

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H04186

研究課題名(和文) 金属酸化物とバイメタルで開拓する非貴金属自動車触媒

研究課題名(英文) Development of Automotive Catalysts using Metal Oxides and Bimetals

研究代表者

薩摩 篤 (Satsuma, Atsushi)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：00215758

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,100,000円

研究成果の概要(和文)：自動車触媒は白金族が用いられているが、希少資源の資源枯渇によるリスクを避けるためには自動車触媒の脱・省貴金属化が必須である。本研究では、金属酸化物触媒では、スピネル型金属酸化物のNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が既報の10倍のNO還元活性を示し、acetateなどの含酸素吸着種を中間体として進行する反応機構を明らかにした。またバイメタル触媒ではGalvanic deposition法で調製したRu-Co, Ag-Ni, Pd-Co触媒が、自動車三元反応、CO酸化、メタン酸化に高い活性を示すことを見いだした。上記により、非・省貴金属自動車三元触媒設計の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：The platinum group metals are used for automobile catalysts. To avoid the resource risk of rare metals, precious metal free- or saved-automobile catalysts are desired. In this study, we developed NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> having spinel structure as metal oxide-base catalyst and clarified the unique reaction mechanism involving oxygenated hydrocarbons as intermediates. We also found that Ru-Co, Ag-Ni and Pd-Co bimetal catalysts prepared by the Galvanic deposition method show high activity for automobile three way reaction, CO oxidation, and methane oxidation in catalysts. We demonstrated a possibility of design of precious metal free- and saved- catalysts.

研究分野：触媒化学

キーワード：自動車触媒 バイメタル 非貴金属 金属酸化物 Galvanic deposition

### 1. 研究開始当初の背景

自動車三元触媒の活性成分には専ら貴金属である Pt, Pd, Rh が用いられている。Fe や Cu などの非貴金属の利用は近年の特許に散見されるのみであった。2010 年以降関連の特許が自動車会社各社から出始めており、その内容は Fe 系(日産), Ni-Cu 合金 (ダイハツ), Cu 系(トヨタ)が主であった。Fe 系は 2010 年に 4 件の特許が出されたが続報は無い。研究分野として今後発展する可能性があるにも関わらず、学術的な研究がほとんどなされていない。にもかかわらず、貴金属使用量において自動車三元触媒が占める割合は極めて大きい。使用量は新興国の需要増加により増加し続けており、Pt は 2050 年には需要が 50 kt に達し現有埋蔵量を超過すると予想されている。資源リスク回避のため省貴金属あるいは貴金属フリーの三元触媒の開発が望まれている。申請者らは研究開始前に次の知見を得ていた。

[知見 1] Fe-Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒が比較的高い三元触媒活性を示すことを見出した。NO 転化の温度域は貴金属触媒に 150 °C ほど及ばないものの、既報の金属酸化物の 10 倍活性を示した。しかしながら、触媒構造、各成分の役割、反応機構は不明であった。

[知見 2] Galvanic deposition で調製した Ag-Ni バイメタル触媒が高い CO 酸化活性を示すことを見いだした。Ag と Ni は合金を形成しない系であるが core-shell 構造を形成し、それぞれの単体金属を超える触媒作用を発揮した。

### 2. 研究の目的

Pt, Pd, Rh の需要は半分以上が自動車触媒で占められており、希少資源の資源枯渇によるリスクを避けるためには自動車触媒の脱貴金属化が必須である。しかしながら、貴金属フリー自動車触媒の報告は限られ、それもほとんどの報告が特許であるなど、学術的な研究が極めて遅れている。本申請研究では、(1)申請者らが見いだした Fe-Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒の構造と触媒作用の解明、(2)貴金属フリー自動車触媒の高性能化、(3)Galvanic deposition 法により調製した貴金属 - 非貴金属、非貴金属 - 非貴金属の組み合わせによるバイメタル触媒の構造活性相関を明らかにすることで、現在の貴金属を用いた自動車三元触媒に匹敵する NO, CO, HC 浄化初期活性を持つ非貴金属系自動車触媒を提案し、資源リスク回避のための学術の発展に貢献することを目標とした。

### 3. 研究の方法

触媒調製：複合金属酸化物触媒は基本的には共沈法で調製した。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>については逆共沈法で調製し、500 °C、3 h、空気中で焼成した。物理混合触媒については、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を 500 °C、3 h、空気中で焼成した金属酸化物(石英砂, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)と Fe +

Ni : MxOy 重量比 2 : 8 となるように物理混合した。金属担持触媒は基準触媒を勝算水溶液を前駆体として含浸法にて調製した。バイメタル触媒は Galvanic deposition 法で調製した。例えば Ag-Ni/SiO<sub>2</sub> 場合は Ni/SiO<sub>2</sub> を含浸法で調製し、これを 500 °C で水素還元した後、大気に触れさせずに CH<sub>3</sub>COOAg 水溶液に窒素下、氷浴中 15 分攪拌した。溶液中ではイオン化傾向の弱い Ag<sup>+</sup>が還元されて Ag<sup>0</sup>となって Ni 粒子上に析出し、反対にイオン化傾向の強い Ni が Ni<sup>2+</sup>にイオン化して溶液中に溶出する。固体を濾過して、80 °C で乾燥した。

触媒反応：三元触媒活性は、触媒量 17.5 mg、酸素下 500 °C で 10 min 前処理を行った後、全流量 60 ml/min, NO: 1000 ppm, CO: 4000 ppm, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>: 1000 ppm, O<sub>2</sub>: 6000 ppm, Ar balance (GHSV: 約 140,000 h<sup>-1</sup>) の化学量論条件下で測定した。

### 4. 研究成果

【課題 1： Fe-Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒の構造・触媒作用と反応機構の解明】

白金族フリーである Fe-Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒の活性種の決定により NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 以外の新規な白金族フリー自動車三元触媒を提案することを検討した。Fe-Ni/CeO<sub>2</sub> の X 線吸収微細構造測定には Ni-O-Fe 由来のピークが観察され、スピネル型構造を有する Fe-Ni 複合酸化物の形成が明らかになった。そこで、様々な Fe/Ni (モル比) の Fe-Ni 酸化物触媒を調製し、活性-構造相関性の検討を行った。

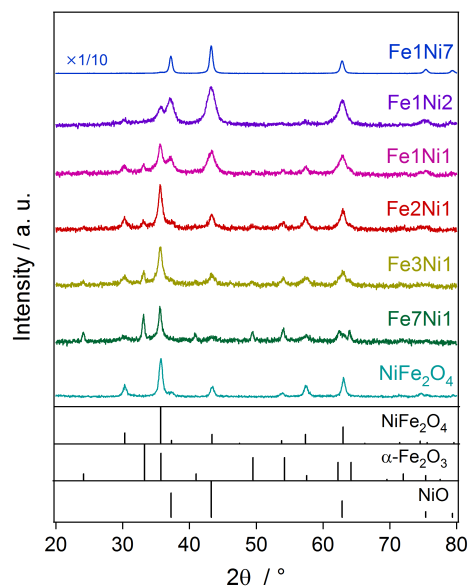


Fig. 1. Fe-Ni 複合酸化物の XRD パターン

Fig. 1 に XRD パターンを示す。触媒の組成が例えば Fe/Ni=7/1 の場合、触媒名は Fe7Ni1 と表記する。Fe 組成が多い Fe7Ni1 では NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に代表されるスピネル型酸化物相と α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 相の回折線が観察された。Ni 組成の増加と共にスピネル型酸化物相が強くなり、Fe1Ni7 では NiO のみが観察された。参照強度

比法により触媒に含まれるスピネル型酸化物結晶相の定量分析を行い、各触媒上での NO<sub>x</sub> 還元反応速度と比較したところ、350 °C における各触媒の表面積あたりの NO<sub>x</sub> 還元反応速度は、Fe/Ni=2/1 で最大となった。組成が Fe/Ni=2/1 である NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 単一相を逆共沈法により調製したところ、NO 還元活性は Fe-Ni 酸化物より高かった。以上より、スピネル型構造を NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 相が NO<sub>x</sub> 還元反応における活性種であると結論付けた。

次に、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒上での自動車三元反応機構について in-situ IR を用いて検討した。NO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> 反応と NO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CO-O<sub>2</sub> 反応における NO 還元活性の温度プロファイルが一致したことから、三元触媒反応において NO は C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> と反応していることが示唆された。NO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> 反応中の NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒表面には C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 部分酸化種(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)のバンドが 1560, 1430 cm<sup>-1</sup> に、NCO のバンドが 2180 cm<sup>-1</sup> の確認された。NCO バンドは NO 還元活性が発現する 250 °C より生成した。NCO は O<sub>2</sub> 過剰条件下で進行する HC による NO 選択還元反応の中間体であることが知られており、反応中間体であることが示唆された。CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> が吸着した触媒表面に NO-O<sub>2</sub> を流通させたところ、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> は時間と共に減少し、NCO は一旦増加した後に減少した。

In-situ IR での CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> のバンド強度(1430 cm<sup>-1</sup>)の時間変化から CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 消費速度を算出した。CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> の消費速度は三元触媒反応における C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 酸化反応速度と同程度の値を Table 1 に示した。また、各温度での CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 消費速度から活性化エネルギーを算出したところ、流通反応装置により測定した三元触媒反応条件下の NO 還元反応および C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 酸化反応の活性化エネルギーに近い値となった。したがって、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 部分酸化種(CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>)は NO-O<sub>2</sub> 流通下で N<sub>2</sub> へと還元され、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> の NO-O<sub>2</sub> 流通下での反応が NO 還元反応の律速段階であると考えた(Fig. 2)。

Table 1 .IR および流通反応試験より算出した各要素反応の 300 °C における反応速度および活性化エネルギー。

Reaction	Rate / $\mu\text{molg}^{-1}\text{s}^{-1}$	Activation Energy / $\text{kJmol}^{-1}$
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> consumption (In situ IR)	2.0	29
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> oxidation (Flow reaction)	2.5	23
NO reduction (Flow reaction)	0.45	25

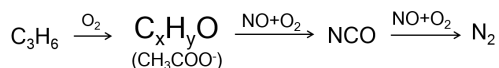


Fig. 2. NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒上の NO 還元反応機構

NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と同じスピネル構造を有する  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> とコランダム構造の  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、さらに NiO の C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> 流通下での IR スペクトルを比較した。その結果、結晶構造や金属種により CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup> 等の C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 部分酸化種の反応性や吸着量が変化し、それが NO 還元活性に影響を与えることが示された。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が三元触媒反応において高い NO 還元活性を示す要因は C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 部分酸化種の NO-O<sub>2</sub> 流通下での反応性が高いためであるという結論を導いた。この知見は、今後金属酸化物型の自動車三元触媒を設計する上で極めて重要である。

#### 【課題 2 : CeO<sub>2</sub> 系酸化物触媒の高性能化】

課題 1 において Fe-Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒の活性種が NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> であることが明らかとなった。ただし触媒活性を比較すると、Fe-Ni/CeO<sub>2</sub> 触媒の方が NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> よりも高い NO 還元活性を示す。CeO<sub>2</sub> は単純に NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 活性相を保持しているだけでなく、NO 還元反応に間接的に寄与していることが示唆された。担体による NO 還元活性の促進作用を明らかにするため、NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 触媒と種々の金属酸化物(CeO<sub>2</sub>, MgO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)を物理混合物を試験した。その結果、CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を混合した触媒について三元反応における NO 還元活性が向上した。ここでは NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 担持触媒のモデルとして、物理混合触媒における反応経路と金属酸化物添加による活性向上因子を調査した。

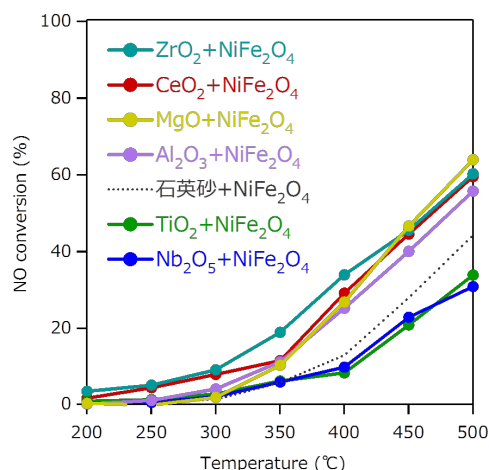


Fig. 3. 各物理混合触媒における三元反応時の NO, CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 転化率。

物理混合触媒と NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> における三元反応時における NO 転化率を Fig. 3 に示す。NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> に ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を混合した触媒では三元反応における NO 還元活性が向上した。一方で Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> を混合した触媒については NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と比較して浄化活性が低下した。CeO<sub>2</sub> を混合した触媒では 250 ~ 350 °C の範囲で CO 酸化活性が大きく向上したが、他の物理混合触媒では NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> と大差ない。一方、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 酸化については、NO 還元活性が

向上した  $ZrO_2$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$  を混合した触媒で  $NiFe_2O_4$  より活性が高くなった。金属酸化物単体では  $NO$  還元は進行しないため、Fig.3 に示された  $NO$  還元活性向上の効果は、担体自身が  $NO$  を還元しているわけではなく、 $NiFe_2O_4$  の  $NO$  還元能を助けている。

物理混合触媒でも  $NiFe_2O_4$  単体と同様に、触媒表面に吸着した acetate, formate などの carboxylate が  $NO$  還元反応の中間体であることが明らかとなった。この反応経路には以下の3つの主要な反応ステップがある。

1.  $NO+O_2 \rightarrow NO_2$ (または吸着  $NO_x$  種)
2.  $C_3H_6+O_2 \rightarrow$  carboxylate
3. carboxylate +  $NO+O_2 \rightarrow N_2+CO_2+H_2O$

種々の検討により、金属酸化物は3のステップを促進している可能性が提示された。この反応速度は  $Rate = k[\text{carboxylate}][NO_x]$  と表されるが、金属酸化物は速度定数  $k$  および  $NO$  の活性化には影響なく、carboxylate の吸着により  $NO$  還元剤の表面濃度を高めていることが判った。すなわち、Fig. 4 に示すように、 $NiFe_2O_4$  に添加した金属酸化物は、 $NiFe_2O_4$  上で生成した carboxylate を spill over により受け取って保持し、carboxylate の表面濃度を増加することにより、 $NO$  還元反応を促進した。

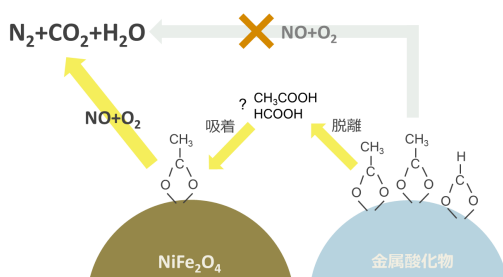


Fig. 4. 提案された反応機構。

【課題3：Galvanic deposition 法で調製した貴金属-非貴金属バイメタル触媒の作用機構】

本研究の準備段階で、 $Ag$  が  $Ni$  粒子上を覆ったコアシェル型の  $Ag@Ni$  触媒が同担持量の  $Ag$  及び  $Ni$  触媒より高い  $CO$  酸化活性を持ち、 $Pd$  触媒よりも低温で活性を示すことを報告した。本課題では、密度汎関数理論 (DFT) による理論計算から、コアシェル型の  $Ag@Ni$  触媒の作用機構を DFT 計算で明らかにした。 $Ni(111)$  上の  $Ag$  の構造モデルとして、孤立  $Ag$  原子、クラスター状態、アイランド状態を比較したところ、 $Ag$  が  $Ni(111)$  上で二次元的に広がった  $Ag$  アイランド構造が最も安定であった。この結果は STEM-EDX で観察された  $Ag/Ni$  コアシェル構造と一致した。 $Ag$  と  $Ni$  のバイメタル効果を検討するために、 $Ag$  アイランド/ $Ag(111)$ 、 $Ag$  アイランド/ $Ni(111)$  上での  $CO$  吸着を計算した。 $CO$  吸着エネルギーは  $Ag/Ni(111)$  上の方が  $0.17\text{ eV}$  安定であった。p-DOS から、 $Ni(111)$  上のアイランド状  $Ag$  は  $Ag(111)$  に比べ  $3d$  バンドがフェルミ準位に近づき、 $CO$  の吸着エネルギーが増加することを確かめた。以上より、低温で

の  $CO$  酸化活性の向上は  $Ni$  との接触によって  $Ag$  の電子状態が変化したこと起因することが示唆された。

【課題4：三元触媒反応に有効な非貴金属バイメタル触媒】

課題3において、コアシェル構造のバイメタル触媒が、金属の構造や電子状態を変化させることにより、触媒活性を促進し得ることが示された。この課題では三元触媒反応に有効な非貴金属バイメタル触媒の創成を目標とした。非貴金属化は完全には実現しなかったため、非白金族である  $Pt$ ,  $Rh$ ,  $Pd$  を使わない三元触媒を目指した。その結果、 $Ru$  をバイメタル化することにより、 $Rh$  と同等の三元触媒活性を発現させることに成功した。本課題では、Galvanic deposition(以下 GD)法による  $Ru$  触媒への  $Co$  の添加効果を検討した。

触媒は GD 法で調製した  $RuCo/Al_2O_3$  を  $RuCo$ -GD, 対象として逐次含浸法で調製した触媒を  $RuCo$ -Seq, 含浸法で調製した触媒を  $Ru$ -I と以下表記する。 $Ru$ ,  $Co$  単一金属担持触媒と調製法の異なる  $RuCo$  触媒の三元触媒活性の比較を行った。 $RuCo$ -GD は  $NO$ ,  $C_3H_6$ ,  $CO$  のすべての転換において低温で高活性を示した。特に  $NO$  転換では  $Ru$ -I の 25% 以上低温、 $RuCo$ -seq の 50% 低温で活性を示した。加えて  $C_3H_6$ ,  $CO$  の転換では  $Co$ -I と同等の低温活性を示した。 $Co$ -I が  $NO$  還元全く活性を示さないことから、 $NO$  還元反応の活性点は  $Ru$  である。三元触媒活性評価を行ったところ、 $RuCo$ -GD は、 $Ru$ -I および  $RuCo$ -Seq に比べて高い  $NO$  還元活性を示した。Table 2 に  $Ru$  表面あたりの  $NO$  の反応速度(Turn Over Frequency: TOF)で触媒の活性を比較した。 $RuCo$ -GD は最も高い値を示した。GD 法による  $Ru$  の  $Co$  とバイメタル化により  $Ru$  種の触媒活性が質的に向上したことが示唆された。

Table 2. 各触媒の  $NO$  転化率(350 °C), 金属分散度および TOF.

触媒	$NO$ 転化率(%)	分散度(%)	TOF ( $h^{-1}$ )
$RuCo$ -GD	84.2	27.0	322
$RuCo$ -seq	13.2	10.2	120
$Ru$ -I	25.4	11.4	206
$Ru$ -I(0.5)	19.6	22.3	163

$RuCo$ -GD において触媒活性が顕著に向上した理由を明らかにするため、吸着  $CO$  の FTIR スペクトルを Fig. 5 に比較した。それぞれの試料には、異なるサイトに吸着した  $CO$  分子の  $C=O$  伸縮振動スペクトルが観測された。2140  $cm^{-1}$  付近には  $Al_2O_3$  担体上に吸着した  $CO$  分子の吸収に帰属する。 $RuCo$ -GD に観測された 2058  $cm^{-1}$  と  $RuCo$ -seq,  $Ru$ -I に観測された 2080  $cm^{-1}$  付近のスペクトルは、 $Ru$  原子に吸着した twin 型と liner 型の  $CO$  分子の吸収に帰属する。twin 型と liner 型の  $CO$  分子は粒子のエッジやコーナーに吸着すると

報告されており, Ru 原子がエッジやコーナーの多い微粒子で存在することを示している. 一方, RuCo-GD に観測された  $1972\text{ cm}^{-1}$  付近のブロードなスペクトルは Ru 原子に吸着した bridge 型の CO 分子の吸収に帰属する. Bridge 型の CO 分子は Ru 粒子の平面部分に吸着すると報告されている. 通常プレーンを多く持つ金属微粒子は, 大きな粒子径であると予想される. しかしながら, CO 吸着量から求めた Ru 分散度は (Table 2), RuCo-GD 上が一番高い. この相反する結果を満たすモデルは, 大きく平滑な粒子をモデルとすることであろう. RuCo-GD のモデルは, CoOx が core, Ru が shell として粒子を形成することである. Ru shell の厚みが小さければ Ru は多くが露出するために, 見かけ上の分散度は大きくなる. 一方, 大きな CoOx の粒子表面を覆うので, コーナー, エッジの割合が小さくなり, 最表面の Ru は面を出しやすく, bridge CO を吸着しやすくなる. 一方 RuC-seq では Ru と Co 粒子はそれぞれ独立して粒子を形成していると考えれば, IR, STEM-EDX の説明も容易である. 以上より, RuC-DG 触媒は CoOx を core, Ru をシェルとする core-shell 構造であると結論される (Fig. 6).

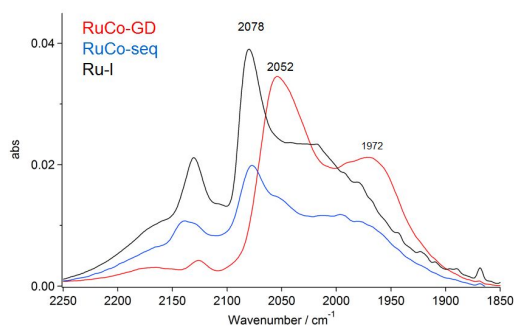


Fig. 5. 吸着 CO の FT/IR スペクトル.

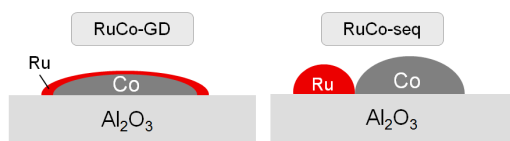


Fig. 6. RuCo-GD と RuCo-seq の構造モデル.

XPS スペクトルにおける Ru 3d ピークの結合エネルギーは, RuCo-GD が  $280.3\text{ eV}$ , RuCo-seq が  $281.0\text{ eV}$ , Ru-I が  $280.6\text{ eV}$  であり, XANES 測定の対象となるバルクよりも, 表面では酸化数の違いが大きく, RuCo-GD < Ru-I < RuCo-seq の序列であり, GD 法による触媒が他と比べて Ru が還元されている傾向が見られた. さらに各触媒に担持された金属種の還元性を知るために  $\text{H}_2$  雰囲気下で昇温還元を行ったところ, Ru 種は RuCo-GD, Ru-I, RuCo-Seq の順に低温で還元されやすく, これは活性の序列に一致した. また, 水素消費量から求めた Ru の還元率は, RuCo-GD で  $48\%$ , RuCo-seq で  $42\%$ , Ru-I で  $41\%$  であった.

RuCo-GD は他の試料よりも Ru が還元されやすく, これは XPS の結果とも一致する. これまでに NO の還元反応の律速段階は, 貴金属表面の還元反応であると報告されている. 本研究の RuCo-GD の NO 還元活性向上は, Co 上の Ru 種が還元されやすい状態にあることに起因すると結論付けた.

#### 【課題 5 : 非貴金属自動車触媒の初期活性】

既に課題 1~4 で述べたように, 本研究では複合金属酸化物触媒, バイメタル触媒により現行の白金系触媒に迫る自動車三元活性を発現する触媒を提案した.  $\text{NiFe}_2\text{O}_4$  ベースの触媒については CO 酸化,  $\text{C}_3\text{H}_6$  酸化反応活性は白金系触媒に遜色ない初期活性が得られた. ただし, NO 還元反応においてはまだ NO 還元速度は白金系触媒より一桁低く, 今後の課題である. バイメタル触媒では NO, CO,  $\text{C}_3\text{H}_6$  の転化率において, Rh/CeO<sub>2</sub> に匹敵する初期活性が得られた. 両者とも基礎的な研究レベルであり, 今後の実用化に向けては, 熱, 被毒物質に対する耐久性の検証と改善が別のフェーズでの研究対象となる.

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者, 研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 12 件)

- (1) Y. Mahara, J. Ohyama, K. Sawabe, A. Satsuma, Synthesis of Supported Bimetal Catalysts using Galvanic Deposition Method, Chem. Rec., 18 (2018) 1-9. DOI: 10.1002/tcr.201700084 査読有
- (2) J. Ohyama, T. Nishiyama, A. Satsuma, Formation of Rh Metal Ensembles Facilitating NO Reduction over Rh/CeO<sub>2</sub> under Stoichiometric NO-CO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> Reaction, ChemCatChem, 10 (2017) 1-7. DOI: 10.1002/cctc.201701842R1 査読有
- (3) S. Nagai, K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma, Enhanced Three Way Catalytic Activity of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Physically Mixed Metal Oxides, Catal. Today, 303 (2018) 40- 44. DOI: 10.1016/j.cattod.2017.07.026 査読有
- (4) Y. Mahara, T. Tojo, K. Murata, J. Ohyama, A. Satsuma, Methane Combustion over Pd/CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts Prepared by Galvanic Deposition, RSC Adv., 7 (2017) 34530 ~ 34537. DOI: 10.1039/c7ra06150a 査読有
- (5) K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma, In-situ XAFS Study of Dynamic Behavior of Cu Species in MFI-Zeolite under Element Gases of Ammonia Selective Catalytic Reduction, Chem. Lett., 46 (2017) 1390-1392. DOI: 10.1246/cl.170451 査読有
- (6) K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma, Investigation of Reaction Mechanism of NO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-CO-O<sub>2</sub> Reaction over NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Catalyst, ACS Omega, 2 (2017) 3135-3143.

- DOI: 10.1021/acsomega.7b00165 査読有
- (7) K. Ueda, C.A. Ang, Y. Itoh, J. Ohyama, A. Satsuma, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an Active Component of Platinum-Group Metal Free Automotive Three-way Catalyst, Catal. Sci. Technol., 6 (2016) 5797-5800. DOI: 10.1039/C6CY00795C. 査読有
  - (8) Y. Mahara, J. Ohyama, T. Tojo, K. Murata, H. Ishikawa, A. Satsuma, Enhanced activity for methane combustion over Pd/Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst prepared by galvanic deposition method, Catal. Sci. Technol., 6 (2016) 4773-4776. DOI: 10.1039/C6CY00650G 査読有
  - (9) J. Ohyama, H. Ishikawa, Y. Mahara, T. Nishiyama, A. Satsuma, Formation of Ru Shell on Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Galvanic Deposition Method and Its High Catalytic Performance for Three-Way Conversion. Bull. Chem. Soc. Jpn., 89 (2016) 914-921. DOI: 10.1246/bcsj.20160102 査読有
  - (10) Y. Mahara, H. Ishikawa, J. Ohyama, K. Sawabe, A. Satsuma, Ag-M (M: Ni, Co, Cu, Fe) Bimetal Catalysts prepared by Galvanic Deposition Method for CO oxidation, Catal. Today, 265 (2016) 2-6. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.11.043 査読有
  - (11) A. Satsuma, K. Osaki, M. Yanagihara, J. Ohyama, Kenichi Shimizu, Low temperature combustion over supported Pd catalysts - Strategy for catalyst design, Catal. Today, 258 (2015) 83-89. DOI: 10.1016/j.cattod.2015.03.047 査読有
  - (12) A. Satsuma, K. Ueda, Y. Ito, C.A. Ang, J. Ohyama, Automotive Three Way Catalytic Activity of Fe-Ni/Ceria, Chem. Lett., 44, 703-705 (2015). DOI:10.1246/cl.150123 査読有

〔学会発表〕(計 49 件)

- (1) K. Ueda, C.A. Ang, S. Nagai, Y. Itoh, J. Ohyama, A. Satsuma, NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as a PGM-free Automotive Three-way Catalyst - Reaction Mechanism and Activity Enhancement, 16th Japan-Taiwan Joint Symposium on Catalysis (2018.01).
- (2) 薩摩篤, 植田格弥, 圓尾俊博, 大山順也, In-situ UV-Vis および XAFS による NH<sub>3</sub> 脱硝用 Cu ゼオライトのダイナミクス測定 ~ 動作温度の低温化を目指して(招待講演), 化学工学会 第 49 回秋季大会 (2017.09).
- (3) S. Nagai, K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma, Enhanced Three Way Catalytic Activity of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by Physically Mixed Metal Oxides, 16th Korea-Japan Symposium on Catalysis (2017.05).
- (4) 薩摩篤, 目指せ現代の錬金術 ~ 卑金属で貴金属自動車触媒の代替ができるか? (招待講演), 第6回CSJ化学フェスタ2016,

タワーホール船堀 (2016.11).

- (5) T. Maruo, J. Ohyama, A. Satsuma, In-situ UV-Vis study on dynamics of Cu species in Cu-MFI under NH<sub>3</sub>-SCR, 9th International Conference on Environmental Catalysis, Newcastle City Hall, Australia (2016.07).
- (6) 薩摩篤, ガルバニック析出法によるバイメタル触媒: Ag-Ni と Pd-Co の例を中心に(依頼講演), 分子研研究会「触媒の分子科学: 理論と実験のインタープレイ最前線」, 岡崎コンファレンスセンター (2016.03).
- (7) 薩摩篤, バイメタル化と担体設計による燃焼触媒の高活性化, 触媒学会西日本支部地区講演会(招待講演), 愛媛大学 (2015.06)
- (8) A. Satsuma, Metal cluster catalysts for environmental friendly chemistry - Breakthrough by collaboration with different research area (Plenary Lecture), The 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis, BEXCO Busan, South Korea (2015.05).

他 41 件

〔図書〕(計 1 件)

田中庸裕, 山下弘巳, 薩摩篤, 町田正人, 穴戸哲也, 神戸宣明, 岩崎孝紀, 江原正博, 森浩亮, 三浦大樹, 「触媒化学—基礎から応用まで」, 講談社サイエンティフィック (2017). ISBN: 978-4-06-156811-2

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

○取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-BS-6/satsumaken/index.html>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
薩摩 篤 (SATSUMA ATSUSHI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号: 00215758
  - (2) 研究分担者  
大山順也 (OHYAMA JUNYA)  
名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号: 50611597
- 沢邊恭一 (SAWABE KYOICHI)  
名古屋大学・大学院工学研究科・講師  
研究者番号: 80235473