

## 可燃性ガスを酸化する微粒子触媒の高収率低温作製に成功

岡山大学  
(同志社大学)  
( (株) けいはんな)

岡山大学大学院自然科学研究科の田口秀樹准教授らは、同志社大学理工学部の廣田健教授、(株) けいはんな の吉永昌史研究員と共同で、可燃性ガスを酸化するペロブスカイト型<sup>(1)</sup> LaCoO<sub>3</sub> 微粒子を低温で作製する条件を決定し、微粒子の形状や一酸化炭素を酸化する触媒作用を解明することに成功しました。

大気汚染物質を削減するため、触媒を用いた浄化技術の開発が活発に行われています。たとえば、燃焼機器から排出される一酸化炭素、未燃炭化水素などを除去するため、以前は白金などの高価な貴金属を触媒として使っていましたが、現在では、安価な金属酸化物<sup>(2)</sup>を用いた触媒の研究が進められています。特にペロブスカイト型酸化物は高温でも安定であり、遷移金属イオンが種々の原子価をとることから高い触媒作用を示すことが注目されています。金属酸化物を非常に細かくした微粒子の表面では、化学結合の切れた場所が増加するため触媒作用が促進されます。このような微粒子を作製する方法の一つとして、金属硝酸塩の水溶液にクエン酸などのゲル化剤<sup>(3)</sup>を加えてゲルを作製し、そのゲルを加熱して微粒子を得る錯体重合法<sup>(4)</sup>が知られています。この方法を用いると、より低温で組成の複雑な金属酸化物の微粒子が容易に作製できます。しかしながら、収率に問題があり、触媒作用の優れたペロブスカイト型酸化物の微粒子を収率良く作製する条件の解明が急がれていました。

今回、我々は、錯体重合法を用いてペロブスカイト型 LaCoO<sub>3</sub> 微粒子の高収率低温作製に成功しました。同時に、種々の比率のクエン酸とエチレングリコールをゲル化剤として使用し、ゲル化剤がペロブスカイト型 LaCoO<sub>3</sub> 微粒子の結晶構造、微粒子の形状、比表面積<sup>(5)</sup>、触媒作用などに与える影響も解明しました。これらの成果は、微粒子の生成過程の機構に対する理解を助けるとともに、今後、金属酸化物微粒子を利用した可燃性ガスの浄化触媒を開発する際に大きく役立ちます。

この成果は米国科学雑誌 Catalysis Communications の今年 5 月 15 日号に掲載されました (論文題目 "CO oxidation on perovskite-type LaCoO<sub>3</sub> synthesized using ethylene glycol and citric acid" 「エチレングリコールとクエン酸を使用して作製したペロブスカイト型 LaCoO<sub>3</sub> による一酸化炭素の酸化」)。

## 研究背景

燃焼機器から排出される一酸化炭素、未燃炭化水素などの可燃性ガスを除去するため、以前は白金などの高価な貴金属を触媒として使っていましたが、現在では、 $ABO_3$  (A: アルカリ土類金属、希土類金属など、B: 遷移金属、O: 酸素) の化学組成で表されるペロブスカイト型酸化物 (図 1) など安価な金属酸化物を触媒として開発する研究が進められています。ペロブスカイト型酸化物は高温で安定であり、遷移金属イオンは種々の原子価をとることから、一酸化炭素、未燃炭化水素などの可燃性ガスを酸化する優れた触媒作用を持っています。触媒反応は金属酸化物の表面で起こることから、金属酸化物を細かくした微粒子の表面では、化学結合の切れた場所が増加するため触媒作用が促進されます。錯体重合法を使用すると、容易にペロブスカイト型酸化物の微粒子が作製できますが、急激な反応が起こるため生成物が坩堝からあふれ、収率に問題があります。以上のことから、触媒作用の優れたペロブスカイト型酸化物の微粒子を収率良く作製する条件の解明が急がれていました。

## 研究手法および成果

本研究では、ペロブスカイト型  $LaCoO_3$  微粒子を作製するため錯体重合法を使用しました。具体的には、ランタン硝酸塩およびコバルト硝酸塩の水溶液に種々の割合のクエン酸とエチレングリコールを加えてゲルを作製し、そのゲルを加熱して微粒子を作製しました。この方法を用いると、ランタンとコバルトは金属錯体として安定化され、有機高分子の網の中に固定されていることから、原子レベルで均一性が維持されるという特徴があります。しかし、ゲルの加熱時に、クエン酸の急激な燃焼のため生成物が坩堝からあふれ出し、収率に問題のあることが指摘されてきました。今回、添加するエチレングリコールの量を変化させることで、平均直径が 50~70 nm 程度の微粒子を収率良く作製することに成功しました (図 2)。特に、エチレングリコールとクエン酸の比率が 4 : 1 のとき、一酸化炭素を酸化する触媒作用が一番高いことから、ペロブスカイト型  $LaCoO_3$  微粒子の表面付近での結晶化度が向上していることを示しています。

## 今後の展開 (本研究の意義)

今回の研究は、ペロブスカイト型酸化物の微粒子を収率良く作製する条件を決定するだけでなく、金属酸化物表面の結晶化度と触媒作用との関係から触媒作用の機構を解明する点で重要な知見を与えます。低温での微粒子作製は高温での作製に比べて、微粒子の直径を小さく抑えられるために、より触媒作用の高い微粒子触媒の作製に道を開きます。得られた成果

は、今後のペロブスカイト型酸化物を用いた触媒開発に向けての設計図を与え、その優れた性質を組み合わせることで省エネルギーや地球環境保護という人類が現在直面している課題に対応しうる新しい触媒を生み出す可能性も持ちます。

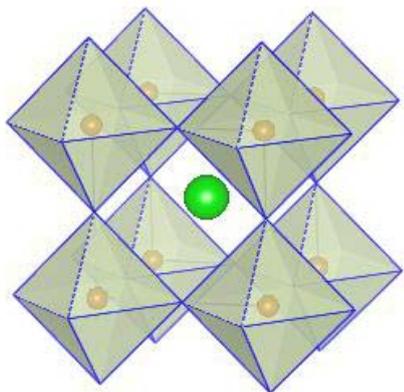


図1 ペロブスカイト型酸化物 ( $ABO_3$ ) の結晶構造。緑の球はAでアルカリ土類金属あるいは希土類金属などを、黄色い球はBで遷移金属を表します。各八面体の頂点に酸素 (O) が存在します。

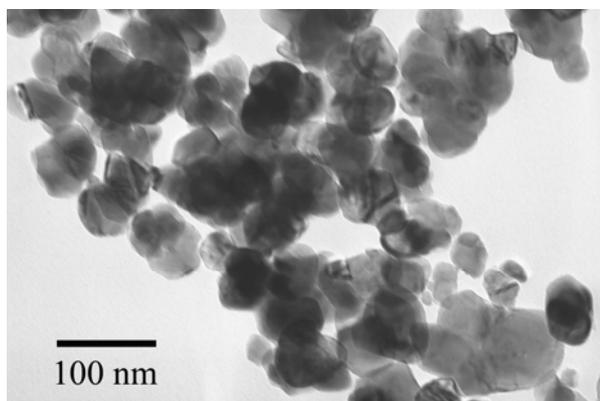


図2  $LaCoO_3$  の電子顕微鏡写真。エチレングリコールとクエン酸の比率を4 : 1としてゲルを作製し、ゲルを  $600^\circ\text{C}$  にて3時間焼成しました。各微粒子の平均直径は約50 nmで、比表面積は約  $13.0 \text{ m}^2/\text{g}$  です。

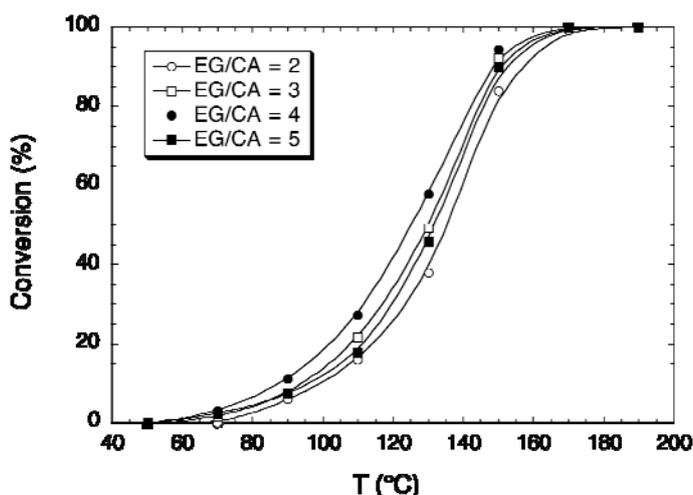


図3  $\text{LaCoO}_3$ が一酸化炭素を酸化する触媒活性。縦軸は一酸化炭素が二酸化炭素に変化する割合、横軸は測定時の温度を示します。50°Cから酸化反応が始まり、160°C付近で完了しています。エチレングリコールとクエン酸の比率を4：1として作製した場合、もっとも低い温度で一酸化炭素の酸化が起こっていることがわかります。

## 用語解説

### 1) ペロブスカイト型

$\text{ABO}_3$  (A：アルカリ土類金属、希土類金属など、B：遷移金属、O：酸素)の化学組成で表される結晶構造です。(図1参照)

### 2) 金属酸化物

金属と酸素との化合物を表します。

### 3) ゲル化剤

原子あるいは低分子よりは大きいコロイド状の粒子からなる溶液が、ゼリー状に固まったものをゲルと呼びます。溶液をゼリー状に固まらせるものをゲル化剤といいます。

### 4) 錯体重合法

金属硝酸塩を水に溶かし、クエン酸を加えて金属クエン酸錯体をつくり、そこにエチレングリコールを加えエステル重合させてゲルを得、このゲルを仮焼、本焼して酸化物を得る方法です。

5) 比表面積

単位質量当たりの表面積を表します。

問い合わせ先

(研究関連事項)

岡山大学 大学院自然科学研究科

准教授 田口 秀樹

E-mail: [htaguchi@cc.okayama-u.ac.jp](mailto:htaguchi@cc.okayama-u.ac.jp)

Tel/Fax: 086-251-7901