

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 13 日現在

機関番号：32702

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656494

研究課題名(和文)相転移による窒素酸化物の貯蔵機能を利用した新規高容量窒素酸化物貯蔵還元触媒の設計

研究課題名(英文) Mechanistic Study of NO<sub>x</sub> Storage and Reduction Behavior over Pt/Alkali Metal Nitrate Nanocomposite Catalysts

研究代表者

内藤 周式 (NAITO, SHUICHI)

神奈川大学・工学部・教授

研究者番号：20011710

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では担体表面層の相転移に基づき、Kイオンの表面からバルクへの移動により多量のNO<sub>x</sub>貯蔵と速やかな酸化還元サイクルを可能とするNO<sub>x</sub>貯蔵還元反応の機構の解明と性能の更なる向上を目指した。高性能触媒が持つべき特性として、以下の3点が明らかとなった。(1)速やかなNO酸化とKNO<sub>3</sub>還元を実現するため、主金属のPtが高分散状態にあること(2)NO<sub>x</sub>運搬および貯蔵体であるKイオンの速やかな移動が可能なバルク結晶構造を有すること(3)KNO<sub>3</sub>に酸化された際に、担体表面で高分散状態を保つような安定な表面構造を構築することを結論し、ナノ微結晶アナターゼ構造のTiO<sub>2</sub>が高性能を示すことを見出した。

研究成果の概要(英文)：Recently we have found that K-titanate nanobelts (KTN) possess highest capacity and excellent response for NO<sub>x</sub> storage reduction processes as supports. To investigate the mechanism of this process, we have employed various physico-chemical surface techniques such as XPS, XRD, EXAFS and FT-IR. We have also employed different crystalline structure TiO<sub>2</sub> supports with various loading amounts of Pt and KNO<sub>3</sub> to study the activity and selectivity controlling factors for NSR processes. We could conclude the following three factors were important as the NSR catalyst in the Pt-K/TiO<sub>2</sub> system; (1) smaller Pt metal particles for rapid NO oxidation and KNO<sub>3</sub> reduction, (2) facile migration of K cations from and back to the K-rich layers during NO<sub>x</sub> storage and reduction processes, (3) existence of a certain surface structure to maintain high dispersion of K cations.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、触媒・資源化学プロセス

キーワード：NO<sub>x</sub>貯蔵量 完全貯蔵時間 相転移 NO<sub>x</sub>貯蔵還元触媒 カリウムチタネート アナターゼ ルチル

### 1. 研究開始当初の背景

二酸化炭素の削減という地球規模での環境課題に対し、燃焼効率の向上は現実的で有効な解決手段である。その目標のため移動発生源である自動車では、希薄燃焼 (lean burn) エンジンの開発が進められてきた。一方、自動車排ガス中の有害成分である炭化水素、一酸化炭素、窒素酸化物の除去に関しては三元触媒システム (Rh-Pd-Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) が 30 年前から実用化され今日に至っている。このシステムは排ガス浄化の面では非常に優れているが、空燃比 (air/fuel ratio : A/F) が 14.6 の理論空燃比燃焼 (stoichiometric) に制限されている欠点がある。

1995-96 年、トヨタ自動車が開発された窒素酸化物貯蔵還元触媒 Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (NO<sub>x</sub> storage reduction catalyst : NSR 触媒) は、この状況を打破する画期的な触媒技術であった。従来の三元触媒では酸素過剰雰囲気下 (lean burn) で、Pt 上で NO の酸化により生成する NO<sub>2</sub> を完全に除去することは難しいが、NSR 触媒系では Pt 金属近傍に BaO が存在しており、過剰 NO<sub>x</sub> は BaO 表面で Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 層を形成して一時的に貯蔵蓄積される。エンジンが理論空燃比 (stoichiometric A/F) に戻ると逆反応で Pt 上にもどる NO<sub>2</sub> が炭化水素、CO や H<sub>2</sub> により還元され、N<sub>2</sub> となって除去される。このサイクルを繰り返すことにより希薄燃焼エンジンでも効率よい NO<sub>x</sub> 除去が実現されつつある。しかし、現状の Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒にも以下のような改善点が挙げられる。(1) NO<sub>x</sub> 貯蔵容量の増加、(2) すばやい貯蔵還元レスポンスのための反応速度の増大、(3) 燃料中の微量硫黄成分による触媒活性の劣化、(4) 触媒性能再生のための高温処理。

本申請では、これらの問題点を解決できる特異な NO<sub>x</sub> 貯蔵還元機構をもつ新規ナノ構造触媒系の創製を目指す。

### 2. 研究の目的

我々は最近、従来の窒素酸化物貯蔵還元触媒システム Pt-BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも数倍 NO<sub>x</sub> 貯蔵量が多く、水素や一酸化炭素などの還元剤で効率よく N<sub>2</sub> として浄化可能な Pt-KNO<sub>3</sub>/Titanate ナノペルト触媒の調製に成功した。本研究では、まず種々の表面分光法を駆使して、その特異な NO<sub>x</sub> 貯蔵還元メカニズムと活性点構造の解明を試みる。次に、我々が既に調製に成功しているメソポーラスアルミナや TiO<sub>2</sub> ナノチューブ内壁に Pt-KNO<sub>3</sub>/Titanate ナノペルトと類似の Pt-K-Ti からなる活性点構造を構築し、更に活性・選択性が高く耐久性にも優れた高性能窒素酸化物貯蔵還元ナノ構造触媒の創製を目指す。

### 3. 研究の方法

チタニア (P-25, ST-01, MT-150A) 担持触媒は Pt 担持率を 1.5 wt%、KNO<sub>3</sub> 担持率を 10~41 wt% として含浸担持することで調製した。KTN は KOH aq 10 mol/L に TiO<sub>2</sub> (P-25) を入れ室温で 1 h 攪拌後、ステンレス製オートクレーブに移し、130 °C で 4 日間加熱して合成した。KTN 担持触媒は、Pt 担持率を 0.1~3.0 wt% で変化させ、アルカリ金属硝酸塩の担持率は 2 mmol/g に統一して含浸法により調製した。また Na と K 添加触媒は Na 及び K 担持率を変えて調製した。触媒は固定床常圧流通系パルス反応装置を用いて触媒 (100 mg) を 350 °C で H<sub>2</sub> 還元後、NO-O<sub>2</sub>/He 混合ガス、H<sub>2</sub>/He 混合ガスを流すことで貯蔵還元特性を調べた。キャラクタリゼーションとして TG-DTA, XRD, BET, in-situ XPS, SEM, FT-IR 及び TEM 観測を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) 種々のチタニア担持 1.5wt%Pt-K 触媒による NO<sub>x</sub> 貯蔵還元反応の検討

Fig.1 に種々のチタニア担持 1.5 wt% Pt-KNO<sub>3</sub> 触媒 (1.5Pt-K/TiO<sub>2</sub>) 上での 350 °C における NO<sub>x</sub> 貯蔵実験の結果を示す。触媒層出口で NO が全く観測されない完全貯蔵時間は同じチタニア担体でも結晶構造により異なり K 担持量が 20 wt% の時、P-25 (Rutile/Anatase = 0.8) 担持触媒が 13 min、ST-01 (Anatase) 担持触媒が 2 min、MT-150A (Rutile) 担持触媒が 5 min となり、P-25 担持触媒が最も優れていた。また NO<sub>x</sub> 貯蔵量 (図中表記) も P-25 担持触媒が最も優れており 1.53 mmol/g の NO<sub>x</sub> を貯蔵した。チタニア担持触媒は貯蔵/還元のサイクルを繰り返しても NO<sub>x</sub> 貯蔵量の減少が少なく、触媒耐久性が良かったため、K の

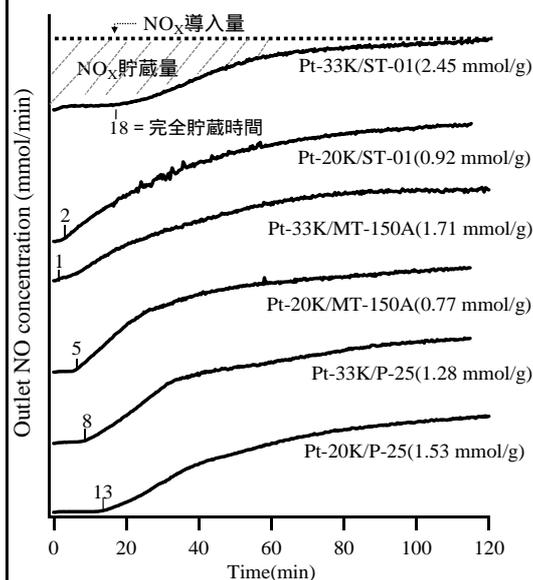


Fig. 1. 種々のチタニア担持 Pt-K 触媒上での NO<sub>x</sub> 貯蔵過程における出口 NO 濃度。

担持量の増加による NO<sub>x</sub> 貯蔵能の向上を目指した。Fig. 1 からわかるように P-25 担持触媒は K 担持量の増加に伴い NO<sub>x</sub> 貯蔵能が減少する結果となった。MT-150A 担持触媒では K 担持量の増加と共に NO<sub>x</sub> 貯蔵量が增大したが、NO<sub>x</sub> 完全貯蔵時間は低下した。ST-01 担持触媒では K 担持量の増加と共に NO<sub>x</sub> 貯蔵量が大幅に向上し、NO<sub>x</sub> 完全貯蔵時間も 33wt%において 2 min から 18 min へと飛躍的に向上した。

### (2) KTN 担持 Pt-アルカリ金属イオン触媒による NO<sub>x</sub> 貯蔵還元反応の検討

Table 1 の上段に種々のアルカリ金属硝酸塩を添加した 1.5Pt/KTN 触媒上での 350 °C における NO<sub>x</sub> 貯蔵実験の結果を示す。活性序列は K > Na > Rb > Cs >> Li となり 1.5Pt-20K/KTN 触媒が最も高い NO<sub>x</sub> 貯蔵量を示した。そして NO<sub>x</sub> の完全貯蔵時間も同様の結果となった。また貯蔵/還元過程を繰り返しても NO<sub>x</sub> 貯蔵量は減少することなく高い触媒耐久性を示した。更に多くの NO<sub>x</sub> を貯蔵させるために Na 及び K 担持率に対する NO<sub>x</sub> 貯蔵量の依存性を検討した結果 (Table 1 の中段)、Na の場合は担持率を上げてみてもわずかに NO<sub>x</sub> 貯蔵能が向上するのみであり 27 wt% まであげると逆に劣化する結果となったのに対し、K は 33 wt% まで担持率を増やすことで NO<sub>x</sub> 貯蔵能の劇的な増加 (2.41 mmol/g) が観測され、従来の NSR 触媒である Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒の 0.8 mmol/g をはるかに超える NO<sub>x</sub> 貯蔵量となった。しかし 41 wt% の場合、Na の時と同様に NO<sub>x</sub> 貯蔵量が減少する結果となった。Pt の粒子径依存性を検討した結果を Table 1 の下段に示すが、活性序列は 0.5 > 1.5 > 0.1 > 3.0 wt% となり担持率が 0.5 wt% の Pt-20K/KTN 触媒が最も優れた活性を示した。したがって、Pt の粒子径が NO<sub>x</sub> 貯蔵能に影響を及ぼすことが明らかになった。

Table 1 350 °C での NO<sub>x</sub> 貯蔵量と完全貯蔵

	NO <sub>x</sub> 貯蔵量 (mmol/g)	完全貯蔵時間 (min)
1.5Pt-13Li/KTN	0.45	8
1.5Pt-17Na/KTN	1.42	20
1.5Pt-20K/KTN	1.56	25
1.5Pt-27Rb/KTN	1.28	16
1.5Pt-33Cs/KTN	1.25	14
1.5Pt-22Na/KTN	1.74	28
1.5Pt-27Na/KTN	1.50	23
1.5Pt/KTN	0.36	4
1.5Pt-26K/KTN	2.04	32
1.5Pt-33K/KTN	2.41	34
1.5Pt-41K/KTN	1.52	20
0.1Pt-20K/KTN	1.36	17
0.5Pt-20K/KTN	1.71	28
3.0Pt-20K/KTN	1.27	15

高い NO<sub>x</sub> 貯蔵量を示した 1.5Pt-33K/KTN 触媒の酸化還元特性と安定性を調べるため、

Lean-Rich サイクルテストを反応温度 350 °C で行った。その結果を Fig. 2 に示す。Lean は NO<sub>x</sub> を貯蔵する過程であり、Rich は NO<sub>x</sub> を還元する過程である。Rich の間の生成物は N<sub>2</sub> と H<sub>2</sub>O のみであり、N<sub>2</sub>O や NH<sub>3</sub> など副生成物は検出されなかった。K の担持率依存性の検討を行った結果、NO<sub>x</sub> の出口濃度は K 担持率の増加に伴い減少し 26, 33 wt% の時に最小となり、6 分間 NO<sub>x</sub> を完全に捕捉し、NO<sub>x</sub> は検出されなかった。しかし 41 wt% まで上げると前述の NO<sub>x</sub> 貯蔵実験と同様に完全貯蔵時間が短くなる結果となった。

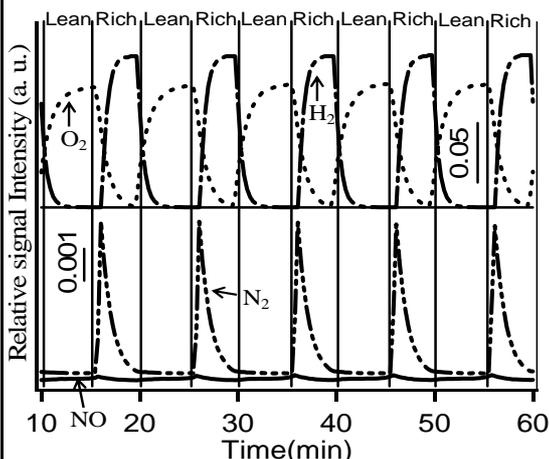


Fig. 2 Lean-Rich サイクルテスト

### (3) キャラクターリゼーション

Pt-K/KTN 触媒の NO<sub>x</sub> 貯蔵機構を明らかにするために赤外分光法 (FT-IR) を用いて表面の吸着種を観察した。その結果を Fig. 3 に示す。まず NO+O<sub>2</sub> 混合ガスを室温で吸着させると 1350 cm<sup>-1</sup>, 1413 cm<sup>-1</sup> に NO<sub>3</sub><sup>-</sup> monodentate 種に帰属可能なピークと 1303, 1540 cm<sup>-1</sup> に NO<sub>3</sub><sup>-</sup> bidentate 種と思われるピークが観測された (Fig. 3(A))。この結果は (B) の 200 °C までの昇温では変化しなかったが、(C) に示すように 350 °C まで昇温すると NO<sub>2</sub> 由来の 1250 cm<sup>-1</sup> が観測され、1400 ~ 1350 cm<sup>-1</sup> の間で KNO<sub>3</sub>

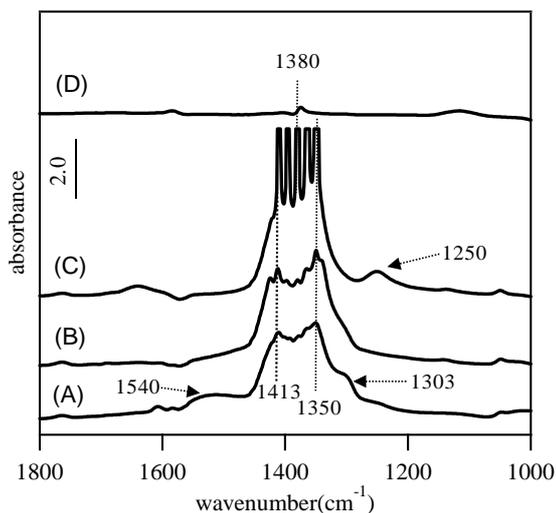


Fig. 3. 1.5Pt-10K/KTN の FT-IR スペクトル (A)-(C) NO + O<sub>2</sub>; (A) 室温, (B) 200 °C, (C) 350 °C, (D) H<sub>2</sub> (350 °C)

に帰属されると思われるピークの飽和がみられた。

次に  $H_2$  還元を行うと Pt-K/KTN 触媒は  $350^\circ C$  で還元され、完全に窒素由来の吸着種が取り除かれていることがわかった (Fig. 3(D))。この結果からこの Pt-K/KTN 触媒は  $350^\circ C$  で効率的に  $NO_x$  貯蔵及び還元を行うことが分かる。

(2)で述べたが Pt-K/KTN 触媒は  $NO_x$  貯蔵還元反応に優れた  $NO_x$  貯蔵還元能を示すが、担持率を 41 wt%まで上げると  $NO_x$  の貯蔵/還元活性が低下することが明らかになった。そこで、この挙動の違いを調べるため TEM 観察により  $H_2$  還元後の Pt の粒子径及び K の担持率に伴うナノベルト構造の形態変化を観察した。1.5Pt-K/KTN 触媒の TEM 画像を Fig. 4 に示す。KTN 担体上の Pt は 1~2 nm の粒子径のものが観察され、非常に高分散の状態であった。そして KTN 担体は K の担持率が 26 wt%より低いとき、ナノベルト構造は反応後も完全に維持されていることがわかった(A, B)。しかしながら 33 wt%の場合、不規則な粒子の形成が観察され(C 矢印)、41 wt%ではナノベルトのほとんどが破壊されていることがわかった(D)。従ってナノベルト構造の崩壊が  $NO_x$  の貯蔵/還元活性の低下を招く原因であり、K 担持率の制御が重要であることが示唆された。

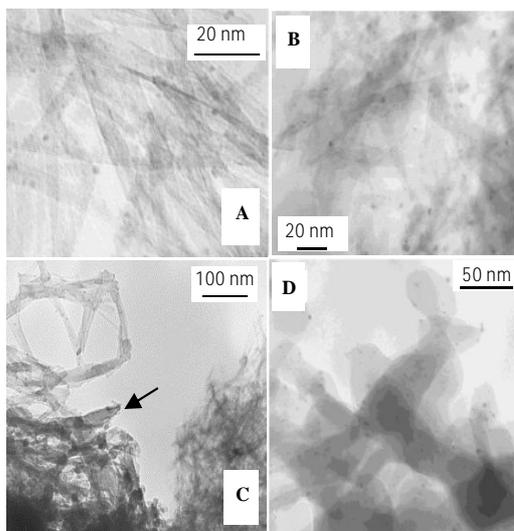


Fig. 4  $H_2$ 還元後触媒のTEM画像  
(A) 1.5Pt-20K/KTN, (B) 1.5Pt-26K/KTN,  
(C) 1.5Pt-33K/KTN, (D) 1.5Pt-41K/KTN.

Fig. 5 には KTN 及び 1.5Pt-20K/KTN 触媒の  $NO_x$  貯蔵還元サイクルにおける XRD 回折像の変化を示している。(b)の触媒調製後の試料では(a)KTN担体と比較して  $23.5^\circ$  と  $27.2^\circ$  に含浸担持した  $KNO_3$  の回折ピークが確認できる。次に(c)の  $H_2$  還元後の試料では  $KNO_3$  のピークは消失し、 $27.7^\circ$  と  $30.7^\circ$  に K-rich titanate に同定可能なピークが出現した。(d)の  $NO_x$  再貯蔵後はこれらのピークが消失し  $KNO_3$  が再び観測されることからこの両者

が貯蔵還元過程に關与するものと推定された。

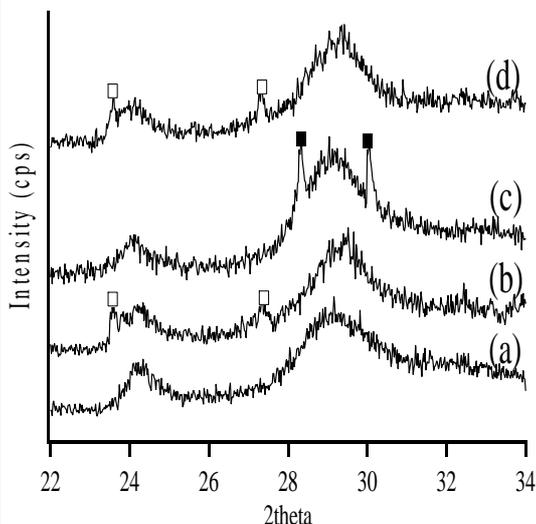


Fig. 5. KTN(a), 1.5Pt-20K/KTN(b)-(d)の XRDパターン; (b) 触媒調製後, (c)  $H_2$ 還元後 (d)  $NO_x$ 貯蔵後 □ $KNO_3$ , ■K-rich titanate.

調製した KTN と 1.5Pt-20K/KTN 触媒の  $NO_x$  貯蔵状態および  $H_2$  還元状態の in-situ XPS 測定の結果より、 $NO_x$  貯蔵状態では Pt 4f  $_{7/2}$  遷移は観測されず、 $H_2$  還元状態で Pt が表面層にあることが観測された。Ti 2p  $_{3/2}$  遷移では貯蔵/還元で価数の変動が観測されなかった。しかしながらピーク強度は大きく異なり KTN 担体及び  $H_2$  還元状態に比べて  $NO_x$  貯蔵状態では約 1/10 まで減少した。また O 1s に関しては  $NO_x$  貯蔵状態で  $KNO_3$  に同定できる 532.8 eV のピークのみであり KTN 担体由来のピークは観測されなかった。一方、 $H_2$  還元状態では KTN 担体由来の 529.4 eV のピークのみが観測された。又、N 1s 遷移の  $NO_x$  貯蔵時に  $KNO_3$  (407.1 eV)、 $H_2$  還元後に消失する結果と一致した。さらに  $K^+$  の状態は  $NO_x$  貯蔵酸化状態では  $KNO_3$  に同定できる  $K^+$  (292.7 eV) になっているのに対し、 $H_2$  還元状態では低 Binding energy 側にシフトし、KTN 担体由来のピーク (292.2 eV) であることが明らかになった。以上の結果から貯蔵状態では触媒表面は  $KNO_3$  に覆われており、還元状態では  $K^+$  が KTN 表面層に潜り込むことを示唆している。

Pt-K/KTN 触媒の  $NO_x$  貯蔵還元挙動及びキャラクタリゼーションの結果を踏まえて、KTN 触媒上での  $NO_x$  貯蔵還元反応のメカニズムは次のように推測できる。含浸した  $H_2PtCl_6$  と  $KNO_3$  は  $H_2$  還元によって担体表面上に K-rich layer ( $K/Ti > 0.25$ ) および Pt 金属粒子を形成する。そして KTN 上で含浸した  $KNO_3$  の量が増えるほど K-rich layer の厚さは増加する。最初に  $NO_x$  貯蔵反応中に NO は  $NO_2$  に Pt によって酸化した後、K-rich layer から  $K^+$  が移動し表面で  $KNO_3$  を形成する。そして最終的に担体

全体の表面を覆う。そのため高い NO<sub>x</sub> 貯蔵量を示す。そして NO<sub>x</sub> 還元反応中に形成された KNO<sub>3</sub> が還元され、K<sup>+</sup> は再び K-rich layer に戻ることが考えられる。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

##### [雑誌論文](計 3 件)

T. Nazawa, Y. Mizukoshi, A. Yoshida, S. Naito.  
“Aqueous phase reforming of ethanol and acetic acid over TiO<sub>2</sub> supported Ru catalysts”  
Applied Catal B, 146(2014)221-226. (査読有)

T. Miyao, A. Yoshida, H. Yamada, S. Naito,  
“Mechanistic study of hydrogen occlusion in hollow silica nano-spheres encapsulating iridium metal”

J. Mol. Catal., A, General, 378(2013) 174-178. (査読有)

A. Yoshida, W. Shen, T. Eda, R. Watanabe, T. Ito, S. Naito, “NO<sub>x</sub> storage/reduction over alkali metal nitrate impregnated titanate nanobelt catalysts and investigation of alkali metal cation migration using XPS”,  
Catal. Today, 184(2012)78-82. (査読有)

##### [学会発表](計 3 件)

渡邊嶺, Shen Weihua, 工藤祐希, 高橋克明, 吉田暁弘, 内藤周式

「ナノベルト構造を持つカリウムチタネート (KTN) による NO<sub>x</sub> 貯蔵還元反応の検討

第 112 回触媒討論会, 2013 年, 9 月 18 日 ~ 20 日, 関西大学 (大阪)

伊藤哲, 渡邊嶺, 梶山貴大, 崎山佳那子, 吉田暁弘, 内藤周式

「CeO<sub>2</sub> 及び ZrO<sub>2</sub> 担持 KNO<sub>3</sub> 添加 Pt, Co, Cu 触媒上での NO<sub>x</sub> 貯蔵還元反応

第 110 回触媒討論会, 2012 年 9 月 24 ~ 26 日, 九州大学 (福岡)

S. Naito, W. Shen, Y. Watanabe, A. Yoshida  
“Mechanistic study of NO<sub>x</sub> storage and reduction behavior by in situ XPS and FT-IR over Pt/K/CeO<sub>2</sub> and Pt/K/ZrO<sub>2</sub> NSR catalysts”

15<sup>th</sup> International congress on catalysis, July, 12-16(2012), Munchen (Germany).

##### [図書](計 0 件)

##### [産業財産権]

出願状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :

出願年月日 :  
国内外の別 :

取得状況 (計 0 件)

名称 :  
発明者 :  
権利者 :  
種類 :  
番号 :  
取得年月日 :  
国内外の別 :

[その他]  
ホームページ等

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者  
内藤 周式 (NAITO Shuichi)  
神奈川大学・工学部・教授  
研究者番号 : 20011710

(2) 研究分担者  
( )

研究者番号 :

(3) 連携研究者  
( )

研究者番号 :