

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 16 日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23510089

研究課題名(和文)担体-金属間相互作用を制御した排ガス浄化用貴金属触媒の開発

研究課題名(英文)Development of a precious metal catalyst for exhaust gas purification by the controlling metal-support interaction

研究代表者

加藤 純雄(Kato, Sumio)

秋田大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：50233797

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：排ガス中のNOx還元用希土類スズ酸化物担持ロジウム触媒に注目し、担体酸化物の組成および貴金属の分散状態が触媒活性に及ぼす影響との関係を検討した。その結果、触媒活性と高温下での活性低下は、活性種であるロジウムの還元特性が支配因子であることを明らかにした。また、還元特性には担体中に含まれる希土類イオンなどが影響していることを示し、新規排ガス浄化用触媒の開発のための知見を得た。

研究成果の概要(英文)：Rare earth tin oxide supported Rh catalysts were focused as a candidate material for NO reduction in an exhaust gas. The influences of composition of the support material and metal dispersion on the catalytic activity were investigated. The catalytic activity and its degradation were controlled by reduction property of Rh. The reduction of Rh was affected by the composition of both rare earth metal and tin site.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：触媒 排ガス浄化 貴金属

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 (NOx)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) などが含まれており、これらの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。今後の排出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、高活性な触媒による排ガス浄化は重要な環境技術の1つである。現在の三元触媒には、高耐熱性、高比表面積の Al_2O_3 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、これらの貴金属の需要をみると、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、さらに需要が増加することが予想され、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、特に (i) 貴金属の機能向上と (ii) 凝集の抑制に有効な新規担体材料の探索を行っている。

本研究においては貴金属の機能向上の観点から、パイロクロア型酸化物などの機能性酸化物に注目した。パイロクロア型酸化物は結晶構造内に NO を吸着するサイトとなる酸化物イオン欠陥を有し、高い耐熱性を示すことから、排ガス浄化触媒材料として有望な物質群である。特に希土類 - スズを含む同型の酸化物は NO 直接分解触媒活性を有することが報告されている。また、研究代表者はスズ含有パイロクロア型酸化物を担体として Rh を担持した触媒は C_3H_6 を用いた NO 選択還元反応に対し、実用材料として用いられている Rh を担持した CeO_2 - ZrO_2 系触媒と比べて、比表面積が 10 分の 1 以下と小さいにも関わらず、同等の活性を示すことを見出している。今後、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触媒材料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。しかし、高温条件下での活性低下が比較的大きく、担体と貴金属元素の相互作用の制御が性能向上の鍵となっている。

一方、排ガス浄化用貴金属触媒における貴金属の凝集を抑制するための方法として、この担体 - 貴金属間相互作用を利用することが提案されている。貴金属が酸化状態にあると担体酸化物との化学結合が強まり、高温における凝集を抑制できるが、貴金属触媒の NO 還元反応に対する活性は、貴金属の化学状態、特に金属状態へ還元されやすい場合に高くなる。したがって、高い触媒活性と貴金属の凝集による活性低下を抑制するには、担体 - 貴金属間相互作用の最適化が必要である。

2. 研究の目的

前述のように研究代表者は、スズ含有パイロクロア型酸化物を触媒担体として用いた貴金属触媒が高い NO 選択還元触媒活性を

示すことを明らかにしている。本研究では、パイロクロア型酸化物などの複酸化物に注目し、酸化物の組成および結晶構造が触媒活性に及ぼす影響と酸化物上の貴金属の分散状態の関係を詳細に検討し、高い触媒活性と耐熱性を両立するための担体 - 貴金属間相互作用に関する知見を得ることを目的とした。さらに、固溶体形成によるパイロクロア型酸化物中の電子状態や原子間距離の変化が、酸化物上に担持された貴金属との相互作用に影響することが予測される。この相互作用の状況を貴金属の化学状態を評価することにより検討した。

担持貴金属触媒による排ガス浄化反応機構の検討は、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 還元の有効な炭化水素による NO 選択還元反応などをモデル反応として行った。担体が活性種となる貴金属に及ぼす効果と酸化物担体の活性発現に及ぼす影響に関する情報を得ることにより、活性向上のための指針が得られるものと考えられる。

3. 研究の方法

パイロクロア型希土類スズ酸化物 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln: 希土類) を基本物質として Ln および Sn サイトを各種イオンで置換した物質の合成を行った。合成は各成分金属の酸化物を原料とした固相反応法を用い、空气中、1400 で焼成することで行った。また $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ は金属水溶液からの沈殿法によっても合成した。得られた酸化物を担体とし、含浸法により担持 Rh 触媒を調製した。得られた触媒の C_3H_6 -NO- O_2 反応に対する触媒活性評価を行い、酸化物組成との相関を検討した。さらに、高活性の原因や NO 還元反応機構を解明するために貴金属種の分散状態を CO 吸着法、化学状態を X 線光電子分光分析法 (XPS) により評価した。上記の検討結果より、パイロクロア型酸化物 - 貴金属間の相互作用に関する知見を得ることにより、高い活性と耐熱性を両立した排ガス浄化用触媒材料の開発指針を得る。

また、 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と同様に希土類および +4 価の金属イオンを含む酸化物であるアパタイト型ケイ酸塩 $\text{La}_9\text{ASi}_6\text{O}_{26}$ (A=Li, Na, K) についてもパイロクロア型酸化物と同様に合成と担持 Pt 触媒の活性評価を行い、新規担体材料としての検討を行った。

4. 研究成果

(1) パイロクロア型酸化物における希土類サイトの組成と NO 還元特性の関係

固相反応法で合成したパイロクロア型希土類スズ酸化物 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln: La, Nd, Y) を担体とした Rh 触媒を調製し、 C_3H_6 を用いた NO 還元反応に対する触媒活性の検討を行った。調製後 (Fresh) および長時間使用後の触媒の NO 還元特性を検討するため、空气中、900 で 25 時間の熱処理をした触媒 (Aged) を用

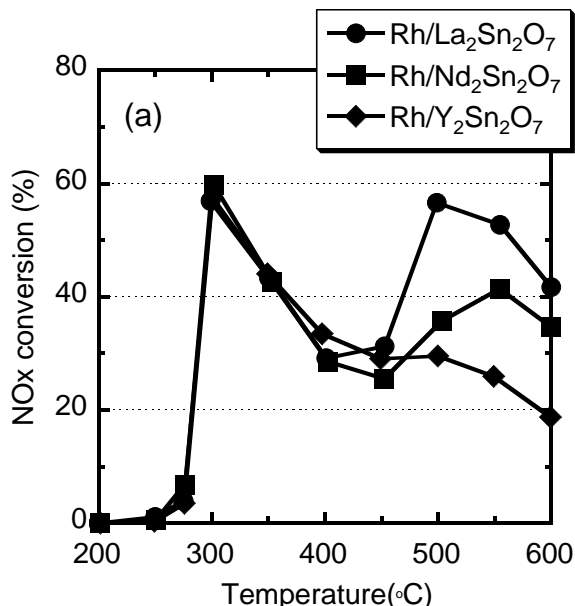


図1 Rh/Ln₂Sn₂O₇触媒を用いたC₃H₆-NO-O₂反応におけるNO転化率の温度依存性

いて活性評価を行った。図1にRh/Ln₂Sn₂O₇触媒を用いたC₃H₆-NO-O₂反応におけるNO転化率の温度依存性を示す。Fresh触媒において、いずれの組成においても275~300でNO転化率が増大し、300で最大となった。さらにLn=La, Nd組成において450以上の温度域でNO転化率の増大が見られた。また、図示していないがFresh触媒に比べAged触媒の場合に、最大NO転化率が約20%低下し、NO転化率が20%に達する温度T₂₀が上昇し、Ln=La, Ndの場合に比べLn=Y組成でT₂₀の上昇が大きくなった。Ln=Ndの最大NO転化率は45%程度であり、他の組成に比べ高いNO転化率を示した。XPS測定の結果より、Aged触媒においてLn=Yの場合にLn=La, Ndに比べ表面Rh量が減少していることが示唆された。このことから、高温下での活性低下の原因として、触媒表面のRhが熱処理により担体粒子内部に埋没したことが考えられた。以上の結果からパイロクロア酸化物における希土類イオンがRhの酸化物中への移動しやすさに影響し、触媒活性および耐久性を制御する因子であることを明らかにした。

(2)パイロクロア型酸化物におけるSnサイト組成とRh種の還元特性の関係

担体組成がNO還元触媒活性に及ぼす影響をRh/Ln₂Sn_{2-x}Zr_xO₇を用いて検討した。図2にLn=Ndの場合のC₃H₆-NO-O₂反応におけるNO転化率の温度依存性を示す。x=1組成の場合、275で最も高いNO転化率(63%)を示し、x=0組成に比べ活性発現温度が低くなった。Ln=La, Yの場合、Zr置換量の増加に伴い最大NO転化率が減少し、活性発現温度が上昇した。これらの結果はNO還元特性に担体のSnサイトを占有するイオンが影響していることを示している。

担体組成の違いが活性種であるRhの還元特性に与える影響をH₂-TPR測定により検討

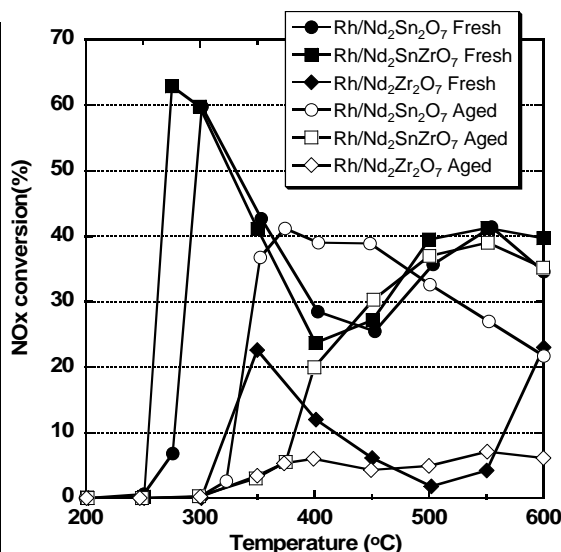


図2 Rh/Nd₂Sn_{2-x}Zr_xO₇触媒を用いたC₃H₆-NO-O₂反応におけるNO転化率の温度依存性

した。Rh/Ln₂Sn_{2-x}Zr_xO₇(Fresh触媒)のH₂-TPR曲線を図3に示す。いずれの触媒の場合も、100~300に還元ピークが見られ、Zr含有触媒で還元温度が高くなった。また、Aged触媒における結果との比較から、還元温度が高い触媒でT₂₀(NO)が高くなる傾向が見られた。H₂-TPR測定においては還元温度が高いほどRh-O結合が強く、酸化状態のRhが安定であると考えられることから、特にZrを置換した触媒でRhが還元されにくい状態で存在していることが示唆された。以上の結果から、熱処理により触媒活性が低下した原因として、Fresh触媒において担体表面に存在したRhが高温で酸化物担体内部に固溶し、活性点となる金属Rhへの還元が困難となったことが考えられる。

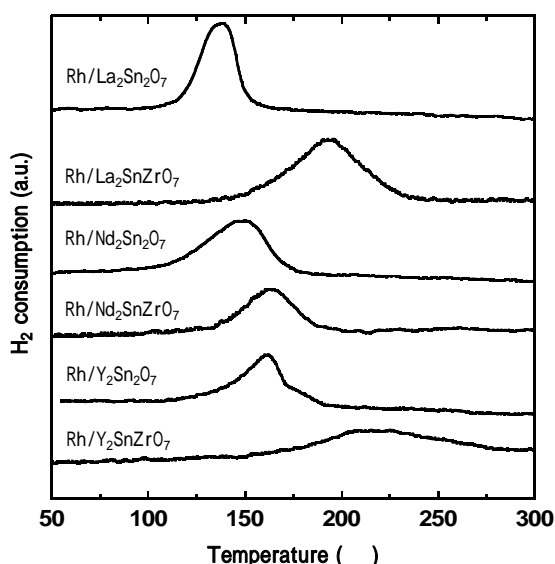


図3 Rh/Ln₂Sn_{2-x}Zr_xO₇触媒のH₂-TPR曲線

(3)パイロクロア型酸化物における調製条件とRh種の還元特性の関係

パイロクロア型希土類スズ酸化物 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln:La,Nd,Y)を担体としたRh触媒の担体組成および調製法が担体上の貴金属の存在状態に及ぼす影響の検討を行った。 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ は固相反応法および水溶液からの沈殿法により合成した。沈殿法においては7~32 m^2/g の比表面積を有する酸化物が得られた。含浸法により調製したRh/ $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 触媒におけるRhの化学状態をXPSにより評価した結果、担体組成および調製条件により触媒上のRhの化学状態が異なることが明らかとなった。すなわち、沈殿法で調製した場合、Rh/ $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ では担体焼成温度によらず、Rhは Rh^{3+} として存在したが、Rh/ $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ では、担体焼成温度が1400の場合に Rh^{3+} に加えて金属Rhとして存在することがわかった。Rh/ $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 触媒について水素昇温還元法により、酸化状態のRhの還元特性を検討した結果、Rh/ $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ においては1000焼成で調製した比表面積が高い担体を用いた触媒上においては、還元温度が500以上の難還元性のRh種が存在することが示唆された。一方、1400で調製した低比表面積の担体を用いた場合には、200以下の低温で還元されるRh種が存在することが明らかとなった。この結果は貴金属種と担体との接点における相互作用の程度が担体の比表面積の違いにより変化し、Rhの還元特性に大きく影響することを示しており、担体の比表面積と貴金属担持量をコントロールすることでRhの還元特性を制御できる可能性が示唆された。さらに、担体中の希土類金属イオンを変えることで、Rhの化学状態が変化することから、担体の結晶構造、イオン間距離がRhとの相互作用に影響することが考えられ、触媒活性を支配する活性種の存在状態を制御するための担体を設計するための知見が得られた。

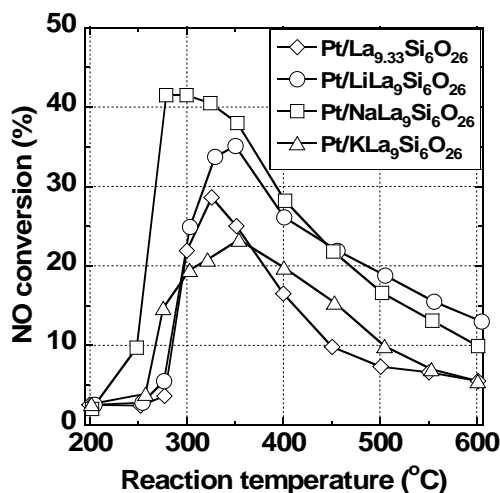


図4 Pt/ $\text{La}_9\text{ASi}_6\text{O}_{26}$ 触媒(A=Li,Na,K)を用いた C_3H_6 -NO- O_2 反応におけるNO転化率の温度依存性

(4)アパタイト型ケイ酸塩における担体組成とNO還元特性の関係

$\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ と同様に希土類および+4価の金属イオンを含む酸化物であるアパタイト型ケイ酸塩 $\text{La}_9\text{ASi}_6\text{O}_{26}$ (A=Li,Na,K)を担体としたPt触媒のNO還元特性について検討を行った。図4に C_3H_6 -NO- O_2 反応におけるNO転化率の温度依存性を示す。最大NO転化率はA=Na>Li>Kの順となり、また、 C_3H_6 酸化反応に対してはA=Kの場合に活性が高くなることを見出した。また、Ptの化学状態の組成依存性は見られず、アパタイト型ケイ酸塩触媒では担体の塩基点における C_3H_6 との相互作用が触媒活性に影響することが示唆された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1件)

“Preparation and NO reduction property of Apatite-type $\text{Ala}_9\text{Si}_6\text{O}_{26}$ (A = Li, Na, K) supported Pt catalyst”, Ono, A., Kato, S., Narumi, T., Adachi, Y., Ogasawara, M., Wakabayashi, T., Nakahara, Y., Nakata, S., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **121**(2), pp.169-175 (2013) 査読有

〔学会発表〕(計 5件)

本橋輝親, 加藤純雄, 中田真一, 小笠原正剛, 中原祐之輔, 若林誉, パイロクロア型 $\text{Nd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 担持Rh触媒のNOx還元特性に対する担体物性の影響, 平成23年度日本セラミックス協会東北・北海道支部研究発表会, 2011年10月27日, 郡山

加藤純雄・本橋輝親・小笠原正剛・中田真一, パイロクロア型 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (Ln=Nd,Y)担持貴金属触媒の調製とNO還元特性, 平成24年度化学系学協会東北大会, 2012年09月15日, 秋田

小野富雅, 加藤純雄, 小笠原正剛, 中田真一, アパタイト型ケイ酸塩担持Pt触媒の調製と C_3H_6 燃焼触媒活性, 平成24年度化学系学協会東北大会, 2012年09月15日, 秋田

加藤純雄, 小笠原正剛, “パイロクロア型 $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ 担持Rh触媒(Ln:希土類)のNO還元特性に対するSnサイト置換の影響”, 第22回日本素材物性学会年会, 講演要旨集, A-20, pp.39-40, 秋田, 2013年6月27日.

Kato, S., Akiyama, S., Ogasawara, M., Wakabayashi, T., Nakahara, Y., “NO reduction property of pyrochlore-type rare-earth tin oxide supported Rh catalysts”, The Seventh International Conference on Materials Engineering for Resources, BP-2, pp.325-326 Akita, Japan, Nov. 23, 2013.

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所・准教授

研究者番号: 50233797