

令和 5 年 6 月 5 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H02518

研究課題名(和文) 表面電子スピン制御に基づく新規環境触媒設計

研究課題名(英文) Environmental catalyst design based on surface electron spin control

研究代表者

芳田 嘉志 (Yoshida, Hiroshi)

熊本大学・大学院先端科学研究部(工)・助教

研究者番号：40722426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：非貴金属で構成される種々の合金ナノ粒子および複合金属酸化物の担持触媒を調製し、三元触媒反応活性およびNO還元活性に及ぼす組成、酸化状態、また金属の複合化に伴う電子的相互作用の影響を検討した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>表面に形成したFe-Ni合金ナノ粒子は三元触媒反応において優れたNO還元活性を示し、Niとの合金化により低酸化状態のFeの安定性が向上したことでNO還元活性が向上したと考えられる。また高温で熱処理したNi-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>では触媒表面に擬スピネル型(NiCu)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が形成され、6配位サイトを占有するNiからの電子供与を受けて電子密度が増加した4配位のCuが高いNO還元活性を発現した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

内燃機関の排ガス浄化は人類にとって重要課題であり、O<sub>2</sub>存在下でのNO<sub>x</sub>浄化を実現する触媒開発およびその作用機構解明は産業面のみならず学術的に重要である。本研究では白金族元素を用いることなく汎用元素の酸化状態や配位環境の制御により高いNO還元活性を発現するいくつかの固体触媒材料開発に成功したが、これまで単一金属としては活性を示さなかったFeやNiが複合化することで活性発現すること、また異種金属との電子的相互作用が触媒機能を加速する効果は今後のNO<sub>x</sub>還元触媒開発における重要知見である。中でも複合酸化物によるNO還元はO<sub>2</sub>存在下でのNO<sub>x</sub>還元を実現する上で有用であり、本触媒の工業利用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Various alloy nanoparticles and composite metal oxide supported catalysts composed of non-noble metals were prepared and their three-way catalytic activities were investigated. The effects of composition, oxidation state and electronic interactions on the NO reduction activity were also discussed. The Fe-Ni alloy nanoparticles formed on the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surface showed excellent NO reduction activity in the three-way catalytic reaction, suggesting that alloying with Ni improved the stability of Fe in the lower oxidation state, thereby enhancing the NO reduction activity. In addition, pseudo-spinel type (NiCu)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was formed on the catalyst surface of Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after thermal aging at high temperature. It was found that the tetrahedrally coordinated Cu with higher electron density due to electron donation from octahedrally coordinated Ni played a key role in enhancing the NO reduction activity.

研究分野：触媒化学

キーワード：NO還元 三元触媒 貴金属代替 電子的相互作用

### 1. 研究開始当初の背景

内燃機関の排ガスには一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)などの有害物質が含まれており、CO、HCは酸化、NO<sub>x</sub>は還元による触媒浄化が不可欠である。中でもNO還元は燃焼環境におけるO<sub>2</sub>濃度変化の影響を受けて浄化性能が大きく変化することから、ガソリンエンジン車においては空気と燃料の質量比を理論空燃比(ストイキ)付近にコンピュータ制御することで三元触媒の優れた浄化性能を維持するが、O<sub>2</sub>過剰雰囲気(リーン)においてはNO浄化率が著しく低下する(図1)。また近年では熱効率および燃費の向上、仕事当たりのCO<sub>2</sub>排出量低減といった優位性を持つ希薄燃焼(リーンバーン)が注目されるなど、実用化に向けてO<sub>2</sub>存在下におけるNO<sub>x</sub>還元技術の開発が急務となっている。現在はNH<sub>3</sub>を還元剤に用いるNH<sub>3</sub>-SCRが主流となっているが、浄化システムの大型化やNH<sub>3</sub>の毒性が課題となることから、理想的には固体触媒のみによるNO<sub>x</sub>還元技術の開発が望ましい。

O<sub>2</sub>存在下におけるNO還元性能の低下はO<sub>2</sub>によるNOの吸着阻害が主な要因と考えられることから、リーンNO還元の実現に向けてO<sub>2</sub>存在下におけるNO優先吸着は不可欠である。しかしながらこうした特性を有する金属はほとんど知られておらず、ストイキ条件において優れたNO吸着能を有するRhが三元触媒の必須元素となっているものの、希少性に加えて近年では著しい価格高騰など経済面における高いリスクを有することから、O<sub>2</sub>共存下で優れたNO吸着能を発現する非貴金属系新規環境触媒の開発が望まれた。

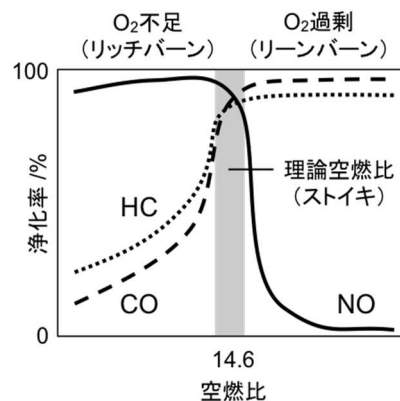


図1 空燃比と排ガス浄化率の関係

### 2. 研究の目的

O<sub>2</sub>とNOは基礎物性が類似しているため、膜分離などの工学的アプローチが困難である。したがって混合気流中において固体触媒がNOを選択的に吸着するためにはNOの特性を利用する必要があることから、本研究ではNOのラジカル性に注目し、表面電子の状態密度制御により優れたNO吸着能を発現する新規固体材料の開発を目的とした。O<sub>2</sub>濃度に依存しない高活性NO還元触媒の候補物質として、金属状態で強磁性を発現するFeまたはNiを基軸とする金属間化合物または合金のナノ粒子、また隣接金属同士の電子的相互作用に起因するNO吸着能を発現する新規複合酸化物が挙げられる。そこで本研究ではγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体上にこれらの触媒活性点を有する新規触媒を調製し、三元触媒反応におけるNO還元性能の向上を目指すとともにその作用機構の解明を目的とした。

### 3. 研究の方法

#### 【触媒調製】

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (165 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, JRC-ALO8, 触媒学会)を担体に用いて、湿式含浸法により種々の遷移金属担持触媒を調製した。硝酸塩水溶液を前駆体として10 wt% Fe-10 wt% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を調製し、一晚乾燥したのち600 °C、3 h焼成し、20% H<sub>2</sub>/He気流中で900 °C、3 hの還元処理を行った(Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)。また共含浸法により8 wt% Ni-8 wt% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を調製し(Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_fresh)を調製し、一晚乾燥したのち600 °C、3 h焼成し、さらに10%水蒸気を含む空気中において900 °C、25 hの熱処理を行った(Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_aged)。Cu Kα線 (30 kV, 20 mA, Multiflex, Rigaku)を用いて粉末X線回折(XRD)を行った。N<sub>2</sub>吸着等温線(BELSORP-mini, ベルジャパン株式会社)を測定してBET比表面積を算出した。エネルギー分散型X線分光法(EDS)と組み合わせた高分解能透過型電子顕微鏡(JEM-ARM 200CF, 日本電子, 加速電圧200kV)を用いて触媒形態を調べた。単色Al Kα線 (12 keV, K-Alpha, Thermo Fisher Scientific)を用いて光電子分光測定(XPS)を行い、表面金属の組成及び酸化状態を調べた。触媒をNO-CO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>混合ガス雰囲気中で200 °C、1 h熱処理し、グローブボックスを用いて大気暴露するXPS測定を行った(ex-situ XPS)。得られたスペクトルをAl2p XPSスペクトル強度を用いて規格化した。

#### 【触媒反応】

固定床流通式反応装置を用いてNO-CO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O反応(0.05% NO, 0.51% CO, 0.04% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 0.4% O<sub>2</sub>, 5% H<sub>2</sub>O, He balance)に対する活性評価を行った。内径4 mmの石英管に触媒50 mg (20 mesh)を充填し、総流量100 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> (W/F = 5.0 × 10<sup>-4</sup> g min cm<sup>-3</sup>)の模擬排ガス流通下において室温から600 °Cまで昇温法(10 °C min<sup>-1</sup>)により評価した。600 °CにおいてA/F=13.8-15.1の範囲でO<sub>2</sub>濃度を連続的に変動させながら反応を行い、本反応における空燃比(A/F)依存性を評価した。出口ガス濃度分析には非分散型赤外分光計(NO/N<sub>2</sub>O/CO/C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, VA-3000 VA-5000, HORIBA)および化学発光分析計(NO, NOA-7000, Shimadzu)を用いた。

#### 4. 研究成果

調製した Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HAADF-STEM および EDS マッピング画像を図 2 に示す。Fe-, Ni 共に Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に微粒子状に存在すること、またこれらの金属が同一粒子内に存在することがわかった。本触媒上に存在する Fe-Ni ナノ粒子の平均粒子径は 12.1 nm であり、担持率増加に伴い粒子径も増大した。XPS 測定によると Fe<sup>0</sup> および Ni<sup>0</sup> の存在が確認されたことから、これらは Fe-Ni 合金ナノ粒子を形成したと考えられる(図 3(c,d))。また拡大したナノ粒子の HAADF-STEM 画像から、各ナノ粒子の最表面は酸化物の不動態で被覆された状態で存在すると結論した(図 3(a,b))。

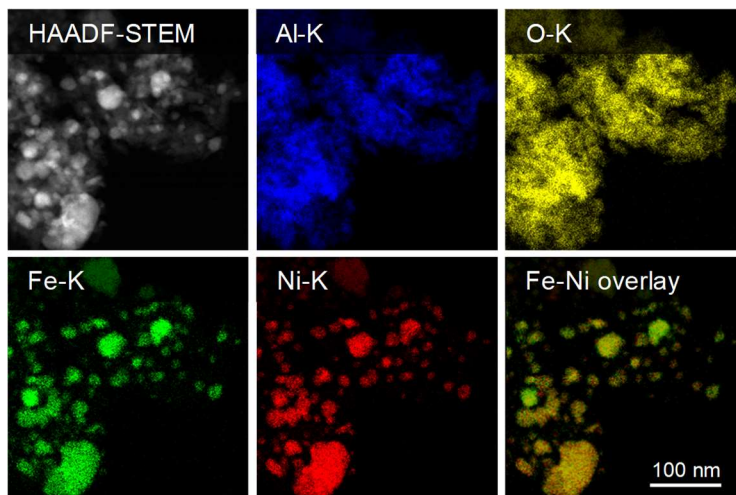


図 2 Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の HAADF-STEM および EDS マッピング画像

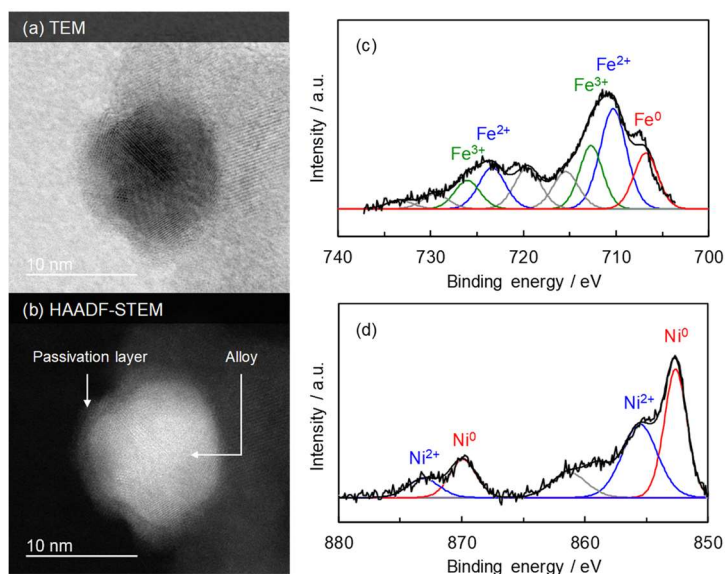


図 3 Fe-Ni ナノ粒子の(a) TEM および(b) HAADF-STEM 画像と Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の(c) Fe2p および (d) Ni2p XPS スペクトル

H<sub>2</sub>還元前後の Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の三元触媒活性を図 4 に示す。還元前は Fe, Ni 共に酸化物の状態 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 上に存在すると考えられるが、本触媒は C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 酸化活性を示したものの CO 酸化活性が低く、また NO 還元に対しては不活性だった (図 4(a))。しかしながら図 2,3 で示したように H<sub>2</sub>還元によって Fe-Ni 合金ナノ粒子を形成した Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒を用いて同用の反応を行ったところ、いずれの排ガス成分に対しても浄化活性が向上し、特に NO 還元に対して顕著な活性向上が確認された(図 4(b))。なお本触媒における NO 還元反応の反応開始温度が Fe 単一系と一致したことから、主な NO 還元サイトは Fe-Ni 合金に含まれる Fe であると考えられる。しかしながら Fe 単一系では反応中に表面 Fe が酸化されて NO 還元活性が低下した。したがって NO 還元活性の安定性向上には Fe の酸化抑制あるいは再還元機構が不可欠であると考えられる。また Ni 単一系は NO 還元活性に対して低活性だが、高い CO 吸着特性のために優れた CO 還元活性を示した。これは Mars-van Krevelen 機構で進行することが知られており、本機構が Fe-Ni 合金上で進行することにより合金粒子の安定性が向上したと考えられる。以上の結果から、Ni と合金化することで反応雰囲気において安定な活性サイトが生成された結果、Fe-Ni 合金触媒において優

た NO 還元活性を発現したと結論した。

反応中の Fe-Ni 合金ナノ粒子の酸化について、O<sub>2</sub> 濃度を連続して変動することにより合金粒子および触媒活性の可逆性について検討したところ、Fe-Ni 合金粒子は O<sub>2</sub> 過剰雰囲気において酸化されるが(図 5(a)), O<sub>2</sub> 分圧の低下によって合金構造を再生し、再び NO 還元活性を発現することがわかった(図 5(b))。本結果は Fe-Ni 合金触媒の課題が易酸化性であることを示唆しており、反応雰囲気における耐酸化性能の向上が実用条件において有効であることを示す。

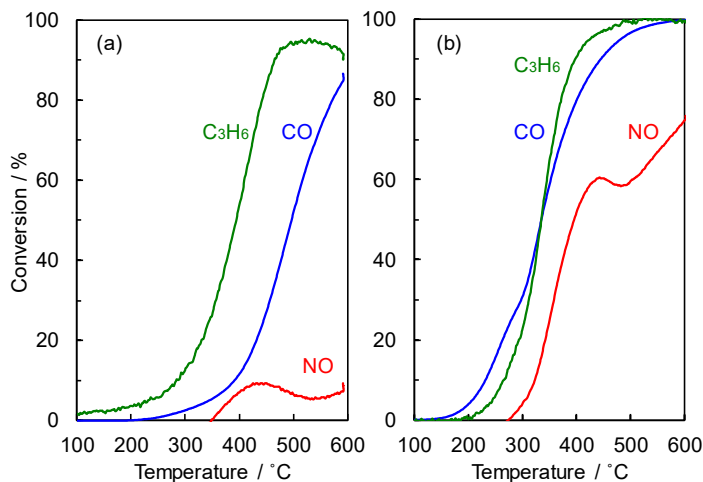


図 4 (a) H<sub>2</sub> 還元前および(b) 還元後の Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた三元触媒反応のライトオフ曲線

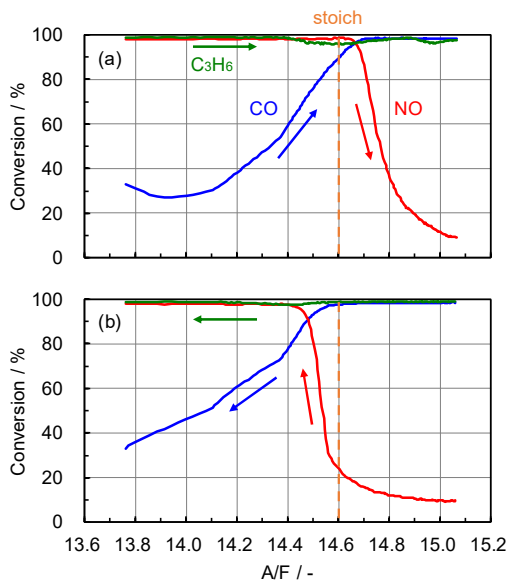


図 5 Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた三元触媒反応における(a) リッチからリーンおよび(b) リーンからリッチへの A/F 変動を行った際の触媒活性変化 (A/F=13.8-15.1, 600 °C)

水蒸気存在下および非存在下において Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_aged および Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_aged による NO-CO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> 反応を行った際のライトオフ曲線を図 6 に示す。水蒸気非存在下において CO および C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 転化率の単調増加が確認されたが、Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の活性は Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に比べて低かった(図 6(a))。また 380 °C 以下において Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> での類似した NO 還元曲線が観察された。これは C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 存在下での NO 選択的還元と考えられる。NO 転化率を比較すると、Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の方が Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> よりも高温で急峻な増加が見られており、600 °C において NO 転化率 98% を達成した。Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が活性を示さなかったことから、本触媒では Ni が助触媒として機能することにより表面 Cu サイトの触媒反応が加速したと考えられる。これらの活性は 10% 水蒸気存在下において低下した、Ni 添加による NO 還元活性の向上は同様に観察され、600 °C における NO 転化率が 30% (Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) から 70% (Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) に上昇した(図 6(b))。NO-CO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> 反応に対する Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の触媒活性に及ぼす Ni 担持量の影響を検討したところ、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 酸化活性は Ni 担持量によらず同程度であったのに対し、CO 酸化活性は徐々に低下したものの、NO 還元活性は Ni 担持量に応じて単調に増加し、Ni 担持量の増加により Cu の NO 還元性能が向上することが示唆された。

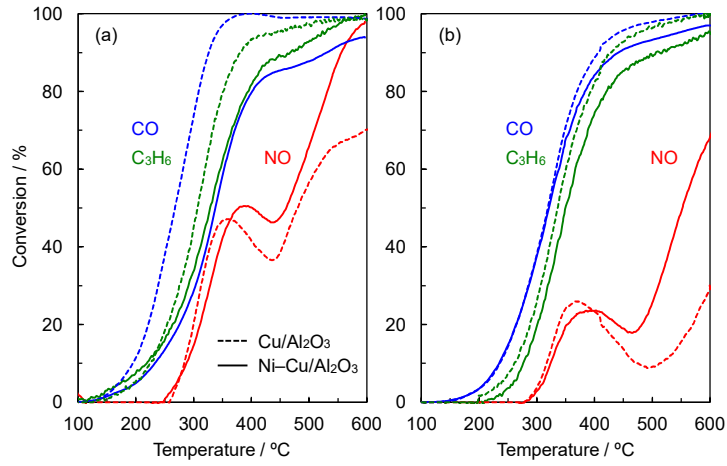


図 6 (a) 水蒸気存在下および(b) 非存在下における Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_aged および Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_aged による NO-CO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> 反応のライトオフ曲線

XRD および TEM 観察の結果から、Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は熱処理によって触媒表面に擬スピネル型 (NiCu)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を形成することがわかった。これにより比表面積の低下と共に触媒表面に担持した CuO および NiO が消失するものの、擬スピネル型(NiCu)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 形成に伴う活性向上により図 6(a) に示したように NO 転化率が向上したと考えられる。そこで次に XPS 測定により Cu 活性サイトに及ぼす隣接 Ni の影響を調べた。Ni 担持率の異なる種々の Fe-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_aged を調製し、*ex-situ* XPS により Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>\_aged 表面の金属間電子的相互作用を直接観察した(図 7(a))。得られた Cu2p XPS スペクトルを波形分離し、さらに各 Cu 種の結合エネルギーを比較したところ、Cu<sup>+</sup>、Cu<sup>2+</sup>共に隣接する Ni の増加に伴い結合エネルギーが小さくなることがわかった(図 7(b), (c))。これは Ni からの電子供与を受けて擬スピネル型(NiCu)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における Cu 活性サイトの電子密度が増加するとを示唆している。結晶場安定化エネルギーの観点から、熱処理による固相反応では Ni が 6 配位サイトを優先的に占有すると考えられることから、Cu が相対的に 4 配位サイトを占有すること、また Ni の共存効果により Cu の電子密度が増加することが優れた NO 還元活性を発現主要要因であると結論した。

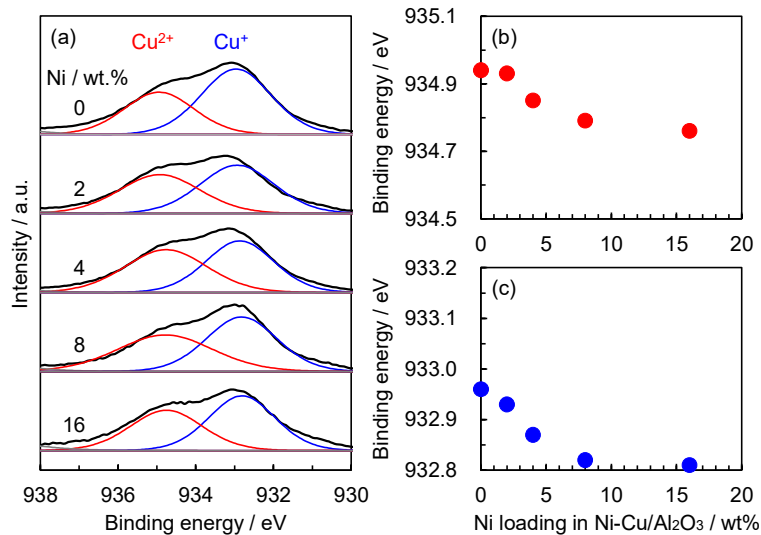


図 7 (a) 熱処理した Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および Ni-Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ni 担持率: 2, 4, 8, 16 wt.%) の Cu2p XPS スペクトルと(b) Cu<sup>2+</sup>, (c) Cu<sup>+</sup>のピーク位置変化

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計16件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 M. Machida, Y. Tokudome, A. Maeda, T. Sato, H. Yoshida, J. Ohyama, K. Fujii, N. Ishikawa	4. 巻 384-386
2. 論文標題 A comparative study of various transition metal overlayer catalysts for low-temperature NH <sub>3</sub> oxidation under dry and wet conditions	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 70-75
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2021.06.023	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Masato, H. Yoshida, T. Hamada, M. Tsushida, S. Hinokuma, Y. Nagao, Y. Endo	4. 巻 125
2. 論文標題 Metal-support interactions in rhodium catalysts supported on tetravalent metal pyrophosphates (MP207; M = Si, Ti, and Zr)	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 24920-24929
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c07637	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 M. Machida, Y. Uchida, S. Iwashita, H. Yoshida, M. Tsushida, J. Ohyama, Y. Nagao, Y. Endo, T. Wakabayashi	4. 巻 11
2. 論文標題 Catalyst deactivation via rhodium-support interactions under high-temperature oxidizing conditions: A comparative study on hexaaluminates versus Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 9462-9470
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c01695	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 T. Hirakawa, Y. Shimokawa, Y. Miyahara, M. Tsushida, H. Yoshida, J. Ohyama, M. Machida	4. 巻 4
2. 論文標題 Activity-composition relationships of Fe-Ni-Cu ternary nanoparticles for three-way catalysts free of precious metals	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 10613-10622
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsanm.1c02087	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Yoshida, H. Oyama, R. Shiomori, T. Hirakawa, J. Ohyama, M. Machida	4. 巻 11
2. 論文標題 Enhanced catalytic NO reduction in NO-CO-C3H6-O2 reaction using pseudo-spinel (NiCu)Al2O4 supported on g-Al2O3	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Catalysis	6. 最初と最後の頁 7302-7309
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.1c01419	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Hirakawa, W. Tokuzumi, Y. Shimokawa, T. Sato, H. Yoshida, J. Ohyama, M. Machida	4. 巻 128
2. 論文標題 Comparative study of structure-catalytic activity relationship for Ni - Cr - Al - O and Cu - Ni - Cr - Al - O spinel oxide solid solutions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Ceram. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 906-911
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2109/jcersj2.20101	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Machida, Y. Tokudome, A. Maeda, T. Koide, T. Hirakawa, T. Sato, M. Tsushida, H. Yoshida, J. Ohyama, K. Fujii, N. Ishikawa	4. 巻 5
2. 論文標題 Nanometric iridium overlayer catalysts for low-temperature NH3 oxidation with suppressed N2O formation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 32814-32822
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.0c05443	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Hirakawa, Y. Shimokawa, W. Tokuzumi, T. Sato, M. Tsushida, H. Yoshida, J. Ohyama, M. Machida	4. 巻 3
2. 論文標題 Multicomponent 3d transition-metal nanoparticles as catalysts free of Pd, Pt, or Rh for automotive three-way catalytic converters	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Appl. Nano Mater.	6. 最初と最後の頁 9097-9107
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.0c01769	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Yoshida, Y. Kawakami, W. Tokuzumi, Y. Shimokawa, T. Hirakawa, J. Ohyama, M. Machida	4. 巻 -
2. 論文標題 Low-temperature NO reduction over Fe-Ni alloy nanoparticles using synergistic effects of Fe and Ni in a catalytic NO-CO-C3H6-O2 reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bull. Chem. Soc. Jpn.	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/bcsj.20200106	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Yoshida, Y. Kuzuhara, T. Koide, J. Ohyama, M. Machida	4. 巻 -
2. 論文標題 Pt-modified nanometric Rh overlayer as an efficient three-way catalyst under lean conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catal. Today	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.cattod.2020.04.040	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 M. Machida, Y. Tokudome, A. Maeda, Y. Kuzuhara, T. Hirakawa, T. Sato, H. Yoshida, J. Ohyama, K. Fujii, N. Ishikawa	4. 巻 10
2. 論文標題 Nanometric platinum overlayer to catalyze NH3 oxidation with high turnover frequency	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 4677-4685
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.0c00542	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 T. Hirakawa, Y. Shimokawa, W. Tokuzumi, T. Sato, M. Tsushida, H. Yoshida, S. Hinokuma, J. Ohyama, M. Machida	4. 巻 9
2. 論文標題 Multicomponent spinel oxide solid solutions: A possible alternative to platinum group metal three-way catalysts	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Catal.	6. 最初と最後の頁 11763-11773
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscatal.9b03772	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



1. 著者名 M. Machida, Y. Uchida, Y. Ishikawa, S. Hinokuma, H. Yoshida, J. Ohyama, Y. Nagao, Y. Endo, K. Iwashina, Y. Nakahara	4. 巻 123
2. 論文標題 Thermostable Rh metal nanoparticles formed on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> by high-temperature H <sub>2</sub> reduction and its impact on three-way catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys Chem. C	6. 最初と最後の頁 24584-24591
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b06657	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. P. Buwono, Y. Omori, N. Shioya, H. Yoshida, S. Hinokuma, Y. Nagao, K. Iwashina, Y. Endo, Y. Nakahara, M. Machida	4. 巻 9
2. 論文標題 Enhanced Rh-anchoring on the composite metal phosphate Y <sub>0.33</sub> Zr <sub>2</sub> (P <sub>04</sub> ) <sub>3</sub> in three-way catalysis	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catal. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 5447-5455
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CY01274E	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Yoshida, S. Misumi, A. Matsumoto, Y. Kuzuhara, T. Sato, J. Ohyama, M. Machida	4. 巻 9
2. 論文標題 Thermal stabilization effects of Zr buffer layer on nanometric Rh overlayer catalyst formed on metal foil substrate	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catal. Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 2111-2117
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9CY00348G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Yoshida, T. Hirakawa, H. Oyama, R. Nakashima, S. Hinokuma, M. Machida	4. 巻 123
2. 論文標題 Effect of thermal aging on local structure and three-way catalysis of Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C.	6. 最初と最後の頁 10469-10476
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.9b01848	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計40件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 11件）

1. 発表者名 芳田嘉志, 小出智世, 植村拓哉, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 Ir-Rh複合薄膜の三元触媒作用
3. 学会等名 第129回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 岩下峻大, 内田裕喜, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 酸化ロジウムとアルミナ系担体の固相反応による触媒劣化挙動
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 宮原悠馬, 平川大希, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 多成分酸化物の高温水素還元による触媒調製および構造変化
3. 学会等名 第60回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 T. Hirakawa, Y. Miyahara, Y. Shimokawa, H. Yoshida, J. Ohyama, M. Machida
2. 発表標題 Structures and three-way catalysis properties of multicomponent 3d transition-metal nanoparticles
3. 学会等名 PACIFICHEM2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Yoshida, T. Koide, T. Uemura, J. Ohyama, M. Machida
2. 発表標題 Three-way catalysis of cerium-modified Rh overlayer under air/fuel ratio perturbation conditions
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Yoshida, T. Koide, J. Ohyama, M. Machida
2. 発表標題 Three-way catalysis of nanometric Ir overlayer
3. 学会等名 18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Yoshida
2. 発表標題 A study on supported Fe-Ni alloy nanoparticles three-way catalysts
3. 学会等名 1st Japan-China Symposium on Catalysis (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植村拓哉, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 Rh薄膜ハニカムの三元触媒特性に及ぼすセル密度の影響
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鶴成優太郎, 藤原歩, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 担持Rh系三元触媒のin situ DRS法によるリアルタイム解析
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平川大希, 宮原悠馬, 下川雄志, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 多成分系合金触媒の構造と三元触媒特性(3)
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 鶴成優太郎, 藤原歩, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 三元触媒作動雰囲気におけるRh酸化状態のリアルタイム解析
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 宮原悠馬, 平川大希, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 3d遷移元素から構成される複合金属粒子のNO還元活性
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 植村拓哉, 小出智世, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 Rh金属薄膜を用いるメタル八ニカム触媒の設計
3. 学会等名 第58回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 小出智世, 植村拓哉, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 空燃比変動条件下におけるRhナノ薄膜の三元触媒特性
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平川大希, 宮原悠馬, 下川雄志, 徳澄わかな, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 多成分系合金触媒の構造と三元触媒特性(2)
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 藤原歩, 鶴成優太郎, 芳田嘉志, 大山順也, 三木健, 山田達也, 羽田政明, 町田正人
2. 発表標題 担持Pd系三元触媒の熱劣化構造モデル
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 芳田嘉志, 久保崎大貴, 三角仁志, 佐藤徹哉, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 Rh薄膜触媒の耐酸化性およびNO還元特性に及ぼす表面酸素種の影響
3. 学会等名 第127回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 下川雄志, 平川大希, 宮原悠馬, 徳澄わかな, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 汎用元素から構成される多成分金属系三元触媒の活性 - 構造相関
3. 学会等名 第59回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 徳澄わかな, 平川大希, 下川雄志, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 汎用元素から構成される多成分スピネル酸化物系三元触媒の活性 - 構造相関
3. 学会等名 第59回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 塩盛凌, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 Ptナノ薄膜の構造とC3H8酸化活性
3. 学会等名 第50回石油・石油化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小出智世, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 Irナノ薄膜の構造と三元触媒特性
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 徳留ゆりか, 前田明秀, 芳田嘉志, 大山順也, 藤井謙治, 石川直也, 町田正人
2. 発表標題 金属薄膜触媒によるアンモニア酸化に関する研究(2)
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 前田明秀, 徳留ゆりか, 芳田嘉志, 大山順也, 藤井謙治, 石川直也, 町田正人
2. 発表標題 金属薄膜触媒によるアンモニア酸化(3)
3. 学会等名 第126回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 T. Hirakawa, Y. Shimokawa, W. Tokuzumi, T. Sato, M. Tsushida, H. Yoshida, J. Ohyama, M. Machida
2. 発表標題 Structures and three-way catalysis properties of multicomponent 3d transition-metal nanoparticles
3. 学会等名 The 15th International Student Conference on Advanced Science and Technology
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平川大希, 下川雄志, 徳澄わかな, 佐藤徹哉, 津志田雅之, 芳田嘉志, 日隈聡士, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 多成分スピネル酸化物固溶体の構造と三元触媒特性
3. 学会等名 第125回触媒討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 平川大希, 下川雄志, 徳澄わかな, 芳田嘉志, 日隈聡士, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 Cu-Ni-Al-Cr 系スピネル酸化物触媒の構造解析
3. 学会等名 第58回セラミックス基礎科学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 川上祐紀, 下川雄志, 徳澄わかな, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 Fe-Ni系合金触媒の三元触媒特性
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 葛原優介, 三角仁志, 芳田嘉志, 大山順也, 佐藤徹哉, 町田正人
2. 発表標題 アークプラズマ法によるステンレス箔の触媒機能化(10)
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 下川雄志, 川上祐紀, 平川大希, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 Fe-Cu 系複合触媒の三元触媒特性
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳澄わかな, 平川大希, 川上祐紀, 芳田嘉志, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 担持Cu系触媒の三元触媒反応活性における金属組成の影響
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 平川大希, 下川雄志, 徳澄わかな, 芳田嘉志, 日隈聡士, 大山順也, 町田正人
2. 発表標題 多成分系スピネル酸化物の構造と三元触媒特性
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下川雄志, 平川大希, 大山順也, 芳田嘉志, 町田正人
2. 発表標題 錯体重合法によるFe-Cu系複合触媒の調製と三元触媒特性
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 徳澄わかな, 川上祐紀, 大山順也, 芳田嘉志, 町田正人
2. 発表標題 Fe-Ni合金ナノ粒子触媒の三元触媒特性
3. 学会等名 第56回化学関連支部合同九州大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 T. Hirakawa, H. Yoshida, Y. Shimokawa, W. Tokuzumi, J. Ohyama, M. Machida
2. 発表標題 Local structure and three-way catalysis of thermally aged Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3. 学会等名 Materials Research Meeting 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Shimokawa, H. Yoshida, W. Tokuzumi, Y. Kawakami, T. Hirakawa, J. Ohyama, M. Machida
2. 発表標題 Synthesis of multi-component materials for alternative three-way catalyst
3. 学会等名 The 14th International Student Conference on Advanced Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kuzuhara, H. Yoshida, T. Sato, J. Ohyama, M. Machida
2. 発表標題 Development of nanometric Rh overlayer catalyst for efficient automotive emission control
3. 学会等名 The 14th International Student Conference on Advanced Science and Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1 . 発表者名 T. Hirakawa, Y. Shimokawa, W. Tokuzumi, T. Sato, M. Tsushida, H. Yoshida, S. Hinokuma, J. Ohyama, M. Machida
2 . 発表標題 Synthesis and three-way catalysis of multi-component spinel oxides
3 . 学会等名 The 14th International Student Conference on Advanced Science and Technology ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Yoshida, Y. Kuzuhara, A. Matsumoto, S. Misumi, T. Sato, J. Ohyama, M. Machida
2 . 発表標題 High cell density metal honeycomb converter for automotive emission control
3 . 学会等名 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Yoshida, K. Koizumi, Y. Kuzuhara, S. Misumi, A. Matsumoto, M. Boero, M. Ehara, T. Sato, J. Ohyama, M. Machida
2 . 発表標題 High turnover CO-NO reaction over Rhodium overlayer catalyst
3 . 学会等名 The 8th Asia Pacific Congress on Catalysis ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

1 . 発表者名 H. Yoshida, T. Hirakawa, R. Nakashima, S. Hinokuma, J. Ohyama, M. Machida
2 . 発表標題 Effect of thermal ageing on local structure and three-way catalysis of Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3 . 学会等名 The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis ( 国際学会 )
4 . 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------