

(様式第5号)

## 三元触媒反応後における多成分系触媒の *ex situ* XAFS 分光分析 *Ex situ* XAFS analysis of multi-component catalysts after TWC reaction

平川大希・宮原悠馬・西山昂志・大山順也

Taiki Hirakawa, Yuma Miyahara, Koshi Nishiyama, Junya Ohyama

熊本大学

Kumamoto university

- ※1 先端創生利用（長期タイプ）課題は、実施課題名の末尾に期を表す（Ⅰ）、（Ⅱ）、（Ⅲ）を追記してください。
- ※2 利用情報の公開が必要な課題は、本利用報告書とは別に利用年度終了後 2 年以内に研究成果公開（論文（査読付）の発表又は研究センターの研究成果公報で公表）が必要です（トリアル利用を除く）。
- ※3 実験に参加された機関を全てご記載ください。
- ※4 共著者には実験参加者をご記載ください（各実験参加機関より 1 人以上）。

### 1. 概要（注：結論を含めて下さい）

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担持 3d 遷移金属ナノ粒子触媒は高温水素還元処理で調製した。五成分系金属触媒(CrFeNiCu)は Cr を含まない四成分系金属触媒(FeNiCu)よりも三元触媒反応条件下で高い NO 還元活性を示した。そこで、三元触媒反応雰囲気下で処理後の CrFeNiCu, FeNiCu 触媒を *ex situ* XAFS 分光分析によって調べた。その結果、Cr 添加によって触媒反応雰囲気下での構成金属元素の安定性が向上していることが判明し、これが NO 還元活性向上の原因であると分かった。

#### (English)

3d transition-metal nanoparticle catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared by high temperature H<sub>2</sub> reduction. The quinary metal catalysts (CrFeNiCu) achieved higher NO reduction activity in a stoichiometric three-way catalytic reaction compared to the quaternary metal catalysts (FeNiCu). Therefore, CrFeNiCu and FeNiCu catalysts after three-way catalytic reaction were analyzed using *ex situ* XAFS analysis. It was found that metallic state stability of constituent metal elements under catalytic reaction atmosphere is increased by adding Cr, which is considered to be the cause of the increase of NO reduction activity.

### 2. 背景と目的

現在実用化されている自動車排気浄化触媒として三元触媒が用いられており、これには貴金属元素が多量に使用されている。将来的な資源問題から貴金属の非貴金属元素による代替技術の開発が進められているが、未だに活性、熱安定性、被毒耐性および環境性が実用レベルに到達した開発例は殆ど報告されていない。このような中、我々は四成分以上の汎用金属元素を含む多成分系触媒物質に着目し、Fe, Ni, Cu を含む多成分スピネル酸化物を水素還元して得られた多成分系金属触媒が高い三元触媒反応活性と安定性を示すことを明らかにした。さらに、われわれは FeNiCu 触媒に Cr を添加した五成分系触媒物質である、Cr<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Ni<sub>0.2</sub>Cu<sub>0.2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を水素還元したものが、FeNiCu 触媒よりも、著しく高い三元触媒活性(特に NO<sub>x</sub> 浄化に対する活性)を示すことを見出している。特に Cr を含む試料は 400 °C~600 °C の温度域で FeNiCu 触媒と比べても高い NO 転化率を示した。水素還元後の CrFeNiCu 触媒について、三元触媒反応後に XRD 測定および TEM 観察を行ったところ、Cr, Fe, Ni, Cu の状態(酸化状態、結晶構造)が反応前後で変化していることが確認された。このことから、水素還元後の CrFeNiCu 触媒について三元触媒反応雰囲気下、600 °C 以下の温度域での構成金属元素(Cr,

Fe, Ni, Cu)の酸化状態・局所構造変化を調べ、Cr を含まない系である、FeNiCu 触媒の各金属の酸化状態・局所構造変化と比較することで、Cr を含む系が三元触媒反応条件下で特別に高い触媒活性を可能にした機構について解明できると考えた。

そこで本実験では、反応雰囲気処理後の触媒に対して *ex situ* XAFS を用いた構成金属の局所構造解析を行うことで、活性と構成金属の混合状態・酸化状態についての関係の解明を試みた。

### 3. 実験内容 (試料、実験方法、解析方法の説明)

サンプルはAlと3d遷移金属であるCr, Fe, Ni, Cuの4元素を組み合わせで調製したスピネル型酸化物を水素還元することで調製した。測定試料の組成は以下の通りで、合計2つである。

$(Cr_xFe_{0.2}Ni_{0.2}Cu_{0.2})-Al_2O_3$  ( $x=0, 0.2$ )

申請者所属機関にて、ペレット化したサンプルを、三元触媒反応雰囲気(0.05% NO, 0.5% 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)で280, 400, 450, 500, 550, 600 °Cで処理後、大気に触れないようにポリエチレンバッグに密閉した状態にしてビームラインに持ち込んだ。Cr, Fe, Ni, Cu-K edge XAFS測定をBL15の標準のセットアップで行った。スペクトルは透過法によってクイックスキャンモードで得た。

### 4. 実験結果と考察

Fe, Ni, Cu-K edge XANES スペクトルより求めた、三元触媒反応雰囲気処理後の触媒物質の Fe, Ni, Cu の合計担持量(M,  $M=Fe+Ni+Cu$ )のうち、金属状態( $M^0=Fe^0+Ni^0+Cu^0$ )にある割合( $M^0/M$ )と NO 転化率の関係を図 1 に示す。CrFeNiCu 触媒では、 $M^0/M$  および NO 転化率ともに Cr を含まない系である、FeNiCu 触媒よりも 600 °C までの全ての温度域で高い値を維持した。われわれは NO 還元活性と触媒中の金属状態で存在する金属の量が相関関係にあり、NO 還元に対して高活性が得られた組成領域では反応雰囲気で処理後も金属状態で存在する金属の量が多い傾向にあることを報告している。<sup>2)</sup>以上より、Crの添加により、NO還元活性が向上したことは、反応雰囲気下においてNO還元活性を示す構成金属元素の金属状態の安定性が向上することによると考えられる。

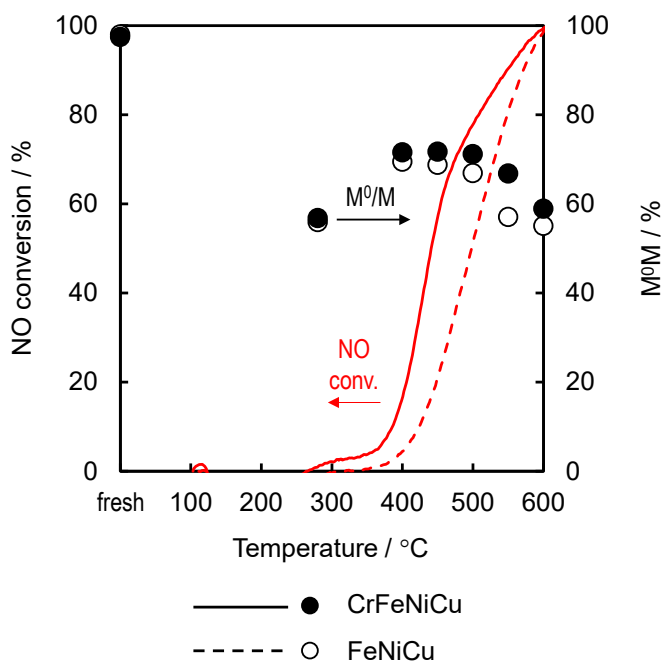


図 1. 三元触媒反応雰囲気下での五成分系(CrFeNiCu)および四成分系(FeNiCu)触媒の NO 転化率と金属状態の割合( $M^0/M$ ,  $M^0=Fe^0+Ni^0+Cu^0$ ,  $M=Fe+Ni+Cu$ )の関係

### 5. 今後の課題

今後は本成果を基に、反応雰囲気下での CrFeNiCu 触媒の結晶構造モデルの構築を行い、Cr 添加が NO 還元活性に与える影響だけではなく、CrFeNiCu 触媒の NO 還元機構についても詳細に検討し、解明を行う。

### 6. 参考文献

### 7. 論文発表・特許 (注: 本課題に関連するこれまでの代表的な成果)

1) T. Hirakawa, et.al, *ACS Appl. Nano Mater.*, 3, 9097 (2020).

2) T. Hirakawa, et.al, *ACS Appl. Nano Mater.*, 4, 10613 (2021).

**8. キーワード** (注: 試料及び実験方法を特定する用語を2~3)

多成分系触媒、三元触媒、X線微細構造

**9. 研究成果公開について** (注: ※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文(査読付)発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末(2021年3月31日)となります。)

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

① 論文(査読付)発表の報告 (報告時期: 2022年 7月)