

二次元配向を有する金属ナノ薄膜触媒における  
高ターンオーバー要因の解明  
Elucidating high turnover factors on two-dimensional  
metal nano film catalyst

芳田 嘉志<sup>a</sup>, 藤原 歩<sup>a</sup>, 鶴成 優太郎<sup>a</sup>, 平川 大希<sup>a</sup>, 三浦 和也<sup>b</sup>  
Hiroshi Yoshida<sup>a</sup>, Ayumi Fujiwara<sup>a</sup>, Yutarro Tsurunari<sup>a</sup>, Taiki Hirakawa<sup>a</sup>, Kazuya Miura<sup>b</sup>

<sup>a</sup> 熊本大学, <sup>b</sup> スズキ(株)

<sup>a</sup> Kumamoto University, <sup>b</sup> Suzuki Motor Corp.

パルスアークプラズマ法を用いて Rh ナノ薄膜触媒の表面を微量の Ce で修飾することにより、空燃比変動条件下での三元触媒性能が向上した。これは空燃比変動に伴う気相 O<sub>2</sub> 濃度の変化に対応して表面 Ce が酸化還元されることにより、O<sub>2</sub> 過剰(リーン)条件下の NO 還元活性低下および O<sub>2</sub> 不足(リッチ)条件下の CO 酸化活性低下がそれぞれ緩衝されたためと考えられる。斜入射蛍光法による XANES 測定において、A/F 変動に伴う Ce 酸化状態変化の観察に成功した。

キーワード： Rh ナノ薄膜触媒、酸素貯蔵能、セリウム

背景と研究目的：

Rh ナノ薄膜触媒は従来の粉末触媒に比べて Rh の使用量および露出面積が極めて小さいにも関わらず、三元触媒反応や CO-NO 反応において優れた触媒活性を発現する[1,2]。薄膜構造の Rh 表面では NO 還元機構における N-N 再結合過程の活性化エネルギーが低いため高い TOF で NO 還元が進行すると考えられ[3]、従来のナノ粒子構造に比べて貴金属の使用効率が飛躍的に向上することから自動車触媒における新たな省貴金属技術として期待される。排出ガス規制の厳格化に伴い、現在自動車に搭載されている触媒コンバーターには白金族元素を用いた三元触媒機能に加えて酸素貯蔵(OSC)材の使用が不可欠となっている。これは走行モードに依存する空燃比(A/F)変動の影響を受けて、A/F > 14.6 となるリーン条件では酸化雰囲気のために NO 還元活性が低下し、逆に A/F < 14.6 となるリッチ条件では還元雰囲気のために酸化活性が低下するためであり、OSC 材が過渡的な O<sub>2</sub> 濃度変化を緩衝することで実用条件下の高効率浄化を実現している。一方、Rh ナノ薄膜触媒においては最表面が Rh で覆われているためにこうした OSC 能が発現せず、実用条件における浄化性能の低下が懸念されることから、従来の OSC 材の主成分として用いられる Ce で Rh 薄膜触媒を表面修飾することにより、Rh 薄膜の三元触媒機能と表面 Ce の酸化還元に伴う OSC 機能を有する二元機能性 Rh ナノ薄膜触媒の開発を試みた。本研究では Rh 薄膜触媒の表面 Ce が A/F 変動条件下で酸化還元する挙動を直接観察することを目的として、雰囲気処理を施した Ce 修飾型 Rh 薄膜触媒の Ce K-edge XAFS 測定を行った。

実験：

Zr カソードターゲットをもつアークプラズマ(AP)源を真空チャンバーに設置し、耐熱性ステンレス箔(日鉄ケミカル&マテリアル社製、75% Fe, 20% Cr, 5% Al, 厚さ約 50 μm、以下 SUS)にパルス放電によって生じるプラズマを 20000 shots 照射し、続いて Rh を 2000 shots 照射して Rh ナノ薄膜を(Rh/Zr/SUS : Rh 膜厚約 7 nm, Zr 膜厚約 250 nm)、さらに Ce を 100 shots 照射により Rh 薄膜表面に微量の Ce を析出した(Ce/Rh/Zr/SUS)。500 °C においてストイキ条件(A/F=14.6)またはリーン条件(A/F=14.9)の三元触媒反応 (0.05% NO, 0.5% CO, 0.04% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.40 or 1.24% O<sub>2</sub>)を行った Ce/Rh/Zr/SUS を大気暴露することなく密封した。比較として 500 °C において 5% H<sub>2</sub> 中または空气中で熱処理した試料も調製した。BL14B2 にて、Si(311)の二結晶分光器を用いて斜入射蛍光法により Ce K-edge XAFS 測定を行った。19SSD 検出器を用いて QXAFS モードによる Ce-K-edge XAFS 測定を 40 回繰り返して、積算して試料のスペクトルを得た。

## 結果および考察：

三元触媒反応中の Rh 酸化状態の観察を目的として、異なる A/F 条件で三元触媒反応を行った粉末触媒(0.4wt% Rh/ZrO<sub>2</sub>)および Rh ナノ薄膜触媒(Rh/SUS)を大気暴露することなく XPS 測定したところ、リッチ条件(A/F = 14.1)では両触媒共に金属 Rh<sup>0</sup>が支配的であった一方、リーン条件(A/F=15.0)では異なる Rh 酸化状態を示した(図 1)。すなわち、Rh/ZrO<sub>2</sub>においては Rh<sup>0</sup>が 7%まで激減したのに対して、Rh/SUS では 77%が金属状態を維持しており、薄膜表面の Rh はナノ粒子構造に比べて優れた耐酸化性を有すると言える。しかしながら本結果は Rh 薄膜が A/F 変動条件下で価数変化しない、すなわち OSC 能を発現しないことを示唆している。

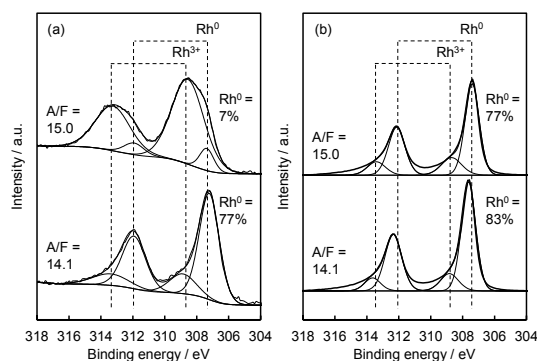


図 1 400 °C において異なる A/F(14.1 or 15.0)条件で三元触媒反応を行った(a)Rh/ZrO<sub>2</sub> および (b)Rh/SUS の Rh3d XPS スペクトル

未処理または異なる A/F 条件で三元触媒反応を行った Ce/Rh/Zr/SUS の Ce-K-edge XAFS スペクトルを図 2 に示す。比較として金属 Rh<sup>0</sup>が支配的な 5% H<sub>2</sub>還元後および Rh<sup>3+</sup>が支配的な空気焼成後の試料による測定結果も示す。いずれの試料においても類似した Ce K-edge XAFS スペクトルが観察されたが、吸収端近傍を拡大して比較するとわずかに Ce 酸化状態が異なることがわかる。未処理、H<sub>2</sub>還元後およびストイキ条件(A/F=14.6)で反応した試料は全て同程度の X 線吸収を示しており、H<sub>2</sub>還元やストイキ条件での三元触媒反応によって Ce の酸化状態は変化しないと考えられる。一方、リーン条件(A/F=14.9)で反応した試料は吸収が小さく、A/F の増加により Ce<sup>3+</sup> → Ce<sup>4+</sup>の酸化が進行したと考えられる。この吸収変化は空気焼成後の XAFS スペクトルとも良く一致しており、三元触媒反応における O<sub>2</sub>濃度増加により Rh 薄膜表面の Ce が酸化される挙動を観察することに成功した。こうした Ce の酸化還元挙動による OSC 能の発現は粉末材料では既に知られているが、貴金属薄膜表面に析出した微量の Ce においても発現することを示した研究例はなく、本現象を利用したナノ薄膜触媒への OSC 機能付与が期待される。

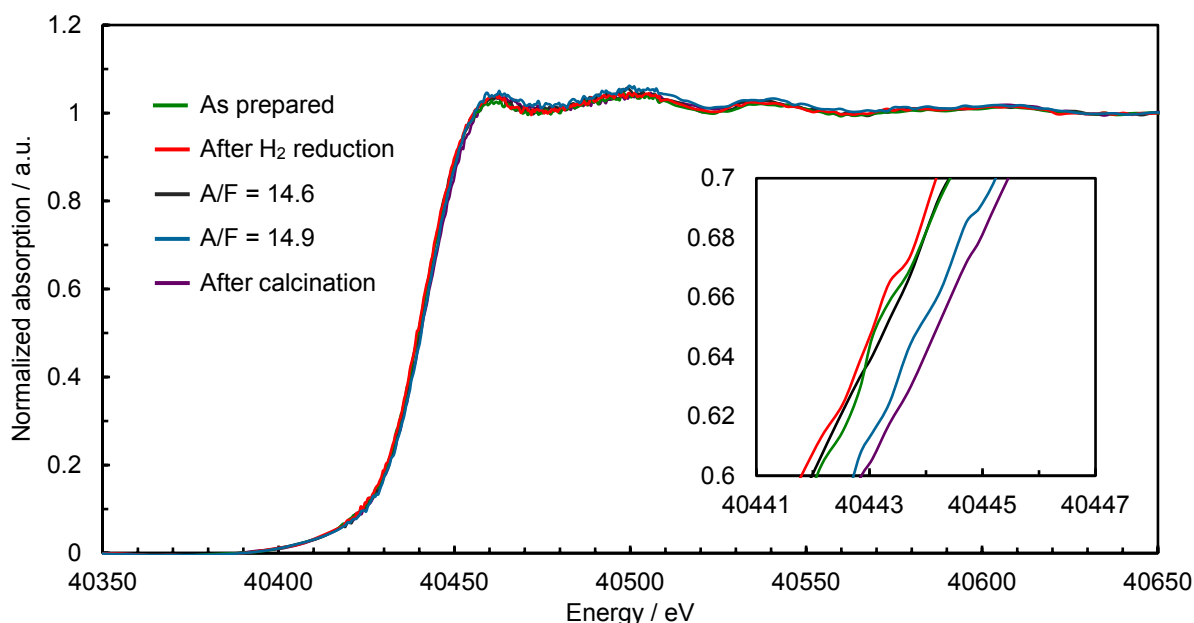


図 2 500 °C において異なる処理を施した Ce/Rh/Zr/SUS の Ce K-edge XAFS スペクトル

## 参考文献：

- [1] S. Misumi et al., *Sci. Rep.*, **6**, 29737 (2016).
- [2] S. Misumi et al., ; *Top. Catal.* **60**, 955 (2017).
- [3] H. Yoshida et al., *J. Phys. Chem. C*, **123**, 6080 (2019).