

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年5月15日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2010～2011

課題番号：22710077

研究課題名（和文）

階層的複合化手法を用いる貴金属使用量を低減した高性能脱硝触媒の開発

研究課題名（英文）

High performance deNO_x catalysts with saving Pt metal by using a hierarchical combination technique

研究代表者

伊東 正浩 (ITO MASAHIRO)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号：90343243

研究成果の概要（和文）：リン酸アルミニウムを担体とする白金触媒を作製し、これとゼオライト触媒との階層複合化を検討した。作製した複合化触媒について、水素を還元剤とした脱硝反応を行ったところ良好な特性を示した。赤外吸収により反応吸着種を評価したところ、反応過程におけるアンモニアの生成が確認され、白金触媒上で生成したアンモニアがゼオライト触媒上に吸着し、疑似 NH₃-SCR 的に脱硝が進行することで良好な特性が得られることがわかった。

研究成果の概要（英文）：Aluminium phosphate supported platinum catalysts was physically combined with solid acidic metal oxides, e.g. zeolite. Such combined catalysts possessed good NO_x purification activity by using hydrogen as a reducer. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopy revealed that ammonia intermediate species generated during the reaction stably adsorbed at Brønsted acid sites of metal oxides and served as a good reducer against NO_x like a NH₃-SCR reaction, resulting in high nitrogen selectivity.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2011年度	700,000	210,000	910,000
総計	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：脱硝、低 Pt 使用量、複合化、表面修飾

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化の主因とされる CO₂ 排出量は年々増加の傾向にあり、2006 年の国内 CO₂ 排出量は約 12 億トンにも達し、その内、約 3 億トンが自動車に依るものである。近年では、低 CO₂ 排出に貢献する低燃費自動車として、燃料希薄の条件で燃焼を行うリーンバーンガソリン車やディーゼル車への関心が高まっている。しかしながら、燃料希薄（空気過剰）条件での燃焼のために多量の NO_x が生じることから、これを効率良く N₂ に還元浄化する技術の開発が求められている。トラッ

クなどの大型車では、NH₃ による選択的触媒還元が既に実用化されており、高濃度の酸素共存下においても高い NO_x 浄化率が得られるものの、別途アンモニア源を車載する必要があり、コストやシステムが複雑となる点で課題を残している。また、炭化水素、CO、H₂ による選択的触媒還元も検討されているが、炭化水素、CO を還元剤とした場合、NO_x の還元には 300～500℃ の温度を必要とし、ディーゼル車の排ガス温度（200～300℃）に適應しない。一方、白金系触媒を用いた H₂ による NO_x 還元は、100℃程度の比較的低い

温度で反応が進行するものの、CO₂以上の温暖化原因物質である N₂O を多量に副生する問題がある。我々の研究グループも上記の水素による NO_x 還元注目し、一連の酸化物担体を用いた Pt 触媒の評価、および、それらの作製法を検討した結果、ソルボサーマル法により作製した触媒において、Pt 金属の高い結晶性から、通常の場合担持法により作製したものに比べて良好な活性を示すことを確認している。また、担体の固体酸塩基性度の NO_x 還元特性に与える影響を調査するために、一連の希土類酸化物を担体とする Pt 触媒の活性を評価したところ、CeO₂ 担体についてのみ高い NO_x 転化率が得られた。拡散反射セルを用いた赤外スペクトル (DRIFTS) による吸着化学種のその場観察から、Pt/CeO₂ 触媒のみ特異的な NO₃⁻ イオンの吸着が認められ、CO₂ 昇温脱離スペクトルによる塩基性度の評価から、Pt/CeO₂ についてのみ弱い固体塩基性を有することがわかった。そこで、さらなる高性能触媒の創出には担体と金属との化学的、物理的相互作用を系統的に調査する必要があることを認め、本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究では、低 CO₂ エミッションで期待される希薄燃焼自動車から排出される NO_x の浄化として、新規な Pt 系触媒の開発を行う。これまでに見いだされた固体酸塩基性度の影響を踏まえて、ZrO₂ 表面を硫酸基修飾した強固体酸担体を用いた白金触媒について活性評価を行なった結果、約 85% の高い N₂ 選択率を有しつつ、約 70% の NO_x が転化される良好な活性が確認された。また、DRIFTS による反応吸着種の評価から、10 vol% と非常に高い酸素共存下においても、NO と H₂ との反応により NH₃ が反応系中にて生成し、これが還元剤として機能することで高い N₂ 選択率が得られることを明らかにした。加えて、同様に酸点を発現可能なリン酸塩を担体とした白金触媒においては、さらに多量の NH₃ が反応系中で生成可能であることも見い出され、担体の固体酸性度が白金の化学状態に強く作用していることを明らかにした。そこで、上記で得られた知見を基に、本研究では白金の化学状態制御ならびに金属・担体の共同的触媒活性の発現を目指し、以下の事項を検討する。

- ① 酸化物担体のリン酸基および硫酸基修飾法のスクリーニング、ならびに、類似の結合様式を有する複合リン酸 (硫酸) 塩担体を用いた Pt 触媒の NH₃ 生成機構解明
- ② NH₃ 用 NO_x 選択還元触媒の細孔構造制御と上記触媒 (高アンモニア生成能) とのハイブリッド化による高 NO_x 浄化能の獲得

すなわち、①では担体の固体酸性が Pt 金属に

及ぼす影響を、活性評価、各種ガスの吸着能テストによる化学状態の観察から詳細に調べることで、NH₃ 生成能の更なる向上を検討する。また、②では NH₃ 用 NO_x 選択触媒について、比表面積の増大やガスの拡散の向上を図るだけでなく、上記の高 NH₃ 生成能触媒と階層的にハイブリッド化し、両触媒近傍界面において逐次進行する反応を効率化することで、新規な多機能・高性能触媒の創出を目指す。

3. 研究の方法

本研究では、オキソ酸系触媒で見い出された特異的な NH₃ 生成に関する機構解明を行うと共に、硫酸基またはリン酸基の修飾方法についての最適化やリン酸塩、硫酸塩をモデル化合物とした固体酸の発現機構の解明を通して、NO_x 還元特性 (NH₃ 生成能) に優れた触媒の開発を行った。さらに、NH₃ 用 NO_x 選択還元により優れた活性を有するシリカまたはゼオライト系酸化物について、反応性・ガス拡散性の向上を目的に、マイクロからメソサイズの細孔を共有する構造制御を検討した。さらに、この NH₃ 用 NO_x 選択還元触媒と上記の高 NH₃ 生成能触媒を、静電的もしくは機械的手法により複合化することで、リーンバーン条件下においても極めて優れた脱硝能を有する触媒を探索した。各研究内容の詳細は以下のとおりである。

<NH₃ 生成型白金脱硝触媒>

Pt 触媒を用いた水素による NO_x 還元過程における NH₃ 生成性能は、担体の酸性度に強く依存することを見出している。これまでは、触媒担体表面に硫酸基やリン酸基を導入することで固体酸性を発現させているが、定量的な酸性度の評価は未実施である。そこで、NH₃ や CO₂ をプローブガスとした吸着試験により固体酸性および塩基性度の評価を行ない、これと NO_x 転化率ならびに NH₃ 選択率との相関を詳細に調べ、その結果を修飾処理条件に反映させることで、触媒活性の更なる向上を検討した。また、リン酸、硫酸塩は多様な骨格を有しており、これら骨格に由来して固体酸点を発現するものと考えられる。特に、Pt/AlPO₄ において、活性評価前の水蒸気処理により NO_x 転化率ならびに N₂ 選択性が、大幅に向上することを予備実験で確認しており、P-O-P ユニットの架橋酸素の開裂による酸点の発現が、高 N₂ 選択性に関与している可能性を見出している。そこで、オルトリン酸、ピロリン酸などの異なる骨格を有するオキソ酸塩化合物をモデルに、拡散反射 IR スペクトルや NH₃ プローブガスを用いた昇温脱離スペクトルにより酸点の発現機構を明らかにし、NO_x 還元特性との関連について調査した。

<複合型高性能脱硝触媒>

上記で得られた Pt 系触媒は酸素共存下においても特異的に NH₃ を生成し、これにより良好な NO_x 浄化能が得られるものであるが、上記触媒上では NH₃ 本来の NO_x に対する良好な還元能が十分に発揮されているとは考えられない。そこで、NH₃ を用いた NO_x の選択還元触媒として良好な活性が知られているゼオライト系の材料をベースに、これと上記 Pt 系触媒を階層的に複合化することで、さらなる活性の向上を検討した。予備実験として、手持ちのゼオライトと Pt/AlPO₄ を乳鉢にて混合し特性を評価した結果、Pt/AlPO₄ 単独の場合と比べて活性の大幅な向上が認められ、反応基質ガス（主に NO_x）の貯蔵場となる担体の微細構造や逐次反応を円滑に進行させる複合触媒界面の物理的・化学的環境が、活性に大きく影響することが考えられる。予備試験では単純な混合により複合化を行なったが、ここでは、ゼータ電位の違いを利用した静電的相互作用を利用する方法により複合型触媒を作製した。

4. 研究成果

<NH₃ 生成型白金脱硝触媒>

γ-Al₂O₃ 表面へ (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O を MoO₃ 換算で 5~35wt% 含浸法により担持し、空气中 120℃ で 12 時間乾燥後、600℃ で 2 時間加熱した。得られた修飾済担体に Pt(NO₂)₂(NH₃)₂ 溶液を用いて白金を含浸担持した。引き続き同様の乾燥、加熱処理を行うことで MoO₃ 修飾アルミナ担持白金触媒を得た。これらの白金触媒について XRD 測定を行ったところ、すべての触媒において γ-Al₂O₃、Al₂(MoO₄)₃ に帰属されるピークが観察された。図 1 に MoO₃ 修飾 Al₂O₃ 担持白金触媒と、未修飾のそれぞれの NO_x 浄化還元特性を示す。未処理のものでは 140℃ で 47% 程度の N₂ 転化率と比較的低い活性しか示さなかったが、25wt% の MoO₃ 添加により 77% の N₂ 転化率が得られ

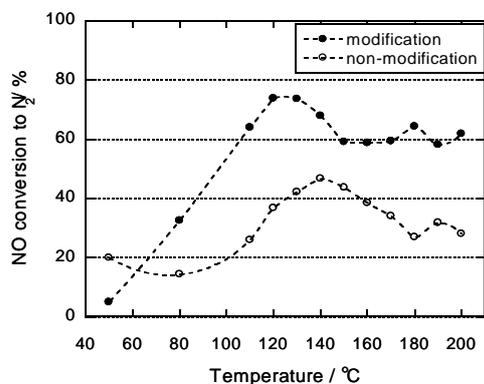


図 1 Pt/Al₂O₃ 触媒における脱硝特性に及ぼすモリブデン酸による表面修飾効果

た。また、Pt/Al₂O₃ では多量の N₂O の副生が見られたが、MoO₃ 修飾を行った触媒では全温度域において N₂O の生成量が減少し、高い N₂ 選択性を示した。なお、化学量論比で Al₂(MoO₄)₃ となるように MoO₃ を添加した触媒では N₂ 転化率は 34% まで低下し、γ-Al₂O₃ と Al₂(MoO₄)₃ 相が共存することが触媒の活性に寄与していることがわかった。

触媒活性の違いを調べるために、上述の触媒について固体酸性の程度を NH₃-TPD によ

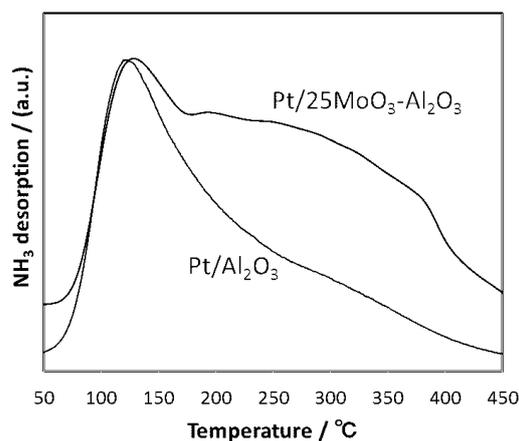


図 2 Pt/Al₂O₃ 触媒のモリブデン酸による表面修飾の有無での酸性度評価

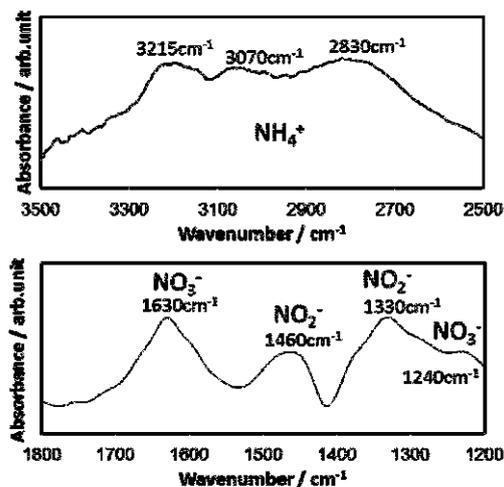


図 3 Pt/Al₂O₃ 触媒のモリブデン酸による表面修飾の有無での酸性度評価

り見積もった。結果を図 2 に示す。未修飾の触媒では 90℃ 付近に NH₃ 脱離ピークが確認されたのに対して、MoO₃ 修飾後の触媒では 120℃ 付近の脱離ピークに加えて、170~400℃ にもブロードな脱離ピークが確認された。これらの結果から、Al₂O₃ 担体に MoO₃ で修飾することにより固体酸点が形成されていることが確認された。

さらに、良好な活性を示した触媒について、

反応中の表面吸着種を DRIFTS により同定した。図3に見られるように 2830cm^{-1} , 3070cm^{-1} , 3215cm^{-1} に NH_4^+ に帰属される吸収バンドが観察され、これまで見出してきた固体酸性を有する担体を用いた白金触媒と同様に、酸素共存化においてもアンモニアが反応中間体として生成していることが確認された。Pt/Mo- Al_2O_3 の NH_3 -SCR 能を調べた結果、良好な活性が報告されている ZSM-5 と同程度の特性が得られた²⁾。Pt/Mo- Al_2O_3 において見られた良好な活性は副生した NH_3 が効率的に NO_x の還元利用されたことによるものと考えられる。

<複合型高性能脱硝触媒>

研究に先立ち、担体の粒子形態制御、すなわち担体表面の化学状態の違いが脱硝特性に与える影響を調べた。

水酸化アルミニウムとリン酸を出発物質として、種々の条件下、水熱合成により AlPO_4 担体を作製した。得られた AlPO_4 の SEM 観察を行なった。結果を図4に示す。添加剤無しの条件では、 $100\ \mu\text{m}$ 程度の粗大な粒子の混在が認められたのに対して、テトラエチレングリコールを若干量添加したものは、数 μm 程度の正八面体粒子と球状の粒子の生成が確認された。また、テトラエチレングリコールを添加したサンプルの XRD パターンから、(105)面において特異的な成長が起きていることも確認された。

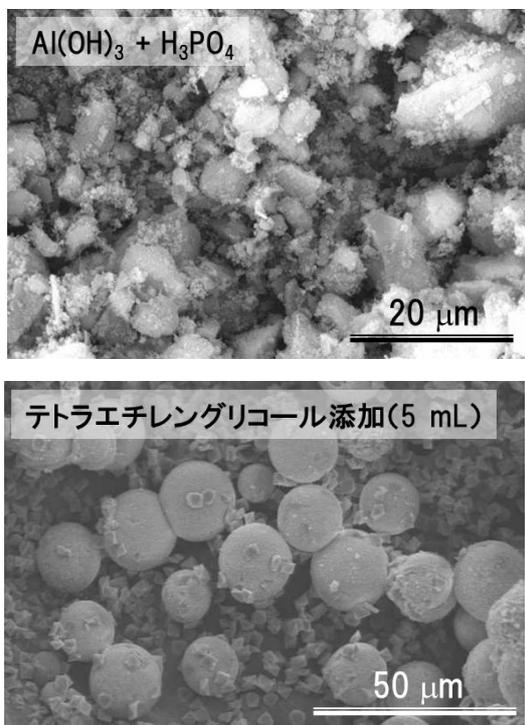


図4 水熱合成法により作製した AlPO_4 の SEM 観察像 (上: 添加剤なし、下: エチレングリコール添加)

この形態制御された AlPO_4 粉末から作製した Pt 担持触媒の NO_x 還元活性を評価したところ、 $110\sim 170\ ^\circ\text{C}$ で約 50% の N_2 転化率が得られ、市販の試薬ベースの AlPO_4 から作製したもの ($140\ ^\circ\text{C}$ 、約 40% の N_2 転化) に比べて高い触媒活性を示した。このことから、特異結晶面を有する AlPO_4 に担持された白金触媒では、担体と金属との物理的・化学的相互作用が働くことで、良好な脱硝特性が発現することが確認された。さらに、本触媒についても DRIFTS により反応過程における化学吸着種を評価した結果、これまでの酸性担体を用いた白金触媒で見られたようにアンモニアの生成が観察された。

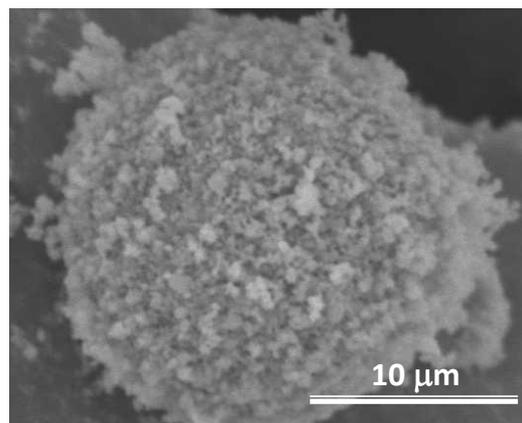


図5 Pt/ AlPO_4 -ZSM5 複合化触媒の SEM 像

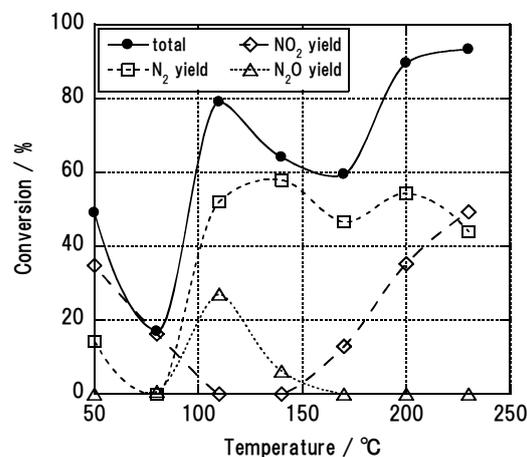


図6 Pt/ AlPO_4 -ZSM5 複合化触媒の脱硝特性

次に、酸素共存下においても NH_3 が生成可能な Pt/ AlPO_4 触媒と良好な NH_3 -SCR 活性を有する ZSM5 触媒との複合化を検討した。ここでは、pH の違いによりゼータ電位の極性が変化することを利用して、静電的な相互作用により複合化を行った。Pt/ AlPO_4 は pH = 3 から pH = 4 に変化する過程で表面電位がプラスからマイナスに変化する。一方で、ZSM5

では今回の測定 pH 域 (pH = 3~10) では常にマイナスの電位を帯びていた。そこで、pH = 3 のバッファー溶液中で両触媒を複合化させた。複合化後の SEM 像を図 5 に示す。粒径の細かな ZSM5 により球状の Pt/AlPO₄ 表面が均一に被覆されていることが確認できる。この複合化触媒について脱硝特性を評価した結果、N₂ 転化率は 110 ~ 200 °C で約 50~60% となり (図 6)、単独の Pt/AlPO₄ では、110 ~ 170 °C で約 50% の N₂ 転化率であったことから、触媒稼働温度ウィンドウの拡張および NO_x 還元活性についても改善することができた。比較として、乳鉢により物理的混合により作製した Pt/AlPO₄ - ZSM5 についても脱硝特性を評価した結果、110 ~ 140 °C で約 40% の N₂ 転化率となり、単独の Pt/AlPO₄ に対しても活性が低下する結果となった。以上のことから、Pt/AlPO₄ と ZSM5 との界面状態が、触媒活性に影響していることが示唆された。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 2 件)

- ① M. Itoh, M. Takehara, M. Saito, and K. Machida, NO_x reduction Activity over Phosphate-supported Platinum Catalysts with Hydrogen under Oxygen-rich Condition, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, 査読あり, 2011, 172007/1-4.
- ② M. Itoh, J. Iwamoto, N. Tajima, and K. Machida, DeNO_x catalytic activity over Pt/Al₂O₃ prepared by solvothermal method, *Mater. Phys. Chem.*, 査読あり, 2010, 587-591.

[学会発表] (計 10 件)

- ① 伊東正浩, NO_x 浄化用酸化物担持白金触媒の表面修飾効果, 触媒学会第 109 回触媒討論会, 2012 年 3 月 28 日, 東京.
- ② 伊東正浩, NO_x reduction properties on the surface-sulfated Pt/CeO₂ catalysts, ECO-MATES2011, 2011.11.28, 大阪.
- ③ 伊東正浩, NO_x reduction activity over phosphate-supported platinum catalysts with hydrogen under oxygen rich condition, 3rd International Congress on Ceramics, 2010.11.15, 大阪.

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

伊東 正浩 (ITOHI MASASHIRO)

大阪大学・工学研究科・助教

研究者番号: 90343243