

39. 金属ナノ薄膜型ハニカム触媒の開発

熊本大学大学院先端科学研究部 教授 町田 正人

概要

本研究は活性金属表面の二次元性が強まるほど触媒回転頻度(TOF)が著しく増加する現象に着目した。この現象を利用すれば、特定の金属と触媒反応の組合せによってナノ粒子に比べてナノ薄膜では TOF を二桁も増加できる。金属ナノ薄膜触媒の優位性をさらに高めるために、超高密度ハニカム化を試みた。触媒層の厚みを従来製法の数十 μm に比べて圧倒的に薄い数 nm とすることで、平方インチ当たり数 1,000 セル以上の超高密度化を達成し、高流速の実用条件で実用性能をもつリアクタを実現した。

背景および目的

固体触媒は多くの場合、貴金属などの活性元素のナノ粒子を多孔性担体に高分散した構造をもつ。触媒活性を高めるためには、微粒子化によって反応表面積(活性点量)をできるだけ多く確保する設計法がとられる。しかし、微粒子化するほどにシンタリングにより熱劣化し易くなり、性能と寿命が二律背反する本質的課題が立ちはだかる。活性を高めるもう一つアプローチとして活性点当たりの反応速度、すなわちターンオーバー頻度(Turnover frequency: TOF)を高める手法がある。例えば、活性元素の複合化や添加物効果の例があげられるが、触媒の形態(バルク・薄膜・ナノ粒子など)の制御によって飛躍的に TOF を高めた例は少ない。研究代表者は活性表面の二次元性が強まるほど(ナノ粒子から薄膜へと近づくほど) TOF が著しく増加する現象を見出した。例えば、金属箔表面に形成した厚さ数 nm の Rh 薄膜上では NO-CO 反応($\text{NO} + \text{CO} \rightarrow 1/2\text{N}_2 + \text{CO}_2$)の TOF が、粉体(Rh ナノ粒子)に比べて二桁も高いことを見出した。^{1,2)}高 TOF 発現機構については、DFT 計算に基づく反応経路探索により解明した。Rh 薄膜は(111)配向性をもち、①ナノ粒子に比べて構造緩和し難い「硬い」構造が触媒反応過程のエネルギー障壁を減じ、さらに②ナノ粒子に比べて表面の配位不飽和度が小さいために耐酸化性に優れ、活性な金属状態が安定に維持されることが分かった。上記反応の外に、Pt および Ir 薄膜上の $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8 + \text{O}_2$ 反応等についてもナノ粒子に比べて二桁以上高い TOF を達成した。³⁾本研究では金属ナノ薄膜触媒の優位性をさらに高めるために、表面構造制御および超高密度ハニカム化を検討した。

結果および考察

1. 金属ナノ薄膜触媒の設計と高速触媒反応への応用

パルスアークプラズマ(AP)法を用いて耐熱性ステンレス(SUS)箔(75% Fe, 20% Cr, 5% Al, 厚さ 50 μm)の表面に貴金属薄膜を析出した。箔は市販品 SUS を鏡面研磨(p-SUS)もしくは空気中で加熱酸化($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS}$)することで表面粗さが異なる 3 種類を準備した。Pt 製膜後の SUS, p-SUS および $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SUS}$ の表面粗さを SEM および共焦点レーザー顕微鏡を用いて比較した(図 1)。

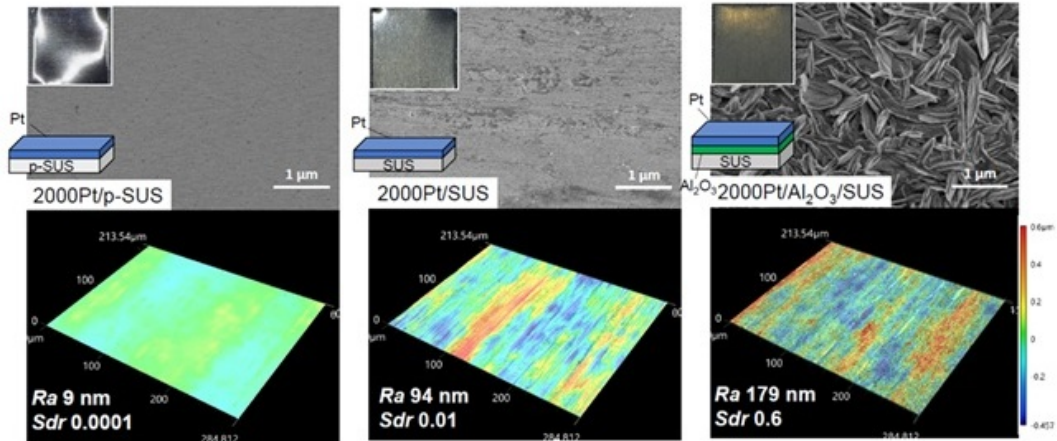


図 1. Pt/p-SUS、Pt/SUS、および Pt/Al₂O₃/SUS の光学顕微鏡、SEM、共焦点レーザー顕微鏡で観察した像. Pt shot のパルス AP 照射後.

未処理の SUS は平均表面粗さ(Ra)が 94 nm であるのに対して、研磨後の p-SUS は 9 nm、Al₂O₃/SUS は 179 nm を示した。Ra 値の違いを反映して展開面積比(Sdr)は 0.0001 (p-SUS) < 0.011 (SUS) < 0.607 (Al₂O₃/SUS)の序列となった。いずれの箔でも XPS で求めた Pt 表面被覆率は 100%であったので、この順に Pt 薄膜の比表面積が大きいことを示す。Pt/p-SUS および Pt/Al₂O₃/SUS を FIB 法によって切断した断面の TEM 像を図 2 に示す。Pt/p-SUS ではナノスケールで平滑な箔表面に厚さ 6 nm 均一かつ連続的な Pt 薄膜が形成しており、両者の界面には厚さ約 2 nm の Cr, Al および O から成る層が見られた。一方、Pt/Al₂O₃/SUS(c, d)では起伏に富んだ表面酸化層(α -Al₂O₃, 厚さ約 1 μ m)が形成しており、その最表面が数 nm の Pt 薄膜で覆われていた。

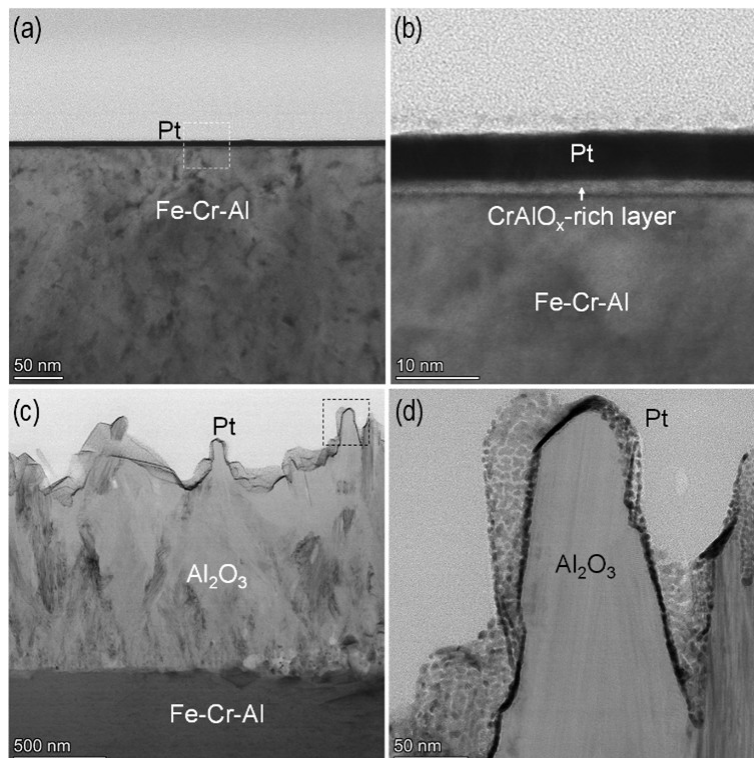


図 2. (a, b) Pt/p-SUS (c, d) Pt/Al₂O₃/SUS の STEM 断面像.

3 種の Pt 薄膜試料について NH₃ 酸化活性を比較した結果、Sdr とは逆の序列が得られ、Pt/p-SUS が最も高い NH₃ 転化率を示し、50%を超えたのでこの試料のみ箔面積を 1/3 に減らして TOF を求めた(表 1)。Pt/p-SUS は 200℃で Pt/SUS の 2 倍以上の TOF を示したが、Pt/Al₂O₃/SUS の TOF は最も低い。表面粗さが小さくナノスケールで平滑な Pt 薄膜表面が最も高活性であることが明らかになった。

表 1. NH₃ 酸化活性.

薄膜触媒 (サイズ)	Pt 表面積 ^a (10 ⁻⁵ m ²)	表面 Pt ^b (μmol)	NH ₃ 転化率 ^c (%)	TOF ^d (min ⁻¹)
Pt/p-SUS (3×10 mm ²)	3.0	7.7×10 ⁻⁴	15.3	267
Pt/SUS (3×30 mm ²)	9.0	2.3×10 ⁻³	19.5	113
Pt/Al ₂ O ₃ /SUS (3×30 mm ²)	14.4	3.7×10 ⁻³	17.6	64

^a 共焦点顕微鏡で測定した幾何学表面積

^b 箔表面の幾何学表面積、表面被覆率(100%)、Sdr および Pt(111) の表面原子密度 (1.54×10¹⁸ atom m⁻²) を用いて計算.

^c NH₃ 転化率(200℃).

^d 触媒回転頻度(200℃).

2. 超高密度ハニカム触媒の作製と特性評価

薄膜形成した平箔と波型加工した箔とを巻き上げて異なるセル密度(cell per square inch; cpsi)のミニチュアハニカムを試作した (図 3)。既存のセラミックスハニカムのセル密度は 400~600 cpsi 程度が主流であるが、本研究ではその 10 倍の 5000 cpsi 以上の超高セル密度に到達した。幅 10 mm の SUS 箔を用いて異なるセル密度のメタルハニカム(φ10.8 mm×10 mm)を作製した。セル密度の増加に伴って、幾何学表面積、Rh 使用量は増加し、開口率は減少した(表 2)。

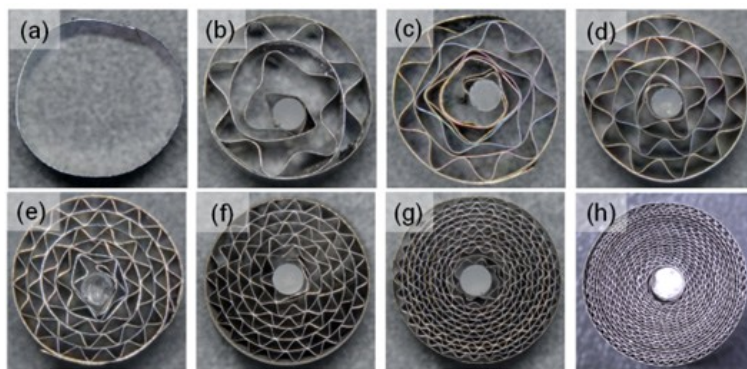


図 3. 異なるセル密度の金属薄膜メタルハニカムの画像.

表 2. 異なるセル密度の金属薄膜メタルハニカムの構造.

	セル密度 (cpsi)	箔厚 (mm)	幾何学表面積 (cm ² cm ⁻³)	Rh 使用量 (g L ⁻¹)	開口率 (%)
a	7	50	3.7	0.02	100
b	150	50	24.9	0.16	94.5
c	300	50	39.1	0.25	92.3
d	400	50	40.2	0.26	91.1
e	900	50	53.1	0.34	86.8
f	1200	30	46.6	0.30	90.6
g	4000	30	95.8	0.62	82.9
h	9000	20	196.1	1.26	81.8

ハニカム中心の間に $\phi 2$ mm の石英棒を挿入し、100℃において空気流通下で背圧測定を行った。背圧測定装置の概略図を図 4 に示す。セル密度の増加に伴い背圧が増加した。無触媒の際の背圧との差圧 Δp をプロットしたところ、ガス流速、ハニカム長さ、断面積、開口率および壁面積を含む理論式と良く一致しており、セル密度の増加に伴う背圧の増加は主にハニカム体積当たりの壁面積の増加と開口率の低下が要因であることがわかった。次に背圧のガス流速依存性を比較した。図 5 に示すようにセル密度 400、900 および 1200 cpsi のメタルハニカムを用い、比較サンプルとして同じセル密度のセラミックス（コーディエライト製）ハニカムに触媒をコーティングして用いた。全てのハニカム試料においてガス流速の増加に伴う背圧増加が認められ、セル密度が高いほどその度合いは顕著に見られた。同セル密度のハニカムを比較すると、メタルハニカムの背圧はコーディエライトハニカムに比べて低い。特に 1200 cpsi のメタルハニカムにかかる背圧は同セル密度のコーディエライトハニカムの半分以下と低く、また 400 cpsi のコーディエライトハニカムと同等であった。以上の結果から、薄膜触媒の利用により従来よりもはるかに高いセル密度のメタルハニカムが利用可能となるだけでなく、触媒コンバーターの小型化や処理能力の高速化といった多くの実用的優位性が期待される。

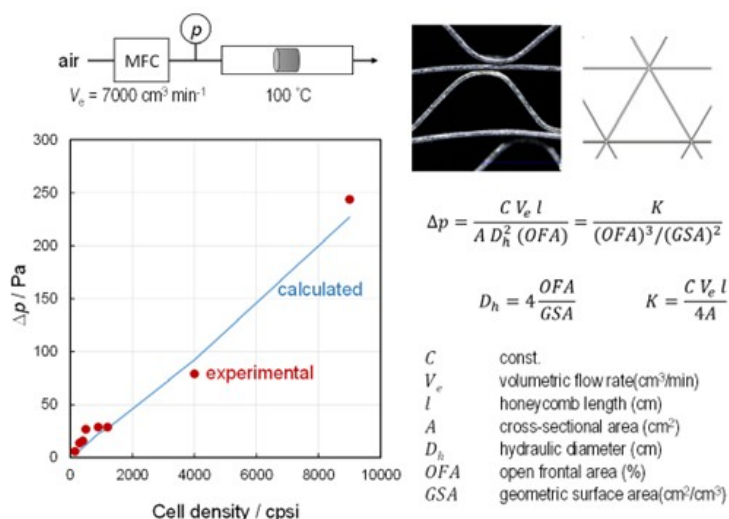


図 4. 背圧測定装置の概略図、背圧のセル密度依存性、および背圧理論値と実験値の比較.

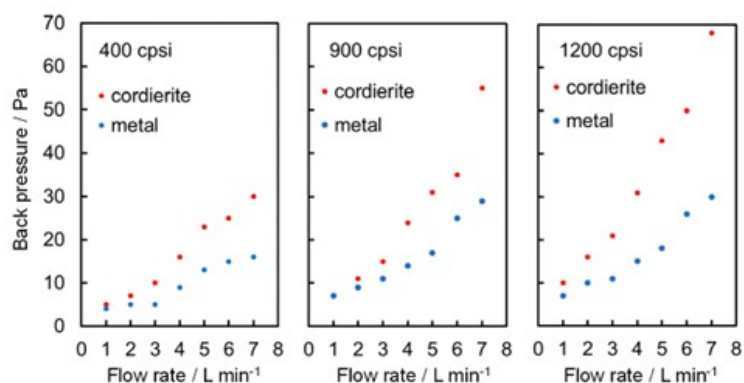


図5. セル密度が異なるコーディエライトハニカムおよびメタルハニカムにおける背圧のガス流速依存性.

触媒活性の評価は、固定床流通式反応装置を用い、0.05% NO, 0.5% CO, 0.04% C₃H₆, 0.17% H₂, 0.53% O₂, 10% CO₂, 10% H₂O, N₂ balance (A/F=14.6, GHSV= 6.5×10⁴ h⁻¹)の模擬排ガス流通下において昇温法(10℃ min⁻¹)により行った。図6に異なるセル密度のハニカム Rh/Zr/SUS のNO、CO、およびプロピレンのライトオフ曲線を比較して示す。ここで Zr は活性金属種 Rh と SUS 箔との間の中間層で、ハニカムの熱安定性を高める役割を果たす。3) いずれのガス成分もハニカムセル密度の増加と共にライトオフ曲線が低温側にシフトし、その傾きが急峻となる傾向を示した。このように高セル密度化に伴い触媒性能を高めることに成功した。

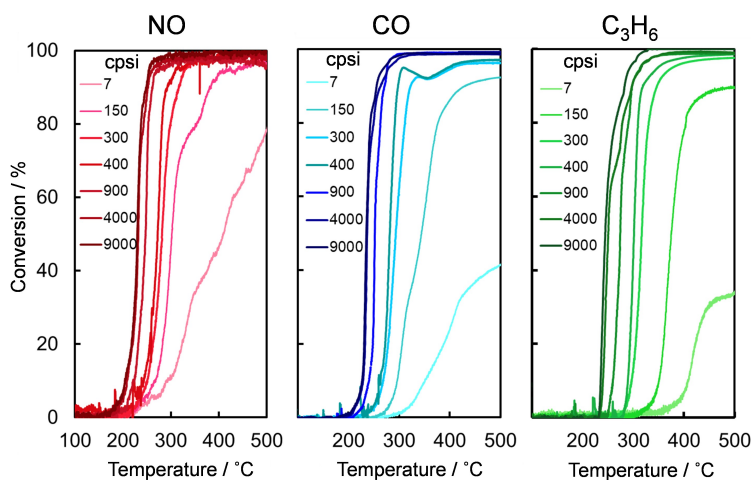


図6. セル密度が異なる Rh/Zr/SUS メタルハニカムの三元触媒活性.

(完)

発表論文

- 1) M. Machida et al., Nanoscale, 2024, 16, 9781.
- 2) K Miura, et al., SAE Technical Papers 2025, 2024-32-0004.
- 3) T. Ohori, et al., International Journal of Automotive Engineering, 2026, Vol.57, No.3, 掲載予定.

引用文献

- 1) H. Yoshida, et al., Journal of Physical Chemistry C, 2019, 123, 6080.
- 2) M. Machida, et al., ACS Catalysis, 2020, 10, 4677.
- 3) H. Yoshida, et al., Catalysis Science & Technology, 2019, 9, 2111.