

N-12

炭素テンプレートを利用する亜酸化窒素分解用球状中空銅-セリウム酸化物触媒の調製

Preparation of hollow copper-cerium oxide sphere catalyst for decomposition of nitrous oxide with carbon template

○安東鴻志¹, 梅垣哲士², 小嶋芳行²*Koji Ando¹, Tetsuo Umegaki², Yoshiyuki Kojima²

Abstract: Copper-cerium oxide catalyst is highly active for decomposition of nitrous oxide and their morphology influences on the activity. We have focused on a nanostructured material, hollow spheres. In this study, we investigated the metal / carbon template ratio for preparing hollow copper-cerium oxide sphere catalyst using spherical carbon templates. It was confirmed that by increasing the metal / carbon template ratio, the highly active hollow spheres with homogeneous morphology and composition were obtained.

1. 緒言

近年、排出量が増加している温室効果ガスの1つである亜酸化窒素は同体積あたりの温室効果が二酸化炭素の約300倍であり、大気中での寿命が約120年と長い。また、現在排出規制がないため、人為的な活動により2050年には排出量が現在の約2倍になると考えられている。当研究グループでは、この排出量削減のための触媒を利用するプロセスに着目し、銅-セリウム酸化物触媒について検討している。銅-セリウム酸化物触媒は、亜酸化窒素分解に対して高活性を示し、白金やパラジウムなどの貴金属触媒と比較して安価である。また、酸化セリウムは酸素貯蔵能に優れており、3価および4価の価数変化が容易なため、銅の酸化状態を制御しやすく、銅を複合することで活性が向上することが報告されている。また、この触媒活性は形状によって大きく変化する^[1]。このことより、演者らは規則性構造体の1つである球状中空体に注目している。球状中空体は中空空間を有するため、比表面積が増加することで活性が向上することが期待できる。また、均質な構造を有し、構造と活性の相関が明確にしやすいという利点もある。一方、これまでの検討で触媒の形状や組成の均一性が低いことが課題であった。そこで、均質な球状中空体を調製することによりさらなる亜酸化窒素分解活性の向上を目指した。球状中空体を調製する際の犠牲層としては、焼成によりシリカテンプレートと比べ短時間での除去が可能である球状炭素テンプレートを用いた^[2]。本研究では、球状炭素テンプレートを用いた球状中空銅-セリウム酸化物触媒の調製を目的とし、金属/炭素テンプレート比の検討を行った。

2. 実験

純水、エタノールおよびD(+)-グルコースを混合、攪拌した後、170°C、9hで水熱処理を行うことにより球状炭素テンプレートを得た。得られた球状炭素テンプレート0.2gをエタノールに分散させ、尿素を金属とのモル比が1:1となるように添加した。その後、攪拌しながらCu/(Cu+Ce)=10mol%となるように硝酸銅三水合物および硝酸セリウム六水合物を計 5.0×10^{-3} 、 1.0×10^{-2} および 1.5×10^{-2} mol加え、120°C、5hで水熱処理することで前駆体を得た。得られた前駆体を保持時間0h、昇温速度 $0.5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、600°Cで焼成し、犠牲層である球状炭素テンプレートを除去することで球状中空銅-セリウム酸化物触媒を得た。得られた試料のキャラクタリゼーションは、透過型電子顕微鏡(TEM)、BET式比表面積測定、エネルギー分散型X線分析(EDX)およびX線回折(XRD)にて行った。また、亜酸化窒素分解活性反応は、固定床流通式反応装置を利用し、0.5%N₂O/Ar混合ガスを $50\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 流通下で行い、反応器出口ガス中に含まれる亜酸化窒素をガスクロマトグラフィーにより測定し、亜酸化窒素分解率を算出することで触媒活性を評価した。

3. 結果と考察

Fig. 1に各金属/炭素テンプレート比で調製した試料の

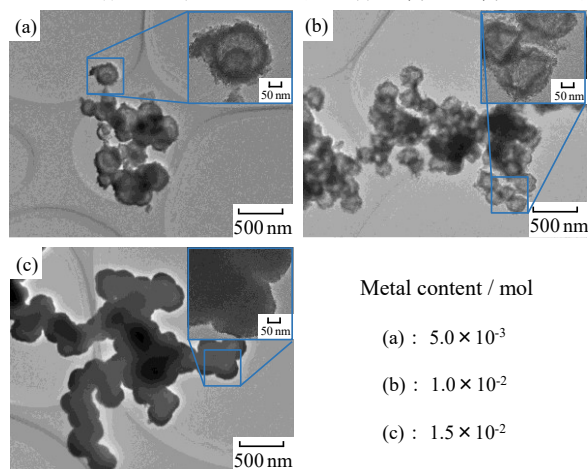


Fig. 1. TEM images of CuO-CeO₂ hollow spheres Prepared with various ratios of (Cu+Ce) to template.

1 : 日大理工・院(前)・応化 2 : 日大理工・教員・応化

TEM 画像を示す. (a), (b)および(c)の試料は, 全て炭素テンプレート 0.2g を用い, 硝酸銅三水和物および硝酸セリウム六水和物の総量がそれぞれ 5.0×10^{-3} , 1.0×10^{-2} および 1.5×10^{-2} mol で調製した. 図より画像のコントラストから全ての試料において中空体が確認された. また, (a)および(b)の試料と比較して, (c)の試料は壁厚が増加することが確認された. これは, 金属/炭素テンプレート比が増加することにより炭素テンプレート 1 粒子あたりに吸着する金属酸化物粒子が増加したためだと考えられる. (a), (b)および(c)の試料の比表面積は, それぞれ 20.7, 32.9 および $69.4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ であり, 金属/炭素テンプレート比の増加に伴い比表面積が増加することも確認された. これは, 反応溶液中の金属濃度が増加したことにより金属酸化物粒子が微細化したことが原因だと考えられる. Table 1 に各金属/炭素テンプレート比で調製した試料の元素組成比を示す. (a) および(b)の試料と比較して, (c) の試料はセリウム (Ce) の含有率が大幅に増加し, 仕込み量に最も近い組成になることが確認された. これは, 尿素量の増加によって反応溶液の pH が高くなり, 酸化セリウムが十分に析出したためだと考えられる.

Fig. 2 に各金属/炭素テンプレート比で調製した試料の X 線回折図形を示す. すべての試料において CeO_2 由来の回折ピークが確認された. また, (b)の試料において CuO 由来の高強度の回折ピークが確認されたが, (a)および(c)の試料は比較的低強度の回折ピークを示した. (b)の試料は銅の含有率が大きくなったため凝集体を形成しており, (a)および(c)の試料は CuO が分散して存在していることが原因だと考えられる.

Fig. 3 に各金属/炭素テンプレート比で調製した試料の N_2O 分解率を示す. (b)の試料と比較して, (a)および(c) の試料は各反応温度において高い N_2O 分解率を示した. (b)の試料が低活性となったのは活性種である銅の凝集が原因として考えられる. (c) の試料は活性種あたりの亜酸化窒素分解率が最も高くなったが, これは均一な形状, 高比表面積および銅の高分散によるものだと考えられる.

4. 結言

尿素を金属とのモル比が 1 : 1 となるように添加し, 金属/炭素テンプレート比を増加させることで, 形状および組成が均一な球状中空体が調製できることが確認された. 炭素テンプレート 0.2g, 金属量 1.5×10^{-2} mol で調製した試料は活性種である銅の含有率が最も低いが高活性を示した.

5. 参考文献

- [1] G. Avgouropoulos, T. Ioannides, "Selective CO oxidation over CuO-CeO₂ catalysts prepared via the urea-nitrate combustion method", Appl. Catal., Vol.244, pp155-167, 2003.
- [2] L. Min, L. Wei, L. Shouxin, "Hydrothermal synthesis, characterization, and KOH activation of carbon spheres from glucose", Carbohydrate Res., Vol.346, pp999-1004, 2011.

Table 1. The ratios of copper and cerium content in CuO-CeO₂ hollow spheres.

Metal content / mol	Component ratios / at.% *	
	Cu / (Cu+Ce)	Ce / (Cu+Ce)
5.0×10^{-3}	52.1	47.9
1.0×10^{-2}	61.2	38.8
1.5×10^{-2}	7.7	92.3

*Calculated from the results of EDX analysis

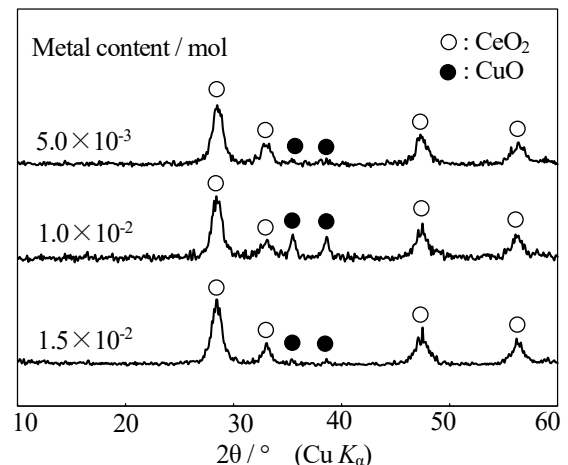


Fig. 2. X-Ray diffraction profiles of CuO-CeO₂ hollow spheres.

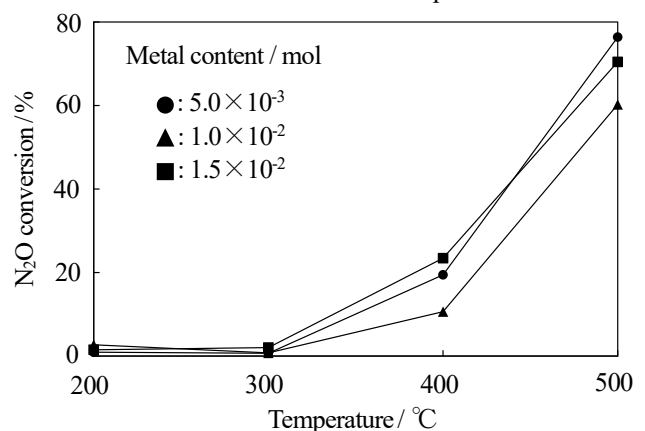


Fig. 3. Activity of CuO-CeO₂ hollow spheres for N_2O decomposition.