

脱貴金属を目指した自動車触媒の研究

西畑保雄

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

松村大樹

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門 量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット
〒679-5148 兵庫県佐用郡佐用町光都 1-1-1

要旨

インテリジェント触媒（自動車触媒）の自己再生及び触媒反応中の貴金属 Pd ナノ粒子の状態変化を XAFS により「その場」観察し、従来型の担持触媒と異なった振る舞いを明らかにした。酸化銅の表面で高い触媒活性が得られるという理論的指針に基づき、貴金属の代替元素として主として Cu を検討した。金属ナノ粒子-担体間の相互作用を制御することにより、Cu の酸化還元特性を貴金属に近づけることができたことが分かった。また、貴金属に比べて性能の劣る元素である Cu と Ni を組合せたところ、NO 還元性能が向上した。Ni-Cu 合金では Ni の優先的酸化により Cu 表面の還元状態が維持されていることが分かった。この様な設計指針により開発された Cu 触媒は、初期品の限定的な条件下ではあるが、高い触媒性能を達成することができた。

1. はじめに

ガソリンエンジンからの排出ガス中に含まれる有害成分は、窒素酸化物 (NOx)、一酸化炭素 (CO)、ガソリンの未燃成分である炭化水素 (HC) である。CO と HC を酸化して無害な二酸化炭素と水に変えると同時に、NOx を還元して無害な窒素と酸素に変える自動車触媒は、三元触媒 (Three-Way Catalyst) と呼ばれている。自動車触媒には Pd, Pt, Rh の 3 種類の貴金属が使用されているが、世界的な排出ガスの規制強化や中国・インドなどのモータリゼーションによる保有台数の増加などに対応するために、様々な貴金属使用量低減の努力が払われ続けている。その一例としては、触媒の劣化を克服し、貴金属が自己再生 (自己修復) する機能を持つ「インテリジェント触媒」があり、ダイハツ工業により 2002 年に Pd 系 ($\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$) において実用化された^{1,2)}。引続き、2005 年には Rh 系 ($\text{CaTi}_{0.95}\text{Rh}_{0.05}\text{O}_3$)、2006 年には Pt 系 ($\text{CaTi}_{0.95}\text{Pt}_{0.05}\text{O}_3$) の実用化がなされた³⁾。「インテリジェント触媒」は従来型の担持触媒と全く異っており、貴金属元素をイオンとしてペロブスカイト酸化物結晶に固溶させたものである。貴金属と母体となる酸化物の種類をうまく組み合わせれば、自動車運転中に行われるアクセル操作やエンジンの電子制御による排出ガス中の「酸素濃度の揺らぎ (酸化還元雰囲気変動)」という自然な環境変化にตอบสนองして、触媒が適切な構造変化を起こす (Fig. 1, Fig. 2)。還元雰囲気下では貴金属が析出して金属ナノ粒子を形成し、酸化雰囲気下では個々のイオンに分解されて酸化物結

晶中に戻って行くということを繰り返す。結果的に、凝集による貴金属粒子の粗大化が抑制され、高分散状態を維持することが可能になる。従来型の担持触媒において、あらかじめ見込まれていた劣化分の大量の貴金属が実際に削減可能となった。その自己再生現象のメカニズムは、やはり放射光を利用して、X 線吸収スペクトル (XAFS) や X 線異常散乱を測定することにより解明された。しかしながら、2002 年に報告されたそのメカニズムは、酸化雰囲気と還元雰囲気の極端な条件下で処理された試料の比較から推測されたものであり、触媒反応下での構造変化のダイナ

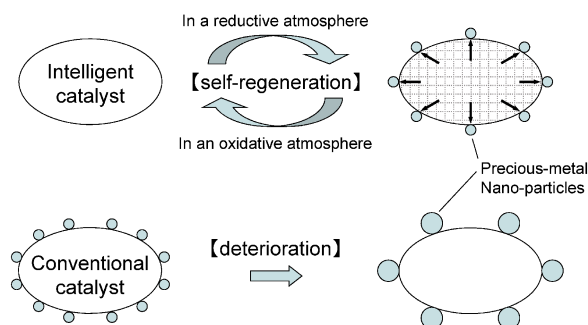


Fig. 1 (Color online) Precious metal reversibly moves into and out of the perovskite oxide (the intelligent catalyst) in order to suppress the growth of the precious-metal particles as it is cycled between reductive and oxidative atmospheres typically encountered in exhaust gas of petrol engines. On the other hand, metal particles dispersed on a solid support (the conventional catalyst) are exposed to the heat of exhaust gas so as to agglomerate and grow in the course of time.

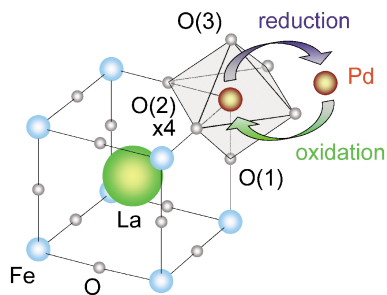


Fig. 2 (Color online) Palladium as well as platinum and rhodium occupies the B-site (6-fold coordination) of the perovskite structure in an oxidative atmosphere, and segregates out to form small metallic particles in a reductive atmosphere. The local structure around palladium changes in a completely reversible manner. The catalyst retains a predominantly perovskite structure throughout a redox cycle.

ミクスを直接観測したものではなかった。触媒反応中の構造や電子状態を観察し、その特性を理解することができれば、更なる貴金属の削減や新しい機能を見出すことが可能になるはずである。

元素戦略プロジェクト「脱貴金属を目指すナノ粒子自己形成触媒の新規発掘」(平成19年から23年度)は、自己再生現象と触媒反応のメカニズムを解明することにより、大胆にも究極の貴金属削減(貴金属使用量ゼロ)の指針を得ることを目的として実施された。ここでは、原子力機構、ダイハツ工業㈱、北興化学工業㈱、大阪大学CMD(Computational Materials Design)グループの産学官連携により、実施された研究成果の一部を紹介する。

2. 貴金属ナノ粒子の自己再生のその場観察

自己再生機能の動的挙動の解明は、触媒の使用環境を考慮した新しい触媒設計の有力な知見となる。触媒の動作中の結晶構造と電子状態を観察するためには、放射光を用いたXAFSを測定するのが最適である。SPring-8の原子力機構専用ビームラインBL14B1には、エネルギー分散型光学系を有する時分割XAFS測定装置(分散型XAFS)を設置しており、1ミリ秒の時間分解能で貴金属の状態を「その場観察」できる⁴⁾。雰囲気ガスを切替えながら高温で観察したところ、貴金属の固溶・析出は非常に高速で実用上の酸化還元雰囲気変動に十分追従していることが分かった⁵⁾。**Fig. 3**には雰囲気ガス切替後のインテリジェント触媒 $\text{LaFe}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$ (XAFS測定用にPd濃度を増加している)とアルミナ担持触媒の構造の時間変化を示す。還元ガス($\text{H}_2(50\%)/\text{He}$)導入前では、どちらの試料もPd-O結合のみが観測されており、試料が酸化状態にあることを示している。ペロブスカイトの酸素八面体の中心(Bサイト)にあるPdの配位数が理想値の6に満たないが、高温測定による格子振動の非調和性や酸素欠陥等が原因として考えられる。また、PdOでの配位数は4である。還元ガ

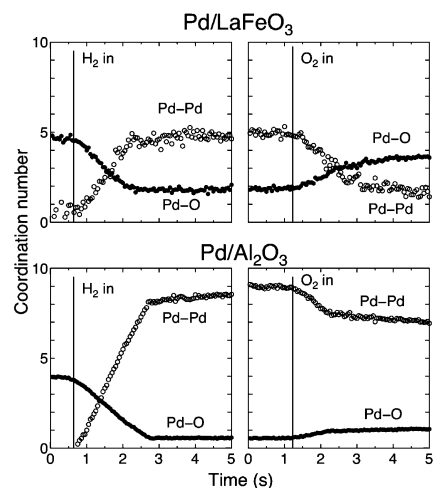


Fig. 3 Time dependence of coordination numbers of Pd-O and Pd-Pd shells under the H_2 (left) and the O_2 (right) atmospheres for Pd-perovskite (top) and Pd/ Al_2O_3 (bottom) at 300°C .

ス導入直後では、どちらの試料においてもPd-O結合の配位数は減少し、Pd-Pd結合が現れてくる。これは、Pdが酸化状態から還元されて金属ナノ粒子を形成することを示している。ペロブスカイト酸化物では還元ガス導入直後2秒程度で構造変化が完了しており、この反応速度は温度依存しないため、本実験条件下では気体吸着過程が律速になっていることが分かった。その後はPd-Pdの配位数は一定であり、Pdナノ粒子のサイズが一定であることを示している。それに対して、アルミナ担持触媒では還元ガス導入3秒以降でも徐々に配位数が増加しており、アルミナ上のPdナノ粒子のサイズが増大し続けていることが分かる。一方、酸化ガス($\text{O}_2(50\%)/\text{He}$)導入後のペロブスカイト酸化物上のPdナノ粒子は速やかに分解されて酸素八面体の中心に移動する。それに対して、アルミナ担持触媒ではPdナノ粒子の酸化は大変遅いのが分かる。酸化ガス導入後1秒くらいで配位数の速い減少が見られるが、これは初期の表面酸化を示唆しており、その後、徐々に酸化が粒子内部に進行して行く様子を観察していると考えられる。

貴金属ナノ粒子の生成消滅においては、酸化還元変動雰囲気下での酸化物結晶構造の安定性の評価や、Pd原子(イオン)の移動のキーとなる酸素原子の欠損(格子欠陥)の理解が重要である⁶⁾。ペロブスカイト酸化物 $\text{LaFe}_{0.95}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ について第一原理計算により酸素欠損生成エネルギーを評価したところ、Pdの周りの6個の酸素原子(2.09 eV)は鉄の周りの酸素原子(3.02-3.08 eV)に比べ、かなり欠損が生じやすいことが分かった。次に2個目の酸素欠損を考えるのであるが、**Fig. 2**に示す酸素原子O(1)の欠損生成後は、O(2)(2.34 eV)とO(3)(2.51 eV)の酸素欠損生成エネルギーが、他の鉄の周りの酸素原子に比べて小さく評価された。すなわち、Pdの周りか

ら順次酸素が抜けて行きやすいが、やはり鉄の周りの結晶構造は安定であることが理論的に証明された。この様に、酸素欠損が進んだ際の結晶構造変化を考察することが可能となった。排気ガス中に酸素濃度の十分にある酸化雰囲気下では、Pd は酸素八面体の中心に固溶した状態が安定である。一方、酸素濃度が不足している還元雰囲気下では、水素もしくは炭化水素ガスが気相中に存在し、還元剤として働くことが知られている。これら水素や炭化水素ガスが酸化物結晶中の酸素原子と反応する際に発生する燃焼エネルギーや析出してきた Pd 原子が集合する際に発生する凝集エネルギーを考慮すると、上述の酸素欠損生成エネルギーを補うことができ、Pd の析出とナノ粒子生成のための反応を促進することが分かった。すなわち、排出ガス雰囲気下での触媒反応を考慮することにより、金属ナノ粒子の固溶・析出プロセスがスイッチすることが理解できた。

3. 貴金属ナノ粒子の CO/NO 触媒反応

上述の O₂ ガスと H₂ ガスを用いた酸化還元雰囲気と同様に、CO ガスと NO ガスを用いても貴金属の固溶・析出は起こるが、ここでは、還元処理を行って一旦生成した Pd ナノ粒子の CO/NO 触媒反応下での局所構造と電子状態の時間変化について紹介する⁷⁾。ここで還元ガスは CO (9%)/He、酸化ガスは NO(9%)/He を用いている。

Fig. 4(a)には比較のために、まずアルミナに 4 wt% で担持された Pd 微粒子 (Pd/Al₂O₃) の 400°C の結果を示す。初めに CO が導入されると、Pd から CO 分子へ電子の移動が起こり、約 0.07 Å もの Pd-Pd 原子間距離の膨張が観察される。これは、Pd 表面に分子吸着した一部の CO が解離することにより、Pd の炭化物が形成されているためと考えることができる。それに伴い配位数も減少するため、Pd ナノ粒子の微細化が同時に起こっていることが示唆される。引き続き、ガスを NO に切替えると、NO はパラジウムの表面への吸着と共に、ナノ粒子の膨張は速やかに解除され、CO が除去されてパラジウムの金属表面が一旦露出してから表面が酸化される。更に引き続き、ガスを CO に切替えると、CO 分子がある程度吸着してから酸化膜の除去が始まり、やがて CO 分子に覆われて、以後同様の変化を繰り返す。一方、**Fig. 4(b)**にはペロブスカイト酸化物表面に析出した Pd ナノ粒子 (Pd/LaFeO₃) の結果を示す (**Fig. 4(a)** と **Fig. 4(b)** の各軸は同じスケールであることに注意)。その振る舞いはアルミナ担持触媒と大きく異なり、Pd-Pd 原子間距離の変化は少なくとも 0.005 Å に満たない。表面に吸着している CO 分子が除去された後、NO 分子の解離吸着による非常に安定な酸化膜層が形成されることが分かる。Pd ナノ粒子-基板間の相互作用の違いにより、Pd ナノ粒子の振る舞いと触媒反応への寄与の仕方に大いに違いがあることを直接観察することに成功した。インテリジェント触媒 (Pd/LaFeO₃) は安定な薄い表面酸

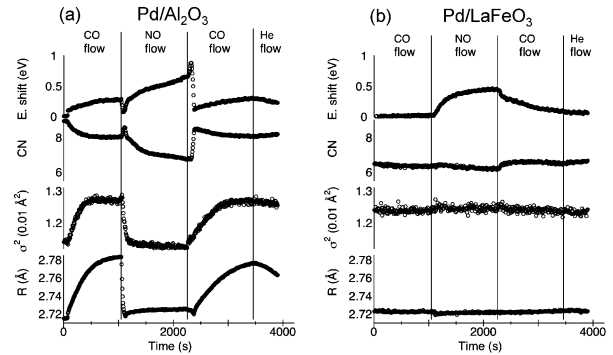


Fig. 4 Variations of XAFS parameters of Pd-Pd shell of (a) Pd/Al₂O₃ and (b) Pd/LaFeO₃, during CO/NO successive dosing at 400°C, where E. shift, CN, σ^2 and R are energy shift of the Pd K-edge, coordination number, Debye-Waller factor and interatomic distance of the Pd-Pd bonding, respectively.

化膜のために耐久性が大きいこと、アルミナ担持触媒 (Pd/Al₂O₃) は炭化物や酸化膜の成長・消滅が激しく起こるため、活性は高いが耐久性に乏しいことが分かった。

4. 貴金属から遷移金属触媒へ

本プロジェクトでは貴金属に替わるユビキタスな元素として、実験及び理論的な可能性も検討し、Cu, Ni, Co, Fe 等の遷移金属の中から Cu を選んだ。更に、金属の固溶・析出の理論的評価として第一原理熱力学による方法も開発しており、酸化物と金属及び分解生成物のグラントポテンシャルを比較することにより、温度と酸素分圧の関数として固溶・析出を評価できる方法を確立した。その結果、ペロブスカイト酸化物系において Cu の固溶・析出が良好に実現する系を見出した。ところが残念ながら、そのままでは Cu による触媒活性は貴金属に比べて十分な性能のものは得られていない。

自動車触媒で最も困難で、考慮しなければならないのは NO 還元性能である。貴金属の中でも NO 分子の還元活性が高いとされている Rh と比較すると、Cu の活性はかなり低い。この差異の原因を検討するため、Rh と Cu の表面原子の電子状態密度を比較したものを **Fig. 5** に示す。Rh 表面原子の d 軌道のエネルギー準位がフェルミ準位近傍にあり、NO 分子の解離吸着の際に電子の授受が行われやすいのに対し (**Fig. 5(a)**)、Cu 表面原子の d 軌道のエネルギー準位はフェルミ準位より深いために電子の授受が行われにくい (**Fig. 5(b)**)。そこで、Cu を酸化物 (Cu₂O) とすることで、Cu 原子の電子が結合する O 原子に引き寄せられ、その結果、深かった d 軌道のエネルギー準位を引き上げるように表面構造をデザインした (**Fig. 5(c)**)。更に、酸化銅の最表面の O 原子を除去することで、純粋な金属 Cu 表面よりも NO 分子の解離吸着が促進されることを見出した^{8,9)}。

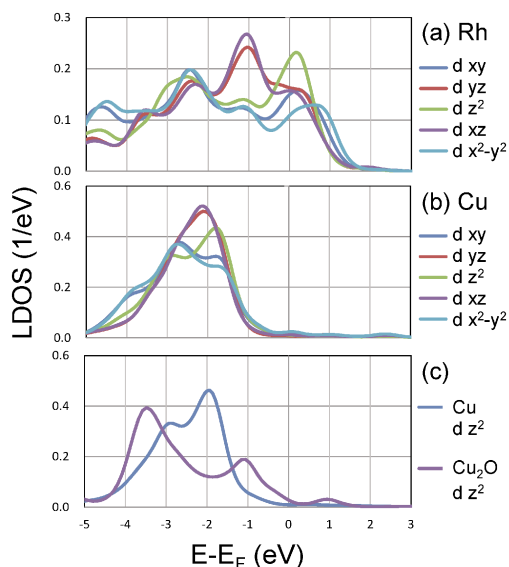


Fig. 5 (Color online) Local density of states (LDOS) of (a) the d orbital of surface Rh atoms of Rh(111), (b) the d orbital of surface Cu atoms of Cu(111), and (c) the d_{z^2} orbital of surface Cu atoms of Cu(111) compared with that of Cu-terminated Cu_2O (111).

実環境雰囲気中で Cu を使用する際には必ず酸素が存在するため、Cu の表層部分は現実的には酸化されていると考えられる。従って、上述の理論的な指針は、酸化銅の表面を改質することと解釈でき、現実的な貴金属代替触媒の設計指針と考えられる。そこで、以下のように(1)金属粒子—担体間相互作用の制御(2)合金化による酸化還元特性の制御などの触媒活性向上策を検討した。

(1) 金属粒子—担体間相互作用の制御

Ce, La, Ba などを添加したアルミナ上に Cu を担持することにより、Cu ナノ粒子表面の制御を行うことを試みた。

Fig. 6 に初期品と実エンジン耐久後 (1000°C, 5時間) の 500°Cにおける NO 浄化率を示す。Ce や La を添加した試料は耐久後も高い活性を有していることが分かる。それぞれの試料の CO/NO 雰囲気変動下での Cu の電子状態の「その場観察」を分散型 XAFS により行った。**Fig. 7** は Cu K 吸収端のエッジシフト量の時間変化を示している。吸収端は Cu の K 殻電子が束縛を解かれて励起されるエネルギーを示しており、Cu が金属状態なのか酸化状態なのかといった価数変化を知ることができる (酸化の度合いが大きいほどエッジ位置が高エネルギー側にずれる)。添加剤無しの Cu は明らかに酸化プロセスが飽和しており、安定な酸化膜が形成された後は、それ以上の酸化反応が進まないことを示している。また、還元プロセスも非常に短時間で完了することが分かる。それに対して、Ce を添加した試料は酸化還元プロセスはゆっくりと進行し飽和しにくい。更に、このエッジシフトは Cu ナノ粒子全体の平均量を観察しているため、エッジシフト量が大きくなるということは、酸化膜の厚みが増えているということを意味して

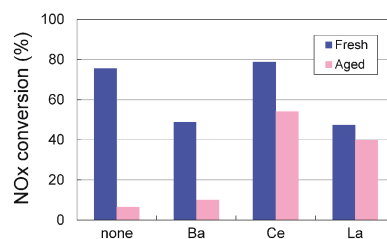


Fig. 6 (Color online) NO_x conversion performance of Cu dispersed on alumina was evaluated at 500°C (A/F=14.5). The alumina was doped with Ba, Ce and La. Doping of Ce and La is useful to maintain higher conversion efficiency even after the engine aging at 1000°C for 5 hours.

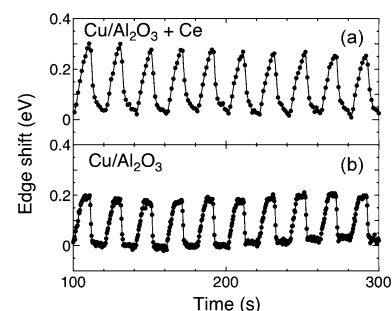


Fig. 7 Time dependence of energy shift of the Cu K-edge for the Cu nano-particles dispersed on (a) Ce-doped alumina and (b) non-doped alumina, during CO/NO successive dosing at 400°C.

いる。従って、金属ナノ粒子の表層だけではなく粒子全体でゆっくりと酸化還元プロセスを起こすほど高活性になるという相関があることが分かった。それは、貴金属ナノ粒子の特性の一部を再現しており、遷移金属元素による触媒開発指針として興味深い知見である。

(2) 合金化による酸化還元特性の制御

活性点である Cu と、その他の遷移金属 (Ni, Fe, Co, Mn) を合金化することにより、Cu の活性表面の改質を目指した。ここでは、Mg-Al スピネル酸化物に分散させた Ni-Cu 触媒について述べる。X 線回折により、Ni-Cu ナノ粒子は均一な合金を形成していることを確認している。

Fig. 8 には Ni-Cu 合金触媒と Cu アルミナ触媒の NO-50% 浄化率到達温度を示す (低いほど良い)。Ni-Cu 合金触媒は前処理として酸化処理をしても、活性を低下させることはなかった。通常の Cu 触媒と比較して浄化温度が 100°C も低下しているのは特筆に値する。また、HC の酸化反応の選択性も向上することも分かった¹⁰⁾。**Fig. 9** には、400°Cにて NO (1%) で逐次酸化処理を行った際の Ni 及び Cu の K 吸収端における通常型光学系にて取得した XAFS スペクトル変化を示す。Ni, Cu 共に金属から酸化物へと変化して行くが、Cu と比べて Ni の方が速く酸化されることが理解される。0-25秒で Ni は相当酸化が進むが、Cu においては最も価数に敏感と言われている 8980 eV 付近の肩構造のピークには変化がない。すなわち、Ni

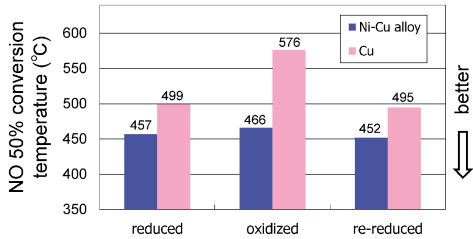


Fig. 8 (Color online) Light-off performance of Ni-Cu alloy and Cu catalysts was evaluated after reducing, oxidizing, and re-reducing treatments. The Ni-Cu alloy catalyst began NO decomposition at low temperature even after the oxidizing treatment.

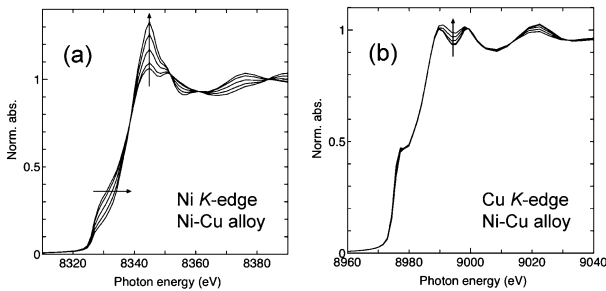


Fig. 9 XANES spectra of Ni-Cu alloy observed in the initial 25 sec. oxidizing treatment at (a) the Ni K-edge and (b) the Cu K-edge.

-Cu 合金では、Niの方が優先的に酸化されやすく、結果としてCuの表面が還元的な状態を保ちやすくなっているという、元素戦略に好都合な状況が実現されていると解釈される。また、8990-9000 eV 付近の構造は超微粒子や薄膜において滑らかになることが知られており、この初期酸化の段階において、Cuは粒径の小さい超微粒子の状態を取っているのではないかと推測され、触媒反応の効率化に寄与している可能性がある。

これら2種類のCu系触媒を混合し、排気量660 cc エンジンによる空燃比 (A/F) 特性及びJC08モード (Cold & Hot) の評価を行った。Fig. 10にA/F特性評価の結果を示す。エンジン定常状態 (車速60 km/h 一定) で燃料リッチからリーンへ (A/F 増加の向き) 徐々に変化させた場合のNO_x, THC, COの浄化率を測定した。本開発Cu触媒は理論空燃比付近でNO_x, THC, COの3成分とも高い浄化率を示し、80%以上の浄化率範囲はPt触媒と遜色がない性能が得られた。ここで、Cu系触媒では20 g/LのCuを使用し、Pt系触媒では0.5 g/LのPtを使用している。一方、JC08モードでの評価では、開発Cu触媒はモード中の大半で高い浄化性能を示すものの、触媒入ガス温度が低い温度領域での活性低下や、排出ガスの流速や温度の変動に対して貴金属触媒との性能差が見られた。実用化には低温活性の改善や過度領域での追従性向上が課題になると考えられる。

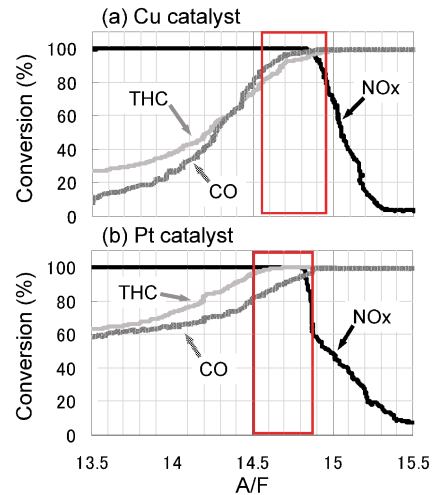


Fig. 10 (Color online) Conversion efficiency of NO_x, CO, and total hydrocarbon (THC) in the sweep test for (a) the Cu catalyst developed in this project and (b) the Pt catalyst as a reference. The red rectangular represents a working region where the conversion efficiency for the three kinds of harmful gas is above 80%.

5. 今後の展開

このプロジェクトでは理論と実験の両面から力を合わせ、ペロブスカイト酸化物からの貴金属並びに遷移金属の固溶・析出メカニズムを明らかにし、更に金属ナノ粒子と担体との相互作用についても一定の知見を得た。また、元素戦略にふさわしく、性能の劣る元素同士の相互助け合いによる活性向上のための設計指針を提唱することができた。重要なことは、本プロジェクトで得た指針にもとづき、一定速度、初期品という限定的条件下ではあるが、実際にPt触媒に匹敵するCu触媒を実現したことである。この開発Cu触媒は耐久性や過渡応答性の向上が課題である。Cuは融点が高いため凝集しやすく、担体との反応性が高いために失活の原因となっている。合金ナノ粒子の耐久性向上に固溶・析出を再検討することは有用かもしれない。また、低温プラズマによる触媒表面の活性化も確認された。本プロジェクトでは放射光測定技術の高度化も一つの柱となっており、共鳴非弾性X線散乱 (RIXS) によるPtナノ粒子の測定も行っているが、ここでは割愛する。放射光により明らかにされる詳細な金属ナノ粒子とガス分子の相互作用のメカニズムは、今後も高性能触媒の設計に活かされるであろう。

謝辞

本研究は元素戦略プロジェクト「脱貴金属を目指すナノ粒子自己形成触媒の新規発掘」(平成19年から23年度)として実施された。プロジェクトの参加メンバーには、この場をお借りして心より感謝申し上げます。ダイハツ工業㈱の田中裕久様、藤川寛敏様、上西真里様、谷口昌司様、姜天龍様、岩崎良平様、内藤一哉様、秋山真人様、松田千尋

様、堤裕司様、井関芳和様、北興化学工業㈱の金子公良様、鎌木信良様、御立千秋様、橋本哲芳様、荒木真剛様、菊地利光様、藤澤直毅様、大阪大学の笠井秀明様、森川良忠様、草部浩一様、中西寛様、神戸宣明様、岸浩史様（現、ダイハツ工業）、柳澤将様（現、琉球大学）、木崎栄年様、濱田幾太郎様（現、東北大学）、田之雪様、日本原子力研究開発機構の水木純一郎様（現、関西学院大学）、石井賢司様、ジャリッジイニヤス様（現、BNL）、池田隆司様、岡島由佳様など、多くの方々の協力により、本プロジェクトの当初の目的を達成することができました。

参考文献

- 1) Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto and N. Hamada: *Nature* **418**, 164 (2002).
- 2) Y. Nishihata, J. Mizuki, H. Tanaka, M. Uenishi and M. Kimura: *J. Phys. Chem. Solids* **66**, 274 (2005).
- 3) H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, N. Kajita, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, K. Narita, M. Kimura and K. Kaneko: *Angew. Chem. Int. Ed.* **45**, 5998 (2006).
- 4) Y. Okajima, D. Matsumura, Y. Nishihata, H. Konishi and J. Mizuki: *AIP Conf. Proc.* **879**, 1234 (2007).
- 5) D. Matsumura, Y. Nishihata, J. Mizuki, M. Taniguchi, M. Uenishi and H. Tanaka: *J. Appl. Phys.* **107**, 124319 (2010).
- 6) 笠井秀明, 岸 浩史:「計算機マテリアルデザイン先端研究事例—ナノ粒子自己形成触媒の構造モデルの探索—」,『最新の自己修復材料と実用例』(シーエムシー出版, 2010年5月).
- 7) D. Matsumura, Y. Okajima, Y. Nishihata, J. Mizuki, M. Taniguchi, M. Uenishi and H. Tanaka: *J. Phys.: Conference Series* **190**, 012154 (2009).
- 8) A. A. B. Padama, H. Kishi, R. L. Arevalo, J. L. V. Moreno, H. Kasai, M. Taniguchi, M. Uenishi, H. Tanaka and Y. Nishihata: *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 175005 (2012).
- 9) H. Kishi, A. A. B. Padama, R. L. Arevalo, J. L. V. Moreno, H. Kasai, M. Taniguchi, M. Uenishi, H. Tanaka and Y. Nishihata: *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 262001 (2012).
- 10) C. Y. Kang, M. Taniguchi, M. Uenishi and H. Tanaka: *Chem. Lett.* **41**, 822 (2012).

著者紹介



西畑保雄

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット グループリーダー
E-mail: yasuo@spring8.or.jp
専門: X線結晶学

【略歴】

1989年関西学院大学大学院理学研究科物理学専攻博士課程修了, 理学博士。1989-1997年岡山大学理学部助手。1997年-日本原子力研究所関西研究所大型放射光開発利用研究部。2007年8月より現職。



松村大樹

日本原子力研究開発機構量子ビーム応用研究部門量子ビーム反応制御・解析技術研究ユニット 研究副主幹
E-mail: daiju@spring8.or.jp
専門: X線吸収分光

【略歴】

2004年東京大学大学院理学系研究科博士課程修了, 博士(理学)。2004年日本学術振興会特別研究員(PD)。2005年-日本原子力研究所関西研究所放射光科学研究センター。2012年7月より現職。

Precious-metal-free automotive catalyst in the Elements Science and Technology Project

Yasuo NISHIHATA Japan Atomic Energy Agency, Quantum Beam Science Directorate, Reaction Dynamics Research Division,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Daiju MATSUMURA Japan Atomic Energy Agency, Quantum Beam Science Directorate, Reaction Dynamics Research Division,
1-1-1 Kouto, Sayo-cho, Sayo-gun, Hyogo 679-5148, Japan

Abstract Self-regeneration of the intelligent catalyst as an automotive catalyst was observed by in-situ XAFS. Palladium nano-particles in catalytic reaction were also observed to elucidate the difference in activity between the intelligent catalyst and the conventional one. Copper has been investigated as a candidate to replace precious metals since the first-principle theory predicts an active copper surface for NO dissociation. The redox property of Cu turned into a similar property of precious metals by managing the interaction between Cu particles and a substrate. The conversion efficiency of Ni-Cu alloy particles increased than each element alone. The Ni was oxidized faster than the Cu so as to maintain a metallic surface of Cu. These properties of Cu were incorporated into new design of a Cu catalyst, which has achieved high catalytic activity with the regular operation of engine in the beginning.