

貴金属節減のための触媒材料研究の現状

町田正人

貴金属 (Rh, Pd, Pt) は自動車触媒に欠くことができない活性成分である。この有能ではあるが資源的およびコスト的リスクの高い元素を最大限に有効活用するために、使用量の徹底的な節減が求められている。本稿では最近実用化された貴金属節減技術の動向をまとめ、触媒材料設計に求められる要素について概説する。

1. はじめに

最近、レアメタル問題が注目される中で、自動車触媒に用いる貴金属も深刻な状況にあると言えよう。1977 年にわが国で三元触媒が実用化されて以来、30 年以上にわたって利用され、その需要は一貫して増加してきた。この間、貴金属使用量の節減は常に重要な課題であった¹⁾。90 年代には Pt から比較的安価で資源も多い Pd への代替が進められたが、それが Pd 需要の急増と価格高騰を招き、2002 年頃まで Pt への振れ戻しを生じた²⁾。02 年以降、自動車触媒用の需要が急激に増加し、07 年には Pt および Pd が全需要の 50%以上、Rh は 80%以上にも達した。日欧米における排気規制の強化に伴い、自動車一台当たりの貴金属使用量が増加したのが一因とされる。05 年頃には一台当りの使用量は 90 年台に比べて Pt で 2 倍、Pd は 4 倍に増大したと言われた。これに中国のモータリゼーションや主産国である南アフリカの電力不足問題などが拍車を掛けて貴金属価格が高騰し、08 年 6 月には Pt グラムあたり 7,000 円、Rh は 30,000 円を超えた。その直後の世界同時不況により状況は一変し、貴金属価格も自動車需要も暴落したが、貴金属が最も希少な資源であることになんら変わりはない。今後もアジア諸国の市場拡大と排気規制が貴金属の一層の需要増を招くのは必至である。さらに排気規制は、ディーゼル車や二輪車、特殊車両等でも始まっている。

2. 貴金属節減技術の開発動向

90 年代の貴金属使用量の増大を受けて、2000 年頃から三元触媒の貴金属節減技術が本格的に実用化され始めた。本節ではそのいくつかの例を振り返ってみよう³⁾。

ホンダは「自動車用ペロブスカイト三元触媒システム」を 01 年に実用化した。ペロブスカイト酸化物触媒には低温活性および耐久性が不足する問題があるが、触媒急速加熱および高精度空燃比制御技術を適用してこれを解消し、貴金属使用量を低減できたという⁴⁾。

ダイハツが 02 年に実用化した「インテリジェント触媒」は LaFeO_3 系ペロブスカイト酸化物の結晶構造への Pd の固溶・析出を繰り返して粒成長を抑制する⁵⁾。酸素過剰（リーン）と酸素不足（リッチ）の雰囲気振動する排気中、リーンではペロブスカイト格子の B サイトを占める Pd^{2+} が、リッチでは Pd 金属微粒子として析出する。Pd 金属は粒成長し易いため、酸化再分散で自己再生することで、触媒寿命が改善されるという。

トヨタは金属-担体相互作用に着目した貴金属微粒子の安定化手法を開発している⁶⁾。酸化雰囲気において CeO_2 上の Pt 粒子は Pt-O-Ce の結合を形成し、これがアンカーとなって Pt が固定あるいは再分散されるという。一方、Rh については ZrO_2 担体との組み合わせで同様の効果が発現する。アンカー効果を発現させるために Pt, Rh をそれぞれ異なる担体に担持することで、貴金属使用量を節減した触媒を開発し、05 年に実用化した。

日産は CeO_2 系担体粒子の「仕切り材」として Al_2O_3 を配置して貴金属粒子を物理的に隔離した触媒構造を 08 年に実用化した⁷⁾。貴金属は CeO_2 との親和性が高い上に、表面拡散が妨げられるために粒成長し難くなる。貴金属の粒成長が抑えられる分、担持量を低減できる。

マツダでは数 nm 程度に微細化した貴金属粒子を担体粒子間隙に配置することによって、貴金属の表面拡散を抑制し、担持量を低減した触媒を 09 年に実用化した⁸⁾。酸素吸蔵能を示す担体の粒径自体を 50 nm 程度に小さくした結果、ナノ粒子の固定化が可能になったという。

3. 担持貴金属の相互作用

触媒性能を確保しながら貴金属使用量を減らすには、

粒子の「微細化」と「安定化」の二律背反する課題を克服しなければならない。各社の取り組みの例から明らかなように、動的環境におかれた貴金属と担体との相互作用の変化を利用して、いかに貴金属の粒成長を抑制するかがポイントになる。Newton⁹⁾は担持金属触媒の構造変化および相互作用を Fig.1 のようにまとめた。結晶構造、融点、凝集エネルギーなど物質固有の内因的要因は、粒径および形態（露出結晶面）に影響し、シンタリング、再分散の挙動を左右する。粒子の表面エネルギーだけに着目すれば、粒子成長は避けられない。しかし、吸着分子や担体が金属粒子と形成する界面は金属粒子の濡れ・拡がり（raft, nesting, wetting, flattening, spreading など）、分裂（disruption）、固相反応（固溶・析出、化合物形成）などきわめて多様な変化を生じる。さらに三元触媒のような、酸化－還元雰囲気が高速に振動する動的環境では、外部刺激に応答して金属および担体の状態が時々刻々と変化し、粒径および形態の変化を誘発する。動的条件で繰り返されるこれら相互作用を利用すれば、粒成長の抑制あるいは肥大化した粒子の再分散が可能な場合がある。

以下では三元触媒に用いられる貴金属三元素のうちのキーエレメントである Rh を中心に、貴金属の有効利用を図る上で重要な相互作用のいくつかを紹介する。

3.1 Rh の物性

三元触媒に用いる貴金属三元素の中で、Pt を主とするか Pd を主とするかはケースバイケースだが、Rh は常に必須成分として含まれ、その量は Pt あるいは Pd に対して 1/10～1/4 程度である。Rh が必須である理由は優れた NO 活性化能にある¹⁰⁾。電子構造的には、Rh の高い Fermi 準位は吸着 NO に対する逆供与により N-O 結合の解離を促進する。その上、NO は Rh に dinitrosyl 型吸着し、N-N 対を経由する N₂ 生成に有利である。O₂ 非共存下における NO-CO 反応に対して Rh は Pd と同等の活性をもつが、O₂ 共存下では Pd に比べて高活性である。このほか、①水性シフト反応活性、②SO_x 被毒耐性、③シンタリング耐性など自動車触媒として具備すべき特性を併せ持つ元素が Rh なのである^{11,12)}。

Table 1 に貴金属三元素の諸特性を比較して示す．金属の融点は $Rh > Pt > Pd$ の序列で， Rh は高温 O_2 中での蒸気圧も低く，耐熱性に優れる．酸化物の熱力学的安定性は $Pt < Pd < Rh$ の順に大きく， Rh_2O_3 は高温で最も解離しにくい． Rh 酸化物は通常 400 K 以下で H_2 によって金属状態へと還元されるが，担持触媒を O_2 中で加熱すると酸化状態が安定化され，還元が困難になる¹³⁾．このため，一般に Rh は酸化劣化を受け易い．一方，バルク金属の凝集エネルギーでは Rh が最も低く^{9, 14)}， O_2 ， NO ， CO などとの高い親和性と符合する．金属の凝集エネルギーは粒径に依存して変化し，原子数が 100 個以下では急激に減少すると考えられている¹⁴⁾．したがって Rh ナノ粒子の $Rh-Rh$ 間の結合は弱く，吸着分子や担体との相互作用によって構造や形状は容易に変化し，場合によっては Rh 粒子の分裂をも引き起こす．

3.2 Rh と吸着分子との相互作用

CO 分子の担持 Rh への吸着は $CO:Rh$ が 1:2 (bridge)，1:1 (linear) および 2:1 (gem-dicarbonyl) の三種があり， Rh の粒径や酸化状態に依存して変化する¹⁵⁾．Linear および bridge 型はともに単結晶表面および担持微粒子の両方でみられるのに対して，gem-dicarbonyl 型は通常，担持微粒子でのみ見られる吸着種である．室温での Rh 微粒子（原子数 10～15 個程度）への CO 吸着は $Rh-Rh$ 結合の解裂と孤立した gem-dicarbonyl 分子 ($Rh^+(CO)_2$) の生成を引き起こすことが知られている^{15,16)}．Suzuki ら¹⁷⁾によるとこのような錯化による Rh 微粒子の分裂は非常に速く， CO に曝して約 2 秒後には $Rh-Rh$ 結合が消失するほどである(Fig. 2)． Rh 粒子に liner 型 CO 吸着種がまず生成し，その数の増加とともに金属粒子の電子密度が低下，凝集力が失われ，ついには孤立した $Rh^+(CO)_2$ 種のほうがエネルギー的にも有利になると考えられている． CO と同様に NO も $NO:Rh=2:1$ までの量論比の吸着種を与える．この場合でも 1:1 の比を超える場合には，原子数 10～20 の Rh クラスタから孤立 $Rh(NO)_2$ への分裂を引き起こす¹⁸⁾．

3.3 Rh と酸化物担体との相互作用

酸化物担体上に高分散した貴金属クラスタ (≤ 1 nm) は温和な還元条件で、単原子状に拡がった raft (いかだ) 構造を与える¹⁹⁾。近年は HREM, HAADF-STEM, 時間分解 DXAFS などの解析技術の進展もあり, Pt/Al₂O₃²⁰⁾, Rh/Al₂O₃²¹⁾などで貴金属-酸素-金属 (担体) の結合形成の観察と raft 構造との相関が明らかになってきた。例えば, α -Al₂O₃ (0001) 結晶面上の Pt クラスタは Pt-O-Al 結合の形成により直径約 1.5 nm の raft 状に安定化される²⁰⁾。 γ -Al₂O₃ 上で観察された Rh の raft は担体の表面構造に合わせて金属原子配列を変化させる²¹⁾。貴金属粒径の増加とともに相互作用の影響は弱まり, raft 構造のような拡がった粒子よりも三次元的に成長した粒子が多くなる。クラスタレベルの大きさでは担体酸化物の種類によらず raft 構造が生成するのに対して, 約 4 nm 以上の金属粒子で強い相互作用を観察できるか否かは, 担体酸化物の種類や処理条件に依存する。

Wanke²²⁾は相互作用の大きさが, MgO > Al₂O₃ > SiO₂-Al₂O₃ > SiO₂ の序列で表わされ, 高温酸化雰囲気で顕著になることを報告している。相互作用の大きさに対応して, MgO や Al₂O₃ では Pt 粒子の O₂ 処理による再分散が見られるが, SiO₂, SiO₂-Al₂O₃ では見られないという²²⁾。前述のトヨタグループが報告した Pt/CeO₂ のアンカー効果は, O₂ 処理で生じる Pt-O-Ce 結合の形成によって駆動された Pt の再分散 (7 nm → 3 nm, 600°C) を利用している^{6, 23)}。その相互作用の大きさは, CeO₂ > TiO₂ > ZrO₂ > Al₂O₃ > SiO₂ の序列であると報告されており, 担体酸化物の表面酸素の電子密度が増加するほど Pt-O-M 結合が強くなると指摘されている⁶⁾。この点において, 相互作用が弱い Al₂O₃ は Pt の再分散に有効とは言えないが, CeO₂ は Pt のみならず, より酸化状態が安定な Rh および Pd とはさらに強く相互作用する。

Bernal ら²⁴⁾は Rh/CeO₂ の高温還元・再酸化による構造変化を HREM で詳細に調べている。Fig.3 のモデル図に示すように, H₂ 還元温度が 500°C 以下では Rh (111)/CeO₂ (111) のエピタキシャル界面を形成して高分散するが, 温度上昇とともに分散度は低下し, 700°C 以上では Rh 粒子

が薄い CeO_2 層で覆われる decoration 現象が起きる。 Rh/TiO_2 で知られているような SMSI (Strong Metal Support Interaction) 効果と類似の現象と考えられる。 O_2 中、 900°C で再酸化すると decoration は消失し、厚さ数 Å の Rh 酸化物が CeO_2 表面に薄く拡がって再分散する。これら還元および再酸化で見られる構造変化は、それぞれ触媒劣化と再生に対応する重要な知見になる。

Haneda ら²⁵⁾は異なる組成の $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ と Rh との相互作用を報告している。相互作用の強さは Ce/Zr のモル比が、 $100/0 \approx 32/62 < 15/85 < 74/26 \ll 50/50$ の順に強くなり、この順に Rh は還元され難くなる。50/50 の組成では Rh の見かけ上の分散度は最も低いのに反して、 $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2$ 反応における NO 還元の TOF は最も高い。相互作用の強さは Rh 上に生成する gem-dicarbonyl ($\text{Rh}(\text{CO})_2$) 吸着種の IR 吸収波数にも影響するため、Rh 表面原子の再配列が関与すると結論している。

以上述べたように、粒成長した貴金属を再分散できれば、触媒寿命の延長ひいては貴金属使用量の節減につながる。貴金属-担体相互作用は粒子内の結合を断ち切り、再分散を引き起こすための駆動力といえる。その反面、相互作用が強過ぎると悪影響を及ぼす可能性もある。一般に担体上の貴金属種の還元は、担持されていない場合に比べて困難になる^{13, 26)}。したがって金属-担体相互作用はこの傾向をさらに増すことが予測される。Pt に比べて凝集エネルギーが低く酸化物状態が安定な Rh では、担体との相互作用がより強くなる。

実際、 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ のような高比表面積の担体と Rh との反応は劣化要因としてよく知られている^{10, 12, 27)}。酸化雰囲気中、 300°C では Al_2O_3 表面に拡がった Rh 酸化物クラスターとして存在するが、 500°C 以上では Rh は Al_2O_3 と徐々に反応する。EXAFS によって孤立した Rh イオンが確認されているため、 Al_2O_3 表面近傍の欠陥サイトを Rh イオンが占有する可能性が大きい。この結果、Rh イオンの還元は困難になり劣化する。

Rh の固相反応に関するもう一つの例は酸素吸蔵物質である CeO_2 で指摘されている²⁸⁾。高温酸化雰囲気において、Rh は希土類酸化物とも反応し活性を失う²⁹⁾。Rh

と CeO_2 とを分離してハニカムにコーティングする方法で耐久性を改善している³⁰⁾。また、 CeO_2 に Zr, Ba, La などを添加することで Rh との反応が抑制される³¹⁾。

Rh との反応性の低い酸化物担体として ZrO_2 が知られているが、³²⁾この系でさえも酸化状態に依存して Rh 種の形態は大きく変化する。**Fig.4** は酸化還元処理後の TEM 写真を示している。酸化処理後生成する Rh 酸化物は ZrO_2 表面と親和性が高いために薄く濡れ広がっているため、像からは確認し難い（しばしば Moire 縞として観察される）³³⁾。これに対して、 H_2 還元後は半球状に近い 3~4 nm の Rh 粒子が析出する。

担体酸化物への固溶・析出を積極的に利用して貴金属の凝集を防ぐメカニズムがダイハツによって実用化された Pd/LaFeO₃ 系であることはすでに前節で述べた。この触媒設計はその後、Rh に対しても適用されている³⁴⁾。

Fig.5 は種々のペロブスカイト酸化物への貴金属三元素の固溶域を示している。酸化され易い Rh はペロブスカイトの B サイトに入るが、LaFeO₃ では安定になり過ぎて、800 °C の H_2/CO 還元でも Rh 金属として析出するのは 37%に過ぎない。この値は Rh と CaTiO₃ との組み合わせによって 73%まで増加できる。可逆的な固溶・析出には貴金属の種類によって組み合わせるペロブスカイト酸化物を最適化する必要がある。

4. リン酸塩担体を用いる Rh 触媒の特性

前節で述べたように、貴金属－担体相互作用の従来の研究は酸化物担体が中心で、オキソ酸塩に関してはあまり知られてない。例えば、Rh/AlPO₄ 界面については弱い相互作用があると指摘されているに過ぎない³⁵⁾。同じ Al を含む酸化物担体 (Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) では界面に Rh-O-Al 結合が形成するが (酸化雰囲気)、リン酸塩担体で形成するのは Rh-O-P 結合である³³⁾。これは AlPO₄ が Al^{3+} と PO_4^{3-} とから構成されることから理解できる。筆者のグループでは貴金属とオキソ酸塩との結合力に基づくアンカー効果を検討した結果、Rh と金属リン酸塩との組み合わせにおいて酸化雰囲気が高い熱安定性を見出した³⁶⁾。

0.4 wt% Rh 担持した $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ および AlPO₄ を加湿空気中

で 900°C×500 h 熱処理して三元触媒模擬条件での触媒活性を評価したところ、前者は著しく失活するのに対して、後者は良好な light-off 特性を維持した。Fig.6 に熱処理後の両触媒の TEM 像を示す。Rh/Al₂O₃ では 50 nm 以上に成長した Rh 粒子 (Al₂O₃ を含む固相反応物と考えられる) がみられるのに対して、Rh/AlPO₄ では数 nm の高分散状態の Rh 粒子が数多く残存しており、粒子成長はかなり抑制されていた。Rh 微粒子は AlPO₄ 表面との相互作用によってプレート状に広がった状態で存在する。界面の結合種が Rh-O-P 結合であるため、固相反応を引き起こすことなく、易還元性の RhO_x 種が高分散するアンカー効果が発現すると考えている。Fig.7 に異なる Rh 担持量の触媒の NO 転化率が 10% に達する温度 (T_{10%}) を示す。Rh/Al₂O₃ では、Rh 担持量を 0.2 wt% 以下にすると活性が著しく低下するのに対して、Rh/AlPO₄ では 0.01 wt% まで減少させても T_{10%} の変化は小さい。また、MgO、SiO₂、TiO₂、ZrO₂ などのような酸化物系担体に担持した Rh 触媒と比較しても、Rh/AlPO₄ は最も高い触媒活性を示した。他のオキソ酸塩を含めて、貴金属種との相互作用の解明と応用が今後の課題である。

5. おわりに

本稿では直接触れることはできなかったが、貴金属節減の達成にはこの他に、貴金属薬剤、触媒調製プロセスおよび回収・リサイクルに関わる技術が鍵となる。特に自動車触媒用貴金属の需要の 30% 近くがリサイクルによって賄われている現状をみれば、回収技術と貴金属節減技術とのバランス良い進展が必要不可欠であることは言うまでもない。NO_x、CO、HC、PM の規制強化に加えて、CO₂ 削減が自動車触媒技術の将来の動向に影響するのは必至の状況である。既存技術に加えてハイブリッドなどの新しいパワーユニットに対応したリーンバーン用触媒が必要になると思われる。いずれにしても貴金属は活性成分として不可欠であり、節減技術がますます重要になってくる。担持貴金属の相互作用は従来から重要な基礎的研究課題であったが、最近の動的条件下での局所分析技術の進展により、材料的にも新局面が切り拓かれるこ

とが期待される。

文献

- 1) 小野, 触媒, **19**, 142 (1977); 大橋, 触媒, **29**, 598 (1987); 舟曳, 山田, 触媒, **31**, 566 (1989); 村木, 触媒, **34**, 225 (1992)ほか多数.
- 2) Platinum Today, Johnson Matthey Plc., <http://www.platinum.matthey.com/>
- 3) 日経 Automotive Technology, **5**, 90 (2009).
- 4) S. J. Golden, A. D. Polli, R. Hawthorne, R. Hatfield, M. G. Cotton, K. Flynn, T. Truex, SAE Paper 2002-01-0344; 松菌, 坂主, 北川, Honda Technical Review, **15**, 127 (2003).
- 5) Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, Nature, 418 (2002) 164; 田中, 上西, 触媒, **45**, 282 (2003).
- 6) Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Ikeda, N. Takagi, T. Tanabe, N. Hara, G. Guilera, S. Pascarelli, M. A. Newton, O. Kuno, H. Jiang, H. Shinjoh, S. Matsumoto, Angew. Chem., Int. Ed., **47**, 9303 (2008); 長井, 触媒, **49**, 591 (2007).
- 7) 若松, 中村, 白鳥, 菊池, 内藤, 島田, 菅, 関場, 102 回触媒討論会 A, 4D07 (2008).
- 8) 三好, 簗島, 岩国, 山田, 国府田, 住田, 高見, 自動車技術会論文集, **39**, 139 (2008); H. Iwakuni, S. Miyoshi, A. Takami, SAE Paper 2009-01-1079.
- 9) M. A. Newton, Chem. Soc. Rev., **37**, 2644 (2008).
- 10) H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, J. Catal., **216**, 433 (2003).
- 11) A. Martinez-Arias, J. C. Conesa, M. Fernandez-Garcia, J. A. Anderson, in Supported Metals in Catalysis, ed by J. A. Anderson and M. F. Garcia, Imperial College Press, 2005, p.283.
- 12) R. M. Heck, R. J. Farrauto, S. T. Gulati, Catalytic Air Pollution Control, Wiley, 2009, p.103.
- 13) H. C. Yao, M. Sieg, H. K. Plummer, J. Catal., **59**, 365 (1979).
- 14) D. Bazin, Top. Catal., **18**, 79 (2002).
- 15) A. W. Yang, C. W. Garland, J. Phys. Chem., 61, 1504

- (1957); R. R. Cavanagh, J. T. Yates Jr., J. Chem. Phys., **74**, 4150 (1981).
- 16) H. F. J. van 't Blik, J. B. A. D. Banzon, T. Huiznga, J. C. Vis, D. C. Koningsberger R. Prins, J. Phys. Chem., **87**, 13 (1983).
- 17) A. Suzuki, Y. Inada, A. Yamaguchi, T. Chihara, M. Yuasa, M. Nomura, Y. Iwasawa, Angew. Chem. Inter. Ed., **42**, 4795 (2003).
- 18) F. Solymosi, T. Bansagi, E. Novac, J. Catal., **112**, 183 (1988).
- 19) A. S. Fung, P. A. Tooley, M. J. Kelly, D. C. Koningsberger, B. C. Gates, J. Phys. Chem., **95**, 225 (1991); F. B. M. Van Zon, S. D. Maloney, B. C. Gates, D. C. Koningsberger, J. Am. Chem. Soc., **115**, 10317 (1993); K. Asakura, Y. Iwasawa, J. Chem. Soc., Faraday Trans., **86**, 2657 (1990).
- 20) K. Asakura, W. J. Chun, M. Shirarai, K. Tomishige, Y. Iwasawa, J. Phys. Chem. B, **101** (1997) 5549.
- 21) P. D. Nellist, S. J. Pennycook, Science, **274**, 413 (1996); D. J. C. Yates, L. L. Murrell, E. B. Prestridge, J. Catal., **57**, 41 (1979).
- 22) S. E. Wanke, in Sintering and Catalysis, ed by G. C. Kuczynski, A.E. Miller, G.A. Sargent., Plenum Press, 1984, p.223.
- 23) Y. Nagai, N. Takagi, Y. Ikeda, K. Dohmae, T. Tanabe, G. Guilera, S. Pascarelli, M. Newton, H. Shinjoh, S. Matsumoto, AIP Conf. Proc., **882**, 594 (2007).
- 24) S. Bernal, F.J. Botana, J.J. Calvino, G.A. Cifredo, J.A. Pe'rez-Omil, J.M. Pintado, Catal. Today, **23**, 219 (1995); S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Larese, J. A. Perez Omil, J. M. Pintado, Catal. Today, **50**, 175 (1999).
- 25) M. Haneda, K. Shinoda, A. Nagane, O. Houshito, H. Takagi, Y. Nakahara, K. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, J. Catal., **259**, 223 (2008).
- 26) A. Trovarelli, Catal. Rev. Sci. Eng., **38**, 439 (1996).

- 27) H. C. Yao, S. Japar, M. Shelef, *J. Catal.*, **50**, 407 (1977);
H. C. Yao, H. K. Stepien, H. S. Gandhi, *J. Catal.*, **61**, 547
(1980); C. Wong, R. W. McCabe, *J. Catal.*, **119**, 47 (1989).; D.
Duprez, G. Delahay, H. Abderrahim, J. Grimblot, *J. Chim.
Phys.*, **83**, 465 (1986); J. G. Chen, M. L. Colaianni, J. T.
Yates Jr., G. B. Fisher, *J. Phys. Chem.*, **94**, 5059 (1990); R.
Burch, P. K. Loader, N. A. Cruise, *Appl. Catal. A: Gen.*, **147**,
375 (1996).
- 28) J. C. Summers, S. A. Ausen, *J. Catal.*, **58**, 131 (1979); C.
Wan, J. Dettling, SAE 860566 (1986); 触媒劣化メカニズム
と防止対策, 村上雄一監修, 技術情報協会, 1995, p.355.
- 29) C. Wan, J. Dettling, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **30**, 369
(1987).
- 30) K. Ihara, H. Murakami, K. Ohkubo, SAE 902168 (1990).
- 31) M. Funabiki, T. Yamada, K. Kayano, *Catal. Today*, **10**, 33
(1991); J. Kubsh, J. Rieck, N. Spencer, in *Catalysis and
Automotive Pollution Control II*, ed. by A. Crucq, Elsevier,
p.125, 1991; R. K. Usmen, R. W. McCabe, L. P. Haack, G.
W. Graham, J. Hepburn, W. L. H. Watkins, *J. Catal.*, **134**, 702
(1992).
- 32) R. Burch, P. K. Loader, *Appl. Catal. A: Gen.*, **143**, 317
(1996); J. G. Nunan, W. B. Williamson, H. J. Robota, SAE
Paper, 960798 (1996).
- 33) M. Machida, unpublished data.
- 34) H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, N. Kajita, I. Tan, Y.
Nishihata, J. Mizuki, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko,
Angew. Chem. Inter. Ed., **45**, 5998 (2006).
- 35) J. M. Campelo, A. Garcia, D. Luna, J. M. Marinas, *Coll.
Surf.*, **5**, 227 (1982).
- 36) M. Machida, K. Murakami, S. Hinokuma, K. Uemura, K.
Ikeue, M. Matsuda, M. Chai, Y. Nakahara, T. Sato, *Chem.
Mater.*, **21**, 1796 (2009); K. Ikeue, K. Murakami, S. Hinokuma,
K. Uemura, D.J. Zhang, M. Machida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*,
83, in press (2010).

Table 1 Physicochemical properties of Rh, Pd and Pt

	Rh	Pd	Pt
Clarke number	1×10^{-7}	1×10^{-6}	5×10^{-7}
Melting point/ $^{\circ}\text{C}$	1960	1552	1769
Vapor pressure	1.4×10^{-5}	4.9×10^{-5}	1.2×10^{-5}
at 1400 $^{\circ}\text{C}^{\text{a}}$ /atm	RhO ₂ (g)	Pd(g)	PtO ₂ (g)
Cohesive energy/eV	3.03	3.91	5.86
$\Delta G^{\circ}_{\text{f}}(\text{MO}_x)/\text{kJ}$ at 25 $^{\circ}\text{C}$	-132	-167	-81
$\Delta G^{\circ}_{\text{f}}(\text{MO}_x)/\text{kJ}$ at 1000 $^{\circ}\text{C}$	-8	38	68
	(Rh ₂ O ₃)	(PdO)	(PtO ₂)

^a In equilibrium with 1 atm O₂.

Figure captions

Fig. 1 Structural changes of supported metals in response to physical or chemical stimuli⁹⁾.

Fig. 2 An illustrative mechanism, with times given as taken from the beginning of the reaction, of three elementary steps at 298 K for the disintegration of Rh clusters on Al_2O_3 during CO adsorption by time-resolved DXAFS¹⁷⁾.

Fig. 3 Structural models of (a) truncated cuboctahedral Rh crystallite epitaxially grown on CeO_2 and (b) Rh/ CeO_2 reduced at 1173 K. Views along the [001]²⁴⁾.

Fig. 4 TEM photographs of 0.4wt% Rh/ ZrO_2 after (a) air ageing (10% $\text{H}_2\text{O}/\text{air}$, 900 °C, 25 h) and (b) reduction treatment (20% H_2 , 800 °C, 5 h).

Fig. 5 Comparison of the solid solution of the precious metal for various perovskites. A longer bar indicates a better self-regeneration performance. X indicates that the precious metal does not form a solid solution with the perovskite³³⁾.

Fig. 6 TEM images of supported Rh catalysts. a) 0.4 wt% Rh/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ and b) 0.4 wt% Rh/ AlPO_4 aged in a stream of 10% $\text{H}_2\text{O}/\text{air}$ at 900 °C for 500 h³⁶⁾.

Fig. 7 Light-off temperature ($T_{10\%}$) of NO conversion over supported Rh with various loadings. Light-off is defined as 10% conversion of NO. The catalyst (0.05 g, aged in a stream of 10% $\text{H}_2\text{O}/\text{air}$ at 900 °C for 25 h) was heated at the constant rate of 10 °C·min⁻¹ in a stream of gaseous mixture of NO (0.050%), CO (0.510%) C_3H_6 (0.039%), O_2 (0.400%) and He (balance) supplied at 100 cm³·min⁻¹.

Recent advances in catalytic materials for less precious metal loadings. Masato MACHIDA (Kumamoto University, Kumamoto 860-8555, Japan)

A recent serious problem with precious metals is concerned with their rapidly increasing use as catalysts in automobile exhaust after-treatment. To lessen the amount of precious metals in automotive catalysts, a new concept of catalyst design that achieves self-regeneration has been recently developed. The methodology for designing less precious metal catalysts is reviewed.

Key-words: Precious metal, automotive catalyst, metal-support interaction

短縮タイトル

貴金属節減のため触媒材料研究

著者紹介

町田正人

Masato Machida

熊本大学教授

[最終学歴] 1987 年九州大学大学院総合理工学研究科
修士課程修了. 工学博士.

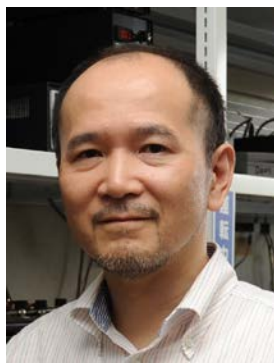
[専門] 触媒材料化学.

[趣味] マウンテンバイク.

[連絡先] 〒860-8555 熊本市黒髪 2-39-1

Fax. 096-342-3651

E-mail: machida@kumamoto-u.ac.jp (勤務先)



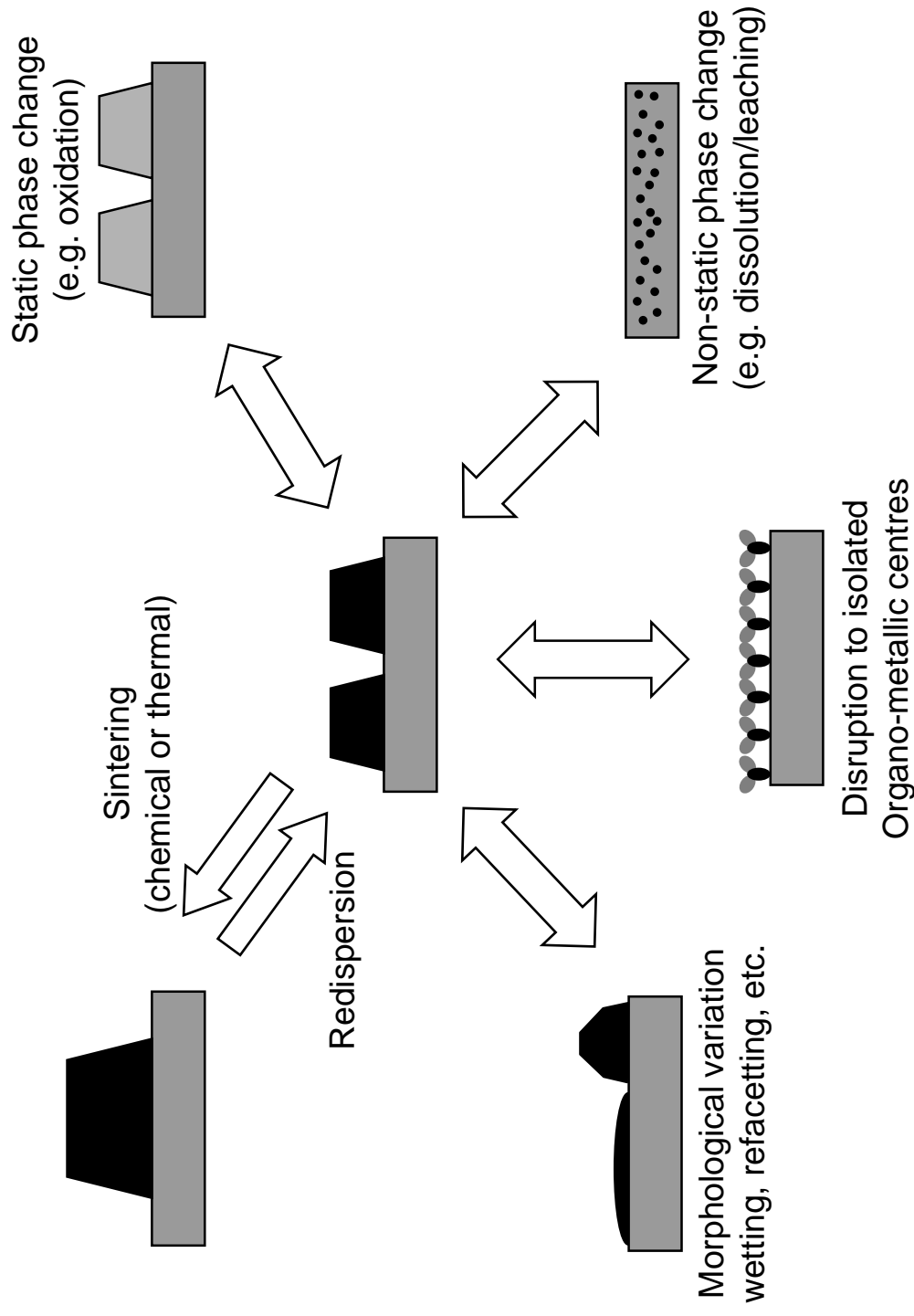


Fig. 1 Structural changes of supported metals in response to physical or chemical stimuli⁹⁾.

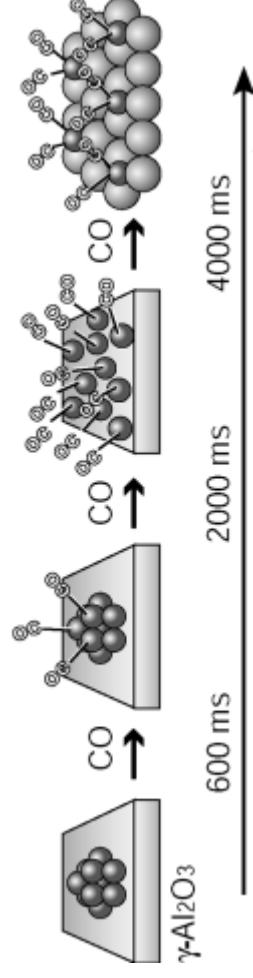


Fig. 2 An illustrative mechanism of the disruption of Rh clusters on Al_2O_3 during CO adsorption at 298 K¹⁷⁾.

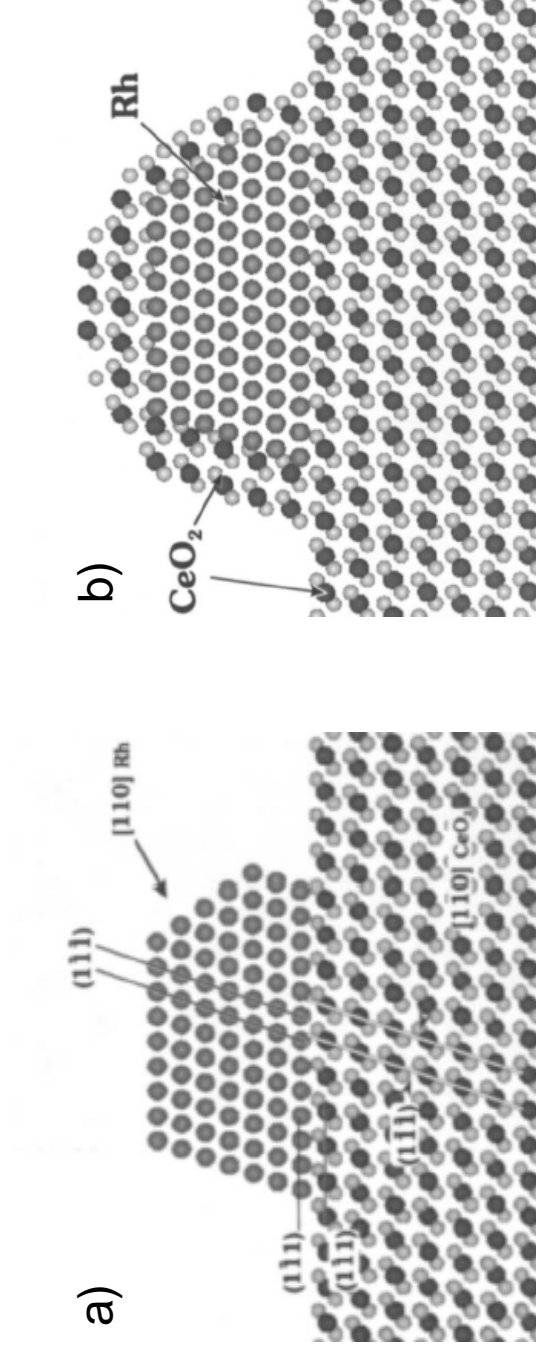


Fig. 3 Structural models of (a) truncated cuboctahedral Rh crystallite epitaxially grown on CeO₂ and (b) Rh/CeO₂ reduced at 1173 K. Views along the [001]²⁴⁾.

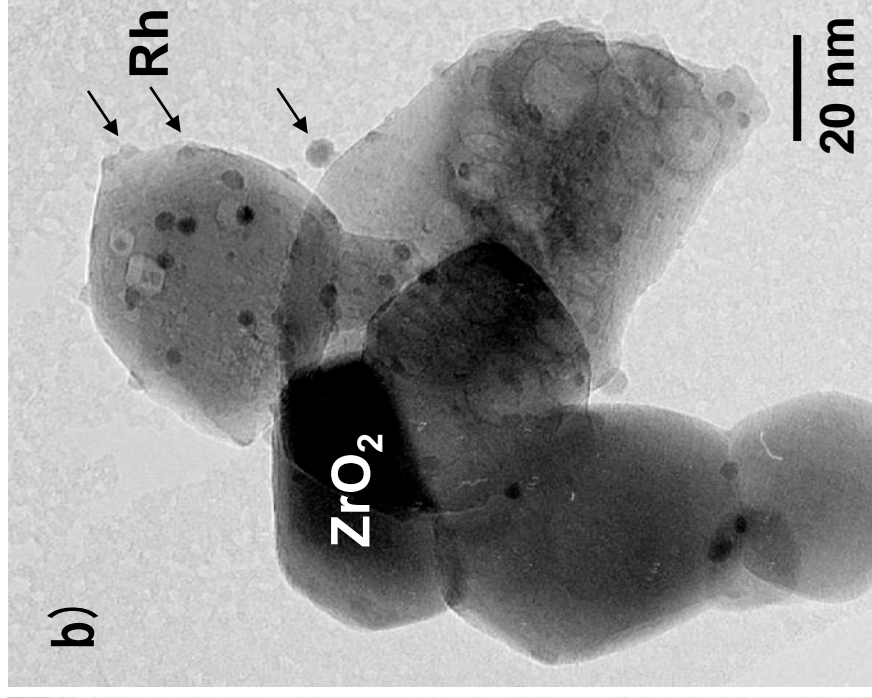
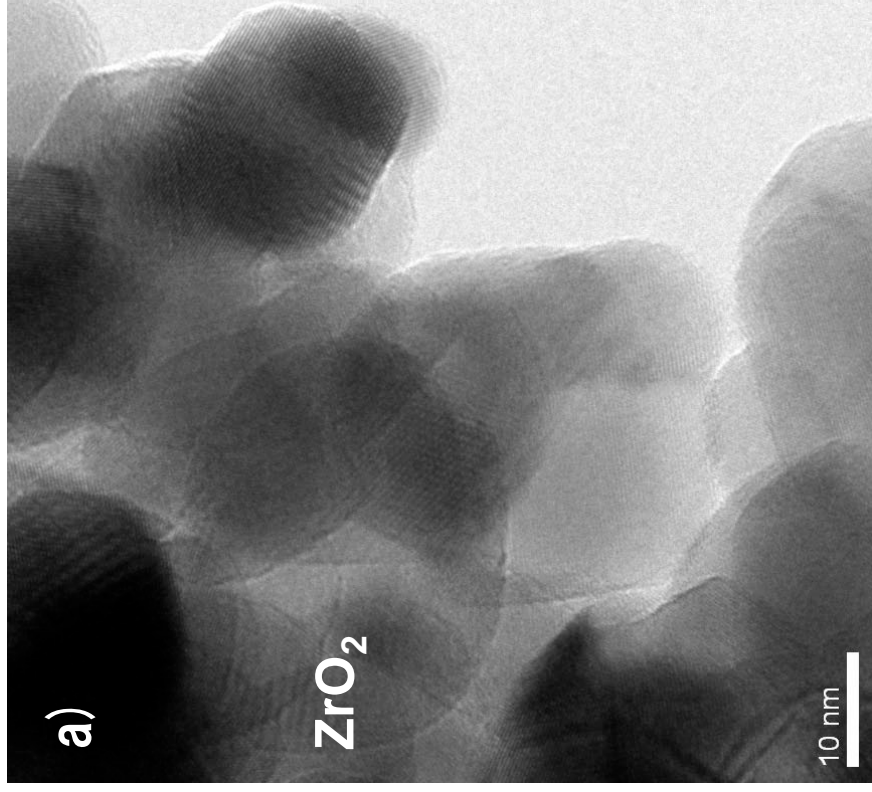


Fig. 4 TEM photographs of 0.4wt% Rh/ ZrO_2 after (a) air ageing (10% $\text{H}_2\text{O}/\text{air}$, 900 °C, 25 h) and (b) reduction treatment (20% H_2 , 800 °C, 5 h).

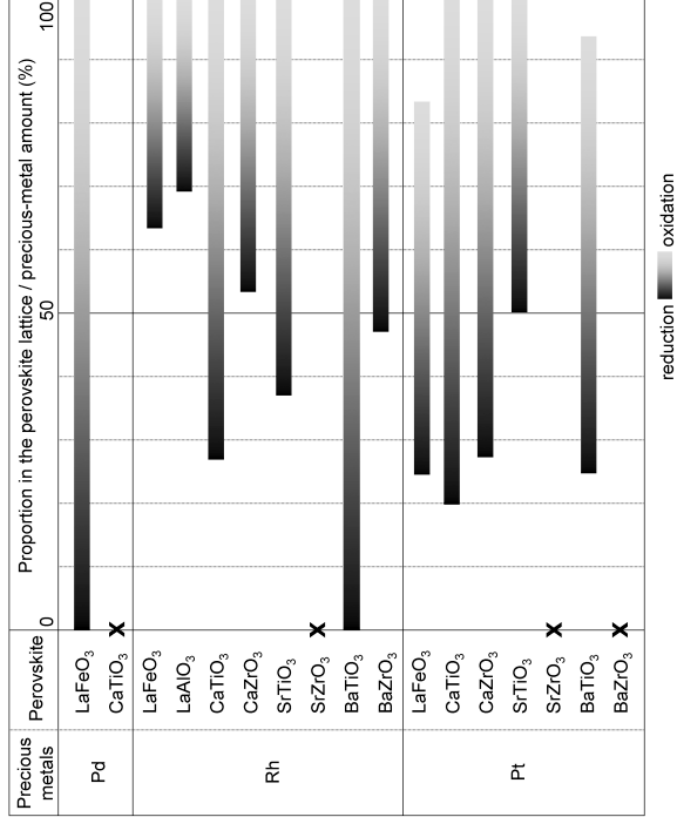


Fig. 5 Comparison of the solid solution of the precious metal for various perovskites. A longer bar indicates a better self-regeneration performance. X indicates that the precious metal does not form a solid solution with the perovskite³³.

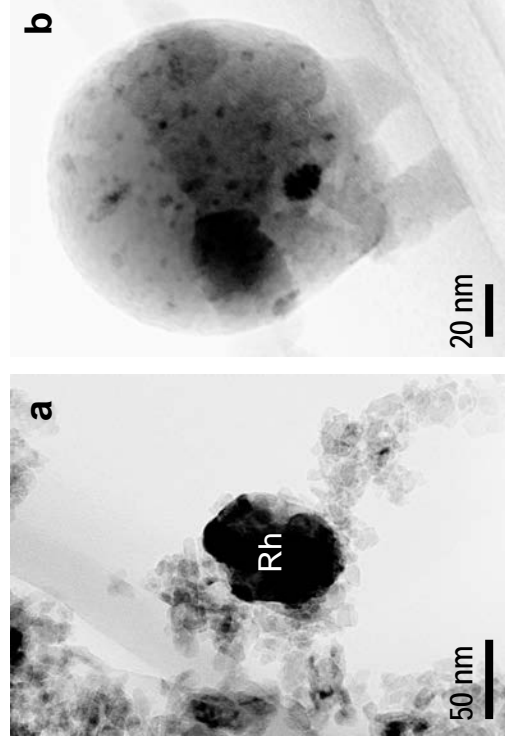


Fig. 6 TEM images of supported Rh catalysts. a) 0.4 wt% Rh/ γ -Al₂O₃ and b) 0.4 wt% Rh/AlPO₄ aged in a stream of 10% H₂O/air at 900 °C for 500 h³⁶⁾.

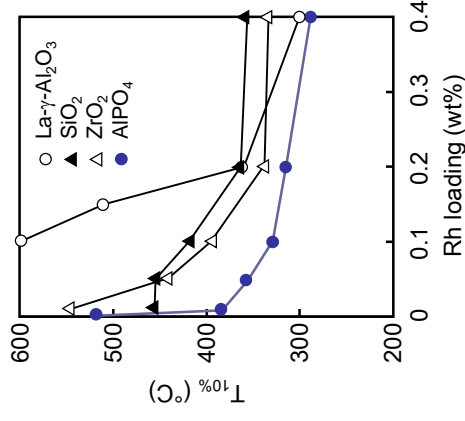


Fig. 7 Light-off temperature ($T_{10\%}$) of NO conversion over supported Rh with various loadings. Light-off is defined as 10% conversion of NO. The catalyst (0.05 g, aged in a stream of 10% H₂O/air at 900 °C for 25 h) was heated at the constant rate of 10 °C·min⁻¹ in a stream of gaseous mixture of NO (0.050%), CO (0.510%) C₃H₆ (0.039%), O₂ (0.400%) and He (balance) supplied at 100 cm³·min⁻¹.