

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2017

課題番号：26340056

研究課題名(和文) アパタイト型化合物の結晶構造と表面特性を利用した非貴金属排ガス浄化触媒の開発

研究課題名(英文) Development of non-noble metal catalyst for exhaust gas purification using structural and surface properties of apatite-type compounds

研究代表者

加藤 純雄 (Kato, Sumio)

秋田大学・理工学研究科・准教授

研究者番号：50233797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：チャンネル内に遷移金属イオンを含有したアパタイト型リン酸塩を調製し、それを担体とした金属触媒の排ガス浄化活性の評価を行った。ハイドロキシアパタイトにCu水溶液を含浸後、加熱することでCuイオンがチャンネル内に導入できた。またチャンネル内に導入されたCuイオンが雰囲気により可逆的な出入りが可能であること、およびCuの導入により低温でのNOx還元活性が向上することを見出した。

研究成果の概要(英文)：The apatite-type phosphates containing Cu in the channel were prepared and the catalytic performance of the Cu-containing apatite supported metal catalysts was investigated. Cu ion was introduced by loading of a Cu aqueous solution on a hydroxyapatite and post-annealing. Reversible incorporation/deposition of Cu into the channel site was found. The introduction of Cu improved the catalytic activity for reduction of NOx at low temperature.

研究分野：無機材料化学

キーワード：排ガス浄化 アパタイト

1 . 研究開始当初の背景

自動車からの排ガスに含まれる有害成分である窒素酸化物(NO_x) , 一酸化炭素(CO) , 炭化水素(HC) は , 法的に排出量が規制されている。これらを含む排ガスを浄化するために自動車には三元触媒が搭載されている。現在の三元触媒では , 高耐熱性 , 高比表面積を有する Al₂O₃ 等に貴金属 (Pt , Pd , Rh) を微細な粒子として担持している。この貴金属の 50% 以上は自動車用として利用されており , 今後 , さらなる需要の増加が予想される。そこで研究代表者らは排ガス浄化用触媒の省・脱貴金属化を目指し , 浄化反応を促進する機能をもつ担体材料の開発を行っている。

貴金属を使用しない排ガス浄化触媒の候補としては , NO 選択還元反応に高い活性を示す Cu 含有ゼオライトや Ag を担持したアルミナ触媒 , 他 Fe 等の金属酸化物触媒が報告されている。中でも Cu , Fe や Ag を活性種とする触媒は高活性であるが , Pt , Pd に比べ活性 , 耐熱性の点で劣る。触媒活性向上には Cu などの活性種を担体上により微細な粒子として分散担持させることが重要であるが , その方法の一つとして金属複酸化物からの金属の析出の利用がある。これまでにペロブスカイト型酸化物 La(Fe,Co)O₃ に対し Pd が酸化雰囲気中で固溶 , 還元雰囲気中で析出する現象を利用して金属粒子の凝集を抑制でき高温での耐久性が向上すること (Nishihata et al. Nature, 418, 164, 2002) が報告されている。本研究では , 金属粒子を析出させる担体としてアパタイト型化合物に注目した。水酸基を含むアルカリ土類金属リン酸塩 : A₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (A:Ca, Sr, Ba) の結晶構造を図 1 に示す。この構造中には A イオンで形成されるチャンネルが存在し , その中の OH- は比較的容易に移動やイオン交換が可能である。Kazin らはこのチャンネルサイトを Cu , Fe , Ni などの遷移金属イオンが占有した化合物を合成している。(Kazin et al. Solid State Sci., 9, 82, 2007) このチャンネル内の遷移金属イオンは OH- と同様に格子内のイオンと緩やかに結合していると考えられ , 低酸素分圧下で還元され格子外に析出することが期待でき , 構成イオンの選択 , 雰囲気調整により金属の析出挙動を制御することが可能となる。

一方 , 研究代表者らはこれまでにアパタイト型ケイ酸塩 La_{9.33}Si₆O₂₆ に Pt を担持した触媒が , C₃H₆ を用いた NO 選択還元反応に対し , 同量の Pt を担持した Al₂O₃ 触媒と比べて , 比表面積が 10 分の 1 程度と小さいにもかかわらず , 同等以上の活性を示すことを見出している。(Kato et al., Stud. Surf. Sci. Catal., 172, 617 (2007)) さらに , 前述の A₁₀(PO₄)₆(OH)₂ を担体とした Pt 触媒が上記のアパタイト触媒に匹敵する活性を示すことを明らかにしている。これらの触媒においては , 希土類 , アルカリ土

類金属イオンを含む担体の固体塩基点が , 炭化水素種 (HC) の吸着と活性化が反応促進に寄与しており , このアパタイト型化合物上に Cu 等の遷移金属を微細粒子として析出させることができれば , 遷移金属触媒の活性向上が期待できる。

2 . 研究の目的

本研究は , アパタイト型化合物の「炭化水素活性化機能」と「チャンネルサイトを利用した活性金属種の導入による機能付加」を組み合わせた高活性な新規遷移金属触媒の開発を目指すものであり , 貴金属を含まない排ガス浄化用触媒開発のための指針を得ることを目的とした。

遷移金属イオン含有アパタイト型化合物 A₁₀(PO₄)₆M_xO_y では , A イオンに囲まれたチャンネル内に M および O イオンが存在する。これまでに A=Ca, Sr, Ba 系において M サイトに Cu を , A=Sr 系で Fe, Co, Ni, Zn を含む化合物が知られている。本研究では触媒活性種として主に Cu を含む化合物の合成を行い , 含有可能量 , 結晶構造および格子内での酸化状態を明らかにすることを目的の一つとした。さらに処理条件と析出金属種の形態 , 酸化状態 , 担体の組成との関係を調査し , 金属種の分散状態を制御するための因子を明らかにすることを目指した。

触媒性能の検討として排ガス浄化反応のうち , 現在課題となっている酸素過剰雰囲気における NO 分解に有効な炭化水素による NO 選択還元反応と炭化水素酸化反応をモデル反応として , 触媒活性の評価を行う。特に , 活性金属種酸化状態と活性の関係について検討する。

3 . 研究の方法

アパタイト型リン酸塩 A₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (A-HAp: A=Ca, Sr, Ba) を基本物質として , チャンネルサイト (OH- サイト) を Cu 等の金属イオンで置換した化合物の合成を行い , この化合物を各種雰囲気中で熱処理することでチャンネル内金属の固溶・析出挙動を調査する。さらに , チャンネル内に金属イオンを固溶させた化合物とさらに貴金属を担持した触媒を調製し , NO 還元反応に対する触媒活性と組成の相関を検討する。さらに , NO 還元反応機構を解明するために金属種の化学状態を調査する。具体的には主に (1) チャンネル内に遷移金属イオンを含有したアパタイト型リン酸塩の調製 , (2) 遷移金属含有アパタイトリン酸塩の熱的挙動 , (3) 遷移金属含有アパタイトリン酸塩の触媒活性 , (4) 遷移金属含有アパタイトリン酸塩担持貴金属触媒の調製と触媒活性の 4 点を主に検討し研究を進める。上記の検討結果より , アパタイト型触媒の諸物性と NO 還元反応機構に関する知見を得ることにより , 高活性な

排ガス浄化用触媒材料の開発指針を得る。

4. 研究成果

(1) チャンネル内に Cu イオンを含有したアパタイト型リン酸塩の調製

$A_{10}(PO_4)_6Cu_xO_y$ (A=Ca, Sr, Ba) は A-HAp に Cu 水溶液を含浸, 担持後加熱することにより合成した。A-HAp に, A:Cu=10:x (モル比 $x=0.2 \sim 1.0$) となるよう $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ 水溶液を含浸後, 60 °C で 3 h 以上乾燥した。次に, ペレット状に加圧成型し 1100 °C で 3 h 焼成後, 急冷を行った。焼成後の XRD パターンにはアパタイト相のピークのみが見られた。得られたアパタイト相の格子定数は Cu イオン導入量とともに増加したことから, Cu イオンがチャンネル内に導入できることがわかった。本方法はこれまでに報告されている, チャンネル内に遷移金属イオンを含有したアパタイト型リン酸塩の合成法に比べ, 簡便で短時間の合成が可能である。

(2) 遷移金属含有アパタイト型リン酸塩の熱的挙動の評価

$A_{10}(PO_4)_6Cu_xO_y$ のチャンネル内金属の固溶・析出挙動を調査するため, 熱重量分析法(TG)による検討を行った。 $Ca_{10}(PO_4)_6Cu_{0.6}O_y$ の空気中における TG 曲線において 625 °C 付近で重量が増加し, 875 °C 付近で減少, 950 °C 付近で再び増加が見られた。この測定後試料を N_2 中で TG 測定を行った結果, 850 °C 付近で重量減少が見られた。TG 測定前後の XRD パターンにおいて, 空気中での TG 測定後の試料では主相としてアパタイト型リン酸塩のピークが見られ, その他に CuO のピークが見られた。一方, N_2 中での測定後の試料はアパタイト型リン酸塩の単一相となり Cu 種は確認できなかった。このことから, TG 曲線に見られた重量増加はチャンネル内の Cu イオンの酸化による CuO の生成に伴うものであり, 析出した CuO は N_2 雰囲気下で還元されチャンネル内へ再固溶したと考えられる。上記検討の結果より, アパタイト構造のチャンネル内に導入された Cu イオンが雰囲気の調整により可逆的に出入りすることが可能であることを見出した。一方で, $Ba_{10}(PO_4)_6Cu_{0.6}O_y$ では, 同様の熱処理によるチャンネル内 Cu イオンの構造外への析出は確認できなかった。

(3) 遷移金属含有アパタイト型リン酸塩の触媒活性評価

チャンネル内に Cu を含有するアパタイト型リン酸塩 $A_{10}(PO_4)_6Cu_{0.6}O_y$ について $C_3H_6-O_2$ 酸化触媒活性の検討を行った。A=Ba, Sr, Ca いずれの場合も 300 ~ 400 °C から活性が発現し, Cu 含有量が増加すると C_3H_6 転化率が向上した。また, A=Ba の場合は T_{30} (転化率が 30% に達

する温度)が A=Ca, Sr の場合に比べ約 65 °C 低くなることがわかった。 $A_{10}(PO_4)_6Cu_{0.6}O_y$ (A=Ca, Sr, Ba)の活性測定前の Cu 2pXPS スペクトルのピーク面積比から Cu^+ および Cu^{2+} の存在割合を求めた結果, A=Ba>Sr>Ca の順で Cu^+ の存在割合が高くなった。これは A^{2+} イオンが大きくなることでチャンネルサイトの空間が広がり Cu^{2+} よりイオン半径が大きな Cu^+ が占有しやすくなった事が考えられ, 触媒上に Cu^+ が多く存在するほど最大転化率が上がり T_{30} が低温側へシフトする傾向が見られた。

(4) 遷移金属含有アパタイト型リン酸塩担持貴金属触媒の調製と触媒活性評価

$A_{10}(PO_4)_6Cu_xO_y$ (A=Ca, Sr, Ba)に Pt を担持した触媒 Pt/Cu_x-A-Hap (A=Ca, Sr, Ba)の触媒活性の比較を行った。重量比で同量 (0.20 mass%) の Cu を含む Pt/Cu_{0.034}-Ca-Hap, Pt/Cu_{0.05}-Sr-Hap および Pt/Cu_{0.067}-Ba-Hap を用いた $C_3H_6-NO-O_2$ 反応に対する活性評価を行った結果, A=Ca の場合, Cu を含まない Pt/Ca-Hap に比べ NO 転化率が 25% に達する温度 ($T_{25,NO}$) は 12 °C 低下し, A=Sr と同様に Cu を導入することで低温活性が向上することが分かった。また, 最大 NO 転化率は, Pt/Cu_{0.034}-Ca-Hap の方が僅かに高くなり, Pt/Cu_{0.05}-Sr-Hap では Cu 導入により低下した。一方で, A=Ba の場合は Cu を導入しても $T_{25,NO}$ は, ほとんど変わらず, 低温活性は向上しなかった。また, Pt/Ba-Hap に比べ最大転化率が低下したことから, Cu 導入により NO 還元反応の触媒活性が低下することが分かった。これらの結果から, A サイトイオンの電気陰性度が低下するほど (Ca > Sr > Ba), Cu 導入により触媒活性が低下する傾向が見られた。また, Cu を含まない Pt/A-Hap (A=Ca, Sr)の場合, Pt/Ca-Hap の方が高温で活性を発現することが報告されており, 担体の塩基特性が影響していることが示唆されている。本研究で用いた触媒も Cu の存在の他に, 担体の塩基特性が触媒活性に影響したと考えられる。

チャンネル内の Cu 量を変えた Pt/Cu_x-Sr-Hap ($x=0.05 \sim 0.6$) はいずれも 250 ~ 300 °C で $C_3H_6-NO-O_2$ 反応に対する活性を発現した。最大 NO 転化率に注目すると, Cu 量が多い組成で転化率が大きく低下した。Pt/Cu_x-Sr-Hap の Pt 4f XPS スペクトルから求めた反応前後における Pt 種の存在割合は, 反応後は, 反応前に比べ金属状態の Pt^0 の割合が増加した。これは, 酸化状態の Pt が C_3H_6 により還元されたことが理由として考えられる。また, Cu 量の増加に伴い Pt^0 量が減少したことから, Cu 導入により Pt の還元が抑制されることがわかった。 Pt^0 は NO 還元反応に対し高い活性を示すことが知られており, Cu による Pt 還元の抑制が NO 転化率低下の要因と考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. “Reversible Incorporation/Deposition Behavior of Cu on Hydroxyl Apatites by Heat Treatment at Elevated Temperatures”, Kato, S., Endo, T., Ogasawara, M., *Chem. Lett.*, **44**, pp. 1518-1520 (2015). 査読有
2. “Synthesis, Cu incorporation, and deposition of the apatite-type silicates, $(La,Ca)_{10}(SiO_4)_{6-x}(PO_4)_x Cu_yO_z$ ”, Kato, S., Endo T., Ogasawara, M., *J. Mater. Sci.*, **51**, pp. 6509-6516 (2016). 査読有

〔学会発表〕(計 8 件)

1. “含浸法による Fe 含有アパタイト型リン酸塩の合成”, 加藤純雄, 池田奨, 小笠原正剛, 平成 29 年度日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会講演要旨集, 1P43, p.43, 仙台, 2017 年 11 月 1 ~ 2 日.
2. “Cu 含有アパタイト型リン酸塩担持 Pt 触媒の NO 還元および C3H6 燃焼特性”, 加藤純雄, 遠藤智幸, 小笠原正剛, 日本セラミックス協会 2017 年年会, 3E20, 東京, 2017 年 3 月 17 ~ 19 日.
3. “Preparation and catalytic properties of apatite-type compounds for exhaust gas purification”, Kato, S., International Conference on Materials Processing and Applications (ICMPA-2016), IT-5, abstract p.3, Vellore, India, December 14 -16, 2016. (invited)
4. “Cu 含有アパタイト型リン酸塩担持 Pt 触媒の NO 還元特性”, 遠藤智幸, 小笠原正剛, 加藤純雄, 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 1P15, p.29, 札幌, 2016 年 10 月 27 ~ 28 日
5. “La-Ca-Si-P-O 系アパタイト型化合物への Cu の導入”, 加藤純雄, 遠藤智幸, 小笠原正剛, 日本セラミックス協会第 29 回秋季シンポジウム, 2H19, 東広島, 2016 年 9 月 7 ~ 9 日.
6. “アパタイト型リン酸塩への Cu イオンの固溶析出挙動”, 加藤純雄, 遠藤智幸, 小笠原正剛, 日本セラミックス協会 2016 年年会, 2L06, 東京, 2016 年 3 月 14 ~ 16 日.
7. “アパタイト型リン酸塩 $A_{10}(PO_4)_6Cu_xO_y$ (A = Ca, Sr, Ba) の合成と Cu の析出, 固溶挙動”, 遠藤智幸, 小笠原正剛, 加藤純雄, 日本セラミックス協会東北北海道支部研究発表会, 1P21, p.30, 米沢, 2015 年 10 月 16 ~ 17 日
8. “Cr, Al 含有デラフォサイト型銅複酸化物の酸素吸蔵特性”, 加藤純雄, 鈴木聖, 小笠原正剛, 日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム, 2R04, 富山, 2015 年 9 月 16 ~ 18 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 2 件)

1. 名称: 排気ガス浄化用触媒

発明者: 加藤純雄, 小笠原正剛, 岩倉大典, 山口道隆, 若林誉, 中原祐之輔
権利者: 国立大学法人秋田大学, 三井金属鉱業株式会社, 種類: 特許
番号: 特願 2015-141916
出願年月日 2015 年 7 月 16 日
国内外の別: 国内

2. 名称: 排気ガスの浄化用触媒
発明者: 加藤純雄, 小笠原正剛, 岩倉大典, 山口道隆, 若林誉, 中原祐之輔
権利者: 秋田大学, 三井金属鉱業株式会社
種類: 特許
番号: 特願 2016-129226
出願年月日: 2016 年 6 月 29 日出願
国内外の別: 国内

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕
ホームページ等 なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

加藤純雄 (KATO, Sumio)
秋田大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号: 50233797