

ロジウムの薄膜化による特異な機能発現と環境触媒への応用

芳田 嘉志*

1. はじめに

化学反応を促進する触媒の役割は大きく、化学工業において広く高機能性触媒の開発が盛んに行われている。材料化学ではバルク全体の物理化学特性が重要であるのに対して、表面のみが触媒として機能する固体触媒においては表面に露出する金属の反応性のみが触媒性能を決定する重要因子であり、バルクを形成する内部の構成元素は触媒の構造安定性を担う裏方に徹することが多い。また反応基質の金属表面への吸着が全ての触媒反応における第一段階の素過程となることから、最表面に露出する金属原子は衝突してくる反応基質と強く相互作用する構造、すなわち配位不飽和な状態が好ましい。したがって、触媒に用いる金属をできる限り表面に露出させ、かつ表面金属同士が結合しにくい配位環境を構築するためには、活性金属の微細化・ナノ粒子化が最も論理的な開発指針である。特に希少で高価な白金族元素を用いる場合は使用量節減の観点からも金属分散度の向上が不可欠であり、ガソリン自動車の排ガス浄化に用いられる三元触媒において Rh, Pd, Pt の高効率利用が長らく重要課題となっている。

高い空間速度で浄化性能が求められる三元触媒において貴金属使用量を節減するためには、活性点の増加が求められる。貴金属の高分散担持が鍵となるが、1000°C 近くにも達する苛酷な環境においては、貴金属微粒子の微細化と熱安定化は二律背反する課題である⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。従来の触媒開発では貴金属微粒子の熱焼結(シンタリング)をいかに抑制するかに主眼がおかれてきたが、根本的な解決策は見いだせていない。一方、貴金属節減のもう一つのアプローチとして活性点当たりの反応速度、すなわち触媒回転頻度(Turnover frequency: TOF)の向上があげられる。固体触媒の活性は表面に露出

る活性点の数と TOF との積であるため、それぞれの活性点が高い処理能力を発揮すれば活性点自体が少なくても従来性能を十分凌駕することができる。これに関して Rh 粒子の成長に伴い CO-NO 反応の TOF が顕著に増加する現象が報告されている。例えば Rh/Al₂O₃ の場合、Rh 粒径が 1 nm から 67.6 nm へと増加すると TOF は 45 倍高くなる⁽⁶⁾⁽⁷⁾。触媒表面構造の影響と考えられるが、その原因は十分には解明されておらず、触媒設計にも活用されていない。したがって構造敏感性が発現する作用機構を明らかにし、高 TOF 活性点を数多く集積した新規な触媒構造を構築できれば、貴金属使用量の大幅な節減が期待できる。こうした発想から筆者らの研究グループでは、金属箔上に形成した Rh 薄膜の三元触媒性能を調べたところ、上述の Rh 粒径効果と同等以上の高い TOF が発現することを見出した。得られる箔は成形加工が容易なことから、ハニカム形状にして実用的な排ガス浄化性能を実証した⁽⁸⁾⁻⁽¹³⁾。

本稿では、これまでナノ粒子構造を前提として開発されてきた NO 還元触媒としての Rh が薄膜構造をとることで発現する特異な触媒機能およびその物理化学的要因の解明、また実用化を指向した性能改善を目的とした。

2. Rh 薄膜触媒の調製

製膜には Rh カソードターゲットをもつパルスアークプラズマ(AP)源を真空チャンバーに設置した装置を用いた(AP法)。自動車用メタルハニカムに用いられる耐熱性合金箔(日鉄ケミカル&マテリアル製、75% Fe, 20% Cr, 5% Al, 厚さ約 30 μm, 以下 SUS)に対してパルス放電によって生じるプラズマを照射すると、Rh カソード表面から放射状に放出された Rh イオンが SUS 表面に析出する(Rh/SUS)⁽⁸⁾⁽¹⁴⁾。

* 熊本大学大学院先端科学研究部; 助教(〒860-8555 熊本市中央区黒髪 2-39-1)

Unique Catalytic Performance of Rh Thin Film and Its Application for an Environmental Catalyst; Hiroshi Yoshida (Division of Materials Science and Chemistry, Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University, Kumamoto)

Keywords: Rh, thin film, three-way catalyst, CO-NO reaction, high turnover

2021年11月30日受理[doi:10.2320/materia.61.147]

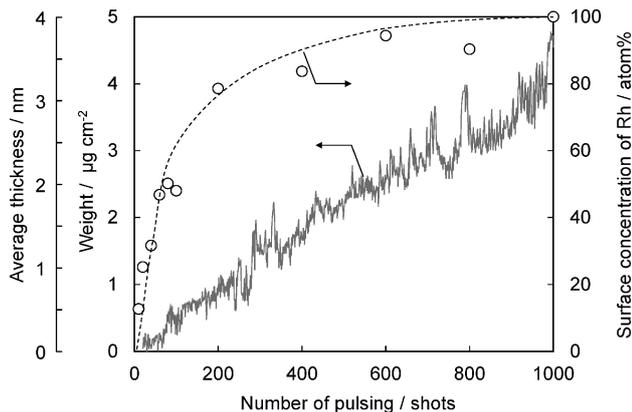


図1 AP照射数と析出重量と平均膜厚(実線), および表面Rh濃度(○)の相関⁽⁸⁾.

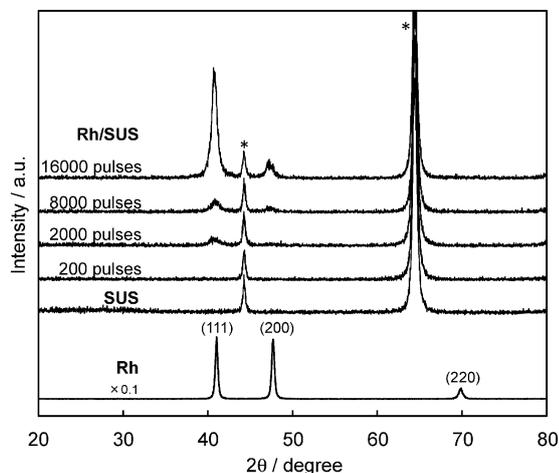


図2 異なるAP照射数で調製したRh薄膜のXRDパターン. *はSUS箔由来の回折を示す⁽⁸⁾.

図1に示すように析出量はパルス数に概ね比例して増加し、これに伴って照射開始から200 shot付近まで箔表面のRh濃度が急激に増加した。さらに照射を続けるとSUS表面に析出したRhナノ粒子が合一を繰り返し、1000 shotにおいて厚さ約3 nmのRh薄膜で箔表面が完全に被覆された。RhとSUSとの界面は密着性が高く、容易には剥離しない十分な機械的強度を有する。また三次元的に凝集するナノ粒子構造に比べて二次元方向に原子間結合を形成するRh薄膜は凝集エネルギーが異なると考えられることから、特に熱環境における構造安定性の向上が期待される。

XRDによるとSUS箔表面に析出するRh薄膜は(111)、(200)および(220)の回折線を示し、配向性をもたない金属Rhと比べると(111)の回折強度が大きい(図2)。これはAP照射の際にイオン化されたRhがSUS箔表面に衝突した後、最密充填面である(111)を露出しながら成長するためと考えられ、PdやPtにおいても同様の配向性が確認された。また、鏡面研磨して平滑性を増したSUS箔を用いると、Rhの(111)配向性がさらに強まった。このような配向性や界面の密着性はAP法で調製したRh薄膜の特長であり、より汎用的な乾式成膜法として知られているマグネトロンスパッタリングにより調製したRh薄膜と比較して優れた熱安定性を有することを確認している⁽¹⁰⁾。これはターゲット金属がクラスターサイズで照射されて積層を繰り返すマグネトロンスパッタリングと比べて、AP法では金属がイオンサイズであるためにSUS箔到達後ある程度の運動エネルギーを有しており、表面の格子欠陥を充填しながら積層するためと考えられる。

3. Rh薄膜触媒の三元触媒反応特性

AP法で調製したRh/SUSを用いてセル密度が約800 cell

表1 ハニカム構造に成形したRh/ZrO₂およびRh/SUSの構造および活性比較.

| | Rh/ZrO ₂ | Rh薄膜 |
|------------------------------|--|-------------------------|
| 画像 | | |
| 母材 | コーディエライト (2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂) | SUS箔 (75Fe-20Cr-5Al) |
| ハニカムサイズ / mm | φ10 × 10 | φ8 × 10 |
| セル密度 / cell in ⁻² | 600 | 600-800 |
| 表面Rh量 / μmol | 0.34 ^a | 0.046 ^b |
| NO conv. ^c / % | 5.3 | 24.0 |
| TOF / min ⁻¹ | 1.6 | 74.1 |

^a CO化学吸着により測定.

^b 幾何学表面積およびRh原子密度(1.60 × 10¹⁹ atom m⁻²)から算出.

^c TWC反応における260 °CのNO転化率.

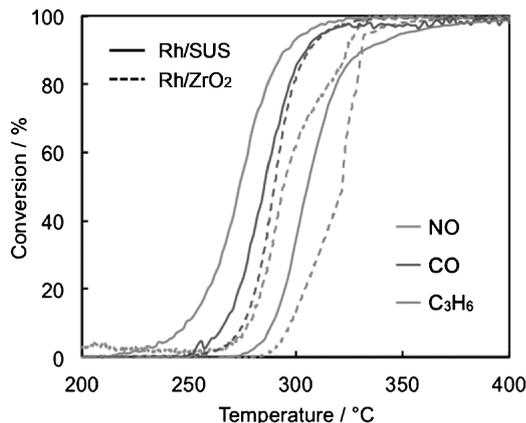


図3 ハニカム構造に成形した Rh/ZrO₂ および Rh/SUS の三元触媒活性. GHSV=1.2×10⁵ h⁻¹. 0.05% NO, 0.5% CO, 10% CO₂, 0.05% C₃H₆, 0.53% O₂, 0.17% H₂ (A/F=14.6), 10% H₂O, N₂ balance.

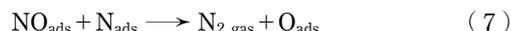
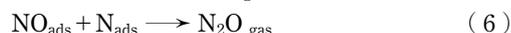
in⁻²のメタルハニカムを作製した. 比較試料として湿式含浸法により調製した 0.4 mass% Rh/ZrO₂ をスラリーコーティングした 600 cell in⁻² のコーディエライトハニカムを作製した(表1). 三元触媒反応を行った結果, 両ハニカム触媒ともに 250°C付近から各成分の転化率が速やかに light-off し, 350°Cまでにはほぼ全ての成分を浄化した(図3). 活性は室温から 600°Cまでの昇温法(10°C min⁻¹)により評価しており, 昇降温を繰り返しても Rh/SUS は同じ触媒活性を再現した. ガソリンエンジン自動車の通常走行時における三元触媒コンバーターの到達温度が 400°C程度であることを考慮すると, Rh 薄膜触媒はある程度の熱安定性を有すると言える. 図3において興味深いことに, Rh/ZrO₂ では CO が最初に light-off するのに対して, Rh/SUS では NO が最も低温側で light-off している. これは Rh/SUS が NO に対して特に高い触媒活性を示すことと対応しており, Rh ナノ粒子と Rh 薄膜との違いを端的に表している.

用いたハニカム触媒の表面 Rh 量および TOF を表1に示す. 260°Cにおける NO 転化率から算出した Rh/ZrO₂ および Rh/SUS の TOF はそれぞれ 1.6 min⁻¹, 74.1 min⁻¹ となり,

Rh 薄膜上では著しく高い TOF で反応が進行することがわかる. CO-NO, CO-O₂ および C₃H₆-O₂ の各反応についても同様に TOF を比較したところ, 薄膜構造に起因する Rh の高い TOF 発現は CO-NO 反応で特に顕著に見られた⁽¹¹⁾. また, 本現象は Rh に特有であり, Pd や Pt の薄膜触媒では確認されなかった.

4. CO-NO 反応における高い TOF 発現機構⁽¹¹⁾

Rh の構造が CO-NO 反応に及ぼす影響を解明するため, 薄膜構造の Rh/SUS とナノ粒子構造の Rh/ZrO₂ を用いた反応速度解析を行った(表2). 比較試料として AP 法により Pd/SUS を, 含浸法により 0.4 mass% Pd/Al₂O₃ をそれぞれ調製した. アレニウスプロットから得た CO-NO 反応の見かけの活性化エネルギーは Rh, Pd 共に薄膜触媒が粉末触媒に比べて小さい. 反応速度の分圧依存性から得られたみかけの反応次数によると, Pd では薄膜とナノ粒子のいずれにおいても CO に負, NO に正の次数を示すことがわかる. 一般に金属触媒による CO-NO 反応の素過程として以下の式(1)~(7)が知られており⁽¹⁾⁽¹⁵⁾⁻⁽¹⁸⁾, 上述の結果は Pd 表面が吸着 CO 式(2)によって占有されたために, NO 解離吸着式(3)を阻害したことを示す.



これに対して, Rh/SUS では CO および NO に概ねゼロ次となり, NO の吸着・解離過程式(1)および(3)が速やかに進行するために律速段階とならないことを示した. 同様の見解は準大気圧 X 線光電子分光を用いた解析においても提案されており⁽¹⁹⁾, Rh 上の CO-NO 反応においては NO 解離以降に律速過程が存在すると考えられる.

図2より AP 法で調製した Rh 薄膜は(111)配向性を示す

表2 Rh, Pd の薄膜触媒およびナノ粒子触媒を用いた CO-NO 反応における速度解析⁽¹¹⁾.

| | E_a^a /kJ mon ⁻¹ | NO 還元反応の反応次数 | | CO 酸化の反応次数 | |
|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| | | NO | CO | NO | CO |
| Rh/SUS | 112 | 0.058 ^b | 0.096 ^b | -0.11 ^b | 0.10 ^b |
| Rh/ZrO ₂ | 126 | 0.18 ^b | 0.20 ^b | 0.062 ^b | 0.28 ^b |
| Pd/SUS | 90 | 0.41 ^c | -0.21 ^c | 0.31 ^c | -0.14 ^c |
| Pd/Al ₂ O ₃ | 105 | 0.55 ^c | -0.13 ^c | 0.33 ^c | -0.18 ^c |

^a 230-290 °C における NO 還元速度から算出した活性化エネルギー.

^b 反応温度: 245 °C.

^c 反応温度: 280 °C.

ことから、DFT 計算により Rh(111)上の on-top 型, bridge 型および three-fold 型 NO の吸着エネルギー (E_{ads}) を求めたところ, それぞれ 1.96 eV, 2.23 eV および 2.34 eV となった (図 4(a)). これは Rh(111)における吸着 NO の最安定構造が three-fold 型であることを示唆する. 一方, Rh ナノ粒子のモデルとして用いた立方八面体型 Rh₅₅ (粒径 1 nm) 上における E_{ads} はいずれも Rh(111)の値に比べて大きく, NO 吸着過程における二次元構造の優位性は認められない (図 4(b)).

FTIR を用いて NO 流通下における Rh 薄膜上の NO 吸着種をその場観察した (図 5(a)). -90°C においては明確な NO 吸着種が見られず, 1800~2000 cm⁻¹ に気相 NO に帰属される吸収が観察された. 続いて温度上昇したところ, 低温側から three-fold 型 (1400~1450 cm⁻¹), bridge 型 (1600~1650 cm⁻¹) および on-top 型 (1830 cm⁻¹) の順に NO 吸着種が形成した. これは図 4(a)で見られた NO 吸着エネルギーの序列と良く一致しており, Rh(111)における吸着 NO の最安定構造が three-fold 型であることを支持する. 一方, Rh ナノ粒子においては低温から bridge 型および on-top 型のみが認められ, three-fold 型の生成は確認されなかった (図 5(b)). 以上の結果から, Rh 薄膜および Rh ナノ粒子上の NO 吸着種はそれぞれ three-fold 型, bridge 型で安定化すると考えられる.

Rh(111)上の three-fold 型 NO および cuboctahedral Rh₅₅ 上の bridge 型 NO をそれぞれ始状態とし, Nudged Elastic Band (NEB)法により NO 解離式 (3) および N-N 再結合式 (4) に要するエネルギー障壁 (E_a) を計算した (図 6). Rh(111)上においては NO 解離に 1.65 eV を要し, さらに 1.76 eV の E_a を経て解離 N 同士が再結合する (図 6(a)). 一方, Rh₅₅ クラスタ上では NO 解離に要する E_a (1.00 eV) が Rh(111)に比べて小さいことから, NO 解離には優位な構造と考えられる反面, 解離した N は発熱的 ($\Delta E = -1.59$ eV) に three-fold hollow サイトに落ち込み安定化した (図 6

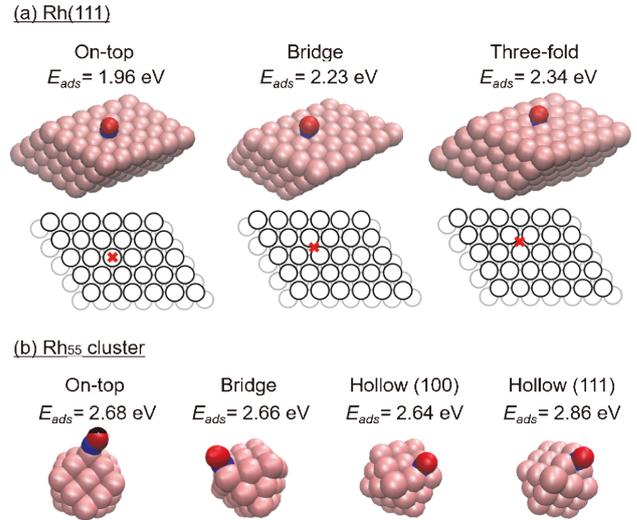


図 4 DFT 計算により構造最適化された (a) Rh(111) および (b) Rh₅₅ クラスタ表面の NO 吸着サイトと NO 吸着エネルギー⁽¹¹⁾. (オンラインカラー)

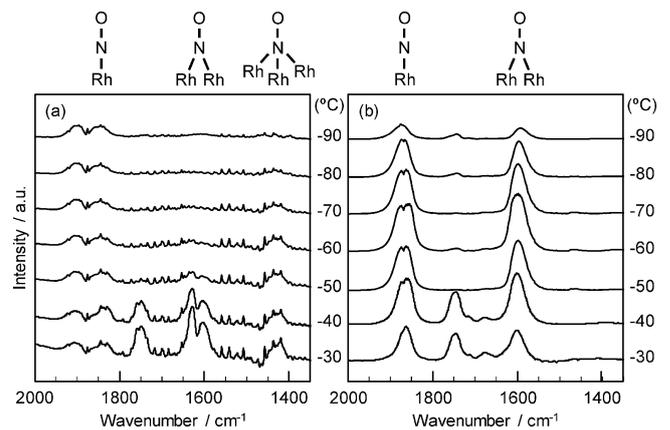


図 5 異なる温度において (a) Rh 薄膜および (b) Rh ナノ粒子表面に対して 1% NO を導入した際のその場 FTIR スペクトル⁽¹¹⁾. (オンラインカラー)

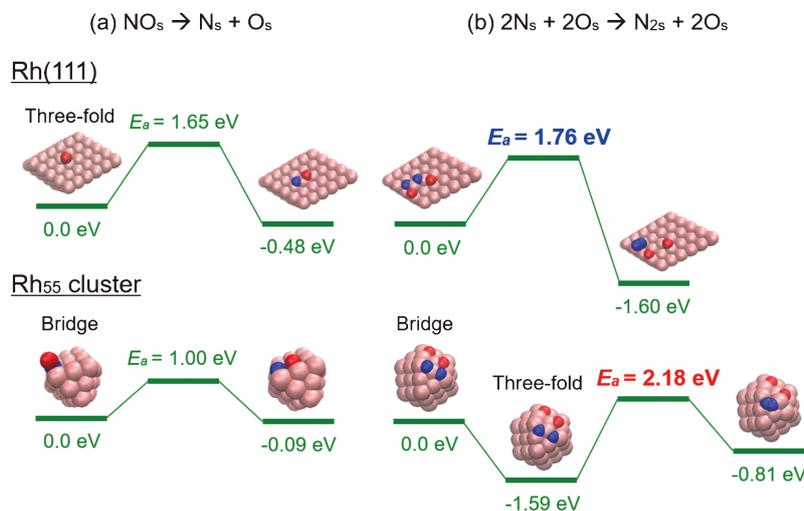


図 6 Rh(111)および Rh₅₅ クラスタ表面における NO 分子の (a) 解離吸着および (b) N-N 再結合に要する活性化エネルギー比較⁽¹¹⁾. (オンラインカラー)

(b)．これは吸着 N および O との相互作用によって Rh₅₅ クラスターの構造緩和を生じるためであり、結果として N-N 再結合には 2.18 eV という高い E_a を要することがわかった。したがって Rh ナノ粒子は NO 吸着・解離に有効である反面、本反応の律速段階と考えられる N-N 再結合過程においては速度が低い。

以上の結果から、Rh 触媒上の CO-NO 反応において NO 吸着・解離は速やかに進行し、解離 N 同士の再結合過程が律速段階であると考えられる。Rh 薄膜上において N-N 再結合に要する E_a は Rh ナノ粒子上よりも小さく、結果として高い TOF で CO-NO 反応が進行すると結論した⁽¹¹⁾。本結果は配位不飽和な金属が吸着・解離に有利であるとする従来の見解を支持する反面、吸着性能と反応速度が必ずしも正の相関を示すわけではないことを示唆しており、表面反応における構造感受性を議論する上で広く触媒化学において重要な知見と考えられる。

5. Rh 薄膜触媒の熱安定性⁽⁹⁾

2000 shot の AP 照射により調製した厚さ約 7 nm の Rh/SUS は表面が完全に Rh で覆われているが、10% の水蒸気を含む空气中で 900 °C、25 h 熱処理すると表面 Rh 濃度が数%まで著しく低下する。熱処理前後の Rh/SUS を Ar イオンスパッタしながら深さ方向の Rh3d XPS 測定を行ったところ、熱処理前は最表面に Rh 層が存在するのに対して、熱処理後には Al₂O₃ 被膜が Rh 層を覆ってしまうために Rh は表面から深い位置に分布することがわかった(図 7)。母材にも高い耐熱性が求められる三元触媒コンバーターにおいて、熱処理に伴い表面に形成されるこの Al₂O₃ 被膜は内部への酸化の進行を防ぐ上で必要であるが、生じた Al₂O₃ と Rh 酸化物(Rh₂O₃)との親和性が高いために一部が固溶して著しい表面 Rh 濃度の低下を引き起こし、結果として Rh/SUS の三元触媒活性が著しく低下した(図 8(左))。

Al₂O₃ 被膜の形成および Rh の固溶は不可逆であることから、熱劣化を抑制するには Al₂O₃ と Rh との接触を防ぐ中間層が有効と考えた。種々の中間層を AP 法によって形成して熱安定性に及ぼす影響を調べた結果、Zr が最も有効であることが明らかになった。AP 法を用いて SUS 箔表面に Zr を 20000 shot 照射し、続いて Rh を 2000 shot 照射して Rh/Zr/SUS を調製した。本触媒を 10% の水蒸気を含む空气中で 900 °C、25 h 熱処理し、XPS を用いて熱負荷に伴う表面 Rh 濃度の変化を調べたところ、Rh/SUS では表面 Rh 濃度が数%まで激減したのに対して、Rh/Zr/SUS では熱処理後も 60% と高い表面 Rh 濃度を維持した。Zr 中間層の効果はその厚みに依存しており、Zr を 40000 shot 照射して調製した Rh/Zr/SUS の熱処理後の表面 Rh 濃度は 80% まで改善した。

図 8 に示すように熱処理前の Rh/Zr/SUS の三元触媒活性は Rh/SUS と比較して大きな差異が認められず、Zr 中間層は Rh 薄膜の活性に直接影響しないことがわかる。しかしながら熱処理後の活性を比較すると Rh/SUS に見られる著し

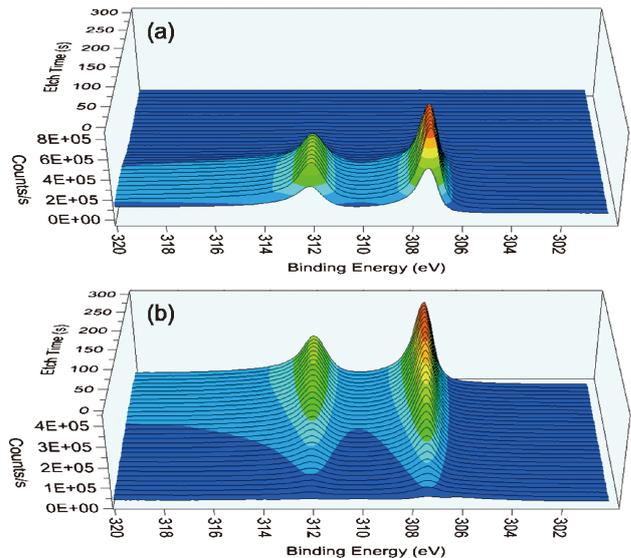


図 7 (a) 調製後および (b) 10% の水蒸気を含む空气中で 900 °C、25 h 熱処理した Rh/SUS の深さ方向に対する Rh 3d XPS プロファイル⁽⁹⁾。(オンラインカラー)

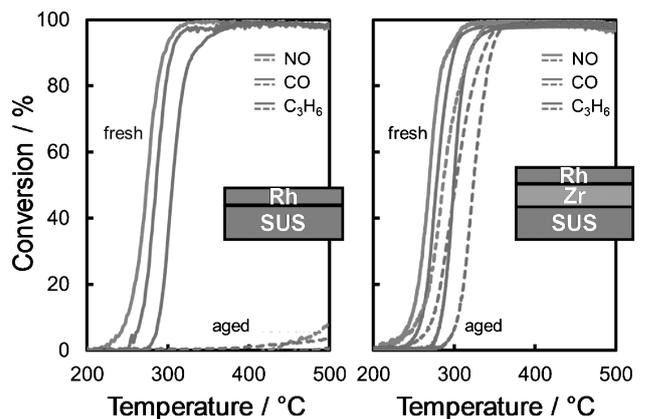


図 8 (左)Rh/SUS および(右)Rh/Zr/SUS の三元触媒活性。Rh と Zr はそれぞれ 2000 および 20000 shot の AP 照射により調製した。

い活性低下は Rh/Zr/SUS では見られず、Zr 中間層の形成により熱安定性が大幅に改善したと言える。

6. ま と め

耐熱性ステンレス表面を厚さ数 nm の Rh 薄膜で被覆するという簡易かつ新規な触媒設計により、優れた三元触媒活性をもつメタルハニカム触媒を得た。本触媒は Rh 薄膜上の CO-NO 反応の TOF が Rh ナノ粒子を大きく上回るという特徴に基づいて、比表面積から予測されるよりもはるかに高い反応速度を達成できる。これは Rh 薄膜上での NO 解離吸着後の N-N 再結合に要する活性化エネルギーが Rh ナノ粒子上よりも小さいことに起因する。また Rh とステンレス箔との間に Zr 中間層を挿入することで熱安定性が飛躍的に高まり、900 °C 熱処理後の劣化の抑制に成功した。これは熱安

定性の向上によって Rh 薄膜の膜厚をさらに薄くすることが可能になることを示唆しており、金属分散度の向上に伴う貴金属使用量の大幅な節減が期待される。ハニカムのスケールアップや酸素吸蔵能の付与など実用化に向けた課題は多いが、ナノ粒子や多孔体など活性点の量を増やすことで高活性を達成しようとする触媒設計とは全く異なる点において興味深い。本稿では化学工業に用いられる固体触媒の中でも特に苛酷な環境で使用される三元触媒をモデルにしたが、従来のナノ粒子触媒に比べて構造安定性、熱安定性、省貴金属といった多くの優位性を有する本触媒系が多くの工業触媒反応に展開されていくことを期待する。

本研究は元素戦略拠点形成型プロジェクト「触媒・電池の元素戦略研究拠点 (ESICB)」により行われた。

文 献

- (1) M. Shelef and G. W. Graham: Catal. Rev., **36**(1994), 433-457.
- (2) M. Shelef and R. W. McCabe : Catal. Today, **62**(2000), 35-50.
- (3) M. Machida, S. Minami, S. Hinokuma, H. Yoshida, Y. Nagao, T. Sato and Y. Nakahara : J. Phys. Chem. C, **119**(2015), 373-380.
- (4) H. P. Buwono, T. Eidome, S. Minami, S. Hinokuma, Y. Nagao, Y. Nakahara and M. Machida: Emiss. Control Sci. Technol., **1**(2015), 284-291.
- (5) M. Machida, T. Eidome, S. Minami, H. P. Buwono, S. Hinokuma, Y. Nagao and Y. Nakahara: J. Phys. Chem. C, **119**(2015), 11653-11661.
- (6) S. H. Oh and C. C. Eickel: J. Catal., **128**(1991), 526-536.
- (7) S. H. Oh, G. B. Fisher, J. E. Carpenter and D. W. Goodman: J. Catal., **100**(1986), 36-376.
- (8) S. Misumi, H. Yoshida, S. Hinokuma, T. Sato and M. Machida: Sci. Rep., **6**(2016), 29737.
- (9) S. Misumi, H. Yoshida, A. Matsumoto, S. Hinokuma, T. Sato and M. Machida: Top. Catal., **60**(2017), 955-961.
- (10) S. Misumi, A. Matsumoto, H. Yoshida, T. Sato and M. Machida: Appl. Surf. Sci., **429**(2018), 81-86.
- (11) H. Yoshida, K. Koizumi, M. Boero, M. Ehara, S. Misumi, A. Matsumoto, Y. Kuzuhara, T. Sato, J. Ohyama and M. Machida: J. Phys. Chem. C, **123**(2019), 6080-6089.
- (12) H. Yoshida, R. Kakei, Y. Kuzuhara, S. Misumi and M. Machida: Catal. Today, **332**(2019), 245-250.
- (13) H. Yoshida, S. Misumi, A. Matsumoto, Y. Kuzuhara, T. Sato, J. Ohyama and M. Machida: Catal. Sci. Technol., **9**(2019), 2111-2117.
- (14) S. Hinokuma, S. Misumi, H. Yoshida and M. Machida: Catal. Sci. Technol., **5**(2015), 4249-4257.
- (15) K. Y. S. Ng, D. N. Belton, S. J. Schmiege and G. B. Fisher: J. Catal., **146**(1994), 394-406.
- (16) C. H. F. Peden, D. N. Belton and S. J. Schmiege: J. Catal., **155**(1995), 204-218.
- (17) H. Permana, K. Y. S. Ng, C. H. F. Peden, S. J. Schmiege and D. N. Belton: J. Phys. Chem., **99**(1995), 16344-16350.
- (18) V. P. Zhdanov and B. Kasemo: Surf. Sci. Rep., **29**(1997), 35-90.
- (19) K. Ueda, K. Isegawa, K. Amemiya, K. Mase and H. Kondoh: ACS. Catal., **8**(2018), 11663-11670.



芳田 嘉志

★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★
 2012年 北海道大学大学院総合化学学院博士後期課程
 修了
 2014年 京都大学学際融合教育研究推進センター・
 特定助教
 2017年 熊本大学大学院先端科学研究部・特任助教
 2019年4月- 現職
 専門分野：触媒化学，反応工学
 ◎環境触媒における白金族元素の使用量低減または汎
 用元素による代替を指向した新規固体触媒開発に従
 事。
 ★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★★