安心して用いることができる』全く新しいVOCの完全燃焼触媒を開発した。研究終了時の達成目標として、150°C程度の浄化温度において、現状より大容量の排ガスに適用でき、できるだけ白金使用量を抑制した触媒の開発を目指した。

平成21年度は、当研究室で開発したPt/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒を基材とし、触媒燃焼法によるトルエンやアセトアルデヒド等のVOC浄化活性を評価した。さらに、一酸化炭素の燃焼活性もあわせて評価した。

平成22年度は、高活性触媒開発の鍵となる、触媒の構造、組成、活性な酸素分子の発生温度などの基礎物性を調べ、VOC燃焼に対して最も効果的な条件を明らかにするとともに、開発された触媒に対して、様々な分光学的手法を用いた精密分析を行い、VOCに対する高い酸化活性が発現

する機構を明らかにすることを目的とした。

平成23年度は、大気中に共存するガスの影響を調べるために、エチレン及びアセトアルデヒド低温完全燃焼触媒を合成し、燃焼活性に対する水蒸気共存の影響について調べた。加えて、開発触媒を用いたVOC処理装置を試作した。

3. 研究開発方法

(1) 高いVOC酸化活性を得るための条件検討

VOC酸化に用いられる触媒には、金属酸化物触媒と貴金属触媒がある。一般的に、金属酸化物触媒は貴金属触媒よりも触媒活性が低いものの、被毒に対する耐久性は比較的高い。触媒活性の高い酸化物には以下のような傾向が見られる¹⁸⁾。

- ① 2つ以上の酸化数を取りうる金属イオンを含み、p型半導体になりやすい。
- ② 格子内酸素が反応に寄与する。
- ③ 単純酸化物よりも複合酸化物にする方が活性や安定性が高くなる。
- ④ 適度な酸素吸着力を有する（強すぎても弱すぎてもいけない）。

これらの条件を満たすものとして、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Ce等の金属イオンを含む複合酸化物の活性が高いことが実験的に明らかにされている。

一方、貴金属触媒では、酸素分子が貴金属上で解離吸着し、これが気相の有機化合物と直接反応する。従って、貴金属上への酸素の吸着の強さが活性に大きく影響する。Ag触媒の場合、酸素の化学吸着力が強いため、銀から酸素への電子移動が起こり、銀イオンと酸化物イオンが表面に生成する。Pd触媒では、一時的に $[Pd^{2+}O^2]$ のような活性種が生成するが、酸素分子の吸着は比較的弱く、気相有機化合物が反応するとPdはすぐに元の金属状態に戻る。Pt触媒の場合はこのようなアニオン性吸着酸素（anionic oxygen）の生成は見られない。従って、貴金属触媒に関しては、以下のような傾向が見られる¹⁸⁾。

- ① 貴金属の表面に吸着した酸素の反応性の高さは、酸素の吸着力とは逆になるため、一般的にはPt>Pd>Agの順に活性が高くなる。
- ② 従ってPtやPdが主に用いられ、使用量の抑制と粒径を小さくして活性をあげるために、通常、 γ -Al₂O₃やSiO₂など、表面積が大きく、耐熱性の高い担体表面上に担持される。
- ③ Au触媒は粒径を5 nm以下にするとPtやPdと同様に高い酸化活性を示すが、長期耐久性に課題がある。

例外的に、Ru担持触媒において、組み合わせる担体の種類によって担体と担持金属の相互作用効果が加わり、Pt触媒を凌ぐ高い酸化活性を示すものがあるが^{19,20)}、おおむね上記の傾向は成り立つ。

本研究では、以上に述べたような金属酸化物触媒と貴金属触媒に関する知見を総合的に判断し、触媒担体として、比表面積が大きく、格子内部から酸素を供給できるものを選び、これに貴金属を分散担持すれば、VOCの完全酸化に極めて効果的な触媒が得られるのではないかと考えた。具体的には、比表面積をできるだけ大きくする担体として γ -Al₂O₃を、また、複数の価数を取り、格子内部から酸素を供給可能な助触媒として、安定性や耐熱性が高いセリウム酸化物（CeO₂）を母体とした複合酸化物を、そして最も酸化活性が高い貴金属であるPtをそれぞれ選択し、これらをうまく組み合わせることにより、Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/ γ -Al₂O₃触媒及びPt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/ γ -Al₂O₃触

媒を開発した。

(2) 高活性担体の設計

酸化セリウムを母体とする複合酸化物としては、酸化セリウムと酸化ジルコニウムの固溶体 ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$) が真っ先に候補として浮かび上がる。この複合酸化物は、セリウムイオンの価数変化 (Ce^{3+} 及び Ce^{4+}) に基づき、酸素を吸蔵・放出できる特異な性質があり、この性質は自動車排ガス浄化触媒の助触媒としてすでに実用化されている。ジルコニウムの固溶は、格子内に出し入れされる酸素量の増大、比表面積および耐熱性の向上に寄与している。しかし、およそ 600°C 以下ではその機能が発現しないことが課題となっていた。

可能な限り低温において酸素貯蔵・放出機能を発現させるべく、この $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物の結晶格子内に、まずは酸化ビスマス (Bi_2O_3) を固溶させることを考えた。この理由は以下の3点に集約される。

- ① 酸化ビスマス自体がきわめて高い酸化物イオン伝導を示す。
- ② 酸化ビスマスは低温で還元されやすい。
- ③ ビスマスイオンは +3価をとるため、 Ce^{4+} や Zr^{4+} を部分的に置換すると、格子内に酸化物イオン欠陥が必ず生成する。

設計指針に固体結晶化学と固体電解質 (イオン伝導性固体) の知見を取り込んでおり、とりわけ②の還元されやすい性質の積極的利用は、固体電解質ではマイナス要因となることを逆手にとった「逆転の発想」である。 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ に Bi_2O_3 を新たに加えることにより、従来の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物の酸素放出温度 (約 600°C) を 300°C 以上引き下げ、 264°C という低温での酸素供給が可能となった^{21,22)}。

さらに、 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 複合酸化物 (以下CZBと表記) を高比表面積化し、酸素の放出温度をより低温に引き下げるため、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (約 $240\text{ m}^2\text{g}^{-1}$) の表面上に $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 複合酸化物を助触媒として分散させ、複合担体とした^{9,10)}。図1は、 $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ (16wt%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (以下CZB/ Al_2O_3 と表記)、及び従来試料として調製した $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$ (16wt%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (以下CZ/ Al_2O_3 と表記) の酸素放出温度を比較するため、両試料を水素流通下、昇温速度 5°C min^{-1} の条件で昇温還元 (Temperature Programmed Reduction; TPR) したものである。従来の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 複合酸化物と $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ を複合化したCZ/ Al_2O_3 、及び $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみでは、 450°C 以下において全く酸素を放出できないのに対し、新開発のCZB/ Al_2O_3 では、約 100°C という極めて低温において、明確な酸素放出ピーク (還元ピーク) が観測され、 Bi_2O_3 を固溶させた効果が如実に現れている。このようにして、従来の材料よりも遙かに低い温度で格子内から酸素を供給できる高活性担体を得ることができた。

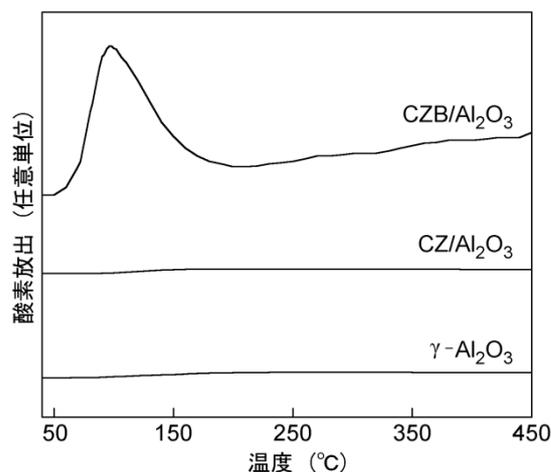


図1 $\text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.16}\text{Bi}_{0.20}\text{O}_{1.90}$ (16wt%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CZB/ Al_2O_3)、 $\text{Ce}_{0.80}\text{Zr}_{0.20}\text{O}_2$ (16wt%)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (CZ/ Al_2O_3)、及び $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の昇温還元スペクトル。(何 $^\circ\text{C}$ で格子内酸素が放出されるかを示したグラフ)

CZB/Al₂O₃が極めて高い酸素放出特性を示す要因としては、上述した3つの理由に加え、Ce⁴⁺/Ce³⁺の還元に伴い電子伝導性が発現することが考えられる。そこで本委託事業では、担体のさらなる高活性化を目指し、典型的なn型半導体であり、化学センサの母体材料としても用いられている酸化スズ(SnO₂)に着目した¹⁵⁾。なお、SnO₂において、Snイオンは+4価、及び+2価の価数を取り得ることが知られており、CeO₂に固溶させるとCeO₂単独よりも酸素貯蔵・放出能が向上することも報告されている¹⁶⁾。そこで、CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃複合酸化物のBi₂O₃に代え、CeO₂-ZrO₂複合酸化物にSnO₂を固溶させたCeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃担体を調製し、VOC酸化触媒の担体に用いた。

(3) Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃触媒の調製

1.0 mol dm⁻³ Ce(NO₃)₃水溶液1.6 cm³と0.1 mol dm⁻³ ZrO(NO₃)₂水溶液4.0 cm³、及び0.5 mol dm⁻³ Bi(NO₃)₃硝酸溶液1.0 cm³を混合し、さらに脱イオン水を50 cm³加えた後、ポリビニルピロリドン(Polyvinylpyrrolidone: PVP、平均分子量：35,000、平均重合度：315)を金属カチオンに対してモル比で2.1倍当量(0.582 g)加えて溶解させ、80°Cで6時間攪拌した。これに市販のγ-Al₂O₃を2.32g加え、室温で30分攪拌した。その後、ホットスターラーを用いて180°Cで溶媒を留去し、定温乾燥機中80°Cで12時間乾燥させた。得られた粉末をメノウ乳鉢で粉砕し、マントルヒーターを用いて350°Cで仮焼を行った後、マッフル炉を用いて大気中500°Cで1時間焼成することにより、16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃を得た。この試料0.6gに、Ptの担持率が5～12wt%となるようにPt-PVPコロイドエタノール溶液(Pt: 4.0wt%)を加え、さらに脱イオン水を20cm³加えて室温で6時間攪拌した。その後、ホットスターラーを用いて180°Cで溶媒を留去し、定温乾燥機中80°Cで12時間乾燥させた。得られた粉末をメノウ乳鉢で粉砕し、マッフル炉を用いて大気中500°Cで4時間焼し、xwt%Pt/16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃ (x = 5, 7, 10, 12) 触媒を得た。

(4) Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒の調製

1.0 mol dm⁻³ Ce(NO₃)₃水溶液8.0 cm³、0.1 mol dm⁻³ ZrO(NO₃)₂水溶液20.0 cm³、0.5 mol dm⁻³ Bi(NO₃)₃水溶液5.0 cm³、3 mol dm⁻³ HNO₃水溶液約100 cm³を混合し、ポリビニルピロリドンK25(Polyvinylpyrrolidone: PVP、平均分子量：35,000、平均重合度：315)を金属カチオンに対してモル比で31.5倍当量(43.7 g)加えて溶解させ、80°Cで6時間攪拌した。その後、ホットスターラーを用いて180°Cで溶媒留去を行い、定温乾燥機中80°Cで12時間乾燥させた。得られた粉末をメノウ乳鉢で粉砕し、マントルヒーターを用いて350°Cで仮焼を行った後、大気中500°Cで1時間焼成した。合成したCe_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}試料0.6 gに、Ptの担持率が5～12wt%となるようにPt-PVPコロイドエタノール溶液(Pt: 4.0wt%)を加え、さらに脱イオン水を20 cm³加えて室温で6時間攪拌した。その後、ホットスターラーを用いて180°Cで溶媒を留去し、定温乾燥機中80°Cで12時間乾燥させた。得られた粉末をメノウ乳鉢で粉砕し、マッフル炉を用いて大気中400～500°Cで4時間焼成し、xwt%Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90} (x = 5, 7, 10, 12) 触媒を得た。

(5) Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒の調製

1.0 mol dm⁻³ Ce(NO₃)₃水溶液1.7 cm³と0.1 mol dm⁻³ ZrO(NO₃)₂水溶液4.25 cm³を混合し、さらに3.0 mol dm⁻³ の硝酸を15 cm³加えた後、SnC₂O₄を0.0775g加え、溶解するまで攪拌した。これに市販のγ-Al₂O₃を2.11g加え、室温で30分攪拌した。その後、5%アンモニア水を加えてpHを11に調整し、

室温で12時間攪拌した。得られた沈殿物を吸引ろ過により回収し、脱イオン水で洗浄した後、定温乾燥機中80°Cで12時間乾燥した。得られた粉末をメノウ乳鉢で粉碎し、マッフル炉を用いて大気中600°Cで1時間焼成することにより、16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.00}/γ-Al₂O₃を得た。この試料0.6gに、Ptの担持量が5~12wt%となるようにPt-PVPコロイドエタノール溶液（Pt: 4.0wt%）を加え、さらに純水20cm³を加えて室温で6時間攪拌した。その後、ホットスターラーを用いて180°Cで溶媒を留去し、定温乾燥機中80°Cで12時間乾燥させた。得られた粉末をメノウ乳鉢で粉碎し、マッフル炉を用いて大気中500°Cで4時間焼成し、xwt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.00}/γ-Al₂O₃（x = 5, 6, 10, 12）触媒を得た。

（6）Pt/Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒の調製

γ-Al₂O₃粉末、Ce(NO₃)₃水溶液、ZrO(NO₃)₂水溶液、及びSnC₂O₄を化学量論比で混合し、30分攪拌した後、アンモニア水を加えpHを11に調整し、さらに12時間攪拌した。得られた沈殿物を吸引ろ過により回収し、洗浄、乾燥を行った後、大気中、600°Cで1時間焼成することにより、16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.00}/γ-Al₂O₃を得た。この試料に、Co₃O₄の担持率が10.9wt%になるようにCo(NO₃)₃水溶液を加え、攪拌、溶媒留去、乾燥後、大気中、500°Cで1時間焼成を行うことにより、10.9wt%Co₃O₄/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.00}/γ-Al₂O₃を得た。さらに、この試料に対し、Ptの担持率が1wt%となるようにPt-PVPコロイドエタノール溶液を加え、攪拌、溶媒留去、乾燥後、大気中、500°Cで4時間焼成した。

（7）基礎物性とエチレン、トルエン、アセトアルデヒド燃焼活性の評価

得られた各触媒に対し、粉末X線回折測定により結晶構造の同定を、蛍光X線分析で組成の分析を、窒素吸着により比表面積の測定（BET法）を、X線光電子分光分析（X-ray Photoelectron Spectroscopy; XPS）により各元素の束縛エネルギー測定をそれぞれ行った。また、水素流通下における昇温還元（Temperature Programmed Reduction; TPR）法により、触媒担体の酸素放出温度を測定した。酸素貯蔵量（Oxygen Storage Capacity; OSC）は、TPR測定後にヘリウム流通下427°Cで一定量の酸素を連続供給するパルス法により求めた。VOCの燃焼活性は、固定床流通式装置により評価した。エチレンの燃焼活性は、触媒0.3 gに1.0vol%エチレン-99vol%空気混合ガスを60 cm³ min⁻¹で流通させ、反応前後のガスをガスクロマトグラフで分析して評価した。トルエンの燃焼活性は、触媒0.1 gに0.09vol%C₇H₈-99.91vol%空気混合ガスを20 cm³ min⁻¹で流通させ、反応前後のガスをガスクロマトグラフでそれぞれ分析した。アセトアルデヒドの燃焼活性は、触媒0.3 gに1.0vol%アセトアルデヒド-99vol%空気混合ガスを50 cm³ min⁻¹で流通させ、反応前後のガスをガスクロマトグラフで分析して評価した。さらに、VOC燃焼活性に対する共存ガスの影響を調べるため、0°Cの飽和水蒸気（0.60 vol%）あるいは1%炭酸ガス（CO₂）存在下での触媒活性測定を行った。

（8）一酸化炭素燃焼活性の評価

固定床流通系の反応装置内に0.2 gの触媒を導入し、前処理として、Arガス流通下（20 cm³ min⁻¹）において触媒を200°Cで2時間加熱した。前処理後、1vol%CO-99vol%空気混合ガスを67 cm³ min⁻¹で流通させた。各温度での試料通過後のガス成分を、熱伝導度検出型ガスクロマトグラフを用いて分析することにより、0°CからCOの転化率を算出した。

(9) VOC処理装置の試作

開発された触媒と小型循環器を組み合わせたVOC処理装置を試作し、エチレン分解除去性能を光触媒と比較することにより評価した。

4. 結果及び考察

(1) Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃触媒による低温でのトルエンの完全燃焼

図2に、7wt%Pt/16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃ (Pt/CZB/Al₂O₃) 及び7wt%Pt/16wt%Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_{2.0}/γ-Al₂O₃ (Pt/CZ/Al₂O₃) 触媒によるトルエンの空気流通下における燃焼活性測定の結果をそれぞれ示す。反応生成物をガスクロマトグラフにて分析したところ、二酸化炭素 (CO₂) と水蒸気 (H₂O) のみが検出され、トルエンの完全燃焼が確認された。図2から明らかなように、助触媒中にビスマスをも固溶させることにより触媒活性が著しく向上することがわかる。さらに、これまでに報告されている触媒では、トルエンを完全燃焼させるためには、少なくとも200°C以上に加熱する必要があったのに対し、本研究で開発した触媒では、120°Cという極めて低い温度においてトルエンの完全燃焼を実現した¹¹⁾。

さらに、実際の室内におけるトルエン浄化挙動をシミュレートするために、上記の7wt%Pt/16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃触媒を0.20 g導入した容積1 m³のチャンバー内に、0.2 vol%のトルエンを含む空気を注入した(図3)。触媒の温度を200°Cに設定し、3種類の内部ファン

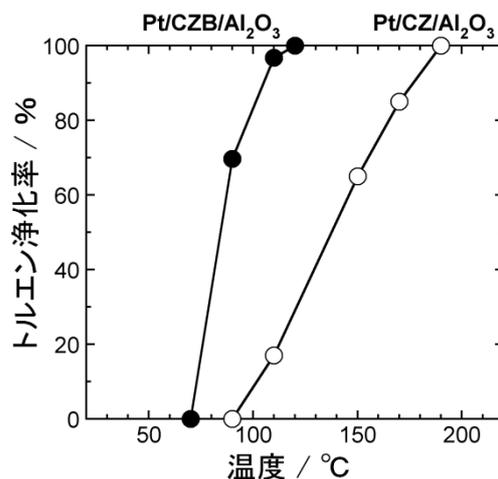


図2 7wt%Pt/16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃、及び7wt%Pt/16wt%Ce_{0.80}Zr_{0.20}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒におけるトルエン燃焼活性の温度依存性(触媒：0.3 g、反応ガス：900 pmトルエン含有空気、流速：67 cm³ min⁻¹)

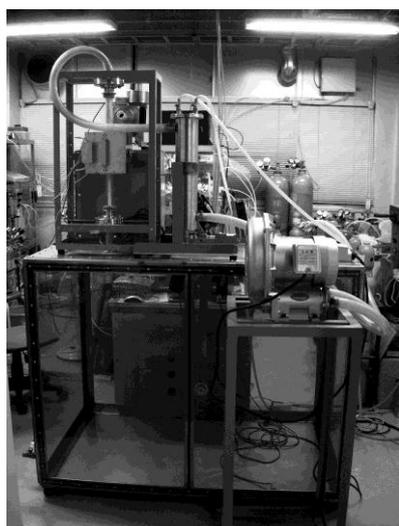


図3 トルエン浄化のシミュレーションに用いた小型チャンバー

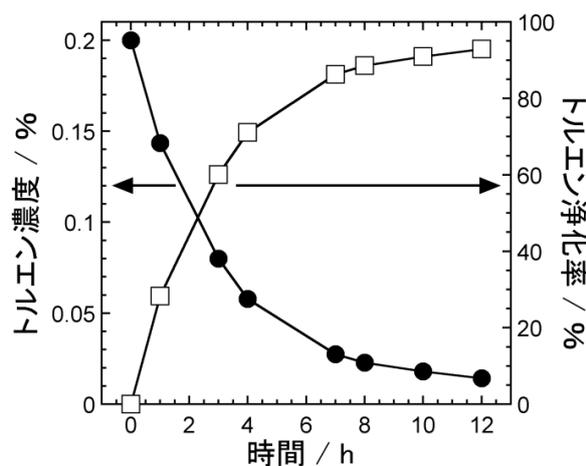


図4 7wt%Pt/16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃触媒を用いたトルエン浄化のシミュレーション(容器容量：1 m³、触媒量：0.2 g、触媒温度：200°C、トルエン初濃度：0.2 vol%)

でガスを循環させてトルエン濃度の時間変化を追跡した。図4にその結果を示す。本装置によるシミュレーションの結果、初期濃度0.2 vol% (2,000 ppm) であったトルエン濃度は、およそ12時間後に140 ppmまで減少した。このときのトルエン浄化率は93 %であり、本研究で開発された触媒は高い浄化活性を示すことが明らかとなった。

(2) Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒による低温でのアセトアルデヒドの完全燃焼

図5に、1 vol%のアセトアルデヒドを含む空気流通下において、7wt% Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}触媒を用いてアセトアルデヒドの燃焼活性を評価した結果を示す。触媒の使用量は0.3 gであり、50 cm³ min⁻¹の流速で反応させた。反応生成物をガスクロマトグラフ質量分析計にて分析したところ、トルエンの場合と同様に、二酸化炭素と水蒸気のみが検出され、アセトアルデヒドの完全燃焼が確認された。これまでに報告されている触媒では、アセトアルデヒドを完全燃焼させるためには少なくとも200°C以上の温度が必要であったのに対し、本研究で開発した触媒を用いることにより、従来触媒の浄化温度を大幅に下回る140°Cという低温において、アセトアルデヒドの完全燃焼を実現した。さらに、図5から明らかのように、この触媒は湿潤雰囲気下 (0°Cの飽和水蒸気下; 約 0.6 vol%) においてもほとんど活性が低下しないことがわかった。

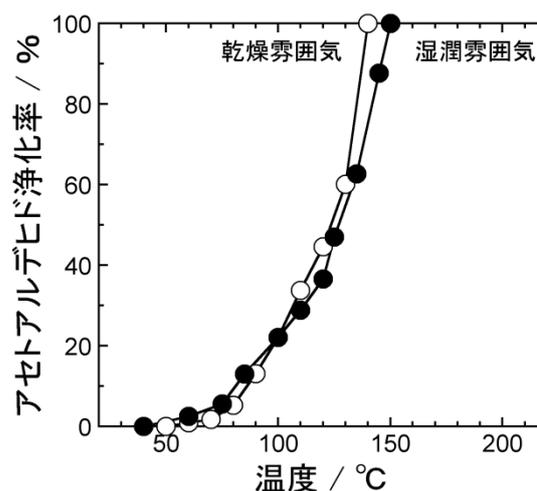


図5 7wt% Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}触媒におけるアセトアルデヒド燃焼活性の温度依存性 (触媒: 0.3g、反応ガス: 1 vol% アセトアルデヒド含有空気、流速: 50 cm³ min⁻¹)

(3) Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒による一酸化炭素 (CO) の室温酸化

図6に、開発した10wt% Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}触媒によるCOの燃焼活性測定結果を示す¹²⁾。反応生成物をガスクロマトグラフ質量分析計にて分析したところ、二酸化炭素のみが検出され、COの完全燃焼が確認された。驚くべきことに、湿潤雰囲気下 (上述の0°Cの飽和水蒸気下) で反応を行った方が、より低温で触媒機能が発現することも明らかとなった。即ち、乾燥雰囲気下では、20°CでCOが完全に酸化されるのに対し、水蒸気が存在する湿潤雰囲気下では、5°Cという低温でCOの完全酸化を実現することができた。

さらに、この触媒に上記の1 vol%のCOを含む空気を室温で150時間連続通気しても、水蒸気の有無にかかわらず、触媒活性は全く低下することなく、常に100%のCO完全酸化が持続された。このように、

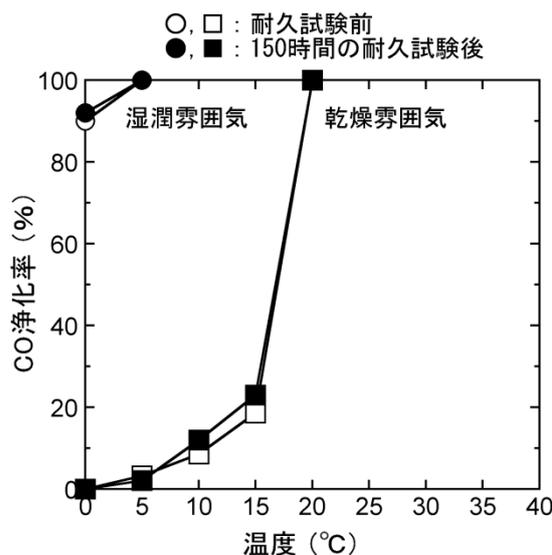


図6 10wt% Pt/Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}触媒におけるCO燃焼活性の温度依存性 (触媒: 0.2 g、反応ガス: 1 vol% CO含有空気、流速: 67 cm³ min⁻¹)

室温以下の低温でCOを完全酸化できるだけでなく、水蒸気存在下で使用するとむしろ活性が向上し、150時間使用し続けても劣化しない高い耐久性を兼ね備えた触媒を実現したのは本研究が初めてである。

以上のように、固体材料化学の観点から設計された複合酸化物触媒の酸素放出能を、白金触媒の高い酸化活性と融合させることにより、低温でVOCやCOを完全燃焼可能な高活性VOC酸化触媒が得られた。

(4) Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒によるトルエンの完全燃焼温度の低温化

蛍光X線分析により、各触媒の組成がほぼ仕込み通りであることを確認した。粉末X線回折測定により、いずれの触媒においても立方晶蛍石型酸化物、γ-Al₂O₃、及びPtに帰属されるピークのみが観測され、不純物が観測されなかったことから、目的の触媒が得られていることが確認された。

図7に17wt%Ce_{0.66}Zr_{0.18}Sn_{0.16}O_{2.00}/γ-Al₂O₃ (CZSA)触媒担体のTPR測定結果を示す。比較例として、Snを含まない17wt%Ce_{0.78}Zr_{0.22}O_{2.00}/γ-Al₂O₃ (CZA)、及びSnの代わりにBiを固溶させた16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃ (CZBA)の結果も併せて示す。比較試料である17wt%Ce_{0.78}Zr_{0.22}O_{2.00}/γ-Al₂O₃ (CZA)は、200°C以下の温度では酸素を放出しなかった。また、16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃ (CZBA)では、酸素放出が60°C付近から始まり、酸素放出ピークは97°Cに観測された。これらの結果に対し、今回新たに開発した17wt%Ce_{0.66}Zr_{0.18}Sn_{0.16}O_{2.00}/γ-Al₂O₃ (CZSA)では、CZBAの60°Cよりも著しく低い30°C付近から酸素放出が始まり、酸素放出ピークが95°Cに観測された。従って、Snの固溶により低温での酸素放出が促進されることが明らかとなった。また、CZAとCZBAのOSCがそれぞれ109 μmol O₂ g⁻¹及び130 μmol O₂ g⁻¹であったのに対し、CZSAのOSCは198 μmol O₂ g⁻¹となり、著しく増大した。これは、Ce^{4+/3+}の酸化還元に基づく酸素貯蔵能に加え、+4価及び+2価を取り得るSnの固溶により、Sn^{4+/2+}の酸化還元起因する酸素貯蔵能が加算されたためであると考えられる。

CZA, CZBA, 及びCZSA触媒にそれぞれPtを約7wt%持持し、トルエン燃焼活性を測定した。各触媒におけるトルエン燃焼活性の温度依存性を図8に示す。7.1wt%Pt/CZA触媒、及び7.7wt%Pt/CZBA触媒では、ともに80°Cより高温でトルエンの燃焼が始まった。一方、Snを固溶させた7.3wt%Pt/CZSA触媒にお

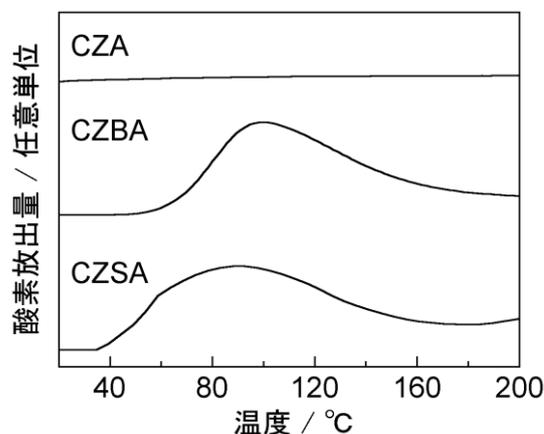


図7 各触媒担体のTPRスペクトル
CZA: 17wt%Ce_{0.78}Zr_{0.22}O_{2.00}/γ-Al₂O₃
CZBA: 16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.90}/γ-Al₂O₃
CZSA: 17wt%Ce_{0.66}Zr_{0.18}Sn_{0.16}O_{2.00}/γ-Al₂O₃

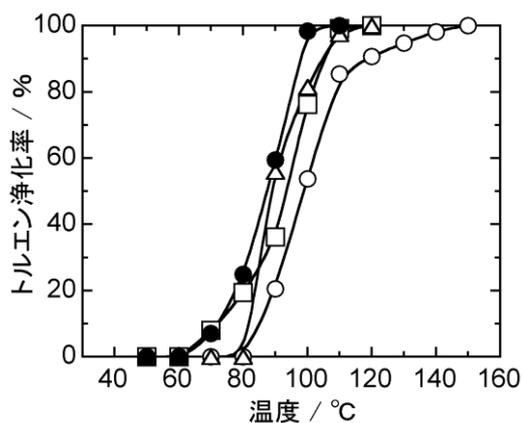


図8 各触媒におけるトルエン燃焼活性の温度依存性 (触媒: 0.1 g、反応ガス: 0.09vol%トルエン含有空気、流速: 20 cm³ min⁻¹)
7.1wt%Pt/CZA (○), 7.7wt%Pt/CZBA (△),
7.3wt%Pt/CZSA (□), 9.7wt%Pt/CZSA (●).

いては、60°Cから高温でトルエン燃焼が始まり、7.1wt%Pt/CZA触媒、及び7.7wt%Pt/CZBA触媒に比べ、低温域における活性が向上した。高い活性が得られたSn固溶系CZSA触媒について、Pt持量の最適化を行った結果、9.7wt%Pt/CZSA触媒において最も高い活性が得られ、これまでで最も低い110°Cにおけるトルエンの完全燃焼を実現した。

(5) Pt/Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒によるPt使用量の低減

TPR測定によって、CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃担体からの酸素放出に及ぼすCo₃O₄添加効果を評価した。Co₃O₄を添加した10.8wt%Co₃O₄/16wt%Ce_{0.62}Zr_{0.20}Sn_{0.18}O_{2.00}/γ-Al₂O₃ (CoCZSA) では、酸素放出が30°C付近から始まり、酸素放出ピークは78°Cに観測されたことから、CoCZSA担体は、高活性な16wt%Ce_{0.62}Zr_{0.20}Sn_{0.18}O_{2.00} γ-Al₂O₃ (CZSA) 担体よりもさらに高い酸素放出能を有することが分かった。

CZSA、及びCoCZSAにそれぞれPtを1 wt%担持し、得られた各触媒のトルエン燃焼活性を測定した。各触媒におけるトルエン燃焼活性の温度依存性を図9に示す。Co₃O₄を添加していない1.0wt%Pt/CZSA触媒においては、トルエン燃焼開始温度は110°Cであったのに対し、Co₃O₄を添加した1.1wt%Pt/CoCZSA触媒では90°Cからトルエン燃焼活性が現れ、低温域における活性が大幅に向上した。さらに、1.0wt%Pt/CZSA触媒のトルエン完全燃焼温度が180°Cであるのに対し、1.1wt%Pt/CoCZSA触媒を用いることにより、160°Cにおいてトルエンが完全燃焼した。これらの結果から、トルエン燃焼に対するCo₃O₄の促進効果が明らかとなった。

さらに、比較例として、これまでに報告された中で最も低温でトルエンを完全酸化できる5.0wt%Pt/Al₂O₃触媒の結果についても図3に示す。5.0wt%Pt/Al₂O₃触媒におけるトルエン完全燃焼温度が170°Cであることから、1.1wt%Pt/CoCZSA触媒の方が高活性であることがわかる。このように、従来の5.0wt%/Al₂O₃触媒よりも高いトルエン燃焼活性を有し、さらにPt量を大幅に低減した触媒を実現することができた。

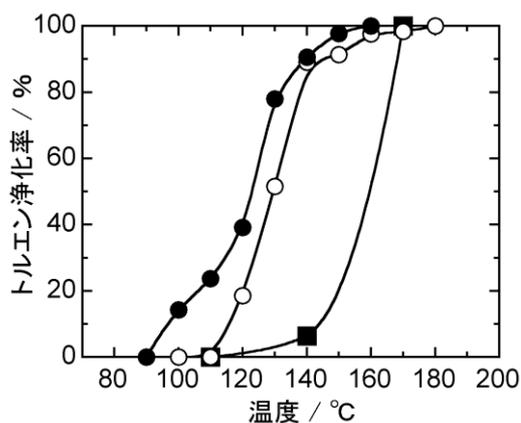


図9 白金低減触媒におけるトルエン燃焼活性の温度依存性

(触媒：0.1 g、反応ガス：0.09vol%トルエン含有空気、流速：20 cm³ min⁻¹)
1.1wt%Pt/CoCZSA (●), 1.0wt%Pt/CZSA (○), 5.0wt%Pt/Al₂O₃ (■).

(6) Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒のエチレン燃焼活性の評価

蛍光X線分析により、各触媒の組成がほぼ仕込み通りであることを確認した。粉末X線回折測定により、いずれの触媒においてもγ-Al₂O₃、立方晶蛍石型酸化物、及びPtに帰属されるピークのみが観測され、不純物が観測されなかったことから、目的の触媒が得られていることを確認した。調製したxwt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃ (x = 5, 6, 10, 12) の比表面積をBET法により求めた。各試料の比表面積は139~151m²g⁻¹であり、Ptの担持率が増加するに従って比表面積は小さくなった。

調製した $x\text{wt}\% \text{Pt}/16\text{wt}\% \text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 6, 10, 12$) 触媒を用い、エチレン燃焼温度の測定を行った。結果を図10に、各触媒に対するエチレンの完全燃焼温度を表1にそれぞれ示す。比較例として、当研究室でこれまでに開発済みの $3\text{wt}\% \text{Pt}/16\text{wt}\% \text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.15}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 触媒⁷⁾を用いたときの結果もあわせて示す。生成物は炭酸ガスと水蒸気のみであった。図10及び表1より、Pt担持率の増加に伴いエチレンの完全燃焼温度が低下した。10wt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒、及び12wt%Pt/16wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒が最も高い活性を示し、3wt%Pt/16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.15}Bi_{0.21}O_{1.895}/γ-Al₂O₃触媒(65°C)⁷⁾よりもさらに低温でエチレンの完全燃焼(55°C)を実現した¹⁷⁾。一方で、Ptの担持率を10wt%より増加させても活性の向上は見られなかった。これはPtを過剰に担持したことにより、Ptが凝集したためであると考えられる。

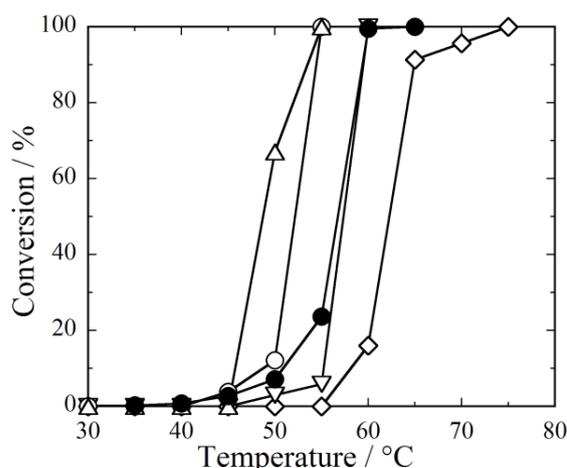


図10 $x\text{wt}\% \text{Pt}/16\text{wt}\% \text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\diamond; x=5, \nabla; x=6, \circ; x=10, \triangle; x=12$) 及び $3\text{wt}\% \text{Pt}/16\text{wt}\% \text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.15}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁷⁾触媒 (●) のエチレン燃焼活性の温度依存性

表1 $x\text{wt}\% \text{Pt}/16\text{wt}\% \text{Ce}_{0.68}\text{Zr}_{0.17}\text{Sn}_{0.15}\text{O}_{2.0}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 及び $3\text{wt}\% \text{Pt}/16\text{wt}\% \text{Ce}_{0.64}\text{Zr}_{0.15}\text{Bi}_{0.21}\text{O}_{1.895}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ⁷⁾触媒のエチレン完全燃焼温度

触媒	エチレン完全燃焼温度 (°C)
5wt%Pt/19wt%Ce _{0.67} Zr _{0.18} Sn _{0.15} O _{2.0} /γ-Al ₂ O ₃	75
6wt%Pt/15wt%Ce _{0.67} Zr _{0.17} Sn _{0.16} O _{2.0} /γ-Al ₂ O ₃	60
10wt%Pt/15wt%Ce _{0.68} Zr _{0.17} Sn _{0.15} O _{2.0} /γ-Al ₂ O ₃	55
12wt%Pt/14wt%Ce _{0.68} Zr _{0.17} Sn _{0.15} O _{2.0} /γ-Al ₂ O ₃	55
3wt%Pt/16wt%Ce _{0.64} Zr _{0.15} Bi _{0.21} O _{1.895} /γ-Al ₂ O ₃ ¹⁾	65

55°C でエチレンを完全燃焼した10wt%Pt/15wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒について、固溶したSnの酸化数を調べるため、Sn3dレベルにおけるX線光電子分光スペクトル(XPS)測定を行った。その結果を図11に示す。486.3 eV及び494.6 eV付近のピークは、それぞれSn⁴⁺の3d_{5/2}及び3d_{3/2}に帰属される²³⁾ことから、10wt%Pt/15wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒において、固溶したSnはSn⁴⁺の状態が存在することが分かった。

さらに、Pt4fレベルにおけるXPS測定を行ったところ、図12に示すようにAl³⁺のAl2p_{3/2}及びAl2p_{1/2}に帰属されるピークが、74.0 eV及び75.3 eV付近に観測されたことに加え^{24, 25)}、Pt⁰のPt4f_{7/2}及びPt4f_{5/2}に帰属されるピークがそれぞれ71.1 eVと74.3 eV付近に観測され

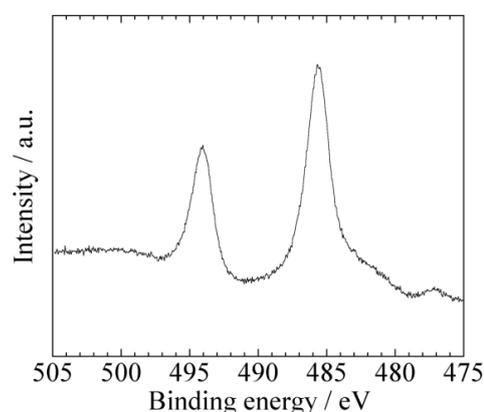


図11 10wt%Pt/15wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒のSn3dレベルにおけるX線光電子分光スペクトル(XPS)

た¹²⁾。従って、10wt%Pt/15wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒において、Ptは0価の金属状態で存在していることが明らかとなった。

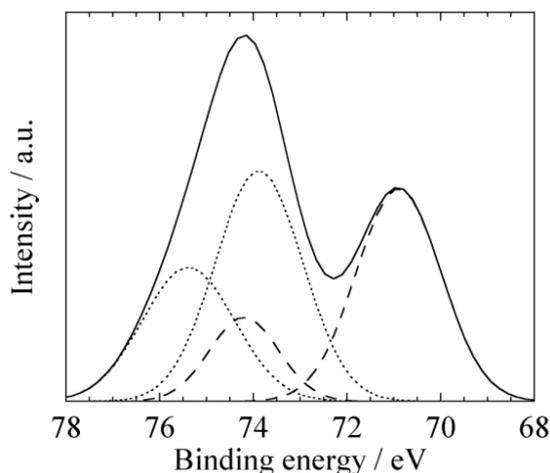


図12 10wt%Pt/15wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒のPt4fレベルにおけるX線光電子分光スペクトル (XPS)

(7) エチレン及びアセトアルデヒド燃焼における共存ガスの影響

上記(6)の結果から、10wt%Pt/15wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒がエチレンの燃焼に対して最も高い活性を示すことが明らかとなった。そこで、本触媒のエチレン燃焼活性に対する水蒸気の影響を調べるため、0°Cの飽和水蒸気(0.60 vol%)存在下でのエチレン燃焼温度の測定を行った。その結果を図13に示す。比較例として乾燥雰囲気下での測定結果も併せて示す。図13より、本触媒は0°Cの飽和水蒸気存在下においても60°Cでエチレンを完全燃焼できることが分かった。乾燥条件下の完全燃焼温度である55°Cよりもわずか5°C高いだけであることから、本研究で開発したエチレン燃焼触媒は、共存水蒸気の影響をほとんど受けないことが明らかとなった。

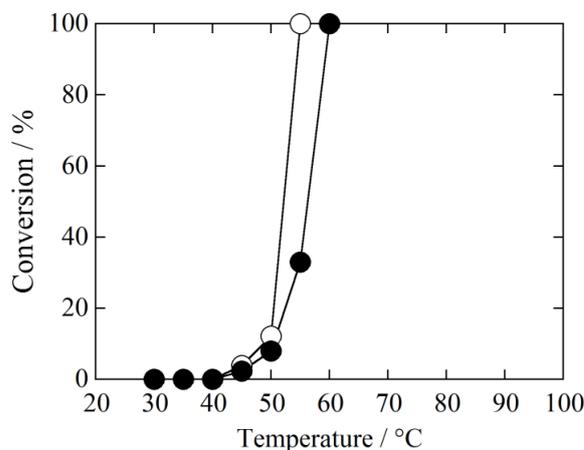


図13 10wt%Pt/15wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/γ-Al₂O₃触媒のエチレン燃焼活性における水蒸気の影響 (●; 0°Cの飽和水蒸気(0.60 vol%)存在下、○乾燥雰囲気下)

また、アセトアルデヒド浄化用の触媒においても、燃焼活性に対する水蒸気の影響について調べた。図14に5wt%Pt/16wt%Ce_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.9}/γ-Al₂O₃触媒における酸化活性の温度依存性を示す。Pt及びCe_{0.64}Zr_{0.16}Bi_{0.20}O_{1.9}担持量は、最も活性が高くなるように最適化されている¹²⁾。生成物はエチレン燃焼の場合と同様、炭酸ガスと水蒸気のみであった。図14から明らかなように、乾燥雰囲気下において、アセトアルデヒドは150°Cで完全燃焼した。これは現在までに報告された中で最も低温である。さらに、0°Cの飽和水蒸気(0.60 vol%)が共存する湿潤雰囲気下においても、触媒活性は全く影響を受けず、アセトアルデヒドは乾燥雰囲気下と同じ150°Cで完全燃焼した。従って、

本研究で開発したアセトアルデヒド燃焼触媒においても、共存水蒸気の影響を受けないことがわかった。

さらに、上記エチレン燃焼活性に対する炭酸ガス（1%）共存の影響について調べたところ、図15に示すように、水蒸気の場合と同様に、全く影響を受けないことがわかった。さらに、炭酸ガス濃度を3、5、7、10%と増加させても、常にエチレンが55°Cで完全燃焼することを確認した。

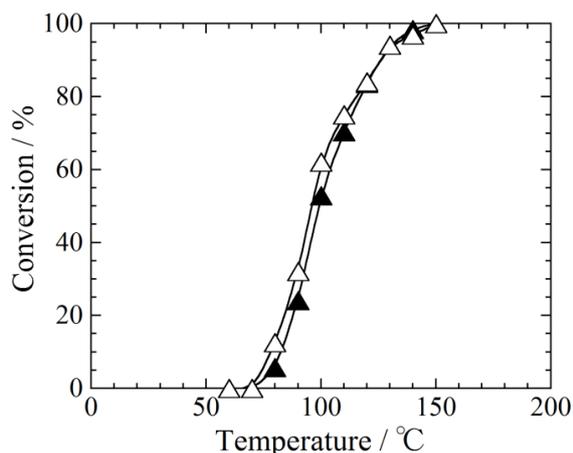


図 14 5wt%Pt/15wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/ γ -Al₂O₃ 触媒のアセトアルデヒド燃焼活性における水蒸気の影響（▲；0°Cの飽和水蒸気（0.60 vol%）存在下、△；乾燥雰囲気下）

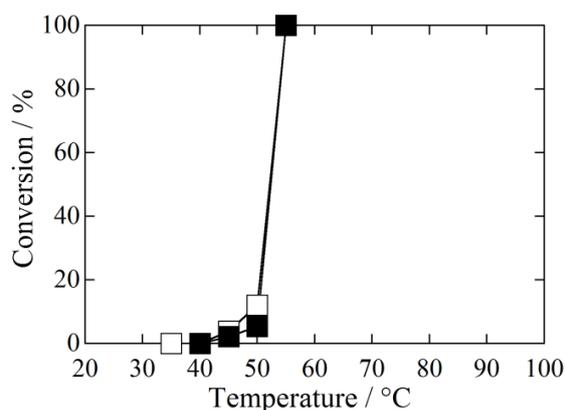


図 15 10wt%Pt/15wt%Ce_{0.68}Zr_{0.17}Sn_{0.15}O_{2.0}/ γ -Al₂O₃ 触媒のエチレン燃焼活性における炭酸ガスの影響（■；1%の炭酸ガス存在下、□；共存ガスなし）

（8）トルエン燃焼における水蒸気共存の影響

また、9.7wt%Pt/17wt%Ce_{0.66}Zr_{0.18}Sn_{0.16}O_{2.00}/ γ -Al₂O₃触媒のトルエン燃焼活性に対する共存ガスの影響を調べるため、同触媒を用い、0°Cの飽和水蒸気（0.60 vol%）存在下でのトルエン燃焼活性測定を行った。その結果を図16に示す。エチレンやアセトアルデヒドの場合と同様、共存水蒸気の影響を受けないことがわかった。

以上の結果から、本委託事業により開発された触媒は、水蒸気や炭酸ガス共存に対し、極めて高い耐性を有していることが明らかとなった。

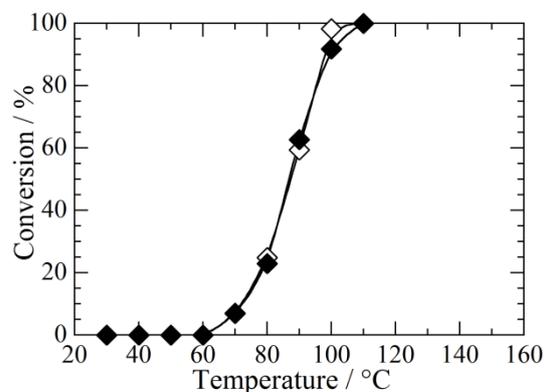


図 16 9.7wt%Pt/17wt%Ce_{0.66}Zr_{0.18}Sn_{0.16}O_{2.00}/ γ -Al₂O₃ 触媒のトルエン燃焼活性における水蒸気の影響（◆；0°Cの飽和水蒸気（0.60 vol%）存在下、◇；乾燥雰囲気下）

（9）試作VOC処理装置

開発された触媒を組み込んだVOC処理装置を試作した。図17に本装置の構成、仕様及びブロック図をまとめる。現在市販されているVOC除去装置は、安価なものでも100万円以上の価格であるため、中小企業での導入は困難であったが、本装置は40畳用の大型装置でも50万円以下の価格設定であり、現在、対応が困難な中小企業での利用が期待できる。

装置の構成と仕様



10 畳用装置



40 畳用大型装置

仕様

適用面積目安	10 畳 (16.2 m ²)	40 畳 (64.8 m ²)
型式	FF0-6.5	FF0-25
風量 (m ³ /h)	100	145
電源	AC100V	AC100V
消費電力	190W	800W
運転音	31db 以下	37db 以下
運転温度 (°C)	80°C	80°C
安全装置	漏電ブレーカ 加熱防止装置 電流ヒューズ	漏電ブレーカ 加熱防止装置 電流ヒューズ
運転モード	連続	連続
外形寸法	横幅 370, 奥行 200, 高さ 280	横幅 470, 奥行 300, 高さ 420
重量 (kg)	6	18
価 額	258,000 円	436,000 円

本装置のブロック図

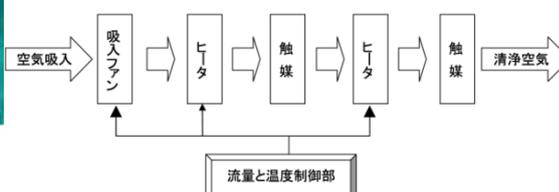


図 17 試作空気消臭除菌装置の構成・仕様・ブロック図

また、この装置のエチレン分解除去性能を光触媒と比較することにより評価した。図18にその結果を示す。本事業で開発した触媒は、光触媒に比べて著しく分解活性が高いことが明らかとなった。

エチレン分解除去性能比較

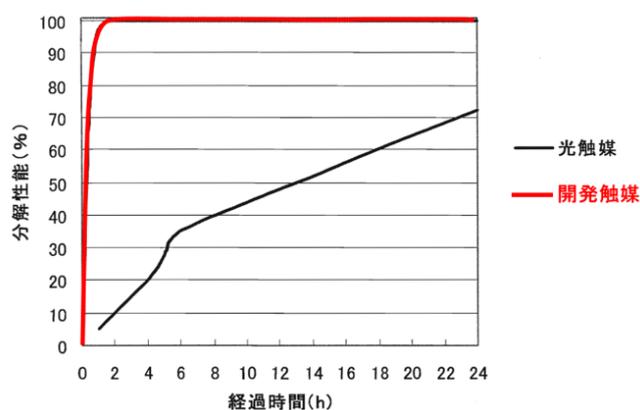


図 18 エチレン浄化活性における試作装置と光触媒との比較

5. 本研究により得られた成果

(1) 科学的意義

固体結晶化学と固体電解質（イオン伝導性固体）の設計指針を触媒調製に組み込んだ全く新しい発想に基づき、低温で高い酸素貯蔵・放出能を示す $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 及び $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-SnO}_2$

複合酸化物を開発した。これら複合酸化物を白金超微粒子及び高比表面積アルミナ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) と組み合わせた新しい触媒を設計すると、揮発性有機化合物の酸化反応が促進されることを明らかにした。その結果、代表的な揮発性有機化合物であるエチレン、トルエン、アセトアルデヒドについて、それぞれ55°C、110°C、140°Cにおける完全燃焼浄化を実現した。

触媒担体の酸素放出能を向上させることにより、Ptの使用量を5分の1に低減したにも関わらず、従来触媒 (170°C) よりも低温 (160°C) でトルエンを完全燃焼できることを明らかにした。

また、開発触媒を用いることにより、共存が予想される一酸化炭素の室温 (20°C) 以下における完全酸化を実現した。この触媒を150時間連続使用しても、水蒸気の有無に関わらず、触媒活性は全く低下することなく、開発触媒が極めて耐久性に優れることを明らかにした。

通常のVOC燃焼触媒は、共存ガスが存在すると、触媒活性点が被覆され、浄化性能が著しく低下することが課題となっていたが、本委託事業により開発された触媒においては、水蒸気や炭酸ガス共存下においてもその浄化性能はほとんど影響を受けないことが明らかとなった。

さらに、開発された触媒を組み込んだVOC処理装置を試作した。本装置は40畳用の大型装置でも50万円以下の価格設定であり、現在、対応が困難な中小企業での利用が期待できる。また、光触媒との性能比較を行ったところ、本事業で開発した触媒は、光触媒に比べて著しくエチレン分解活性が高いことが明らかとなった。

(2) 環境政策への貢献

民間企業数社と連携を組み、研究成果の実用化を目指しているところであり、開発触媒を用いたVOC処理装置の試作まで至っている。また、連携民間企業の内、1社とは共同研究に発展し、本学との共願で特許出願を行った。

6. 国際共同研究等の状況

特に記載すべき事項はない

7. 研究成果の発表状況

(1) 誌上発表

< 論文 (査読あり) >

- 1) N. IMANAKA and T. MASUI: Chem. Rec., 9, 40-50 (2009)
“Advanced Materials for Environmental Catalysts”
- 2) T. MASUI, H. IMADZU, N. MATSUYAMA and N. IMANAKA: J. Hazard. Mater., 176, 1106-1109 (2010)
“Total Oxidation of Toluene on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalysts Prepared in the Presence of Polyvinyl Pyrrolidone”
- 3) K. YASUDA, M. NOBU, T. MASUI and N. IMANAKA: Mater. Res. Bull., 45, 1278-1282 (2010)
“Complete Oxidation of Acetaldehyde on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ Catalysts”
- 4) K. YASUDA, T. MASUI, T. MIYAMOTO and N. IMANAKA, J. Mater. Sci., 46, 4046-4052 (2010)
“Catalytic Combustion of Methane Over Pt and PdO-supported CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalysts”

- 5) N. IMANAKA, T. MASUI and K. YASUDA: Chem. Lett., 40, 780-785 (2011)
“Environmental Catalysts for Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds and Methane”
- 6) N. IMANAKA, T. MASUI, H. IMADZU and K. YASUDA: Chem. Commun., 47, 11032-11034 (2011)
“Carbon Monoxide Oxidation at Room Temperature on Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ Catalysts”
- 7) K. YASUDA, T. MASUI and N. IMANAKA: Func. Mater. Lett., 4, 411-414 (2011)
“Support Effect on the Complete Oxidation of Ethyl Acetate over Pt Catalysts”
- 8) K. YASUDA, A. YOSHIMURA, A. KATSUMA, T. MASUI and N. IMANAKA: Bull. Chem. Soc. Jpn. 85, 522-526 (2012)
“Low-temperature Complete Combustion of Volatile Organic Compounds over Novel Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃ Catalysts”

<査読付論文に準ずる成果発表>

特に記載すべき事項はない

<その他誌上発表（査読なし）>

- 1) 今中信人：化学, 64, 1, 28-30 (2009)
「揮発性有機化合物を触媒で分解する！－大気浄化の切り札となる材料を求めて」
- 2) 増井敏行、今中信人：化学, 64, 9, 39-43 (2009)
「揮発性有機化合物を分解せよ！－快適な環境を目指した触媒設計」
- 3) 増井敏行、今中信人：高圧ガス, 46, 11, 40-41 (2009)
「一酸化炭素の完全燃焼を常温で実現！」
- 4) 増井敏行、今中信人：触媒, 52, 280-284 (2010)
「空気をきれいにする新しい環境触媒－希土類酸化物の貢献－」
- 5) 増井敏行、今中信人：化学工学誌, 74, 475-478 (2010)
「VOC分解触媒」
- 6) 増井敏行、安田佳祐、今中信人：セラミックス, 46, 8-11 (2011)
「希土類酸化物を母体とした新しい環境浄化触媒」
- 7) 安田佳祐、増井敏行、今中信人：化学, 66, 6, 70-71 (2011)
「室温で一酸化炭素を完全に浄化?!」
- 8) K. Yasuda, T. Masui, and N. Imanaka : Hazardous Materials: Types, Risks and Control, Nova Science Publishers, 423-431 (2011)
「Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds at Moderate Temperatures」

(2) 口頭発表（学会等）

- 1) N. Imanaka : 8th Pacific Rim Conference on Ceramic and Glass Technology (PACRIM 8), Vancouver, Canada, 2009
“Complete Oxidation of Volatile Organic Vompounds (VOCs) at Moderate Temperatures over Pt/Ce-Zr-Bi-O/gamma-Al₂O₃ Catalysts”

- 2) N. Imanaka : 4th KIFEE Symposium on Environment, Energy, Materials and Education, Trondheim, Norway, 2009
 “Environmental Catalyst -NO_x, VOCs-”
- 3) 今中信人 : 日本セラミックス協会秋季シンポジウム(2009)
 「揮発性有機化合物 (VOC) の低温での完全燃焼を可能とする新規触媒」
- 4) 今津隼人、増井敏行、今中信人 : 第104回触媒討論会(2009)
 「Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒によるCOの室温酸化」
- 5) N. Imanaka : Composites at Lake Louise Conference, Lake Louise, Canada, 2009
 “Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds over Novel Metal Loaded/Ce-Zr-Bi-O Solid Solution/gamma-Al₂O₃ Composite Catalysts”
- 6) N. Imanaka : 11th International Symposium on Eco-materials Processing and Design, Sakai, Japan, 2010
 “Novel Environmental Catalyst for Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs)”
- 7) 今津隼人、増井敏行、今中信人 : 第48回セラミックス基礎科学討論会(2010)
 「Pt担持CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃系触媒を用いたCOの室温酸化」
- 8) N. Imanaka : 34th The International Conference on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach, Florida, USA, 2010
 “Synthesis of High Surface Area Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/gamma-Al₂O₃ Novel Catalysts and Their Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds (VOCs) at Moderate Temperatures”
- 9) 安田佳祐、吉村篤軌、増井敏行、今中信人 : 日本化学会第90春季年会(2010)
 「希土類複合酸化物触媒を用いたVOCの完全燃焼」
- 10) 安田佳祐、延 正樹、増井敏行、今中信人 : 第27回希土類討論会(2010)
 「Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃触媒を用いたアセトアルデヒドの完全燃焼」
- 11) 吉村篤軌、増井敏行、今中信人 : 第27回希土類討論会(2010)
 「Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃触媒によるトルエンの低温完全燃焼」
- 12) 増井敏行、今津隼人、今中信人 : 第106回触媒討論会(2010)
 「一酸化炭素の室温酸化を実現する希土類複合酸化物触媒」
- 13) 吉村篤軌、増井敏行、今中信人 : 第49回セラミックス基礎科学討論会(2011)
 「希土類複合酸化物触媒を用いたトルエンの完全燃焼」
- 14) 鎌田智也、増井敏行、今中信人 : 第28回希土類討論会 (2011)
 「Pt/Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒を用いたトルエンの完全燃焼」
- 15) 勝間 篤、増井敏行、今中信人 : 第28回希土類討論会 (2011)
 「Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃触媒を用いたエチレンの完全燃焼」
- 16) 安田佳祐、宮本貴弘、増井敏行、今中信人 : 第28回希土類討論会 (2011)
 「PdO/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃触媒によるメタンの完全燃焼」
- 17) K. Jyoko, T. Masui, and N. Imanaka : The 13th Korea - Japan Symposium on Catalysis, Seogwipo, Jeju Island, Republic of Korea, 2011
 “Selective Oxidation Reaction of Cyclohexanol on a Catalyst Based on Rare Earth Oxides”
- 18) K. Yasuda, T. Miyamoto, T. Masui, and N. Imanaka : The 13th Korea - Japan Symposium on

Catalysis, Seogwipo, Jeju Island, Republic of Korea, 2011

“Catalytic Combustion of Methane on PdO-supported CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ Catalysts”

19) T. Masui, S. Tsujimoto, K. Mima, and N. Imanaka : EuropaCat X, Glasgow, Scotland, 2011

“C-type Cubic Rare Earth Oxide Catalysts”

20) 安田佳祐、吉村篤軌、勝間 篤、増井敏行、今中信人：第108回触媒討論会（2011）

「Pt担持希土類複合酸化物触媒を用いたVOCの完全酸化」

21) 城古和弥、増井敏行、今中信人：セラミックス基礎科学討論会第50回記念大会（2012）

「希土類複合酸化物触媒を用いたシクロヘキサンの部分酸化反応」

(3) 出願特許

1) 今中信人、増井敏行：国立大学法人大阪大学；「一酸化炭素酸化触媒、その製造方法、及び一酸化炭素除去フィルター」、特願2009-019946、平成21年1月30日

2) 星文之、横井泰治：東京瓦斯株式会社、今中信人、増井敏行：国立大学法人大阪大学；「酸素吸蔵常温酸化触媒及び水素等に含まれるCO除去方法」、特願2011-263268、平成23年12月1日

(4) シンポジウム、セミナーの開催（主催のもの）

特に記載すべき事項はない

(5) マスコミ等への公表・報道等

1) 日刊工業新聞（平成21年3月6日、全国版、22頁）



2) 科学新聞 (平成21年4月17日、全国版、ニュースダイジェスト欄)

The Science News 科学新聞 2009年(平成21年)4月17日(金曜日)

NEWS
ダイジェスト

COOを完全燃焼

阪大院工学研究科の今中
信人教授と増井敏行准教授
らは、常温、水蒸気下で一
酸化炭素を完全燃焼する触
媒を開発した。複合酸化物
(酸化セリウム、酸化ジル
コニウム、酸化ビスマス)
と白金超微粒子、比表面積
の大きいアルミナ担体を用
いた触媒で、さらに調製時
に、凝集防止剤として利用
されているポリビニルピロ
リドンを添加することによ
り比表面積を増大させた。
実験で同触媒の一酸化炭素
の完全浄化温度を調べた結
果、水蒸気下で利用した方
がより低温で機能を発揮で
きる事が判明。水蒸気が
ない場合は約40度Cで完全
燃焼されるのに対し、水蒸
気下では約20度Cだったと
いう。(日刊工業6日)

(6) その他

1) 受賞

今中信人：日本化学会学術賞受賞 (2010年3月27日)

8. 引用文献

- 1) 今中信人：化学, **64(1)**, 28-30 (2009)
- 2) 増田秀樹：化学, **64(8)**, 68-69 (2009)
- 3) X. Xie, Y. Li, Z.Q. Liu, M. Haruta, W. Shen: *Nature*, **458**, 746-749 (2009)
- 4) N. Imanaka, T. Masui: *Chem. Rec.*, **9**, 40-50 (2009)
- 5) 増井敏行, 今中信人：化学, **64(9)**, 39-43 (2009)
- 6) 増井敏行, 今中信人：マテリアルインテグレーション, **22(1)**, 2-7 (2009)
- 7) N. Imanaka, T. Masui, A. Terada, H. Imadzu: *Chem. Lett.*, **37**, 42-43 (2008)
- 8) 増井敏行, 今中信人：化学工業, **58**, 534-538 (2007)
- 9) N. Imanaka, T. Masui, K. Minami, K. Koyabu, T. Egawa: *Adv. Mater.*, **19**, 1608-1611 (2007)
- 10) T. Masui, K. Koyabu, K. Minami, T. Egawa, N. Imanaka: *J. Phys. Chem. C*, **111**, 13892-13897 (2007)
- 11) T. Masui, H. Imadzu, N. Matsuyama, N. Imanaka: *J. Hazard. Mater.*, **176**, 1106-1109 (2010)
- 12) K. Yasuda, M. Nobu, T. Masui, N. Imanaka, *Mater. Res. Bull.*, **45**, 1278-1282 (2010)
- 13) 増井敏行, 今中信人：高圧ガス, **46**, 40-41 (2009)
- 14) 増井敏行, 今中信人, 触媒, **52**, 280-284 (2010)
- 15) 増井敏行, 今中信人, 化学工学誌, **74**, 475-478 (2010)
- 16) 増井敏行, 安田佳祐, 今中信人, セラミックス, **46**, 8-11 (2011)
- 17) K. Yasuda, A. Yoshimura, A. Katsuma, T. Masui, N. Imanaka: *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **85**, 522-526 (2012)
- 18) J.J. Spivey: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2165-2180 (1987)
- 19) T. Mitsui, K. Tsutsui, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi: *Appl. Catal. B. Environm.*, **81**, 56-63 (2008)
- 20) T. Mitsui, T. Matsui, R. Kikuchi, K. Eguchi: *Top. Catal.*, **52**, 464-469 (2009)
- 21) N. Imanaka, T. Masui, K. Minami, K. Koyabu: *Chem. Mater.*, **17**, 6511-6513 (2005)
- 22) T. Masui, K. Minami, K. Koyabu, N. Imanaka: *Catal. Today*, **117**, 187-192 (2006)
- 23) A. W. C. Lin, N. R. Armstrong, T. Kuwana, *Anal. Chem.* **49**, 1228-1235 (1977)

- 24) Q. Long, M. Cai, J.D. Rogers, H. Rong, J. Li, and L. Jiang, *Nanotech*, **18**, 355601-355607 (2007)
- 25) M. Dömök, A. Oszkó, K. Baán, I. Sarusi, and A. Erdőhelyi, *Appl. Catal. A: General*, **383**, 33-42 (2010)

Novel Environmental Catalysts for Complete Oxidation of Volatile Organic Compounds at Moderate Temperatures

Principal Investigator: Nobuhito IMANAKA

Institution: Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering
Osaka University
2-1 Yamadaoka, Suita, Osaka 565-0871, JAPAN
Tel: +81-6-6879-7352, Fax: +81-6-6879-7354
E-mail: imanaka@chem.eng.osaka-u.ac.jp

[Abstract]

Key Words: Environmental catalysts, Volatile organic compounds, Complete oxidation, Low-temperature combustion, Moisture resistance

Catalytic combustion of volatile organic compounds (VOCs) such as ethylene, toluene, and acetaldehyde over novel Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/γ-Al₂O₃ and Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃ catalysts prepared by a coprecipitation method was investigated. The introduction of a small amount of Bi₂O₃ or SnO₂ within the CeO₂-ZrO₂ lattice as a promoter was considerably effective to enhance the oxygen release and storage abilities of the catalysts, so that complete oxidation of VOCs was markedly activated. The VOCs were completely oxidized into CO₂ and steam (H₂O) over the catalysts at low temperatures without the formation of by-products. By the optimization of the composition and the Pt amount, complete oxidation of ethylene, toluene, and acetaldehyde was realized at temperatures as low as 55, 110, and 140 °C, respectively. It is noteworthy here that the VOCs oxidation activities of the catalysts were not affected by the presence of moisture.

Furthermore, we discovered a novel Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃ catalyst for CO oxidation that can work at room temperature. It completely oxidized CO at a temperature as low as 20°C. The novel CO oxidation catalyst can function even at high humidities. In fact, the CO oxidation activity of this catalyst increased significantly in the presence of moisture and the CO oxidation temperature was dramatically reduced. Furthermore, this catalyst is stable and is not deactivated after being used for a long time: 100% conversion of CO to CO₂ was maintained even after being in dry and moist gas streams for 150 h. This is the first time that a high CO oxidation activity, moisture resistance, and high durability have been simultaneously realized.

A 1wt%Pt/Co₃O₄/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃ catalyst was prepared to realize complete abatement of toluene by catalytic combustion at temperatures as low as possible, without excess use of platinum particles. The addition of Co₃O₄ to

Pt/CeO₂-ZrO₂-SnO₂/γ-Al₂O₃ as a promoter was effective to decrease the amount of platinum without significant degradation in the catalytic activity. The highest activity for the toluene oxidation was observed in a 1wt%Pt/11wt%Co₃O₄/16wt%Ce_{0.62}Zr_{0.20}Sn_{0.18}O_{2.0}O_{2.0}/γ-Al₂O₃ catalyst, and toluene was completely oxidized into carbon dioxide and steam at 160 °C, which was lower than that of 5wt%Pt/γ-Al₂O₃ (170 °C), even though the amount of platinum loaded in the present catalysts was smaller.

Finally, we made a trial model of the VOCs treatment equipment. This can be provided at much lower price than those of the conventional VOCs treatment devices. In addition, the ethylene oxidation activity of this device is significantly higher than that of a photocatalyst.

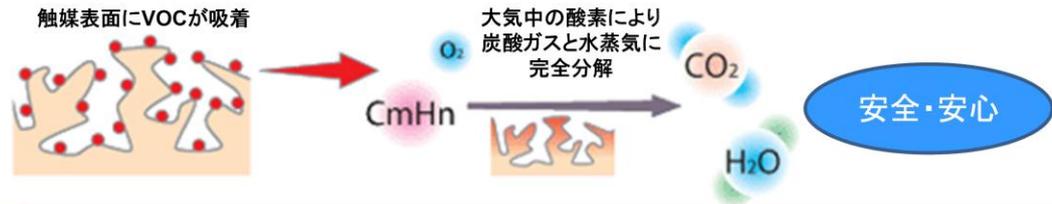
揮発性有機化合物の低温完全燃焼を実現する 新しい環境浄化触媒の開発

揮発性有機化合物 (VOC)

シックハウス症候群
化学物質過敏症など
健康障害の原因物質



低温でVOCを完全燃焼可能な新しい触媒の開発が不可欠!



目標

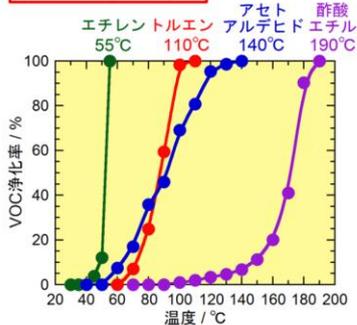
全く新しいVOC完全燃焼触媒の構築

- 高い浄化活性
- 省スペース
- メンテナンス不要
- 安価

安全・安心で質の高い社会の構築
緊急対応の必要な安全安心確保技術の基盤強化

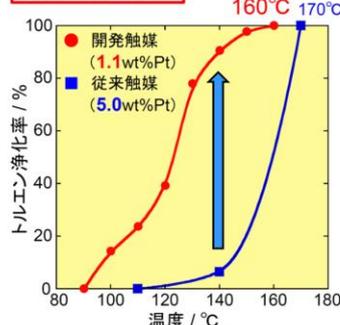
成果

①VOCの低温浄化



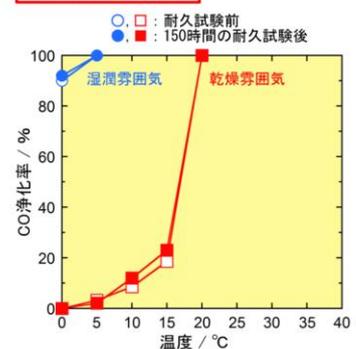
現状で最も低温における
VOCの完全燃焼を実現

②貴金属の低減



白金量の低減と
高い浄化性能の
両立を実現

③COの常温酸化



室温以下の温度における
CO完全燃焼を実現

応用

工場



空気清浄機
エアコン



住宅設備

