

## 研究報告書

### 「金属間化合物を活性点とする貴金属フリー排ガス清浄化触媒の開発」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 23 年 4 月～平成 26 年 3 月

研究者: 阿部 英樹

#### 1. 研究のねらい

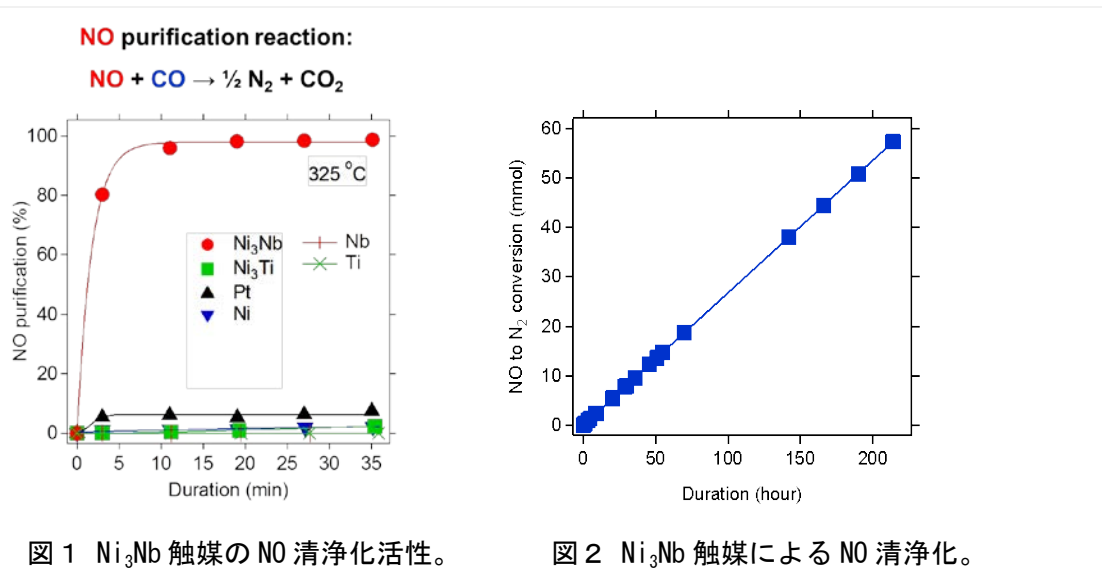
白金 (Pt) を代表とする貴金属は、触媒材料や医療材料として社会生活に欠かせない材料であると同時に、鉱物資源の偏在性が高く産出量が低い希少金属 (レアメタル) のひとつでもある。現在、貴金属需要の過半は自動車排気ガス清浄化触媒 (排ガス触媒) に占められている。将来的に起こりうる貴金属資源供給の不安定化を見据え、従来の貴金属系排ガス触媒と同等以上の活性を備え、しかも貴金属を一切使用しない「貴金属フリー排ガス触媒」の実現が喫緊の課題となっている。

本研究は、貴金属以外の安価な遷移金属と第 2 元素から成る金属間化合物を活性物質とする「貴金属フリー排ガス触媒」の開発に挑む。第 1 に、網羅的な物質探索を展開し、貴金属と同等以上の排ガス清浄化活性を備えた新規触媒化合物を探し出す。第 2 に、表面科学・材料科学・理論科学との連携によって、新規触媒化合物における触媒活性発現機構を解明する。本研究の成果によって、排ガス清浄化技術における貴金属使用量の大幅削減が可能になる (元素戦略) と同時に、表面ナノ組織制御による触媒材料設計を中核とする新たな研究領域が切り拓かれる (新物質科学)。

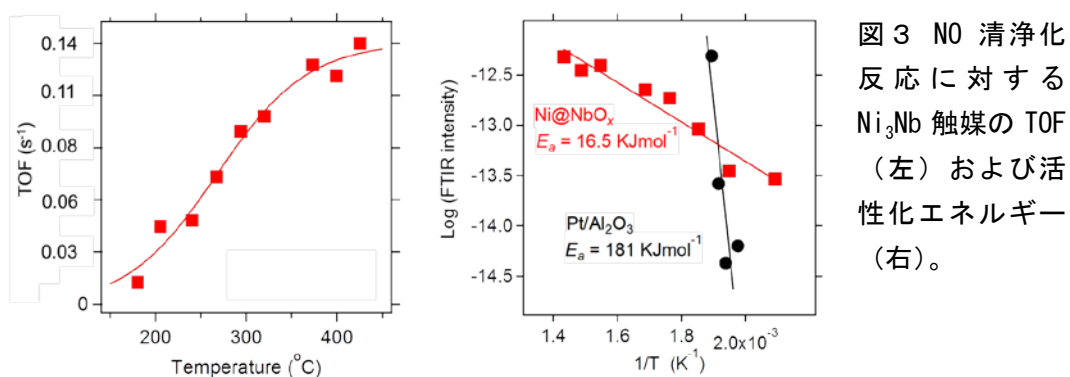
#### 2. 研究成果

##### (1) 概要

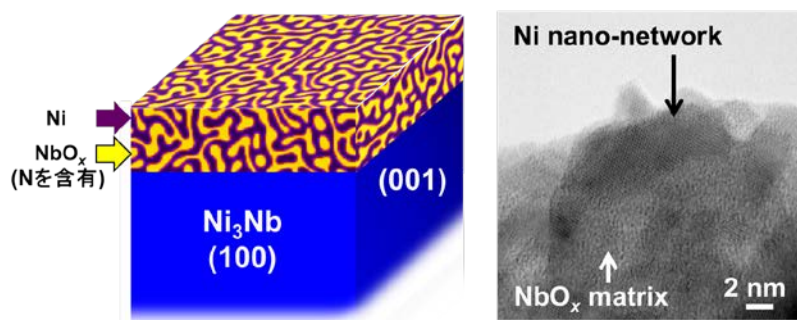
最も高い生体・環境毒性を示す排ガス成分のひとつ: 一酸化窒素 (NO) の清浄化反応 ( $\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2 \text{N}_2 + \text{CO}_2$ ) を対象として、ニッケル基金属間化合物 ( $\text{Ni}_3T_x$ ;  $T$  = 貴金属以外の遷移金属、またはメタロイド) の触媒活性を網羅的に調べた結果、ニッケルとニオブから成る金属間化合物:  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  が、白金 (Pt) を上回る触媒活性を発揮することを発見した (図 1)。触媒材料の表面ナノ構造を詳細に調べた結果、反応雰囲気中の  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  触媒表面には、ナノ細線状のニッケルとアモルファス状のニオブ酸化物から成る特殊なナノコンポジット相が自発的に形成されることが明らかになった (項目 2- (2) を参照のこと)。  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  触媒は、触媒表面のナノコンポジット相が NO 分子を窒素分子 ( $\text{N}_2$ ) へ高効率転換するおかげで、貴金属元素を一切含有しないにもかかわらず、貴金属を超える優れた排ガス清浄化活性を発揮する。さらに、  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  触媒は、200 時間以上にわたり安定して NO ガスを清浄化する (図 2) など、実用排ガス清浄化触媒活性物質として優れた能力を備えていることから、排ガス清浄化技術における貴金属消費量の削減に大きく貢献するものと期待される。



## (2) 詳細



CO 化学吸着法による活性点密度測定結果と、異なった温度における NO 清浄化触媒活性測定結果を基に、反応回転数 (Turnover Frequency: TOF) および活性化エネルギーを算出した結果、 $\text{Ni}_3\text{Nb}$  触媒は貴金属系触媒と同等以上の TOF (400 °Cにおいて  $0.14 \text{ (s}^{-1}\text{)}$  : 図3左) に加え、Pt と比較して 10 分の 1 以下という極めて低い活性化エネルギー ( $E_a$ ) を備えていることが明らかになった (図3右)。



Ni<sub>3</sub>Nb 触媒は、従来の貴金属系排ガス触媒とは全く異なる独自のメカニズムによって NO 清浄化触媒特性を発現する。透過電子顕微鏡観察の結果、NO 清浄化反応雰囲気中の Ni<sub>3</sub>Nb 触媒表面には、3 次元網目状の Ni ナノ細線（線幅 ～ 2 nm）とアモルファス状の酸化ニオブ（NbO<sub>x</sub>：x ～ 5/2）マトリックスとから成るナノコンポジット相が自発的に形成されることが明らかになった（図 4）。

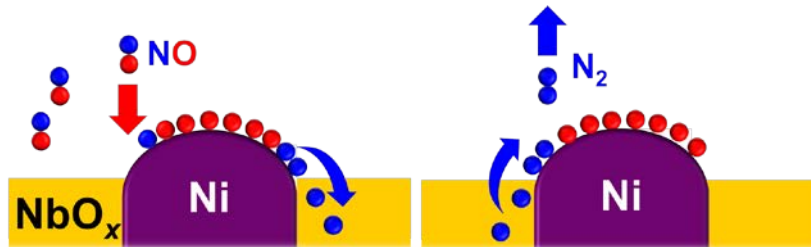


図 5 Ni<sub>3</sub>Nb 触媒表面における NO 清浄化メカニズム。

ナノコンポジット相表面における NO 分子の吸着・昇温脱離過程を X 線光電子分光法で追跡した結果、NO 分子は NbO<sub>x</sub> マトリックス表面に露頭した Ni ナノ細線の表面に吸着した後、100 °C 以下の温度領域で原子状の窒素と酸素に解離すること、窒素原子は 100 °C～300 °C の温度領域で Ni 表面からスピルオーバーし、NbO<sub>x</sub> マトリックス内に拡散すること（図 5 左）、さらに、NbO<sub>x</sub> マトリックス中に拡散した窒素は 300 °C 以上の温度領域で Ni ナノ細線表面に析出し、最終的に窒素分子として脱離する（図 5 右）ことが明らかになった。

ニッケルなどの遷移金属は、排ガス雰囲気中の反応分子（NO、CO、O<sub>2</sub> など）の表面吸着による触媒被毒を受けやすいため、貴金属に比べて排ガス清浄化触媒活性に乏しい。一方 Ni<sub>3</sub>Nb 触媒は、Ni ナノ細線表面と NbO<sub>x</sub> マトリックスが界面で原子をやり取りしながら協働的に働く結果、触媒被毒を抑制し、優れた排ガス清浄化活性を発揮することができる。

### 3. 今後の展開

今後本研究は、Ni<sub>3</sub>Nb 触媒の社会実装に向けた応用科学的研究、ならびに、Ni<sub>3</sub>Nb 触媒を超える排ガス清浄化特性を持つ新物質の探索研究へと展開する予定である。応用科学的研究においては、自動車メーカーとの連携により、Ni<sub>3</sub>Nb 触媒の自動車実装技術の確立を目指す。具体的には、実際の自動車排ガスを用いた耐久試験・特性評価を行い、その結果をフィードバックすることにより、材料特性の向上を図る。新物質探索研究においては、Ni<sub>3</sub>Nb 触媒において明らかにされた触媒活性発現メカニズムを踏まえ、Ni<sub>3</sub>Nb 触媒と同様のナノコンポジット相（金属ナノ細線/金属酸化物マトリックス）を反応雰囲気下において自発的に生成すると予想される元素の組み合わせを重点的・網羅的に探る。さきがけ研究を通して構築された表面科学・顕微科学・理論科学との連携を駆使し、新規触媒材料の触媒活性発現メカニズムを解明、最終的には、表面ナノ組織制御による触媒材料設計を中核とする新たな研究領域の開拓・確立を目指す。

### 4. 評価

#### (1) 自己評価

貴金属フリー排ガス触媒活物質の開発を目標に掲げた3年間のさきがけ研究の結果、貴金

属を一切含まず、しかもPtを超えたNO清浄化活性を発揮する新物質:  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  を発見、元素戦略課題に応えた。さらに、さきがけ研究者との連携により、 $\text{Ni}_3\text{Nb}$  触媒における触媒活性が従来の貴金属系触媒材料と全く異なる新規なメカニズム(金属ナノ細線・金属酸化物ナノコンポジットによる協同的 NO 清浄化: 項目2を参照のこと)に基づくものであることを解明、表面ナノ組織制御による触媒材料設計という新たな研究領域へ切り込むことに成功した。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、事後評価を行った)。

目標に掲げた白金などの希少金属を使わない排ガス浄化触媒を生み出すことを、 $\text{Ni}_3\text{Nb}$  という物質で実現した。そして、TEM(領域内の共同研究の成果)や放射光を用い、反応中にニッケルナノ細線とアモルファス酸化ニオブ( $\text{NbO}_x$ :  $x \sim 5/2$ )から成るナノコンポジットが生成し、両者の協奏によって効率的にNOの分解反応が促進されるという動作機構を明らかにした。また、この動作機構に基づき、熱力学的考察から、新たな触媒となりうる物質を得る設計方針を確立した。以上の成果から、本提案は初期の目的を達成したと評価される。実際の自動車の排ガス清浄触媒としての検討はこれからであり、多くの予期せぬ障害が生じることもあろうが、引き続きサイエンスをベースに困難を克服して頂くことを期待している。

## 5. 主な研究成果リスト

### (1) 論文(原著論文)発表

1. F. M. Auxilia, S. Ishihara\*, S. Mandal, T. Tanabe, G. Saravanan, G. V. Ramesh, N. Umezawa, T. Hara, Y. Xu, S. Hishita, Y. Yamauchi, A. Dakshanamoorthy, P. Hill, K. Ariga\* and H. Abe\*, “Low-temperature Remediation of NO Catalyzed by Interleaved CuO Nanoplates”, *Adv. Mat.*, accepted for publication.
2. M. Manikandan, T. Tanabe, P. Li, S. Ueda, G. V. Ramesh, R. Kodiyath, J. Wang, T. Hara, A. Dakshanamoorthy, S. Ishihara, K. Ariga, J. Ye, N. Umezawa\* and H. Abe\*, “Photocatalytic Water Splitting under Visible Light by Mixed-valence  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ ”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, accepted for publication.
2. G. V. Ramesh\*, R. Kodiyath, T. Tanabe, M. Manikandan, T. Fujita, F. Matsumoto, S. Ishihara, S. Ueda, Y. Yamashita, K. Ariga and Hideki Abe\*, “NbPt<sub>3</sub> Intermetallic Nanoparticles: Highly Stable and CO Tolerant Electrocatalyst for Fuel Oxidation”, *ChemElectroChem*, to appear online on 4/14/2014.
4. G. Saravanan\*, T. Hara, H. Yoshikawa, Y. Yamashita, S. Ueda, K. Kobayashi and Hideki Abe\*, “Post-synthesis Dispersion of Metal Nanoparticles by Poly(amidoamine) Dendrimers: Size-selective Inclusion, Water Solubilization”, *Chem. Comm.* 2012, **48**, 7441–7443.

### (2) 特許出願

研究期間累積件数: 7件

1.

発 明 者：阿部英樹 他  
発明の名称：排ガス浄化触媒およびその製造方法  
出 願 人：物質・材料研究機構/トヨタ自動車  
出 願 日：2011/9/26  
出 願 番 号：2011-209600

2.

発 明 者：阿部英樹 他  
発明の名称：ナノ粒子包摂デンドリマー集積電極触媒及びその製造方法  
出 願 人：物質・材料研究機構  
出 願 日：2012/4/11  
出 願 番 号：2012-090413

3.

発 明 者：阿部英樹 他  
発明の名称：ナノ単結晶板材集積触媒及びその製造方法  
出 願 人：物質・材料研究機構  
出 願 日：2012/5/21  
出 願 番 号：2012-115599

4.

発 明 者：阿部英樹 他  
発明の名称：非水溶媒中の無電解めっき方法  
出 願 人：物質・材料研究機構  
出 願 日：2012/5/21  
出 願 番 号：2012-115600

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要学会発表：

資源・素材関係学協会合同秋季大会 2012/9/11

IUMRS-ICAM2013 International Conference on Advanced Materials 2013/9/22

プレスリリース：

“燃料電池電極触媒活性 15 倍向上：金属ナノ粒子可溶化技術の開発に成功”  
2012/4/23.