

# アークプラズマ法による金属薄膜触媒の調製と性能評価

大学院自然科学研究科 博士前期課程 木村 智哉

大学院先端科学研究部 助教 日隈 聡士

大学院先端科学研究部 特任助教 芳田 嘉志

工学部技術部 技術系職員 佐藤 徹哉

大学院先端科学研究部 教授 町田 正人

**1. 緒言** 内燃機関から排出される  $\text{NO}_x$  の還元除去は重要であり、 $\text{O}_2$  共存下においては排ガス成分を利用した  $\text{NO}$  選択還元が有効である。当研究室ではアークプラズマ法によって調製した  $\text{Rh}$  薄膜触媒が  $\text{CO-NO}$  反応に対して極めて高い触媒活性を発現することを報告しており、 $\text{NO}$  に対する金属薄膜触媒の特異な反応性を利用した  $\text{NO}$  選択還元触媒の開発が期待される。本研究では  $\text{H}_2$  を還元剤に用いる  $\text{NO}$  選択還元に対して有効な金属薄膜触媒の開発を目的とした。

**2. 実験**  $\text{Ru}$ ,  $\text{Rh}$ ,  $\text{Pd}$  および  $\text{Pt}$  地金をカソードに用いたアークプラズマガンを真空チャンバーに設置し、パルスアーク放電によって生じるプラズマを  $\text{Fe-Cr-Al}$  合金箔(厚さ  $51 \mu\text{m}$ )に照射した( $\text{M/SUS}$ )。続いて空気中で  $400^\circ\text{C}$ ,  $2 \text{ h}$  焼成して試料表面を酸化した( $\text{MO}_x/\text{SUS}$ )。キャラクタリゼーションには  $\text{XRD}$ ,  $\text{XPS}$  等を用いた。XPS 測定には Thermo 社製 K-alpha を用いた。比較として  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  を前駆体を用いて含浸法により  $1 \text{ wt}\% \text{ Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を調製した。  $2 \times 30 \text{ mm}^2$  の短冊状試料を流通式反応装置に設置し、ガス流量  $100 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $0.080\% \text{ NO}$ ,  $0.250\% \text{ H}_2$ ,  $0.250\% \text{ O}_2$ ,  $\text{He balance}$  の条件で活性評価を行った。

**3. 結果と考察** 種々の  $\text{M/SUS}$  および  $\text{MO}_x/\text{SUS}$  を用いて  $\text{NO-H}_2\text{-O}_2$  反応を行ったところ、 $\text{Pd/SUS}$  および  $\text{PdO/SUS}$  が  $\text{NO}$  還元活性を示した(Fig. 1)。特に  $\text{PdO/SUS}$  においては  $200^\circ\text{C}$  における  $\text{NO}$  転化率が  $80\%$  以上と高く、同温度における  $\text{Pd/SUS}$  よりも優れた触媒活性を示した。また粉体触媒の  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  と比較すると、反応開始には高い温度を必要とするものの、 $200^\circ\text{C}$  以上では  $\text{NO}$  転化率、 $\text{N}_2$  収率ともに  $\text{PdO/SUS}$  が上回った。各試料の  $\text{Pd}$  表面露出量から  $150^\circ\text{C}$  におけるターンオーバー頻度(TOF)を比較したところ、 $\text{PdO/SUS}$  は  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  に比べて約  $1590$  倍と極めて高い TOF を示したことから、 $\text{NO}$  選択還元触媒として有用であると考えられる。

$\text{Pd/SUS}$  および  $\text{PdO/SUS}$  の  $\text{Pd}3d$  XPS スペクトルから、各触媒の表面  $\text{Pd}$  はそれぞれ  $\text{Pd}$ ,  $\text{PdO}$  の状態で存在することがわかる(Fig. 2a, b)。次に  $300^\circ\text{C}$  で  $\text{NO-H}_2\text{-O}_2$  反応を行った  $\text{PdO/SUS}$  を XPS 測定したところ、表面  $\text{PdO}$  の多くが  $\text{Pd}$  に再還元されていることがわかった(Fig. 2c)。これは反応ガスに含まれる  $\text{H}_2$  と表面  $\text{PdO}$  による反応が進行したと考えられ、 $200^\circ\text{C}$  以上において温度上昇に伴い活性が低下した要因の一つと考えられる(Fig. 1)。以上の結果から、 $\text{Pd}$  薄膜触媒においては表面  $\text{Pd}$  の酸化状態が活性に大きく影響し、 $\text{NO}$  選択還元においては表面  $\text{PdO}$  の還元を抑制することで優れた触媒性能を持続できると結論した。

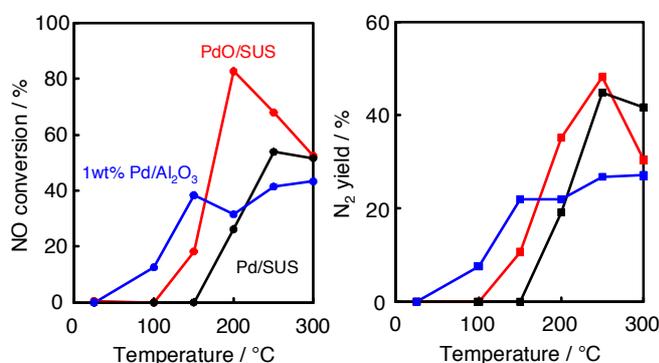


Fig. 1 Catalytic activity for  $\text{NO-H}_2\text{-O}_2$  reaction over  $\text{Pd/SUS}$ ,  $\text{PdO/SUS}$ , and  $1 \text{ wt}\% \text{ Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $0.080\% \text{ NO}$ ,  $0.250\% \text{ H}_2$ ,  $0.250\% \text{ O}_2$ ,  $\text{He balance}$ .

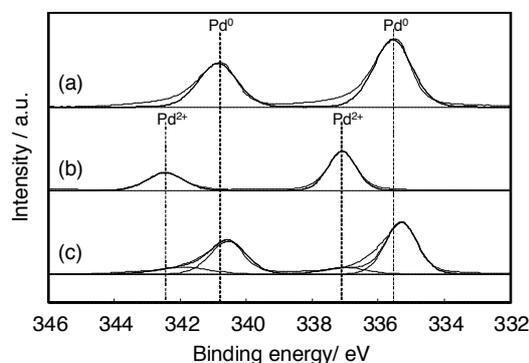


Fig. 2  $\text{Pd} 3d$  XPS spectra of (a)  $\text{Pd/SUS}$  and (b)  $\text{PdO/SUS}$ , and (c)  $\text{PdO/SUS}$  after  $\text{NO-H}_2\text{-O}_2$  reaction at  $300^\circ\text{C}$ .