

イワチドウ キンイチ

氏 名 岩知道 均一

学位の種類 博士（工学）

学位記番号 論博第306号

学位授与の日付 2021年3月31日

学位授与の条件 学位規則第4条第2項該当 論文博士

学位論文題目 ガソリン触媒の実使用環境下における劣化特性に関する研究
(Study on Deactivation Properties for Gasoline Catalysts
under Realistic Operations)

論文審査委員 主査 教授 羽田 政明
教授 岩本 雄二
教授 藤 正督
教授 薩摩 篤
(名古屋大学)

論文内容の要旨

世界的な自動車保有台数の増加にともなって大気のクリーン化が必要で、エンジンから排出される有害物質の低減が喫緊の課題である。また、地球温暖化対策として CO₂ 排出量を削減するため、エンジンのさらなる熱効率向上が求められている。これらの課題解決にあたって鍵となる技術は触媒である。ガソリンエンジンでは、有害物質除去には三元触媒 (TWC) が不可欠で、熱効率向上が期待できる希薄燃焼には NO_x trap 触媒が必要である。したがって、今後の排気ガス規制強化と CO₂ 低減に対応するため、TWC や NO_x trap 触媒の性能向上が切望されている。本論文では、TWC と NO_x trap 触媒の劣化特性を解析し、エンジンのエミッション低減に関する研究結果を纏めた。研究の主題は、実使用環境下を想定した劣化特性の解析と触媒性能向上技術の開発で、本論文は 5 つの章から成る。

第 1 章では、本研究の背景と目的、および論文の構成について述べた。

第 2 章は、Pd, Rh, Pt を活性種とした TWC に関する研究内容で、3 テーマで構成した。主な研究目的は、TWC のライトオフ性能を向上するための設計指針獲得である。第 2-1 章では、実使用環境下を模擬した熱耐久後における Pd, Rh, Pt のシンタリング特性を比較したうえで、最も凝集し難い Rh の活用と、4.0 g/L 以上担持した Pd がライトオフ過程の排気ガス低減に効果的であることを明らかにした。第 2-2 章では、TWC で最も使用量の多い Pd に着目し、熱負荷をパラメーターに量産型 Pd 触媒のライトオフ特性を評価した。その結果、フレッシュ品の Pd 粒子表面は主に低配位数の corner サイトで構成されるが、熱耐久品では Pd 粒子表面に step サイトを形成していることがわかった。また、三元反応

の触媒回転頻度は、Pd 粒子が 30 nm よりも小さくなるほど高まり、corner サイトは step サイトより高い三元活性を有することを見出した。第 2-3 章では、TWC の必須成分である Rh に着目し、サポート材中の Rh 密度が熱耐久後の排気ガス浄化性能に及ぼす影響を解析した。その結果、ZrO₂ サポート材では Al₂O₃ 材に比べて、Rh の凝集抑制とメタル比率を高める効果により、排気ガス浄化性能が向上するが、ZrO₂ 量には最適値が存在することがわかった。また、貴金属の担持密度はサポート材中の貴金属粒子間距離に相当し、実使用環境では、「シンタリング抑制」と「ガス拡散性向上」が二律背反因子になることを導いた。

第 3 章は、卑金属元素の中から Fe を利用した TWC に関する研究内容で、Pd 使用量を削減可能な触媒技術を開発することを目的とした。卑金属元素の中から Fe を選択し、実用的な視点からそのポテンシャルを調査した。その結果、Fe/Al₂O₃ に CeO₂-ZrO₂ を添加した触媒は 980 °C 耐久後も、600 °C を超える高温で実用上有効な CO/HC の酸化性能を有することを確認した。また、熱劣化による NO_x の還元性能の低下を補償するため、Fe と Rh を組み合わせた 2 層構造の床下触媒を考案した。開発した Fe-Rh 触媒を用いたシステムは、現行の Pd-Rh 触媒を用いたシステムよりも、触媒が高温になる高速運転時の CO や HC の浄化性能が優れ、Pd 担持量を車両 1 台当たり 0.8 g 低減できる結果を得た。

第 4 章は、リーンバーンエンジン用の NO_x trap 触媒に関する研究で、3 つのテーマから成る。研究目的は排気ガス浄化性能の高い NO_x trap 触媒の開発である。第 4-1 章では、NO_x トラップ材として Ba と K の特性を比較し、K は Ba よりも 350 °C を超える温度域の NO_x トラップ性能が高く、硫黄(S) 被毒し難い優れた特性を有することを明らかにした。しかしながら、K-NO_x trap は 700 °C を超える熱耐久により、K がウォッシュコートから飛散することに加え、コーセライト担体のセル壁内に侵入し、NO_x トラップ性能と担体強度の低下を招くことを突き止めた。第 4-2 章では K-NO_x trap の K 安定化と S 被毒抑制技術を検討した。その結果、触媒層への Y-Zeolite 添加とコーセライト担体のセル壁表面への SiO₂ プレコートにより、K 飛散と担体強度低下を抑制できることを検証した。さらに、Y-Zeolite 添加層に S を脱離しやすい TiO₂ を混入することで、S 被毒の耐久性も向上した。これらの技術を盛り込んで開発した NO_x trap 触媒は、高速走行頻度の高い欧州へのリーンバーンエンジン投入を可能にし、2001 年に実用化された。第 4-3 章では SULEV 規制対応を目指した。ここでは、メタル担体に K のみを多量担持するアプローチを選択し、種々の改良技術を検討した。その結果、ウォッシュコートの細孔容積を増加する MgO 添加と、Pt の凝集抑制とリッチパージ時間の短縮を狙ったシングルナノサイズの CeO₂ 添加および高耐熱性 TiO₂ の添加が、NO_x 浄化性能に対して顕著な向上効果が得られることを導いた。これらの技術を盛り込んで開発した K-NO_x trap 触媒はエンジンのリーン燃焼領域を拡大した運転条件において、99.5 % の NO_x 浄化性能が得られることを実証した。

第 5 章では、第 2 章から第 4 章を総括し、本論文の結論とした。

論文審査結果の要旨

世界的な自動車保有台数の増加にともないエンジンから排出される有害物質の低減は喫緊の課題である。また、地球温暖化対策としてCO₂排出量を削減するため、エンジンのさらなる熱効率向上が求められている。ガソリンエンジンでは、有害物質除去には三元触媒（TWC）が不可欠で、熱効率向上が期待できる希薄燃焼にはNO_x trap触媒が必要であり、それらの性能向上が切望されている。本論文では、TWCとNO_x trap触媒について、熱劣化特性の解析から触媒性能を向上させるための触媒設計指針および貴金属省使用化ならびに代替に向けた取り組みの成果がまとめられている。企業研究における生きた触媒を最大限活用するための基盤研究から応用研究までの幅広い成果を含んでいる。本論文の成果をまとめると下記のようなものである。

申請者はまず、TWCのライトオフ性能向上に関する設計指針獲得を目指し、熱耐久後におけるPd、Rh、Ptのシンタリング特性を比較し、貴金属種による触媒特性を詳細に比較した。その結果、最も凝集し難いRhの活用と、4.0 g/L以上担持したPdがライトオフ過程の排気ガス低減に効果的であることを明らかにした。得られた成果からPdに着目し、ライトオフ過程におけるPdの表面反応を解析したところ、三元反応の触媒回転頻度は、Pd粒子が30 nmよりも小さくなるほど高まり、*in situ* IR測定からcornerサイトはstepサイトより高い三元活性を有することを見出した。Pd触媒と同様に三元触媒にとって重要なRh触媒について、サポート材中のRh担持密度の影響を解析しており、ZrO₂サポート材の触媒性能はAl₂O₃材よりも優れ、ZrO₂量には最適値が存在すること、実使用環境では「貴金属凝集抑制」と「ガス拡散性向上」が二律背反の因子になることを示した。

PdやRhなどの貴金属は三元触媒の必須成分であるが、資源リスクの観点から省使用あるいは代替技術の開発が求められている。そのような状況において申請者は、卑金属元素の中からFeの有効性に着目し、Fe/Al₂O₃にCeO₂-ZrO₂を添加した触媒は980 °C耐久後も、実用上有効なCO、HCの酸化性能を有することを確認した。また、FeとRhを組み合わせた床下触媒を開発し、現行のPd-Rh触媒を用いたシステムよりも、Pd担持量を車両1台当たり0.8 g低減できる結果を得ている。

さらに、ガソリン車の熱効率向上を目的とした希薄燃焼エンジン用のNO_x浄化触媒であるNO_x trap触媒についても検討を実施しており、NO_xトラップ材としてKの優位点と熱劣化によるNO_xトラップ性能の低下要因を解明するとともに、その改善として触媒層へのY-Zeolite添加とコーゼライト担体セル壁へのSiO₂プレコート技術の開発、ウォッシュコート内のガス拡散性向上を図ったMgO添加などの技術を盛り込んだ新規NO_x trap触媒の開発に繋がる技術要素を明らかにした。エンジンのリーン燃焼領域を拡大した運転条件で、99.5 %のNO_x浄化性能が得られることを実証しており、ガソリン自動車用排ガス浄化触媒の開発研究の成果が纏められている。

以上のように、本論文はガソリン車用三元触媒のライトオフ機構と劣化特性について、エンジンを用いた耐久処理・性能評価のみならず、赤外分光法や透過型電子顕微鏡などによる詳細な解析を実施し、さらなるエミッション低減につながる新しい知見についてまとめたものである。また、リーンバーンエンジン用のNO_x Trap触媒についても高性能化への触媒設計方針についてまとめられている。今後、世界的に排ガス規制が強化されるとともに、CO₂排出抑制を実現するために超リーンバーン化が進むとされており、本研究で得られた成果は排ガス浄化触媒の本質を理解し、更なる性能改良のための知見を含んでおり、学術的かつ実用的に意義が高いものである。

よって審査の結果、本論文の申請者は博士（工学）の学位を授与される十分な資格があるものと認める。