

# 貴金属節減を目指した自動車用排ガス浄化触媒の研究

## Minimizing the Use of Precious Metals in Automotive Catalysts

町田正人(代表者) machida@kumamoto-u.ac.jp

熊本大学大学院先端科学研究部

自動車用排ガス浄化に用いられる三元触媒は、貴金属ナノ粒子を多孔性担体に高分散した構造をもつ。貴金属を有効利用するには、微粒子化して比表面積すなわち質量当たりの活性点の量をできるだけ多く確保する設計手法がとられてきた。しかしながら、微粒子化するほどシンタリングによる熱劣化を生じ易くなり、性能と寿命が二律背反してしまう。このため従来の触媒開発ではナノ粒子のシンタリングをいかに抑制するかに主眼がおかれてきたが、根本的な解決策は見いだせていない。一方、触媒活性を高めるもう一つのアプローチとして活性点当たりの反応速度すなわちターンオーバー頻度(Turnover frequency: TOF)の向上があげられる。例えば活性成分の複合化や添加物によってTOFを改善した例があるが、表面の形状を制御してTOFを飛躍的に高める手法はあまり例がない。本研究では触媒表面の構造に強く依存してTOFが変化する構造敏感な反応に着目した。例えば  $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$  の反応では、Rh 粒子径の増大に伴って TOF が顕著に増加する現象が知られている(図1上)。これをもとに Rh 表面の二次元性が強まるほど(ナノ粒子からナノ薄膜へと近づくほど)に TOF が飛躍的に増加するとの作業仮説を立てた。実際に厚さ数  $10\ \mu\text{m}$  程度の平滑な金属箔(Fe-Cr-Al 合金)の表面を厚さ数 nm の Rh 薄膜で完全に被覆したところ、Rh ナノ粒子からなる通常の粉体触媒に比べて TOF が2桁近く高いことを実証した。このような高 TOF が達成できるのは、触媒反応素過程の活性化エネルギーがナノ粒子とナノ薄膜とでは異なるためと考えられる。

Rh ナノ薄膜をコートした金属箔はハニカム構造へと加工できる。得られるメタルハニカムは高ガス流速(空間速度 12 万/h)の実用条件において粉体触媒を湿式コーティングしたセラミックハニカムを上回る NO 浄化性能を実証した(図1下)。これは多孔構造を全くもたないメタルハニカムが、既存触媒の性能を凌駕した稀有な例である。メタルハニカムの表面積は金属箔の幾何面積にほぼ等しく、単位体積あたりの全比表面積はセラミックスハニカム触媒に比べて4桁も小さい。単位体積あたりの活性金属表面積、すなわち表面金属原子数もセラミックスハニカム触媒の 1/40 に過ぎない。しかしながら、TOF が 100 倍高い反応が起こるならば、(実質反応速度)=(TOF) × (表面金属原子数)であるので、結果として  $100 \times 1/40 = 2.5$  倍高い実質性能を実現できることになる。さらにハニカム単位体積当たりの Rh 量をセラミックハニカム触媒の半分以下に節減可能である。

この例のように、圧倒的に少ない活性点の量しかもち得

ない平滑な薄膜触媒が、ナノ粒子触媒と同等以上の性能を発揮する高 TOF 反応系を多く開拓することで、触媒設計パラダイムの革新につながる可能性がある。薄膜構造から構成される高密度メタルハニカムは、加工自由度、熱伝導性、電気伝導性、耐熱性、機械的強度、低圧損などの実用上の革新性をも兼ね備えており、次世代環境プロセスへの広範な応用が期待される。

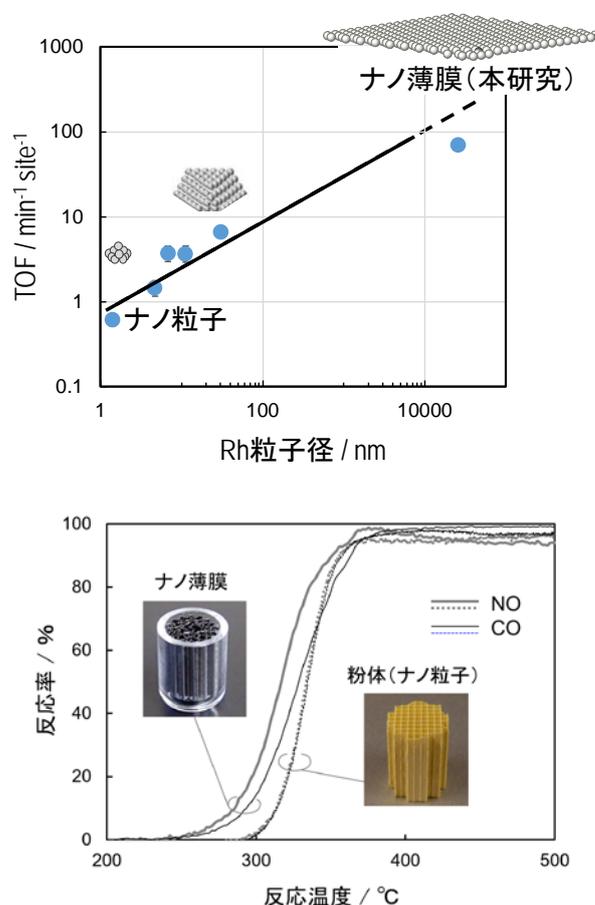


図1 (上)NO-CO 反応の TOF と Rh 粒子径との関係。(下) Rh ナノ薄膜をコートしたメタルハニカムと Rh ナノ粒子をコートしたセラミックハニカムの NO-CO 反応活性(空間速度: 12 万/h).

### 【関連プロジェクト】

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>触媒・電池研究拠点

### 【参考文献】

- [1] S. Misumi et al., *Sci. Rep.*, **6**, 29737 (2016).
- [2] H. Yoshida et al., *J. Phys. Chem. C*, **123**, 6080 (2019).
- [3] H. Yoshida et al., *Catal. Sci. Technol.*, **9**, 2111 (2019).