

固溶型ナノ合金及びその担持触媒の状態分析評価

利用者：^a京都大学大学院理学研究科，^b大分大学工学部，^cJST-CREST
北川 宏^{a,c}，草田康平^{a,c}，永岡勝俊^{b,c}，佐藤勝俊^{b,c}

研究支援者：九州大学 松村 晶，山本知一，鳥山誉亮

【研究目的】

貴金属の一種であるロジウム（Rh）は自動車用の排ガス浄化触媒、特にガソリン車用の三元触媒に広く利用されており、世界の生産量の80%以上がこの目的に使用されている。しかし、Rhは地殻埋蔵量が希少な元素の1つで、自動車の普及と環境保全対策の高度化に伴う触媒需要の高まりを受けて供給が不安定になりやすく、Rhを置き換えることのできる新物質の開発が強く求められている。周期表上でRhの両隣に位置するパラジウム（Pd）とルテニウム（Ru）はRhより資源量が豊富で安価であるが、結晶構造は異なりバルク状態では互いに固溶しない。しかし本研究グループは、ナノサイズ化と化学的還元の手法を駆使することで、PdとRuが原子レベルで混合したPdRu固溶型合金ナノ粒子（PdRu-NPs）を合成することに成功した【Kusada, K. et al. J. Am. Chem. Soc. 136, 1864-1871 (2014)】。本研究ではPdRu-NPsを用いた担持型触媒を開発し、Rh触媒の代表的な用途である自動車排ガスの浄化触媒としての可能性を検討した。

【成果】

図1は γ - Al_2O_3 粉体にPdRu-NPsを担持した触媒を、高角散乱環状暗視野走査透過型電子顕微鏡（HAADF-STEM）によって観察した結果である。直径10nm程度のナノ粒子が担体上に分散している様子が分かる。個々のナノ粒子を元素ごとにマッピングして分析した結果、ナノ粒子中にはPdとRuがほぼ均一に含まれており、2つの元素が原子レベルで混じり合った固溶状態にあることが示されている。粒子内部を詳細に観察すると、個々の粒子は結晶構造がfccとhcpの小さな領域の集合体となっていることが明らかとなった。この触媒を用いて自動車排ガス触媒の浄化性能を評価した結果を図2に示す。PdRu-NPsの窒素酸化物（ NO_x ）の還元反応率が温度上昇とともにいち早く上昇しており、Rhと同等かそれを凌ぐ高い触媒性能を示すことを見出した。さらに NO_x 以外の排ガス成分（一酸化炭素、プロピレン）の除去に対しても非常に優れた触媒性能を示すことがわかった。 NO_x の浄化反応の最初のステップは、金属と吸着した NO_x との間の電子の授受によって引き起こされる窒素原子と酸素原子の解離である。Rhが NO_x 浄化活性を示す理由は、 NO_x の解離に適した電子構造を有していることにあると考えられている。我々のグループでは密度汎関数理論に基づきPdRu合金の電子構造（状態密度）を検討したところ、PdRu合金の電子構造はRhと非常によく似た特徴を備えていることが示された。すなわち、これらの結果はPdRu合金は単純なPdとRuの足し合せではなく、それらが原子レベルで混合した固溶体を作ることでRhと類似した電子構造を備えることとなり、優れた NO_x 浄化触媒機能を発現していることを示している。

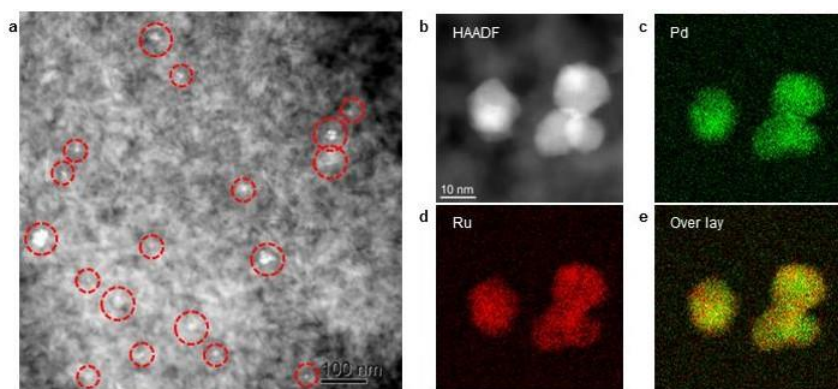


図1：PdRu-NPsを γ - Al_2O_3 に担持した触媒のHAADF-STEM観察

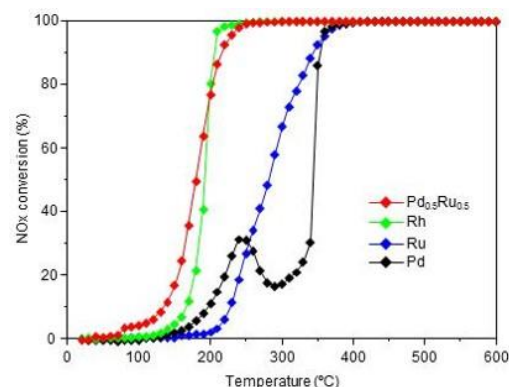


図2：様々なナノ粒子（PdRu, Rh, Pd, Ru）を担持した触媒の NO_x 還元転換率の温度依存性。

【支援実施機関からのコメント】

今回の研究成果は、目的とする元素の性質や特徴を別の元素の原子レベルでの混合によって実現可能であるという新しい概念（DOSエンジニアリング）を示しています。今後、このコンセプトをさまざまな元素の組み合わせに拡張することで、希少元素の特徴を再現したり、既存の元素を超える機能を有した新物質の開発につながることを期待され、企業も参画して実用化に向けた研究が活発に進められています。

【参考文献等】

- [1] K. Sato, et al., *Scientific Reports*, **6**, #28265, (2016). doi:10.1038/srep28265.
- [2] K. Kusada and H. Kitagawa, *Advanced Materials*, **28**, 1129-1142, (2016).
- [3] H. Kobayashi, K. Kusada, H. Kitagawa, *Acc. Chem. Res.*, **48**, 1551-1559, (2015).