

令和 6 年 6 月 19 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K04775

研究課題名（和文）孤立貴金属の特異な局所状態を利用した窒素酸化物還元サイトの創出

研究課題名（英文）Development of an active site for nitrogen oxide deruction based on the unique local state of isolated noble metals

研究代表者

佐藤 勝俊（Sato, Katsutoshi）

名古屋大学・工学研究科・特任准教授

研究者番号：30586607

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、汎用金属中の孤立貴金属種が示す特異な構造と特性に注目し、これを触媒活性点として利用した、酸素過剰雰囲気下でも高い活性を示すNOx還元システムの構築を目的とした。特に白金との複合化効果を中心に検討を行い、白金の作用が促進される汎用金属とその最適な組み合わせを検討した。これらの検討を通じて、汎用金属-白金の複合体にさらに汎用金属を作用させた新規な触媒システムを構築し、酸素過剰条件下でもベンチマーク触媒を凌駕する活性を示す高活性な複合触媒系を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴金属は希少な資源であり、今後ますますの需要増加が見込まれている。特に自動車触媒としての需要が大きく、枯渇に備えた代替策の提示が求められている。本研究では汎用金属と少量の貴金属の複合化に注目し、貴金属の使用量をおさえながら、ベンチマーク貴金属触媒を凌駕する性能の触媒を開発することに成功した。これらの結果は、貴金属の使用量削減と汎用金属の利用に関する新たな指針となることが期待される。

研究成果の概要（英文）：The objective of this study was to examine the unique structures and properties of isolated noble metal species in non-noble metals and to construct a NOx reduction system that exhibits high activity even in an oxygen-rich atmosphere by using these as catalytic active sites. In particular, we investigated the effect of combining with platinum and examined non-noble metals that promote the activity of platinum and their optimal combinations. Through these investigations, we constructed a novel catalytic system in which a non-noble metal was used in combination with platinum. This system exhibited activity that surpassed benchmark catalysts even under oxygen-rich conditions.

研究分野：触媒化学

キーワード：合金触媒 省貴金属化 局所構造 電子状態

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

排ガス浄化触媒は自動車の内燃機関から発生する有害物質 (NO_x、CO、炭化水素) を相互に反応させることによって無害化する、環境対策のキーとなる技術である。近年の低燃向上に伴い、自動車排ガスの組成は還元成分である CO や炭化水素が不足した雰囲気 (以下、酸化雰囲気とする) となっており、ハイブリッド車などの最新の低燃費車からは従来型自動車よりも多くの NO_x が排出されるという問題がおきている [S.L. Winkler *et al.*, *npj Clim. Atmos. Sci.* **1** (2018) Article number: 26]。現状では NO_x 還元活性が高い Pd や Rh などの貴金属をより多く用いるなどの対策がとられているが、貴金属は希少な資源であり多量に使用することは好ましくない。このため酸化雰囲気下でも高効率に NO_x を捕捉、還元し、さらには貴金属使用量の低減も可能な、新たな触媒設計指針の提示が求められている。

一方、酸化雰囲気下では貴金属であっても十分な NO_x 還元活性を得ることができない。これは酸化による金属表面の電子密度の低下によって NO_x、特に NO が金属表面で吸着・安定化されにくくなるためである [たとえば、B. Hammer *et al.*, *Adv. Catal.*, **45** (2000) 71-129]。また、酸化雰囲気下での NO_x 還元における先行研究、実用化の例としては「吸蔵還元型触媒」が有名であるが、NO_x 還元を担う活性点構造は従来型触媒からほとんど進歩していない [S. Matsumoto *et al.*, *Appl. Catal., B*, **25** (2000) 115-124]。酸化雰囲気下でも優れた性能を示す革新的な NO_x 還元触媒を開発するためには、活性点そのものを新たな学理に基づいて構築する必要がある。

2. 研究の目的

我々はこれまでの研究で排ガス浄化触媒の省貴金属化に取り組んできた。この中で、ごく微量の貴金属 (Pt) に対して大過剰の第二貴金属 (Co) を複合化し、高温で還元処理、クエンチすることによって、ナノ粒子表面で貴金属が第二金属の結晶構造中に原子レベルで孤立したサイト (孤立貴金属サイト) を構築することに成功した。またこの孤立貴金属サイトは、第二貴金属の割合がこれまでの合金触媒に比べて非常識なほどに大過剰であるために極めて大きな電子移動効果が発現し、通常の貴金属触媒と比較して非常に電子密度が高い (電子豊富な) 状態になることを見出した。電子密度の増加は反応の第一ステップである NO の吸着・解離を促進する効果がある。実際、申請者らは調製した孤立貴金属サイトを含む Pt-Co 触媒が、Pt 触媒と比較して 2 倍以上の優れた NO_x 浄化活性を示すことを報告している [K. Sato *et al.*, *ChemPlusChem*, **84** (2019) 447-456]。以上の経緯から本研究では、我々が見出した孤立貴金属サイトとその特異的な局所構造を基軸とし、酸化雰囲気下でも高い活性を示す NO_x 還元サイトを創出し、これによって新規な排ガス浄化触媒活性点の設計指針を確立することを目的とした。

3. 研究の方法

3. 1 触媒調製

本研究では担体として市販の γ -Al₂O₃ (触媒学会参照触媒、ALO-8 相当品) を用いこれに金属を担持する含浸法で触媒を調製した。以降、特にことわりのない場合担体には γ -Al₂O₃ が使用されている。 γ -Al₂O₃ は箱型焼成炉を用いて大気雰囲気下 10 °C min⁻¹ で 700 °C まで昇温し、5 h 保持することで予備焼成した。各種汎用金属の前駆体 (汎用金属としては Co、Fe、Ni、Zn、Cu) もしくは Pt 前駆体またはその両方を超純水に溶解したのち、水溶液に予備焼成した γ -Al₂O₃ を投入し、懸濁液をマグネットスターラーで一晩攪拌した。その後、エバポレーターを用いて水分を除去し、80 °C で一晩乾燥させた。最後に 450 °C、5 h、大気流通下で焼成した。汎用金属の担持量は 1 wt%、Pt の担持料は 0.1 wt% とした。すべての触媒は H₂ 流通下で 700 °C、1 h の処理を行い、還元、合金化させた。

3. 2 触媒活性の評価

活性測定には固定床流通式反応装置 (Microtrac BEL、BELCAT II) を用いた。反応ガスは NO: 500 ppm、CO: 5,000 ppm、C₃H₆: 400 ppm、O₂: 4,050 ppm、He: balance、全流量は 200 mL min⁻¹、触媒量は 0.100 g とした。反応温度が 400 °C に達するまで 10 °C min⁻¹ で昇温したのち、反応温度は 400 °C で一定として酸素濃度を変動させて活性測定を行った。酸素濃度は O₂: 1,900 - 6,200 ppm の範囲で変更したが、はじめは理論空燃比 (O₂ 濃度 4,050 ppm、 $\lambda=1$) から反応を開始し、酸素過剰雰囲気 (リーン条件、O₂ 濃度: 6,200 ppm、 $\lambda=1.5$) となるように酸素濃度をすぐに上昇させた。その後、酸素不足雰囲気 (リッチ条件、酸素濃度: 1,900 ppm、 $\lambda=0.5$) まで酸素濃度を徐々に減少させた。反応後ガスの分析には、マルチガス分析計 (HORIBA、VA-3000) を用いた。

3. 3 キャラクターリゼーション

キャラクターリゼーションとして、STEM-EDX による触媒表面状態の観察、XRD による構造解析、窒素吸着による比表面積測定を実施した。

4. 研究成果

Pt と複合化させる汎用金属の候補を探索した。まずは汎用金属のみで担持量 1 wt% の触媒を調製して NO-CO-C₃H₆-O₂ 反応における、浄化活性に対する酸素分圧の影響について検討を行った (Fig. 1)。汎用金属種の違いによって排ガス浄化活性には大きな差が現れた。まず、NO 浄化活性に注目すると、Cu が他の汎用金属に比べて非常に高い性能を示し、酸素濃度に関わらず、50% 以上の NO 浄化率を示した。Fe および Ni も NO の浄化活性を示したが、Cu と比べると低くその値は 20% 以下で、Cu と比べて低い性能であった。また、Zn と Co は酸素濃度に関わらず、ほとんど NO 浄化活性を示さなかった。次に、C₃H₆ と CO の浄化活性を比較した。酸素過剰条件では Co が C₃H₆ をよく浄化した一方、酸素不足条件では Cu が C₃H₆ をよく浄化する傾向を示した。Co は CO に対しても全酸素濃度域で非常に高い浄化活性を示した。Co は燃焼反応に対して高い性能を示すものの、酸化剤として NO はほとんど消費していないことがわかった。これに対し、Cu はどの成分に対してもある程度の浄化活性を示したことから、燃焼活性と還元活性をそれぞれ適度に示すことが示唆された。

次に、Pt と汎用金属の複合触媒を調製して NO-CO-C₃H₆-O₂ 反応活性の評価を実施した。汎用金属単独の場合と比較して、酸素濃度の影響がより顕著に反映される結果が示された。NO 浄化率は Co と Pt を複合化した場合に最も高くなった。特に酸素過剰条件下では Co > Fe > Ni > (Pt) > Zn > Cu の序列で高い NO_x 浄化活性が示された。酸素不足条件下では Co と Ni がほぼ 100% の NO 浄化率を示し、 $\lambda < 0.75$ の条件では各金属複合触媒がすべて Pt 単独触媒を上回る活性を示すことが明らかになった。C₃H₆ 浄化率についてみると、酸素過剰条件下では全ての触媒でほぼ 100% の浄化率が示された。酸素不足条件下では Fe が特異な浄化率曲線を示し、 $\lambda = 0.5$ 程度の条件で最も高い浄化活性を示した。そのほかの汎用金属複合触媒の活性は Ni-Pt > Zn-Pt > Pt > Co-Pt > Cu-Pt の順となった。CO 浄化活性についても比較した。CO 浄化に対しては酸素過剰条件下で全ての汎用金属-Pt 触媒がほぼ 100% の浄化率を示した。一方、酸素不足条件下では、 $\lambda < 0.75$ の範囲ですべての汎用金属複合触媒が Pt 単独触媒を上回る CO 浄化率を達成した。酸素不足条件下における活性は Cu-Pt > Co-Pt > Ni-Pt > Zn-Pt > Fe-Pt > Pt の順であった。

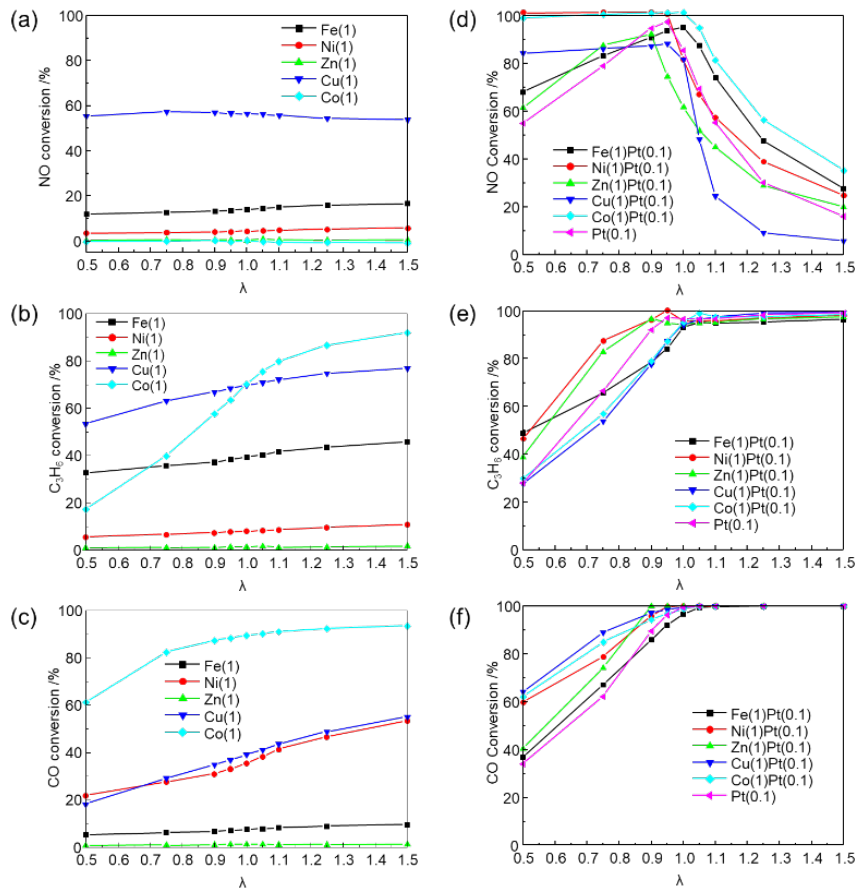


Fig. 1. 汎用金属および汎用金属-Pt 複合触媒の NO-CO-C₃H₆-O₂ 反応活性に対する酸素濃度の影響. (a-b) 汎用金属触媒, (d-e) 汎用金属-白金触媒.

ここまでの探索から、汎用金属のみの場合に優れた NO_x 還元活性を示した Cu が、Pt との複合化によって NO 浄化活性を大きく低下させるという非常に興味深い結果が得られた。そこで、

この理由を明らかにするために、Cu-Pt 触媒の還元処理後の STEM 像と EDS による分析を行った。結果を Fig. 2 に示す。STEM による観察において、視野によっては数 nm 程度のナノ粒子も観測されたものの、金属の多くが触媒表面で凝集している様子が観察された。この結果は別途測定した XRD において Cu^0 に由来する回折パターンが観測されたこととも一致した。また、EDS による分析からは、これらの金属粒子には Pt と Cu が含まれており、しかも粒子内の白金の濃度が平均組成と比較してかなり高いということがわかった。これは、Cu の凝集にともなって Pt リッチな合金構造が形成されたことを示唆している。この結果、触媒表面の Pt 濃度が低下し、NO 浄化活性低下の原因となったのではないかと考えられる。

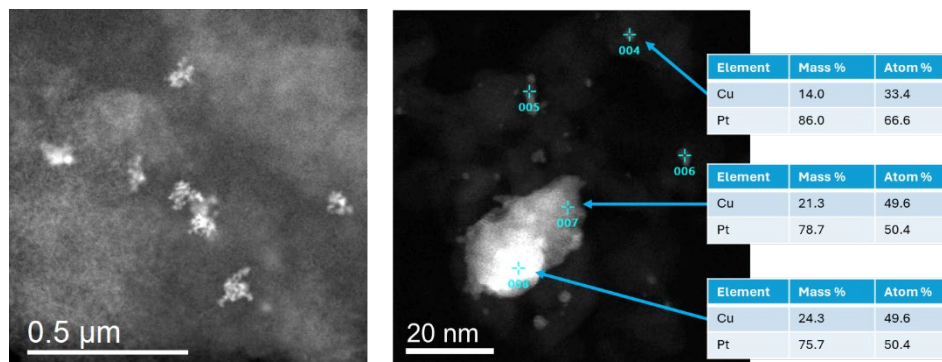


Fig. 2. Cu-Pt 触媒の 700 °C, 1 h, H_2 還元後の STEM 像と EDS による分析結果.

ここまでの結果から、Cu が酸素過剰条件下でも優れた NO_x 浄化活性を示す有望な汎用金属である可能性が明らかになったが、一方で、Pt との組み合わせでは、合金粒子の凝集に伴う孤立貴金属種の減少によって触媒活性がむしろ低下してしまうことが明らかになった。そこで、Cu 触媒、さらにここまでに酸素過剰条件下において最も優れた NO_x 浄化活性を示した Co-Pt 触媒を、それぞれ反応管内に別個に充填することで、それぞれの相乗効果を引き出して高い NO_x 還元活性を発現させることを検討した。Fig. 3 に触媒の充填方式の模式図を示す。Co-Pt と Cu をそれぞれ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ に担持した触媒を調製してペレット状に整形し、これを物理混合して充填したもの、上流側に Co-Pt 触媒・下流側に Cu 触媒を充填したもの（タンデム A）、上流側に Cu 触媒・下流側に Co-Pt 触媒を充填したもの（タンデム B）、をそれぞれ用意し、触媒活性を比較した。

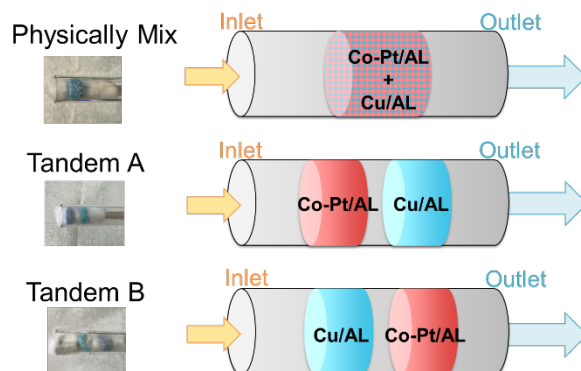


Fig. 3. 相乗作用の発現を目指した Co-Pt 複合触媒と Cu 触媒の充填方法の効果の検討.

Fig. 4 に本実験で最も酸素濃度の高い条件 ($\lambda=1.5$) における NO 転化率を比較した結果を示す。期待通り、2つの触媒を別々に充填することで相乗効果が生じ、Co-Pt 触媒あるいは Cu 触媒よりも高い NO 浄化活性が発現した。特に、タンデム B 型の配置が最も高い NO 還元活性を示した。この配置では、上流の Cu 触媒が NO を還元するが、Cu 触媒は Fig. 1 に示す通り、CO や C_3H_8 を完全には燃焼しないため、下流の Co-Pt 触媒が NO_x 還元のための還元剤としてこれらの CO や C_3H_8 を利用できたと考えられる。その結果、このタンデム配置が他のケースと比較して高い NO 還元活性を示したものと考察した。なお、注目すべきことに、タンデム B 型の示した NO 還元活性は、排ガス浄化触媒のベンチマークである Rh/CZ 触媒よりも高い値であった。

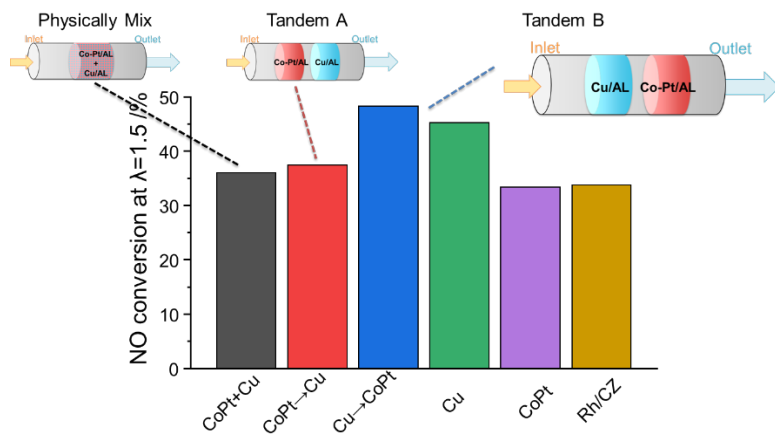


Fig. 4. Pt-Co 触媒と Cu 触媒の充填方法最適化による NO 浄化活性の向上に関する検討.

以上の様に、汎用金属種の特性に注目した触媒設計を考案し、孤立貴金属種を触媒活性点として利用した、酸素過剰雰囲気下でも高い活性を示す NO_x 還元システムを構築することに成功した。これらの結果は、貴金属の使用量削減と汎用金属の利用に関する新たな指針となることが期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 森尻 康介・佐藤 勝俊・山田 博史・永岡 勝俊 |
| 2. 発表標題 酸素過剰条件での排ガス浄化活性向上を目指した白金-汎用金属複合触媒の開発（第2報） |
| 3. 学会等名 第53回石油・石油化学討論会 |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 佐藤 勝俊・森尻 康介・山田 博史・永岡 勝俊 |
| 2. 発表標題 酸素濃度変動条件下における白金-汎用金属複合触媒の排ガス浄化活性 |
| 3. 学会等名 第133回触媒討論会 |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 森尻康介, 佐藤勝俊, 山田博史, 永岡勝俊 |
| 2. 発表標題 酸素過剰条件での排ガス浄化活性向上を目指した白金-汎用金属複合触媒の開発 |
| 3. 学会等名 第52回石油・石油化学討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 Katsutoshi Sato, Yuto Motoyama, Ayano Ito, Yuichiro Wada, Katsutoshi Nagaoka |
| 2. 発表標題 NOx Reduction Activity of Isolated Electron Rich Pt in Pt-Co/Al ₂ O ₃ catalyst for NO-CO-C ₃ H ₆ -O ₂ Reaction |
| 3. 学会等名 MRM2021 Materials Research Meeting (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2021年 |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

| | 氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号) | 所属研究機関・部局・職 (機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

| 共同研究相手国 | 相手方研究機関 |
|---------|---------|
|---------|---------|