



# 先端研究施設共用イノベーション創出事業【産業戦略利用】 フォトンファクトリーの戦略的産業利用

課題番号： 2007I007  
研究責任者： 成行（鈴木）あかね、日揮ユニバーサル株式会社  
利用施設： 高エネルギー加速器研究機構 放射光科学研究施設 BL-9A, 9C, 12C, NW-10A  
利用期間： 平成20年2月～平成21年1月

## 排ガス浄化触媒の構造解明 Structure elucidation of exhaust gas catalyst

成行(鈴木)あかね、竹内健太、相川亮二、橋本真治、伊藤浩文  
Akane Suzuki Nariyuki, Kenta Takenouchi, Ryouji Aikawa, Shinji Hashimoto, Hirofumi Itoh

日揮ユニバーサル株式会社  
NU

### アブストラクト：

マンガン系触媒は、環境汚染防止の観点から、長寿命及び再利用化が要求されている。そこでその耐久性を左右する要因を解明した。アセトアルデヒド脱臭では、①Mn-Oの配位数が耐久性向上の鍵であり、②反応させると、アルデヒドがマンガン上の酸素を消費しMn-Oの配位数が減少（還元）する。一方オゾン脱臭には、③Mn-Oが関与せず、Mn-Mnの配位数が耐久性向上の鍵であり、④反応させるとMn-Oの配位数が増大（酸化）することが分かった。

Currently Mn catalyst has been required to be improved performance of, especially, life and reusability in order to preserve environment. So we tried to clarify what the factors effecting on catalyst' endurance, and then we have clarified some interesting facts concerning Acetaldehyde deodorization and Ozone deodorization as follows: [Acetaldehyde]:①The coordination number of Mn-O has big impact to improve catalyst' endurance.②In case that Mn catalyst is poisoned, acetaldehyde consumes oxygen on Mn, and then the coordination number of Mn-O is reduced (reduced). [Ozone]:③As Ozone deodorization, Mn-O does not concern on reaction, and the coordination number of Mn-Mn has big impact on improvement of catalyst' life. ④In case that Mn catalyst is poisoned, the coordination number of Mn-O is increased (oxidized).

**キーワード：** マンガン系触媒、 オゾン反応、アセトアルデヒド反応、排気ガス、触媒耐久性

### 1. はじめに：

VOC規制法、悪臭防止法、PRTR法公布等の環境に関する要請は年々厳しくなっており、工場等における排気ガスの無害化処理の必要性が高まっている。また生活環境における脱臭、空気清浄化の需要も増加している。弊社では、優れた低温活性と高い処理効率を特徴とするマンガンおよび白金系金属触媒の開発・製造を行っている。特にマンガン系触媒は、環境汚染防止の観点から、長寿命及び再利用化が要求されている。これらを向上させた改良触媒としてMn-Fe複合酸化物を見つけ出したが、その耐久性を左右する要因が明らかにされていない。端緒として、劣化機構および高耐久性触媒の構造解析を検討しているが、上記触媒はアモルファスであり、XRDで構造情報を得ることが出来ない。本研究の目的は、XRDでは捕捉出来なかった触媒活性種の構造変化(劣化機構)を解明し、耐久性向上の指針を得ることである。触媒について使用前～

使用後による構造変化を明らかにして、触媒性能(活性、耐久性)と構造情報の相関マップを作成し、これをもとに耐久性向上の指針を見いだすことを目標とした。

### 2. 実験：

#### 2.1 試料調製

硝酸鉄と硝酸マンガンを溶解した水溶液を沈殿、濾過分離し、水洗、乾燥を行い、450℃で3時間焼成を行いMn-Fe複合酸化物を得た。得られた複合酸化物のMnおよびFeの元素比を蛍光X線分析した結果、その値は1:2であった。次に酸化マンガン(MnO<sub>2</sub>)とMn-Fe複合酸化物(MnFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>で表す)を表1のとおり組み合わせた。

#### 2.2 アセトアルデヒド除去試験

作成した各触媒粉0.5gを挿入した試料ホルダーにファンを取り付け、30L容器の中へ設置した。アセトアルデヒド濃度を100 ppmに調整し、ファ

ンによる攪拌を継続した。光音響ガスモニタによって容器内のアセトアルデヒドの濃度（残留濃度;ppm）を測定し、1時間後の除去率を算出した。

### 2.3. XAFS測定

XAFSスペクトルの測定は、Mn-K、Fe-K吸収端に対して行った。解析には、REX-2000(リガク)を用い、Mn-O配位にMnO<sub>2</sub>、Fe-O配位にFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を標準試料とした。

表1. 調製したMnO<sub>2</sub>/ MnFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>重量比の組み合わせ

MnO <sub>2</sub> / MnFe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> 重量比	Mn:Fe 重量比
100/0	100:0
95/5	96:4
90/10	93:7
80/20	85:15
70/30	75:25
0/100	33:67

## 3. 結果および考察：

### 3.1 Mn-Fe 複合酸化物の Fe 価数決定

含複合酸化物のFeの酸化数を以下に示す方法で測定した。Fe 金属の XANES スペクトルの微分の最大値におけるエネルギー値を 7111.2 eV と定めて較正した。図 1 の d は、Mn-Fe 複合酸化物のスペクトルであり、比較のため 2 価の Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液（図中の a）、3 価の Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液（図中の b）、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>（図中の c）のスペクトルを示した。本合成の Fe-Mn 複合酸化物のメインピークのエネルギー位置 7127 eV は、2 価の Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液のメインピークより 6eV 程高エネルギー側にシフトしており、3 価の Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に近い。またプリエッジからも同様の結果が得られ、対象性が保たれていることが分かった。すなわち Mn-Fe 複合酸化物の Fe の酸化数は 3 価 (Fe<sup>3+</sup>) であることが分かった。

### 3.2 反応前後の構造変化

表 2 に MnO<sub>2</sub>/ MnFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> = 100/0 のアセトアルデヒド及びオゾン反応後のカーブフィッティング結果を示した。アセトアルデヒド反応では、Mn-O の配位数が 6.0 から 4.5 と減少しているのに対し、オゾン反応では 6 から 7.7 へと増大したことが分かる。即ちオゾン反応では、オゾンがマンガンにアタックすることにより、Mn-O の配位数が増大（酸化）するのに対し、アルデヒド反応では、アルデヒドがマンガン上の酸素を消

費し Mn-O の配位数が減少（還元）することが分かった。

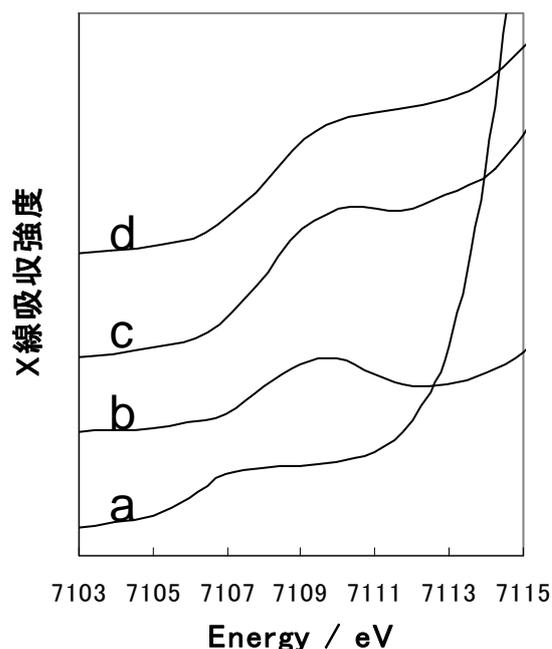
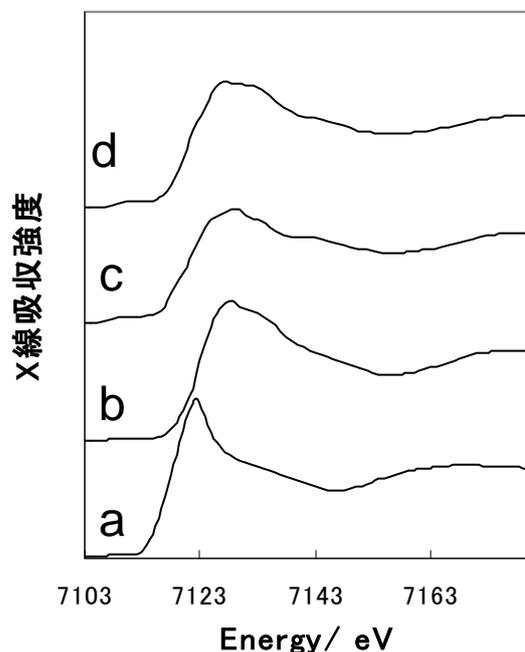


図 1 XANES スペクトル a): Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液、b): Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 溶液、c): Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、d): Mn-Fe 複合酸化物(MnO<sub>2</sub>/ MnFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> = 80/20)

### 3.3 MnO<sub>2</sub>/ MnFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> 触媒の性能と構造情報の相関関係

表 3 にアセトアルデヒド脱臭性能と Mn-O のカーブフィッティング結果を示した。MnO<sub>2</sub>/ MnFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> の重量比の増大に従い、Mn-O の配位数が増大し、MnO<sub>2</sub>/ MnFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> = 80/20 で最大値 7.5

となった。この時アセトアルデヒド脱臭性能も最大値を示した。即ち、アセトアルデヒド脱臭性能向上は Mn-O の配位数が鍵となることが分かった。アルデヒドとの接触で Mn は還元されるが、Mn-Fe 複合酸化物に含まれる Fe が空気中から酸素を取り込む入り口となる。この取り込まれた酸素が酸化マンガンの Mn を再酸化し、これによって Mn の酸化分解能を飛躍的に向上したものと考えられる。

低減に大いに寄与できる。

#### 成果発表状況：

- (1) 成行あかね他、脱臭触媒およびこれを用いた脱臭方法ならびに該触媒の再生方法、特願 2008-182587、平 20.7.14
- (2) 成行あかね他、脱臭触媒およびこれを用いた脱臭方法、特願 2008-240433、平 20.9.19

表2 MnO<sub>2</sub>/ MnFe<sub>x</sub>O<sub>y</sub>=100/0 触媒の反応前後における Mn-O カーブフィッティング結果

条件	R/nm	CN	$\sigma^2/10^5$ nm <sup>2</sup>	Rf/%
未処理	0.193	6.0	2.0	2.0
オゾン被毒後	0.193	7.7	2.8	2.2
アルデヒド被毒後	0.192	4.5	2.5	2.7

一方、オゾン分解性能には Mn-O が関与せず、Mn-Mn の配位数の増大と共に向上することが分かった。

表3 MnO<sub>2</sub>/MnFexOy 触媒のアセトアルデヒド脱臭性能と Mn-O カーブフィッティング結果

MnO <sub>2</sub> / MnFe <sub>x</sub> O <sub>y</sub> 重量比	除去率 %	Mn-O			
		R/nm	CN	$\sigma^2/10^5$ nm <sup>2</sup>	Rf/%
100/0	25	0.193	6.0	2.0	2.0
95/5	70	0.193	6.5	2.7	2.4
90/10	80	0.192	7.2	2.8	2.5
80/20	84	0.193	7.5	2.9	2.3
70/30	75	0.193	6.5	2.8	2.3
0/100	32	0.192	6.0	2.3	2.6

**4. まとめ：** アセトアルデヒド脱臭では、① Mn-O の配位数が耐久性向上の鍵であり、②反応させると、アルデヒドがマンガン上の酸素を消費し Mn-O の配位数が減少（還元）する。一方オゾン脱臭には、③Mn-O が関与せず、Mn-Mn の配位数が耐久性向上の鍵であり、④反応させると Mn-O の配位数が増大（酸化）することが分かった。今回解明したメカニズムにより、高活性化、高耐久化を解決する指針を得たことは、高性能触媒の開発につながると共に、環境負荷