

機関番号：11401
 研究種目：基盤研究(C)
 研究期間：2008～2010
 課題番号：20613001
 研究課題名(和文) 貴金属使用量低減を目指したアパタイト型ケイ酸塩を用いた排ガス浄化用触媒の開発
 研究課題名(英文) Development of apatite-type silicate supported catalysts for purification of exhaust gas to reduce precious metal consumption
 研究代表者
 加藤 純雄 (KATO SUMIO)
 秋田大学・大学院工学資源学研究科・准教授
 研究者番号：50233797

研究成果の概要(和文)：アパタイト型ケイ酸塩に白金を担持した、自動車排ガス浄化用触媒の開発を行った。その結果、ランタンおよびバリウムを含む組成のケイ酸塩を担体とした触媒が、実用材料であるアルミナ担持白金触媒より高い窒素酸化物浄化性能を示し、既往材料よりも貴金属使用量を削減した排ガス浄化用触媒の候補材料であることを提示した。さらに、担体組成が貴金属の化学状態に影響を及ぼすことを明らかにするなど、性能向上のための指針を確立した。

研究成果の概要(英文)：Development of apatite-type silicate supported Pt catalysts for purification of exhaust gas was performed. It was found that the apatite-type silicate supported catalyst containing La and Ba exhibited higher catalytic activity for NO reduction than conventional Al₂O₃ supported catalyst. The composition of the apatite-type supports affected chemical state of Pt, resulting in an effective promotion of a catalyst performance.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,500,000	450,000	1,950,000
2009年度	900,000	270,000	1,170,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：無機材料化学

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：排ガス浄化触媒、貴金属、アパタイト、環境材料、元素戦略

1. 研究開始当初の背景

自動車からの排ガス中には窒素酸化物(NO_x)、一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)などが含まれており、1970年代から排出量が規制されている。そのため、これら有害成分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。今後の排ガス規制の強化および温暖化ガスの削減の要求に対応するため、高い活性、特にNO_xを効率的に除去できる触媒が求められている。現在の

三元触媒には、高耐熱性、高比表面積のアルミナに浄化反応を促進する貴金属(Pt, Pd, Rh)が微細な粒子として担持されているが、これらの貴金属は、Pt, Pdは約半分、Rhは80%以上が自動車用として利用されている。今後ディーゼル車の排ガス規制強化などに伴って、さらに需要が増加することが予想されている。

一方で、銅含有ゼオライトや銀を担持したアルミナ触媒など貴金属を用いない触媒の研究も数

多く行われているが、耐熱性が低いことなどの問題があり、実用化には至っていない。

これらの背景を踏まえて、研究代表者らは少ない貴金属使用量でより高い浄化効率を示す触媒の開発を行っている。特に貴金属の排ガス浄化反応促進効果を高めることを企図した新規担体材料の探索研究を行っている。

その中で、物質中の酸素の動きやすさの指標の一つである酸化物イオン伝導性が高いアパタイト型ケイ酸塩に注目した。自動車排ガスは触媒により、CO および HC は酸化して水と二酸化炭素に、NO_x は還元して窒素と酸素に分解する。いずれも酸素が関与する反応であるため、浄化触媒の性能には、酸素と触媒成分である貴金属や担体との相互作用や担体となる物質中における酸素の移動しやすさが、大きく影響すると考えられる。また、アパタイト型ケイ酸塩は、生体材料として利用されるハイドロキシアパタイトと基本的な結晶構造が同じであるが、水酸基を含まず酸化物であるため自動車排ガス浄化用触媒に要求される耐熱性を有する物質であり、本物質の高機能化および高比表面積化が実現できれば、より少ない貴金属量で実用三元触媒材料であるアルミナ触媒を上回る性能を有する触媒を開発することが期待できる。

2. 研究の目的

本研究では高いイオン伝導性などの機能を有する酸化物を触媒担体として用いた高活性な NO_x 選択還元触媒の開発を目的としており、特にアパタイト型構造を有する化合物に注目した。アパタイト型ケイ酸塩は、希土類イオンで囲まれたチャンネル内に酸化物イオンが存在する。この酸化物イオンは SiO₄ 四面体の形成するイオンに比べ、周囲のイオンからの束縛が弱いと、格子内を移動しやすいことが知られている。さらにアパタイト型化合物の特徴としては、化学組成に幅があり、希土類サイトと酸素の入るチャンネルサイトへの空孔の導入が可能であることが挙げられ、これらの特徴は、(ア) 格子中の陰イオン(酸化物イオン)が反応に関与できる。(イ) 空孔の O₂ や NO といった酸素含有分子の吸着サイトとなりうるなど触媒担体の機能として有望なものである。

本研究では、上記のような特徴を有する酸化物の触媒材料としての有用性を探る。具体的には、炭化水素による NO_x 選択還元反応を対象に、貴金属を担持したアパタイト型化合物触媒を調製し、下記の事項について検討を行った。(1) アパタイト型ケイ酸ランタンを合成し、組成、結晶構造などに関する知見を得る。

(2) 合成したアパタイト化合物を担体とした貴金属(Pt, Rh, Pd)触媒を調製し、炭化水素による

NO_x 選択還元触媒としての性能の評価を行う。(3) アパタイト型化合物に担持された貴金属の化学状態や分散状態を調べるとともに、組成の異なる担体との比較からその特徴を明らかにする。

以上の検討から、アパタイト型ケイ酸塩担体の活性金属種に対する影響を調査することにより、貴金属使用量削減を可能とする触媒用担体の開発およびその指針を得ることを目的とした。

3. 研究の方法

(1) アパタイト型ケイ酸塩の合成および組成と担持貴金属触媒の活性の検討

排ガス浄化用触媒の活性種として用いられている貴金属(Pt, Pd, Rh)用担体としてのアパタイト型ケイ酸塩の有効性を検討するため、La_{9.33}Si₆O₂₆ に Pt, Pd および Rh をそれぞれ担持した触媒を調製した。また、アパタイト型ケイ酸塩の組成については、La およびアルカリ土類金属を含む組成を基本として、(a) La サイトの陽イオン欠損がない化学量論組成 La₈M₂Si₆O₂₆ (M=Ca, Sr, Ba)、(b) 格子内に過剰酸素を有する La₉MSi₆O₂₆ に注目して検討を行った。合成は固相反応法またはアルコキッド法を用いて行い、焼成条件は空气中 800~1400°C とした。得られた試料については X 線回折法(XRD)により相同定を行なった。比表面積は 77K における窒素吸着等温線より BET 法を用いて算出した。

触媒活性評価は、常圧固定床流通反応装置を用いて行った。26~32mesh に整粒した触媒 0.1g を石英ガラス製反応管に充填し、モデルガスを流量 500cm³/min で流通し、200~600°C の温度範囲で行った。活性評価は炭化水素による NO 選択還元反応(C₃H₆-NO-O₂反応)について行った。

(2) NO_x還元特性に影響を及ぼす因子の検討

NO_x還元反応においては、Pt の化学状態が活性に大きく影響する。触媒上の Pt の化学状態は X 線光電子分光法(XPS)により、酸化状態の Pt の還元特性を水素昇温還元法(H₂-TPR)により評価を行い、上記の担体組成を有する触媒の NO_x還元特性と比較し、担体組成が影響を及ぼす因子を検討した。H₂-TPR 測定においては 3% H₂-97% Ar ガスを流通させ、10°C/min で室温~600°C まで昇温した。このときの排出ガスを四重極型質量分析計へ導入し、試料の還元で生じる H₂O(m/e=18)の生成量および H₂(m/e=2)の消費量を測定し TPR 曲線を得た。

4. 研究成果

(1) アパタイト型ケイ酸塩担持 Pt 触媒の調製

La_{9.33}Si₆O₂₆、La₉MSi₆O_{26.5}、La₈M₂Si₆O₂₆ (M=Ca, Sr, Ba) について、アルコキッド法を用いて合成

を行なった。La₂O₃、MCO₃ およびテトラエトキシシランを出発原料としてゲルを調製し、さらに600°Cで焼成して得た前駆体を空气中1000°Cで24h、さらに1300°Cで6h焼成することで、いずれの組成においてもアパタイト型ケイ酸塩が単一相として得られた。得られたアパタイト型ケイ酸塩の比表面積は約1m²/gであり、組成の違いによる差はみられなかった。また、触媒担体上のPt分散度はいずれの組成においても約10%であり、担体組成がPtの分散性に影響しないことがわかった。

(2) 担持貴金属種の検討

アパタイト型ケイ酸ランタン担持貴金属触媒M/La_{9,33}Si₆O₂₆ (M=Pt, Pd, Rh)について、NO_x還元反応に対する活性評価を行った結果をFig.1に示す。Pt または Pd を担持した場合に高い活性を示すことがわかった。さらに、担体としてAl₂O₃を用いた場合と比較して、Pt触媒で活性向上が顕著に見られたことから、アパタイト型ケイ酸塩はPt用触媒担体として有効であることを見出した。

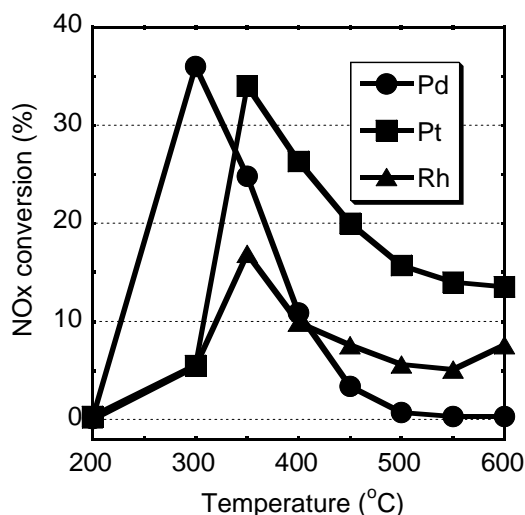


Fig.1 M/La_{9,33}Si₆O₂₆ (M=Pt, Pd, Rh)のC₃H₆-NO-O₂反応におけるNO_x転化率の反応温度依存性

(3) 触媒活性に対する触媒担体組成の影響

上記の結果を踏まえ、貴金属としてPtを担持した触媒について、担体組成が触媒活性に及ぼす影響を検討した。過剰酸素を含むPt/La₉ASi₆O_{26.5} (A=Ca, Sr, Ba)を用いたときの希薄燃焼条件におけるNO_x転化率の反応温度依存性をFig.2の点線で示す。いずれの組成においても325°Cで最大NO_x転化率が35~40%であり、担体組成によって大きな差がみられなかった。このことから、過剰酸素を含む組成の場合、Laサイトへのアルカリ土類金属置換ではNO_x浄化活性に対する影響が小さいことがわかった。

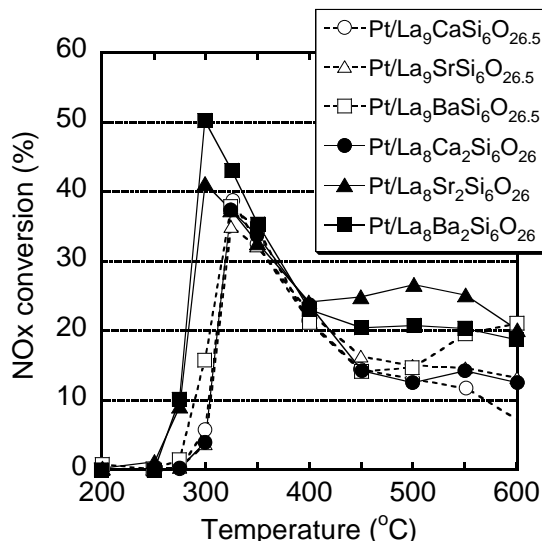


Fig.2 Pt/La₉ASi₆O_{26.5} および Pt/La₈A₂Si₆O₂₆ (A=Ca, Sr, Ba)のC₃H₆-NO-O₂反応におけるNO_x転化率の反応温度依存性

一方、化学量論組成Pt/La₈A₂Si₆O₂₆ (A=Ca, Sr, Ba)を用いたときのNO_x転化率の反応温度依存性をFig.1の実線で示す。M=Sr, Baの場合では、275°Cで活性が発現し、M=Baでは300°Cで最大NO_x転化率50%を示した。これは過剰酸素を含むPt/La₉ASi₆O_{26.5}触媒に比べNO_x還元触媒活性が高いことを示している。また、Pt/La₈A₂Si₆O₂₆組成の場合、M=Caに比べ、M=Baの場合に最大NO_x転化率が13%高く、活性発現温度が25°C低くなった。この結果は、Laサイトへのアルカリ土類金属置換のNO_x浄化活性に対する影響がPt/La₉ASi₆O_{26.5}に比べ大きいことを示している。これは、担体中のアルカリ土類金属の割合が高いためと考えられ、アパタイト型ケイ酸塩を担体とした貴金属触媒のNO_x還元特性の向上にはアルカリ土類金属などの塩基性成分の導入が効果的であることを見出した。

(4) 担体が活性種に及ぼす影響

触媒活性に対する担体組成の影響が大きくみられたPt/La₈A₂Si₆O₂₆ (A=Ca, Sr, Ba)について活性種であるPtの化学状態を検討するため、XPSによる分析を行った結果、いずれの触媒においてもPtは酸化状態(Pt²⁺およびPt⁴⁺)で存在し、NO_x還元反応中に金属状態のPtへ還元されることがわかった。また、還元特性を評価するため、H₂-TPR測定を行なった結果をFig.3に示す。水素消費ピーク温度はA=Sr, Baの場合にそれぞれ95°C, 89°Cであり、A=Ca (145°C)の場合よりも低くなった。また図示していないが、いずれの組成においてもH₂(m/e=2)の消費とはほぼ同じ温度域でH₂O(m/e=18)の生成が見られた。これらのピークはLa₈M₂Si₆O₂₆担体では見られなかったことから、触媒表面のPt種の還元によりH₂の消費とH₂Oの生成が起きたと考えられる。この

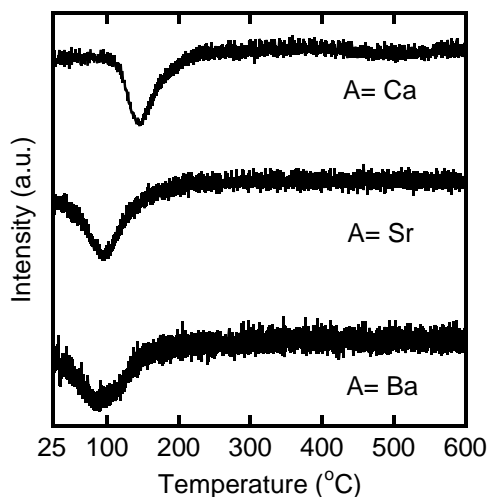


Fig.3 Pt/La₈A₂Si₆O₂₆ (A=Ca,Sr,Ba)の H₂-TPR 曲線

ことから A=Sr,Ba の場合 A=Ca に比べて触媒表面の Pt が還元されやすくなり、NO_x 還元特性が向上したと考えられ、アパタイト型ケイ酸塩触媒における担体組成が活性である Pt の電子状態に影響を及ぼしていることが明らかとなった。

(5) 実用触媒 Pt/Al₂O₃ 触媒との比較

アパタイト型触媒である Pt/La₈Ba₂Si₆O₂₆ と実用触媒である Pt/Al₂O₃ の触媒活性の比較を行った。その結果、Pt/La₈Ba₂Si₆O₂₆ は、C₃H₆ を用いた NO_x 選択還元反応において 160 m²/g の高い比表面積を有する Pt/Al₂O₃ よりも約 20% 高い最大 NO_x 転化率を示し、特に酸素濃度が高い場合には低温活性が向上することが明らかになった。

本研究では、アパタイト型ケイ酸塩担持 Pt 触媒について担体組成の触媒活性に及ぼす影響について検討した。その結果、化学量論組成アパタイト型ケイ酸塩 La₈A₂Si₆O₂₆ の場合、担体組成の触媒活性に及ぼす影響が顕著であり、Sr,Ba の置換により、触媒上の Pt の還元が促進されることで NO_x 還元特性が向上することが明らかとなった。

化学量論組成の Pt/La₈Ba₂Si₆O₂₆ は、実用触媒である Pt/Al₂O₃ と比べ、低温から高い活性を示し、さらに単位表面積当たりの活性が高いことから、従来触媒に比べて貴金属担持量を削減した場合でも必要な活性を維持できることが可能であると考えられ、省貴金属型排ガス浄化用触媒への応用・実用化が期待できる。

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 1 件)

①A. Ono, M. Abe, S. Kato, M. Ogasawara, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, S. Nakata, NO

reduction property of apatite-type La₈A₂Si₆O₂₆ (A = Ca, Sr, Ba) supported Pt catalyst", *Appl. Catal. B*, **103**, pp.149-153, 2011 査読有

[学会発表] (計 4 件)

①阿部晃聡, 加藤純雄, 小笠原正剛, 中田真一, 若林誉, 中原祐之輔, アパタイト型ケイ酸塩担持 Pt 触媒の NO_x 還元特性に対する担体組成の影響, 平成 21 年度化学系学会東北大会, 2009. 9. 21, 郡山

②小野富雅, 加藤純雄, 小笠原正剛, 中田真一, 若林誉, 中原祐之輔, アパタイト型 La₈A₂Si₆O₂₆ (A=Ca, Sr, Ba)担持 Pt 触媒の調製と窒素酸化物浄化特性, 第 20 回日本素材物性学会年会, 2010.6.22, 秋田

③A. Ono, M. Abe, S. Kato, M. Ogasawara, S. Nakata, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, Preparation and NO reduction property of (Ln,A)₁₀Si₆O₂₆ solid solution (Ln: lanthanide, A: alkali earth) supported Pt catalysts, *The 12th Japan- Korea Symposium on Catalysis*, Oct. 15, 2009, Akita

④A. Ono, M. Abe, S. Kato, S. Akiyama, M. Ogasawara, S. Nakata, T. Wakabayashi, Y. Nakahara, NO reduction property of (La,A)₁₀Si₆O₂₆ solid solution (A=Ca, Sr, Ba) supported Pt catalysts, *The 6th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT6)*, July. 22, 2010, Sapporo

6. 研究組織

(1)研究代表者

加藤 純雄 (KATO SUMIO)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・准教授

研究者番号:50233797

(2)研究分担者

中田 真一 (NAKATA SHINICHI)

秋田大学・大学院工学資源学研究科・教授

研究者番号:70312692