

令和 6 年 6 月 14 日現在

機関番号：82617

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14463

研究課題名（和文）複合クラスター化を利用した高耐久性自動車触媒の創製

研究課題名（英文）Highly Active and Durable Automotive Catalyst Prepared by Using Hybrid Clustering

研究代表者

林 峻（Hayashi, Shun）

独立行政法人国立科学博物館・理工学研究部・研究員

研究者番号：80869446

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,600,000円

研究成果の概要（和文）：自動車排ガス浄化触媒は、自動車の排ガスに含まれる有害成分を無害化する材料で、活性成分として大量の貴金属元素が使用されている。その課題は、高温のエンジン排ガスに長時間晒されることで劣化し、性能が低下する点である。本研究では、貴金属元素をはじめとする複数の活性成分をあらかじめ複合クラスター化するという触媒調製法を提案し、一般的な調製法と比較して触媒の耐久性が劇的に向上することを見いだした。また、反応機構を解析することで、高耐久化の起源を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

電気自動車の普及が進むものの、新興国を中心とした自動車需要の増加や排ガス規制の強化により、自動車排ガス浄化触媒の耐久性向上は引き続き重要な課題である。自動車排ガス浄化触媒の開発は一般に構成元素の試行錯誤的な検討によって行われており、触媒調製法の工夫はほとんど注目されていなかった。構成元素を最適化し本手法によって触媒を調製することで、さらなる高耐久化が期待される。また、本手法は自動車排ガス浄化触媒に限らず、他の触媒の高機能化に応用可能である。

研究成果の概要（英文）：Automotive catalysts, which remove major pollutants from exhaust emissions, play an important role in automotive pollution control. Since large amounts of platinum group metal elements are frequently used as a key component, the development of catalysts with high durability is required. In this study, we proposed a catalyst preparation method, namely hybrid clustering, for the efficient mixing of active elements. It was found that the durability of the catalyst prepared by hybrid clustering was dramatically improved compared to the typical catalyst. The origin of high durability was explained by the difference of reaction mechanisms.

研究分野：触媒化学

キーワード：触媒 クラスタール ナノ材料 自動車触媒

1. 研究開始当初の背景

自動車触媒は、自動車の排ガスに含まれる人体や環境に有害な成分を浄化するための触媒であり、持続可能な自動車社会を支える鍵となる材料である。自動車触媒は Rh、Pd、Pt などといった貴金属のナノ粒子と、それらを保持する酸化物担体から構成され、窒素酸化物 (NO_x)、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) といった 3 種類の有害成分を同時に浄化する。自動車触媒の重要な課題の一つに、耐久性の向上による高寿命化や貴金属使用量の低減が挙げられる。自動車触媒の一般的な調製法は含浸法として知られ、貴金属成分の前駆体溶液を酸化物担体に吸着させた後、焼成によってナノ粒子を形成させることで触媒を得る。自動車触媒の改良はほとんどが酸化物担体の開発によって行われており、活性成分が貴金属ナノ粒子であるにも関わらず、貴金属前駆体の改良による高耐久化に取り組んだ例がない。

2. 研究の目的

本研究では、自動車触媒の性能向上につながる要素を予め付与した金属前駆体の開発が、任意の貴金属-担体の組み合わせや、様々な貴金属成分に対して適用可能な、汎用的な高性能化技術につながる可能性に着目した。具体的には、まず貴金属前駆体の工夫による高耐久化を目指し、貴金属成分と酸化物成分の複合クラスター化に注目した。貴金属-酸化物複合クラスターは、中心に酸化物クラスターが位置しており、その表面酸素原子と貴金属イオンが配位結合した、原子レベルで規定された構造を有している。複合クラスターを前駆体として触媒を調製することで、貴金属成分と酸化物成分の界面が高密度に形成される。高密度な貴金属/酸化物界面の形成により、耐久性が向上すると考えた。

3. 研究の方法

Rh-Mo 複合クラスター [(RhCp*)₄Mo₄O₁₆] (Cp* = C₅Me₅) を前駆体として Rh-Mo 複合クラスター触媒を調製した (図 1)。担体として Al₂O₃ を用いた。比較のため、RhCl₃、(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O を用いて Rh-Mo 共含浸触媒を調製した。触媒の構造評価は電子顕微鏡測定、拡散反射フーリエ変換赤外分光 (DRIFT) 測定、X 線吸収分光 (XAS) 測定によって行った。触媒の性能評価は、固定床流通式反応装置を用いて NO-CO-C₃H₆-O₂ 反応によって行った。触媒の耐久性は、エイジング処理 (1273 K, 5 h, air) を施した後の性能から評価した。

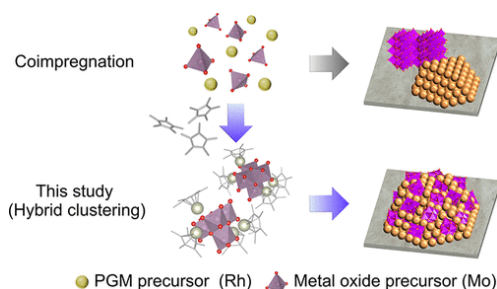


図 1. 複合クラスター化を利用した触媒調製法。

4. 研究成果

(1) Rh-Mo 複合クラスター触媒による自動車排ガス浄化反応

HAADF-STEM 測定から Rh-Mo 複合クラスター触媒の平均粒径は 3.0 ± 0.9 nm と見積もられ、EDS 分析によるとナノ粒子は Rh および Mo の両成分から構成されていた (図 2)。吸着 CO 種の DRIFT 測定を行ったところ、複合クラスター触媒および共含浸触媒の両触媒について Rh(CO)₂ に帰属されるピークが観察されたものの、対称伸縮振動 (A_s) と非対称伸縮振動 (A_{as}) の面積比 (A_{as}/A_s) は異なっていた。面積比 A_{as}/A_s は Rh の局所構造を反映し、複合クラスター触媒では原子状に分散した Rh 種が、共含浸触媒では Rh ナノ粒子が形成されたと推測される。これらの結果は、複合クラスター触媒では Rh/Mo_x 界面サイトが効率的に形成されたことを示している。

複合クラスター触媒は NO-CO-C₃H₆-O₂ 反応において共含浸触媒よりも高い活性を示した。特に、エイジング処理 (1273 K, 5 h, air) 後の活性から耐久性を評価したところ、共含浸触媒の活性は大きく低下するものの、複合クラスター触媒では活性の大きな低下は見られなかった (図 3)。

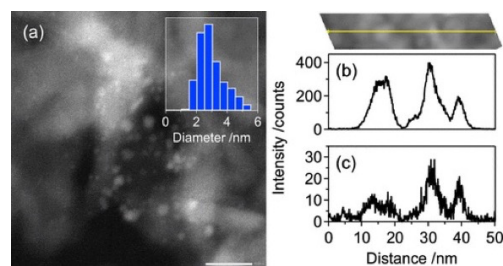


図 2. (a) 複合クラスター触媒の電子顕微鏡像. EDS ライン分析による (b) Rh および (c) Mo の分布。

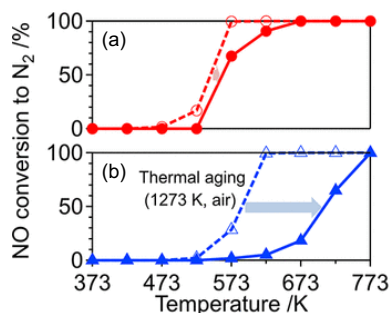


図 3. エイジング処理前 (点線) および後 (実線) の NO-CO-C₃H₆-O₂ 反応. (a) 複合クラスター触媒. (b) 共含浸触媒。

CO 雰囲気における CO₂ 生成量を質量分析計を用いて定量したところ、複合クラスター触媒では共含浸触媒の約 13 倍の CO₂ が生じた。Rh 量に対する CO₂ 生成量 (CO₂/Rh) は 2.54 と見積もられ、これは触媒ナノ粒子 (Rh₁Mo₁O_{4.5}) 中の酸素原子数の約 6 割に相当する。この結果は、高密度な Rh/MoO_x 界面の存在と、CO 雰囲気での界面上の酸素空孔の生成を表している。反応ガスによって処理後の触媒表面の DRIFT 測定によると、複合クラスター触媒では吸着イソシアネート種 (-NCO) が形成されているものの、共含浸触媒において観察された吸着 NO 種は見られなかった。この違いは触媒調製法によって反応機構が変化したことを示唆している。

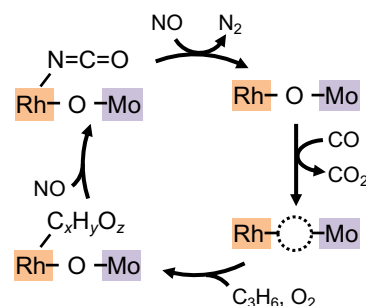


図 4. 推定反応機構。

複合クラスター化による性能向上は、Mo との界面サイトにおける酸素空孔の生成に由来する。複合クラスター触媒による NO 還元反応では、CO との反応によって生じた酸素空孔が O₂ を活性化し、C₃H₆ の部分酸化および窒素還元種 (-NCO) の形成に寄与する (図 4)。N₂ は窒素還元種と窒素酸化物との反応によって生じる。この機構は非白金族触媒について報告されているものと同様である。一方、白金族触媒における一般的な反応機構では、金属表面における吸着 NO の N-O 結合の解離を経由するため、金属還元種の形成が重要とされている。したがって、複合クラスター触媒の高い耐久性の起源は、Rh 還元種の形成を必要としない機構で反応が進行する点にある。

(2) Ir-Mo 複合クラスター触媒によるニトロ基選択的水素化反応

[(RhCp*)₄Mo₄O₁₆] と同様な幾何構造を有する Ir-Mo 複合クラスター [(IrCp*)₄Mo₄O₁₆] を前駆体として Ir-Mo 複合クラスター触媒を調製し、4-ニトロスチレンの水素化反応に応用した。複合クラスター触媒はニトロ基とビニル基の両方を還元するのに対し、共含浸触媒は選択的にニトロ基を還元した (図 5)。MoO₃ 担持 Ir 触媒 Ir/MoO₃ と担持量依存性を比較したところ、Ir/MoO₃ は低い担持量 (< 0.3 wt%) でのみ高い選択性を示すのに対し、複合クラスター触媒は高い担持量 (~5 wt%) でも選択的にニトロ基を還元した。これらの結果は、Ir/MoO_x 界面サイトの存在がニトロ基の選択的水素化に重要であり、複合クラスター化は界面サイトを選択的に形成する手法であることを示唆している。

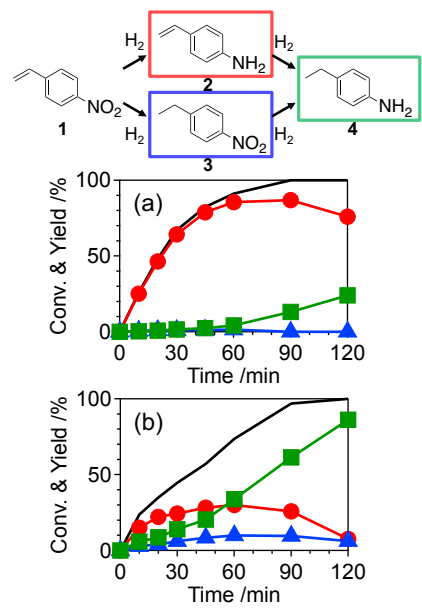


図 5. ニトロスチレンの水素化反応. (a) 複合クラスター触媒. (b) 共含浸触媒.

Ir L₃ 殻 XAS 測定によると、共含浸触媒では Ir は 3 価であるのに対し、複合クラスター触媒では Ir は還元され、FT-EXAFS スペクトルにおいて Ir-Ir 結合に由来するピークが観察された。両触媒の平均粒径に大きな差がないこと、Ir ナノ粒子は容易に酸化されることを考慮すると、金属 Ir の存在は、ナノ粒子内部を酸化から保護する表面 Ir-Mo 酸化物の形成を示唆している。水素雰囲気での in situ Ir L₃ 殻および Mo K 殻 XAS 測定によると、共含浸触媒では Ir のみが還元されるのに対し、複合クラスター触媒では 303 K という低温で Ir と Mo の両成分が還元された。この結果は、複合クラスター触媒では水素雰囲気において容易に Ir/MoO_x 界面上に酸素空孔を生じることを表している。したがって、複合クラスター化による選択性の向上は、水素雰囲気における Ir/MoO_x 界面上の酸素空孔の生成と、酸素空孔へのニトロ基の優先的な吸着に由来する (図 6)。

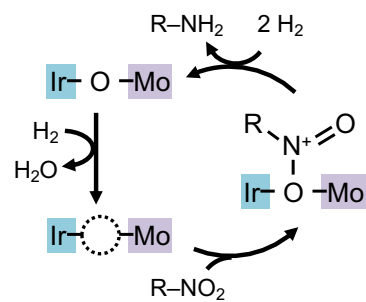


図 6. 推定反応機構。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Hayashi Shun, Endo Shinji, Miura Hiroki, Shishido Tetsuya	4. 巻 3
2. 論文標題 Highly Active and Durable Rh-Mo-Based Catalyst for the NO-CO-C3H6-O2 Reaction Prepared by Using Hybrid Clustering	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Materials Au	6. 最初と最後の頁 456 ~ 463
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsmaterialsau.3c00001	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Hayashi Shun, Shishido Tetsuya	4. 巻 3
2. 論文標題 High-Density Formation of Ir/MoOx Interface through Hybrid Clustering for Chemoselective Nitrostyrene Hydrogenation	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 ACS Organic & Inorganic Au	6. 最初と最後の頁 283 ~ 290
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsorginorgau.3c00017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 林峻・遠藤伸二・三浦大樹・宍戸哲也
2. 発表標題 複合クラスター化を利用した金属/酸化物界面サイトの高効率形成
3. 学会等名 第133回触媒討論会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 林峻・宍戸哲也
2. 発表標題 Ir系複合クラスター触媒によるニトロ基選択的水素化反応
3. 学会等名 第130回触媒討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Shun Hayashi, Tetsuya Shishido
2. 発表標題 Chemoselective hydrogenation of nitro compounds over Ir-based hybrid clustering catalysts
3. 学会等名 The 103rd CSJ Annual Meeting
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 遠藤伸二・林峻・三浦大樹・穴戸哲也
2. 発表標題 Rh系複合クラスター触媒によるNO選択還元反応
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021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