

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

2021年 1月

岩知道 均一

目次

第1章 序論

1. 背景	1
1.1. エミッション低減要求とガソリン触媒への期待	1
1.2. 三元触媒	3
1.2.1. 基本特性	3
1.2.2. 触媒劣化	5
1.2.3. 開発経緯	6
1.2.4. 卑金属の利用	8
1.2.5. 三元触媒の課題	10
1.3. NOx trap 触媒	10
1.3.1. 基本特性	11
1.3.2. 触媒劣化	13
1.3.3. 開発経緯	14
1.3.4. NOx trap 触媒の課題	15
2. 目的	16
3. 構成	16
参考文献	17

第2章 三元触媒の熱劣化特性解析

第2-1章 Pd, Rh, Pt 触媒の熱劣化特性の比較解析

1. 緒言	26
2. 実験方法	27
2.1. 供試触媒と耐久手法	27
2.2. 触媒評価手法	28
2.3. 触媒分析手法	29
3. 結果および考察	30
3.1. 貴金属担持量が排気ガス浄化特性に及ぼす影響	30
3.2. 貴金属担持量がシンタリング特性に及ぼす影響	35
3.3. 熱劣化した貴金属触媒の表面活性	39
4. 結言	41
参考文献	41

第2-2章 Pd 触媒のライトオフ特性と表面反応解析

1. 緒言	45
2. 実験方法	46
2.1. 供試触媒と耐久手法	46
2.2. 触媒評価手法	47

2.3. 触媒分析手法	48
2.4. FT-IR 計測	49
3. 結果および考察	50
3.1. 熱劣化後のライトオフ特性と物性変化	50
3.2. モデルガス評価とエンジン評価の相関性	54
3.3. H ₂ -TPR による Pd/CZ+A 触媒の還元性	56
3.4. FT-IR 計測による CO 種の吸着特性	58
3.5. 熱劣化した Pd 粒子の表面反応機構	60
4. 結言	64
参考文献	64

第 2-3 章 Rh/Al₂O₃ 触媒と Rh/ZrO₂ 触媒の熱劣化特性の比較解析

1. 緒言	69
2. 実験方法	70
2.1. 供試触媒と耐久手法	70
2.2. 触媒評価手法と分析手法	71
3. 結果および考察	72
3.1. 実機耐久後の触媒性能に及ぼす Rh サポート材量と Rh 担持量の影響	72
3.2. 実機耐久後の Rh 存在状態に及ぼす Rh サポート材の影響	74
3.3. 実機耐久後の触媒性能に及ぼす Rh 担持密度の影響	77
4. 結言	80
参考文献	80

第 3 章 Fe/Al₂O₃ 触媒の熱劣化特性解析と Fe-Rh 触媒の開発

1. 緒言	84
2. 実験方法	85
2.1. 供試触媒と耐久手法	85
2.2. 触媒評価手法と分析手法	86
3. 結果および考察	87
3.1. Fe/Al ₂ O ₃ 触媒の熱劣化特性解析	87
3.1.1. 三元浄化性能	87
3.1.2. Pd/Al ₂ O ₃ 触媒と Fe/Al ₂ O ₃ 触媒の比較	90
3.2. Fe-Rh 触媒の開発	94
3.2.1. 酸素吸蔵材の劣化を抑制する Fe/Al ₂ O ₃ 触媒の構造	94
3.2.2. Fe-Rh 触媒のコンセプト	95
3.2.3. 開発した Fe-Rh 触媒の排気ガス浄化性能	96
4. 結言	99
参考文献	99

第4章 NOx trap 触媒の劣化抑制技術の開発

第4-1章 NOx trap 触媒の劣化特性解析

1. 緒言	102
2. 実験手法	103
2.1. 供試触媒	103
2.2. 触媒耐久手法	103
2.3. 触媒評価手法	104
2.4. 触媒分析手法	105
3. 結果および考察	105
3.1. Ba-NOx trap と K-NOx trap の NOx 浄化特性比較	105
3.2. K の飛散による高温 NOx トラップ性能の低下	108
3.3. K のコーゼライト壁内侵入による担体強度の低下	111
3.4. サルファ被毒による NOx トラップ性能の低下	113
4. 結言	115
参考文献	115

第4-2章 NOx trap 触媒の劣化抑制技術の開発

1. 緒言	119
2. 実験手法	120
3. 結果および考察	120
3.1. K 安定化のアプローチ	120
3.2. ウォッシュコートへのゼオライト添加	122
3.3. コーゼライトセル壁表面のシリカコート	124
3.4. チタニア添加によるサルファ被毒の抑制	127
4. 結言	130
参考文献	130

第4-3章 99.5%の NOx 浄化効率を実現するための K-NOx trap 触媒技術の開発

1. 緒言	133
2. 実験手法	135
3. 結果および考察	135
3.1. K の多量担持と NOx trap 後段 TWC の追加	135
3.2. メタル担体の活用と細孔制御マグネシアの添加	138
3.3. ナノセリアの添加	142
3.4. Pt, Pd 担持量比率の最適化	144
3.5. 高耐熱性チタニアの添加	146
3.6. 開発した K-NOx trap 触媒システムの NOx 浄化性能	149
4. 結言	154
参考文献	154

第5章 結論	
各章の総括	158
略語	161
研究発表, 研究履歴	
I. 本研究に関する学術論文	162
II. その他の学術論文	163
III. その他の発表と総説	164
IV. 本研究に関わる主な特許出願	165
謝辞	166

第1章 序論

1. 背景

1.1. エミッション低減要求とガソリン触媒への期待

現在、自動車産業を取り巻く環境は激変しつつある。地球温暖化対策は喫緊の課題であり [1]、世界各国は図1に示すように、温室効果ガスである二酸化炭素 (CO₂) 排出量を年々厳しく規制している [2]。エンジン搭載車から電気を動力源としたEV (Electric Vehicle) への移行は始まっているが、今後の新興国の経済成長にともなう自動車保有台数の増加をカバーするには、エンジンの有効活用が依然として重要な命題である。

エンジンは燃料と空気の混合気をシリンダー内で燃焼させ、そのエネルギーを活用する優れた装置である。しかしながら、CO₂に加え、一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO_x)、炭化水素 (HC)、および粒子状物質 (Particulate Matter, PM) などの有害物質を排出するため、排気系に装着した触媒によって、これらの成分の排出を抑制している。ただし、ガソリンエンジンの作動領域は、低温・低負荷から高温・高負荷まで広範囲に及ぶ。このため、触媒は0℃以下を含む低温から1000℃を超える環境に晒され、かつ低流量から20 L/sを超える高流量の排気ガスが触媒を通過する。したがって、ガソリン触媒には低温から活性し、高温の耐久性を有することが求められる。

一方、図2、図3に示すように、世界各国はよりクリーンな大気環境を実現するため、年々排気ガス規制を強化しており、日本では2000年に比べて2015年にHC+NO_x 排出量を約1/4に、欧州では約1/3に規制してきた。また、世界各国は車両のエミッション保障距離も延長している。図4に示した主要国の規制動向予測では、欧州の保障距離は2024年から20万kmに、中国では24万kmに引き上げられる。

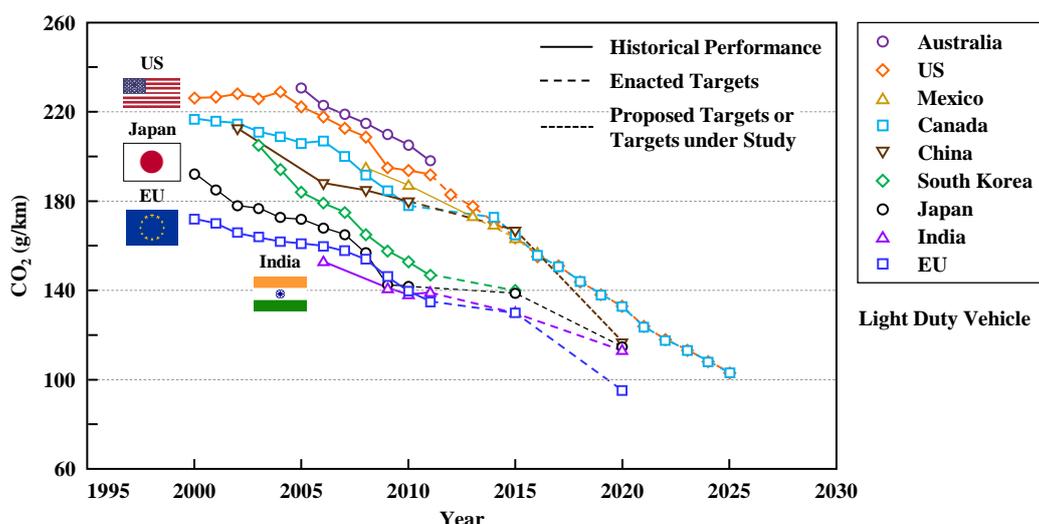


図1 乗用車におけるCO₂規制値の推移 [2]

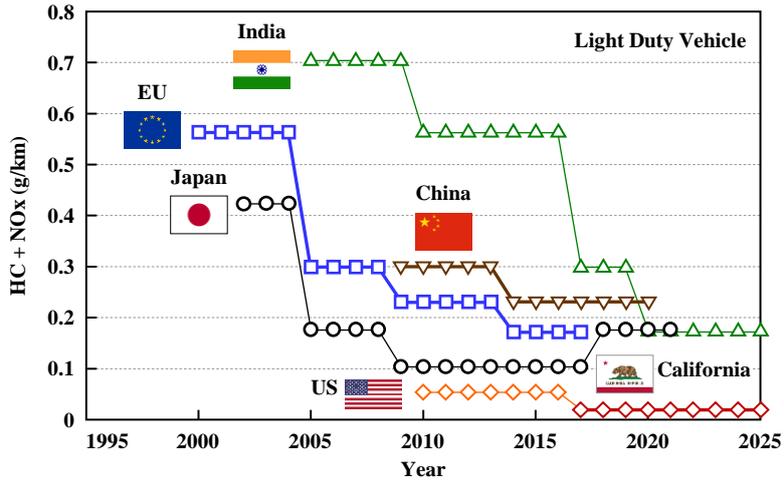


図2 世界の排気ガス規制値 (HC + NO_x) の推移

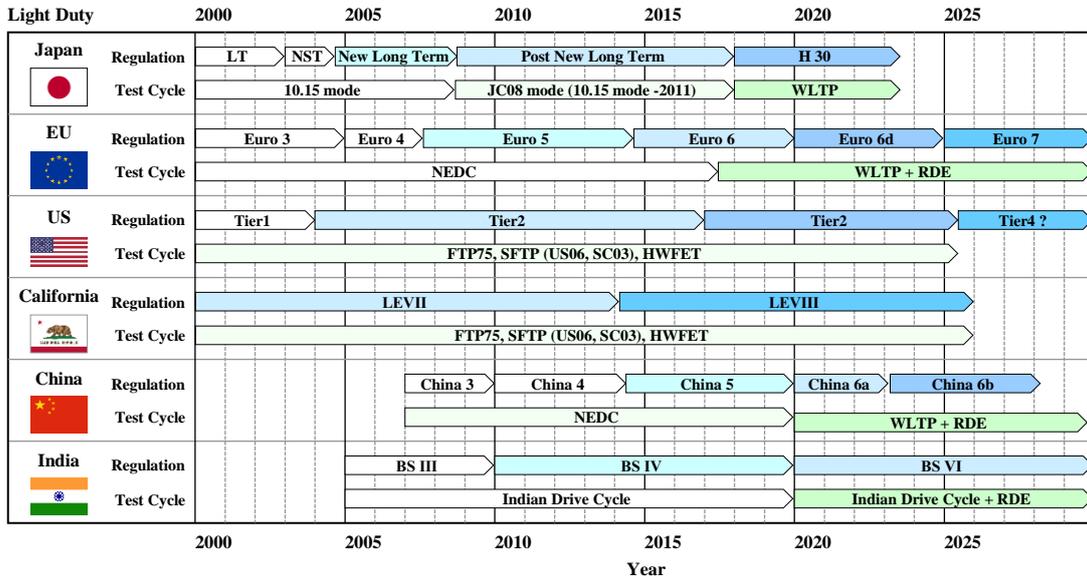


図3 世界の排気ガス規制動向 (将来予測を含む)

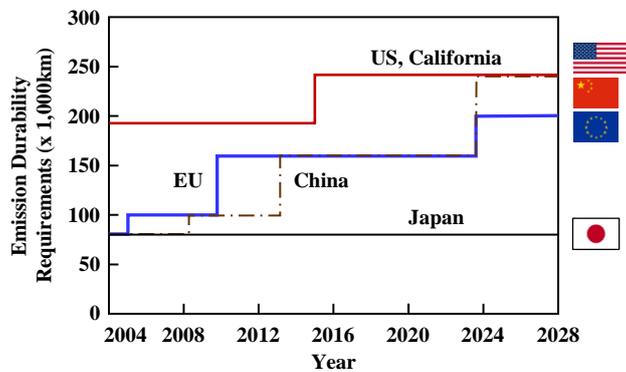


図4 各国の排気ガス補償距離 (将来予測を含む)

さらに、2017年からエミッション計測モードとして、従来法よりも厳格化された国際調和排出ガス試験法（Worldwide harmonized Light vehicles Test Procedure, WLTP）が採用され、同時に車両の実使用環境、とくに高速走行時や低外気温時の排気ガス低減を狙ったリアルドライブエミッション（Real Drive Emissions, RDE）規制が導入されている。今後、そのクライテリアが強化される見込みである。

車載式エミッション測定システム（Portable Emission Measurement System, PEMS）を装着した車両の写真を図5に示す。PEMSによるRDE計測は、2017年から欧州で運用が開始し、アウトバーンをはじめアルプスの高地や寒冷な北欧の一般道路でも、実走行時のエミッション計測が行われている。

このように、排気ガス規制は一段と強化され、かつ広範囲の環境条件や運転操作における排気ガス低減が必要であり、触媒性能のさらなる向上が切望されている。

PEMS : Portable Emission Measurement System



図5 PEMSの車両搭載例

1.2. 三元触媒

1.2.1. 基本特性

三元触媒（TWC）は、エンジンから排出されるHC、CO、NO_xの3成分に代表される有害物質を同時に浄化する装置である。1975年に実用化された後、急速に普及し、現在では殆どすべてのガソリン車に搭載されている [3]。現在、ガソリン車の世界保有台数は80億台を超えており [1]、その規模が伺える。

一般的なTWCは、図6に示すように、ハニカム担体のセル壁表面に触媒成分を含むウォッシュコートを塗布したモノリスタイプで、以下の基本材料で構成される [3-5]。

- 1) 排気ガス浄化の活性種として、貴金属（Pd, Rh, Pt）
- 2) 貴金属のサポート材として、Al₂O₃、CeO₂、ZrO₂などの酸化物
- 3) 助触媒として、酸素吸蔵能（Oxygen Storage Capacity, OSC）を有するCeO₂系の複合酸化物など

サポート材は貴金属の分散性を高め、触媒活性向上や劣化抑制の役割を担う。酸素吸蔵材は貴金属サイトの酸素濃度変動を緩和して、三元活性を高める作用がある。

なお、エンジンの排気ガス浄化反応は、触媒活性点における nm オーダーのミクロスケールから、触媒層における μm オーダーのマクロスケールに及ぶ広範囲の反応を取り扱う点が特徴である。

TWC は、エンジンの空燃比（空気と燃料の重量比率、A/F）を理論空燃比（ストイキ、Stoichiometric）に制御することで、HC、CO、NO_x の 3 成分を高効率に浄化するように設計されている。排気成分濃度に及ぼす A/F の影響を図 7 に示した。図 7 A) は、エンジン出口（TWC 入口）の排気成分濃度イメージであり [6]、図 7 B) は、TWC 出口の HC、CO、NO_x 濃度イメージである [7]。TWC では、酸素濃度の低いリッチ条件において HC、CO の酸化反応が低下し、酸素濃度の高いリーン条件において NO_x の還元反応が低下するが、ストイキ近傍では、3 成分を同時に高い効率で浄化する能力を有する。

OSC 材（CeO₂-ZrO₂ 材を主成分とする複合酸化物）は、CeO_{2-x} 中の Ce 4 価と Ce 3 価が可逆的に変化することで、A/F がリーン側に触れた際の NO_x 浄化や A/F がリッチ側に触れた際の CO 浄化に効果を発揮する。

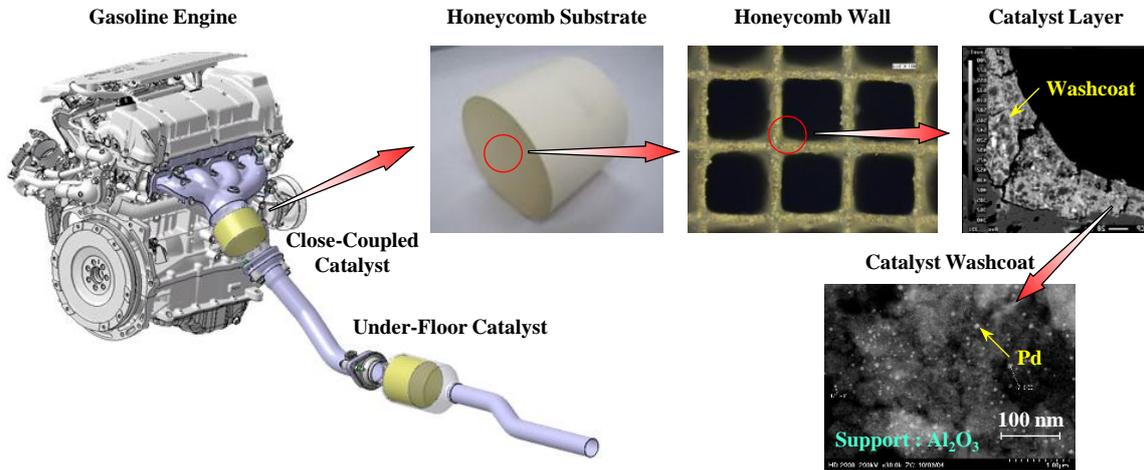


図 6 ガソリンエンジンに搭載された三元触媒とその構造

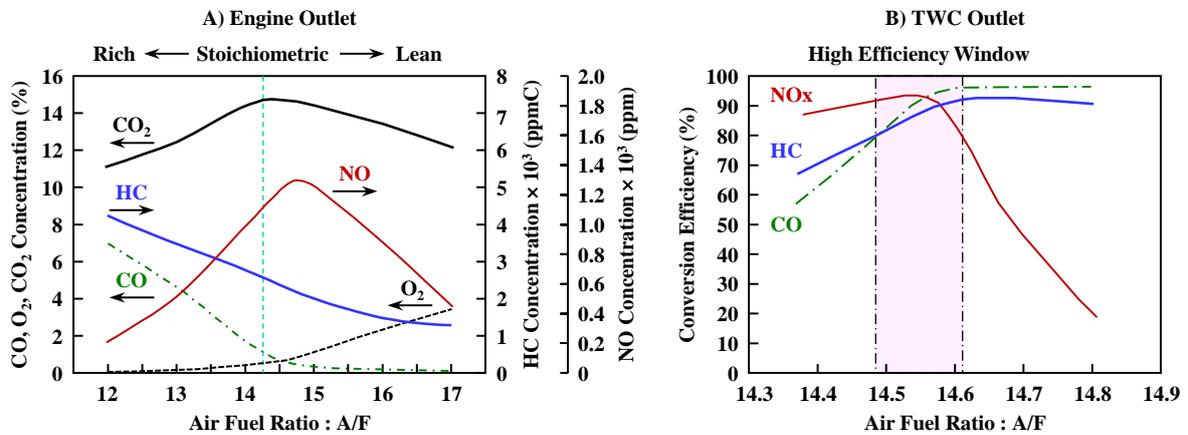


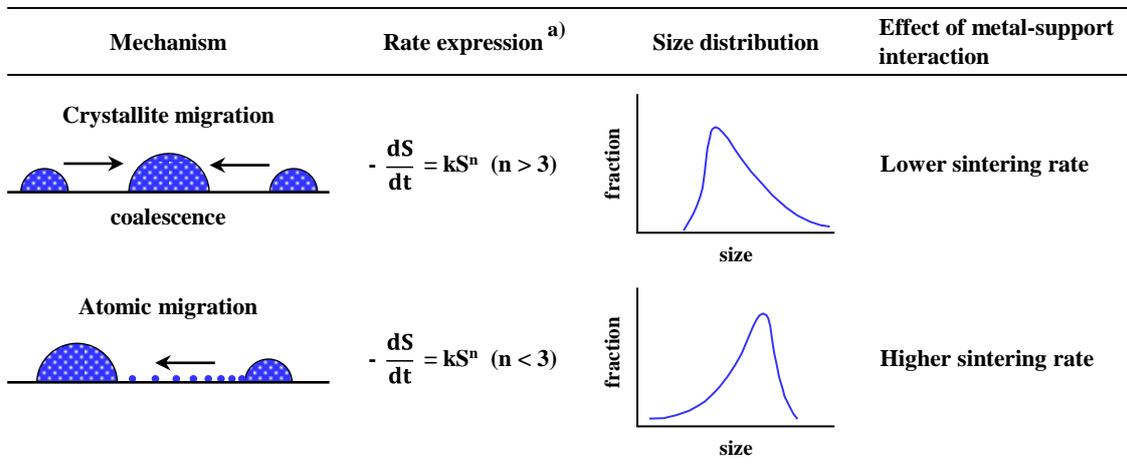
図 7 排気成分濃度に及ぼす A/F の影響 A) : エンジン出口 [6], B) : 三元触媒出口 [7]

1.2.2. 触媒劣化

TWCは、長年の触媒材料技術とハニカム担体技術の進化によって、99%を超える優れた排気ガス浄化性能を有する。しかしながら、その性能は長期間の使用によって低下し、車両のエミッションが増大してしまう。触媒劣化は熱劣化と被毒劣化に大別される。熱劣化は熱負荷によって貴金属などの触媒構成材料が変質する現象で、被毒劣化は燃料やオイルに含まれる成分（S, P, Zn, Caなど）がウォッシュコートに蓄積する現象であり、いずれも経時的な変化をともなう [3-5]。

現時点、触媒劣化の中では熱劣化が最も重要な課題であり、その要因は、貴金属の凝集（シンタリング）による活性サイトの減少とウォッシュコートの細孔閉塞にともなうガス拡散性の低下が挙げられる [3-10]。

荒木らは、担持金属触媒のシンタリングに関して、図8のように纏め、金属微粒子の粗大化は結晶子移動（crystallite migration）と原子移動（atomic migration）、さらに気相を介した物質移動によって進行すると述べている。結晶子移動は、粒子サイズ約5 nm以下の微粒子がサポート材上をrandom walk、衝突、融合を繰り返す機構で、比較的低温で起こり易い。原子移動は、金属微粒子から離脱した原子が担体上を拡散し、別の粒子に捕捉される機構であり、大きい粒子が比較的高温で成長する場合に起こる。気相を介した物質移動は、金属が揮発性の酸化物（例えば、PtO₂）を形成し、気相を介して粒子成長が起こる [11]。



a) S is the metallic surface area, k, obeys the Arrhenius law and depends upon an activation energy and sintering temperature.

図8 貴金属のシンタリング機構 [11]

Datyeらは、貴金属のシンタリングプロセスに関して、「粒子の移動・合体」と「オストワルド熟成」を区別している [12-14]。彼らは「粒子の移動・合体」はサポート材表面におけるブラウン運動のような粒子の移動と、それにともなう合体と捉える。一方、「オストワルド熟成」は吸着原子、もしくは流動性分子の

移動であり、そのドライビングフォースはサポート材表面上の自由エネルギーと局所的な吸着原子の濃度差であると述べている [14]。また、Pd/Al₂O₃ 触媒における 10% H₂O / N₂ 900 °C 耐久では、Pd の蒸気相移動によって、粒子直径が時間の 0.5 乗で増加する速度で、永遠に成長し続けるという [13]。

1.2.3. 開発経緯

この三元触媒の熱劣化に対して、自動車メーカーや触媒メーカーなどの企業技術者は、改良研究を精力的に行い、新しい触媒技術を開発し市場に投入してきた。それらのなかで、特徴的な技術を以下に採録する。

- 1) ペロブスカイト材料の固溶・析出機構を利用した貴金属の粒成長抑制 [15-30] (図 9)
- 2) Pt-O-Ce の相互作用（アンカー効果）を利用した Pt の粒成長抑制 [31-36] (図 10)
- 3) ZrO₂ や Nd-ZrO₂ を利用した Rh の粒成長抑制 [37-43] (図 11)
- 4) シングルナノ技術による耐熱性向上 [44-49] (図 12)
- 5) 仕切り材構造による貴金属の凝集抑制 [50-52] (図 13)

上記の触媒技術はいずれも、高温使用環境下における貴金属のシタリングを抑制し、触媒活性点の減少を抑えることで、貴金属使用量の削減を狙った技術である。

しかしながら、今後も排気ガス規制が世界規模で厳格化されることや、エンジンの熱効率向上による排気ガス温度の低下にともない、TWC にはさらなる触媒性能の向上が必要とされている。また、RDE 規制対応による [53-55]、エンジンのストイキ燃焼領域拡大（排気温度を低下させるエンリッチ領域縮小）や車両の保障距離延長によって、TWC にはさらなる耐熱性の向上も要求されている。したがって、TWC の熱劣化抑制、とりわけ貴金属のシタリング抑制は依然として、重要な課題として残されている。

Intelligent Catalyst (Self-regenerating Function) [19]

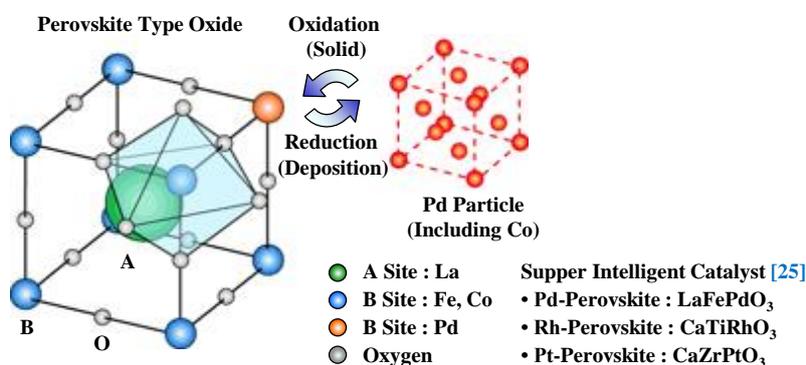


図 9 ペロブスカイト型触媒の固溶と析出 [19, 25]

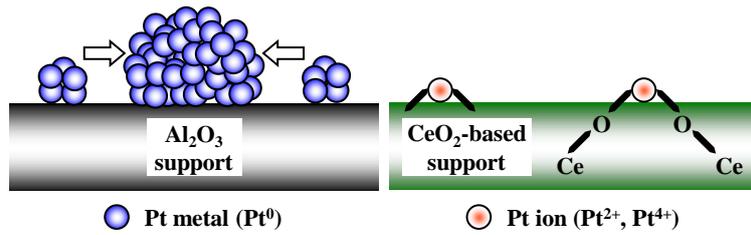


図 10 Pt と CeO_2 の相互作用による粒成長抑制 [36]

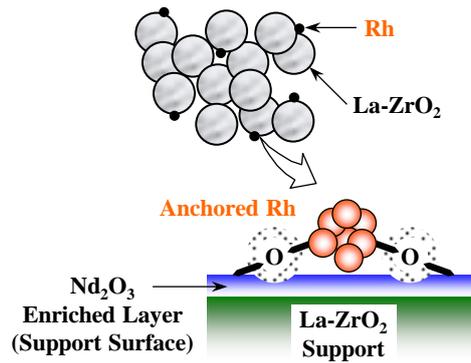


図 11 Rh/ $Nd-ZrO_2$ 触媒の担体相互作用による Rh の粒成長抑制 [39]

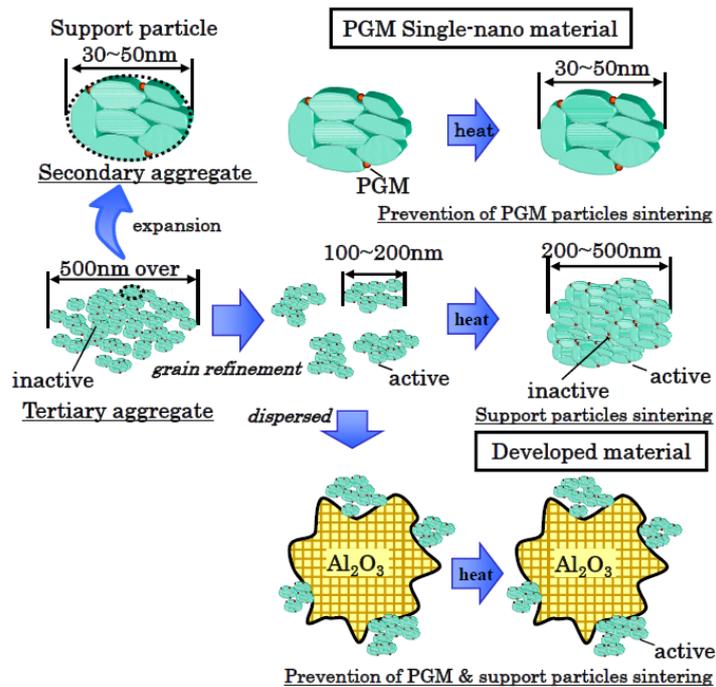


図 12 シングルナノ触媒のコンセプト [47]

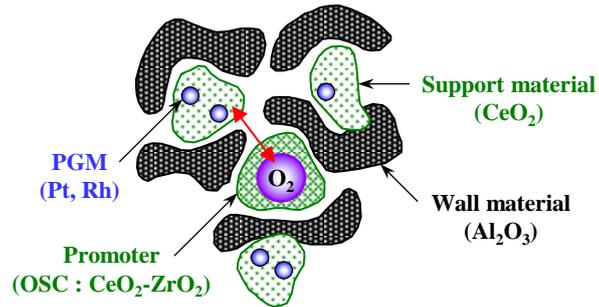


図 13 Pt 触媒, Rh 触媒の仕切り材による貴金属凝集抑制 [51]

1.2.4. 卑金属の利用

新興国の経済成長にともない、今後も自動車の登録台数は増加すると考えられている。また、世界各地域で排気ガス規制が強化されており、図 14 に示すように、自動車触媒用途の貴金属需要は Pt を除いて、年々高まっている [56]。さらに、貴金属の市場価格は変動が激しく、図 15 からわかるように、ここ数年の動向を見ると、Rh が高騰し、Pd は上昇傾向である [56]。

このため、貴金属が有する触媒機能の代替を狙って、卑金属 (Cu, Cr, Co, Ni, Fe, Zn, Mn など) を利用した触媒技術が精力的に研究されている [57-71]。

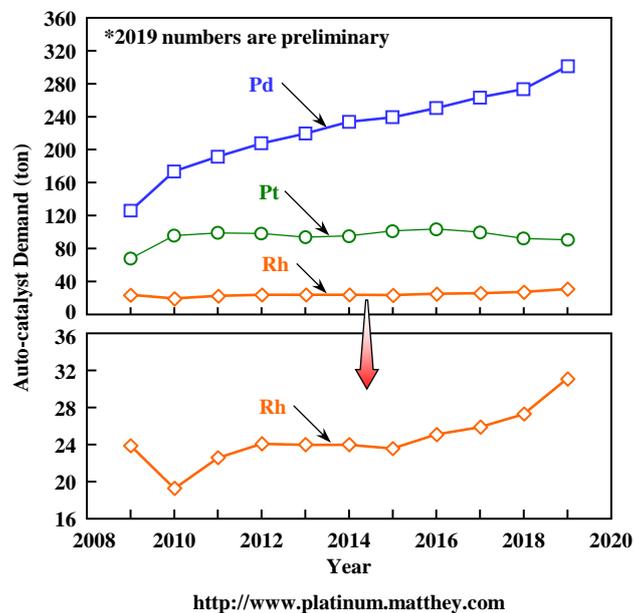


図 14 自動車触媒用途の貴金属需要推移 [56]

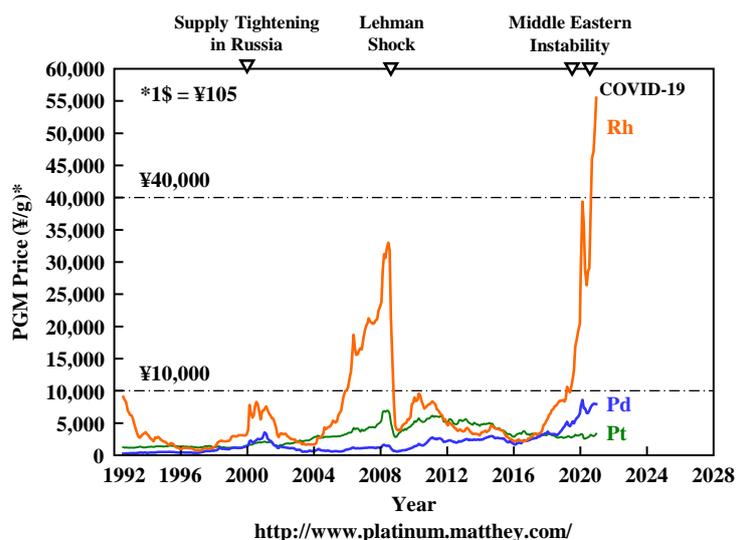


図 15 貴金属の市場価格動向 [56]

Nagai らは、研究対象として CeO_2 をサポート材とした Cu 触媒を取り上げ、雰囲気変動下における Cu 粒子の状態と NO_x 浄化活性の関係を解析している [72, 73]. また、Yoshida らは、Cu-Cr/ CeO_2 触媒では熱処理 (Air + 10% H_2O 900 °C 25 h) 後の NO-CO 反応の活性が、初期よりも高まるという興味深い結果を提示している [74-76]. 花木らは、Fe 触媒の熱劣化メカニズムを解析したうえで、ペロブスカイト構造の LaFeO_3 を細孔制御した OSC 材に担持した触媒を開発している [77, 78]. さらに、Satsuma らは卑金属元素を組み合わせ、前段に ZnCr_2O_4 触媒を、後段に CuCo_2O_4 触媒を配置したタンデム型触媒を提案している [79]. いずれの研究でも、雰囲気変化における卑金属の粒子表面の状態変化に着目しており、活性サイトの Redox 性が触媒活性に重要な因子であることが伺える.

しかしながら、卑金属を主たる活性種とした TWC は、現時点、実用化には至っていない. これは、卑金属触媒の熱耐久性が貴金属触媒の性能レベルに到達していないことが最も大きな要因と考えられる. 内藤らは、Cu/ $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒について、Cu 粒子の酸化・還元挙動と HC, CO 浄化活性の関係を解析したうえで、Cu の高温耐久特性を吟味している. 彼らは、図 16 に示すように、触媒の熱耐久温度が 800 °C を超えると、Cu がウォッシュコート中を移動してしまう現象を捉えた [80]. このように、Cu などの卑金属元素を利用した TWC では、エンジンの雰囲気変動をとまなう実使用環境の耐熱性が、貴金属触媒に匹敵するかが重要である.

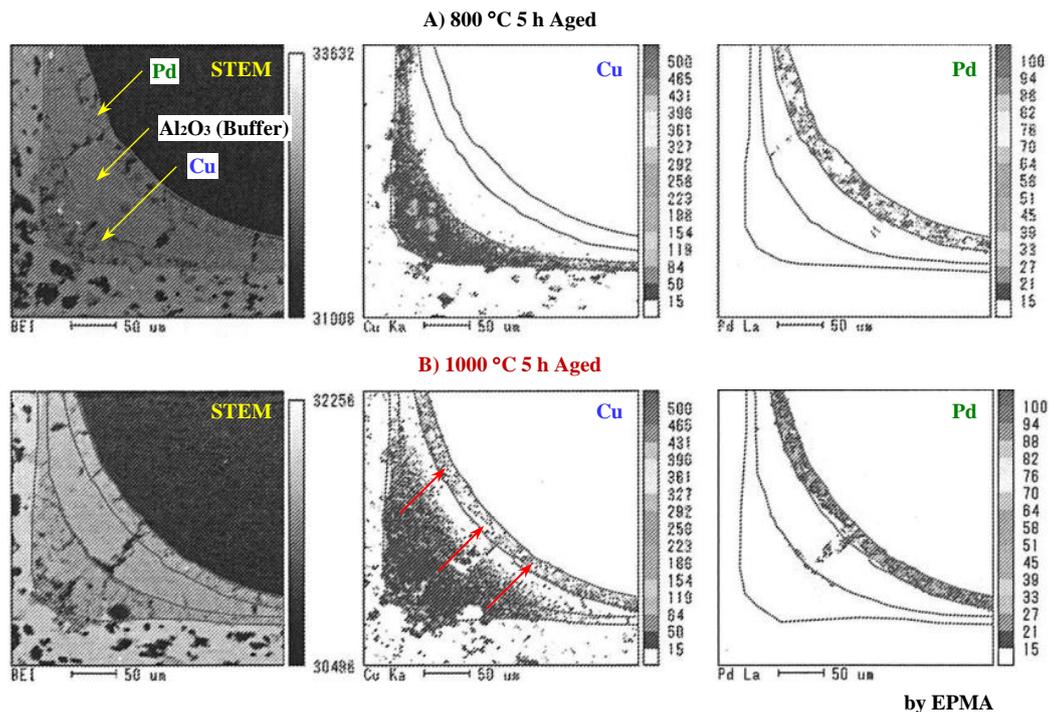


図 16 高温耐久後における Cu のウォッシュコート内移動 [80]

1.2.5. 三元触媒の課題

以上のことから、貴金属触媒や卑金属を利用した三元触媒では、以下の課題が残されており、一層の触媒性能の向上が期待されている。

- i) 熱劣化の抑制
- ii) ライトオフ性能の向上
- iii) 貴金属担持量の削減（卑金属の利用も含む）

1.3. NOx trap 触媒

リーンバーンガソリンエンジンの熱効率は、一般的なストイキ燃焼のエンジンよりも優れており、CO₂を低減するうえでキー技術の1つと捉えられている [81-91]。とくに、燃料を筒内に直接噴射する直噴エンジンは、空気と燃料の混合の自由度が高いことから、リーンバーン化による熱効率向上メリットが大きく、現在では、スーパーリーンバーンの研究・開発に展開されている [92-95]。

しかしながら、リーンバーンエンジンでは燃焼ガス中の酸素濃度がストイキ燃焼よりも高く、排出されるNO_xの還元浄化にTWCが殆ど機能しないため、リーンNO_x触媒が必要である。

リーンNO_x触媒は、NO_x吸蔵還元型と選択還元型に分類される。前者は、リーン雰囲気運転中にエンジンから排出されるNO_xを触媒に担持したNO_x吸蔵材によって一旦吸蔵し、エンジン燃焼を所定のタイミング

でリッチ雰囲気運転に切り換えて、触媒に吸蔵した NOx を放出と同時に還元浄化する触媒である [96-102]. 後者は、リーン雰囲気運転中に排出する NOx を還元剤によって連続的に浄化する触媒であり、還元剤として HC を利用する HC 選択還元型と NH₃ を利用する NH₃ 選択還元型がある [103].

通常、NOx 吸蔵還元型触媒の NOx 浄化性能は HC 選択還元型触媒よりも高く、作動温度ウィンドウが広い特性を有する。また、NOx 吸蔵還元型触媒は HC 選択還元型触媒よりも、耐熱性が高いという利点もある。

しかしながら、NOx 吸蔵還元型触媒は燃料中の硫黄 (S) によって容易に被毒し、NOx 浄化性能が大幅に低下するという問題を抱えている。したがって、リーン NOx 触媒の開発では、ガソリンに含まれる S 濃度は排気ガス規制値によって決定付けられる要求 NOx 浄化効率とともに、極めて重要な因子である [96-101].

なお、NOx 吸蔵還元型触媒には、「NOx 吸蔵触媒」、「NSR 触媒」、「NOx trap 触媒」などの呼称があり、英文では、「NOx Storage Catalyst」、「NOx Adsorber Catalyst」、「Lean NOx trap Catalyst」などが使用される。本稿では、NOx trap 触媒と表記する。また、NOx trap 触媒は NOx 吸蔵材 (NOx トラップ材) として、Ba や K が用いられており、NOx トラップ材として Ba を用いた場合、「Ba-NOx trap」、K を用いた場合、「K-NOx trap」、Ba と K の両方を用いた場合、「Ba/K-NOx trap」と表記する。

1.3.1. 基本特性 [96-101]

NOx trap 触媒は、一般的に貴金属と NOx トラップ材、およびそれらのサポート材から構成される。貴金属としては、Pt, Pd, Rh が、NOx トラップ材では、アルカリ土類金属 (Ba など) やアルカリ金属 (K など) が選ばれる。サポート材としては、Al₂O₃, CeO₂, ZrO₂, TiO₂ などから選択、もしくは複合されて用いられる。最も基本的な触媒構成は、Pt-BaO/Al₂O₃ である。

図 17 に示すように、NOx trap 触媒の NOx 浄化はリーン雰囲気における NOx トラップ反応と、それに続くリッチ雰囲気における NOx 還元反応で作動する [101]. このため、エンジン制御を周期的にリーン燃焼からリッチ燃焼に切り換えて、NOx trap 触媒に H₂, CO, HC などの還元剤を供給する必要がある。

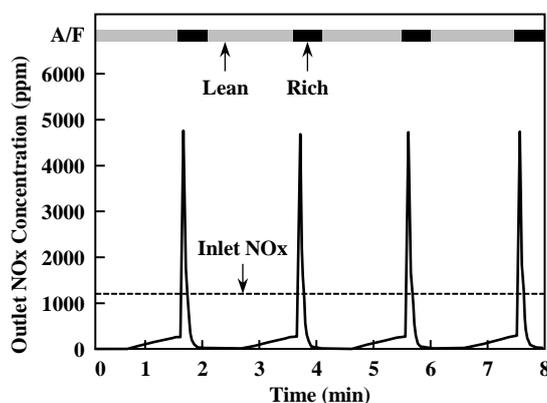


図 17 NOx trap 触媒の NOx 浄化反応 [101]

NOx trap 触媒における NOx 浄化反応は、概略下の 5 つのプロセスで進行する。NOx trap の代表例として、Pt/BaO/Al₂O₃ 触媒におけるその反応イメージを図 18 に示した [101]。

- I) NO → NO₂ (主に貴金属上での NO 酸化)
- II) NOx (NO, NO₂) の NOx トラップ材表面への吸着 (硝酸塩や亜硝酸塩の形成)
- III) H₂, CO, HC などの還元剤の供給
- IV) NOx トラップ材表面からの NOx の脱離 (硝酸塩や亜硝酸塩のリリース)
- V) NOx → N₂ (貴金属上での NOx 還元)

上記の I) と II) のステップはリーン燃焼中の反応で、III), IV), V) のステップはリッチ燃焼中に進行する。一般に、II) ステップの NOx トラップ反応は、通常炭酸塩から硝酸塩への変化と説明されるが、実際の反応は複雑で、貴金属種、NOx トラップ材、サポート材によって異なった反応形態をとる。

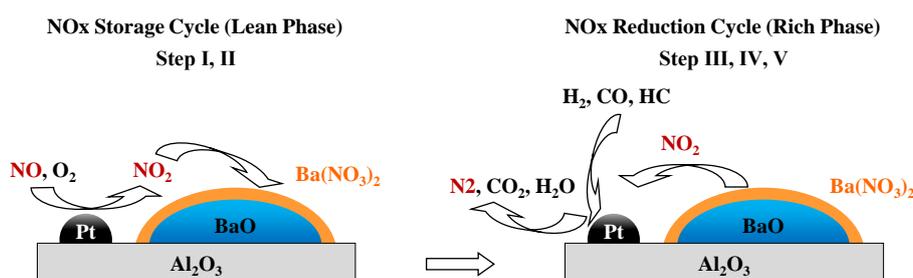


図 18 NOx trap 触媒 (Pt/BaO/Al₂O₃) の NOx 浄化反応イメージ [101]

Lietti らは、含浸調製した Pt-Ba/γ-Al₂O₃ 触媒では Ba 化合物として BaO, Ba(OH)₂, BaCO₃ が存在し、3% O₂/He において、塩基性の高い BaO, Ba(OH)₂, BaCO₃ の順に、亜硝酸塩 (nitrite) や硝酸塩 (nitrate) へ置換されると報告している [104]。

III), IV), V) ステップの NOx 還元反応において、還元剤種の影響に関しては、H₂>CO>HC の順に効率が低いとされているが [105-108], NOx trap 上流の TWC 有無, 貴金属種, サポート材によっても各ステップの詳細な反応性が異なる。このように、NOx 浄化反応は極めて複雑で、未解明な点が多く残されている [97]。

NOx trap 触媒の NOx トラップ材としては、アルカリ土類金属やアルカリ金属元素の中から、主に Ba や K が選ばれている。NOx トラップ材と NO₂ の反応について化学平衡計算を行うと、図 19 に示すように、電気陰性度が低い、すなわち塩基性が強い Cs などのアルカリ金属を用いた触媒の NOx トラップ性能が高いことが知られている [96-102]。しかしながら、塩基性の強い材料は、共存する貴金属の HC 酸化性能を低下させるので、NOx トラップ性能と HC 浄化性能のバランスを考慮して、Ba や K が選択されている [96-101]。

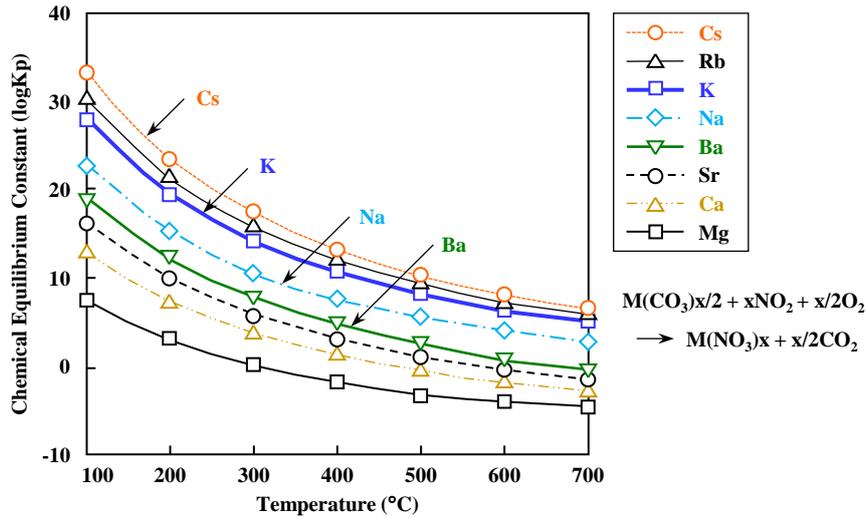


図 19 NOx トラップ反応の化学平衡係数

1.3.2. 触媒劣化

NOx trap の主な劣化因子として、S 被毒と熱劣化が挙げられる。まず、S 被毒について概要を述べる。

燃料やオイル中に含まれる S は、エンジンの燃焼によって主に SO₂ となって排気され、NOx trap 触媒中の NOx トラップ材と反応し、NOx トラップ性能を低下させる。熱エネルギー的に硝酸塩より硫酸塩の方が安定なため、S 被毒の回避は不可避である。

図 20 に示すように、高濃度の S を含有するガソリンの使用により、NOx trap 触媒の NOx トラップ性能は著しく低下する [109]。また、エンジンオイルに含まれる S も NOx 浄化性能を低下させる要因となり、図 21 に示すように、高濃度の S を含むオイルを使用すると、長期間の車両走行後にその影響が現れる。

このように、NOx trap 触媒では、排気ガスに含まれる SO₂ が NOx トラップ材と反応し、硫酸塩 (sulfate) を生成するため、NOx トラップ性能が低下してしまう [96-101]。ただし、NOx trap 触媒に蓄積した sulfate は 600 °C 以上の還元雰囲気中で、SO₂ や硫化水素 (Hydrogen sulfide, H₂S) として放出されるので、NOx トラップ性能が回復する [110-114]。また、予め触媒温度を 700 °C に高めたうえでスライトリッチ雰囲気に切り換えれば、NOx trap に蓄積した S の大部分を除去 (S パージ) 可能である [112]。

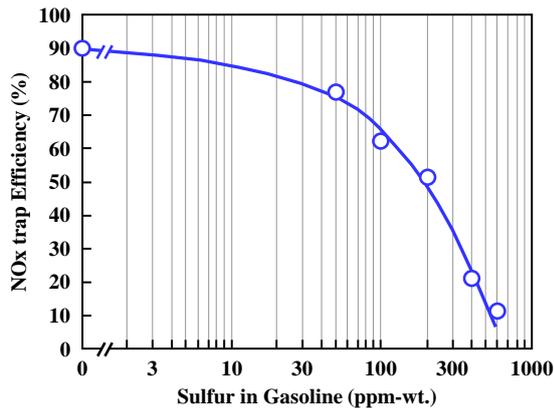


図 20 ガソリン含有 S 濃度の影響 [109]

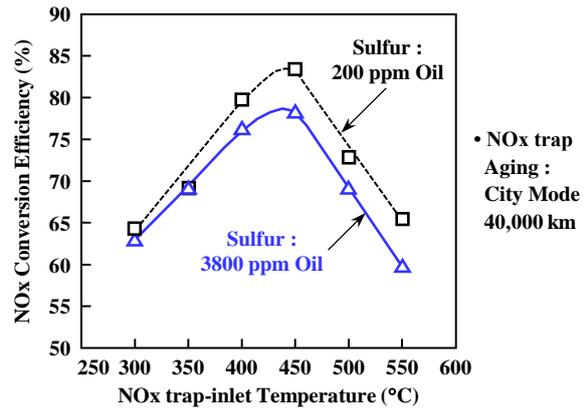


図 21 オイル含有 S 濃度の影響

しかしながら、S パージ操作は熱効率のよいエンジンのリーン燃焼を中断することに加えて、触媒昇温のために余分な燃料を消費するため、S パージ性の優れた NOx trap 触媒が求められる。

次に、NOx trap の熱劣化について述べる。NOx trap の熱劣化は、主に NOx トラップ材と貴金属への影響に分類することができる。NOx トラップ材ではリーン雰囲気下の NOx トラップキャパシティーが低下し、貴金属では NOx トラップキャパシティーの低下に加えて、リッチ雰囲気下の NOx 還元性能が低下する。

Ba-NOx trap の熱劣化に関する研究は数多くなされている [115-119]。Jang らは、Pt-Ba/Al₂O₃ 触媒の熱劣化特性を調べ、600 °C から Ba と Al₂O₃ の固相反応が進行して、BaAl₂O₄ が生成するため、NOx トラップ性能が低下すると報告している [116]。しかしながら、K-NOx trap については、K-nitrate、K-nitrite の熱安定性に関する研究はなされているが [120-123]、K の熱耐久性に関する報告は比較的少ない [124-127]。

1.3.3. 開発経緯

日本と欧州におけるガソリンに含まれる S 濃度規制値と要求 NOx 浄化効率の推移を図 22、図 23 に示す。日本では、1996 年に初めてガソリン中の S 濃度が規制されたのを契機とし（1996 以前は自主規制で運用）、1998 年にはガソリンの S 濃度が約 30 ppm に低下した。また、日本では排気ガス規制の強化にともなって、2000 年から一段と高い NOx 浄化効率が必要になった。

ここで、1990 年代から 2000 年代における、ガソリンエンジン用リーン NOx 触媒の主要な開発経緯を以下に列挙しておきたい。

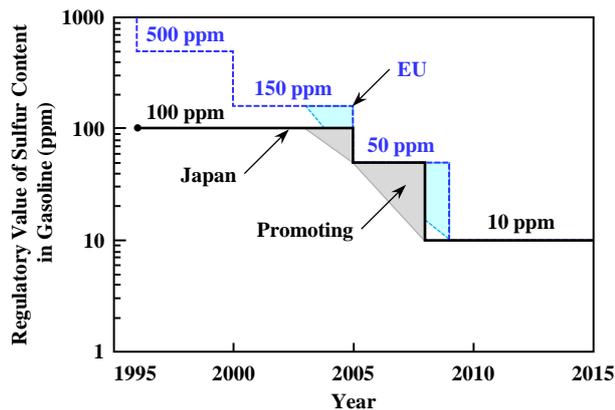


図 22 ガソリン中の硫黄濃度の推移

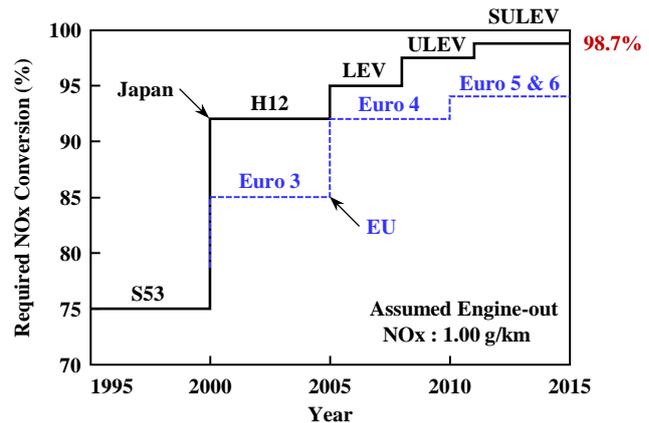


図 23 要求 NOx 浄化効率の推移

- 1994 年：トヨタが NOx 吸蔵還元型触媒を日本に投入・・・主な NOx 吸蔵材は Ba [128-133]
- 1996 年：三菱自動車 HC 選択還元型触媒を日本に投入・・・NOx 浄化の活性種は Ir [134, 135]
(世界で初めて、筒内に燃料を直接噴射するリーンバーンガソリンエンジンを量産化)
- 1998 年：三菱自動車 NOx 吸蔵還元型触媒を日本に投入・・・主な NOx 吸蔵材は K で、Ba も使用
- 2001 年：三菱自動車高温型 NOx 吸蔵還元型触媒を日本と欧州に投入
・・・主な NOx 吸蔵材は K で Ba も使用、K 安定化技術を追加 [136]
- 2003 年：本田が NOx 吸蔵還元型触媒を日本に投入・・・主な NOx 吸蔵材は Na で [137], K も使用

リーン NOx 触媒の量産化は、日本のメーカーが欧米のメーカーよりも先行した。これは、日本の技術者がリーンバーンエンジンの開発に極めて積極的であり、リーン NOx 触媒の開発にも、多大な精力を注いだことによると思われる。しかしながら、2000 年頃に脚光を浴びたリーンバーンエンジンは、2010 年頃の排気ガス規制強化にともない衰退を余儀なくされ、現在では、ストイキ直噴エンジンが主流を占めている。

1.3.4. NOx trap 触媒の課題

以上のことから、NOx trap 触媒では、以下の課題が残されており、スーパーリーンバーンエンジンの投入に当たって、早期の解決が望まれている。

- i) NOx 浄化温度ウィンドウの拡大
- ii) 耐熱性の向上
- iii) サルファ被毒の抑制
- iv) リッチパーズ燃料の削減

NOx trap 触媒は、三元触媒の課題である熱劣化抑制に加えて、S 被毒抑制の課題もあり、現象解明が複雑である。また、実用上有益な効果を検証するには、実使用環境の劣化を想定した実験が必要と考えられる。

2. 目的

背景で述べた、ガソリンエンジンのエミッション低減要求に対応し、三元触媒と NOx trap 触媒の排気ガス浄化性能を向上するため、研究目的として、以下の3点を掲げた。

- 1) Pd, Rh および Pt を活性種とした TWC の熱劣化特性を解析し、ライトオフ性能を向上するための触媒設計指針を獲得する。
- 2) 貴金属触媒の代替として Fe 触媒の熱劣化特性を解析し、Pd 使用量を削減可能な触媒技術を開発する。
- 3) NOx trap 触媒の熱劣化と S 被毒の特性を解析し、排気ガス浄化性能を向上可能な触媒システム技術を開発する。

いずれの研究でも、ガソリンエンジンの実使用環境を想定した雰囲気変動をともなう高温条件の触媒耐久を行い、劣化の現象解明と触媒性能向上技術の検討に取り組んだ。

また、研究の視点として、ミクロスケールの「活性点構造」とマクロスケールの「触媒層構造とガス拡散」が触媒活性に及ぼす影響を明らかにすることに注力した。

3. 構成

本論文は5つの章から成り、第2章以下の内容は、次の通りである。

第2章では、ガソリンエンジンの実使用環境を模擬した雰囲気変化をともなう熱耐久条件にて、Pd, Rh, Pt 触媒の劣化特性を比較した。貴金属のサポート材は、各貴金属にとって好適とされる材料を用い、1000 °C 耐久後の触媒活性と貴金属のシンタリング特性を解析した。また、Pd/(CZ+A) 触媒 (CZ:CeO₂-ZrO₂, A:Al₂O₃) では、実機とモデルガスによる触媒活性評価に加えて、CO をプローブ分子とした FT-IR 計測や H₂ 昇温還元計測を行い、Pd の活性点構造の反応機構を検討した。さらに、TWC に不可欠な Rh について、シンタリングと触媒活性に及ぼす貴金属担持密度の影響を実用的な触媒層構造の視点から考察した。

第3章では、三元触媒の貴金属代替として卑金属元素のポテンシャルを調査した。候補として選定した Fe/Al₂O₃ 触媒の三元性能と熱劣化特性を解析し、その劣化抑制技術を検討した。また、2層構造の Fe-Rh 触媒を床下位置に配するシステムの Pd 使用量削減効果を見積もった。

第4章では、NOx trap 触媒の基本特性と劣化特性に関して、NOx トラップ材として Ba と K を用いた NOx trap の特性を比較し、K-NOx trap の熱劣化要因を解析した。また、Ba/K-NOx trap の劣化抑制技術を検討し、とくに、熱劣化触媒の高温領域における NOx トラップ性能を決定付ける、ウォッシュコート中の K 量に着目して、NOx trap の触媒層とコーセライト担体のセル壁表面に K 安定材を利用する技術を開発した。さらに、NOx trap 触媒の NOx 浄化性能を TWC と同レベルに引き上げるため、NOx トラップ材として K のみを多量担持した K-NOx trap の性能向上技術の評価した。

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。

本章の最後に、本稿における記述に関して、以下の点を付記する。

- i) 一般に、触媒の貴金属やNO_xトラップ材などの活性種を担持する材料は、“担体”と呼ばれる。一方、エンジンの排気システムでは触媒コート材料としてハニカム構造体を利用され、通常セラミック“担体”やメタル“担体”と呼称する。このため、それらの“担体”を区別するため、本稿では、触媒活性種を担持する材料を“サポート材”と表記した。
- ii) 貴金属担持量の単位は、触媒容量当たりの貴金属重量としてg/Lを使用した。理由は、容量基準の方が貴金属使用量を把握しやすいためである。一般に、乗用車用エンジンに使用される触媒1個の容量は、およそ0.5L~3.0Lである。なお、必要に応じて、本文中にウォッシュコート重量当たりの貴金属重量を示すwt.%も併記した。

参考文献

- [1] International Energy Agency (IEA), Energy Technology Perspectives 2017, (2017), <https://www.iea.org/reports/energy-technology-perspectives-2017>.
- [2] Working Group III Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, Climate Change 2014: Mitigation of Climate Change, Cambridge University Press (2014), <https://www.ipcc.ch/report/ar5/wg3/>.
- [3] 松本伸一ほか多数, わが国の工業触媒の歴史, 触媒学会出版委員会, 第VII部8章 (2018) 1-8
- [4] 岩本正和 監修, 環境触媒ハンドブック, エヌティーエス (2001)
- [5] 松本伸一, 排ガス浄化触媒の過去・現在・未来, TOYOTA Technical Review Vol. 44, No. 2 (1994) 12-17
- [6] 山本敏朗ほか多数, 自動車触媒の最新技術および劣化対策と貴金属低減, 情報機構 (2010) 55-74
- [7] 小澤正邦, 木村希夫, 曾布川英夫, 横田幸治, 高耐熱性三元触媒, 豊田中央研究所 R&D レビュー Vol. 27, No.3 (1992) 43-53
- [8] 平田裕人, 自動車用排ガス触媒の近年の発展, 自動車技術 Vol. 70, No. 11 (2016) 59-64
- [9] 堂坂健児, 排ガス浄化システムにおける省資源化技術, 自動車技術 Vol. 70, No. 11 (2016) 78-81
- [10] 堀正雄, 自動車排ガス触媒開発における貴金属使用量低減と耐久性向上, 触媒 Vol. 61, No. 6 (2019) 329-335
- [11] 荒井弘通, 町田正人, 触媒担体のシンタリング, 触媒 Vol. 35, No.4 (1993) 231-237
- [12] A. K. Datye, Q. Xu, K. C. Kharas, J. M. McCarty, Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism ?, Catal. Today 111 (2006) 59-67 (2006), <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.013>.
- [13] Q. Xu, K. C. Kharas, B. J. Croley, A. K. Datye, The Sintering of Supported Pd Automotive Catalysts”, ChemCatChem 3 (2011) 1004-1014, <https://doi.org/10.1002/cctc.201000392>.
- [14] T. W. Hansen, A. T. Delariva, S. R. Challa, A. K. Datye, Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or Ostwald ripening ?, Acc. Chem. Res. 46 (2013) 1720-1730 (2013), <https://doi.org/10.1021/ar3002427>.
- [15] H. Tanaka, M. Uenishi, I. Tan, M. Kimura, J. Mizuki, Y. Nishihata, An Intelligent Catalyst, SAE Tech. Paper, 2001-01-1301 (2001), <https://doi.org/10.4271/2001-01-1301>.

- [16] Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Akao, H. Tanaka, M. Uenishi, M. Kimura, T. Okamoto, N. Hamada, Self-regeneration of a Pd-perovskite catalyst for automotive emissions control, *Nature* 418 (2002) 164-167, <https://doi.org/10.1038/nature00893>.
- [17] I. Tan, H. Tanaka, M. Uenishi, N. Kajita, M. Taniguchi, Y. Nishihata, J. Mizuki, Research on the Co-free Intelligent Catalyst, SAE Tech. Paper 2003-01-0812 (2003), <https://doi.org/10.4271/2003-01-0812>.
- [18] N. Sato, H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, N. Kajita, M. Taniguchi, K. Narita, M. Kimura, Design of a Practical Intelligent Catalyst, SAE Tech. Paper 2003-01-0813 (2003), <https://doi.org/10.4271/2003-01-0813>.
- [19] 田中裕久, 上西真理, インテリジェント触媒—不老不死の賢者の自動車触媒—, *触媒* Vol. 45, No.4 (2003) 282-284
- [20] M. Taniguchi, M. Uenishi, I. Tan, H. Tanaka, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, Thermal Properties of the Intelligent Catalyst, SAE Tech. Paper 2004-01-1272 (2004), <https://doi.org/10.4271/2004-01-1272>.
- [21] H. Tanaka, M. Taniguchi, N. Kajita, M. Uenishi, I. Tan, N. Sato, K. Narita, M. Kimura, Design of the intelligent catalyst for Japan ULEV standard, *Top. Catal.* 30 (2004) 389-396, <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000029780.70319.36>.
- [22] M. Uenishi, H. Tanaka, M. Taniguchi, I. Tan, Y. Sakamoto, S. Matsunaga, K. Yokota, T. Kobayashi, The reducing capability of palladium segregated from perovskite-type LaFePdO_x automotive catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 296 (2005) 114-119, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.031>.
- [23] I. Tan, H. Tanaka, M. Uenishi, K. Kaneko, S. Mitachi, Structural Stability of Pd-Perovskite Catalysts after Heat Treatment Under Redox Condition, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 113 (1) (2005) 71-76, <https://doi.org/10.2109/jcersj.113.71>.
- [24] K. Naito, H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, I. Tan, N. Kajita, I. Takahashi, H. Suzuki, K. Narita, A. Hirai, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, Development of a Rh-Intelligent Catalyst, SAE Tech. Paper 2006-01-0851 (2006), <https://doi.org/10.4271/2006-01-0851>.
- [25] U. Mari, T. Hirohisa, T. Isao, T. Masashi, K. Nobuhiko, K. Mareo, N. Keiichi, S. Hiromasa, Super-Intelligent Catalysts Having the Self-Regenerative Function of Pd, Rh and Pt, FISITA, F2006P327 (2006).
- [26] H. Tanaka, M. Taniguchi, M. Uenishi, N. Kajita, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, Self-regenerating Rh- and Pt-Based Perovskite Catalysts for Automotive-Emissions Control, *Angew. Chem. Int. Ed.* 45 (2006) 5998-6002, <https://doi.org/10.1002/anie.200503938>.
- [27] H. Tanaka, I. Tan, M. Uenishi, M. Taniguchi, M. Kimura, Y. Nishihata, J. Mizuki, LaFePdO₃ perovskite automotive catalyst having a self-regenerative function, *J. Alloys Compd.* 408-412 (2) (2006) 1071-1077, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2004.12.138>.
- [28] H. Tanaka, M. Uenishi, M. Taniguchi, I. Tan, K. Narita, M. Kimura, K. Kaneko, Y. Nishihata, J. Mizuki, The intelligent catalyst having the self-regenerative function of Pd, Rh and Pt for automotive emissions control, *Catal. Today* 117 (2006) 321-328, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.05.029>.
- [29] M. Uenishi, H. Tanaka, I. Tan, M. Taniguchi, N. Kajita, M. Kimura, K. Narita, H. Suzuki, Intelligent catalysts with self-regenerative function, *AutoTechnology* 7 (2007) 44-47, <https://link.springer.com/article/10.1007/BF03247005>.
- [30] M. Uenishi, H. Tanaka, M. Taniguchi, I. Tan, Y. Nishihata, J. Mizuki, T. Kobayashi, Time evolution of palladium structure change with redox fluctuations in a LaFePdO₃ perovskite automotive catalyst by high-speed analysis with in situ DXAFS, *Catal. Commun.* 9 (2008) 311-314, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.05.041>.
- [31] T. Kanazawa, J. Suzuki, T. Takada, T. Suzuki, A. Morikawa, A. Suda, H. Sobukawa, M. Sugiura, Development of Three-way Catalyst Using Composite Alumina-Ceria-Zirconia, SAE Tech. Paper 2003-01-0811 (2003), <https://doi.org/10.4271/2003-01-0811>.

- [32] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction, *J. Catal.* 242 (2006) 103-109, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.002>.
- [33] 長井康貴, 自動車排気用 Pt 触媒の粒成長抑制機構と再分散, *触媒* Vol. 49, No. 7 (2007) 591-596
- [34] T. Tanabe, Y. Nagai, K. Dohmae, H. Sobukawa, H. Shinjoh, Sintering and redispersion behavior of Pt on Pt/MgO, *J. Catal.* 257 (2008) 117-124, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.012>.
- [35] M. Hatanaka, N. Takahashi, T. Tanabe, Y. Nagai, K. Dohmae, A. Suda, H. Shinjoh, Reversible changes in the Pt oxidation state and nanostructure on a ceria-based supported Pt, *J. Catal.* 266 (2009) 182-190, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.06.005>.
- [36] T. Tanabe, Y. Nagai, T. Hirabayashi, N. Takagi, K. Dohmae, N. Takahashi, S. Matsumoto, H. Shinjoh, J. N. Kondo, J. C. Schouten, H. H. Brongersma, Low temperature CO pulse adsorption for the determination of Pt particle size in a Pt/cerium-based oxide catalyst, *Appl. Catal. A Gen.* 370 (2009) 108-113, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.09.030>.
- [37] T. Yoshida, A. Sato, H. Suzuki, T. Tanabe, N. Takahashi, Development of High Performance Three-Way-Catalyst, *SAE Tech. Paper* 2006-01-1061 (2006), <https://doi.org/10.4271/2006-01-1061>.
- [38] Y. Aoki, T. Yoshida, T. Tanabe, M. Hatanaka, Y. Nagai, S. Sakagami, M. Shimizu, Development of Double-Layered Three-Way Catalysts, *SAE Tech. Paper* 2009-01-1081 (2009), <https://doi.org/10.4271/2009-01-1081>.
- [39] 田辺稔貴, 森川彰, 畑中美穂, 高橋直樹, 新庄博文, 久野央志, 佐藤あけみ, 鈴木宏昌, 三元触媒の貴金属-担体相互作用 (5) -Nd 表面濃化 ZrO₂ 担体による Rh 粒成長抑制-, *触媒* Vol. 52, No. 6 (2010) 465-467
- [40] Y. Aoki, S. Sakagami, M. Kawai, N. Takahashi, T. Tanabe, T. Sunada, Development of Advanced Zone-Coated Three-Way Catalysts, *SAE Tech. Paper* 2011-01-0296 (2011), <https://doi.org/10.4271/2011-01-0296>.
- [41] 青木悠生, 砂田智章, 高橋直樹, 田辺稔貴, 坂神新吾, 河合将昭, 高性能ゾーンコート触媒の開発, *自動車技術会論文集* Vol. 42, No. 5 (2011) 1179-1185, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.42.1179>
- [42] T. Tanabe, A. Morikawa, M. Hatanaka, N. Takahashi, Y. Nagai, A. Sato, O. Kuno, H. Suzuki, H. Shinjoh, The interaction between supported Rh and Nd₂O₃-enriched surface layer on ZrO₂ for Rh sintering suppression, *Catal. Today* 184 (2012) 219-226, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.005>.
- [43] M. Miura, Y. Aoki, N. Kabashima, T. Fujiwara, T. Tanabe, A. Morikawa, H. Ori, H. Nishashi, S. Matsui, Development of Advanced Three-Way Catalyst with Improved NO_x Conversion, *SAE Tech. Paper* 2015-01-1005 (2015), <https://doi.org/10.4271/2015-01-1005>.
- [44] 三好誠治, 蓑島浩二, 岩国秀治, 山田啓司, 国府田由紀, 住田弘祐, 高見明秀, 優れた耐熱性を有する貴金属微量担持三元触媒の開発, *自動車技術会論文集* Vol. 39, No. 5 (2008) 139-144, https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.39.5_139
- [45] H. Iwakuni, S. Miyoshi, A. Takami, Development of PGM Single Nano Catalyst Technology, *SAE Tech. Paper* 2009-01-1079 (2009), <https://doi.org/10.4271/2009-01-1079>.
- [46] 高見明秀, 自動車排出ガス浄化用触媒の現状と今後の動向, *日本燃焼学会誌* 第 52 巻, 161 号 (2010) 198-205
- [47] 赤峰真明, 岩国秀治, 國府田由紀, 住田弘祐, 重津雅彦, 高見明秀, 耐熱性と低温活性を両立した貴金属シングルナノ触媒, *マツダ技報* No. 30 (2012) 224-228

- [48] 松村益寛, 重津雅彦, 松本佑樹, 中西美恵, 國府田由紀, 山田啓司, 住田弘祐, 岡田健太, 加減速領域における貴金属シングルナノ粒子触媒のNO_x浄化メカニズム解明, 自動車技術会学術講演会予稿集, 20196021 (2019)
- [49] 松村益寛, 重津雅彦, 中西美恵, 國府田由紀, 住田弘祐, 山田啓司, 加減速領域における貴金属シングルナノ粒子触媒のNO_x浄化メカニズム解明 (第2報), 自動車技術会学術講演会予稿集, 20205004 (2020)
- [50] 中村雅紀, 菅克雄, 関場徹, 柴田勝弘, 平本純章, 触媒中の貴金属使用量半減を可能とする超微細貴金属触媒の開発, 自動車技術会論文集 Vol. 40, No. 4 (2009) 985-990, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.40.985>
- [51] M. Nakamura, H. Wakamatsu, K. Suga, T. Sekiba Y. Hiramoto, K. Shibata, Ultrafine Precious Metal Catalyst for High Conversion Efficiency with Low Precious Metal Loading, SAE Tech. Paper 2009-01-1069 (2009), <https://doi.org/10.4271/2009-01-1069>.
- [52] 白鳥一幸, 中川剛正, 中村雅紀, 関場徹, 柴田勝弘, 柴山晴彦, 助触媒機能向上による超微細貴金属触媒中の貴金属使用量低減, 自動車技術会論文集 Vol. 42, No. 2 (2011) 385-390, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.42.385>
- [53] J. Merkisz, J. Pielecha, P. Bielaczyc, J. Woodburn, Analysis of Emission Factors in RDE Tests As Well as in NEDC and WLTC Chassis Dynamometer Tests, SAE Tech. Paper 2016-01-0980 (2016), <https://doi.org/10.4271/2016-01-0980>.
- [54] D. Thomas, H. Li, X. Wang, B. Song, Y. Ge, W. Yu, K. Ropkins, A Comparison of Tailpipe Gaseous Emissions for RDE and WLTC Using SI Passenger Cars, SAE Tech. Paper 2017-01-2391 (2017), <https://doi.org/10.4271/2017-01-2391>.
- [55] J. Merkisz, P. Bielaczyc, J. Pielecha, J. Woodburn, RDE Testing of Passenger Cars: The Effect of the Cold Start on the Emissions Results, SAE Tech. Paper 2019-01-0747 (2019), <https://doi.org/10.4271/2019-01-0747>.
- [56] Johnson Matthey, PRECIOUS METALS MANAGEMENT, Market Research, <http://www.platinum.matthey.com/>.
- [57] S. Stegenga, N. Dekker, J. Bijsterbosch, F. Kapteijn, J. Moulijn, G. Belot, R. Roche, Catalytic Automotive Pollution Control without Noble Metals, Stud. Surf. Sci. Catal. 71 (1991) 353-369, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)62988-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62988-2).
- [58] F. Kapteijn, S. Stegenga, N. J. J. Dekker, J. W. Bijsterbosch, J. A. Moulijn, Alternatives to Noble Metal Catalysts for Automotive Exhaust Purification, Catal. Today 16 (1993) 273-287, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(93\)85024-T](https://doi.org/10.1016/0920-5861(93)85024-T).
- [59] Y. J. Mergler, R. Chandoesing, B. E. Nieuwenhuys, Promoted Platinum Catalysts for Automotive Pollution Control. Metal Oxides of Co, Cr, Al, Mn, Mg, Ce, Zr, V, La, Ti and Fe as Additives, Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 115 (1996) 474-479, <https://doi.org/10.1002/recl.19961151105>.
- [60] Y. Sakamoto, K. Higuchi, N. Takahashi, K. Yokota, H. Doi, M. Sugiura, Effect of the Addition of Fe on Catalytic Activities of Pt/Fe/ γ -Al₂O₃ Catalyst, Appl. Catal. B Environ. 23 (1999) 159-167, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00074-0).
- [61] P. S. Lambrou, A. M. Efstathiou, The Effect of Fe on the Oxygen Storage and Release Properties of Model Pd-Rh/CeO₂-Al₂O₃ Three-way Catalyst, J. Catal. 240 (2006) 182-193, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.03.014>.
- [62] P. S. Lambrou, P. G. Savva, J. L. G. Fierro, A. M. Efstathiou, The Effect of Fe on the Catalytic Behavior of Model Pd-Rh/CeO₂-Al₂O₃ Three-way Catalyst, Appl. Catal. B Environ. 76 (2007) 375-385, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.06.004>.

- [63] H. Bao, X. Chen, J. Fang, Z. Jiang, W. Huang, Structure-activity Relation of Fe₂O₃-CeO₂ Composite Catalysts in CO Oxidation, *Catal. Lett.* 125 (2008) 160-167, <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9540-3>.
- [64] Y. Guo, H. Oda, L. Jia, S. Amari, Y. Okita, H. Kameyama, A Carbon/Iron-Cerium/Alumina Catalyst as Potential Substitution for Noble Metal Three-Way Catalyst for Auto Emission Control, *Chem. Lett.* 42 (2013) 258-260, <https://doi.org/10.1246/cl.2013.258>.
- [65] Q. Yu, X. Yao, H. Zhang, F. Gao, L. Dong, Effect of ZrO₂ addition method on the activity of Al₂O₃-supported CuO for NO reduction with CO: Impregnation vs. coprecipitation, *Appl. Catal. A Gen.* (2012) 423-424, 42-51, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.02.017>.
- [66] Y. Lv, H. Zhang, Y. Cao, L. Dong, L. Zhang, K. Yao, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, Investigation of the physicochemical properties of CuO-CoO binary metal oxides supported on γ -Al₂O₃ and their activity for NO removal by CO, *J. Coll. Int. Sci.* 372 (2012) 63-72, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.014>.
- [67] C. Ge, Y. Yu, D. An, Q. Tong, C. Tang, F. Gao, J. Sun, L. Dong, Surface configuration modulation for FeO - CeO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts and its influence in CO oxidation, *J. Catal.* 386 (2020) 139-150, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.005>.
- [68] K. Li, M. Haneda, P. Ning, H. Wang, M. Ozawa, Microstructure and oxygen evolution of Fe-Ce mixed oxides by redox treatment, *Appl. Surf. Sci.* 289 (2014) 378-383, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.170>.
- [69] A. Satsuma, K. Ueda, Y. Ito, C.A. Ang, J. Ohyama, Automotive Three Way Catalytic Activity of Fe-Ni/Ceria, *Chem. Lett.* 44 (2015) 703-705, <https://doi.org/10.1246/cl.150123>.
- [70] K. Ueda, C. A. Ang, Y. Ito, J. Ohyama, A. Satsuma, NiFe₂O₄ as an active component of a platinum group metal-free automotive three-way catalyst, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 5797-5800, <https://doi.org/10.1039/C6CY00795C>.
- [71] J. Ohyama, J. Shibano, A. Satsuma, R. Fukuda, Y. Yamamoto, S. Arai, T. Shishido, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka, Quantum Chemical Computation-Driven Development of Cu-Shell-Ru-Core Nanoparticle Catalyst for NO Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 20251-20256, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b03687>.
- [72] Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Nishimura, H. Kato, H. Hirata, N. Takahashi, Operando XAFS study of catalytic NO reduction over Cu/CeO₂: the effect of copper-ceria interaction under periodic operation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 8461-8465, <https://doi.org/10.1039/C3CP44316G>.
- [73] 長井康貴, 堂前和彦, 西村友作, 高橋直樹, 加藤仁志, 平田裕人, Cu/CeO₂ 触媒による NO 還元反応 - 雰囲気変動下における Cu-CeO₂ 相互作用 -, 第 112 回触媒討論会予稿集, 1J24 (2013)
- [74] H. Yoshida, N. Yamashita, S. Ijichi, Y. Okabe, S. Misumi, S. Hinokuma, M. Machida, A Thermally Stable Cr-Cu Nanostructure Embedded in the CeO₂ Surface as a Substitute for Platinum-Group Metal Catalysts, *ACS Catal.* 5 (2015) 6738-6747, <https://doi.org/10.1021/acscatal.5b01847>.
- [75] H. Yoshida, Y. Okabe, N. Yamashita, S. Hinokuma, M. Machida, Catalytic CO-NO Reaction over Cr-Cu Embedded CeO₂ surface structure, *Catal. Today* 281 (2017) 590-595, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.018>.
- [76] 芳田嘉志, 平川大希, 町田正人, 小泉健一, 信定克幸, Cr-Cu 修飾 CeO₂ 表面の NO-CO 反応機構, 第 120 回触媒討論会予稿集, 1G16 (2017)
- [77] 花木保成, 自動車用排気浄化触媒の放射光を用いた研究, *触媒* Vol. 53, No. 3 (2011) 156-159
- [78] 花木保成, 伊藤淳二, 藤本美咲, 自動車用排気浄化触媒の貴金属低減技術, *日産技報* No. 76 (2015) 14-19
- [79] K. Ueda, M. Tsuji, J. Ohyama, A. Satsuma, Tandem Base-Metal Oxide Catalyst: Superior NO Reduction Performance to the Rh Catalyst in NO-C₃H₆-CO-O₂, *ACS Catal.* 9 (2019) 2866-2869, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00526>.

- [80] 内藤一哉, 堤裕司, 松田千尋, 長尾恭孝, 姜天龍, 谷口昌司, 上西真里, 田中裕久, 貴金属低減を目指す銅を用いた三元触媒の可能性, 自動車技術会論文集 Vol. 46, No. 2 (2015) 233-238, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.46.233>
- [81] Y. Kiyota, K. Akishino, H. Ando, Concept of Lean Combustion by Barrel-Stratification, SAE Tech. Paper 920678 (1992), <https://doi.org/10.4271/920678>.
- [82] K. Kuwahara, T. Watanabe, J. Takemura, S. Omori, T. Kume, H. Ando, Optimization of In-Cylinder Flow and Mixing for a Center-Spark Four-Valve Engine Employing the Concept of Barrel-Stratification, SAE Tech. Paper 940986 (1994), <https://doi.org/10.4271/940986>.
- [83] T. Kume, Y. Iwamoto, K. Iida, M. Murakami, K. Akishino, H. Ando, Combustion Control Technologies for Direct Injection SI Engine, SAE Tech. Paper 960600 (1996), <https://doi.org/10.4271/960600>.
- [84] Y. Iwamoto, K. Noma, O. Nakayama, T. Yamauchi, H. Ando, Development of Gasoline Direct Injection Engine, SAE Tech. Paper 970541 (1997), <https://doi.org/10.4271/970541>.
- [85] H. Ando, K. Kuwahara, A Keynote on Future Combustion Engines, SAE Tech. Paper 2001-01-0248 (2001), <https://doi.org/10.4271/2001-01-0248>.
- [86] 加藤千詞, 神田睦美, 小林辰夫, 杉山雅則, 小池誠, 低排気エミッション直噴ガソリンエンジンの開発, 日本機械学会誌 Vol. 104, No. 990 (2001) 266, https://doi.org/10.1299/jsmemag.104.990_266
- [87] 新里智則, 林有登, 新型 2.0L リーンバーンエンジンの開発, Honda R&D Technical Review Vol. 12, No.2 (2000), 45-54
- [88] A. Waltner, G. Vent, R. Kemmler, C. Lux, F. Altenschmidt, S. Bremm, S. Eckhoff, Die 2. Generation der Benzin-Direktein-spritzung – Aspekte zur Abgasreinigung und Katalysatorentwicklung (The 2nd Generation of Gasoline-Direct-Injection – Aspects of exhaust gas aftertreatment and catalytic converter development), 15. Aachener Kolloquium (2006) 1131-1160.
- [89] 兼坂弘, 新 究極のエンジンを求めて, 三栄書房 (1994) 302-317
- [90] 安東弘光, 技術者が夢見た直噴ガソリンエンジンの実現, 日経サイエンス 1998 年 1 月号 (1998) 37-45
- [91] 安東弘光, ガソリン直噴エンジンの技術展望 (特集 エンジンの明日と今を問う), エンジンテクノロジーレビュー, 養賢堂, 第 1 巻 第 3 号 (2009) 18-24
- [92] 飯田訓正, SIP「革新的燃焼技術」ガソリン燃焼チームの研究状況 – 高効率ガソリンエンジンのためのスーパーリーンバーン研究開発 –, 自動車技術 Vol. 70, No. 9 (2016) 18-24
- [93] 菅田健志, 李世竣, 横森剛, 飯田訓正, 乱流燃焼ダイアグラムを用いたスーパーリーンバーン SI エンジンにおける燃焼形態の検討, 自動車技術会論文集 Vol. 48, No. 4 (2017) 801-806, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.48.801>
- [94] Y. Moriyoshi, T. Kuboyama, M. Kaneko, T. Yamada, H. Sato, Fuel Stratification Using Twin-Tumble Intake Flows to Extend Lean Limit in Super-Lean Gasoline Combustion, SAE Tech. Paper 2018-01-1664 (2018), <https://doi.org/10.4271/2018-01-1664>.
- [95] 飯田訓正, 横森剛, 津江光洋, 北川敏明, 小酒英範, 三好明, 森吉泰生, SIP「革新的燃焼技術」ガソリン燃焼チームの研究結果 – 高効率ガソリンエンジンのためのスーパーリーンバーン研究開発 –, 日本燃焼学会誌 Vol. 61, No. 197 (2019) 178-192, https://doi.org/10.20619/jcombsj.61.197_178
- [96] M. Takeuchi, S. Matsumoto, NOx Storage-Reduction Catalysts for Gasoline Engines, Top. Catal. 28 (2004) 151-156, <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000024344.91688.e4>.

- [97] W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, J. E. Parks II, Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NO_x storage/reduction catalysts, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 46 (2004) 163-245, <https://doi.org/10.1081/CR-200031932>.
- [98] S. Matsumoto, H. Shinjoh, Dynamic Behavior and Characterization of Automobile Catalysts, *Adv. Chem. Eng.* 33 (2007) 1-46, [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(07\)33001-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(07)33001-9).
- [99] S. Roy, A. Baiker, NO_x Storage-Reduction Catalysis: From Mechanism and Materials Properties to Storage-Reduction Performance, *ACS Chem. Rev.* 109 (2009) 4054-4091, <https://doi.org/10.1021/cr800496f>.
- [100] 清水研一, 齋藤良典, 薩摩篤, NO_x 吸蔵還元触媒の反応機構と性能制御因子, *触媒* Vol. 51, No. 1 (2009) 57-62
- [101] G. Liu, P.-X. Gao, A review of NO_x storage/reduction catalysts: Mechanism, materials and degradation studies, *Catal. Sci. Technol.* 1 (2011) 552-568, <https://doi.org/10.1039/c1cy00007a>.
- [102] 祖父江優一, 竹内雅彦, 石井勝, 石切山守, ペロブスカイト型高温用 NO_x 吸蔵材の研究, *TOYOTA Technical Review* Vol. 54, No. 1 (2005) 102-107
- [103] Z. Liu, S. I. Woo, Recent advances in catalytic DeNO_x Science and Technology, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 48 (2006) 43-89, <https://doi.org/10.1080/01614940500439891>.
- [104] L. Lietti, P. Forzatti, I. Nova, E. Tronconi, NO_x Storage Reduction over Pt-Ba/γ-Al₂O₃ Catalyst, *J. Catal.* 204 (2001) 175-191, <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3370>.
- [105] Z. Liu, J. A. Anderson, Influence of reductant on the thermal stability of stored NO_x in Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction traps, *J. Catal.* 224 (2004) 18-27, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.020>.
- [106] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, Influence of the type of reducing agent (H₂, CO, C₃H₆ and C₃H₈) on the reduction of stored NO_x in a Pt/BaO/Al₂O₃ model catalyst, *Top. Catal.* 30-31 (2004) 161-168, <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000029745.87107.b8>.
- [107] H. Abdulhamid, J. Dawody, E. Fridell, M. Skoglundh, A combined transient in situ FTIR and flow reactor study of NO_x storage and reduction over M/BaCO₃/Al₂O₃ (M=Pt, Pd or Rh) catalysts, *J. Catal.* 244 (2006) 169-182, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.003>.
- [108] N. Takahashi, K. Yamazaki, H. Sobukawa, H. Shinjoh, The low-temperature performance of NO_x storage and reduction catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 70 (2007) 198-204, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.029>.
- [109] J. S. Hepburn, E. Thanasiu, D. A. Dobson, W. L. Watkins, Experimental and Modeling Investigations of NO_x Trap Performance, *SAE Tech. Paper*, 962051 (1996), <https://doi.org/10.4271/962051>.
- [110] 加藤健治, 木原鉄郎, 原田淳, 井口哲, 中西清, NO_x 吸蔵還元型三元触媒システムの開発 (1) -NO_x 浄化機能の発現と自動車への適用 -, *自動車技術会学術講演会前刷集* No. 946 (1994) 41-44
- [111] T. Dogahara, Y. Tamura, S. Kikuchi, K. Okada, K. Koga, O. Nakayama, H. Ando, Advanced Emission Control Technologies for Gasoline Direct Injection Engines, *Technical Academy of Esslingen* December (2000).
- [112] Y. Tamura, S. Kikuchi, K. Okada, K. Koga, T. Dogahara, O. Nakayama, H. Ando, Development of Advanced Emission-Control Technologies for Gasoline Direct-Injection Engines, *SAE Tech. Paper* 2001-01-0254 (2001), <https://doi.org/10.4271/2001-01-0254>.
- [113] 田村保樹, 川島一仁, 山口康之, 中山修, NO_x 吸蔵触媒に対するエンジン制御技術, *日本機械学会, 東海支部総会講演会講演論文集* Vol. 50 (2001) 343-344, <https://doi.org/10.1299/jsmetokai.2001.50.343>
- [114] 久保修一, 政所良行, 直噴ガソリンエンジンシステムにおける NO_x 浄化技術: 酸素吸蔵能強化 NO_x 吸蔵還元型触媒の特性と最適燃焼制御法, *R&D Review of Toyota CRDL* Vol. 36, No. 4 (2001) 35-40

- [115] N. Fekete, R. Kemmler, D. Voigtlander, B. Krutzsch, E. Zimmer, G. Wenninger, W. Strehlau, J. A. A. van den Tillaart, J. Leyrer, E. S. Lox, W. Muller, Evaluation of NO_x Storage Catalysts for Lean Burn Gasoline Fueled Passenger Cars, SAE Tech. Paper 970746 (1997), <https://doi.org/10.4271/970746>.
- [116] B. H. Jang, T. H. Yeon, H. S. Han, Y. K. Park, J. E. Yie, Deterioration Mode of Barium-Containing NO_x Storage Catalyst, Catal. Lett. 77 (2001) 21-28, <https://doi.org/10.1023/A:1012759716973>.
- [117] J. Li, J. Theis, W. Chun, C. Goralski, R. Kudla, W. Watkins, R. Hurley, Sulfur Poisoning and Desulfation of the Lean NO_x Trap, SAE Tech. Paper 2001-01-2503 (2001), <https://doi.org/10.4271/2001-01-2503>.
- [118] G. W. Graham, H.-W. Jen, W. Chun, H. P. Sun, X. Q. Pan, R. W. McCabe, Coarsening of Pt Particles in a Model NO_x Trap, Catal. Lett. 93 (2004) 129-134, <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000017065.47758.34>.
- [119] T. Szailer, J. H. Kwak, D. H. Kim, J. Szanyi, C. Wang, C. H. F. Peden, Effects of Ba loading and calcination temperature on BaAl₂O₄ formation for BaO/Al₂O₃ NO_x storage and reduction catalysts, Catal. Today 114 (2006) 86-93, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.016>.
- [120] J.-S. Choi, W. P. Partridge, C. S. Daw, Spatially resolved in situ measurements of transient species breakthrough during cyclic, low-temperature regeneration of a monolithic Pt/K/Al₂O₃ NO_x storage-reduction catalyst, Appl. Catal. A Gen. 293 (2005) 24-40, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.06.025>.
- [121] T. J. Toops, D. B. Smith, W. P. Partridge, Quantification of the in situ DRIFT spectra of Pt/K/γ-Al₂O₃ NO_x adsorber catalysts, Appl. Catal. B Environ. 58 (2005) 245-254, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.021>.
- [122] T. J. Toops, D. B. Smith, W. S. Epling, J. E. Parks, W. P. Partridge, Quantified NO_x adsorption on Pt/K/gamma-Al₂O₃ and the effects of CO₂ and H₂O, Appl. Catal. B Environ. 58 (2005) 255-264, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.022>.
- [123] T. J. Toops, D. B. Smith, W. P. Partridge, NO_x adsorption on Pt/K/Al₂O₃, Catal. Today 114 (2006) 112-124, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.006>.
- [124] I. Hachisuka, H. Hirata, Y. Ikeda, S. Matsumoto, Deactivation Mechanism of NO_x Storage-Reduction Catalyst and Improvement of Its Performance, SAE Tech. Paper 2000-01-1196 (2000), <https://doi.org/10.4271/2000-01-1196>.
- [125] D. Dou, J. Bolland, Impact of Alkali Metals on the Performance and Mechanical Properties of NO_x Adsorber Catalysts, SAE Tech. Paper 2002-01-0734 (2002), <https://doi.org/10.4271/2002-01-0734>.
- [126] D. Dou, S. Miyaoura, T. Dogahara, S. Kikuchi, K. Okada, NO_x-Trap Catalyst Development for Mitsubishi 1.8L GDI™ Application, SAE Tech. Paper 2003-01-3078 (2003), <https://doi.org/10.4271/2003-01-3078>.
- [127] H. Imagawa, N. Takahashi, T. Tanaka, S. Matsunaga, H. Shinjoh, Improved NO_x storage-reduction catalysts using Al₂O₃ and ZrO₂-TiO₂ nanocomposite support for thermal stability and sulfur durability, Appl. Catal. B Environ. 92 (2009) 23-29, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.027>.
- [128] N. Miyoshi, S. Matsumoto, K. Katoh, T. Tanaka, J. Harada, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, K. Kasahara, Development of New Concept Three-Way Catalyst for Automotive Lean-Burn Engines, SAE Tech. Paper 950809 (1995), <https://doi.org/10.4271/950809>.
- [129] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst, Catal. Today 27 (1996) 63-69, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00173-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00173-5).
- [130] 松本伸一, リーンバーンエンジン用 NO 吸蔵還元型触媒, 触媒 Vol. 39, No. 3 (1997) 210-215
- [131] Y. Ikeda, K. Sobue, S. Tsuji, S. Matsumoto, Development of NO_x Storage-Reduction Three-way Catalyst for D-4 Engines, SAE Tech. Paper 1999-01-1279 (1999), <https://doi.org/10.4271/1999-01-1279>.

- [132] I. Hachisuka, T. Yoshida, H. Ueno, N. Takahashi, A. Suda, M. Sugiura, Improvement of NOx Storage-Reduction Catalyst, SAE Tech. Paper 2002-01-0732 (2002), <https://doi.org/10.4271/2002-01-0732>.
- [133] 松本伸一, エンジン技術を創った人々 (第3回) 自動車用 NOx 吸蔵還元型触媒, エンジンテクノロジーレビュー, 養賢堂, 第1巻 第3号 (2009) 106-111
- [134] M. Hori, A. Okumura, H. Goto, M. Horiuchi, M. Jenkins, K. Tashiro, Development of New Selective NOx Reduction Catalyst for Gasoline Leanburn Engines, SAE Tech. Paper 972850 (1997), <https://doi.org/10.4271/972850>.
- [135] 堀内真, 堀正雄, 奥村頭久, 希薄燃焼ガソリンエンジン用イリジウム系 NOx 浄化触媒の開発, 触媒 Vol. 40, No. 2 (1998) 98-99
- [136] 岩知道均一, 田辺健, 渡邊哲也, 棚田浩, 田代圭介, 中山修, 高温型 NOx 吸蔵触媒の開発, 日本機械学会, 東海支部総会講演会講演論文集 Vol. 50 (2001) 341-342, <https://doi.org/10.1299/jsmetokai.2001.50.341>
- [137] H. Ohno, T. Takanohashi, N. Takaoka, O. Kuroda, H. Iizuka, NOx Conversion Properties of a Mixed Oxide Type Lean NOx Catalyst, SAE Tech. Paper 2000-01-1197 (2000), <https://doi.org/10.4271/2000-01-1197>.

第2章 三元触媒の熱劣化特性解析

三元触媒の研究では、ガソリンエンジンの実使用環境を模擬した雰囲気変化をともなう熱耐久において、貴金属のシタリングに焦点を当てた劣化特性把握と触媒設計指針の獲得を主眼として、以下の3つの主題（第2-1章～第2-3章）で構成した。

1) Pd, Rh, Pt 触媒の熱劣化特性解析：第2-1章

・量産型 Pd, Rh, Pt 触媒における、高温熱耐久後の排気ガス浄化性能の特性比較とシタリング特性の解析

2) Pd 触媒のライトオフ特性と表面反応の比較解析：第2-2章

・量産型 Pd 触媒における、高温熱耐久後のシタリング進行が Pd 粒子の表面反応特性に及ぼす影響の解析

3) Rh/Al₂O₃ 触媒と Rh/ZrO₂ 触媒の熱劣化特性の比較解析：第2-3章

・Rh/Al₂O₃ と Rh/ZrO₂ 触媒における、Rh 担持密度が高温熱耐久後の排気ガス浄化特性に及ぼす影響の解析

なお、いずれの主題も触媒はフルスケール品を用い、熱劣化品の排気ガス浄化特性とその触媒パウダーのキャラクタリゼーション結果をもとに解析した。

第2-1章 Pd, Rh, Pt 触媒の熱劣化特性の比較解析

1. 緒言

序論で述べたように、三元触媒 (TWC) の性能を向上するうえで、熱劣化抑制は最も重要テーマである。Kang らの報告 [1] によれば、北米の市販車から回収した Pd 触媒では、16 万 km 走行後の触媒活性が初期 (6,400 km 走行後相当) に比べて、20% 程度まで低下している。熱劣化の主な要因は貴金属のシタリングにともなう活性サイトの減少であり [2-10]、シタリングは耐久中の触媒温度に加えて雰囲気条件、とくに酸化時間、還元時間、およびガス組成の影響を強く受ける [10-29]。

このため、新庄らは、精緻なモデルガス組成で酸化・還元を繰り返す熱耐久を実施している。彼らは、CO=0.1%、C₃H₆=700 ppm、NO=770 ppm、O₂=0.17%、H₂O=3%、CO₂=9%、N₂ Balance の排気模擬ガスに O₂ と H₂/CO (モル比 3/1) を 5% or 10% それぞれ追加する設定で、酸化と還元の変動周期を 10 min とした [11]。また、3% O₂ : Lean 5 s, 10% CO₂+10% H₂O/N₂ : Background 125 s, 3% CO : Rich 5 s, Background 45 s を繰り返す、高温のモデルガス耐久 (900 °C, 20~100 h) を行った例もある [14, 27, 28]。

しかしながら、ガソリンエンジンの実使用環境条件では、モデルガスよりもダイナミックな変化が存在し、ガス組成のみならず、エンジン排気の圧力やハニカム担体内のガス濃度分布などが大きく異なる [2, 3]。

町田は、TWC のように酸化・還元雰囲気が変動する動的環境では、外部刺激にตอบสนอง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と説明しており [5]、エンジンの実使用環境を想定した高温の触媒耐久による貴金属のシタリング特性把握が必要である。

一方、今後の排気ガス規制強化に対応するうえで、実用上の観点から、貴金属種やその担持量が触媒性能、とくにライトオフ性能に及ぼす影響を把握することも重要である。しかしながら、触媒性能の貴金属担持量効果に関する定量的な知見は、極めて少ない [9, 28, 29]。また、量産型の Pd, Rh, Pt 触媒の三元反応性能やシンタリング特性に関して、同一の熱耐久条件で比較した例は見当たらない。

以上のことから、本研究では、TWC に使用される Pd, Rh, Pt について実使用環境を模擬した熱耐久条件において、貴金属担持量が排気ガス浄化性能とシンタリング特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的とした。また、各貴金属のサポート材は、現在最も一般的に使用される材料を選定し、今後の触媒設計に活用するための知見を得ることを目指した。

2. 実験方法

2.1. 供試触媒と耐久手法

貴金属種とその担持量を変化させた供試触媒を図 1 に示す。Pd, Pt 担持量の設定は、実用上の使用範囲を基本とした。Rh については、同じ担持量の特徴を Pd や Pt と比較するため、一般的に使用される上限量 (2.0 g/L) を遥かに超えるサンプルも評価に加えた。

A) Pd : 0.5 g/L, 1.1 g/L, 2.0 g/L, 4.0 g/L, 6.0 g/L, 8.0 g/L, 10.0 g/L (0.41 wt.% ~ 7.69 wt.%)

B) Rh : 0.2 g/L, 0.5 g/L, 0.8 g/L, 1.1 g/L, 1.4 g/L, 2.0 g/L, 4.0 g/L, 6.0 g/L, 8.0 g/L (0.16 wt.% ~ 6.25 wt.%)

C) Pt : 2.0 g/L, 4.0 g/L, 6.0 g/L, 8.0 g/L, 10.0 g/L (1.64 wt.% ~ 7.69 wt.%)

各貴金属の基本特性を比較するため、貴金属を含む上層はすべてウォッシュコート量 120 g/L に統一した。下層には、Al₂O₃ 材 100 g/L のアンダーコート (貴金属の担持なし) を追加している。その目的は、四角セルのコーセライト担体上に 120 g/L の触媒層を直接コートすると、セル内の触媒層厚さが不均一になり易く、その影響を緩和するためである。各貴金属のサポート材としては、量産触媒に使用されている材料を選定し、Pd と Pt 触媒は Al₂O₃ 材と CeO₂-ZrO₂ 材を用い、Rh 触媒は Al₂O₃ 材、ZrO₂ 材と CeO₂-ZrO₂ 材が主成分である。また、Pd 触媒と Pt 触媒のウォッシュコートには、量産触媒で広く採用されている Ba 添加を行った。

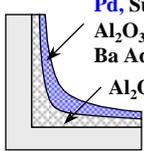
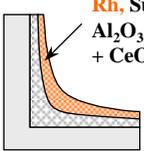
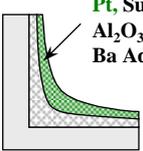
A) Pd Catalyst	B) Rh Catalyst	C) Pt Catalyst
 <p>Pd, Support : Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂, Ba Added Al₂O₃ : Undercoat</p>	 <p>Rh, Support : Al₂O₃, ZrO₂ + CeO₂-ZrO₂</p>	 <p>Pt, Support : Al₂O₃, CeO₂-ZrO₂, Ba Added</p>
Washcoat : Top 120 g/L, Bottom Undercoat : 100 g/L		
Pd : 0.5-10.0 g/L (0.41-7.69 wt.%)	Rh : 0.2-8.0 g/L (0.16-6.25 wt.%)	Pt : 2.0-10.0 g/L (1.64-7.69 wt.%)

図 1 供試触媒の構成と貴金属担持量

実使用環境の耐久劣化を模擬するため、各触媒はエンジンの排気ガスで、[図 2](#) に示す、Stoich./Fuel-cut (Lean)/Rich を含む雰囲気条件 (SLR 耐久) にてサイクリックに耐久した。各触媒の熱負荷量を揃えるため、同じエンジン運転条件 (触媒を通過する排気ガス量が同一) とし、耐久中における触媒中心の最高温度が、1000 °C になるように送風ファンで微調整した。なお、1000 °C 40 h の熱負荷量は、日本でのおよそ 80,000 km 走行に相当する。

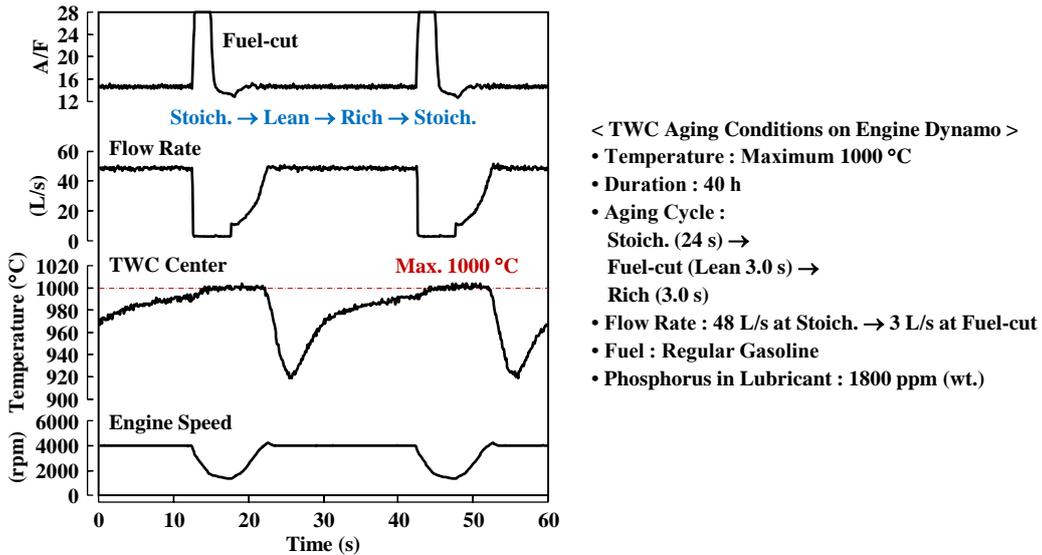


図 2 エンジンによる触媒耐久中の温度特性と耐久条件

2.2. 触媒評価手法

[図 3](#) に示すように、各貴金属触媒のフレッシュ品と熱耐久品を小型乗用車の排気系に装着して、シャシーダイナモ (C/D) 上で欧州モード (The New European Driving Cycle, NEDC) の排気ガス浄化特性を評価した。また、エンジンダイナモ (E/D) 上では、[図 4](#) に示す排気システムで各触媒の A/F スweep 特性、ライトオフ特性、および酸素吸蔵特性を評価した。それらの評価条件を[図 5](#) に纏めた。

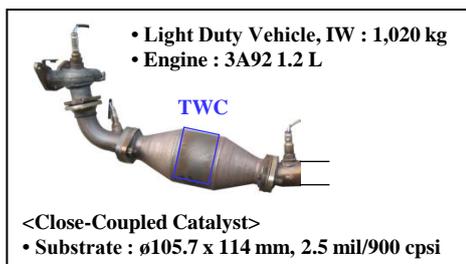


図 3 供試車両の排気系仕様

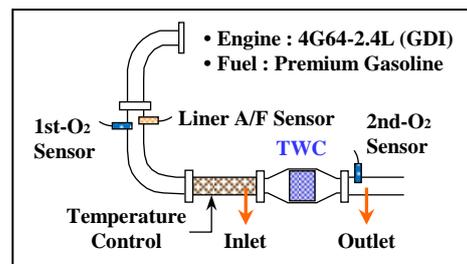


図 4 E/D 評価の排気系仕様

なお、ライトオフ特性の評価では、エンジンの排気ガスによって触媒を 10 °C/s で昇温させ、HC 浄化率が 50% に達した時の触媒入口温度 T50 を指標とした。また、酸素吸蔵能は、A/F をリーンからスライトリッチに変化させた時、触媒出口に装着した O₂ センサが、リーン出力値からリッチ出力値に反転するまでの時間を指標とした。

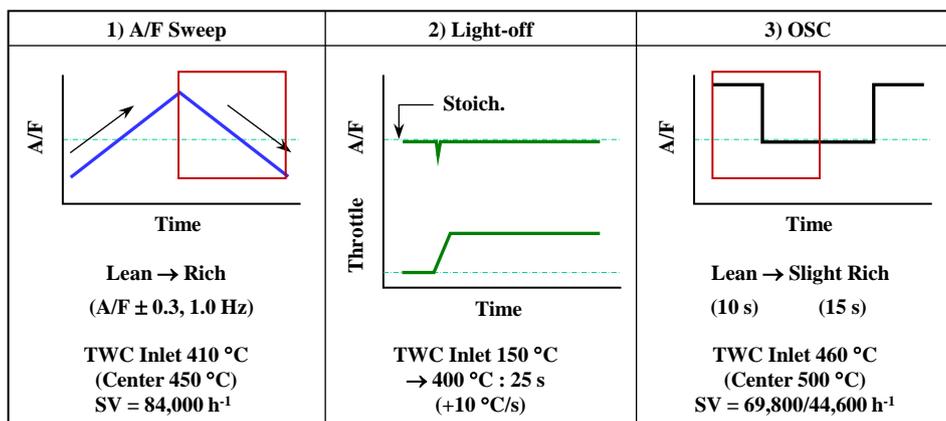


図 5 E/D における各種評価条件

2.3. 触媒分析手法

C/D 上や E/D 上で触媒活性を評価した後、フレッシュ品や耐久品のキャラクタリゼーションを行うため、触媒粉末を採取した。図 6 に示すように、ハニカムから直径 25 mm のコアを抜き取り、その上流部 15 mm のサンプルを分析した。触媒のサンプルパウダーはコーゼライト担体から、ウォッシュコートのみを慎重に剥がして、採取した。

評価した触媒の貴金属粒子は、走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) で観察し、粒子サイズを測定した。

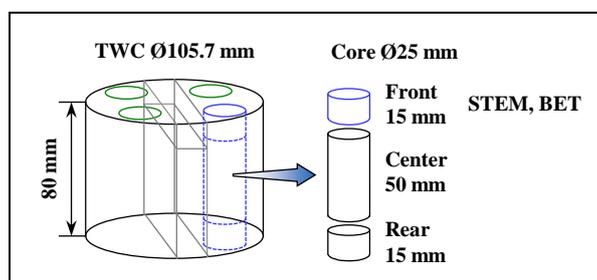


図 6 ハニカム担体から触媒粉体の採取方法

3. 結果および考察

3.1. 貴金属担持量が排気ガス浄化特性に及ぼす影響

はじめに、NEDC 走行時における各貴金属触媒の排気ガス浄化特性を図 7 に示す。各触媒は、SLR 1000 °C 40 h 耐久品である。Pd, Rh, Pt 触媒ともに、貴金属担持量を増大するほど、エンジン始動後から 200 s 間における HC, CO, NO_x の浄化効率が高まることわかる。このように、排気ガス浄化性能は貴金属担持量の依存性が極めて強い。また、触媒中心温度も貴金属担持量の増大とともに上昇している。さらに、貴金属種の違いに着目すると、Pt 触媒の排気ガス浄化効率が、Pd や Rh に比べて劣ることが特徴的である。

図 8 は、NEDC 走行時のエンジンアウトエミッションとテールパイプエミッションから求めた HC, CO, NO_x 浄化効率 (UDC+EUDC) を貴金属担持量に対して、プロットした特性である。上段はフレッシュ品の特性、下段は 1000 °C 40 h 耐久品の特性を示す。各貴金属ともフレッシュ品の排気ガス浄化性能は高いが、1000 °C 耐久後は触媒活性が大幅に低下し、とくに Pt 触媒の性能低下が顕著である。また、Pd 触媒の 1000 °C 耐久品では、貴金属担持量が 2.0 g/L を下回ると、排気ガス浄化性能の低下が著しい。

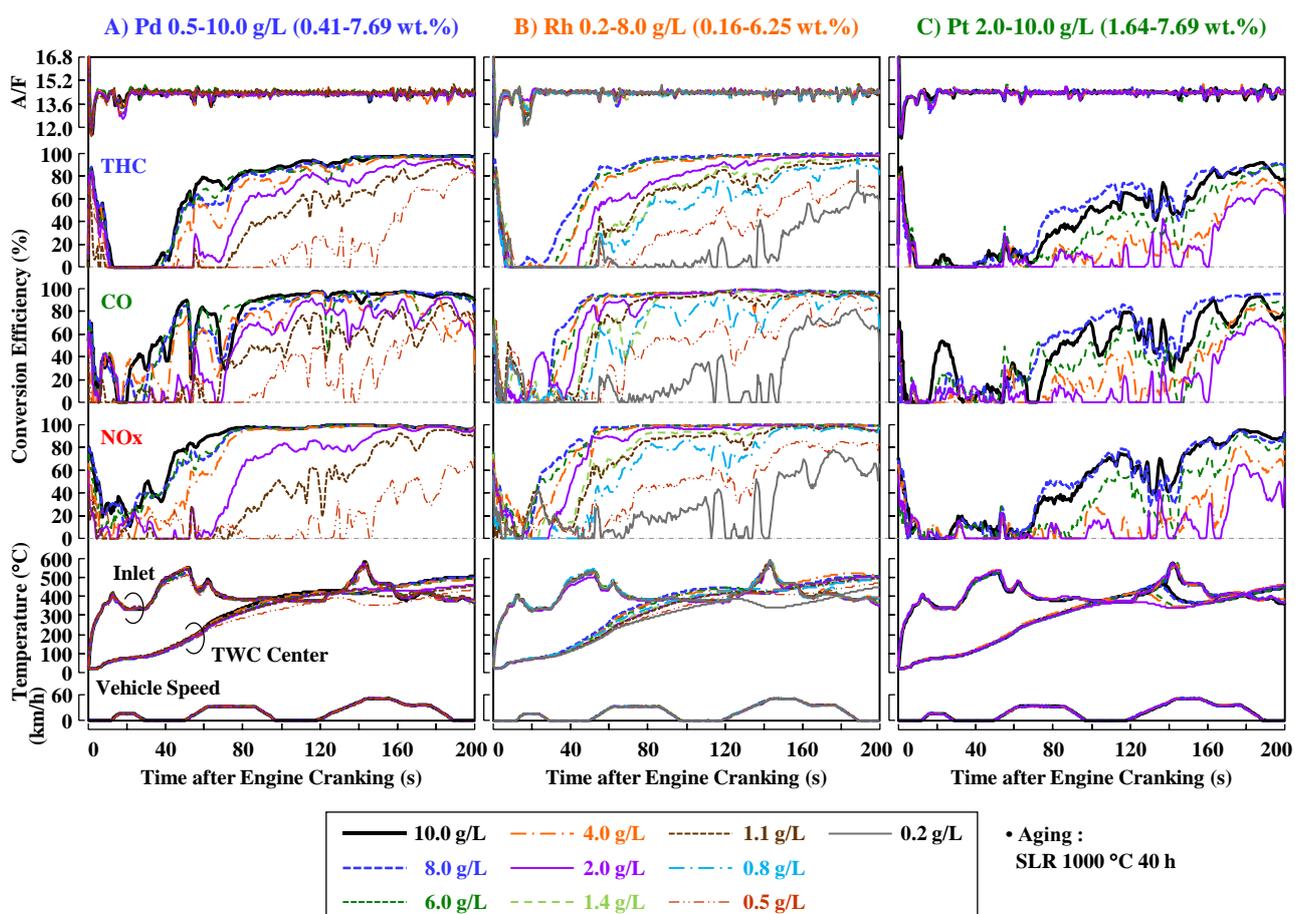


図 7 ライトオフ過程の排気ガス特性に及ぼす貴金属担持量の影響 A) : Pd, B) : Rh, C) : Pt

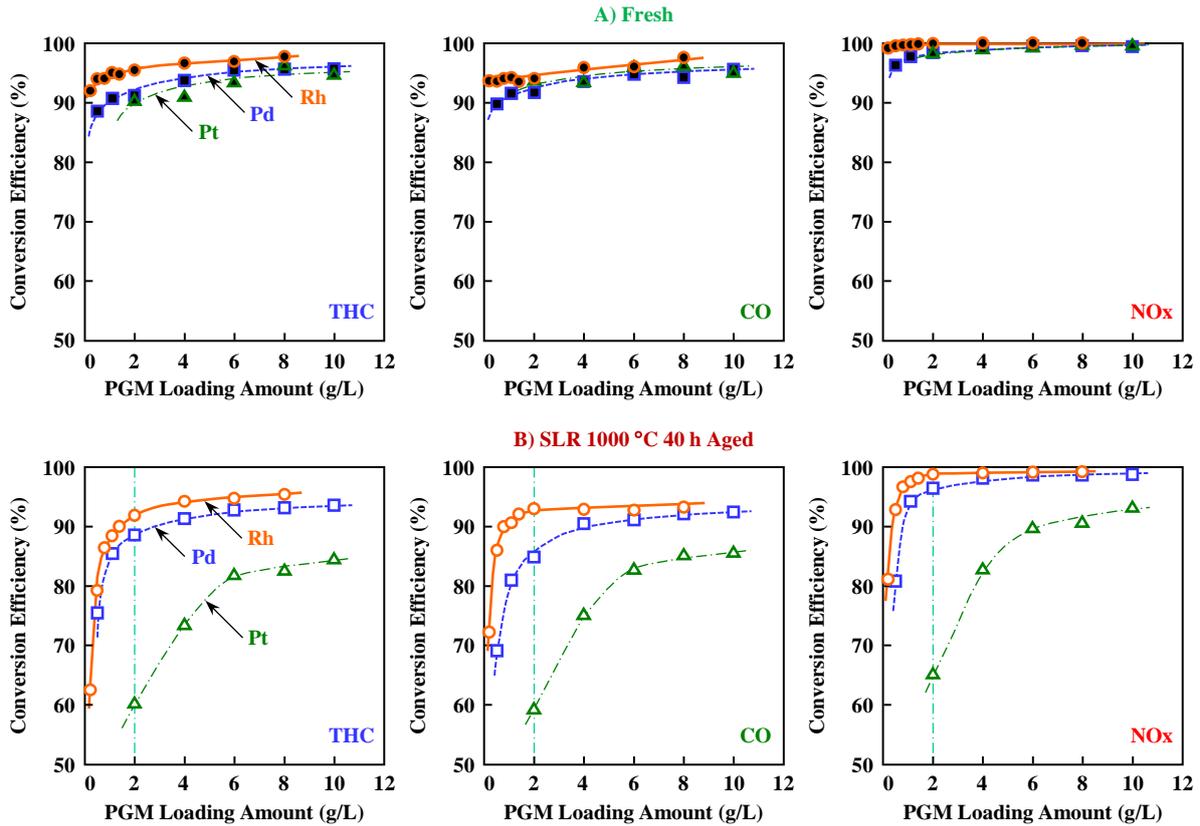


図 8 Pd, Rh, Pt 触媒の貴金属担持量特性 A) : フレッシュ品, B) : 1000 °C 耐久品

Kang らは、量産型 Pd 触媒の初期劣化品 (4,000 mile 耐久相当品) について触媒活性に及ぼす Pd 担持量の影響 ($20 \text{ g/ft}^3 \sim 240 \text{ g/ft}^3$: $0.7 \text{ g/L} \sim 8.5 \text{ g/L}$) を解析している [28]. 彼らは、CO 吸着 (パルス) 法で求めた Pd 粒子表面積を用いて、触媒活性を定量化した. その結果と図 8 の Pd 触媒の結果を照らし合わせると、1000 °C 耐久品で見られる、Pd 担持量が 2.0~3.0 g/L を下回ると触媒活性が大幅に低下する傾向がよく一致している.

図 9 には Pd, Rh, Pt 触媒の同一担持量 2.0 g/L 品のエミッション特性を比較した. 図 9 A) がフレッシュ品, 図 9 B) が 1000 °C 40 h 耐久品である. フレッシュ品, 1000 °C 40 h 耐久品とも、Rh 2.0 g/L 品の三元性能が Pd や Pt に比べて格段に優れ、とくに NOx 浄化性能の優位性が顕著である [3]. また、注目すべきことに、Rh 2.0 g/L (一般的な担持量に比べて破格の担持量であるが) のフレッシュ品では、エンジン始動後から殆ど NOx が排出量されていない. したがって、超高担持 Rh の触媒活性を熱耐久後も維持できれば、極めて高い NOx 浄化性能が得られるはずである.

一方、1000 °C で耐久した Pt 触媒では、Pd 触媒や Rh 触媒に比べて、HC, CO, NOx すべての排出濃度が高く、熱劣化が著しいため、ガソリンエンジンの近接触媒に主成分として適用することは困難である.

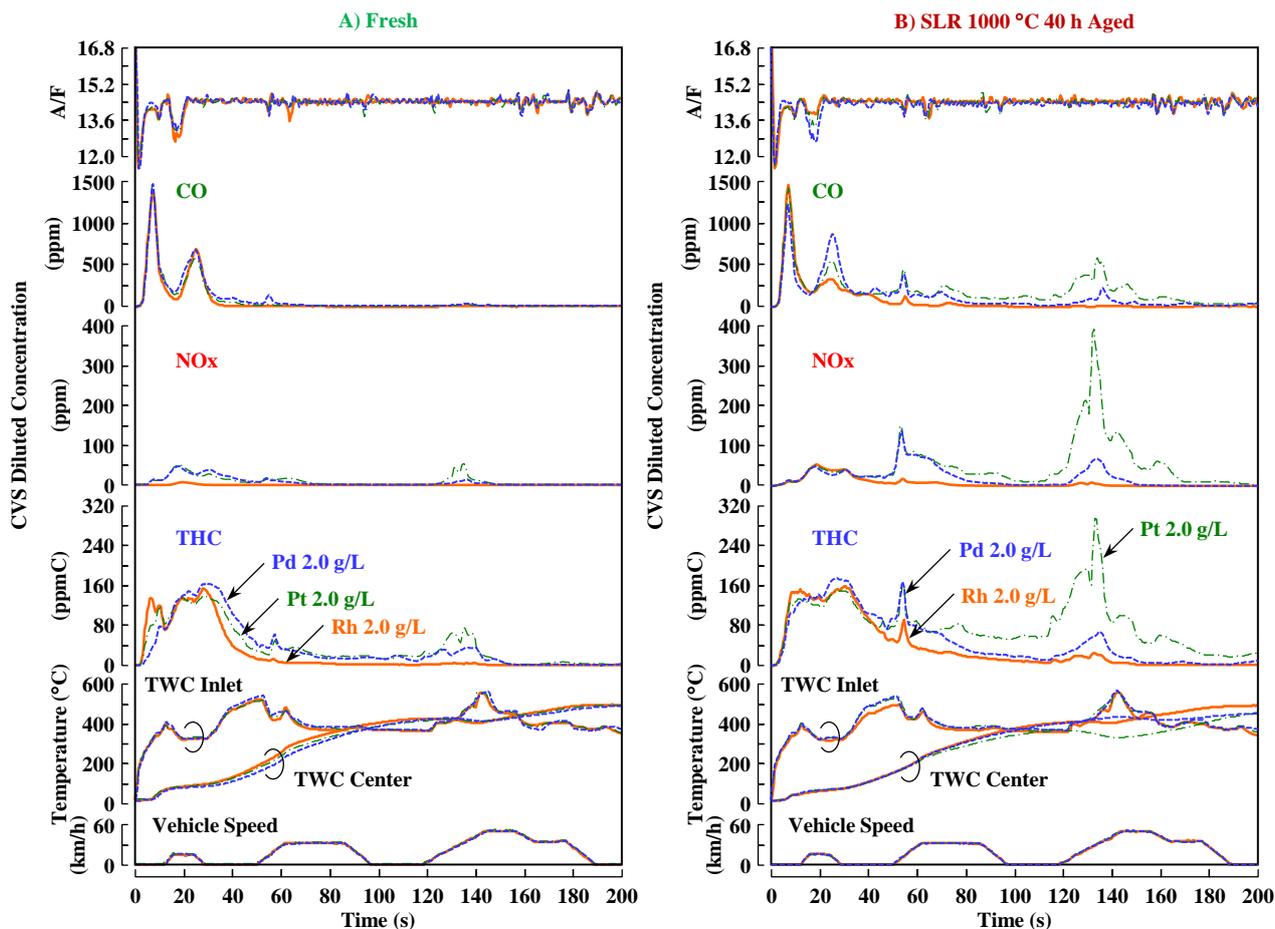


図9 貴金属担持量 2.0 g/L 品の比較 A) : Fresh, B) : 1000 °C 40 h Aged

次に、E/Dにて評価した、A/F スイープ特性の結果を図10に、ライトオフ特性の結果を図11に各々示す。2つの図とも Pd, Rh, Pt の担持量をパラメータとして比較した。

図10から、各触媒とも貴金属担持量を減少するほど、排気ガス浄化効率が低下することがわかる。また、Pd触媒とRh触媒ではリッチ領域のHC、NOx浄化性能は高いが、Pt触媒におけるリッチ領域の浄化性能は大きく劣ることが明らかである。一方、リーン領域のHC浄化性能に着目すると、1000°Cで40h耐久した後にも関わらず、Pt触媒の性能がPd触媒に匹敵するほど高く（図中X）、逆にRh触媒のHC浄化性能が低いことがわかった。Rh触媒ではリーン雰囲気下で活性が低下することが知られているが[3, 12, 30]、Rh担持量を8.0 g/Lまで高めても、Pt触媒やPd触媒の性能に及ばないことを確認した。

なお、一般にPd触媒やRh触媒では、A/Fをリッチ化すると活性サイトのCO被毒やHC被毒のために、HC浄化性能が低下するが、貴金属担持量を増大することで大幅に改善することも導かれる（図中Y）。

続いて、図11から、図7で示した車両評価と同様に、1000°C耐久後の各触媒のライトオフ性能は貴金属担持量を増加するほど高まる結果を得た。また、Pd触媒では、4.0 g/L～10.0 g/L品の排気ガス浄化性能の差が小さいが、Rh触媒では、4.0 g/L～8.0 g/L品の性能差が顕著であることも判明した。

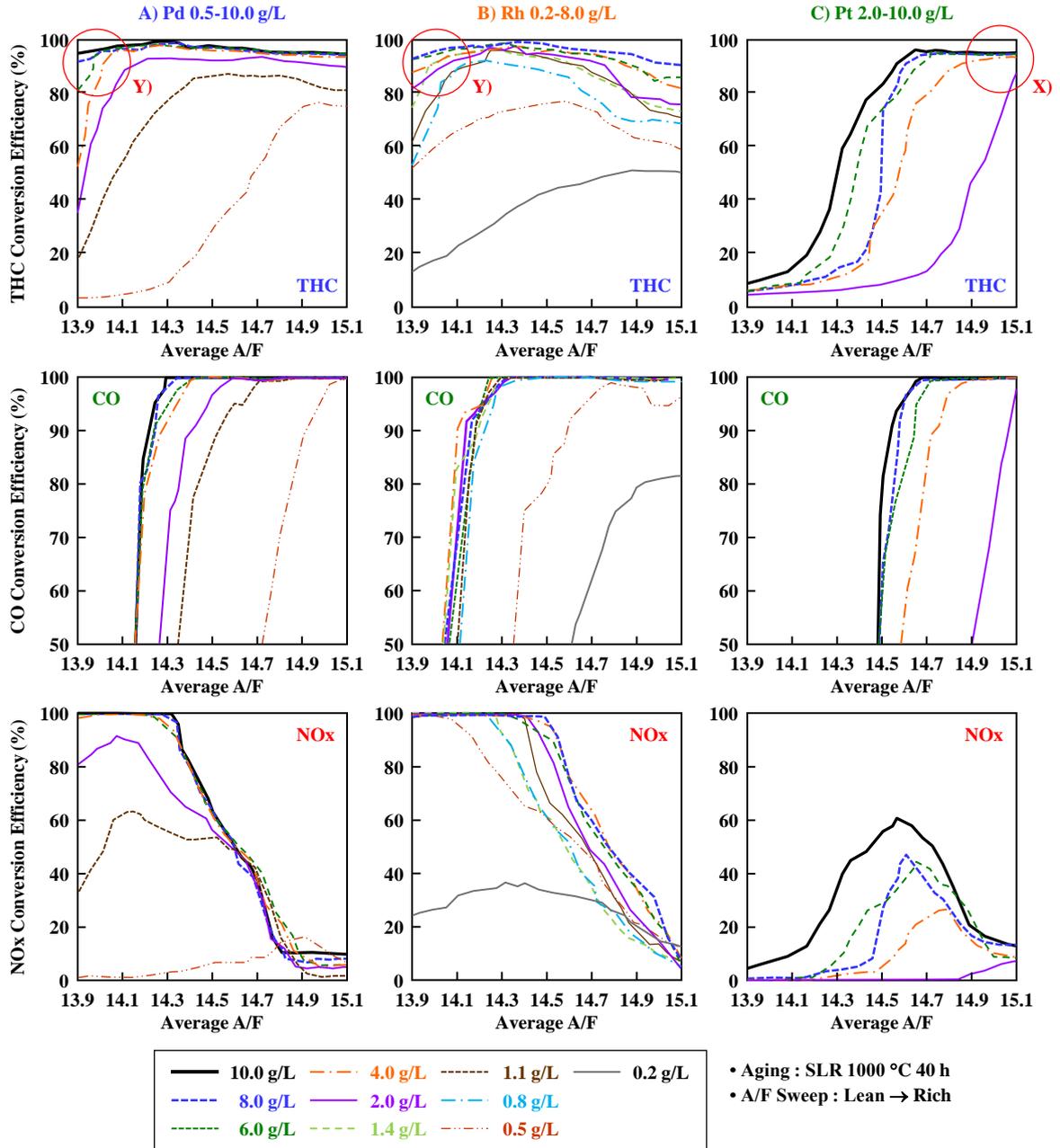


図 10 A/F Sweep 特性に及ぼす貴金属担持量の影響 A) : Pd, B) : Rh, C) : Pt

最後に、各貴金属触媒におけるフレッシュ品と 1000 °C 40 h 耐久品について、酸素吸蔵能と排気ガス浄化性能の関係を図 12 に示す。排気ガス浄化性能は、C/D 評価の 0-200 s 間を平均した CO 浄化率を指標とした。

図 12 より、触媒の酸素吸蔵能は熱劣化や貴金属担持量の影響を強く受け、その酸素吸蔵能と排出ガス浄化性能は、各貴金属の結果を重ねても比較的良い相関があることがわかった。このことは、酸素吸蔵能が OSC 材と接触する貴金属サイト量に強く依存することを示唆している。

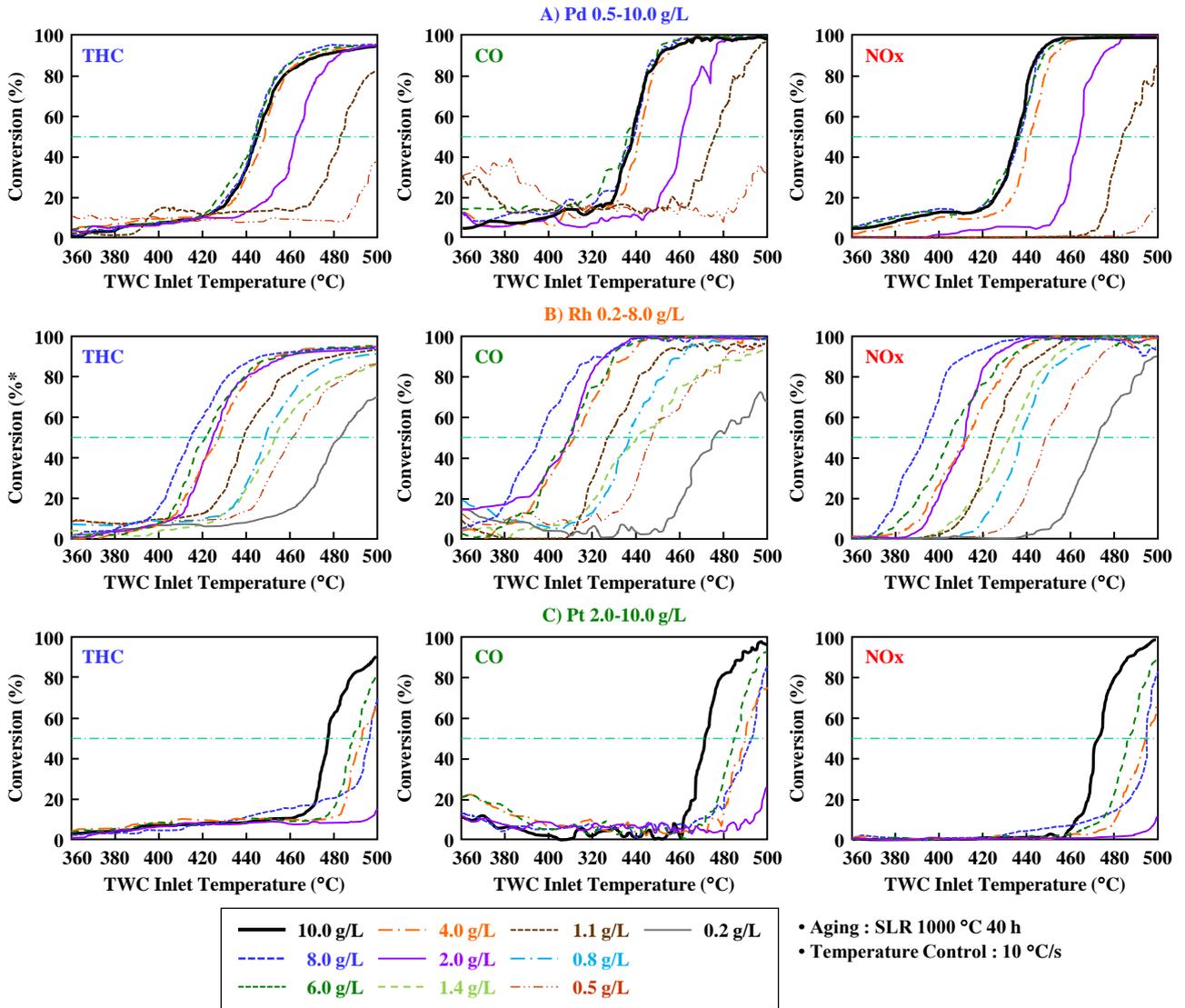


図 11 E/D ライトオフ特性に及ぼす貴金属担持量の影響 A) : Pd, B) : Rh, C) : Pt

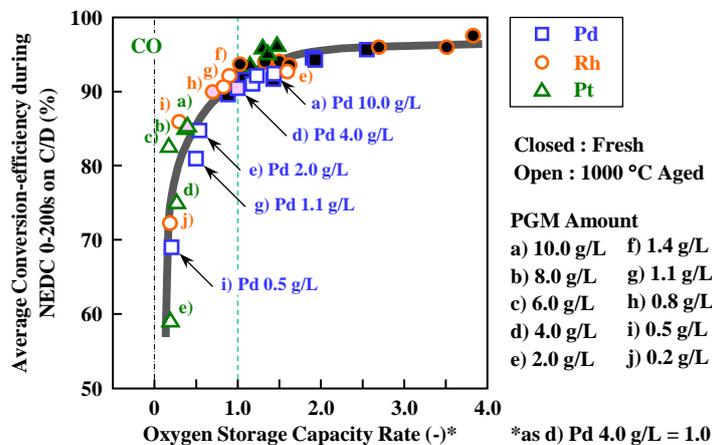


図 12 OSC 性能と C/D ライトオフ性能の関係

3.2. 貴金属担持量がシンタリング特性に及ぼす影響

SLR 1000 °C で 40 h 耐久した触媒を C/D や E/D で評価した後、触媒コンバータを解体して、触媒パウダーを採取した。得られた触媒に存在する貴金属粒子のシンタリング状況を STEM にて観察した。各貴金属触媒の代表的な STEM 画像を図 13 に、Pd, Rh, Pt 粒子のサイズ分布を図 14 に示す。図 13, 図 14 中に記載した平均粒子径（直径）は、8 視野の STEM 画像に存在したおよそ 300 個（貴金属種や熱耐久の有無によって、カウント数のばらつきあり）の貴金属粒子の直径を平均して求めた。ただし、2.0 g/L 以上の Rh 触媒の熱耐久サンプルでは、微小粒子と粗大粒子が混在しており、統計的解析が困難なため平均粒子径の算出を断念した。

図 13, 図 14 から、Pd, Rh, Pt とともに担持量を増大するほど 1000 °C 耐久後の粒子が粗大化していることがわかる。各貴金属の特徴をみると、Pt が最もシンタリングしやすく、Pd も 1000 °C 40 h 耐久後に平均粒子径が 50 nm を超えるほど凝集が進行していた。それに対して、Rh は粗大化し難く、殆どの粒子は 20 nm 未満の微小サイズを保持していることがわかった。なお、図 13 では、Pd と Pt の STEM 観察倍率は同じ 50,000 倍であるが、Rh 触媒の 0.2 g/L ~ 1.4 g/L 品では、検出された Rh 粒子のサイズが小さいため、600,000 倍の画像を掲載している。

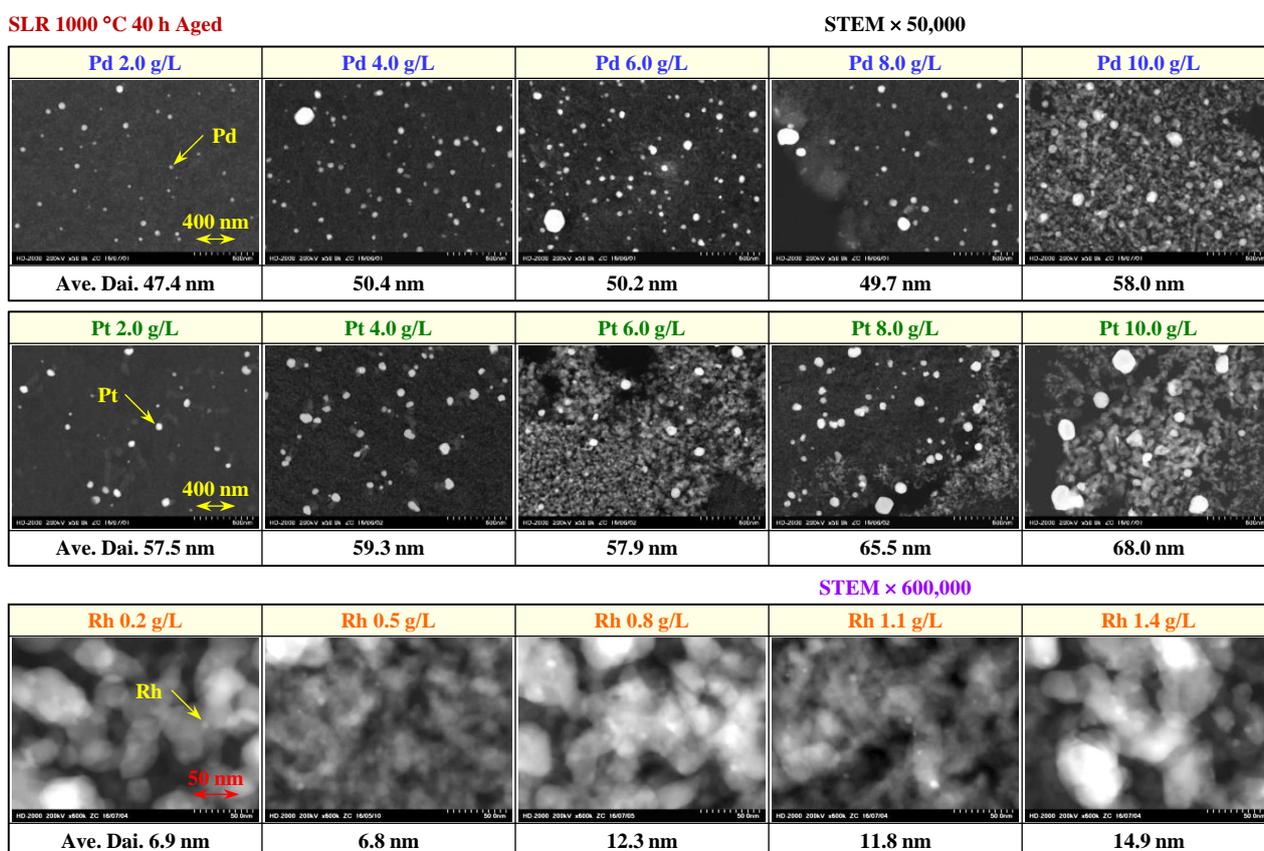


図 13 1000 °C 40 h 耐久触媒における Pd, Pt, Rh 粒子の存在状態

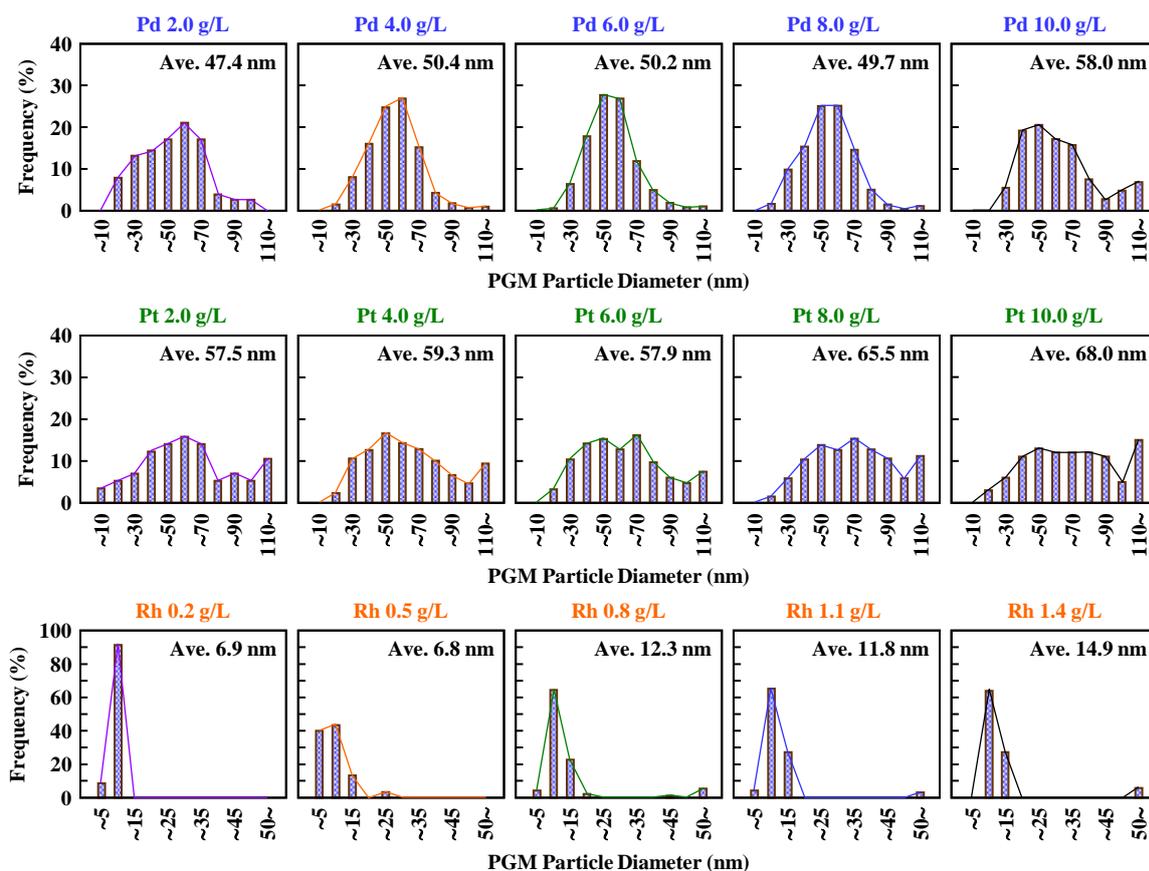


図 14 SLR 1000 °C 40 h 耐久後の Pd, Pt, Rh 触媒における粒子サイズ（直径）の分布特性

また、図 14 から、Pt の粒子径分布は Pd に比べてブロードであることが特徴である。さらに、Pd 10.0 g/L 品では、Pt と同様に、100 nm を超える粒子の割合が高まる（尾が跳ねる）傾向があることがわかった。

各貴金属触媒について、TEM 観察の平均粒子径を貴金属担持量に対してプロットした結果を図 15 に示す。Pt や Pd に比べて、Rh のシンタリングに対する耐性が際立っている。また、各貴金属とも担持量を増大するほど粒子サイズは大きくなっており、実使用環境でのシンタリングを助長することが明らかになった。

一方、Rh 触媒の担持量 1.4 g/L 以下のサンプルでは、担持量増大とともに粒子サイズが大きくなるものの、粒子サイズは 20 nm 未満で、図 14 からわかるように粒径分布は狭く、大粒径への広がりも殆ど見られない。

図 16 に示すように、Rh は Pt や Pd よりも融点が高く、酸化状態からメタル状態への移行温度も高い特性を有するが [5, 7]。エンジンの雰囲気変動をとまなう 1000 °C 40 h 耐久後でも、Pt や Pd のような顕著な粒子の粗大化を起こさないことが確認できた。ただし、担持量の多い Rh 4.0 g/L 品では、図 17 A) に示す広視野（20,000 倍）の STEM 画像から、Rh 1.4 g/L 以下のサンプルでは見られなかった粗大化した Rh 粒子（直径は 100 nm 未満）が存在していた。この触媒では、図 17 B) に示すように、Rh 1.4 g/L 品と同じく 20 nm 未満の微小粒子も多く残存しており、粗大粒子と微小粒子が混在している。

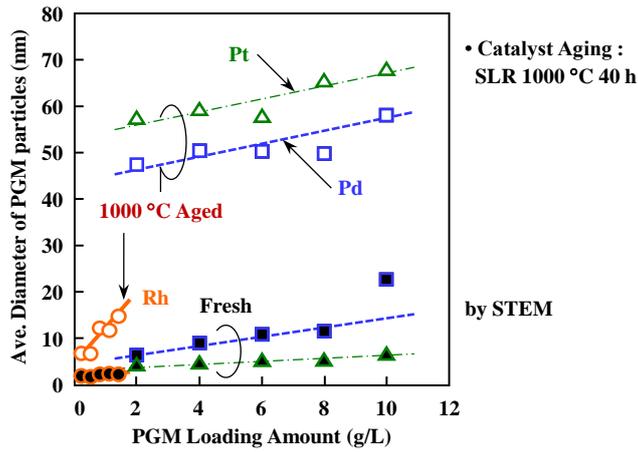


図 15 Pd, Rh, Pt 粒子の平均粒子直径

Property	Rh	Pd	Pt
Clarke Number	1×10^{-7}	1×10^{-6}	5×10^{-7}
Melting Point / °C	1960	1552	1769
Vapor Pressure / atm (1400 °C, 1 atm O ₂)	1.4×10^{-5} Rh ₂ O ₃ (g)	4.9×10^{-5} Pd (g)	1.2×10^{-5} PtO ₂ (g)
Cohesion Energy / eV	3.03	3.91	5.86
Gibbs Free Energy $\Delta G^\circ_f(\text{MO}_2)$ / kJ (25 °C)	-132	-167	-81
(1000°C)	-8 (Rh ₂ O ₃)	38 (PdO)	68 (PtO ₂)

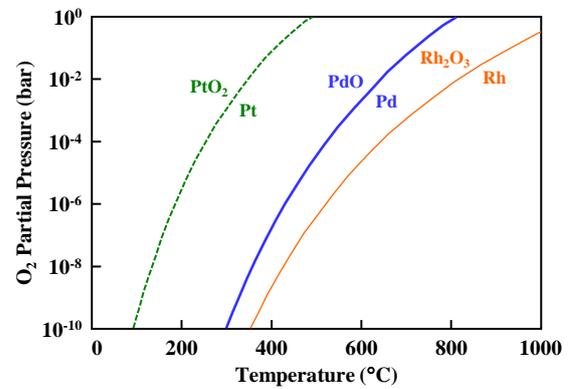


図 16 各貴金属の物性値と貴金属酸化物の熱安定性 [7]

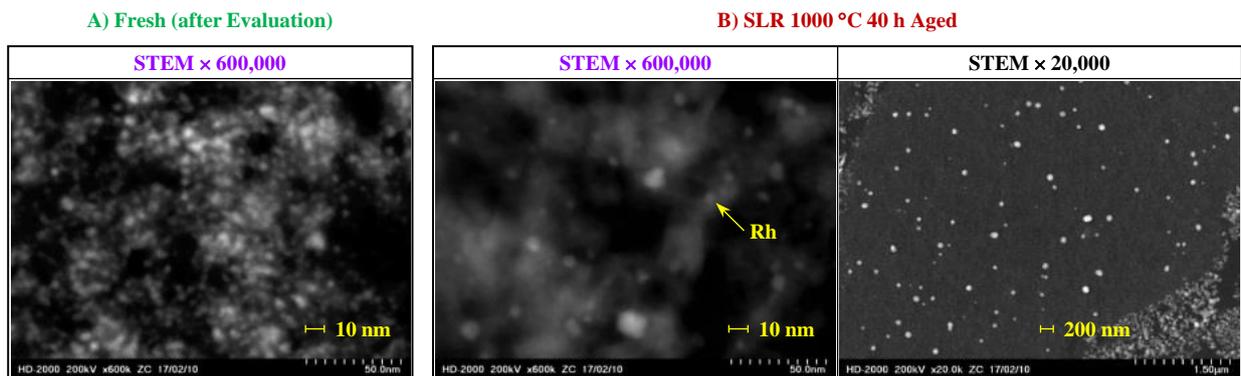


図 17 Rh 4.0 g/L 触媒の Rh 粒子観察 A) : フレッシュ品, B) SLR 1000 °C 40 h 耐久品

緒言で述べたように、これまでに貴金属のシンタリング機構に関して、数多くの研究がなされてきたが、未解明な点が多い。本実験で得られた各貴金属のシンタリング特性について考察を試みる。

福富らは、Pd 触媒について ETEM と in situ XRD を用いてシンタリング現象を解析している [31]。彼らは、高温還元雰囲気では、Pd 粒子が金属状態でサポート材上を移動し、合体を繰り返す。高温酸化雰囲気では、Pd 粒子表面が PdO となり、粒子から離脱した 1 nm 以下の微粒子がサポート材上を移動して、より大きな Pd 粒子に捕捉される。これらは、Pt で提唱されているメカニズムと同じであると報告している。

一方、Datye らは、Pd/Al₂O₃ 触媒について、10 mol% H₂O/N₂ ガス条件下における Pd のシンタリング機構を解析した。彼らは、Pd がメタル状態に変化する 900°C を超える条件では、Pd の高蒸気圧にともない、原子、もしくは流動性分子による粒子間輸送 (interparticle transport) が進行し、粒子サイズが凡そ 10 nm を超えると、粒子の移動・合体プロセスに移行すると説明している [32-34]。

Kang らは、Ce, Zr, Ba, La を添加材とした量産型 Pd/Al₂O₃ 触媒について、3% O₂ : Lean 5 s, 10% CO₂+10% H₂O/N₂ : Background 125 s, 3% CO : Rich 5 s, Background 45 s を繰り返す高温耐久 (900°C, 20 h~100 h) を行い、Pd の熱耐久性を調べている。その結果、初期 Pd 粒子サイズが 10 nm を超える触媒のシンタリングは、初期サイズが 10 nm より小さい触媒よりもゆっくり進行し、小さな粒子に特徴が現れる Pd 結晶子の表面張力と Pd モノマーの蒸発エネルギーが、シンタリングの重要因子であると結論付けている [28]。

本実験の触媒耐久条件は、実使用環境を模擬して Stoich. 24 s / Lean 3.0 s / Rich 3.0 s を繰り返す雰囲気変動サイクルである。図 2 に示したように、耐久中の触媒温度は常に 900°C を超える条件で、雰囲気変動中にはガス流速が激変 (48 L/s ↔ 3 L/s) する。また、図 13, 図 14 から 1000°C 40 h 耐久後に、10 nm 以下の粒子が殆ど存在しない。これらの状況を考慮すると、熱耐久開始後の数時間内に、オスワルド熟成機構における Pd の原子移動 (原子拡散) が生じて、10 nm 程度の凝集粒子に成長し、その後、エンジンによるダイナミックなガス流動変化や振動をドライビングフォースとして、粒子移動・合体機構による Pd 粒子の粗大化が進行していると推測する。これは、図 14 に示した Pd の粒子サイズ分布がブロードで、かつ大粒径側に尾を引く結果とも符合する。

なお、Pt と Pd のシンタリング挙動は類似していると想像する。本研究では、雰囲気変動条件における Pt と Pd の状態変化の差を特定できてないが、Pt では、短いリーン期間中に PtO₂ となって揮散する特性 [5, 6, 35-38] の影響が、Pd よりも粗大化を招いた可能性があると考えている。

Rh のシンタリング耐性が Pt や Pd よりも格段に優れるのは、図 16 に示したように、その融点が高いことや酸化雰囲気の蒸気圧が低いこと [5, 7] に加え、リッチ雰囲気での特異な変化としてサポート材表面に Rh が高分散する現象 [25, 26] の影響も考えられる。しかしながら、Rh 4.0 g/L 品のように Rh がウォッシュコート中に極めて多く存在する触媒では、図 17 で見られるように、実使用環境のシンタリング進行を免れない。

3.3. 熱劣化した貴金属触媒の表面活性

続いて、各貴金属触媒のフレッシュ品と 1000 °C 40 h 耐久品について、貴金属の粒子表面の活性サイト数と触媒反応活性の関係を解析するため、1) 各貴金属触媒に存在する原子の数と 2) 貴金属粒子の表面に存在する原子の数に着目した。各原子の数は、触媒に存在する貴金属粒子を半球と仮定して計算した。予め留意すべき点は、Pt の原子量 (195.1) は Pd の原子量 (106.4) や Rh の原子量 (102.9) の約 2 倍であり、[図 18 A](#)) に示すように、同一担持量で比較すると、触媒に存在する Pt 原子の数は、Pd や Rh よりも少ないことである。

SLR 1000 °C 40 h 耐久触媒について、STEM 観察で得られた各貴金属粒子の平均粒子径をもとに各貴金属の粒子表面に露出している原子の数 (触媒 1.0 L 当たり) を計算した結果を[図 18 B](#)) に示す。この結果から、Rh 触媒では貴金属担持量が少なくても、Pd や Pt に比べて非常に多くの原子が 1000 °C 耐久後の触媒表面に露出していることがわかる。[図 15](#) に示したように、Rh 2.0 g/L 未満の Rh 触媒は 1000 °C 耐久後も微小サイズを保持しており、活性サイト数が多いことが高い排気ガス浄化性能の主因であると言える。

さらに、各貴金属粒子表面における触媒活性の優劣を解析するため、[図 18 B](#)) 中で a) のラインで示した、ほぼ同一の表面原子数を有する、Pd 4.0 g/L, Rh 0.8 g/L, Pt 10.0 g/L 耐久品の排気ガス浄化性能を比較した。C/D の NEDC コールド試験の結果を[図 19](#) に、E/D の A/F スイープ試験の結果を[図 20](#) に各々示す。

[図 21](#), [図 22](#) から、粒子表面の原子数がほぼ同じ場合、実使用条件における Pd 触媒の排気ガス浄化性能は、Rh 触媒よりも優れており、Pt 触媒が最も劣ることがわかった。とくに、高担持 Pd 触媒では、[図 20](#) に示す C/D 評価におけるライトオフ時の HC 浄化性能と、[図 21](#) に示すリッチ領域の HC 浄化性能が、Rh 触媒よりも優れている点の特徴である。

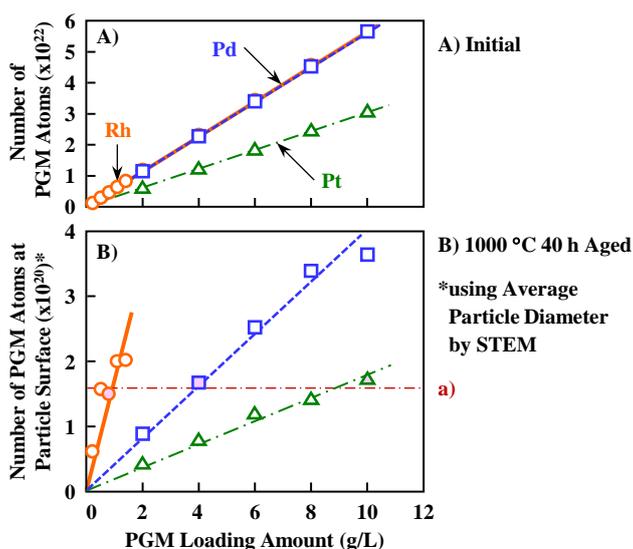


図 18 担持量に対する各貴金属原子の数, A) 初期値, B) 1000 °C 40 h 耐久後

高担持 Pd 触媒の HC 浄化性能が Rh 触媒よりも優れる要因として、HC 被毒に対する耐性と酸素吸蔵能の高さが考えられる。供試した量産型 Pd 触媒には Ba や La が添加されており、HC 被毒の抑制効果 [39-41] を有する。また、Pd 触媒の酸素吸蔵能は、広い温度帯で Pt 触媒よりも高いことが報告されており [42]、図 12 に示した結果でも、1000 °C で 40 h 耐久した Pd 4.0 g/L 品の酸素吸蔵能は Rh 0.8 g/L 品や Pt 10.0 g/L 品よりも優れている。したがって、Pd 4.0 g/L 品では、エンジン始動後の触媒ライトオフ過程の HC 浄化に酸素吸蔵材の酸素モビリティが寄与している可能性がある。

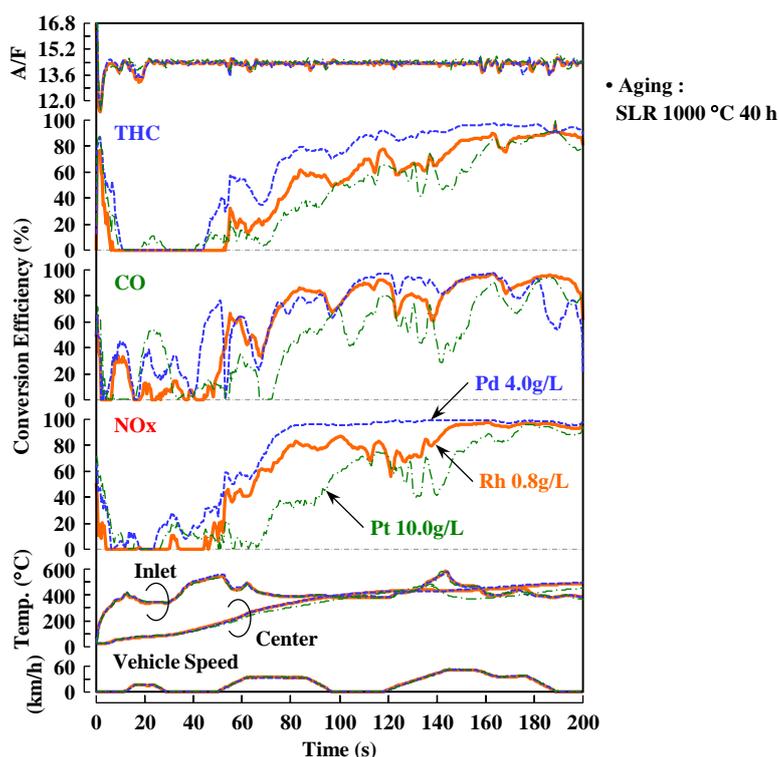


図 19 Pd 4.0 g/L, Rh 0.8 g/L, Pt 10.0 g/L 触媒の排気ガス浄化特性

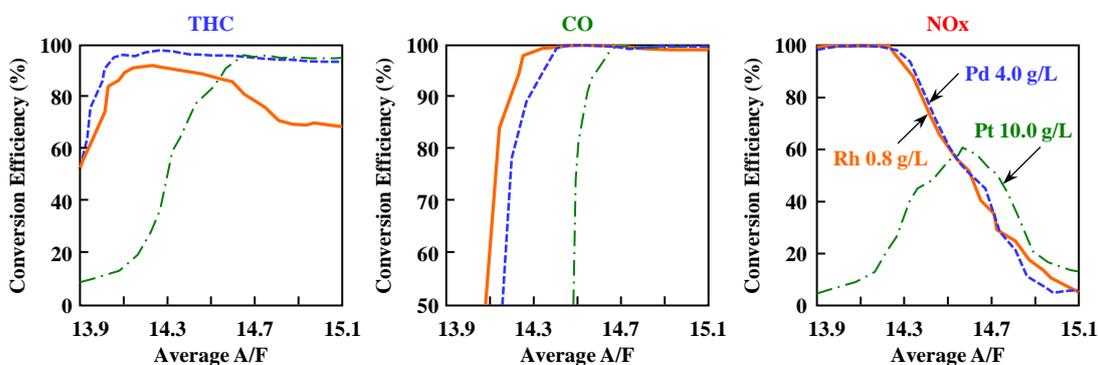


図 20 Pd 4.0 g/L, Rh 0.8 g/L, Pt 10.0 g/L 触媒の A/F スイープ特性

以上のことから、ガソリンエンジンの実使用環境において、TWCの排気ガス浄化性能、とくにライトオフ性能を高めるには、担持量を4.0 g/L以上に高めたPd触媒が有効と考える。ただし、貴金属担持量当たりの触媒性能では、雰囲気変動をともなう高温耐久後でもシタリングし難いRhが優れており、その有効活用が鍵と言える。なお、2.0 g/L以上のRhを高担持したフレッシュ品が有する極めて高いNO_x浄化活性は、今後の触媒構造設計のヒントになるかもしれない。

4. 結言

ガソリンエンジンの実使用環境を模擬した雰囲気変化をともなう熱耐久条件において、貴金属の担持量が排気ガス浄化性能とシタリング特性に及ぼす影響を明らかにすることを目的として、量産型のPd, Rh, Pt触媒の劣化特性を評価した。貴金属サポート材は各貴金属にとって好適と考えられる材料で構成し、1000 °C耐久後の触媒活性と貴金属の存在状態を解析し、三元触媒の貴金属担持に関する以下の設計指針を得た。

- 1) 現行のサポート材技術では、Ptが最もシタリングしやすく、熱耐久後の触媒性能低下が極めて大きい。Pdも1000 °C 40 h耐久後に平均粒子径が50 nmを超えるほど粒子の粗大化が進行する。これに対して、Rhは最も粒子成長しにくく、殆どの粒子は20 nm未満の微小サイズを保持しており、担持量当りの排気ガス浄化性能が高い主要因である。
- 2) エンジンを用いた長時間の雰囲気変動耐久後において、PdとPtの粒径分布はブロードで、シタリング過程では、オストワルド熟成機構の原子拡散よりも、ガス流動やエンジン振動に起因した粒子移動と粒子合体の寄与が大きい。
- 3) 貴金属のサポート材量が同一の条件では、Pd, Rh, Ptともに担持量を増大するほど、貴金属粒子の凝集が進行するものの、排気ガス浄化性能は向上する。高温耐久後におけるライトオフ性能は貴金属担持量の依存性が強く、4.0 g/Lを超えるPd触媒や0.8 g/Lを超えるRh触媒は優れた触媒活性を有する。

また、1000 °C 40 h耐久品を分析した結果、Pd 4.0 g/L, Rh 0.8 g/L, Pt 10.0 g/L品のハニカム1.0 L中に存在する粒子表面原子数は、ほぼ同じであったが、Pd 4.0 g/L品のライトオフ性能が最も優れることがわかった。このことから、高担持したPdを有効に活用することが、触媒昇温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。

参考文献

- [1] S. B. Kang, H. J. Kwon, I. Nam, Y. H. Song, S. H. Oh, Activity Function for Describing Alteration of Three-way Catalyst performance over Palladium-Only Three-way Catalysts by Catalyst Mileage, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 5499-5509, <https://doi.org/10.1021/ie200083f>.
- [2] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Catal. Today* 77 (2003) 419-449, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00384-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00384-X).

- [3] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, Automotive exhaust catalysis, *J. Catal.* 216 (2003) 433-442, [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00067-2).
- [4] S. Matsumoto, H. Shinjoh, Dynamic behavior and characterization of automobile catalysts, *Adv. Chem. Eng.* 33 (2007) 1-46, [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(07\)33001-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(07)33001-9).
- [5] 町田正人, 貴金属節減のための触媒材料研究, *触媒* Vol. 52, No. 4 (2010) 274-279
- [6] 松本伸一, ガソリンエンジン用自動車排ガス触媒の劣化と対策, *触媒* Vol. 52, No. 1 (2010) 21-26
- [7] 町田正人ほか著者 24 名, 自動車触媒の最新技術および劣化対策と貴金属低減, 情報機構 (2010)
- [8] J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao, Y. Li, A review on the Pd-based three-way catalyst, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 57 (2015) 79-144, <https://doi.org/10.1080/01614940.2014.977059>.
- [9] 佐藤涼佑, 菊池誠二, 岩知道均一, 三元触媒に担持されたパラジウムの粒子成長特性, 自動車技術会論文集 Vol. 47, No. 1 (2016) 109-114, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.47.109>
- [10] H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani, Effect of Severe Thermal Aging on Noble Metal Catalysts, *Stu. Surf. Sci. Catal.* 71 (1991) 617-628, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63006-2](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63006-2).
- [11] 新庄博文, 鈴木正, 高橋直樹, 横田幸治, 杉浦正治, 松浦慎次, ランタンおよびバリウム添加パラジウム三元触媒の耐久性, 日本化学会誌 (化学と工業化学) 1996 巻 5 号 433-440, <https://doi.org/10.1246/nikkashi.1996.433>
- [12] 杉浦正治, 自動車用触媒の呼吸作用と活性, *触媒* Vol. 40, No. 2 (1998) 94-95
- [13] J. R. Gonzalez-Velasco, J. A. Botas, R. Ferret, M. P. GonzalezMarcos, J.-L. Marc, M. A. Gutierrez-Ortiz, Thermal aging of Pd/Pt/Rh automotive catalysts under a cycle oxidizing-reducing environment, *Catal. Today* 59 (2000) 395-402, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00304-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00304-7).
- [14] S. B. Kang, S. J. Han, S. B. Nam, I. Nam, B. K. Cho, C. H. Kim, S. H. Oh, Effect of Aging Atmosphere on Thermal Sintering of Modern Commercial TWCs, *Top. Catal.* 56 (2013) 298-305, <https://doi.org/10.1007/s11244-013-9970-z>.
- [15] C. A. Müller, M. Maciejewski, R. A. Koepfel, A. Baiker, Combustion of methane over palladium/zirconia: effect of Pd-particle size and role of lattice oxygen, *Catal. Today* 47 (1999) 245-252, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00305-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00305-8).
- [16] S. Hinokuma, H. Fujii, M. Okamoto, K. Ikeue, M. Machida, Metallic Pd Nanoparticles Formed by Pd-O-Ce Interaction: A Reason for Sintering-Induced Activation for CO Oxidation, *Chem. Mater.* 22 (2010) 6183-6190, <https://doi.org/10.1021/cm102355x>.
- [17] 日隈聡士, 藤井洸明, 岡元まどか, 池上啓太, 町田正人, Pd/CeO₂ の熱処理による CO 酸化触媒活性の向上, *触媒学会誌* Vol. 52, No. 6 (2010) 441-443
- [18] H. Jeong, J. Bae, J. W. Han, H. Lee, Promoting Effects of Hydrothermal Treatment on the Activity and Durability of Pd/CeO₂ Catalysts for CO Oxidation, *ACS Catal.* 7 (2017) 7097-7105, <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01810>.
- [19] Giulia Spezzati, Y. Su, J. P. Hofmann, A. D. Benavidez, A. T. DeLaRiva, J. McCabe, A. K. Datye, E. J. M. Hensen, Atomically Dispersed Pd-O Species on CeO₂ (111) as Highly Active Sites for Low-Temperature CO Oxidation, *ACS Catal.* 7 (2017) 6887-6891, <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b02001>.
- [20] X. Chen, Y. Cheng, C. Y. Seo, J. W. Schwank, R. W. McCabe, Aging, re-dispersion, and catalytic oxidation characteristics of model Pd/Al₂O₃ automotive three-way catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 163 (2015) 499-509, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.08.018>.

- [21] Q. Zheng, R. Farrauto, M. Deeba, Part II: Oxidative Thermal Aging of Pd/Al₂O₃ and Pd/Ce_xO_y-ZrO₂ in Automotive Three Way Catalysts: The Effects of Fuel Shutoff and Attempted Fuel Rich Regeneration, *Catal.* 5 (2015) 1797-1814, <https://doi.org/10.3390/catal5041797>.
- [22] J. A. Lupescu, J. W. Schwank, K. A. Dahlberg, C. Y. Seo, G. B. Fisher, S. L. Peczonczyk, K. Rhodes, M. J. Jagner, L. P. Haack, Pd model catalysts: Effect of aging environment and lean redispersion, *Appl. Catal. B Environ.* 183 (2016) 343-360, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.018>.
- [23] J. A. Lupescu, J. W. Schwank, G. B. Fisher, X. Chena, S. L. Peczonczyk, A. R. Drews, Pd model catalysts: Effect of aging duration on lean redispersion, *Appl. Catal. B Environ.* 185 (2016) 189-202, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.012>.
- [24] J. A. Lupescu, J. W. Schwank, G. B. Fisher, J. Hangan, S. L. Peczonczyk, W. A. Paxton, Pd model catalysts: Effect of air pulse length during redox aging on Pd redispersion, *Appl. Catal. B Environ.* 223 (2018) 76-90, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.055>.
- [25] M. Machida, Y. Uchida, Y. Ishikawa, S. Hinokuma, H. Yoshida, J. Ohyama, Y. Nagao, Y. Endo, K. Iwashina, Y. Nakahara, Thermostable Rh Metal Nanoparticles Formed on Al₂O₃ by High-Temperature H₂ Reduction and Its Impact on Three-Way Catalysis, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 24584-24591, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b06657>.
- [26] 津田豊史, 三浦和也, 木俣文和, 岩知道均一, 中原祐之輔, 後藤秀樹, 三木健, 細川三郎, 朝倉博行, 羽田政明, 高温還元した Rh 触媒の排気ガス浄化反応と反応機構解析, *自動車技術会論文集* Vol. 51, No. 5 (2020) 761-766, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.51.761>
- [27] S. B. Kang, S. J. Han, S.B. Nam, I. Nam, B. K. Cho, C. H. Kim, S. H. Oh, Activity function describing the effect of Pd loading on the catalytic performance of modern commercial TWC, *Chem. Eng. J.* 207-208 (2012) 117-121 (2012), <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.003>.
- [28] S. B. Kang, J. B. Lim, D. Jo, I.-S. Nam, B. K. Cho, S. B. Hong, C. H. Kim, S. H. Oh, Ostwald-ripening sintering kinetics of Pd-based three-way catalyst: Importance of initial particle size of Pd, *Chem. Eng. J.* 316 (2017) 631-644, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.136>.
- [29] W. Boll, S. Tischer, O. Deutschmann, Loading and aging effects in exhaust- gas after-treatment catalysts, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 10303, <http://dx.doi.org/10.1021/ie100516j>.
- [30] U. Lassi, R. Polvinen, S. Suhonen, K. Kallinen, A. Savimäki, M. Härkönen, M. Valden, R.L. Keiski, Effect of ageing atmosphere on the deactivation of Pd/Rh automotive exhaust gas catalysts: Catalytic activity and XPS studies, *Appl. Catal. A Gen.* 263 (2004) 241-248, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.024>.
- [31] 福富駿祐, 丹功, 永井亮, 小倉明, 吉田秀人, 竹田精治, 環境制御型透過電子顕微鏡による雰囲気変動下における Pd 粒子の劣化挙動解析, *自動車技術会学術講演会予稿集*, JSAE 20196022 (2019)
- [32] A. K. Datye, Q. Xu, K. C. Kharas, J. M. McCarty, Particle size distributions in heterogeneous catalysts: What do they tell us about the sintering mechanism ?, *Catal. Today* 111 (2006) 59-67, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.10.013>.
- [33] Q. Xu, K. C. Kharas, B. J. Croley, A. K. Datye, The Sintering of Supported Pd Automotive Catalysts, *ChemCatChem* 3 (2011) 1004-1014, <https://doi.org/10.1002/cctc.201000392>.
- [34] T. W. Hansen, A. T. Delariva, S. R. Challa, A. K. Datye, Sintering of catalytic nanoparticles: particle migration or Ostwald ripening ?, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1720-1730, <https://doi.org/10.1021/ar3002427>.
- [35] H. Jen, J. Girard, G. Cavataio, M. Jagner, Detection, Origin and Effect of Ultra-Low Platinum Contamination on Diesel-SCR Catalysts, *SAE Tech. Paper* 2008-01-2488 (2008), <https://doi.org/10.4271/2008-01-2488>.

- [36] X. Chen, N. Currier, A. Yezerets, K. Kamasamudram, Mitigation of Platinum Poisoning of Cu-Zeolite SCR Catalysts, SAE Tech. Paper 2013-01-1065 (2013), <https://doi.org/10.4271/2013-01-1065>.
- [37] K. Leistner, C. G. Braga, A. Kumar, K. Kamasamudram, L. Olsson, Volatilisation and subsequent deposition of platinum oxides from diesel oxidation catalysts, Appl. Catal. B Environ. 241 (2019) 338-350, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.022>.
- [38] D. Kunwar, C. Carrillo, H. Xiong, E. Peterson, A. DeLaRiva, A. Ghosh, G. Qi, M. Yang, M. Wiebenga, S. Oh, W. Li, A. K. Datye, Investigating anomalous growth of platinum particles during accelerated aging of diesel oxidation catalysts, Appl. Catal. B Environ. 266 (2020) 118598, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118598>.
- [39] S. Matsuura, A. Hirai, K. Arimura, H. Shinjoh, Development of Three-Way Catalyst with Using Only Pd as Activator, SAE Tech. Paper 950257 (1995), <https://doi.org/10.4271/950257>.
- [40] 松本伸一, 松浦慎次, 新庄博文, バラジウムのみを使用した三元触媒の開発と実用化, 触媒 Vol. 37, No. 6 (1995) 496-497
- [41] H. Shinjoh, N. Isomura, H. Sobukawa, M. Sugiura, Effect of Alkaline Addition on Hydrocarbon Oxidation Activities of Palladium Three-way Catalyst, Stu. Surf. Sci. Catal. 116 (1998) 83-91, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80866-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80866-5).
- [42] H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani, Periodic operation effects in propane and propylene oxidation over noble metal catalysts, Appl. Catal. 49 (1989) 195-204, [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)83016-X](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)83016-X).

第 2-2 章 Pd 触媒のライトオフ特性と表面反応解析

1. 緒言

Pd は、三元性能と調達コストのバランスが良いため、貴金属のなかで TWC に最も多く担持されており、熱心に研究されている [1-9]。とくに、熱劣化は初期の触媒活性を大幅に低下させるため、解決すべき重要なテーマである [10-13]。前章で述べたように、量産タイプの Pd 触媒（2 層型の場合、Pd 層を指す）では、ガソリンエンジンの実使用環境を想定した熱耐久後に Pd 粒子が 50 nm を超えるサイズに粗大化し、活性点の減少によってライトオフ性能が大幅に低下してしまう。

Pd 触媒の熱劣化抑制やライトオフ性能向上に関しては、 Al_2O_3 や $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ などの Pd サポート材が重要な影響因子で、アルカリ土類や希土類金属などの添加材を含めた多くの技術が検討されている [14-24]。

また、熱劣化や活性サイトの反応機構に関する研究も進展している [25-28]、Lassi らは [25]、量産タイプの Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{+CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒について耐久雰囲気の影響を調査した。彼らは、Pd のシンタリング耐性は還元雰囲気（3% CO）耐久よりも酸化雰囲気（3%～21% O_2 ）耐久の方が高く、その要因として、PdO の揮発性と表面張力が Pd メタルよりも低いことを挙げている。Kang らは [26]、Ce, Zr, Ba, La を含む量産型 Pd/ Al_2O_3 触媒の熱劣化がオストワルド熟成のシンタリング機構で進行するという。Machida らは [28]、in situ 拡散反射分光法を用いた解析によって、エンジンで高温耐久した Pd/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 触媒におけるライトオフ性能の低下は、Pd-CeO₂-ZrO₂-気相ガスが接する三相界面域 [27] の減少に起因することを明らかにしている。しかしながら、実使用環境でシビアに耐久した Pd 触媒では、ライトオフ反応における活性サイトの構造的影響など、多くの未解明な点が残されている。

したがって、本章では TWC に最も多量に使用する Pd の性能向上指針を得るため、エンジンの雰囲気変動をとともなう熱耐久を与えた、シンタリング度合いが異なる Pd 触媒を解析し、ライトオフ性能と Pd 粒子表面の反応特性との関係を明らかにすることを目的とした。

供試した Pd 触媒は、量産型 TWC の Pd 層に広く採用されている、Pd/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ と Pd/ Al_2O_3 の混合触媒（Pd/CZ+A）を選定した。その Pd/CZ+A 触媒を Stoich./Lean/Rich の高温熱耐久サイクルで耐久し、シャシーダイナモやエンジンダイナモにて、触媒のライトオフ特性を評価した。また、熱耐久触媒から採取した粉末サンプルを用いて、触媒のキャラクタリゼーションとモデルガス評価や CO 流通後の FT-IR 計測などを行い、Pd/CZ+A 触媒の表面反応機構を解析した。

なお、実使用環境の触媒性能を予測するうえで、エンジン排気とモデルガスによる触媒活性評価の比較は重要である。実機評価では、一般に触媒成分をハニカム担体にコートしたモノリスタイプのフルスケール品が使用される。しかしながら、基礎研究における実験室（ラボ）評価では、通常パウダー触媒とモデルガスを用いるため、評価条件が実機の評価条件と大きく異なる。実現象を捉えるには、排気組成の違いに加え、

ウォッシュコート内の物質移動だけでなく、モノリス内の空間的な温度分布を考慮すべきであり [29-31]、実機とラボにおける評価結果の解離が懸念される。このため、本研究では、共通の触媒サンプルを用いて、実機とラボにおけるライトオフ性能評価の相関性も吟味した。

2. 実験方法

2.1. 供試触媒と耐久手法

供試触媒の仕様を図 1 に示す。実使用環境の触媒反応機構解明を主眼に据えて、Pd サポート材は実用的なセリアージルコニア ($\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$: CZ) 材とアルミナ (Al_2O_3 : A) 材を用いた。供試触媒は CZ と A に Pd を担持し、粉体を各々 50% の重量比で混合調製したサンプル (Pd/CZ+A と表記) で、焼成条件は Air 600 °C 3 h である。なお、触媒構成と現象の複雑化を回避するため、一般に量産触媒に含まれる Ba は添加していない。Pd 担持量は 2.0 g/L (2 wt.%) を基本とし、触媒の耐久条件を限定して 1.0 g/L, 4.0 g/L, 8.0 g/L 品も評価した。車両やエンジンで評価するモノリス触媒のハニカムには、4 角セル 4.3 min/600 cpsi 担体を用いた。

触媒耐久は、エンジンダイナモ (E/D) 上にてエンジン排気ガスで行った。耐久中の雰囲気変化と触媒温度特性を図 2 に示す。触媒は、実使用の熱劣化を模擬するため、第 2-1 章と同じ条件、ストイキ (Stoich. : 24 s) + 燃料カット (Lean : 3.0 s) + リッチ (Rich : 3.0 s) の複合サイクル (SLR : 1 cycle 30 s) で耐久した [28]。

耐久パラメータは、耐久時間とハニカム担体中心の最高温度である。1000 °C 40 h を基本として、700 °C, 800 °C, 900 °C と 80 h, 120 h, 160 h の耐久を実施した。

PGM Loading	Pd 1.0 g/L, 2.0 g/L, 4.0 g/L, 8.0 g/L
Support	$\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ (CZ) + Al_2O_3 (A)
	CZ $\text{Ce/Zr/La/Nd} = 40/50/4/6$
	A $3\% \text{ La-Al}_2\text{O}_3 : \gamma$
Binder	Al_2O_3
Washcoat	100 g/L + Binder 10 g/L
Substrate	Cordierite $\text{Ø}105.7 \text{ mm} \times \text{L}114 \text{ mm}$ 4.3 mil/600 cpsi, 1.0 L



図 1 供試触媒の仕様

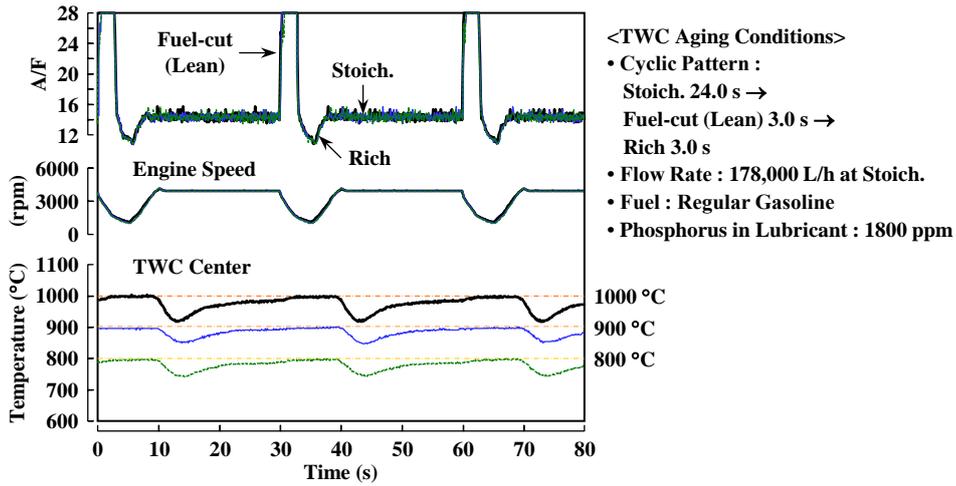


図2 エンジンによる触媒耐久中の触媒温度特性

2.2. 触媒評価手法

触媒を乗用車の排気系に装着し、図3に示すように、シャシーダイナモ（C/D）上で欧州モード（NEDC）運転時のエミッションを計測した。C/Dにおけるライトオフ性能の指標として、エンジン始動後40 s～200 s間のHC、CO、NO_x平均浄化効率を用いた。

また、E/Dベンチでは、図4に示す条件でライトオフ特性を評価した。触媒を7 °C/sで昇温し、排気ガスの浄化率が50%に達した時の触媒入口温度（T50）をE/Dにおけるライトオフ性能の指標とした。

A) Chassis Dynamo Test



<NEDC Mode Evaluation>

- Vehicle : Light Duty, CVT
- Engine : 3A92-1.2 L (PI)
- Inertia Weight : 1,020 kg
- Fuel : Premium Gasoline

図3 シャシーダイナモでの評価条件

B) Engine Dynamo Test



<Light-off Evaluation>

- TWC Inlet 100 °C → 400 °C
- Temp. Control : +7 °C/s
- A/F Control : Stoich. F/B
- SV : 61,200 h⁻¹ at Stoich.

図4 エンジンダイナモ試験の評価条件

ラボのライトオフ評価は固定床流通式反応装置を使用した。50 mg の粉末触媒を石英製反応管に充填し、Stoich. 組成 (NO=0.15%, CO=0.35%, C₃H₆=0.1% C, O₂=0.25%, H₂O=10%, N₂ balance) の反応ガス流通下 (500 mL/min) , 600 °C で 30 min 前処理した。その後、40 °C まで冷却した後、上記 Stoich. 組成のモデルガス流通下 (500 mL/min, SV = 600,000/h) にて、600 °C まで 10 °C/min で昇温し、ライトオフ特性や T50 を評価した。

また、NO 還元と CO や C₃H₆ 酸化の反応速度は、それらの浄化効率が 5~30% (反応律速) になるように、触媒量を 5~50 mg の範囲で調整したライトオフ実験より導出した。

2.3. 触媒分析手法

C/D や E/D で触媒活性を評価した後、ラボ実験と劣化触媒の物性値分析を行うため、触媒パウダーを採取した。図 5 に示すように、フルスケールのハニカム担体を解体した後、ハニカム上流部 15 mm と下流部 15 mm を取り除いたコーゼライト基材から触媒ウォッシュコートのみをできるだけ慎重に掻き取った。

触媒のキャラクタリゼーションには、以下の手法を用いた。

- 1) 透過型電子顕微鏡-エネルギー分散型 X 線分析装置 (Transmission Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectrometer, TEM-EDS) : Pd 粒子の存在状態観察
- 2) X 線回折 (X-ray Diffraction, XRD) : Pd および CeO₂-ZrO₂ の状態解析, 結晶子サイズ算出
- 3) H₂ 昇温還元法 (Temperature-programmed reduction by H₂, H₂-TPR) : Pd サイトの表面分子挙動解析
- 4) O₂ パルス法 : 酸素吸蔵量 (OSC) 算出
- 5) CO 吸着 (CO パルス) 法 : CO 吸着量と Pd 粒子のサイズ算出
- 6) BET 法 (窒素注入) : ウォッシュコートの比表面積算出

XRD 解析では、Pd 触媒を 5% H₂ / N₂ で 400 °C 30 min 還元処理したサンプルを用い、Scherrer の式より Pd 結晶子径を算出した [32]。H₂-TPR プロファイルは、触媒に 5% H₂/Ar ガスを 30 mL/min で供給し、室温から 800 °C に 10 °C/min で昇温させた実験で取得した [33]。H₂ 消費は熱電導度検出器でモニタした。800 °C までの H₂-TPR 終了後、600 °C で還元したサンプルを O₂ パルス法により、酸素吸蔵量 (OSC) を計測した。

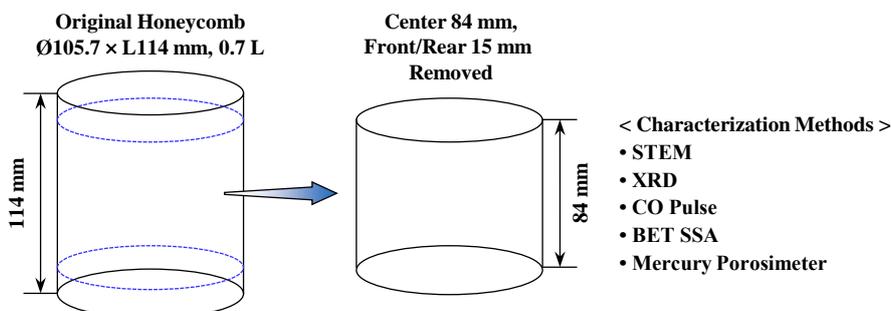


図 5 触媒粉末の採取方法と分析手法

CO パルス法の計測では、前処理として 5% H₂/He ガスで、400 °C 15 min 間還元した。その後、CeO₂-ZrO₂ 上に吸着した CO を Pd 粒子に吸着した CO として過剰に見積もることを避けるため、図 6 に示す、Takeguchi らが提唱した、前処理として CO₂ を供給する手法を採用した [34]。なお、CO 吸着量から Pd の粒子サイズを算出する際、Pd 表面における CO 吸着の量論比を 1.0 と仮定した [35, 36]。また、触媒回転頻度 (Turnover frequency, TOF) は、CO パルス法から求めた Pd 粒子サイズを使って、その表面原子数と各成分の反応速度より計算した。

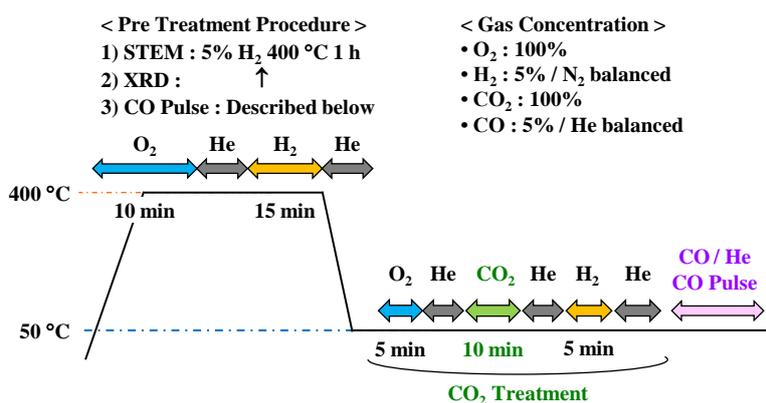


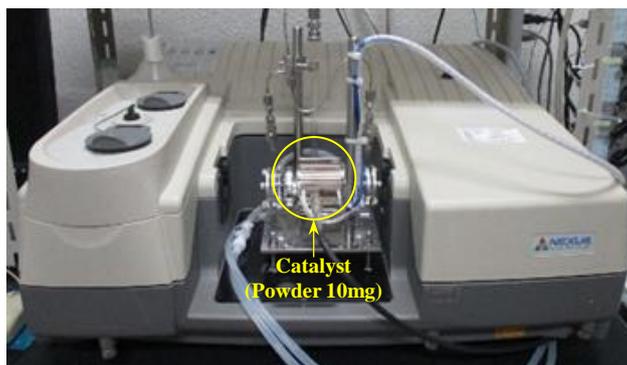
図 6 CO パルス法の計測手順

2.4. FT-IR 計測

三元反応は貴金属粒子の表面や界面で進行するため、その構造状態や形態が活性を支配する因子である。とくにガソリンエンジンの使用環境下では、雰囲気変化によって貴金属粒子表面の酸化・還元状態が異なり、それに応じて触媒活性が変化する。このため、三元触媒の反応特性を理解するには、貴金属粒子の構造状態解析が必要である。

本研究では、CO をプローブ分子としたフーリエ変換赤外分光光度計 (Fourier Transform - Infrared spectrometer, FT-IR) を用いて、Pd 粒子の表面状態を解析した。IR 実験では、Stoich. 組成のモデルガスで前処理後、大気に曝すことなく吸着 CO 種の IR 測定を実施しており、広義では "in situ" 測定に相当すると考える。

図 7 に FT-IR 測定に用いた装置の概観と計測手順を示す。ライトオフ実験と同じ Stoich. 組成の反応ガスを 400 °C 1 h 流通後、清掃化のため He でページし、50 °C まで冷却してバックグラウンドスペクトルを測定した。その後、0.35 % CO / He 供給時の 5 min 間とその後の He パージ中の 20 min 間、1 min 毎に IR 計測した。



<Pre-treatment and Measurement>

- 1) Room Temp. → 400 °C, 1 h Hold (NO 0.15%, CO 0.35%, C₃H₆ 0.1% C, O₂ 0.25%, H₂O 2.0% / He)
- 2) He Purge (400 °C, 10 min)
- 3) Cool down to 50 °C (He) : Back-ground Measurement
- 4) CO 0.35% / He (5 min) : Measurement of 1 min Interval
- 5) He Purge (20 min) : Measurement of 1 min Interval

図 7 FT-IR 計測装置の外観と計測手順

3. 結果および考察

3.1. 熱耐久した Pd 触媒のライトオフ特性と物性変化

はじめに、C/D 上の車両評価で得られた、Pd/CZ+A 触媒 (Pd 2.0 g/L) の排気ガス浄化特性を図 8 に示す。図 8 では、耐久触媒の代表例として、SLR 1000 °C 40 h 耐久品と 1000 °C 160 h 耐久品をフレッシュ品と比較した。フレッシュ品の排気ガス浄化性能に対して、1000 °C 40 h や 1000 °C 160 h 品の触媒活性は大幅に低下している。HC と NO_x に着目すると、フレッシュ品ではエンジン始動後約 40 s 後にそれらの浄化効率が立ち上がっているが、1000 °C 40 h 品では約 68 s, 1000 °C 160 h 品では約 85 s も要している。また、供試触媒には Rh を担持していないため、車速が高まる区間 (60 s と 140 s あたり) におけるフレッシュ品と 1000 °C 耐久品の NO_x 排出濃度の差が顕著である。

次に、触媒のキャラクタリゼーション結果を提示する。まず、Pd/CZ+A 触媒のフレッシュ品と熱耐久品の XRD パターンを図 9 に示す。すべてのサンプルは XRD パターンに、CeO₂-ZrO₂ 固溶体の立方相 [37-39], Pd メタル, および残渣成分であるコージェライトに帰属する 3 つのピークが認められた。Al₂O₃ の帰属ピークは見られず、Al₂O₃ は熱耐久後もアモルファス状態でウォッシュコートに存在していると考えられる。一方、CeO₂-ZrO₂ の帰属プロファイルは、1000 °C 160 h 耐久品でも左右対称波形を示しており、CeO₂-ZrO₂ 固溶体の偏析や相分離が生じていないことを示している。

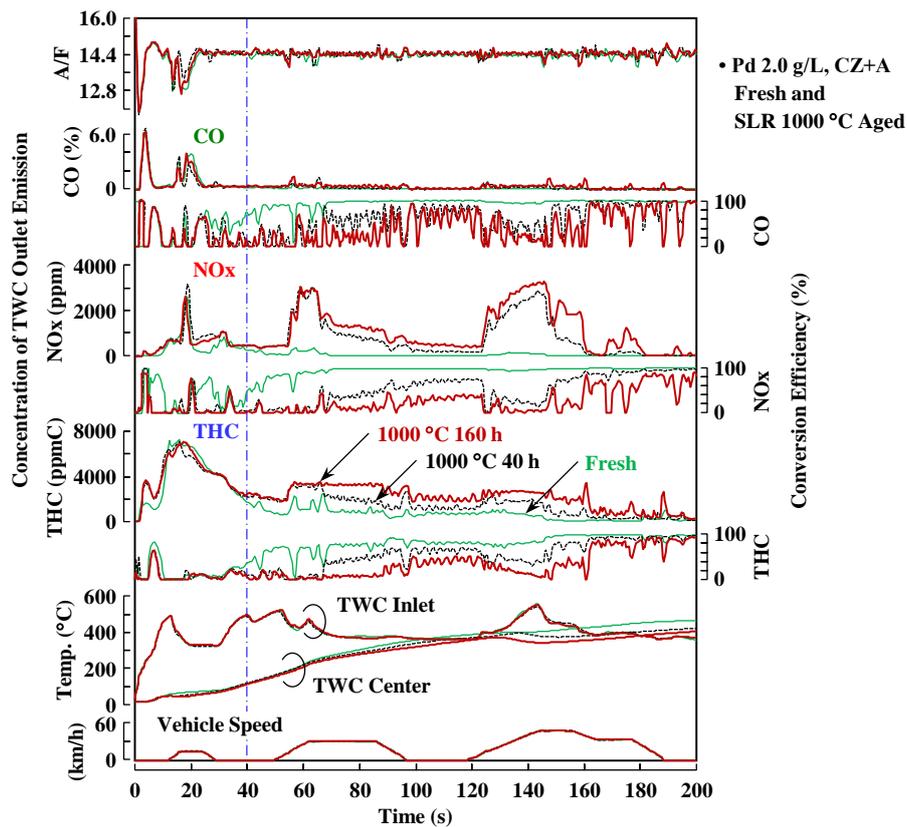


図 8 C/D における触媒ライトオフ過程の排気ガス浄化特性

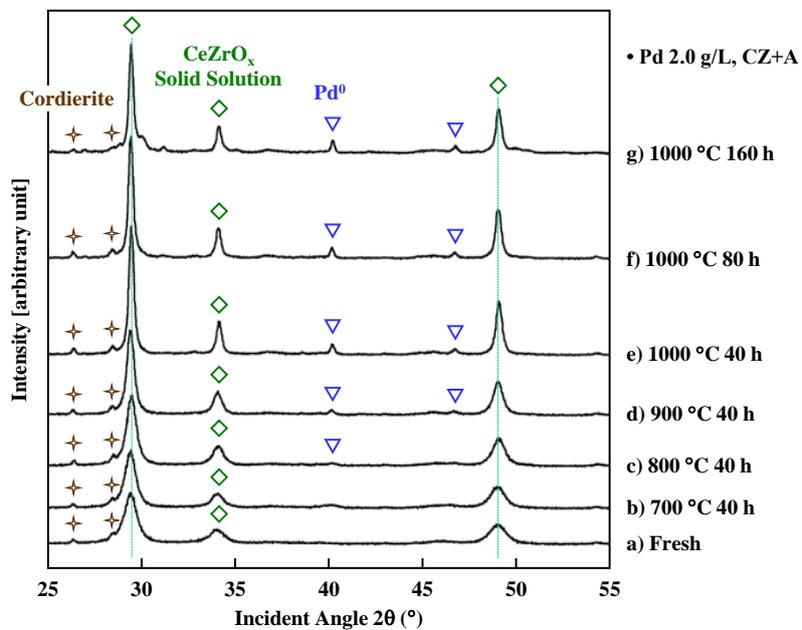


図 9 触媒耐久の熱負荷を変化させた Pd/CZ+A 触媒の XRD プロファイル

エンジンによる触媒耐久の影響をみると、CeO₂-ZrO₂とPdメタルの帰属ピークはともに熱負荷が増すほど高まり、シャープな波形に変化していることが明らかである。とくに、1000℃耐久品ではCeO₂-ZrO₂とPd結晶子の粗大化が顕著に見受けられる。そこで、CeO₂-ZrO₂とPdの結晶子サイズをX線ラインプロファイルからScherrerの式より算出し、各触媒の結果を表1に纏めた。表1には、BET表面積やCO吸着量から見積もったPdの粒子サイズ(直径)も記載した。Pd結晶子とPd粒子サイズは、耐久温度の上昇とともに単調に増加している。また、2つの手法で求めたPd結晶子とPd粒子サイズの値が比較的近いことから、Pd粒子は1つの結晶で存在していることを示唆している[40]。さらに、計算で求めたPd結晶子やPd粒子サイズは、とくに、1000℃耐久サンプルにおいて、CZの結晶子サイズよりも大きかった。このため、シビアな熱耐久後のPd粒子は、凝集したCeO₂-ZrO₂とAl₂O₃に接触していると思われる。

表1 供試Pd/CZ+A触媒のキャラクタリゼーション結果

Aging Temperature (°C)	Aging Duration (h)	Catalyst BET Surface Area (m ² ·g ⁻¹)	CZ Crystallite Diameter ^{x)} (nm)	Pd Crystallite Diameter ^{x)} (nm)	Pd Particle Diameter ^{y)} (nm)	Amount of CO Chemisorption (mol·CO·g-cat ⁻¹)	Total OSC at 600°C CZ Pd (μmol·O ₂ ·g-cat ⁻¹)
a) Fresh	0	87.4	8.9	n.d.	21.7	7.46 × 10 ⁻⁶	237.7
b) 700	40	76.0	10.4	9.3	27.7	5.99 × 10 ⁻⁶	220.7
c) 800	40	65.4	12.4	19.9	46.6	3.56 × 10 ⁻⁶	216.9
d) 900	40	55.7	18.7	54.2	77.3	2.15 × 10 ⁻⁶	209.9
e) 1000	40	41.6	35.8	128.2	159.0	1.05 × 10 ⁻⁶	226.6
f) 1000	80	41.1	39.9	222.6	236.9	6.98 × 10 ⁻⁷	184.4
g) 1000	160	42.8	45.2	228.6	230.3	7.22 × 10 ⁻⁷	171.3

x) Crystallite sizes of CZ and Pd were calculated by X-ray line-broadening analysis using Scherrer's equation.

y) Pd particlesize was determined from the amount of CO chemisorption assuming a stoichiometric ratio of 1.0 CO/Pds.

図10は、車両評価におけるコールドフェイズのライトオフ性能(図8: 40s~200s間の平均浄化効率)と各種物性値を触媒耐久の熱負荷に対してプロットした結果を示す。図10A)は耐久温度の影響、図10B)は耐久時間の影響である。ライトオフ期間中のCO浄化効率に代表される触媒活性は、エンジン耐久の熱負荷増大とともに低下する。ウォッシュコート表面積は耐久温度に対してリニアに低下するが、1000℃耐久では時間延長による低下が小さい。続いて、Pd粒子のシンタリング度合いに着目すると、実機耐久の熱負荷増大とともにPd粒子の凝集が進行しており、1000℃耐久によるPd粒子の粗大化が顕著である。また、図11に示したPd粒子のEDS観察画像からも、熱負荷増大にともなうPd粒子の粗大化が確認できる。1000℃160h耐久品では、直径が200nmを超える大きなPd粒子が存在し、大粒子の合体が生じていることがわかる。

さらに、図12に示すように、熱耐久後の触媒性能はPd粒子のシンタリング度合いと強い相関関係があり[1, 13, 19], 活性表面の減少がライトオフ性能の大幅な低下を引き起こしている。

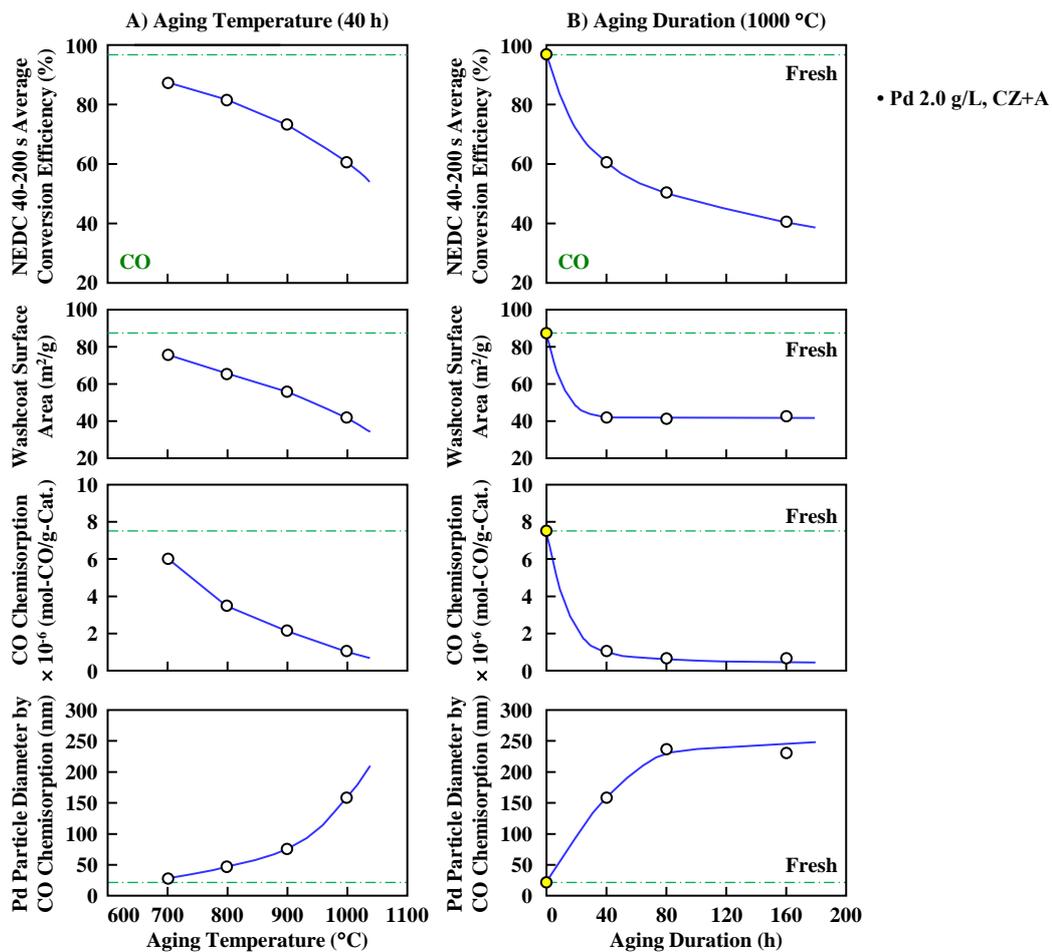


図 10 実機触媒耐久がライトオフ性能と各種物性値に及ぼす影響 A) : 耐久温度, B) : 耐久時間

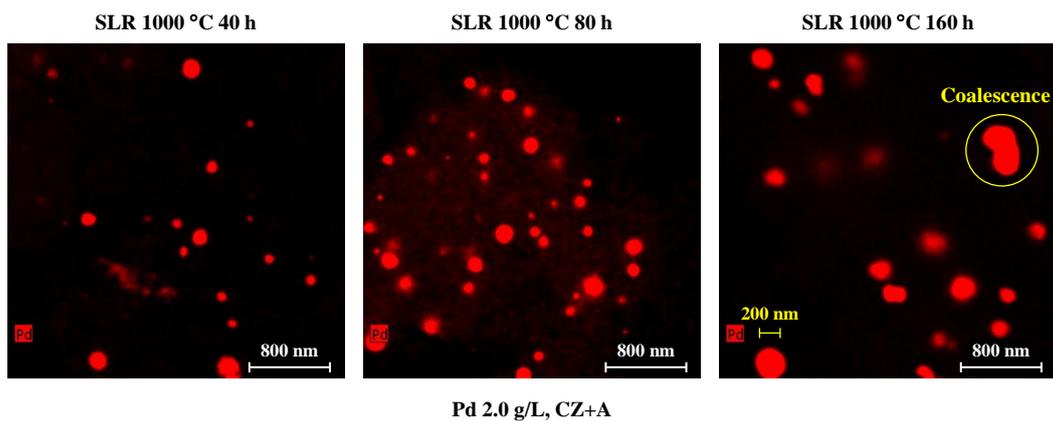


図 11 1000 °C 耐久触媒における Pd 粒子の存在状態

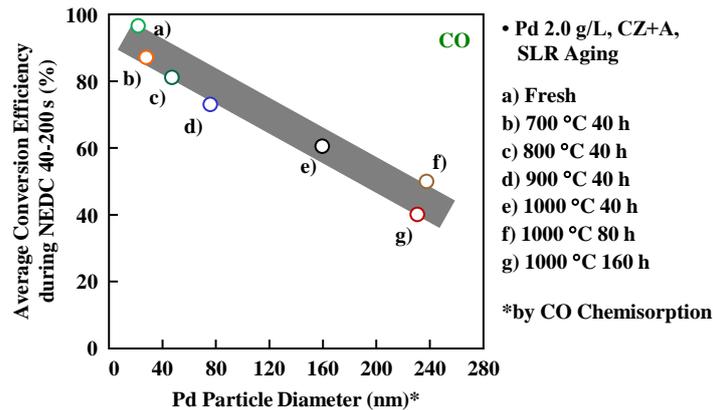


図 12 Pd 粒子サイズと車両評価ライトオフ性能の相関

なお、本章の実験では、SLR 1000 °C 40 h 耐久後の Pd 粒子サイズ（直径）がおおよそ 150 nm で、第 2-1 章の実験系ではおおよそ 50 nm であった。この Pd シンタリング度合いの大きな差の要因として、以下の相違点を考えている。

- 1) Pd サポート材の違い：前章の方がより新しい材料で、熱安定性が優れる
- 2) 触媒調製手法の違い：前章の方がより量産型に近い調整プロセスで、Pd の分散性が優れる [1]
- 3) 添加材の違い：前章では Ba を添加しており、副次的もしくは直接的な凝集抑制効果がある [15, 19, 22]

3.2. モデルガス評価とエンジン評価の相関性

触媒の基礎研究において、モデルガスを用いた実験室（ラボ）評価は、作動ガスの組成や流量さらに温度を自由に設定でき、現象を解明するうえで極めて有用である。しかしながら、自動車触媒の実使用環境は、エンジンの燃焼ガスが触媒に流入するため、排気ガス成分が極めて多く、かつガス流量や触媒温度は車両の走行条件に依存する。また、エンジンの排気系に装着される触媒は、一般にモノリス型ハニカム担体に触媒がコートされた、いわゆるフルスケール品であるのに対して、ラボ評価では通常触媒パウダーを使用する。

したがって、ラボ評価とエンジン評価では、触媒サイズ／ガス流量／ガス組成／昇温速度などがまったく異なるスケールであり [35-37]、ラボとエンジンで評価した触媒性能の比較は、意義深いと考えられる。

ここでは、ラボで評価した触媒のライトオフ性能（T50）と C/D で評価した触媒のライトオフ性能（図 8 における 40 s～200 s 間の平均浄化率）、および E/D で評価した触媒のライトオフ性能（T50）の 3 点の関係を吟味した。

E/D でモノリスタイプ Pd/CZ+A 触媒のライトオフ特性を評価した結果を図 13 に示す。触媒は、代表例として、1000°C 40h 耐久品である。図中には、触媒入口の A/F, THC, CO, NOx のガス濃度、および浄化効率とハニカム触媒の入口と中心温度を時系列で示している。E/D のライトオフ評価条件は、C/D における車両評価の触媒昇温特性を模擬するため、図中の 23 s 後にエンジンのスロットルを一気に開いて、触媒入口温度を急速昇温している。CO, HC 酸化と NOx 還元のライトオフは、図の 90 s 後に触媒中心温度の上昇として、観察される。この実験における CO 浄化効率を触媒入口温度に対してプロットすると、図 14 A) が得られる。

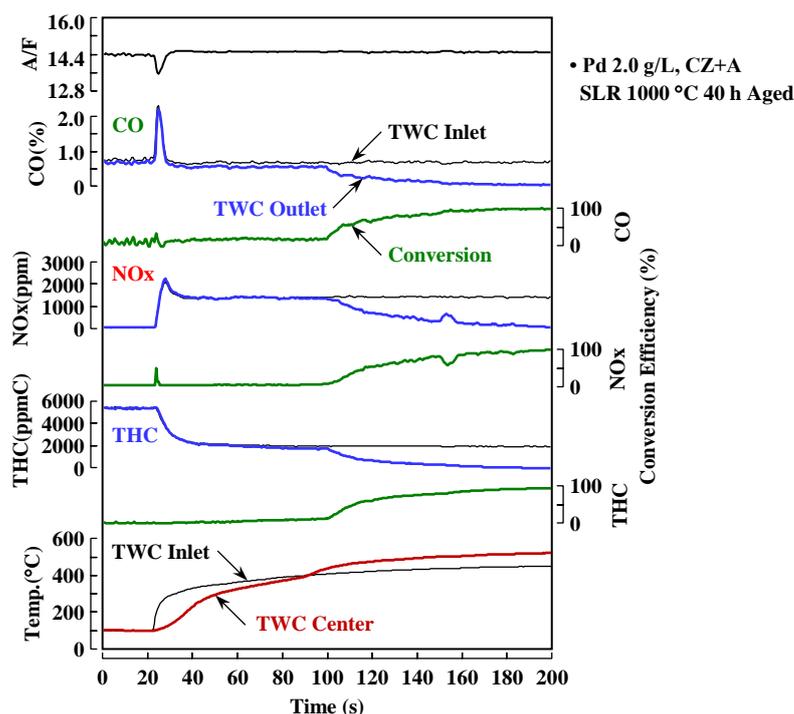


図 13 E/D における触媒ライトオフ過程の排気ガス浄化特性

一方、ラボで評価したライトオフ特性を図 14 B) に示す。図 14 A) と図 14 B) を対比してわかるように、ライトオフ性能に及ぼす触媒耐久の影響は、E/D 評価とラボ評価の傾向が一致している。図 15 に供試触媒のライトオフ性能における C/D 評価（エンジン始動後 40~200s 間の平均浄化率）と E/D 評価（T50）、およびラボ評価（T50）の関係を纏めた。図 15 A) が E/D 評価と C/D 評価の対比、図 15 B) がラボ評価と E/D 評価の対比を示す。2つの図から、熱耐久条件を変化させた Pd/CZ+A 触媒のライトオフ性能では、各評価は良好な相関があり、モデルガスによるパウダー評価で得られた知見は車両での特性予測に適用可能と言える。

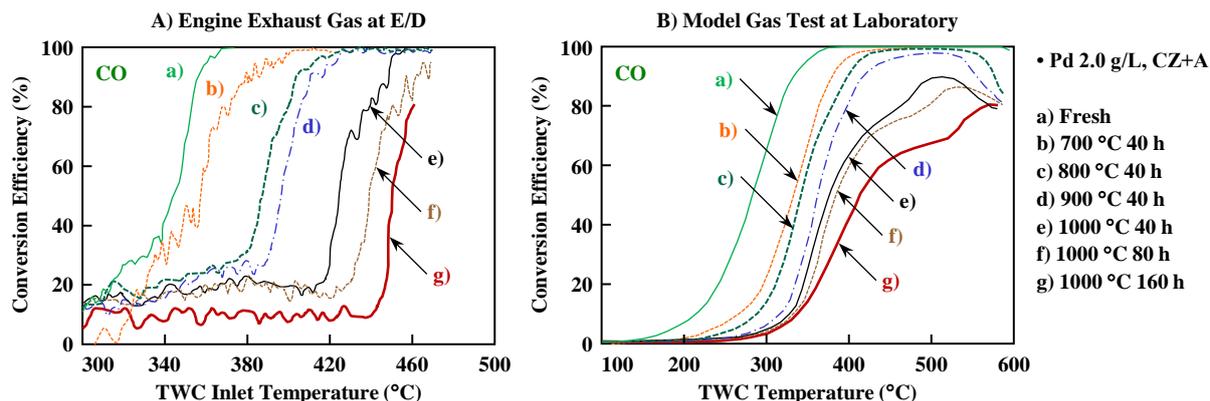


図 14 エンジン排気とモデルガスによるライトオフ特性 A): E/D 評価, B): ラボ評価

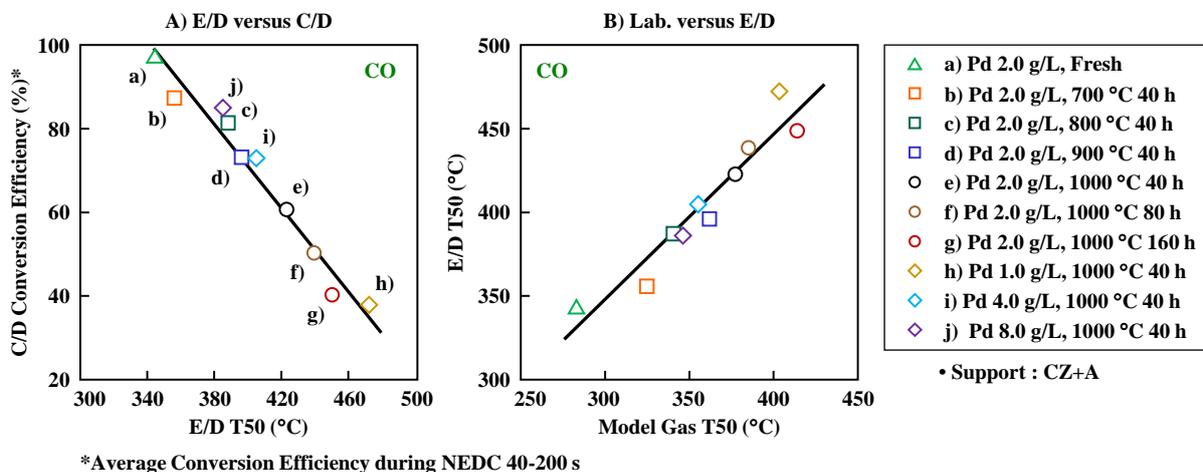


図 15 C/D 評価, E/D 評価とラボ評価の関係 A): E/D vs. C/D, B): ラボ vs. E/D

3.3. H₂-TPR による Pd/CZ+A 触媒の還元性

Pd/CZ+A 触媒の還元性と Pd とサポート材の相互作用を解析するため、H₂-TPR プロファイルを取得した。図 16 a) に示すように、Pd/CZ+A 触媒のフレッシュ品は、85 °C に Pd 酸化物と CZ インターフェースの還元 に 帰属する、耐久品とは異なる H₂ 消費ピークを有する [38-40]。また、図 16 b)-g) に見られるように、触媒 耐久の熱負荷を高めるほど、H₂ 消費のピークが徐々に高温側にシフトしており、注目すべき点である。

熱耐久後の Pd/CZ+A では、Pd 格子に吸着した H₂ の放出に 帰属する 71 °C のネガティブピークが見られる ため [41, 42]、エンジン評価後の触媒には、メタリックな Pd 種が存在していると考えられる。したがって、 熱耐久品で見られる 220 °C~425 °C の H₂ 消費ピークは、Pd-CZ インターフェースの還元起因すると推察 する。表 1 に示した、Pd 粒子や CZ 結晶子が触媒耐久温度の上昇にともない粗大化していることを考慮する と、H₂ 消費のピークシフトは、Pd-CZ インターフェースの特性変化を示唆している。

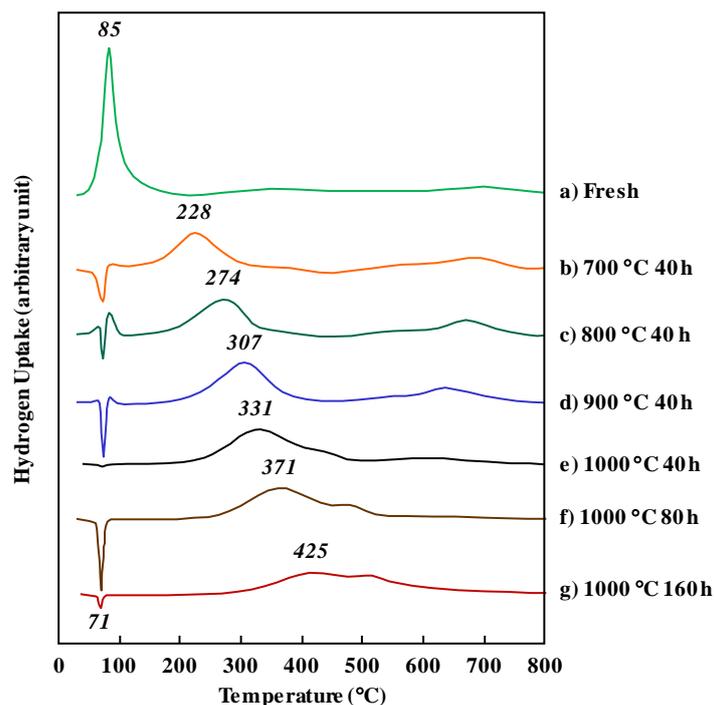


図 16 触媒耐久の熱負荷を変化させた Pd/CZ+A 触媒の H₂-TPR プロファイル

多くの研究者が、CeO₂をサポート材とした Pd 触媒の TWC 反応における活性サイトとしての三相界面の重要性を報告している [43-48]. 例えば, Martinez-Arias らは, 熱耐久した Pd/CZ/Al₂O₃ 触媒の CO と NO_x の浄化反応は活性種のシンタリングによって低下し, Pd と CZ インターフェースの減少をともなうと報告している [49]. また, Machida らは, Pd/CZ 触媒の高温耐久による活性低下は, Pd-CZ-気相ガスが接する三相界面領域の質, もしくは量の大幅な低下に起因すると述べている [28].

図 16 に見られるように, Pd-CZ インターフェースの還元による H₂ 消費ピークが, Pd 粒子や CZ 結晶子の粗大化とともに高温側にシフトしていることを考慮すると, Pd/CZ+A 触媒の熱耐久による性能劣化は, Pd-CZ インターフェースの質の低下が, 主要因と考えられる. Heo らも, 車両で耐久した TWC では Pd-CeO₂ の接触作用が弱まるため, 同様の活性低下を生じると報告している [50].

表 1 には, H₂-TPR 評価後に, O₂ パルス法で計測した各触媒の OSC 値を記載している. フレッシュ品や 700~1000 °C で 40 h 耐久したサンプルの OSC 値は殆ど変化しておらず, CZ の OSC 機能は保持されていると判断できる. ただし, 1000 °C で耐久時間を 80 h や 160 h に延長した触媒では, OSC 値が顕著に低下している. なお, 図 9 に示す XRD プロファイルから, CeO₂-ZrO₂ 固溶体の偏析や相分離は見られないが, CZ が有する実用上の OSC 性能は, 熱耐久の延長によって低下していると考えられる.

3.4. FT-IR 計測による CO 種の吸着特性

Stoich.反応組成のモデルガスで前処理した Pd/CZ+A 触媒のフレッシュ品と各種 SLR 耐久品について、CO 流通後に FT-IR 計測して得られたスペクトルを図 17 に示す。図 17 では、IR 強度のスケールを触媒毎に変更しており、耐久の熱負荷が高い触媒ほど、IR 強度が著しく低下している。

Pd 触媒の CO 吸着は、Pd 表面の酸化状態に応じて、 $> 2100\text{ cm}^{-1}$ 、 $2100\text{ cm}^{-1}\sim 2000$ と $< 2000\text{ cm}^{-1}$ の 3 つの IR バンドを与えることが知られており [51]、 2100 cm^{-1} を超える領域の IR バンドは、 $\text{Pd}^{\delta+}$ 上に linear 型に吸着した CO 種と考えられる [52, 53]。図 17 a) に示したフレッシュ品の IR プロファイルから、 2138 cm^{-1} 、 2082 cm^{-1} 、 2056 cm^{-1} に linear 型吸着 CO 種と、 1995 cm^{-1} 、 1926 cm^{-1} には bridge 型吸着 CO 種の生成が確認できる。

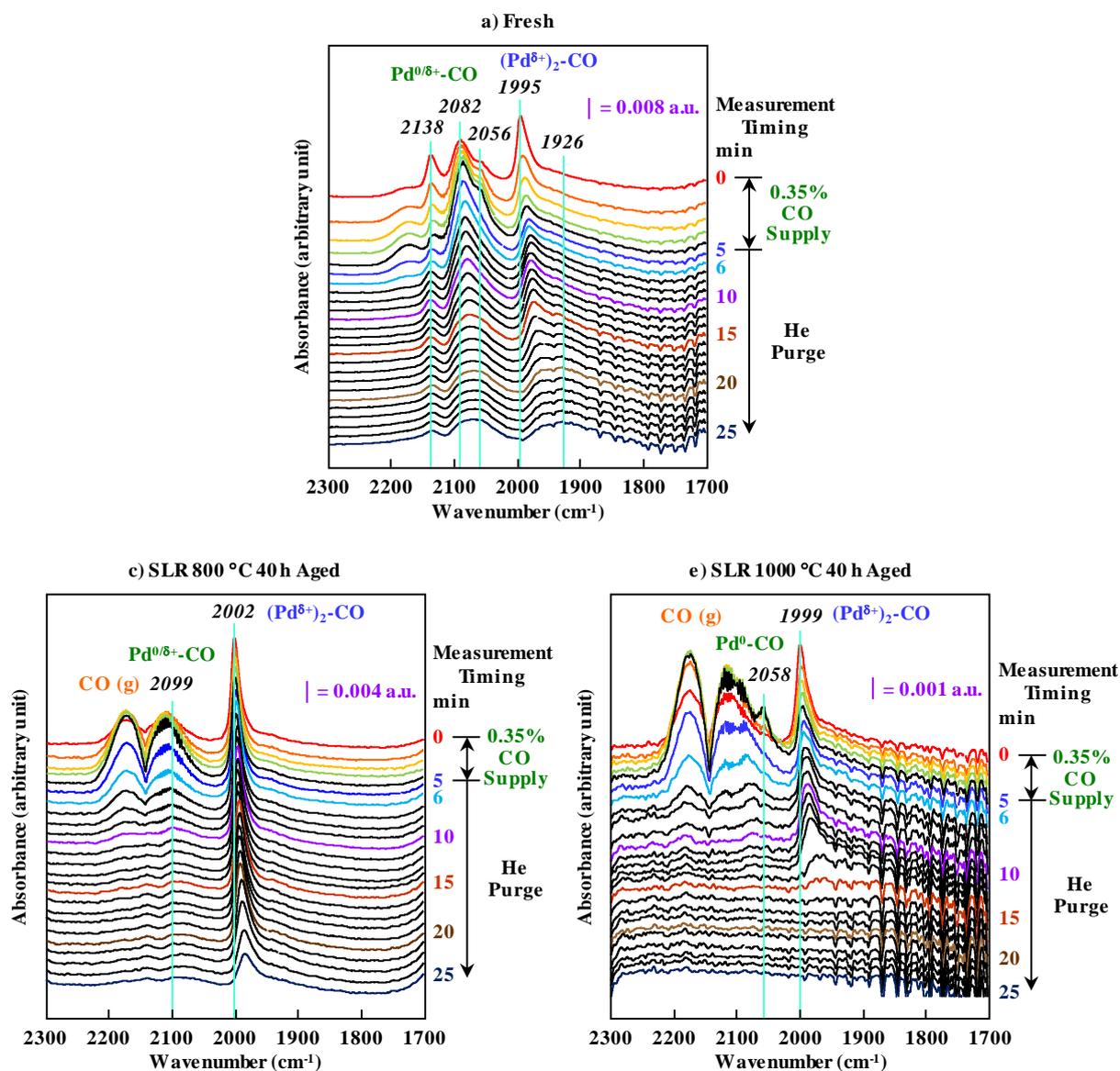


図 17 Pd/CZ+A 触媒の FT-IR プロファイル a): フレッシュ品, c): 800 °C 40 h 品, e): 1000 °C 40 h 品

いずれのピークも He パージ後に強度が低下し、低波数側へのピークシフトが見られた。これは、弱く吸着していた CO 分子が Pd サイト表面から脱離し、吸着 CO 分子同士の双極子相互作用が低下したためと考えられる [54].

次に、図 17 c), e) に示す熱耐久品では、CO 導入直後に、bridge 型 CO 種の生成が観察できる。5 min 後の He パージによる気相 CO 分子の除去にともなって、bridge 型 CO 種による IR 吸収ピークも低下した。

以上の結果より、フレッシュ品と熱耐久品の Pd 粒子表面には、比率は大きく異なるものの、2 種類の CO 吸着サイトが存在していることがわかる。

さらに、触媒の耐久温度や耐久時間が Pd 粒子表面の CO 吸着特性に及ぼす影響を解析するため、0.35% CO/He 供給 5 min 後の IR スペクトルを抽出して、比較した結果を図 18 に示す。

図 18 において、Pd 吸着 CO 種の IR スペクトルが、エンジン耐久の熱負荷によって大きく変化することに注目する必要がある。まず、図 18 a) に示した、Pd/CZ+A のフレッシュ品に着目すると、強度は弱いながらも明確な IR バンドが 2137 cm^{-1} に現れており、Stoich. 組成の反応ガスで前処理した Pd 粒子表面には、 $\text{Pd}^{\delta+}$ の酸化状態が存在することを示唆する。また、 2079 cm^{-1} と 1978 cm^{-1} に各々、Pd (111) 面のように低配位数の Pd^0 からなる corner サイトに linear 型と bridge 型に CO 吸着した [55-59]、強い IR バンドの存在が、特徴として挙げられる。

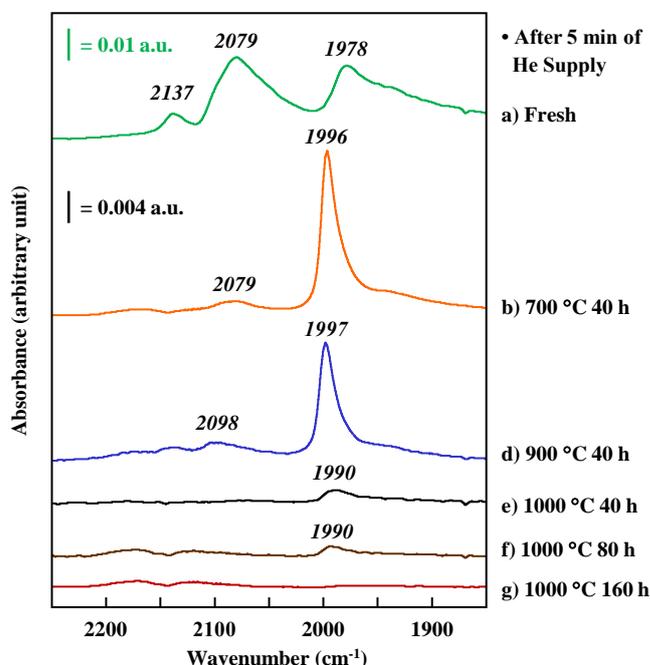


図 18 熱耐久の進行にともなう FT-IR プロファイルの変化

次に、熱耐久品では、フレッシュ品の 2137 cm^{-1} ($\text{Pd}^{\delta+}$) と 2079 cm^{-1} (Pd^0) に見られる、linear 型 CO 吸着に帰属する IR バンドは、大幅に低下している。また、 1997 cm^{-1} の bridge 型 CO 吸着に帰属する IR 強度は、熱負荷の増大とともに低下しており、これは Pd のシンタリングに起因すると考えられる。

Murata ら [60] と Haneda ら [61] は、 20 nm を超えるサイズの Pd 粒子が存在する Pd/ Al_2O_3 触媒では、bridge 型 CO 種の IR バンドが見られ、 Pd^0 サイト上の linear 型結合 CO 種の IR バンド強度は、Pd 粒子サイズの粗大化とともに徐々に低下することを報告しており、この実験結果と一致している。

一方、bridge 型 CO 吸着の IR バンドが、エンジン耐久後に 1978 cm^{-1} から 1997 cm^{-1} にシフトしていることに着目する必要がある。Murata らは、 1990 cm^{-1} 近傍の IR バンドは、Cs-STEM 観察との比較から、Pd 粒子の step サイト上の bridge 型 CO 吸着種と同定しており [60]、高温耐久品の触媒活性は、主に Pd 粒子の step サイトで進行していると考えられる。

以上のことから、量産型 Pd/CZ+A 触媒では、フレッシュ品の Pd 粒子表面は Pd (111) 面のような低配位数の corner サイトで構成されているが、エンジン耐久後に粗大化した Pd 粒子の表面は step サイトで占められていると捉えた。

3.5. 熱劣化した Pd 粒子の表面反応機構

はじめに、Pd/CZ+A 触媒のフレッシュ品と熱耐久品について、 $310\text{ }^\circ\text{C}$ の定常試験で得られた NO 還元と $\text{CO}/\text{C}_3\text{H}_6$ 酸化の反応速度を図 19 に示す。X 軸は各サンプルの CO 吸着量で整理した。図 19 に示すように、各成分の反応速度は、CO 吸着量の増加とともに指数関数的に高まることを確認した。

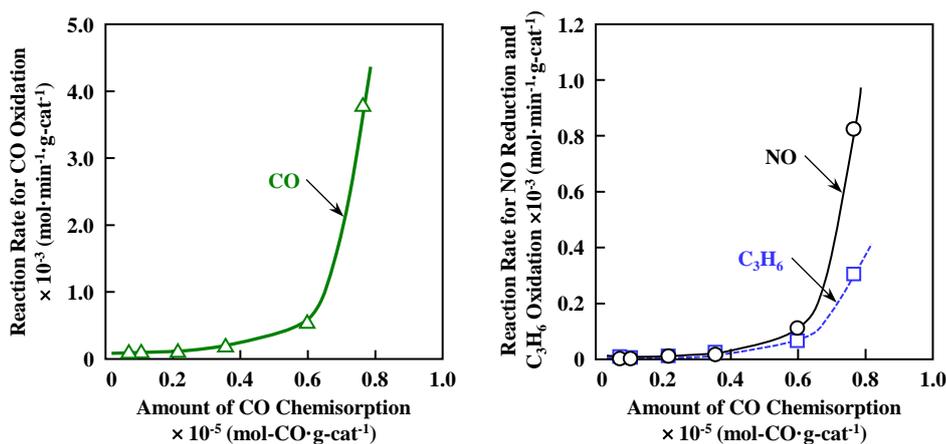


図 19 CO 吸着量と三元反応速度の関係

次に、CO パルス法から見積もった Pd 粒子サイズ（直径）に対する CO, NO, C₃H₆ 成分の TOF を図 20 に示す。TOF は、各触媒の Pd 粒子表面に存在する Pd 原子 1 個に対して、1 min 間に反応する各成分の mol 量で表現した。CO, NO, C₃H₆ の TOF はいずれも Pd 粒子サイズが 30 nm より小さくなるほど、著しく増大しており、Pd/CZ+A 触媒上では構造敏感反応が進行していることを示唆している。

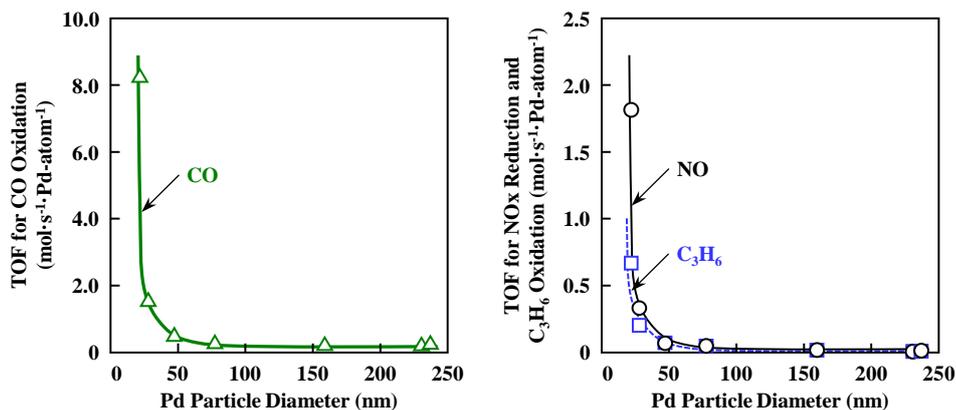


図 20 Pd 粒子サイズが TOF に及ぼす影響

Rainer らは、CeO₂ を含まない Pd/Al₂O₃ 触媒における CO + NO の反応速度を調べ、Pd 粒子の粗大化により TOF が高まることを報告している [62, 63]。また、Haneda らも CeO₂ を含まない Pd/Al₂O₃ 触媒の C₃H₆ 酸化活性における Pd 分散性の影響を評価し、Pd 分散性の低下にともない TOF が増大する、言い換えれば、Pd 粒子が大きいほど TOF が高まると述べている [61]。

一方、Howe らは CeO₂ 添加 Pd/Al₂O₃ 触媒において、1.5 nm より小さい Pd 粒子は、3-9 nm よりも高い TOF を示す結果を提示し、CeO₂ を添加した Pd/Al₂O₃ 触媒上の構造敏感反応を Pd-CeO₂ インターフェースが NO 解離の活性サイトとして寄与するためと説明している [64]。図 20 に示した Pd サイズと TOF の関係は、Howe らの結果と一致しており、Pd-CeO₂ インターフェースの関与が考えられる。また、Machida らは [28]、Pd/CeO₂-ZrO₂ 触媒は Pd/Al₂O₃ 触媒よりも高活性であり、Pd/CeO₂-ZrO₂ の熱劣化は、Pd-CeO₂-ZrO₂ 気相ガスが接する三相界面領域の活性サイト減少に起因するとの結論とも符合する。

以上のことから、本研究で実験した量産型の Pd/CZ+A 触媒は Pd/A と Pd/CZ (1:1) で構成されているが、三元反応の TOF に関しては、Pd/CZ の特性が支配的であると推測する。

最後に、Pd/CZ+A 触媒の表面反応機構について考察する。前項の CO 吸着による FT-IR 解析では、Pd のシタリング進行にともない、Pd (111) 面のような低配位数の corner サイトの Pd 粒子は減少するが、step サイトの Pd 粒子は増加することを明らかにした。そこで、触媒活性が高いと予測する corner サイトの比率変化を調べることで、熱劣化の進行にともなう Pd 粒子の表面反応機構を解析した。

corner サイトに存在する Pd 粒子の割合は、スペクトルフィッティングした linear 型と bridge 型 CO 吸着の IR バンド面積を用いて、次式より算出した。

$$\text{Pd corner サイト割合} = L / (L + 2 \times B) \quad 1)$$

L = linear 型 CO 吸着種のバンド面積, B = bridge 型 CO 吸着のバンド面積 = B

なお、bridge 型 CO 吸着では 2 つの Pd 原子に 1 つの CO 分子が吸着することから、総 IR バンド面積は、“L + 2 × B”として、corner サイトに存在する Pd 原子の割合を計算した。

図 21 は、Pd 粒子サイズに対する Pd corner サイト割合を示す。予測した通り、Pd corner サイト割合は Pd 粒子の粗大化とともに減少した。また、Pd 粒子が 50 nm より大きい領域では、その変化量が小さいことがわかった。図 20 と図 21 を比較すると、Pd 粒子サイズに対する Pd corner サイト割合の特性は、TOF の特性と良い相関が認められる。したがって、低配位数の corner サイトを形成する Pd 粒子が多いほど、TWC 反応に高活性であると考えられる。

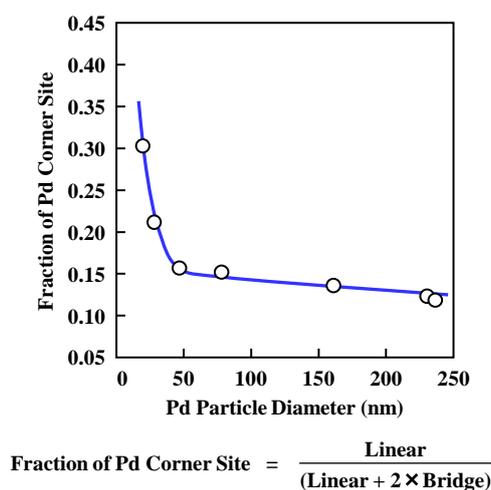


図 21 Pd 粒子サイズが三元反応速度に及ぼす影響

Pd (111) 面で生じる CO による NO 還元反応については、多くの研究者が解析しており [65, 66], Ikai らは、CO 吸着は Pd (100) 面の step 端サイトで、NO 吸着は Pd (211) 面の (111) terrace サイトで優先的に進行すると述べている [67].

一方、Goodman らは、高圧条件における Pd 結晶と平面モデル触媒の CO + NO 反応を調査し、Pd (111) 面の反応活性は Pd (100) 面よりも高く [62, 63, 68, 69], Pd (100) 面は NO 解離の活性を有すると述べており [62, 69], Pd/CZ+A 触媒の反応機構に関する、以下の考察と一致する.

- 1) フレッシュ品に見られるような小さな Pd 粒子では、主に低配位数の corner サイト上で TWC 反応が進行し、その反応速度は著しく速い.
- 2) 熱耐久品に見られるような大きな Pd 粒子では、step サイト上で TWC 反応が進行するが、その反応速度は corner サイトの反応速度よりも遅い.

上記の考察に基づく、Pd 粒子表面の TWC 反応イメージを図 22 に示す. Pd-CZ インターフェースは、Pd 粒子表面の利用率を高める作用として機能していると捉えることができる.

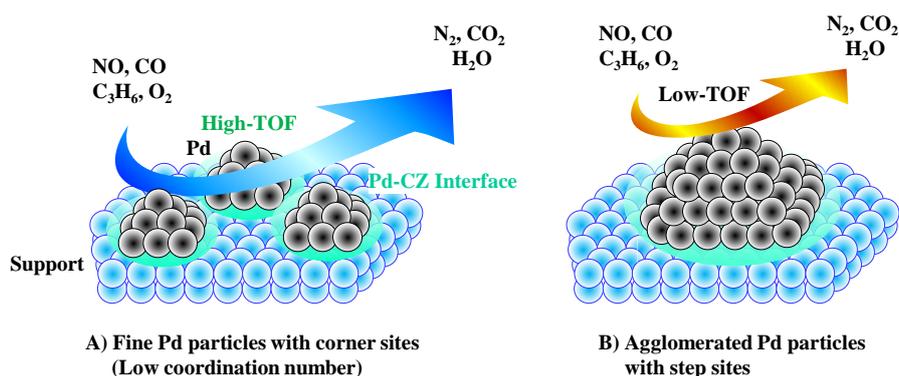


図 22 Pd 粒子の表面反応モデル

4. 結言

実使用環境下における量産型 Pd 触媒の表面反応機構を明らかにするため、エンジンとモデルガスの実験を併用して、触媒のライトオフ特性を評価した。雰囲気変化をともなう高温耐久を与えたサンプルについて、H₂-TPR 評価やCO 流通後の FT-IR 計測を行い、Pd/CeO₂-ZrO₂ と Pd/Al₂O₃ を 1:1 で混合した Pd 触媒 (Pd/CZ+A) 活性点構造と表面反応に関して、以下の知見を得た。

- 1) 熱耐久後の Pd/CZ+A 触媒では、Pd-CZ 界面の還元性を表す H₂ 消費ピークが、熱負荷を増大するほど高温側にシフトする特性があり、実使用環境の熱耐久は、Pd とサポート材界面の質を変化させる。
- 2) Pd 粒子の構造や表面形態は高温耐久の影響を強く受け、フレッシュ品では linear 型 CO 吸着と bridge 型 CO 吸着がともに見られるが、Pd のシンタリング進行にともない、linear 型 CO 吸着は顕著に低下し、bridge 型 CO 吸着の比率が高まる。
- 3) フレッシュ品の Pd 粒子表面は、主に Pd (111) 面のように配位数の小さい 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。
- 4) NO 還元反応と CO や C₃H₆ 酸化反応の TOF は、Pd の粒子サイズが 30 nm よりも小さくなるほど著しく高まっており、構造敏感反応を示唆している。また、Pd 粒子に存在する step サイトに対する corner サイトの比率は、TOF とよい相関があることから、corner サイトは、高い三元反応活性を有すると考えられる。

さらに、エンジン排気で高温耐久した量産型 Pd/CZ+A 触媒のライトオフ性能について、フルスケールのモノリス触媒を用いたエンジンの排気ガスによる評価と、触媒パウダーを用いたモデルガスによる実験室 (ラボ) 評価の相関性を調査し、ラボで評価した触媒のライトオフ性能は、実使用条件の特性を反映できることを検証した。

参考文献

- [1] J. Wang, H. Chen, Z. Hu, M. Yao, Y. Li, A review on the Pd-based three-way catalyst, *Catal. Rev.* 57 (2015) 79-144, <https://doi.org/10.1080/01614940.2014.977059>.
- [2] H. Muraki, K. Yokota, Y. Fujitani, Nitric oxide reduction performance of automotive palladium catalysts, *Appl. Catal.* 48 (1989) 93-105, [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)80268-7](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)80268-7).
- [3] Z. Hu, C. Z. Wan, Y. K. Lui, J. Dettling, J. J. Steger, Design of a novel Pd three-way catalyst: Integration of catalytic functions in three dimensions, *Catal. Today* 30 (1996) 83-89, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00332-0](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00332-0).
- [4] R. D. Monte, P. Fornasiero, J. Kašpar, P. Pumorì, G. Gubitosa, M. Graziani, Pd/Ce_{0.6}Zr_{0.4}O₂/Al₂O₃ as advanced materials for three-way catalysts Part 1. Catalyst characterisation, thermal stability and catalytic activity in the reduction of NO by CO, *Appl. Catal. B Environ.* 24 (2000) 157-167, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00102-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00102-2).
- [5] A. Iglesias-Juez, A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, Metal-promoter interface in Pd/(Ce, Zr) O_x/Al₂O₃ catalysts: effect of thermal aging, *J. Catal.* 221 (2004) 148-161, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.07.010>.

- [6] S. Lin, X. Yang, L. Yang, R. Zhou, Three-way catalytic performance of Pd/Ce_{0.67}Zr_{0.33}O₂-Al₂O₃ catalysts: Role of the different Pd precursors, *Appl. Surf. Sci.* 327 (2015) 335-343, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.11.176>.
- [7] Y. Jing, Z. Cai, C. Liu, T. Toyao, Z. Maeno, H. Asakura, S. Hiwase, S. Nagaoka, H. Kondoh, K. Shimizu, Promotional Effect of La in the Three-Way Catalysis of La-loaded Al₂O₃-Supported Pd Catalysts (Pd/La/Al₂O₃), *ACS Catal.* 10 (2020) 1010-1023, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03766>.
- [8] Q. Zheng, M. Lail, K. Amato, J. T. Ennis, Pd doped CaCo_xZr_{1-x}O_{3-δ} perovskites for automotive emissions control, *Catal. Today* 320 (2019) 30-39, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.11.007>.
- [9] M. Sun, W. Hu, S. Yuan, H. Zhang, T. Cheng, J. Wang, Y. Chen, Effect of the loading sequence of CeO₂ and Pd over Al₂O₃ on the catalytic performance of Pd-only close-coupled catalysts, *Mol. Catal.* 482 (2020) 10332, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.002>.
- [10] S. Bernal, G. Blanco, J. J. Calvino, J. M. Gatica, J. A. Pérez Omil, J. M. Pintado, Characterisation of Three-Way Automotive Aftertreatment Catalysts and Related Model Systems, *Top. Catal.* 28 (2004) 31-45, <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000024332.95053.0a>.
- [11] S. Matsumoto, H. Shinjoh, Dynamic behavior and characterization of automobile catalysts, *Adv. Chem. Eng.* 33 (2007) 1-46, [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(07\)33001-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(07)33001-9).
- [12] P. Granger, V. I. Parvulescu, Catalytic NO_x Abatement Systems for Mobile Sources: From Three-Way to Lean Burn after-Treatment Technologies, *Chem. Rev.* 111 (2011) 3155-3207, <https://doi.org/10.1021/cr100168g>.
- [13] 佐藤涼佑, 菊池誠二, 岩知道均一, 三元触媒に担持されたパラジウムの粒子成長特性, 自動車技術会論文集 Vol. 47, No. 1 (2016) 109-114, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.47.109>.
- [14] H. Shinjoh, N. Isomura, H. Sobukawa, M. Sugiura, Effect of Alkaline Addition on Hydrocarbon Oxidation Activities of Palladium Three-way Catalyst, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 116 (1998) 83-91, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(98\)80866-5](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(98)80866-5).
- [15] T. Kobayashi, T. Yamada, K. Kayano, Effect of basic metal additives on NO_x reduction property of Pd-based three-way catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 30 (2001) 287-292, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00240-X](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00240-X).
- [16] 法師人央記, 中原祐之輔, バリウムヘキサアルミネートを Pd の担持材として用いることによる Pd の劣化抑制, 第 106 回触媒討論会予稿集, 3J12 (2010)
- [17] K. Tanikawa, C. Egawa, Effect of barium addition on CO oxidation activity of palladium catalysts, *Appl. Catal. A Gen.* 403 (2011) 12-17 (2011), <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.06.007>.
- [18] K. Tanikawa, C. Egawa, Effect of barium addition over palladium catalyst for CO-NO-O₂ reaction, *J. Mol. Catal. A Chem.* 349 (2011) 94-99, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.08.025>.
- [19] 高橋晶士, 菊池誠二, 岩知道均一, 池田正憲, 後藤秀樹, 熱劣化を抑制するための三元触媒技術の開発, 自動車技術会論文集 Vol. 44, No. 1 (2013) 15-20, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.44.15>.
- [20] 橋本雅識, 中西義幸, 小山博史, 猪瀬昇志, 竹折浩樹, 渡邊孝行, Ce 系材料を用いた低温活性触媒材料の開発, 第 116 回触媒討論会予稿集, 3G02 (2015)
- [21] M. Hashimoto, Y. Nakanishi, H. Koyama, S. Inose, H. Takeori, T. Watanabe, T. Narishige, T. Okayama, Y. Suehiro, Development of Low Temperature Active Material for Three Way Catalyst, *SAE Tech. Paper* 2016-01-0932 (2016), <https://doi.org/10.4271/2016-01-0932>.
- [22] A. Takayama, T. Kurokawa, H. Nakayama, T. Katoh, M. Nagata, Effect of Ba and La Additives to the Pd Layer of a Pd: Rh TWC, *SAE Tech. Paper* 2017-01-0922 (2017), <https://doi.org/10.4271/2017-01-0922>.
- [23] 鳥屋尾隆, Jing Yuan, 長岡修平, 清水研一, ランタンアルミナ担持パラジウム触媒上での三元触媒反応, 第 123 回触媒討論会予稿集, 2B06 (2019)

- [24] Y. Jing, Z. Cai, C. Liu, T. Toyao, Z. Maeno, H. Asakura, S. Hiwasa, S. Nagaoka, H. Kondoh, K. Shimizu, Promotional Effect of La in the Three-Way Catalysis of La-Loaded Al₂O₃-Supported Pd Catalysts (Pd/La/Al₂O₃), *ACS Catal.* 10 (2020) 1010-1023, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03766>.
- [25] U. Lassi, R. Polvinen, S. Suhonen, K. Kallinen, A. Savimäki, M. Härkönen, M. Valden, R. L. Keiski, Effect of ageing atmosphere on the deactivation of Pd/Rh automotive exhaust gas catalysts: Catalytic activity and XPS studies, *Appl. Catal. A Gen.* 263 (2004) 241-248, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.024>.
- [26] S. B. Kang, J. B. Lim, D. Jo, I.-S. Nam, B. K. Cho, S. B. Hong, C. H. Kim, S. H. Oh, Ostwald-ripening sintering kinetics of Pd-based three-way catalyst: Importance of initial particle size of Pd, *Chem. Eng. J.* 316 (2017) 631-644, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.136>.
- [27] W. Lang, P. Laing, Y. Cheng, C. Hubbard, M. P. Harold, Co-oxidation of CO and propylene on Pd/CeO₂-ZrO₂ and Pd/Al₂O₃ monolith catalysts: A light-off, kinetics, and mechanistic study, *Appl. Catal. B Environ.* 218 (2017) 430-442, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.064>.
- [28] M. Machida, A. Fujiwara, H. Yoshida, J. Ohyama, H. Asakura, S. Hosokawa, T. Tanaka, M. Haneda, A. Tomita, T. Miki, K. Iwashina, Y. Endo, Y. Nakahara, S. Minami, N. Kato, Y. Hayashi, H. Goto, M. Hori, T. Tsuda, K. Miura, F. Kimata, K. Iwachido, Deactivation Mechanism of Pd/CeO₂-ZrO₂ Three-Way Catalysts Analyzed by Chassis-Dynamometer Tests and In-situ Diffuse Reflectance Spectroscopy, *ACS Catal.* 9 (2019) 6415-6424, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01669>.
- [29] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, Automotive exhaust catalysis, *J. Catal.* 216 (2003) 433-442, [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00067-2).
- [30] J. Kašpar, P. Fornasiero, N. Hickey, Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Catal. Today* 77 (2003) 419-449, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00384-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00384-X).
- [31] H. Muraki, G. Zhang, Design of advanced automotive exhaust catalysts, *Catal. Today* 63 (2000) 337-345, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00477-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00477-6).
- [32] 加藤誠軌, 粉末X線回折の実際・結晶子の大きさと不均一歪・結晶子の大きさ, セラミックス基礎講座 3 X線回折分析, 内田老鶴圃 (2002) 247-248
- [33] M. Haneda, T. Kaneko, N. Kamiuchi, M. Ozawa, Improved three-way catalytic activity of bimetallic Ir–Rh catalysts supported on CeO₂-ZrO₂, *Catal. Sci. Technol.* 5 (2015) 1792-1800, <https://doi.org/10.1039/C4CY01502A>.
- [34] T. Takeguchi, S. Manabe, R. Kikuchi, K. Eguchi, T. Kanazawa, S. Matsumoto, W. Ueda, Determination of dispersion of precious metals on CeO₂-containing supports, *Appl. Catal. A Gen.* 293 (2005) 91-96, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.013>.
- [35] J. S. Rieck, A. T. Bell, Effects of metal-support interactions on the hydrogenation of CO over Pd/SiO₂ and Pd/La₂O₃, *J. Catal.* 90 (1984) 205-220, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90326-9](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90326-9).
- [36] J. S. Rieck, A. T. Bell, The influence of dispersion on the interactions of H₂ and CO with Pd/SiO₂, *J. Catal.* 103 (1987) 46-54, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(87\)90156-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(87)90156-4).
- [37] A. Trovarelli, F. Zamar, J. Llorca, C. De Leitenburg, G. Dolcetti, J. T. Kiss, Nanophase fluorite-structured CeO₂-ZrO₂ catalysts prepared by high-energy mechanical milling: Analysis of low-temperature redox activity and oxygen storage capacity, *J. Catal.* 169 (1997) 490-502, <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1705>.
- [38] R. Di Monte, J. Kašpar, Nanostructured CeO₂-ZrO₂ mixed oxides, *J. Mater. Chem.* 15 (2005) 633-648, <https://doi.org/10.1039/B414244F>.
- [39] J. Li, X. Liu, W. Zhan, Y. Guo, Y. Guo, G. Li, Preparation of high oxygen storage capacity and thermally stable ceria-zirconia solid solution, *Catal. Sci. Technol.* 6 (2016) 897-907, <https://doi.org/10.1039/C5CY01571E>.

- [40] T.E. Whyte Jr., Metal particle size determination of supported metal catalysts, *Catal. Rev.* 8 (1973) 117-134, <https://doi.org/10.1080/01614947408071858>.
- [41] M. Shen, M. Yang, J. Wang, J. Wen, M. Zhao, W. Wang, Pd/Support Interface-Promoted Pd-Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂-Al₂O₃ Automobile Three-Way Catalysts: Studying the Dynamic Oxygen Storage Capacity and CO, C₃H₈, and NO Conversion, *J. Phys. Chem.* 113 (2009) 3212-3221, <https://doi.org/10.1021/jp805128u>.
- [42] N. Hickey, P. Fornasiero, J. Kašpar, J. M. Gatica, S. Bernal, Effects of the nature of the reducing agent on the transient redox behavior of NM/Ce_{0.68}Zr_{0.32}O₂ (NM = Pt, Pd, and Rh), *J. Catal.* 200 (2001) 181-193, <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3201>.
- [43] L. Lan, S. Chen, H. Li, J. Wang, D. Li, Y. Chen, Optimized synthesis of highly thermal stable CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ composite for improved Pd-only three-way catalyst, *Mater. Design* 147 (2018) 191-199, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.03.041>.
- [44] C. Amorim, M. A. Keane, Palladium supported on structured and nonstructured carbon: A consideration of Pd particle size and the nature of reactive hydrogen, *J. Colloid Interface Sci.* 322 (2008) 196-208, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2008.02.021>.
- [45] H. Li, M. Shen, J. Wang, H. Wang, J. Wang, Effect of support on CO oxidation performance over the Pd/CeO₂ and Pd/CeO₂-ZrO₂ catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 59 (2020) 1477-1486, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b05351>.
- [46] A. M. Gänzler, M. Casapu, F. Maurer, H. Störmer, D. Gerthsen, G. Ferré, P. Vernoux, B. Bornmann, R. Frahm, V. Murzin, M. Nachtegaal, M. Votsmeier, J.-D. Grunwaldt, Tuning the Pt/CeO₂ Interface by in Situ Variation of the Pt Particle Size, *ACS Catal.* 8 (2018) 4800-4811, <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b00330>.
- [47] S. Aranifard, S. C. Ammal, A. Heyden, On the importance of metal-oxide interface sites for the water-gas shift reaction over Pt/CeO₂ catalysts. *J. Catal.* 309 (2014) 314-324, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2013.10.012>.
- [48] H.-H. Liu, Y. Wang, A.-P. Jia, S.-Y. Wang, M.-F. Luo, J.-Q. Lu, Oxygen vacancy promoted CO oxidation over Pt/CeO₂ catalysts: A reaction at Pt-CeO₂ interface, *Appl. Surf. Sci.* 314 (2014) 725-734, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.196>.
- [49] A. Martínez-Arias, M. Fernández-García, A. Iglesias-Juez, A. B. Hungría, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, Influence of thermal sintering on the activity for CO-O₂ and CO-O₂-NO stoichiometric reactions over Pd/(Ce, Zr)Ox/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 38 (2002) 151-158, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00033-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00033-4).
- [50] I. Heo, J. W. Choung, P. S. Kim, I.-S. Nam, Y. I. Song, C. B. In, G. K. Yeo, The alteration of the performance of field-aged Pd-based TWCs towards CO and C₃H₆ oxidation, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 114-125, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.016>.
- [51] D. Tessier, A. Rakai, F. Bozon-Verduraz, Spectroscopic study of the interaction of carbon monoxide with cationic and metallic palladium in palladium-alumina catalysts, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 88 (1992) 741-749, <https://doi.org/10.1039/FT9928800741>.
- [52] G. Speccati, A. D. Benavidez, A. T. DeLaRiva, Y. Su, J. P. Hofmann, S. Asahina, E. J. Olivier, J. H. Neethling, J. T. Miller, A. K. Datye, E. J. M. Hensen, CO oxidation by Pd supported on CeO₂ (100) and CeO₂ (111) facets, *Appl. Catal. B Environ.* 243 (2019) 36-46, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.10.015>.
- [53] P. Gelin, A. R. Siedle, J. T. Yates, Jr., Stoichiometric adsorbate species interconversion processes in the chemisorbed layer. An infrared study of the CO/Pd system, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 2978-2985, <https://doi.org/10.1021/j150658a012>.
- [54] 伊藤正時 : 赤外反射吸収分光, 表面科学, 13, (1992) 88-95

- [55] G. Busca, E. Finocchio, V. S. Escribano, Infrared studies of CO oxidation by oxygen and by water over Pt/Al₂O₃ and Pd/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 113-114 (2012) 172-179, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.11.035>.
- [56] G. C. Cabilla, A. L. Bonivardi, M. A. Baltanás, Characterization by CO/FTIR spectroscopy of Pd/silica catalysts and its correlation with syn-gas conversion, *Catal. Lett.* 55 (1998) 147-156, <https://doi.org/10.1023/A:1019095231484>.
- [57] E. Groppo, G. Agostini, A. Piovano, N. B. Muddada, G. Leofanti, R. Pellegrini, G. Portale, A. Longo, C. Lamberti, Effect of reduction in liquid phase on the properties and the catalytic activity of Pd/Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 287 (2012) 44-54, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.11.018>.
- [58] L. Ding, H. Yi, W. Zhang, R. You, T. Cao, J. Yang, J. Lu, W. Huang, Activating Edge Sites on Pd Catalysts for Selective Hydrogenation of Acetylene via Selective Ga₂O₃ Decoration, *ACS Catal.* 6 (2016) 3700-3707, <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b00702>.
- [59] K. Wolter, O. Seiferth, H. Kuhlenbeck, M. Bäumer, H.-J. Freund, Infrared spectroscopic investigation of CO adsorbed on Pd aggregates deposited on an alumina model support, *Surf. Sci.* 399 (1998) 190-198, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(97\)00817-0](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(97)00817-0).
- [60] K. Murata, Y. Mahara, J. Ohyama, Y. Yamamoto, S. Arai, A. Satsuma, The metal-support interaction concerning the particle size effect of Pd/Al₂O₃ on methane oxidation, *Angew. Chem, Int. Ed.* 56 (2017) 15993-15997, <https://doi.org/10.1002/anie.201709124>.
- [61] M. Haneda, M. Todo, Y. Nakamura, M. Hattori, Effect of Pd dispersion on the catalytic activity of Pd/Al₂O₃ for C₃H₆ and CO oxidation, *Catal. Today* 281 (2017) 447-453, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.025>.
- [62] D. R. Rainer, S. M. Vesecky, M. Koranne, W. S. Oh, D. W. Goodman, The CO + NO reaction over Pd: A combined study using single-crystal, planar-model-supported, and high-surface-area Pd/Al₂O₃ catalysts, *J. Catal.* 167 (1997) 234-241, <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1571>.
- [63] D. R. Rainer, M. Koranne, S. M. Vesecky, D. W. Goodman, CO + O₂ and CO + NO Reactions over Pd/Al₂O₃ Catalysts, *J. Phys. Chem B* 101 (1997) 10769-10774, <https://doi.org/10.1021/jp971262z>.
- [64] J. H. Holles, R. J. Davis, T. M. Murray, J. M. Howe, Effects of Pd particle size and ceria loading on NO reduction with CO, *J. Catal.* 195 (2000) 193-206, <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2985>.
- [65] K. Thirunavukkarasu, K. Thirumoorthy, J. Libuda, C. S. Gopinath, A molecular beam study of the NO + CO reaction on Pd (111) surfaces, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 13272-13282, <https://doi.org/10.1021/jp050478v>.
- [66] K. Nakao, S. Ito, K. Tomishige, K. Kunimori, Infrared chemiluminescence study of CO₂ formation in CO + NO reaction on Pd (110) and Pd (111) surfaces, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17579-17586, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.05.052>.
- [67] M. Ikai, K. Tanaka, Spatial distribution of N₂, N₂O, and NO desorbing from a Pd (211) surface, *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 7031-7036, <https://doi.org/10.1063/1.478608>.
- [68] C. Hess, E. Ozensoy, D. W. Goodman, Combined in Situ Infrared and Kinetic Study of the Catalytic CO + NO Reaction on Pd (111) at Pressures up to 240 mbar, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2759-2764, <https://doi.org/10.1021/jp021958e>.
- [69] E. Ozensoy, D. W. Goodman, Vibrational spectroscopic studies on CO adsorption, NO adsorption CO + NO reaction on Pd model catalysts, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6 (2004) 3765-3778, <https://doi.org/10.1039/B402302A>.

第 2-3 章 Rh/Al₂O₃ 触媒と Rh/ZrO₂ 触媒の熱劣化特性の比較解析

1. 緒言

Rh は、TWC に用いられる貴金属種の中で必須成分と考えられている [1-3]. Rh が必須である理由は、NO_x 浄化性能が Pd や Pt よりも優れていることに帰結する. Rh は電子構造的に高い Fermi 準位を有し、吸着 NO に対する電子逆供与により N-O 結合の解離を促進するとともに、NO は Rh 表面に dinitrosyl 型に吸着するので、N-N 対を経由する N₂ 生成に有利な特性を有する [4]. このため、今後の排気ガス規制強化に対応するうえでも、Rh 触媒のさらなる性能向上が必要である.

これまで、Rh 触媒の三元反応や熱劣化機構について数多くの研究がなされてきた. Rh/Al₂O₃ 触媒の熱劣化機構では、高温の酸化雰囲気では Rh は Rh 酸化物を形成し、触媒活性が低下することが知られている [5-19]. ただし、McCabe らは、高温還元処理 (5% H₂, 802 °C 1 h) により、高温酸化処理 (5% O₂, 802 °C 1 h) した Rh/Al₂O₃ 触媒の CO 酸化活性が回復することを報告している [6]. 同様に、Dohmae らは、Al₂O₃ に固溶した Rh は還元処理 (5% H₂, 800 °C 10 min) により、Al₂O₃ 表面に微細なクラスター状態で析出すると述べている [20-22]. 最近では、ガソリンエンジンでの耐久雰囲気影響について、種々の Rh サポート材を用いて評価した研究もなされている [23].

一方、Rh 触媒の熱劣化抑制に関しては、Rh のサポート材に着目した研究が数多く行われてきた [24-32]. Rh/Nd-ZrO₂ 触媒についてはすでに序論で抜粋したが、Rh とサポート材の相互作用を利用した別のアプローチも提案されている. Machida らは、種々のサポート材を用いた Rh 触媒の Redox 性と熱安定性を調べて、Rh/AlPO₄ 触媒では、還元し易い RhO_x 種が高分散状態で存在し、その Rh-O-Al 結合のアンカー効果により、酸化雰囲気の高温耐久後に優れたライトオフ活性を示すことを報告している [26-28]. また、Kawabata らは、Rh/Zr-La-O 触媒では、酸化雰囲気 1000 °C 耐久後の触媒活性が Rh/ZrO₂ やその他のランタノイド含有 (Ce, Pr, Nd) ZrO₂ に Rh を担持した触媒よりも優れる結果を提示している. 彼らは、その要因として水蒸気改質反応により生成する H₂ の Rh 還元効果を挙げている [30].

CeO₂-ZrO₂ を Rh サポート材とした研究報告もある. 調製プロセスにおいて液相還元法を用い、CeO₂-ZrO₂ 上に Rh メタルを高分散させた Rh/CZ 触媒では、高温耐久性が高まったと Chen らは述べている [31, 32].

以上の研究例からも明らかなように、Rh 触媒の熱劣化特性に関しては、Rh 粒子の存在状態と熱安定性が焦点で、サポート材は重要な影響因子である.

第 2-1 章では、実使用環境の熱耐久後においても、貴金属担持量の増加は排気ガス浄化性能の大幅な向上をもたらすが、反面、貴金属粒子のシンタリングを助長することを明らかにした. ただし、サポート材量が一定の実験であり、触媒調製後の貴金属担持密度 (貴金属粒子間距離に相当) の影響を吟味できていない.

したがって、三元触媒のさらなる性能向上を図るうえで、貴金属担持密度がエンジン排気による熱耐久後の排気ガス浄化性能に及ぼす影響は、実用的な視点からも重要な解明課題であると考えた。

以上のことから、TWC に必要不可欠な Rh 触媒の熱劣化特性の把握と性能向上指針の獲得を目的として、Rh のシンタリングに及ぼす Rh 担持密度（サポート材上の Rh 粒子間距離）の影響を解析した。サポート材としては、量産 TWC の Rh 層に広く使われている Al_2O_3 と ZrO_2 材を選定し、サポート材量一定で Rh 担持量を変化させた触媒と、Rh 担持量一定でサポート材量を変化させたモデル触媒を準備した。また、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と Rh/ZrO_2 触媒の比較解析によって、Rh のシンタリング抑制と排気ガス浄化性能の関係を考察した。

2. 実験方法

2.1. 供試触媒と耐久手法

供試した Rh 触媒の層構造と実験パラメータを図 1 に示す。Rh の熱劣化特性に及ぼす Rh 担持密度の影響を調査するため、供試触媒の実験パラメータは、A) サポート材量、B) Rh 担持量の 2 種類とした。

Rh モデル触媒は 2 層構造とし、上層に $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、もしくは Rh/ZrO_2 材、下層に貴金属を担持しない Al_2O_3 のみのウォッシュコートを設置した。下層は上層のサポート材量を変化させた実験において、触媒の熱容量を合わせるため設定している。また、耐久後の触媒分析に際して、ウォッシュコートにコーゼライト成分が混入し難いメリットもある。

Rh サポート材は、現行の TWC で一般に用いられている $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ と、Zr を主成分とし第三成分を含む複合酸化物（以下、 ZrO_2 と表記）を使用した。触媒調整は、Rh がサポート材中に均一に分散できるような工業的手法を用いた。なお、サポート材として ZrO_2 材を用いた場合は、熱耐久後の触媒層剥離を避けるため、少量の Al_2O_3 をバインダーとして添加した。

先に述べたように、サポート材上の Rh の存在状態は雰囲気条件によって変化し、触媒活性に大きな影響を及ぼすと考えられる。このため、実用上有益な知見を得るには、車両の実使用環境を想定したエンジン実機の雰囲気変化で耐久する必要がある。本研究では、リーンバーンエンジンの近接触媒に適用する TWC を想定し、熱耐久条件として、Lean/Rich サイクルの 950°C 40 h を設定した。

E/D 上にて、Lean 60 s/Rich 200 s のサイクリック運転を行い、触媒中心の最高温度が 950°C になるように送風ファンで調整した。耐久中の触媒温度プロファイルを図 2 に示す。耐久触媒の温度特性を見ると、希薄燃焼中はエンジンの排気温度が低いため、中心温度が約 760°C まで低下することがわかる。エンジンによる触媒耐久条件として、触媒中心の最高温度が 950°C に到達するように、リッチ運転時間を 200 s に設定した。設定した触媒耐久条件は、高 SV の酸化雰囲気 が 60 s 間継続するため、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒にとって過酷な条件と考えられる。

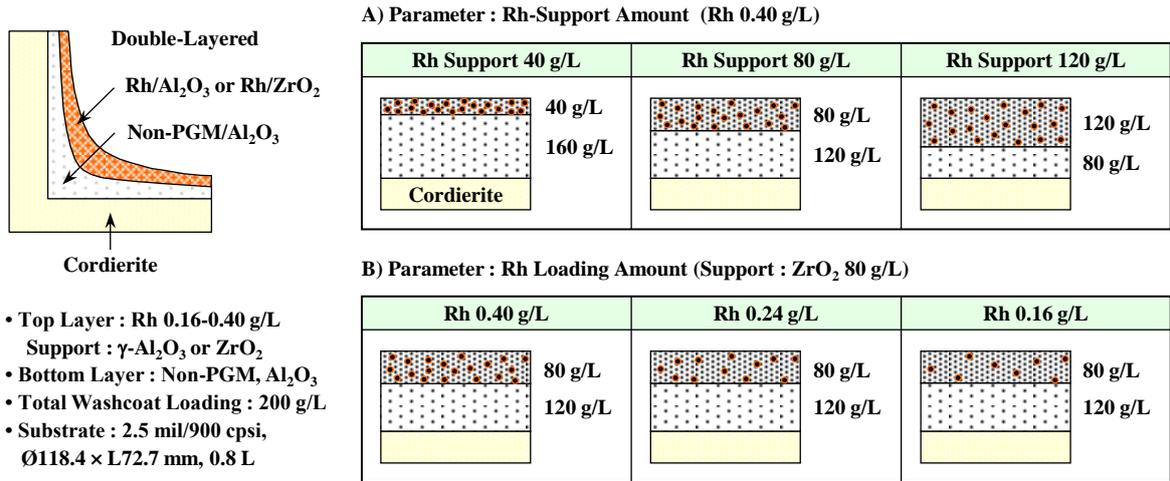


図 1 供試 Rh 触媒の仕様

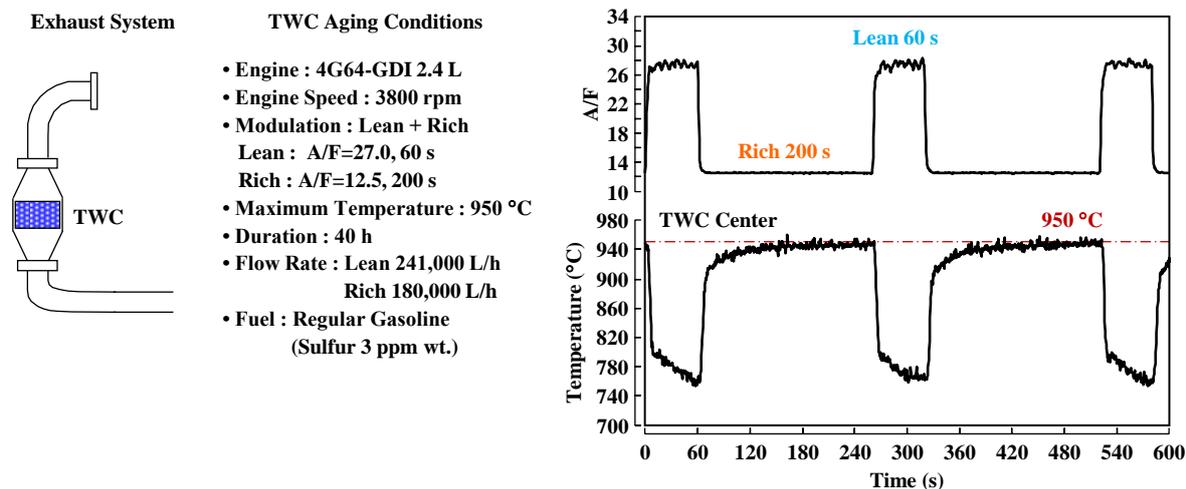


図 2 触媒の耐久条件と温度プロファイル

2.2. 触媒評価手法と分析手法

触媒評価は、シャシーダイナモベンチ (C/D) とエンジンベンチ (E/D) にて行った。車両とエンジン評価で用いた代表的な排気系仕様と主要な評価条件を図 3 に示す。C/D 上の車両評価では北米モード (FTP75) を走行し、排出ガス量と触媒昇温時の排気ガス浄化特性を比較した。E/D では A/F スイープ特性を評価した。

C/D や E/D で触媒活性を評価した後、ラボ実験と劣化触媒の物性値分析を行うため、触媒粉末を採取した。図 4 に示すように、フルスケールのハニカム担体から、直径 25 mm のコアを抜き取り、その上流部 15 mm のサンプルを用いて、コーゼライト基材よりウォッシュコートのみを慎重に剥がして、分析した。

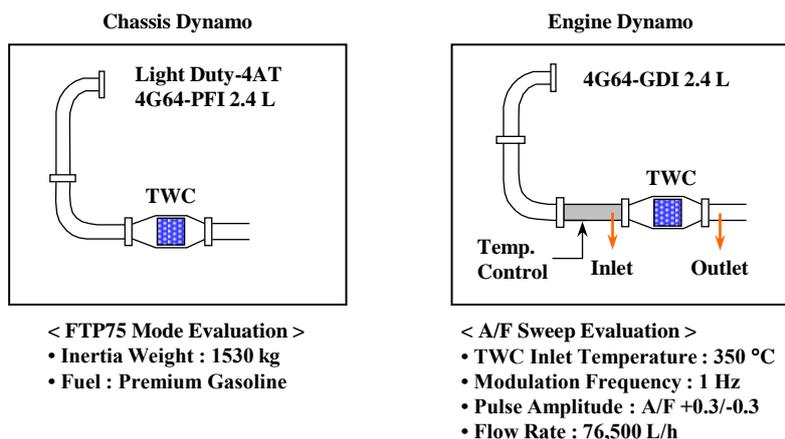


図3 C/D 評価と E/D 評価の排気システム

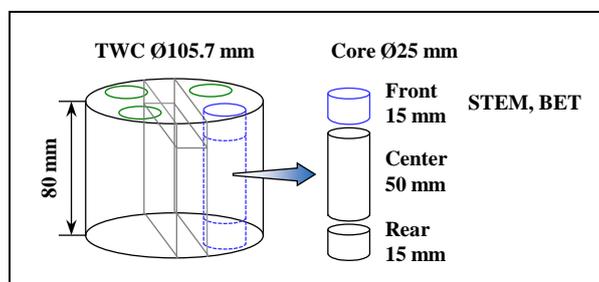


図4 ハニカム担体から触媒粉体の採取方法

触媒のキャラクタリゼーションには、以下の手法を用いた。

- 1) 走査透過電子顕微鏡 (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) , エネルギー分散型 X 線分析装置 (Energy Dispersive X-ray Spectrometer, TEM-EDS) : Rh 粒子の存在状態観察, 粒子サイズ測定
- 2) X 線光電子分光 (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) : Rh 粒子の表面状態解析
- 3) BET 法 (窒素注入) : ウォッシュコートの比表面積算出

3. 結果および考察

3.1. 実機耐久後の触媒性能に及ぼす Rh サポート材量と Rh 担持量の影響

初めに、Rh 担持量を 0.4 g/L に固定し、 Al_2O_3 と ZrO_2 サポート材量を変化させた触媒の排気ガス浄化性能を調査した。その結果、図 5 A) に示すように、 ZrO_2 材の触媒性能は Al_2O_3 よりも優れており、Rh/ Al_2O_3 では、サポート材量を変化させても排気ガス浄化性能に及ぼす影響が小さかったが、Rh/ ZrO_2 では、サポート材量を増大するほど触媒性能が向上した。また、図 5 B) に示す排気ガス特性から、Rh 0.4 g/L の ZrO_2 120 g/L 品では、HC/CO の酸化性能、 NO_x の還元性能ともに、80 g/L 品や 40 g/L 品よりも優れていることがわかる。

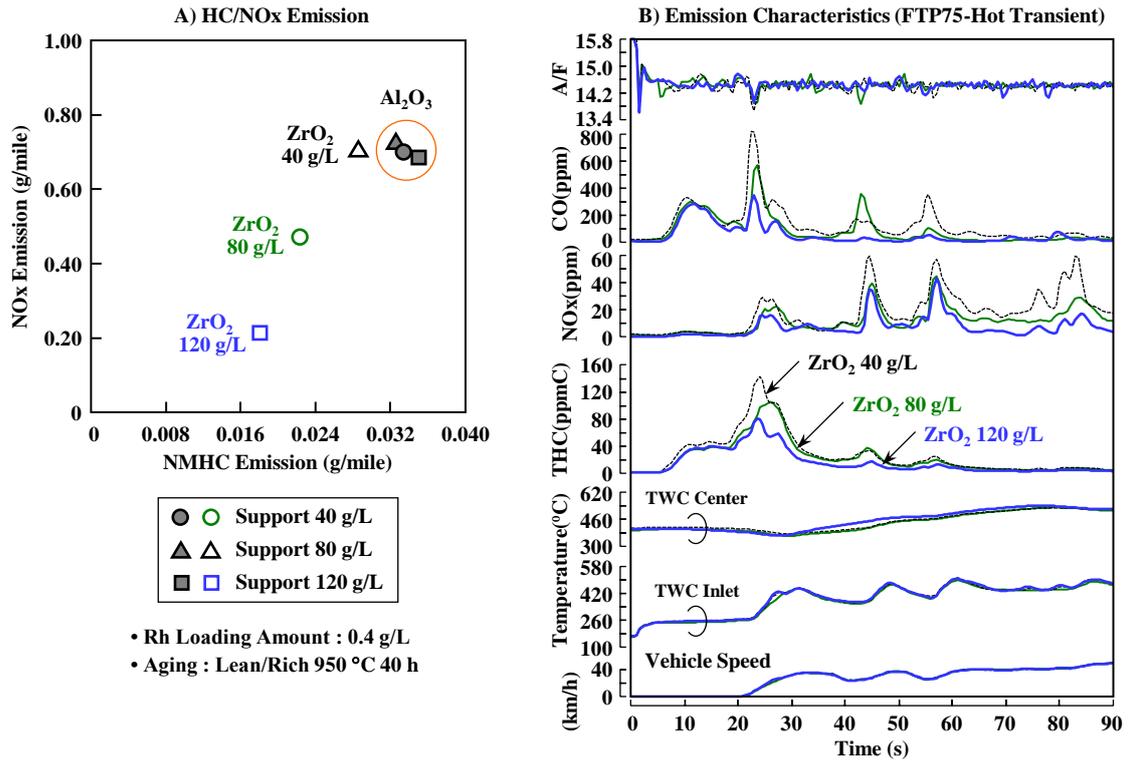


図5 Rh サポート材量が触媒性能に及ぼす影響 A) : HC/NOx 排出量, B) : 排気ガスプロファイル

次に、ZrO₂ サポート材量を 80 g/L に固定し、Rh 担持量を変化させた触媒の排気ガス浄化性能を調査した。その結果、図 6 に示すように、Rh 担持量と排気ガス浄化性能の逆転現象が確認された。図 6 A) は、FTP75 モードの HC/NOx 排出量である。ZrO₂ 量 80 g/L の場合、3 つの触媒の中で Rh 担持量の最も少ない Rh 0.24 g/L 品の HC/NOx 排出量が最も少なく、Rh 担持量の多い Rh 0.40 g/L 品の HC/NOx 排出量が最も多かった。この傾向は、図 6 B) に示すエンジン台上試験の A/F 特性でも見られ、Rh 0.24 g/L 品の触媒性能が Rh 0.40 g/L 品よりも優れた。

ガソリンエンジンを搭載した車両の排気ガス規制対応では、一般的に TWC の貴金属担持量を触媒性能の目安として、規制ランクに応じて貴金属担持量を増減する。このため、貴金属担持量を増加すると、返って排気ガス性能が悪化する触媒では、開発に大きな混乱を招く。

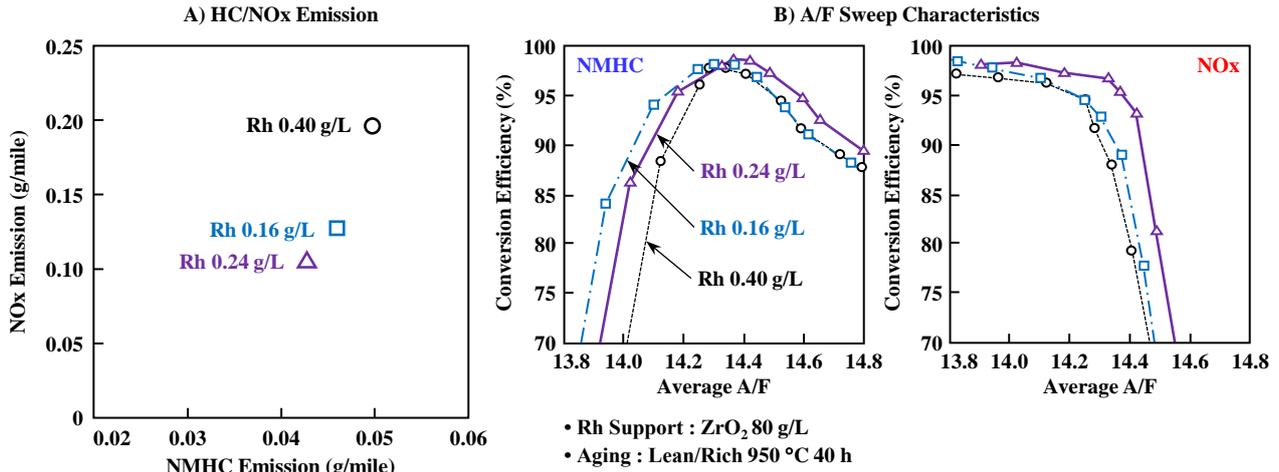


図 6 Rh 担持量が触媒性能に及ぼす影響 A): HC/NOx 排出量, B): A/F 特性

3.2. 実機耐久後の Rh 存在状態に及ぼす Rh サポート材の影響

耐久触媒を C/D や E/D で評価した後、触媒コンバータを解体して、触媒粉末を採取した。得られた触媒のキャラクタリゼーションを行って、排気ガス浄化性能への影響を解析した。

Al₂O₃ と ZrO₂ 担持量を変化させた Rh 触媒の代表的な STEM 画像を図 7 に示す。Lean/Rich 950 °C 耐久した Rh 触媒において、Al₂O₃ サポート材では 50~100 nm に粗大化した Rh 粒子が多数存在するが、ZrO₂ サポート材では粗大化した Rh 粒子の数が少なかった。また、ZrO₂ 担持量を増大した触媒ほど観察視野内に存在する粗大粒子の数が少なく、排気ガス浄化性能の序列と一致していることがわかった。

さらに、STEM-EDS 解析の結果、Al₂O₃ サポート材ではシングルナノサイズの Rh 粒子が検出できなかったのに対して、ZrO₂ サポート材では図 8 に示すように、約 2 nm の Rh 粒子が存在していることを確認した。

図 8 B) に示す EDX 結果は、STEM 画像の A 部には Rh が検出されなかったが、B 部に観察された粒子が Rh と同定されたことを示しており、Rh/ZrO₂ 触媒では微小な Rh 粒子が数多く存在していると考えられる。

また、図 8 に示した Rh/Al₂O₃ 触媒の Rh 粒子存在状態と図 6 に示した排気ガス浄化性能の相関を考えると、エンジンの Lean/Rich サイクルで 950 °C 40 h 耐久した Rh/Al₂O₃ 触媒の排気ガス浄化性能が低かった要因は、Rh の Al₂O₃ 細孔内への拡散 [3, 6] や Rh-aluminate 生成 [14] よりも、Rh のシンタリングによる活性サイトの減少が支配的と思われる。

- Rh Loading Amount : 0.4 g/L
- Aging : Lean/Rich 950 °C 40 h

by STEM

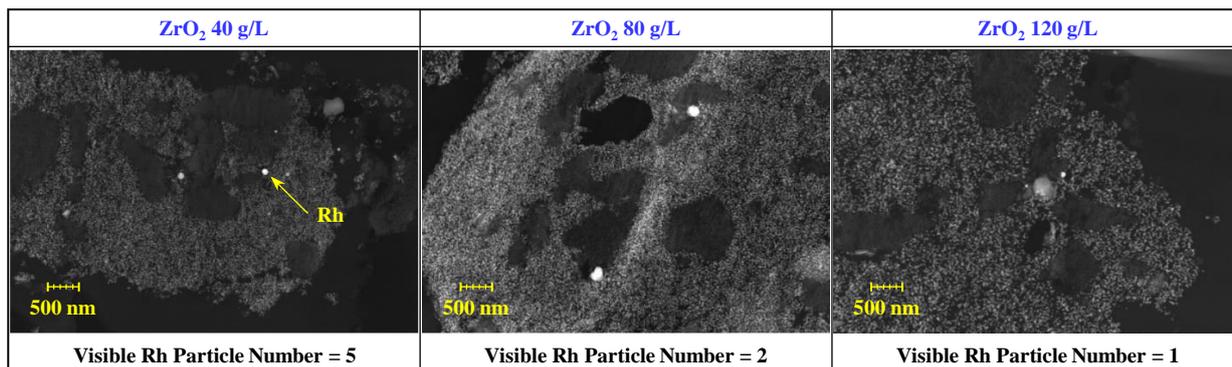
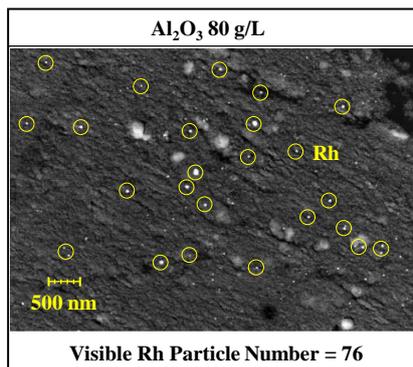


図 7 Lean/Rich 950 °C 40 h 耐久品の Rh 存在状態

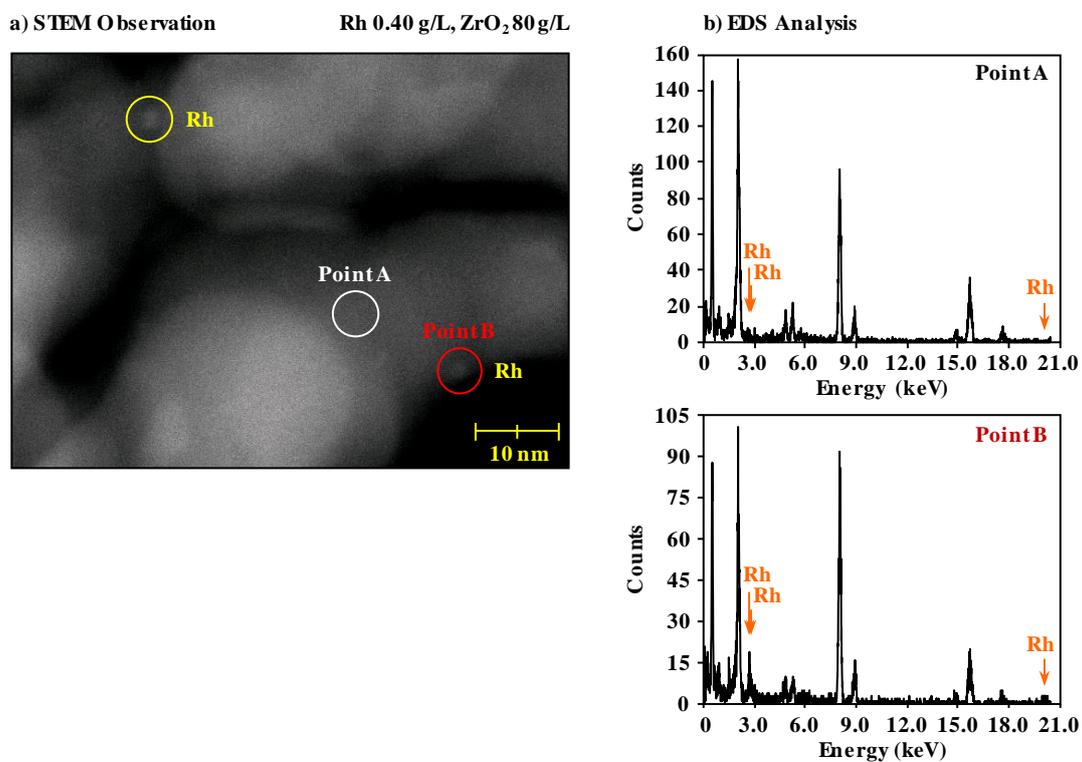


図 8 Lean/Rich 950 °C 40 h 耐久した Rh/ZrO₂ 触媒の Rh 存在状態

実機で耐久した触媒の Rh 状態を解析するため、評価サンプルを XPS で分析した。その結果、図 9 に示すように、Rh/ZrO₂ 触媒では、Rh/Al₂O₃ 触媒と比べて Rh 粒子のメタル状態比率が高いことがわかった。

一般に、Rh 活性は酸化状態よりメタル状態の方が高いと考えられており [33-43]、この効果も、Lean/Rich 950 °C 耐久後に Rh/ZrO₂ 触媒の性能が優れた要因と考えられる。また、本研究で供試した ZrO₂ サポート材は、図 10 に示すように、水蒸気改質反応 ($\text{HC} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{CO} + \text{H}_2$) による H₂ の生成を促進する特性がある。このため、触媒上で生成した H₂ によって Rh の還元が進行し、より活性なメタル状態に保持できた可能性がある [14, 30, 44-46]。

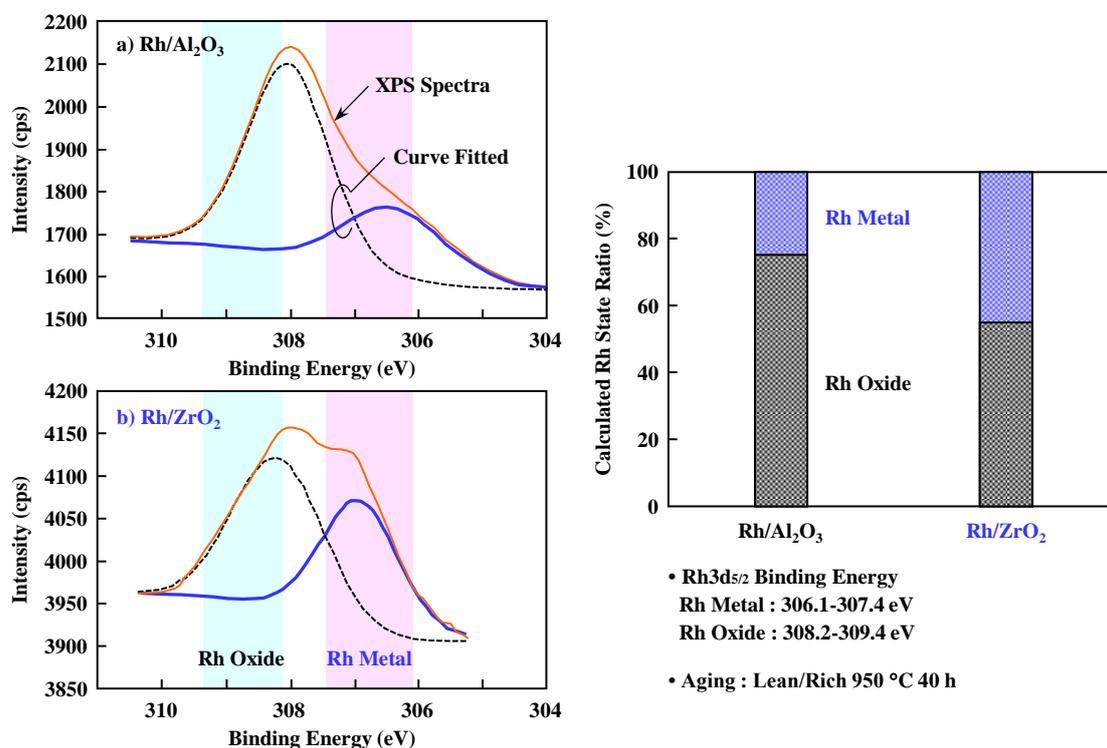


図 9 Al₂O₃ と ZrO₂ サポート材における Rh 粒子の表面状態

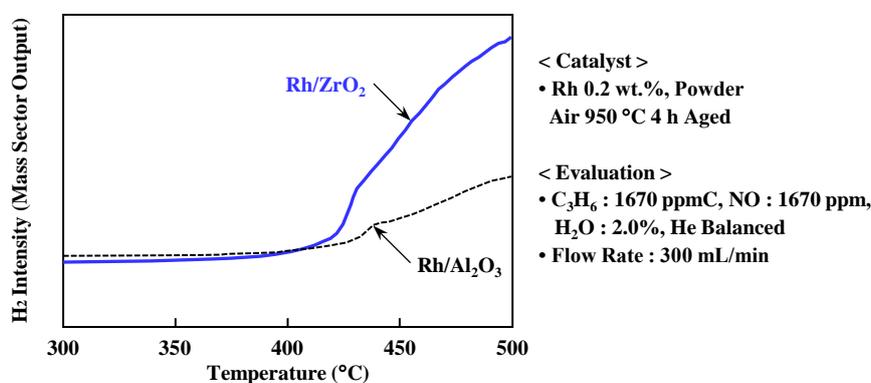


図 10 Al₂O₃ と ZrO₂ サポート材の H₂ 生成特性

3.3. 実機耐久後の触媒性能に及ぼす Rh 担持密度の影響

前項で述べた結果をサポート材量に対する Rh 担持量の比率（以下、Rh 担持密度）に着目して、解析した。950 °C 40 h 耐久した Rh/Al₂O₃ と Rh/ZrO₂ 触媒について、Rh 担持密度と HC 排出量の関係を図 11 に示す。

Rh/ZrO₂ 触媒では、Rh 担持量を変化させた触媒の HC 浄化性能プロファイルはサポート材量を変化させた触媒のプロファイルとよく一致した。このことは、実使用環境を想定した Lean/Rich 耐久後において、Rh/ZrO₂ の触媒活性は Rh 担持密度に強く依存することを意味しており、Rh 担持密度を約 250~500 に制御することで触媒性能が大幅に向上することがわかった。

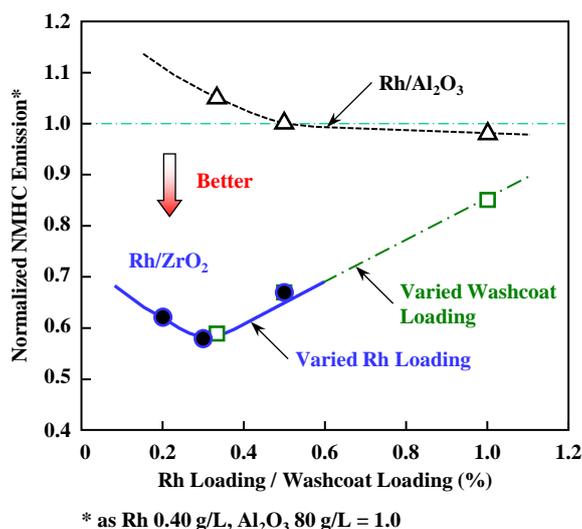


図 11 “サポート材量に対する Rh 担持量の比率” と HC 浄化性能の関係

Rh/ZrO₂ 触媒において、Rh の担持密度に最適値が存在する理由は、次のように考えた。

- 1) Rh/Al₂O₃ 触媒では、エンジン排気の高温 Lean/Rich 変動下で Rh 原子、もしくは Rh 粒子がサポート材上を拡散し、Rh のシンタリングが進行する。これに対して、Rh/ZrO₂ 触媒では、Rh と ZrO₂ 材との相互作用の効果によって [24, 25], Rh の移動と粗大化を抑制できる。
- 2) しかしながら、高温で長時間の過酷な熱耐久条件において、サポート材量が少な過ぎるとサポート材上に分散された Rh 粒子間距離は短く、Rh 粒子の接触確率が高まって凝集を引き起こす。このため、Rh 担持密度が高過ぎると、Rh 担持量を増大しても排気ガス浄化性能が悪化する。これは、図 12 に示す ZrO₂ サポート材の比表面積が Al₂O₃ に比べて大幅に小さく、Rh を高分散できないことに起因している。
- 3) 逆に、Rh 担持密度が低過ぎて Rh 粒子間距離が長いと凝集の進行は弱まるが、ウォッシュコート層が厚くなってしまふ。ガス拡散性は触媒層の深部ほど低下するため [47], 活性点である Rh と排気ガスの接触確率が悪化する。さらに、一般的な触媒層構造ではウォッシュコート量増大にともないハニカムの熱容量が増加するため、触媒のライトオフが遅延し、排気ガス浄化性能が低下する。

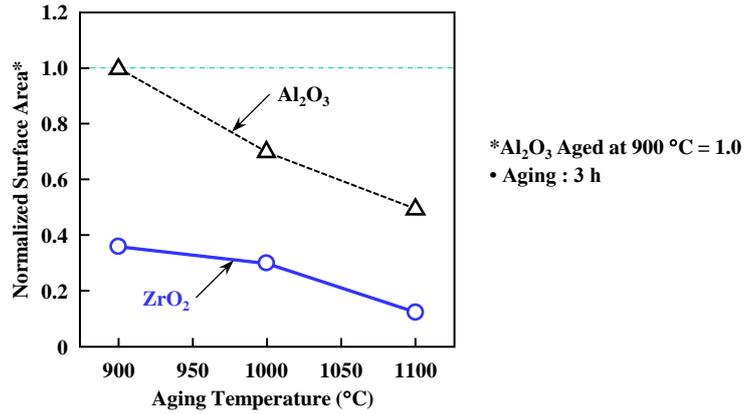


図 12 Al₂O₃ と ZrO₂ サポート材の比表面積

上記の推察を検証するため、Pd/Rh 触媒でも同様の実験を行った。

図 13 は、Pd/Rh 2 層触媒について、950 °C ~ 1050 °C 熱耐久後の Pd 結晶子径（直径）と排気ガス浄化性能の関係を整理した結果である。図 13 に示す 3 つの触媒は、Pd 担持量とサポート材量が異なる。

- 1) Pd 3.4 g/L, Support 130 g/L
- 2) Pd 8.0 g/L, Support 130 g/L
- 3) Pd 8.0 g/L, Support 200 g/L

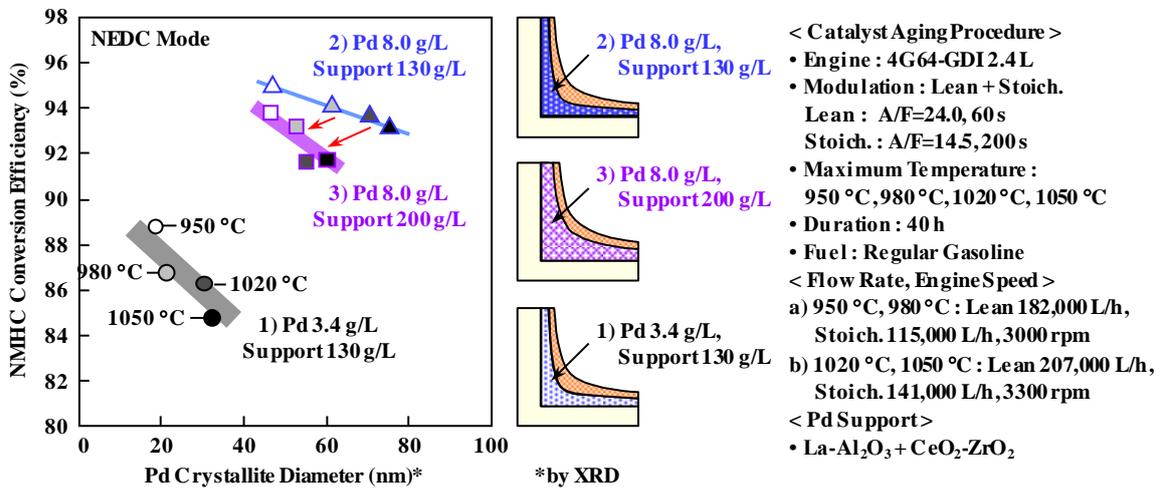


図 13 Pd 担持密度の影響 - Pd 結晶子径と HC 浄化性能の関係 -

図 13 より、耐久温度が高いほど各触媒の Pd 粒子サイズは大きくなり、HC 浄化性能が低下する特性は 3 つの触媒とも共通である。サポート材量が 130 g/L の場合、Pd 8.0 g/L 品では、Pd 3.4 g/L 品に比べて、HC 浄化性能は高まるが、Pd 粒子の粗大化が大幅に進行している。また、Pd 担持量が 8.0 g/L の場合、サポート材を 200 g/L に増量することで、Pd のシンタリングを抑制できるが、HC 浄化性能は逆に悪化しており、実用上のメリットがない。

サポート材量 200 g/L 品の Pd 粒子サイズは、サポート材量 130 g/L 品よりも小さいにもかかわらず、200 g/L 品の排気ガス浄化性能が、130 g/L 品よりも劣るのは、図 14 に示す 2 つの要因に起因する。第 1 は、図 14 A) に示すように、200 g/L 品の触媒ライトオフ時間は 130 g/L 品よりも遅延しており、熱容量増大の影響である。第 2 は、図 14 B) に示すように、サポート材量 200 g/L 品では高 SV 領域の排気ガス濃度が 130 g/L 品よりも高く、ガス拡散性悪化の影響である。

以上の結果は、先に述べた Rh 触媒における実験結果の考察と一致しており、単純なサポート材の増量は、貴金属凝集の抑制と実用的な排気ガス浄化性能の悪化とのトレードオフの関係に陥ることを証明している。

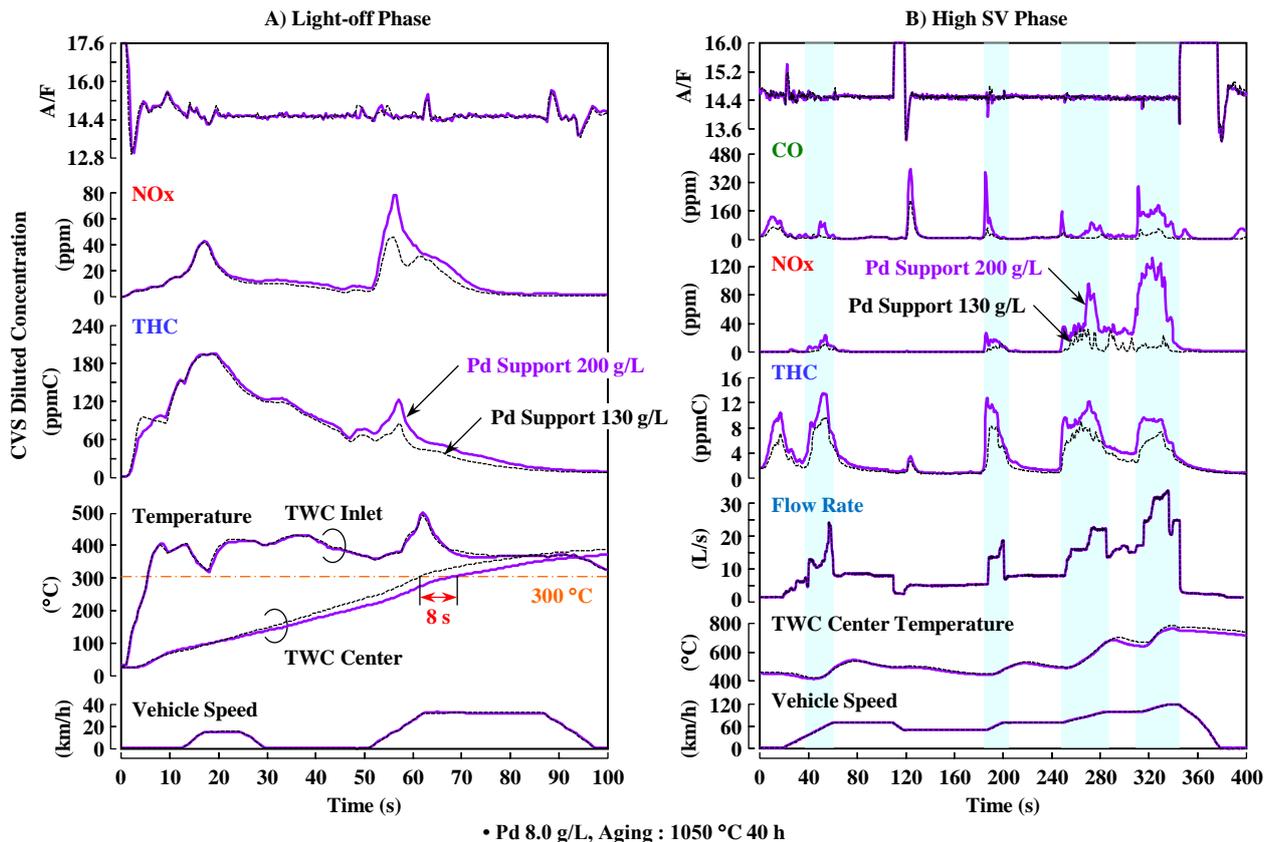


図 14 エミッション排出濃度に及ぼす Pd サポート材量の影響

4. 結言

貴金属やサポート材に関する触媒設計指針を得るため、熱劣化後の触媒活性に及ぼす貴金属密度（貴金属粒子間距離）の影響を解析した。ここでは、リーンバーンエンジンの実使用環境を想定した熱耐久として、Lean/Rich サイクル 950 °C の条件を設定し、Rh/Al₂O₃ 触媒と Rh/ZrO₂ 触媒の特性を対比した。その結果、Rh の熱劣化を抑制するための触媒設計に関して、以下の指針を得た。

- 1) ZrO₂ サポート材は Al₂O₃ サポート材に比べて、Rh との相互作用がもたらすシンタリング抑制効果と、Rh 粒子のメタル化比率を高める効果によって、排気ガス浄化性能が向上する。
- 2) しかしながら、上記の効果を狙って ZrO₂ 量を増大し過ぎると、ウォッシュコート内のガス拡散性低下と触媒の熱容量増大を招くため、ZrO₂ 量に対する Rh 量の比率である Rh 担持密度が重要な制御因子である。Rh 担持密度はサポート材中の Rh 粒子間距離に相当するため、高温耐久中のシンタリング度合いと密接な関係がある。

また、量産型 Pd/Rh 触媒の Pd 層でも、Pd サポート材増量による Pd 粒子の粗大化抑制効果が得られたが、Rh 触媒と同様、サポート材量の設定における「シンタリング抑制」と「ガス拡散性向上」が二律背反の因子になることを明らかにした。

参考文献

- [1] K. C. Taylor, Nitric oxide catalysis in automotive exhaust systems, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 35 (1993) 457-481, <https://doi.org/10.1080/01614949308013915>.
- [2] M. Shelef, G. W. Graham, Why Rhodium in Automotive Three-Way Catalysts?, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 433-457, <https://doi.org/10.1080/01614949408009468>.
- [3] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, Automotive exhaust catalysis, *J. Catal.* 216 (2003) 433-442, [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00067-2).
- [4] 町田正人, 貴金属節減のための触媒材料研究, 触媒 Vol. 52, No. 4 (2010) 274-279
- [5] H. C. Yao, S. Japar, M. Shelef, Surface interactions in the system RhAl₂O₃, *J. Catal.* 50 (1977) 407-418, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(77\)90053-7](https://doi.org/10.1016/0021-9517(77)90053-7).
- [6] C. Wong, R. W. McCabe, Effects of High-Temperature Oxidation and Reduction on the Structure and Activity of Rh/Al₂O₃ and Rh/SiO₂ Catalysts, *J. Catal.* 119 (1989) 47-64, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(89\)90133-4](https://doi.org/10.1016/0021-9517(89)90133-4).
- [7] L. A. Carol, N. E. Newman, G. S. Mann, High Temperature Deactivation of Three-Way Catalyst, SAE Tech. Paper 892040 (1989), <https://doi.org/10.4271/892040>.
- [8] J. G. Chen, M. L. Colaianni, P. Chen, J. T. Yates, G. B. Fisher, Thermal Behavior of a Rh/Al₂O₃ Model Catalyst: Disappearance of Surface Rh upon Heating, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 5059-5062, <https://doi.org/10.1021/j100375a055>.
- [9] R. K. Usmen, R. W. McCabe, L. P. Haack, G. W. Graham, J. Hepburn, W. L. H. Watkins, Incorporation of La³⁺ into a Rh/γ-Al₂O₃ Catalyst, *J. Catal.* 134 (1992) 702-712, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90354-K](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90354-K).
- [10] D. D. Beck, T. W. Capehart, C. Wong, D. N. Belton, XAFS Characterization of Rh/Al₂O₃ after Treatment in High-Temperature Oxidizing Environments, *J. Catal.* 144 (1993) 311-324, <https://doi.org/10.1006/jcat.1993.1332>.

- [11] R. W. McCabe, R. K. Usmen, K. Ober, H. S. Gandhi, The Effect of Alumina Phase-Structure on the Dispersion of Rhodium/Alumina Catalysts, *J. Catal.* 151 (1995) 385-393, <https://doi.org/10.1006/jcat.1995.1041>.
- [12] R. Burch, P. K. Loader, N. A. Cruise, An Investigation of the Deactivation of Rh/Alumina Catalysts under Strong Oxidising Conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 147 (1996) 375-394, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00212-8).
- [13] Z. Weng-Sieh, R. Gronsky, A. T. Bell, Microstructural Evolution of γ -Alumina-Supported Rh upon Aging in Air, *J. Catal.* 170 (1997) 62-74, <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1738>.
- [14] Z. Hu, F. M. Allen, C. Z. Wan, R. M. Heck, J. J. Steger, R. E. Lakis, C. E. Lyman, Performance and Structure of Pt-Rh Three-Way Catalysts: Mechanism for Pt/Rh Synergism, *J. Catal.* 174 (1998) 13-21, <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1954>.
- [15] 杉浦正治, 自動車用触媒の呼吸作用と活性, *触媒* Vol. 40, No. 2 (1998) 94-95
- [16] Y. Lykhach, K. Mašek, V. Nehasil, Influence of the Alumina Surface Orientation to the Rh Particle Growth and Reconstruction, *Surf. Sci.* 507-510 (2002) 655-661, [https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01331-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01331-6).
- [17] U. Lassi, R. Polvinen, S. Suhonen, K. Kallinen, A. Savimäki, M. Härkönen, M. Valden, R. L. Keiski, Effect of ageing atmosphere on the deactivation of Pd/Rh automotive exhaust gas catalysts: Catalytic activity and XPS studies, *Appl. Catal. A Gen.* 263 (2004) 241-248, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2003.12.024>.
- [18] M. Zimowska, J. B. Wagner, J. Dziedzic, J. Camra, B. Borzęcka-Prokop, M. Najbar, Some Aspects of Metal-Support Strong Interactions in Rh/Al₂O₃ Catalyst under Oxidising and Reducing Conditions, *Chem. Phys. Lett.* 417 (2006) 137-142, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2005.09.112>.
- [19] Q. Lin, K. Shimizu, A. Satsuma, Kinetic analysis of reduction process of supported Rh/Al₂O₃ catalysts by time resolved in-situ UV-vis spectroscopy, *Appl. Catal. A Gen.* 419-420 (2012) 142-147, <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.021>.
- [20] 堂前和彦, 広瀬美治, 木村希夫, X線光電子分光法によるロジウム/アルミナ系の酸化・還元挙動解析, *豊田中央研究所 R&D レビュー* Vol. 32, No. 1 (1997) 75-82
- [21] K. Dohmae, T. Nonaka, Y. Seno, Local structure change of Rh on alumina after treatments in high-temperature oxidizing and reducing environments, *Surf. Interface Anal.* 37 (2005) 115-119, <https://doi.org/10.1002/sia.1944>.
- [22] K. Dohmae, Y. Nagai, T. Tanabe, A. Suzuki, Y. Inada, M. Nomura, Real-time XAFS analysis of Rh/alumina catalyst, *Surf. Interface Anal.* 40 (2008) 1751-1754, <https://doi.org/10.1002/sia.3003>.
- [23] 津田豊史, 三浦和也, 木俣文和, 岩知道均一, 中原祐之輔, 後藤秀樹, 三木健, 細川三郎, 朝倉博行, 羽田政明, 高温還元した Rh 触媒の排気ガス浄化反応と反応機構解析, *自動車技術会論文集* Vol. 51, No. 5 (2020) 761-766, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.51.761>
- [24] 田辺稔貴, 森川彰, 畑中美穂, 高橋直樹, 新庄博文, 久野央志, 佐藤あけみ, 鈴木宏昌, 三元触媒の貴金属-担体相互作用 (5) -Nd 表面濃化 ZrO₂ 担体による Rh 粒成長抑制-, *触媒* Vol. 52, No. 6 (2010) 465-467
- [25] T. Tanabe, A. Morikawa, M. Hatanaka, N. Takahashi, Y. Nagai, A. Sato, O. Kuno, H. Suzuki, Hirohumi Shinjoh, The interaction between supported Rh and Nd₂O₃-enriched surface layer on ZrO₂ for Rh sintering suppression, *Catal. Today* 184 (2012) 219-226, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2011.10.005>.
- [26] M. Machida, K. Murakami, S. Hinokuma, K. Uemura, K. Ikeue, M. Matsuda, M. Chai, Y. Nakahara, T. Sato, AlPO₄ as a Support Capable of Minimizing Threshold Loading of Rh in Automotive Catalysts, *Chem. Mater* 21 (2009) 1796-1798, <https://doi.org/10.1021/cm9005844>.

- [27] K. Ikeue, K. Murakami, S. Hinokuma, K. Uemura, D. Zhang, M. Machida, Thermostable Rh Catalysts Supported on Metal Phosphates: Effect of Aging on Catalytic Activity for NO-CO-C₃H₆-O₂ Reactions, *Bull. Chem. Soc. Japan* 83 (2010) 291-297, <https://doi.org/10.1246/bcsj.20090256>.
- [28] M. Machida, S. Minami, S. Hinokuma, H. Yoshida, Y. Nagao, T. Sato, Y. Nakahara, Unusual Redox Behavior of Rh/AlPO₄ and Its Impacts on Three-Way Catalysis, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 373-380, <https://doi.org/10.1021/jp509649r>.
- [29] M. Haneda, O. Houshito, H. Takagi, K. Shinoda, Y. Nakahara, K. Hiroe, T. Fujitani, H. Hamada, Catalytic Performance of Aged Rh/CeO₂-ZrO₂ for NO-C₃H₆-O₂ Reaction Under a Stoichiometric Condition, *Top. Catal.* 52 (2009) 1868-1872, <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9347-5>.
- [30] H. Kawabata, Y. Koda, H. Sumida, M. Shigetsu, A. Takami, K. Inumaru, Self-regeneration of three-way catalyst rhodium supported on La-containing ZrO₂ in an oxidative atmosphere, *Catal. Sci. Technol.* 4 (2014) 697-707, <https://doi.org/10.1039/C3CY00838J>.
- [31] L. Lan, J. Wang, S. Chen, D. Li, H. Li, D. Liu, W. Wang, Y. Chen, Enhanced activity and hydrothermal stability of Rh-based three-way catalyst for emission control from motorcycles with the assistance of monoethanolamine, *J. Ind. Eng. Chem.* 71 (2019) 127-136, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.014>.
- [32] Y. Chen, J. Fan, J. Deng, X. Jiang, Y. Jiao, Y. Chen, Synthesis of high stability nanosized Rh/CeO₂-ZrO₂ three-way automotive catalysts by Rh chemical state regulation, *J. Energy Institute* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.joei.2020.07.005>.
- [33] 白川翔吾, 樺嶋信介, 長井康貴, 堂前和彦, 平田裕人, 排ガス浄化用 Au-Rh バイメタリッククラスター担持触媒の研究, 第 116 回触媒討論会予稿集, 3G04 (2015)
- [34] 田辺稔貴, 長井康貴, 堂前和彦, 三浦真秀, 井元瑠伊, 排気浄化触媒リアクターの時間-空間分解解析 2 - Rh 触媒への酸素吸放出材の共存効果 -, 第 118 回触媒討論会予稿集, 1H09 (2016)
- [35] M. Haneda, Y. Tomida, T. Takahashi, Y. Azuma, T. Fujimoto, Three-way catalytic performance and change in the valence state of Rh in Y- and Pr-doped Rh/ZrO₂ under lean/rich perturbation conditions, *Catal. Commun.* 90 (2017) 1-4, <http://dx.doi.org/10.1016/j.catcom.2016.11.009>.
- [36] J. Ohyama, T. Nishiyama, A. Satsuma, Formation of Rhodium Metal Ensembles that Facilitate Nitric Oxide Reduction over Rhodium/Ceria in a Stoichiometric Nitric Oxide-Carbon Monoxide-Propene-Oxygen Reaction, *ChemCatChem* 10 (2018) 1651-1656, <https://doi.org/10.1002/cctc.201701842>.
- [37] 松村益寛, 山田啓司, 川端久也, 國府田由紀, 住田弘祐, 重津雅彦, 久保田寛, 高見明秀, 三元触媒における初期還元が Rh に及ぼす活性化メカニズム, 第 117 回触媒討論会予稿集, 2A05 (2016)
- [38] 兒玉潤, 上田昂平, 白幡尚生, 近藤寛, 生天目博文, 住田弘祐, 國府田由紀, 村上浩, 竹林広行, 排ガス環境が三元触媒の物性と浄化特性に及ぼす影響に関する研究, 自動車技術会学術講演会予稿集 No. 63-17 (2017) 1668-1670
- [39] K. Ueda, K. Isegawa, K. Amemiya, K. Mase, H. Kondoh, Operando NAP-XPS Observation and Kinetics Analysis of NO Reduction over Rh(111) Surface: Characterization of Active Surface and Reactive Species, *ACS Catal.* 8 (2018) 11663-11670, <https://doi.org/10.1021/acscatal.8b03180>.
- [40] 國府田由紀, 住田弘祐, 兒玉潤, 村上浩, 竹林広行, EM システム制御モデル化のための触媒浄化メカニズムの解明, マツダ技報 No. 35 (2018) 101-105
- [41] 松村益寛, 重津雅彦, 松本佑樹, 中西美恵, 國府田由紀, 山田啓司, 住田弘祐, 岡田健太, 加減速領域における貴金属シングルナノ粒子触媒の NO_x 浄化メカニズム解明, 自動車技術会学術講演会予稿集, 20196021 (2019)

- [42] 松村益寛, 重津雅彦, 中西美恵, 國府田由紀, 住田弘祐, 山田啓司, 加減速領域における貴金属シングルナノ粒子触媒の NOx 浄化メカニズム解明 (第2報), 自動車技術会学術講演会予稿集, 20205004 (2020)
- [43] M. Machida, Y. Uchida, Y. Ishikawa, S. Hinokuma, H. Yoshida, J. Ohyama, Y. Nagao, Y. Endo, K. Iwashina, Y. Nakahara, Thermostable Rh Metal Nanoparticles Formed on Al₂O₃ by High-Temperature H₂ Reduction and Its Impact on Three-Way Catalysis, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 24584-24591, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b06657>.
- [44] R. B. Duarte, O. V. Safonova, F. Krumeich, M. Makosch, J. A. van Bokhoven, Oxidation State of Ce in CeO₂ Promoted Rh/Al₂O₃ Catalysts during Methane Steam Reforming: H₂O Activation and Alumina Stabilization, *ACS Catal.* 3 (2013) 1956-1964, <https://doi.org/10.1021/cs400207c>.
- [45] Q. Zheng, R. Farrauto, M. Deeba, I. Valsamakis, Part I: A Comparative Thermal Aging Study on the Regenerability of Rh/Al₂O₃ and Rh/Ce_xO_y-ZrO₂ as Model Catalysts for Automotive Three Way Catalysts, *Catal.* 5 (2015) 1770-1796, <https://doi.org/10.3390/catal5041770>.
- [46] 富樫ひろ美, 高田健太郎, 後藤貴志, 松枝悟司, 成田慶一, 水蒸気改質反応を利用した NOx 浄化における Pr/Y 添加効果, 自動車技術会学術講演会予稿集, 20175302 (2017)
- [47] K. Okada, H. Toda, K. Kawashima, K. Iwachido, Y. Tamura, Analysis and Design Requirements for Tandem TWC Systems, *SAE Tech. Paper* 2005-01-1093 (2005), <https://doi.org/10.4271/2005-01-1093>.

第3章 Fe/Al₂O₃触媒の熱劣化特性解析と Fe-Rh 触媒の開発

1. 緒言

自動車メーカーは排気ガス規制の厳しい地域に対して、三元触媒（TWC）に貴金属を多量に担持することを余儀なくされている。例えば、世界で最も厳しい米国のカリフォルニア州のエミッション規制では、図1に示すように、触媒の貴金属使用量が車両1台当たり10gを超えている。また、貴金属の中ではPd使用比率が約8割と最も高く、その削減が重要な課題である。

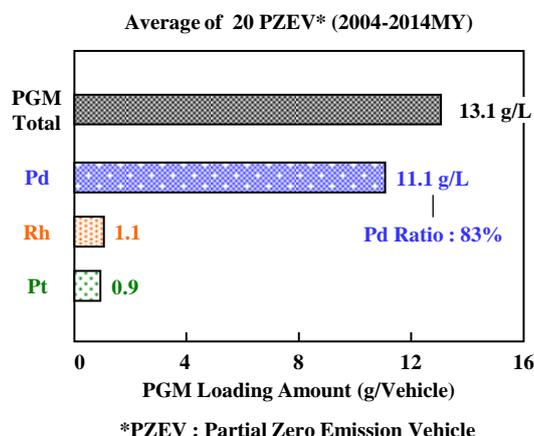


図1 米国カリフォルニア州 PZEV 規制対応車の貴金属使用量 (20 台の平均)

自動車用触媒の貴金属量を削減するため、貴金属の活性向上や劣化抑制の研究が盛んに行われていることはすでに述べた。同様に、貴金属触媒の機能代替を目的として、卑金属を用いたアプローチも精力的に研究されており [1-25]、Cu、Cr、Co、Ni などを利用した研究に関しては、序論で示した通りである。

Roberts らは、CeO₂ 上に FeO_x を高分散させた触媒の NO-CO 反応を解析し、小さくて非結晶な FeO_x 種の表面サイトは優れた Redox 性 (Fe³⁺ ↔ Fe²⁺) を有し、CO による NO 還元活性が高いと述べている。また、彼らは、NO 浄化が Fe と Ce の還元とともに開始することから、NO 還元が Fe-O-Ce の接触サイトで起きていると推察している [13]。また、Ueda らは、スピネル型 NiFe₂O₄ 触媒は NO-C₃H₆-CO-O₂ 反応 (Stoich.) において、卑金属触媒の中で最も NO 還元活性が優れたと報告している [20]。

一方、貴金属を卑金属で代替する場合、極めて重要な要素はその耐熱性である。第2章で述べたように、ガソリンエンジンの場合、近接触媒では 900~1000℃、床下触媒でも 800~900℃ の耐熱性が必要とされる。また、実用的な視点では、金属価格の根幹となる希少性も重要な要素である。図2に各金属の融点と地殻の元素存在比率を示す。概略、貴金属元素の融点は高いものの存在比率が極めて低く、卑金属元素はその逆の傾向を示すことがわかる。卑金属の中で Fe は、比較的高い融点で、存在比率が圧倒的に高いアドバンテージ

がある。また、Fe は他の金属に比べて、有害物質としての取り扱いに関する制約が少ない利点もある。

このため、本研究では、貴金属の三元触媒機能を代替しうる卑金属元素として、Fe を研究対象に据えた。なお、Fe を主活性成分とした三元反応において、耐熱性を検討した研究は数少なく [27, 28]、実使用環境下の熱劣化特性は未解明な点が多い。

そこで、ガソリンエンジンの実使用環境において、「Fe 触媒は貴金属代替の可能性を有するか？」を検討するため、まず、活性金属として貴金属を含まない、Fe を活性種とした触媒の基本特性について調査した。続いて、エンジンによる雰囲気変動をともなう熱耐久を Fe/Al₂O₃ 触媒に与え、その触媒活性を Pd/Al₂O₃ 触媒と比較することで、Fe を活用した触媒システムを検討した。

Element	Melting Point	Abundance (ppm)
Ti	1668 °C	5,600
V	1910 °C	160
Cr	1907 °C	100
Mn	1246 °C	950
Fe	1538 °C	41,000
Co	1495 °C	20
Ni	1455 °C	80
Cu	1085 °C	50
Zn	420 °C	75
Ru	2334 °C	0.001
Rh	1964 °C	0.0002
Pd	1555 °C	0.0006
Ag	962 °C	0.07
Ir	2466 °C	0.000003
Pt	1768 °C	0.001
Au	1064 °C	0.0011

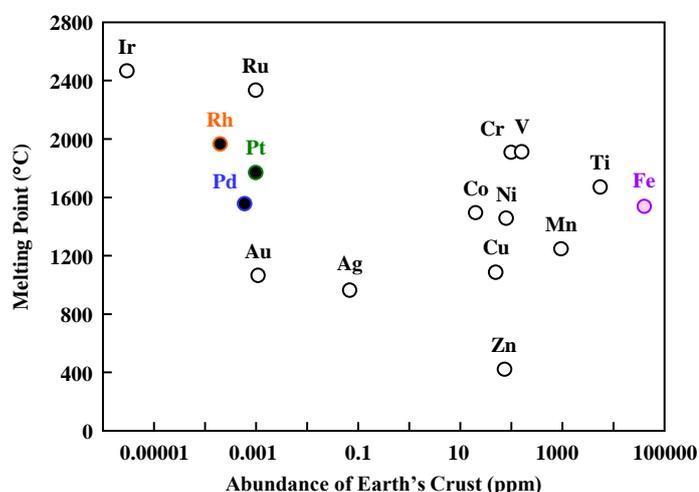


図 2 各金属の融点と地殻の元素存在率 [26]

2. 実験方法

2.1. 供試触媒と耐久手法

基礎実験では、Fe の基本的な三元浄化特性を把握するため、図 3 に示す 4 つの触媒を準備した。

- 1) Al₂O₃
- 2) Al₂O₃+OSC
- 3) Al₂O₃+Fe (Fe/Al₂O₃)
- 4) Al₂O₃+Fe+OSC (Fe/Al₂O₃+OSC)

アルミナ (γ -Al₂O₃) 材や OSC 材 (CeO₂-ZrO₂) は量産触媒に使われる材料で、触媒のトータルウォッシュコート量は 130 g/L、Fe の担持量は 2.5 g/L (1.9 wt.%) とした。触媒はエンジンに装着可能なフルスケール品 (0.8L) で、触媒分析の容易性を考慮してメタルハニカム担体を用いた。

なお、基礎実験の後に、Pd/Al₂O₃触媒や量産型触媒を使用しており、詳細は後述する。

触媒耐久は、リーンバーンエンジンにおける実使用環境下の熱劣化を模擬するため、ストイキ (Stoich.) + リーン (Lean) の複合サイクルとした。図 4 に示すように、耐久中のハニカム中心の最高温度は 980 °C で、サイクル運転を 40 h 継続した。

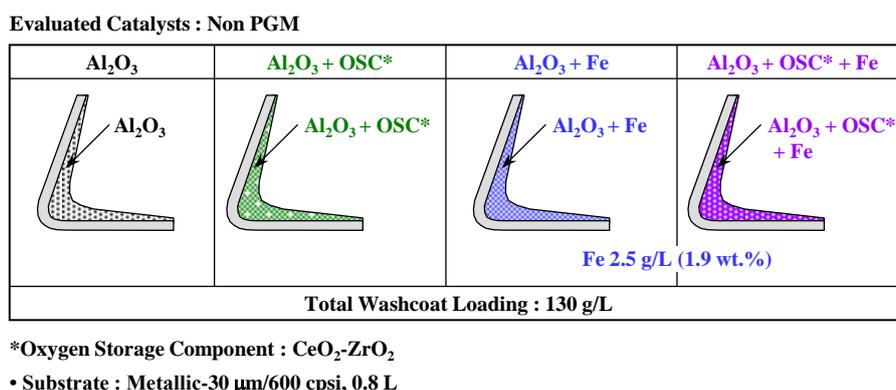


図 3 供試触媒

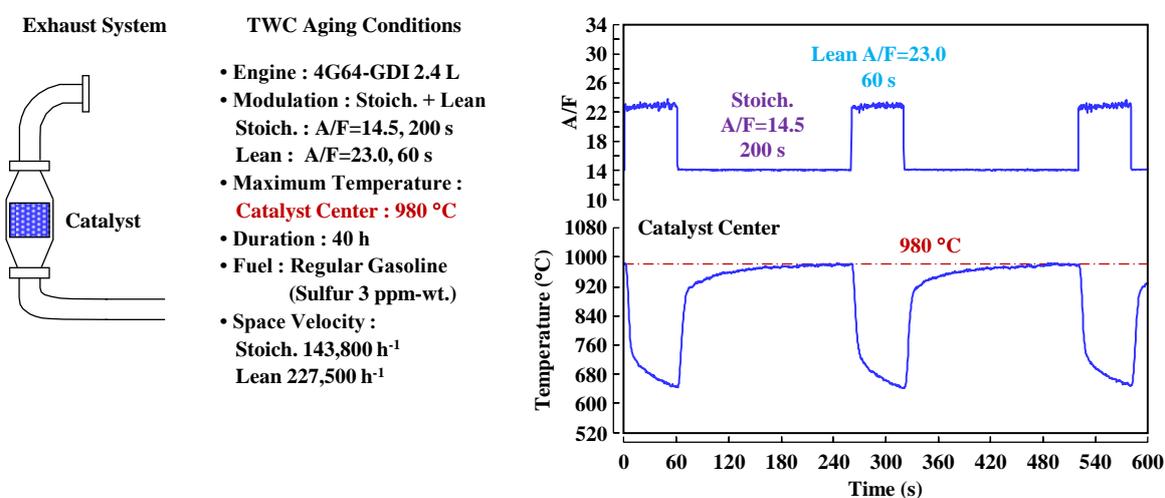


図 4 触媒の耐久条件と温度プロファイル

2.2. 触媒評価手法と分析手法

シャシーダイナモ (C/D) とエンジンダイナモ (E/D) にて、各触媒の排気ガス浄化特性を評価した。

図 5 A) に示すように、各触媒のフレッシュ品と熱耐久品を小型乗用車の排気系に装着し、C/D 上にて NEDC モードを走行した。E/D ベンチでは、図 5 B) に示す条件で A/F スイープ特性を評価した。

実機の評価後、解体したハニカムから触媒粉末を採取し、分析を行った。キャラクタリゼーションでは、

以下の計測手法を用いた。

- ・フーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) : CO および Carbonate の吸着特性解析
- ・X 線回折 (XRD) : CeO₂-ZrO₂ 材の劣化解析
- ・X 線光電子分光 (XPS) : Fe 粒子の表面状態解析
- ・透過電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分光 (TEM-EDS) : Fe, Ce, Zr の存在状態観察

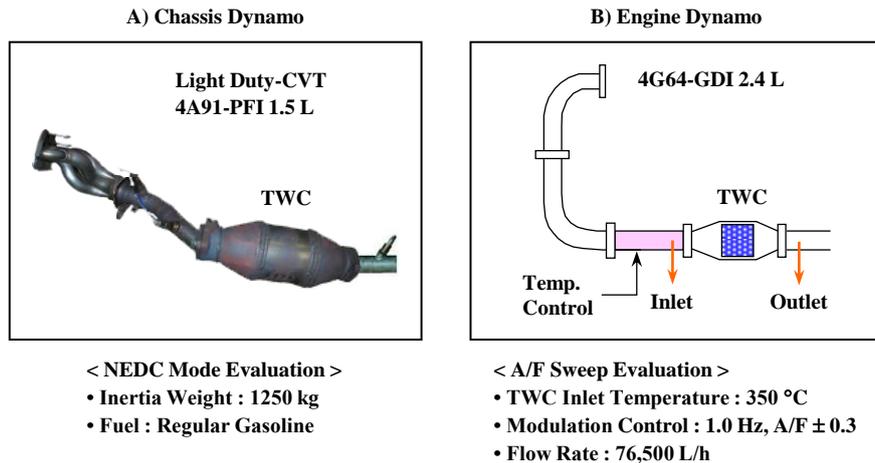


図5 シャシーダイナモ (C/D) 評価とエンジンダイナモ (E/D) 評価の排気システム

3. 結果および考察

3.1. Fe/Al₂O₃ 触媒の熱劣化特性解析

3.1.1. 三元浄化性能

1) Al₂O₃, 2) Al₂O₃+OSC, 3) Al₂O₃+Fe, 4) Al₂O₃+Fe+OSC 触媒のフレッシュ品と Stoich./Lean 980 °C 40 h 耐久品の三元浄化特性を評価した。C/D での評価結果を図6に、E/D での評価結果を図7に各々示す。

はじめに、フレッシュ品の特性を比較する。図6A) に示す C/D 評価の排気ガス浄化特性から、Fe を担持した触媒は Fe を担持しない触媒に比べ、CO, HC の酸化性能が優れていることを確認した。また、その酸化性能は触媒温度が高まるほど向上し、Al₂O₃+Fe+OSC 触媒では 100 km/h 定常走行時に CO 浄化率が 80% を超えた。さらに、図7A) に示す E/D 評価の A/F スイープ特性から、Al₂O₃+Fe+OSC 触媒はリッチ領域の NOx 浄化能を有していることもわかった。

次に、熱耐久品の特性を比較する。図6B), 図7B) に示す結果から、Al₂O₃+Fe+OSC 触媒は、980 °C 耐久後に NOx 還元性能を消失するものの、600 °C を超える高温時において CO と HC の酸化性能を保持していることがわかる。また、3) Al₂O₃+Fe 触媒と 4) Al₂O₃+Fe+OSC 触媒の特性比較から、Fe/Al₂O₃ 触媒に OSC 材を添加することが、CO や HC の酸化性能を向上するうえで効果的であることが判明した。

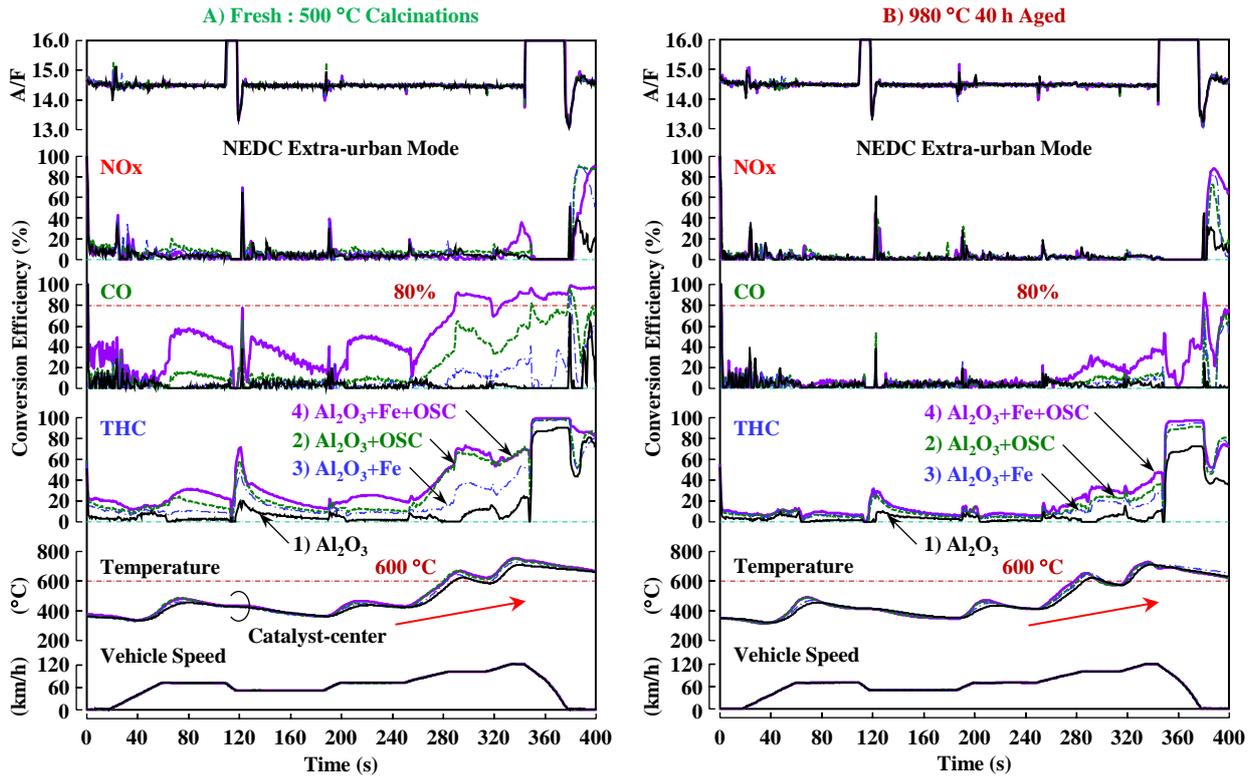


図 6 高負荷運転時の排気ガス浄化特性 A) : フレッシュ品, B) : 980 °C 耐久品

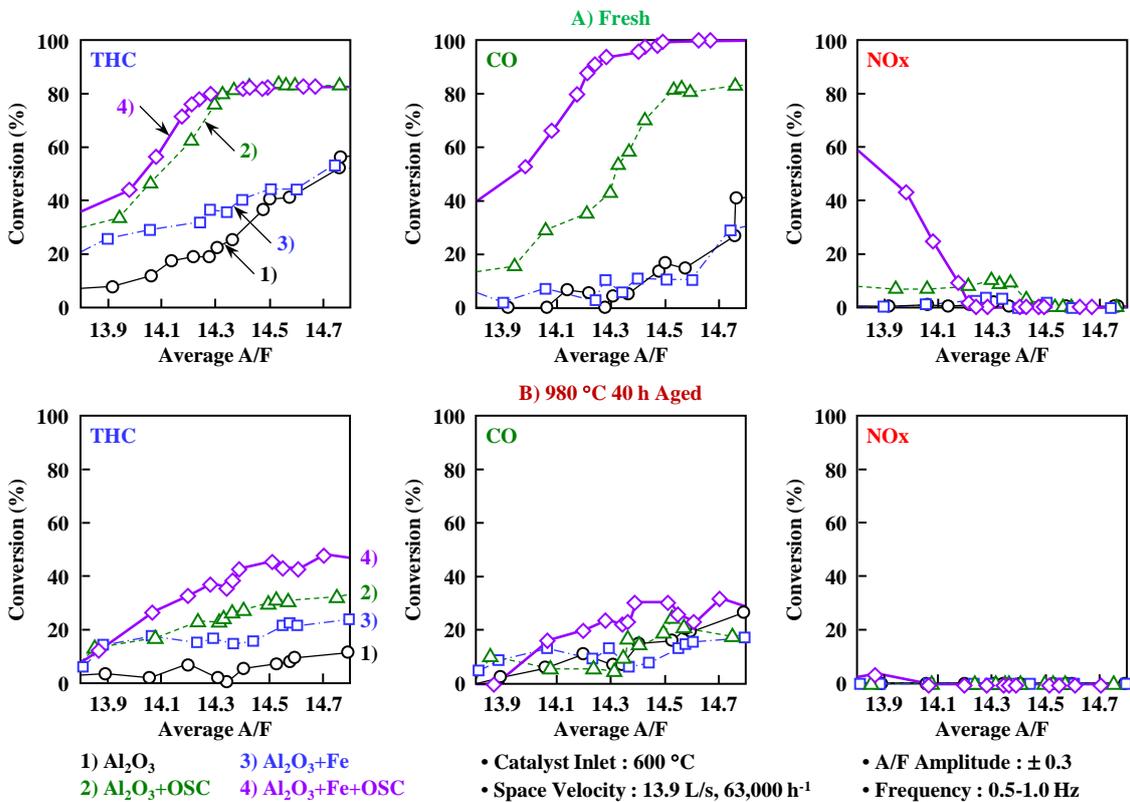


図 7 各触媒の A/F Sweep 特性 A) : フレッシュ品, B) : 980 °C 耐久品

とくに、熱耐久品の CO 浄化性能に着目すると、4) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe} + \text{OSC}$ は 3) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ よりも顕著に優れている。図 6 に示す車両評価の基本的な A/F 制御は、リーン・リッチ振動をとまなう平均ストイキの条件で、図 7 に示す A/F スイープ特性もリーン・リッチ振動を与えている。したがって、このような雰囲気変動条件では、 $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}$ 触媒に酸素吸蔵能を有する OSC 材を加えることで、Fe を高活性な存在状態に保持できると考えられる。

さらに、 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の酸化活性メカニズムを解析するため、FT-IR 計測によって、触媒の CO 吸着特性を調査した。実験では、A) Al_2O_3 のみと $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比較に加え、B) $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の比較を追加した。

FT-IR 計測では、触媒に O_2 を $500\text{ }^\circ\text{C}$ 10 min 流通した後、 H_2 で $350\text{ }^\circ\text{C}$ 15 min の前処理を行った。触媒に CO を $50\text{ }^\circ\text{C}$ で 30 min 間流通し、 N_2 でパージ後に測定したスペクトルから、バックグラウンドスペクトルを差し引いたプロファイルを図 8 に示す。

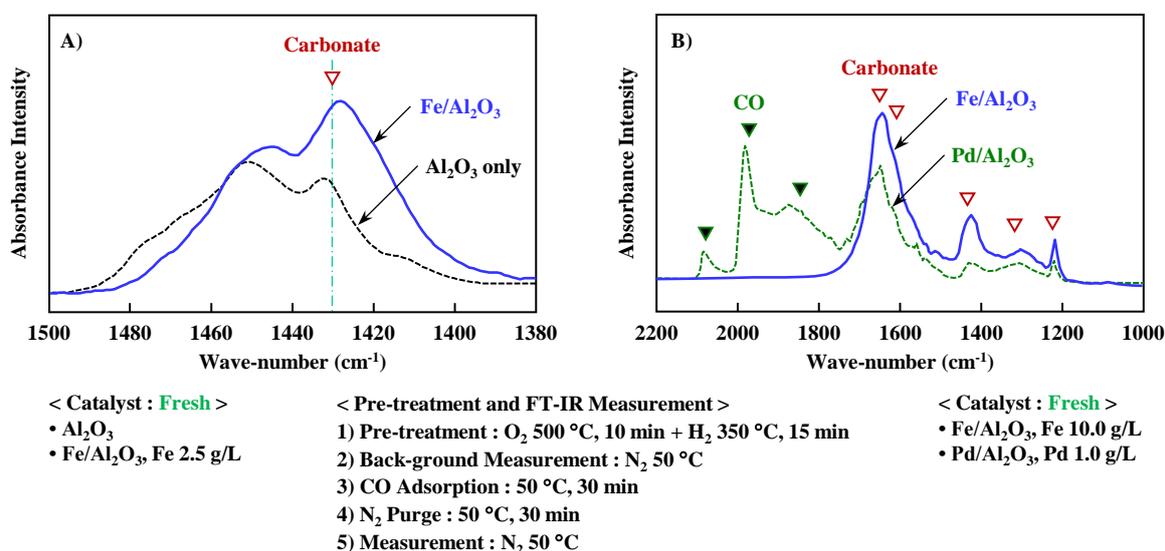


図 8 Al_2O_3 , $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の IR プロファイル

図 8A) から、 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ では 1430 cm^{-1} 近傍に Carbonate 種の吸着と考えられる波形が確認できる。この波形は、 Al_2O_3 のみでも見られることから、この吸着種は Al_2O_3 上へ配位した Carbonate 種と推測した。また、 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ で検出されたこの強度が Al_2O_3 のみよりも増大していることから、Fe 粒子が CO の吸着を促進し、Carbonate の生成を促していると推察した。一方、図 8B) から、 $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ はフレッシュ状態でも、 $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が有する CO 吸着能を保持していないことがわかる。

以上のことから、貴金属を含有しない $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 触媒の CO 酸化機構は、図 9 に示すように、Fe 上の酸素が CO と反応し、Carbonate が生成して反応が進行するプロセスと考えた。また、Fe と OSC 材を共存させると、

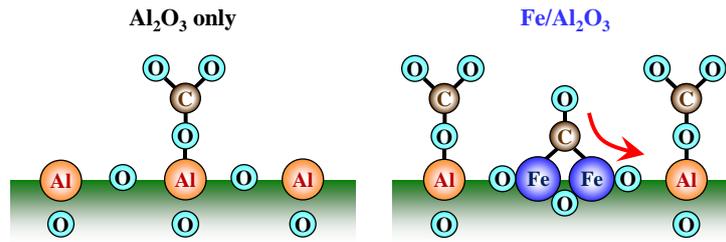


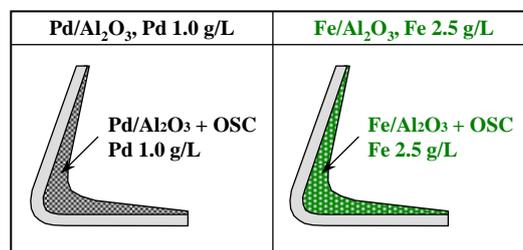
図9 Al₂O₃ 触媒と Fe/Al₂O₃ 触媒における CO 吸着機構 (推定)

CO の酸化性能が向上する要因は、雰囲気変動時における Fe の酸化を OSC 材が緩和し、より高活性な状態に保持するためと考えられる。なお、Fe 触媒は還元処理により、Fe メタルが生成すると、高い NO 解離活性を示すことが知られており [29]、フレッシュ時の NO_x 浄化は、リッチ雰囲気での NO 解離に活性な Fe メタルが粒子表面に生成しているために進行すると推察した。

花木らは、 γ -Fe₂O₃ と FeO_x/CeO₂ の触媒活性を比較し、FeO_x/CeO₂ の方がより低温から CO 酸化反応が開始し、Fe が低温から還元するほど CO の酸化が進行すると報告している [30]。また、Nagai らは、Cu/CeO₂ の触媒活性は、雰囲気変動時の方が定常時よりも高まり、雰囲気変動下ではより低温から Cu が還元することによって、NO-CO 反応活性が高まると述べており [11]、CeO₂ の活用が卑金属触媒の活性を向上する有効な手段であることを示唆している。

3.1.2. Pd/Al₂O₃ 触媒と Fe/Al₂O₃ 触媒の比較

Fe/Al₂O₃ 触媒の活用による実用上の効果を貴金属触媒と比較するため、図 10 に示す、Fe/Al₂O₃ (Fe 2.5 g/L, OSC 材を含む) と量産型 Pd/Al₂O₃ (Pd 1.0 g/L, OSC 材を含む) の排気ガス浄化特性を比較した。



- Total Washcoat Loading : 130 g/L
- Substrate : Metallic 30 μ m/600 cpsi, 0.8 L
- Aging : Lean/Stoich. 800 °C, 980 °C 40 h

図 10 Pd/Al₂O₃ 触媒と Fe/Al₂O₃ 触媒の仕様

はじめに、E/D 上で計測した A/F スイープ特性を **図 11** に示す。 **図 11 A)** はフレッシュ品の 400 °C の特性、 **図 11 B)** はフレッシュ品の 600 °C、 **図 11 C)** は 980 °C 40 h 耐久品の 600 °C の特性である。フレッシュ状態の Fe/Al₂O₃ の排気ガス浄化性能は、600 °C で比較的高いものの、400 °C の条件や 980 °C 耐久品では、Pd/Al₂O₃ に比べて、大幅に劣ることがわかった。また、リッチ領域の HC 浄化性能が低いことも特徴である。

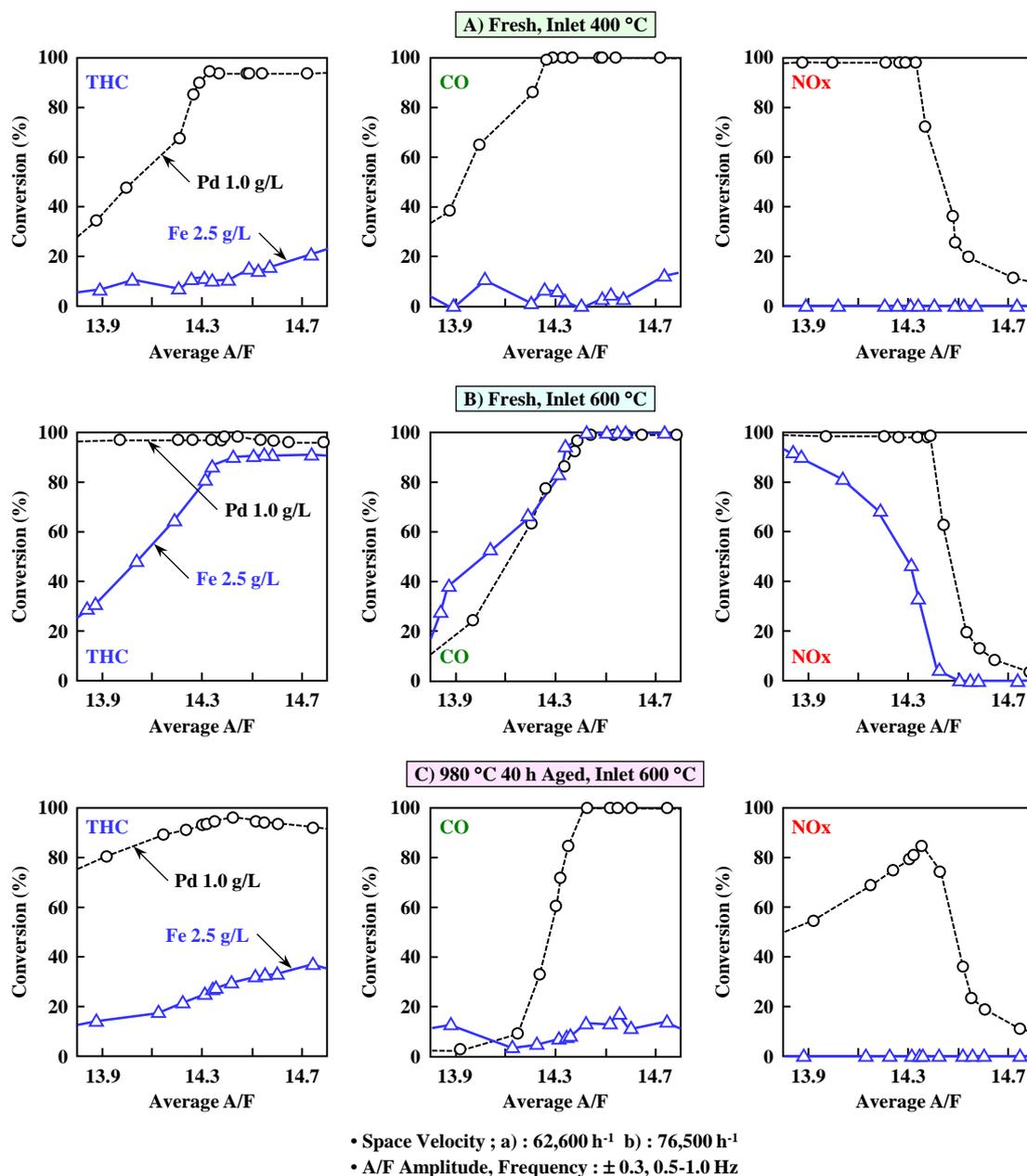


図 11 Pd/Al₂O₃, Fe/Al₂O₃ 触媒の A/F スイープ特性 A), B): フレッシュ品, C): 980 °C 耐久品

次に、C/D 上で計測した NEDC の排気ガス浄化特性を図 12 に示す。A/F スイープ特性の結果と同様に、Fe/Al₂O₃ 触媒は熱耐久後の性能低下が著しく、Pd/Al₂O₃ 触媒よりも遥かに劣ることが示された。

Fe/Al₂O₃ 触媒が Stoich/Lean 980 °C 40 h 耐久後に著しく活性低下した要因を明らかにするため、触媒中の Fe および Pd の粒子状態を XRD, XPS, TEM-EDS で分析した。

はじめに、OSC を含有した Fe/Al₂O₃ および Pd/Al₂O₃ の XRD 回折強度を図 13 に示す。Fe/Al₂O₃ 触媒では、29.7° および 34.4° の OSC 材に帰属するピークが Pd/Al₂O₃ よりも高く、かつシャープである。フレッシュ状態においては、Fe/Al₂O₃ と Pd/Al₂O₃ のピーク強度が同等であることから、Fe/Al₂O₃ 触媒では熱によって、OSC 材の結晶成長が Pd/Al₂O₃ よりも進行していることがわかった。

次に、熱耐久前後の Fe/Al₂O₃ 触媒を XPS で分析し、得られた波形をカーブフィッティングでピーク分離した結果を図 14 に示す。図 14 A) では、707 eV 付近の 0 価の Fe に帰属するピークは全く見られず、709~711 eV の 2 価、3 価の Fe に帰属するピークエリアが大きい。このことから、Fe/Al₂O₃ フレッシュ品の Fe 粒子表面上には、メタリックな Fe は殆ど存在せず、2 価、3 価の Fe が多いことがわかる。また、図 14 B) の 980 °C 40 h 耐久後では、Fe 粒子表面の酸化が進み、大部分の Fe 粒子が触媒活性の低いとされる 3 価以上の状態で存在することが明らかになった。

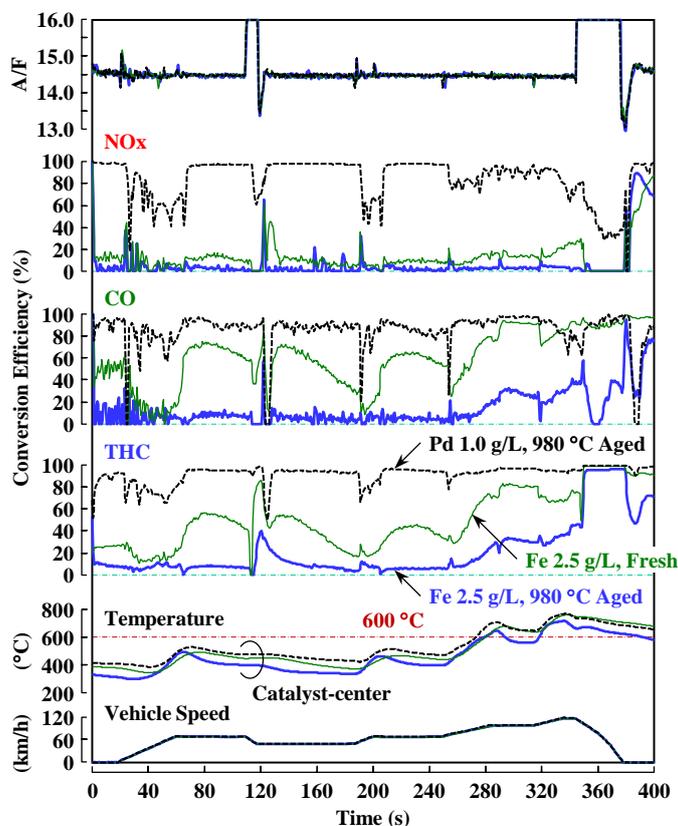


図 12 Pd 触媒と Fe 触媒の高負荷運転時の排気ガス浄化特性

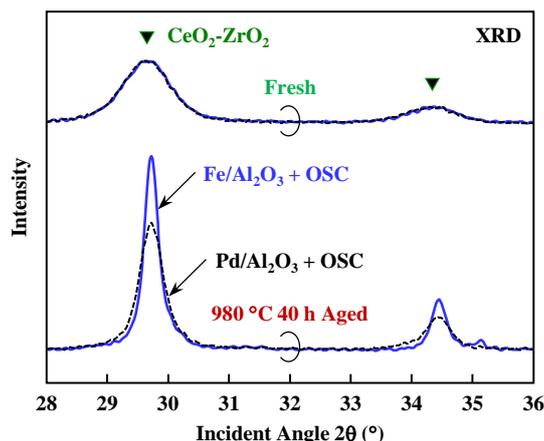


図 13 Pd 触媒と Fe 触媒の XRD プロファイル

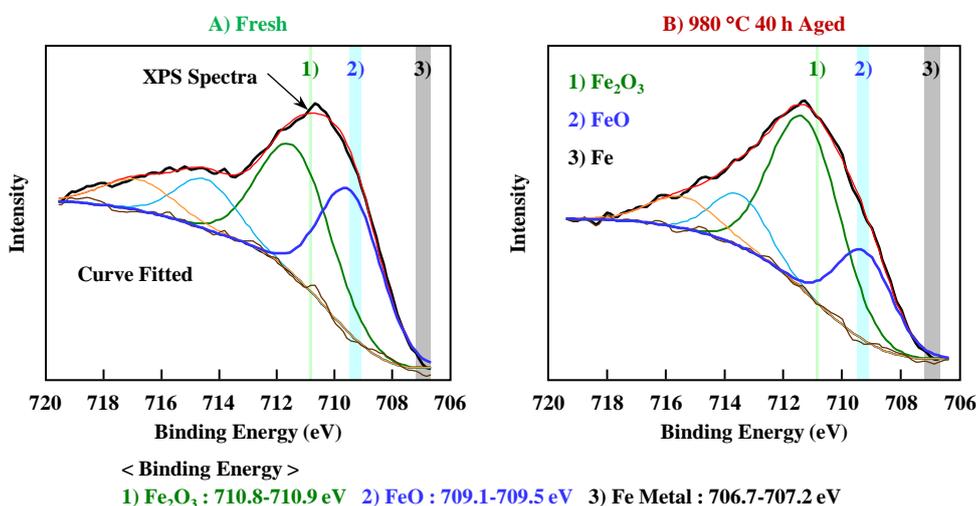


図 14 XPS による Fe の存在状態解析

最後に、熱耐久前後の触媒を TEM-EDS で観察した結果を図 15 に示す。980 °C 耐久後において、Fe 粒子の存在位置が、Ce および Zr の存在位置と一致していることから、Fe 粒子が CeO₂-ZrO₂ 中へ均一に分散し、ZrO₂ による CeO₂ のシタリング抑制効果が [31]、阻害されていることが示唆される。

以上のことから、熱耐久後における Fe/Al₂O₃+CeO₂-ZrO₂ 触媒の著しい触媒活性の低下は、1) Fe 粒子が CeO₂-ZrO₂ 中へ分散し、OSC 材の劣化が進行したことと、2) Fe が高酸化状態で安定化したために引き起こされたと考察した。

花木らは、エンジンのリッチ雰囲気を含む条件 (800 °C 50 h) で耐久した Fe/CeO₂-ZrO₂/Al₂O₃ 触媒を分析し、不活性なスピネル構造の FeAl₂O₄ が生成したと述べている [30]。本実験で耐久した Fe/Al₂O₃+CeO₂-ZrO₂ 触媒では、FeAl₂O₄ は確認できなかった。これは、本実験の熱耐久はリーンバーンエンジンへの適用を想定して、リッチ雰囲気を投入していないためと考えられ、リッチ雰囲気を含まない耐久では、FeAl₂O₄ の生成も課題になる。

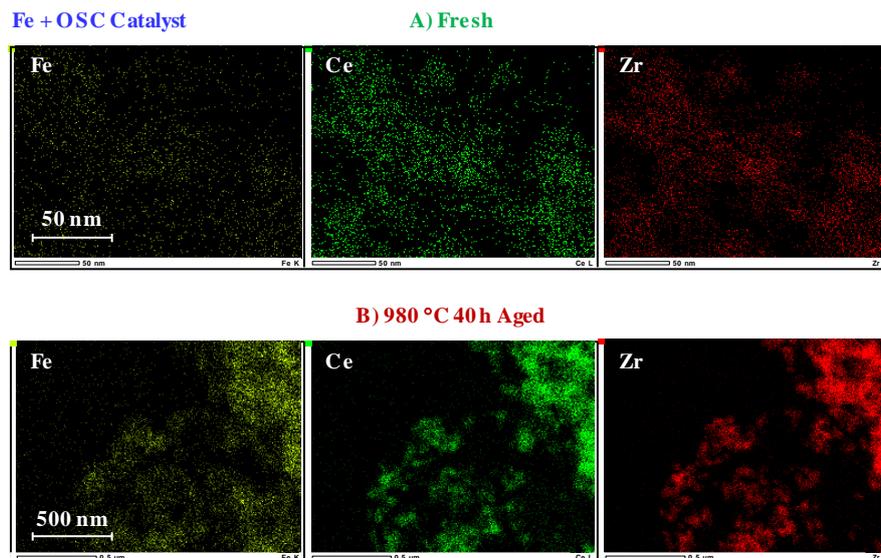


図 15 TEM-EDS による Fe, Ce, Zr の存在状態観察

3.2. Fe-Rh 触媒の開発

3.2.1. 酸素吸蔵材の劣化を抑制する Fe/Al₂O₃ 触媒の構造

3.1. 項の検討結果から、Fe 担持にともなう CeO₂-ZrO₂ 材の劣化を抑制するには、Fe と CeO₂-ZrO₂ を選択的に分離した構造が有効と考えた。このため、[図 16](#) に示すように、Fe をできる限り Al₂O₃ のみに担持する触媒調製手法を考案した。

触媒調製によって改良コンセプトが実現できているかを確認するため、オリジナル触媒と改良触媒の OSC 劣化と Fe 粒子の存在位置を分析した。

まず、各触媒のフレッシュ品および熱耐久品の XRD プロファイルを比較する。[図 17](#) に示すように、CeO₂-ZrO₂ に帰属する 29.7° と 34.4° のピーク強度を見ると、Fe と CeO₂-ZrO₂ を選択分離した触媒の方がオリジナル触媒よりも低く、改良技術によって熱耐久後の CeO₂-ZrO₂ の結晶成長を抑制できることを確認した。

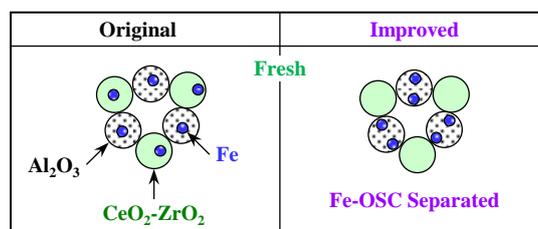


図 16 Fe の触媒活性向上コンセプト

次に、TEM-EDS で多数の観察点に存在する Fe, Al, Ce の存在量を分析し、Fe に対する Al, Ce のモル比を算出した。Al₂O₃ に Fe を選択担持した触媒とオリジナル触媒の Al/Fe モル比および Ce/Fe モル比を図 18 に示す。改良品の Ce/Fe モル比はオリジナル品とほぼ同等で、改良品の Al/Fe モル比がオリジナル品よりも高いことがわかる。このことから、改良触媒では多くの Fe が Al₂O₃ 上に存在し、Fe と CeO₂-ZrO₂ 材の接触が抑制されていることが検証された。

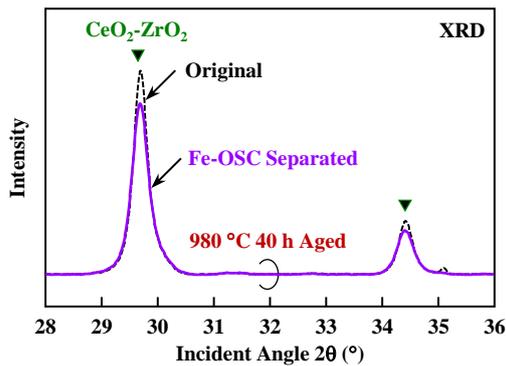


図 17 熱耐久品の XRD プロファイル

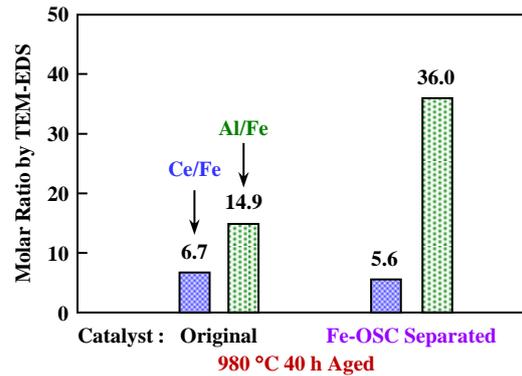


図 18 Ce/Fe と Al/Fe の存在比率

3.2.2. Fe-Rh 触媒のコンセプト

Fe/Al₂O₃ を活用したシステムのコンセプトを図 19 に示す。3.1. 項で述べたように、Fe/Al₂O₃ はフレッシュ状態でも、Pd/Al₂O₃ に比べて、NO_x の還元性能やリッチ雰囲気下の HC 酸化性能が不足している。これらの性能を補うため、Rh を付加することにした。考案した Fe-Rh 触媒は Rh と Fe を分離した 2 層構造とし、Rh 触媒を表層に、改良した Fe/Al₂O₃+OSC を下層に配置した。

また、Fe/Al₂O₃ 触媒は熱耐久による酸化性能の低下が著しいため、Fe-Rh 触媒は、エンジンの排気システムにおける床下位置に適用することにした。

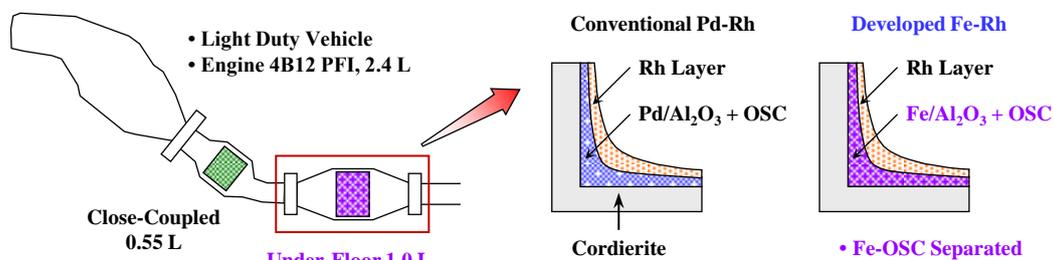


図 19 考案した Fe-Rh 触媒の触媒層構造

ここで、TWC に必須である酸素吸蔵能の特性について、検討した結果を以下に述べる。エンジンの燃焼をリーン雰囲気からスライトリッチ雰囲気に制御したときの触媒前後の酸素センサの出力特性を図 20 に示す。リーン期間中に触媒に蓄えた酸素量が多いほど、触媒下流の酸素センサがリッチ判定出力（0.8 V 程度）するタイミングは触媒上流の酸素センサの反転よりも遅れる。したがって、この時間差を概略、触媒の酸素吸蔵能として捉えることができる。図 20 に示すように、Fe-Rh 触媒の酸素吸蔵能は Pd-Rh 触媒よりも劣るものの、Pd を担持しない Rh 触媒よりも優れており、OSC 材増量などの調整により実用可能と判断した。

なお、Fe による酸素吸蔵能の増加は、 $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$ の価数変化にともなって生成・放出された酸素が OSC 材に利用されるためと推測する。

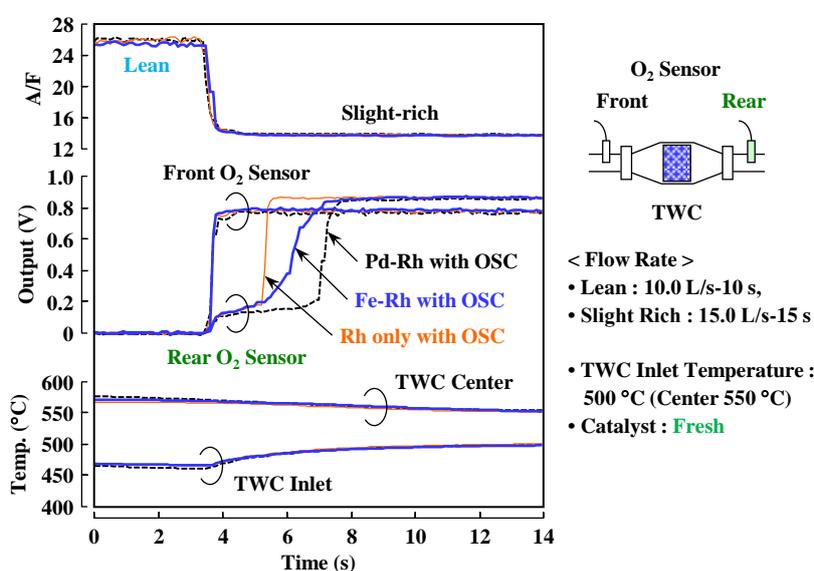


図 20 雰囲気切り換え時の酸素吸蔵特性

3.2.3. 開発した Fe-Rh 触媒の排気ガス浄化性能

前節の触媒技術を用いて、エンジン排気系の床下位置に配置する Fe-Rh 触媒を試作した。その効果を査定するため、考案した Fe-Rh 触媒の排気ガス浄化性能を従来型 Pd-Rh 触媒と比較した。

まず、近接触媒は共通として、2つの床下触媒を評価した。その結果、図 21 に示すように、触媒が高温となるエキストラモードで、考案した Fe-Rh 触媒の HC, CO, NO_x 排出濃度は、Pd-Rh 触媒よりも低いことを確認した。また、図 22 に示す NEDC の排気ガス浄化効率で比較しても、Fe-Rh システムは Pd-Rh に比べて、HC, NO_x 浄化性能は同等で、CO 浄化性能が高かった。

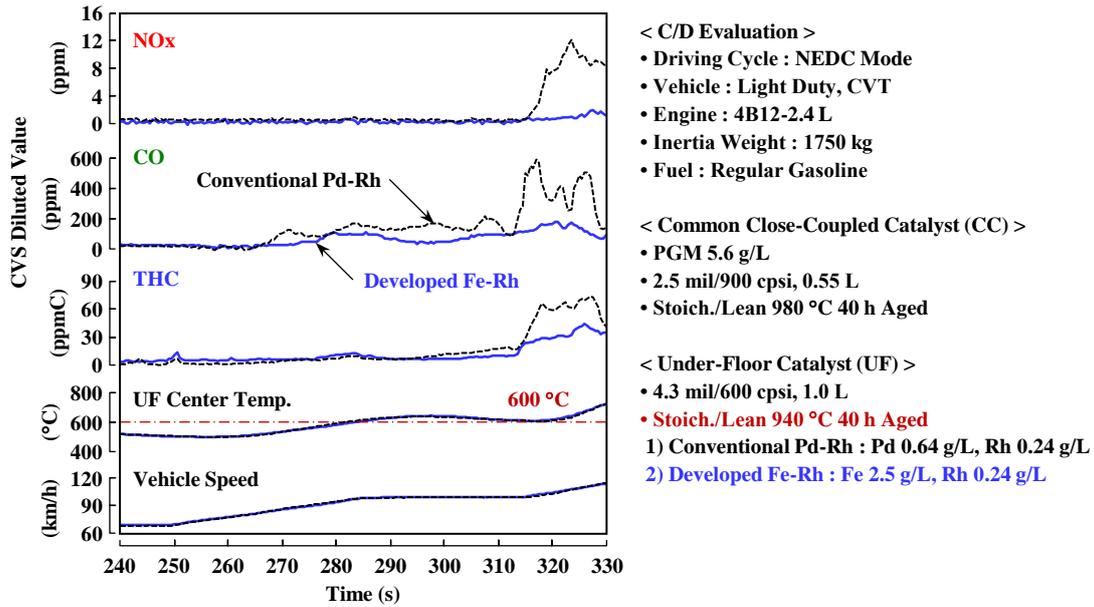


図 21 高速運転時における開発した Fe-Rh 触媒の排気ガス特性

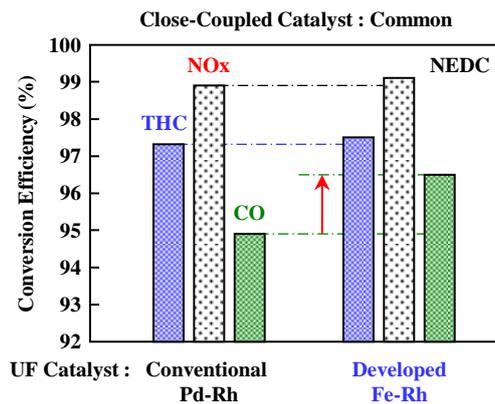


図 22 開発した Fe-Rh 触媒の排気ガス浄化性能

次に、開発した Fe-Rh 床下触媒による貴金属担持量の低減効果を見積もるため、近接触媒の貴金属担持量を変化させて、NEDC 試験を実施した。その結果を図 23 に示す。排気ガス浄化性能が同じラインで見ると、Fe-Rh 触媒を用いることで、床下触媒の Pd 担持量を約 0.8 g/Vehicle 削減できる効果が得られた。

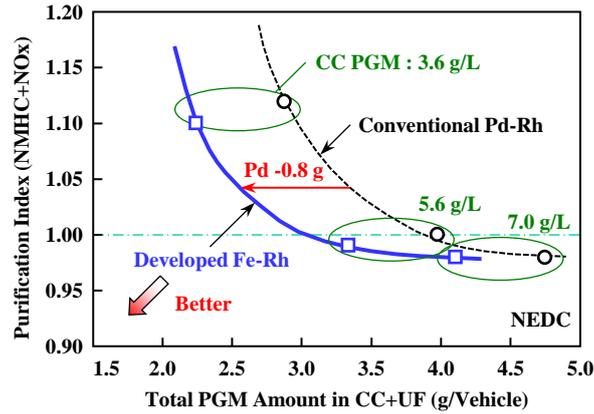


図 23 開発した Fe-Rh 触媒の Pd 使用量低減効果

最後に、床下触媒に要求される高速高負荷（世界調和試験法のアルテミスモード）走行時の排気ガス浄化特性を評価した結果を図 24 に示す。開発した Fe-Rh 床下触媒は、従来型 Pd-Rh 触媒に比べて、CO、HC 排出量が少ないことが確認された。このように、Fe/Al₂O₃ 触媒が有する高温条件での酸化性能は、高速高負荷走行時の排気ガス低減に有利な特性である。

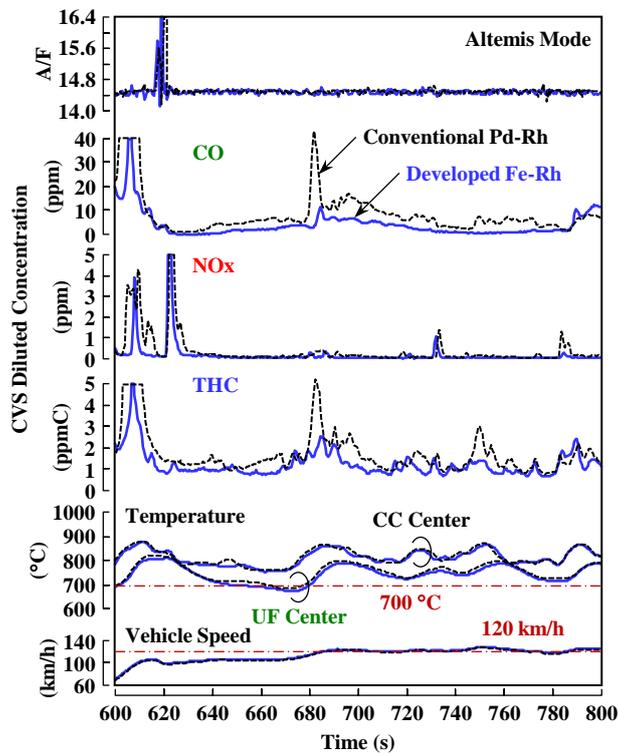


図 24 高速・高負荷走行時の排気ガス特性

4. 結言

三元触媒における Pd 使用量の低減を目的として、卑金属触媒の中から Fe 触媒を選択し、実用的な視点でそのポテンシャルを調査した。Fe/Al₂O₃ に CeO₂-ZrO₂ を添加した触媒の三元性能とエンジンによる熱耐久後の劣化特性を解析した結果、以下の知見を得た。

- 1) Fe/Al₂O₃ 触媒は 600 °C を超える高温条件で、実用上有効な CO, HC の酸化性能を有する。この Fe/Al₂O₃ 触媒に酸素吸蔵能を有する CeO₂-ZrO₂ を添加することで、CO, HC の酸化性能が向上し、フレッシュ状態では NO_x の還元性能も発現する。しかしながら、この触媒は実使用環境の劣化を模擬した 980 °C 耐久後に、NO_x の還元性能が消失してしまうため、Rh 触媒との組み合わせが有効である。
- 2) Fe と CeO₂-ZrO₂ が近接した触媒では、熱耐久後に Fe 粒子が CeO₂-ZrO₂ の結晶成長を助長し、触媒活性が低下する。

以上のことから、Fe と CeO₂-ZrO₂ の接触を抑制する調製を加えた Fe-Rh 触媒を開発し、床下位置に配するシステムを考案した。本システムは、熱耐久後でも、従来の Pd-Rh 触媒を床下位置に用いたシステムよりも、高い排気ガス浄化性能を示し、Fe を利用することで Pd 担持量を節減できることを明らかにした。

終わりに、卑金属触媒の実用的な熱劣化を与えた研究では、[図 25](#) に示すように、現状では、卑金属触媒が車両の床下位置への適用に限定されている [\[10, 27\]](#)。これは、ガソリンエンジンの近接触媒に必要とされる 1000 °C を超えるような耐熱性に対して、現時点の卑金属触媒の技術では克服できていないことを意味する。今後、貴金属担持量の多い近接触媒に適用可能な卑金属触媒の新たな技術創出が期待される。

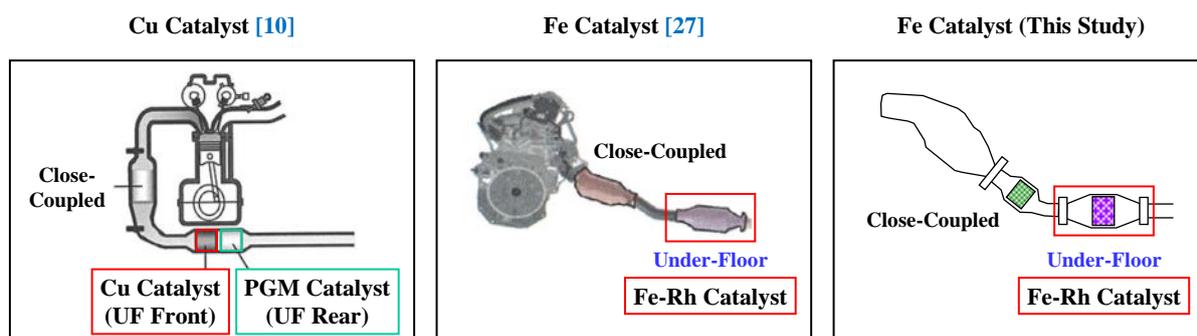


図 25 企業が研究発表した卑金属触媒システム [\[10, 27\]](#)

参考文献

- [1] Y. Sakamoto, K. Higuchi, N. Takahashi, K. Yokota, H. Doi, M. Sugiura, Effect of the Addition of Fe on Catalytic Activities of Pt/Fe/ γ -Al₂O₃ Catalyst, Appl. Catal. B Environ. 23 (1999) 159-167, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00074-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00074-0).

- [2] F. J. Pérez-Alonso, M. L. Granados, M. Ojeda, P. Terreros, S. Rojas, T. Herranz, J. L. G. Fierro, M. Gracia, J. R. Gancedo, Chemical Structures of Coprecipitated Fe–Ce Mixed Oxides, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2329-2339, <https://doi.org/10.1021/cm0477669>.
- [3] P. S. Lambrou, P. G. Savva, J. L. G. Fierro, A. M. Efstathiou, The Effect of Fe on the Catalytic Behavior of Model Pd-Rh/CeO₂-Al₂O₃ Three-way Catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 76 (2007) 375-385, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.06.004>.
- [4] H. Bao, X. Chen, J. Fang, Z. Jiang, W. Huang, Structure-activity Relation of Fe₂O₃-CeO₂ Composite Catalysts in CO Oxidation, *Catal. Lett.* 125 (2008) 160-167, <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9540-3>.
- [5] Y. Lv, H. Zhang, Y. Cao, L. Dong, L. Zhang, K. Yao, F. Gao, L. Dong, Y. Chen, Investigation of the physicochemical properties of CuO–CoO binary metal oxides supported on γ -Al₂O₃ and their activity for NO removal by CO, *J. Coll. Interface Sci.* 372 (2012) 63-72, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.01.014>.
- [6] C. Ge, Y. Yu, D. An, Q. Tong, C. Tang, F. Gao, J. Sun, L. Dong, Surface configuration modulation for FeO - CeO₂/ γ -Al₂O₃ catalysts and its influence in CO oxidation, *J. Catal.* 386 (2020) 139-150, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.04.005>.
- [7] M. Tepluchin, M. Casapu, A. Boubnov, H. Lichtenberg, D. Wang, S. Kureti, J.D. Grunwaldt, Fe and Mn-based catalysts supported on γ -Al₂O₃ for CO oxidation under O₂-rich conditions, *ChemCatChem* 6 (2014) 1763-1773, <https://doi.org/10.1002/cctc.201301040>.
- [8] M. Tepluchin, M. Casapu, A. Boubnov, H. Lichtenberg, D. Wang, S. Kureti, J.-D. Grunwaldt, Fe doped CeO₂ nanosheets for catalytic oxidation of 1,2-dichloroethane: Effect of preparation method, *Chem. Eng. J.* 307 (2017) 1037-1046, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.08.137>.
- [9] C. Y. Kang, M. Taniguchi, M. Uenishi, H. Tanaka, Synthesis and Properties of Ni-Cu Alloy Supported on Mg-Al Mixed Oxide Catalyst for Automotive Exhaust, *Chem. Lett.* 41 (2012) 822-824, <https://doi.org/10.1246/cl.2012.822>.
- [10] 内藤一哉, 堤裕司, 松田千尋, 長尾恭孝, 姜天龍, 谷口昌司, 上西真里, 田中裕久, 貴金属低減を目指す銅を用いた三元触媒の可能性, *自動車技術会論文集* Vol. 46, No. 2 (2015) 233-238, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.46.233>
- [11] Y. Nagai, K. Dohmae, Y. Nishimura, H. Kato, H. Hirata, N. Takahashi, Operando XAFS study of catalytic NO reduction over Cu/CeO₂: the effect of copper–ceria interaction under periodic operation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 8461-8465, <https://doi.org/10.1039/C3CP44316G>.
- [12] K. Li, M. Haneda, P. Ning, H. Wang, M. Ozawa, Microstructure and oxygen evolution of Fe–Ce mixed oxides by redox treatment, *Appl. Surf. Sci.* 289 (2014) 378-383, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.170>.
- [13] C. A. Roberts, D. Prieto-Centurion, Y. Nagai, Y. F. Nishimura, R. D. Desautels, J. van Lierop, P. T. Fanson, J. M. Notestein, In Situ Characterization of Highly Dispersed, Ceria-Supported Fe Sites for NO Reduction by CO, *J. Phys. Chem. C* 119 (2015) 4224-4234, <https://doi.org/10.1021/jp5126975>.
- [14] H. Yoshida, Y. Okabe, N. Yamashita, S. Hinokuma, M. Machida, Catalytic CO-NO Reaction over Cr-Cu Embedded CeO₂ surface structure, *Catal. Today* 281 (2017) 590-595, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.018>.
- [15] M. Machida, M. Ueno, T. Omura, S. Kurusu, S. Hinokuma, T. Nanba, O. Shinozaki, H. Furutani, CeO₂-Grafted Mn-Fe Oxide Composites as Alternative Oxygen-Storage Materials for Three-Way Catalysts: Laboratory and Chassis Dynamometer Tests, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 3184-3193, <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04468>.
- [16] T. Hirakawa, Y. Shimokawa, W. Tokuzumi, T. Sato, M. Tsushida, H. Yoshida, S. Hinokuma, J. Ohyama, M. Machida, Multicomponent Spinel Oxide Solid Solutions: A Possible Alternative to Platinum Group Metal Three-Way Catalysts, *ACS Catal.* 9 (2019) 11763-11773, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b03772>.

- [17] H. Yoshida, T. Hirakawa, H. Oyama, R. Nakashima, S. Hinokuma, M. Machida, Effect of Thermal Aging on Local Structure and Three-Way Catalysis of Cu/Al₂O₃, *J. Phys. Chem. C* 123 (2019) 10469, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01848>.
- [18] H. Yoshida, Y. Kawakami, W. Tokuzumi, Y. Shimokawa, T. Hirakawa, J. Ohyama, M. Machida, Low-Temperature NO Reduction over Fe-Ni Alloy Nanoparticles Using Synergistic Effects of Fe and Ni in a Catalytic NO-CO-C₃H₆-O₂ Reaction, *Bull. Chem. Soc. Japan* 93 (2020) 1050, <https://doi.org/10.1246/bcsj.20200106>.
- [19] K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma, Investigation of Reaction Mechanism of NO-C₃H₆-CO-O₂ Reaction over NiFe₂O₄ Catalyst, *ACS Omega* 2 (2017) 3135-3143, <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00165>.
- [20] K. Ueda, J. Ohyama, K. Sawabe, A. Satsuma, Structure-Activity Relationship of Iron Oxides for NO Reduction in the Presence of C₃H₆, CO, and O₂, *Chem.-A European J.* 25 (2019) 13964-13971, <https://doi.org/10.1002/chem.201902994>.
- [21] K. Ueda, M. Tsuji, J. Ohyama, A. Satsuma, Tandem Base-Metal Oxide Catalyst: Superior NO Reduction Performance to the Rh Catalyst in NO-C₃H₆-CO-O₂, *ACS Catal.* 9 (2019) 2866-2869, <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b00526>.
- [22] K. Beppu, A. Demizu, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, Pd/SrFe_{1-x}Ti_xO_{3-δ} as Environmental Catalyst: Purification of Automotive Exhaust Gases, *Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 22182-22189, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05169>.
- [23] K. Beppu, S. Hosokawa, H. Asakura, K. Teramura, T. Tanaka, Efficient oxygen storage property of Sr-Fe mixed oxide as automotive catalyst support, *J. Mater. Chem. A* 7 (2019) 1013-1021, <https://doi.org/10.1039/C8TA08378A>.
- [24] H. Asakura, T. Onuki, S. Hosokawa, N. Takagi, S. Sakaki, K. Teramura, T. Tanaka, Self-regeneration of a Ni-Cu alloy catalyst during a three-way catalytic reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 18816-18822, <https://doi.org/10.1039/C9CP01884K>.
- [25] V. K. Paidi, K. L. S. Masias, M. Shepit, R. D. Desautels, C. A. Roberts, J. van Lierop, Synergy between Fe and Promoter Ions Supported on Nanoceria Influences NO_x Reduction Catalysis, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 7593-7603, <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01691>.
- [26] Kenneth Barbalace, Periodic Table of Elements, *EnvironmentalChemistry.com*. 1995 – 2020, Accessed on-line: 9/19/2020, <https://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/>.
- [27] 花木保成, 伊藤淳二, 藤本美咲, 自動車用排気浄化触媒の貴金属低減技術, *日産技報* No. 76 (2015) 14-19
- [28] 平川大希, 下川雄志, 徳澄わかな, 佐藤徹哉, 津志田雅之, 芳田嘉志, 日隈聡士, 大山順也, 町田正人, 多成分スピネル酸化物固溶体の構造と三元触媒特性, 第125回触媒討論会予稿集, 1A04 (2020)
- [29] Y. J. Mergler, R. Chandoesing, B. E. Nieuwenhuys, Promoted Platinum Catalysts for Automotive Pollution Control. Metal Oxides of Co, Cr, Al, Mn, Mg, Ce, Zr, V, La, Ti and Fe as Additives, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, Vol. 115 (1996) 474-479, <https://doi.org/10.1002/recl.19961151105>.
- [30] 花木保成, 自動車用排気浄化触媒の放射光を用いた研究, *触媒* Vol. 53, No. 3 (2011) 156-159
- [31] 小澤正邦, セリアと自動車触媒, *セラミックス基盤工学研究センター年報*, 2 (2002) 1-8

第4章 NOx trap 触媒の劣化抑制技術の開発

本研究では、NOx trap 触媒のガソリンエンジンの実使用環境を想定した、熱劣化と S 被毒を抑制する技術の開発を目的として、以下の3つの主題（第4-1章～第4-3章）で構成した。

1) NOx trap 触媒の劣化特性解析：第4-1章

・NOx トラップ材として Ba と K を用いた NOx trap 触媒の特性を比較し、K-NOx trap の熱劣化要因を解析

2) NOx trap 触媒の劣化抑制技術の開発：第4-2章

・Ba/K-NOx trap 触媒の熱劣化と S 被毒を抑制する技術を検討し、とくに高温域の NOx 浄化性能を向上する技術を開発

3) 99.5%のNOx 浄化効率を実現するための K-NOx trap 触媒技術の開発：第4-3章

・K-NOx trap システムの改良技術を検討し、触媒性能を TWC システムと同等レベルに向上する技術を開発

なお、いずれの主題においても、エンジン排気で耐久するため触媒はフルスケール品を用い、その熱劣化品や S 被毒品の排気ガス浄化性能と触媒粉末のキャラクタリゼーション結果をもとに解析した。

第4-1章 NOx trap 触媒の劣化特性解析

1. 緒言

一般にガソリンエンジンはディーゼルエンジンより燃焼温度が高く、NOx trap 触媒には車両の床下位置に触媒を装着する場合でも、500℃までのNOx 浄化性能と850℃までの耐熱性能が必要とされている。

序論で述べたように、NOx trap のNOx トラップ材としては、主に Ba や K が選ばれている [1-6]、Cs や K などのアルカリ金属を用いた NOx trap では、NOx トラップ性能は優れるが、熱的な不安定さが課題とされている [7, 8]。

NOx trap 触媒の熱劣化に関しては、Ba-NOx trap についての研究は数多くなされており [9-14]、Pt-Ba/Al₂O₃ 触媒では、600℃から Ba と Al₂O₃ の固相反応が進行し、安定なスピネル構造の BaAl₂O₄ が生成するため、NOx トラップ性能が低下することが報告されている [10]。

Ba/K-NOx trap についての報告例としては、Hachisuka らが KNO₃ の熱安定性に及ぼす Al₂O₃、ZrO₂ および TiO₂ サポート材の影響を報告している [7, 15]。また、Imagawa らは、Pt/Rh/Ba/K/Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ について、800～1000℃ (Air + 3% H₂O 5 h) の熱耐久を与え、Al₂O₃ と ZrO₂-TiO₂ をナノサイズで複合したサポート材の効果を述べている [16, 17]。しかしながら、いずれの研究もモデルガスによる耐久で、エンジンの実排気ガスで雰囲気変動させた耐久の報告例は少ない [8, 18-20]。したがって、K-NOx trap の実使用環境における熱劣化特性は、未解明な点が多い。

一方、NOx trap 触媒の1つとして課題として、サルファ (S) 被毒が挙げられる。序論でも触れたように、

エンジンの排気ガスに含まれる S 成分は、NOx trap 触媒中の NOx トラップ材と反応し、NOx トラップ性能を低下させる [1-7, 21-34]。熱エネルギー的に硝酸塩より硫酸塩の方が安定なため、S 被毒の回避は本質的に不可避である。ただし、NOx trap に蓄積した S 成分は、600 °C 以上の還元雰囲気中に制御することで SO₂ や H₂S として放出されるので、NOx トラップ性能が回復する [35-39]。しかしながら、この S パージ制御は燃費悪化をとまなうため、できる限り最小にする必要があり、NOx trap に蓄積した S がより低温で脱離し易いことが要求される。

以上のように、NOx trap 触媒の劣化機構に関して様々な研究がなされているものの、ガソリンエンジンの実使用環境を想定した、雰囲気変動をとまなう過酷な熱耐久条件における研究は少ない。

そこで、NOx trap 触媒の NOx 浄化性能を向上し、熱劣化と S 被毒を抑制する技術を開発するための知見を得ることを目的として、広範囲の研究を行った。はじめに、NOx トラップ材として Ba と K を用いた NOx trap の NOx 浄化特性を比較し、とくに、K を用いた NOx trap 触媒の劣化要因を解析した。

2. 実験手法

2.1. 供試触媒

供試 NOx trap 触媒は、NOx トラップ材として Ba と K、貴金属として Pt と Pd を用いた。また、それらのサポート材は、La-Al₂O₃ (γ) である。供試した Ba-NOx trap, K-NOx trap, Ba/K-NOx trap の活性種は、表 1 に示す担持量を主に用いた。また、要素解析のため、K 担持量を変化させた触媒も使用した。NOx trap 触媒のハニカムとしては、コージュライト担体 (4.3 mil/600 cpsi) とメタル担体 (30 μm/600 cpsi) を用いた。

表 1 供試 NOx trap 触媒の仕様

Ba-NOx trap	BaO 25.0 g/L, Pt 3.0 g/L, Pd 2.0 g/L
K-NOx trap	K 20.0 g/L, Pt 3.0 g/L, Pd 2.0 g/L
Ba/K-NOx trap	BaO 25.0 g/L, K 20.0 g/L, Pt 3.0 g/L, Pd 2.0 g/L
Support, etc.	La-Al ₂ O ₃ (γ), CeO ₂ -ZrO ₂

2.2. 触媒耐久手法

NOx trap 触媒の耐久および評価は、実使用環境の劣化と反応を模擬するため、主にエンジン排気で行った。エンジンダイナモ (E/D) における熱耐久と S 被毒耐久、および NOx トラップ性能評価の基本条件を表 2 に示す。なお、実験によって基本条件と細部が異なる場合、図中に重要な事項を記載した。

熱耐久の A/F 条件は、A/F=25.0 のリーン運転と A/F=13.0 のリッチ運転をサイクリックに制御するパターンを基本とした。60 s 間のリーン運転時には NOx trap 温度が低下するので、耐久中の平均温度を高く保つため、

リッチ時間をリーン時間よりも延長し 200 s に設定した。熱耐久では、NOx trap 触媒の中心温度が 850 °C になるように送風ファンで調整し、32 h もしくは 64 h を基本とした。ただし、750 °C や 800 °C の条件では耐久時間を変更した場合もある。また、要素実験では、電気加熱炉にて 700~900 °C で 100 h 耐久した触媒や車両走行で耐久した触媒も用いた。

触媒のエンジン耐久に使用した燃料は、S パージ不可能な S 被毒の影響を加味するため、日本市場に流通するガソリンの平均的な S 濃度 30 ppm-wt. よりも高い 45 ppm-wt. のレギュラーガソリンを使用した。

表 2 NOx trap 触媒の熱耐久・S 被毒耐久と NOx トラップ性能評価の条件

		A) Thermal Aging (Lean/Rich Cycle)	B) Sulfur Poisoning (Lean/Rich Cycle)	C) NOx Reaction Evaluation
Fuel Sulfur Concentration		Regular Gasoline 45 ppm-wt.	Regular Gasoline 300 ppm-wt.	Premium Gasoline 4 ppm-wt.
Load Engine Speed		N/A 4000 rpm	N/A 2700 rpm	Equiv. to 80 km/h 2029 rpm
A/F, Duration	Lean	A/F=25.0, 60 s	A/F=27.0, 40 s	A/F=27.0, 30 s
	Rich	A/F=13.0, 200 s	A/F=14.0, 10 s	A/F=12.0, 4 s
Flow Rate, S/V @1.3 L	Lean	42 L/s, 116,300 h ⁻¹	28 L/s, 77,500 h ⁻¹	17 L/s, 47,100 h ⁻¹
	Rich	28 L/s, 77,500 h ⁻¹	22 L/s, 60,900 h ⁻¹	12 L/s, 33,200 h ⁻¹
Inlet NOx (Lean)		N/A	N/A	700 ppm
NOx trap Center Temperature		Maximum : 850 °C (Average : 815 °C)	Maximum : 550 °C	300-550 °C
Duration		32 h or 64 h	7 h	N/A

S 被毒耐久では、NOx trap の S 被毒を短時間で促進するため、S 濃度が 300 ppm-wt. のレギュラーガソリンを使用した。S 被毒耐久中の A/F 条件は、実使用条件を考慮して、A/F=27.0, 40 s のリーン運転と、A/F=14.0, 10 s のリッチ運転をサイクリックに行う設定にした。S 被毒耐久の継続時間は 7 h で、その条件は市街地走行 80,000 km を想定した NOx trap 触媒の流入 S 量から見積もった。

2.3. 触媒評価手法

エンジンの排気システムは、近接触媒が TWC、床下触媒が NOx trap 触媒である。排気ガス規制を満足するには、エンジン冷態時に排出する HC 低減も NOx 低減と同じく重要である。このため、実際の排気ガス制御システムでの特性把握を主眼にして、図 1 に示す近接位置に TWC を装着した排気系にて、表 2 C) に示した条件で NOx trap 触媒を評価した。

エンジン台上の NOx トラップ性能の評価では、A/F=27.0, 30 s のリーン運転と A/F=12.0, 4 s のリッチ運転をサイクリックに行う設定にした。NOx パージのリッチ時間は、NOx trap 触媒の NOx パージを促進するため

4 s にしている。この設定は、燃費低下を考慮して許容される最長のリッチ時間である。NOx トラップ性能の温度特性は、排気流量を一定に保ち、NOx trap 触媒の中心温度を 300 °C~550 °C まで変化させた。なお、NOx トラップ性能は、リーン・リッチサイクルのリーン切り換え直後から 30 s 間（一部の実験では、15 s 間）における、NOx trap 触媒入口の NOx 濃度と出口の NOx 濃度から計算した平均浄化率を指標にした。

排気ガス計測には、シャシーダイナモ（C/D）では堀場製作所製 MEXA9400、E/D ではベスト測器製 BEX-8900EGSW を用い、CO は非分散型赤外分析計（NDIR）、HC は水素炎イオン検出器（FID）、NOx や NO は化学発光分析計（CLD）で定量した。

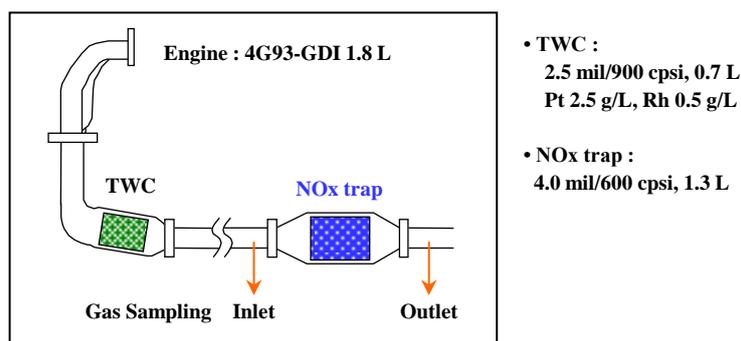


図 1 NOx trap 触媒評価の排気システム

2.4. 触媒分析手法

触媒分析では、フルサイズの触媒を実機で耐久・評価した後、キャニングケースからハニカムを取り出し、担体セルの触媒層から触媒粉末を採取して、分析するプロセスを基本とした。キャラクタリゼーションでは、以下の分析手法を用いた。

- ・ 蛍光 X 線（X-ray Fluorescence Spectrometer, XRF）：触媒層に含まれる K の定量
- ・ X 線回折（X-ray Diffraction, XRD）：コーージェライト材の劣化解析
- ・ 電子プローブマイクロアナライザ（Electron Probe Micro Analyzer, EPMA）：
触媒層やコーージェライト担体壁内に存在する触媒担持元素や排気成分元素の濃度分布観察
- ・ 熱重量－質量分析（Thermogravimetry-Mass Spectrometer, TG-MS）：SO₂, H₂S の定性・定量

3. 結果および考察

3.1. Ba-NOx trap と K-NOx trap の NOx 浄化特性比較

本研究では、エンジン排気を用いた雰囲気変動をとまなう耐久を行い、熱劣化後の触媒活性に焦点を当て、Ba-NOx trap 触媒と K-NOx trap 触媒の NOx トラップ特性を比較した。図 2 に Lean/Rich 800 °C 32 h 耐久後における NOx トラップ性能を示す。X 軸の触媒温度は、NOx trap 触媒のハニカム担体中心温度を指標にした。

Y軸のNO_xトラップ性能は、A/F=27.0, 30sのリーン運転(NO_x trap 入口NO_x濃度:700ppm)と、A/F=12.0, 4sのリッチ運転をサイクリックに変動する条件で、実用性を考慮して、リーン切り換え直後から30s間のNO_x浄化率を使用した。

なお、NO_xトラップ性能の温度特性評価は、排気流量一定(リーン運転時とリッチ運転時は異なる)とし、NO_x trapの中心温度を300℃~550℃まで変化させた。NO_x trapの温度は、触媒上流部に装着した水冷式の熱交換器で調節している。

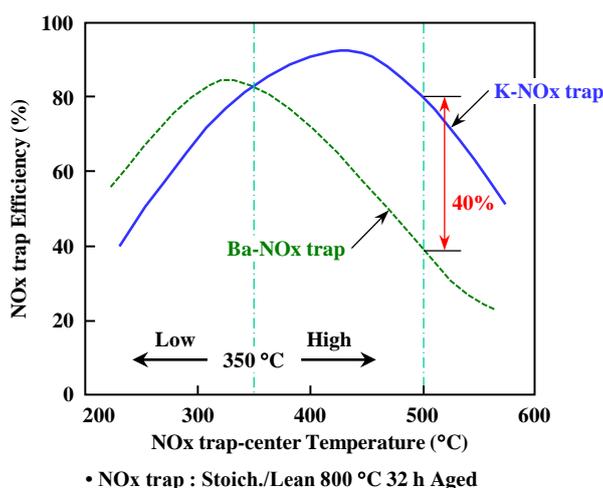


図2 Ba-NO_x trap と K-NO_x trap の NO_x トラップ性能の温度特性

図2から、Lean/Rich 800℃ 32h 耐久品において、K-NO_x trap は、Ba-NO_x trap よりも350℃より低温域のNO_xトラップ性能が低く、350℃より高温域の性能で高いことがわかった。また、K-NO_x trap は500℃では約40%も高いNO_xトラップ性能を保持していた。

Bhatiaらは、Pt/BaO/Al₂O₃触媒(600℃焼成品:本稿ではフレッシュ品と称す)について、NO_x 528 ppm, 5% O₂の条件にて定常実験を行い、NO_x浄化率は350℃よりも低温では反応速度と物質移動に、350℃より高温ではNO, NO₂の平衡反応に制限されると述べている[40]。

したがって、図2における350℃より低温で見られるBaとKの性能差の要因としては、1) 貴金属によるNO → NO₂反応, 2) それに続くNO₂トラップ反応, 3) ウォッシュコート内の物質移動の影響が考えられる。

一方、350℃より高温では、熱力学的なNO, NO₂平衡反応の制限を受け、K-NO_x trapのNO_xトラップ能がBa-NO_x trapよりも高く[41, 42], その優越性が熱耐久後も保持されることを確認できた。

なお、図2の結果は、TakeuchiらがPt/Ba/γ-Al₂O₃とPt/K/γ-Al₂O₃触媒のフレッシュ品で、NO_xトラップ量を比較した結果[8]と、傾向が一致している。

さらに、Ba-NOx trap と K-NOx trap 触媒の NOx トラップ特性を詳細に解析するため、触媒前後の NO, NO₂ 排出特性を調査した。実験では、エンジンの運転条件をリッチからリーンに切り換えた際の NOx, NO 濃度を計測し、NO₂ 排出濃度は計測した NOx と NO 濃度の差分として求めた。その結果を図 3 に示す。図 3 A) は NOx trap 触媒中心温度が 300 °C の条件で、図 3 B) 右は 500 °C の条件である。なお、各 NOx trap は 750 °C で耐久しており、図 2 に示した 800 °C よりも熱負荷が軽微な条件である。

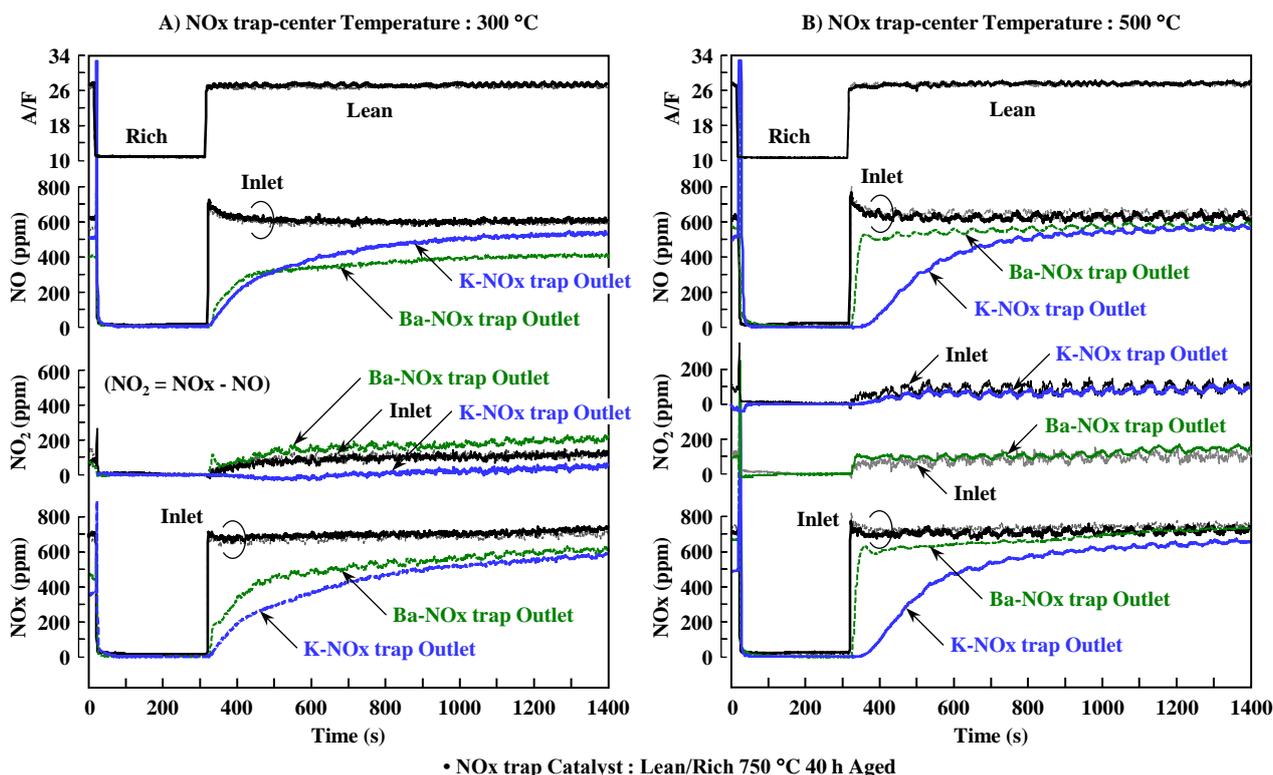


図 3 L/R 750 °C 40 h 耐久後における Ba-NOx trap と K-NOx trap の NO, NO₂ 排出特性

NOx trap 入口の NO, NO₂ 濃度はほぼ同じで、入口濃度と出口濃度の差が NOx trap 触媒にトラップされた NO, NO₂ 量に相当する。なお、ガソリンエンジンから排出される NO₂ 濃度は NO 濃度よりも格段に低く、本実験では、おおよそ NO=600 ppm, NO₂=100 ppm であった。

図 3 からわかるように、リーンフェイズにおける K-NOx trap の“NOx”トラップ性能は、Ba-NOx trap に比べてとくに 500 °C の条件において優れている。また、ここで着目すべき点は、各触媒の NO₂ の排出特性である。K-NOx trap は Ba-NOx trap よりも NO₂ リークが少なく、NO₂ の利用効率が高い特性を有することが判明した。Ba-NOx trap では、リッチからリーン切り換え後において、触媒出口の NO₂ 排出濃度が触媒入口よりも高く、K-NOx trap と明確な違いがある。とりわけ、図 3 A) の 300 °C の特性差が大きい。

Nguyen らは、NO と NO₂ を用いた Operando 実験によって、Ba と K 上の NO_x 吸着機構を調べ、K 触媒上では NO₂⁻ と NO₃⁻ の形成が同時に生じ、Ba 触媒上では初めに NO₂⁻ が強く蓄積すると述べている [43].

また、Toops らのグループ [44-46] は、Pt/K/Al₂O₃ を用いた NO_x trap 触媒の NO_x トラップ機構を解析し、NO と O₂ 流通ガスに CO₂ が含まれると K-nitrate の量は減少するが、H₂O 存在下で著しく改善すると報告している [45].

したがって、図 3 A) に見られる、300 °C でもリッチからリーン切り換え後の NO や NO₂ 排出の少なさは、K が有する強い nitrate 生成能に起因し、H₂O を含むエンジン排気の反応条件において、顕著な差が現れたと推測する。NO_x トラップ反応では NO_x トラップ材表面、もしくは貴金属との接触界面における、nitrite と nitrate の生成能が重要であり [45]、本実験に供試した K-NO_x trap は、本質的に高い NO_x トラップ能を有していると考えられる。

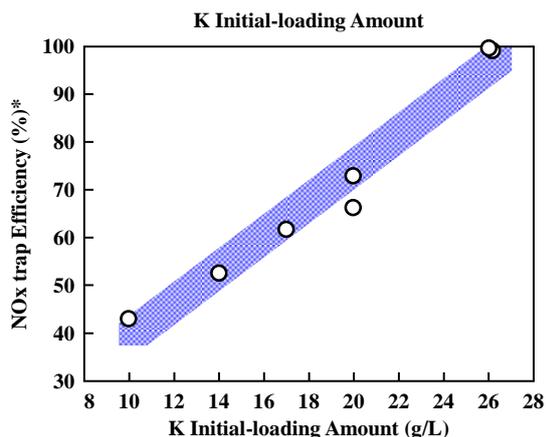
3.2. K の飛散による高温 NO_x トラップ性能の低下

NO_x トラップ材として用いる K は、Ba よりも電気陰性度が低く、熱的に不安定であると指摘されている。ガソリンエンジンの近接触媒では車両の高速運転時に触媒温度が 950 °C を超える場合があり、その熱負荷の積算が触媒にダメージを与える。車両の床下位置に配置された NO_x trap 触媒の熱負荷は、近接触媒より軽減されるが、K のように熱的に不安定な材料を触媒に使用する場合には、その対策が必要になる。

このため、実使用環境を模擬した熱負荷を K-NO_x trap 触媒に与えて、ウォッシュコートに存在する K 量と NO_x トラップ性能（リーン運転中の NO_x 浄化率）の関係を調査した。また、コージェライトのハニカム担体に K を多量担持した K-NO_x trap における K の移動割合を解析した。なお、触媒層に存在する K 量は、耐久触媒を解体し、ハニカムからウォッシュコートのみ剥ぎ取り、XRF にて分析した。

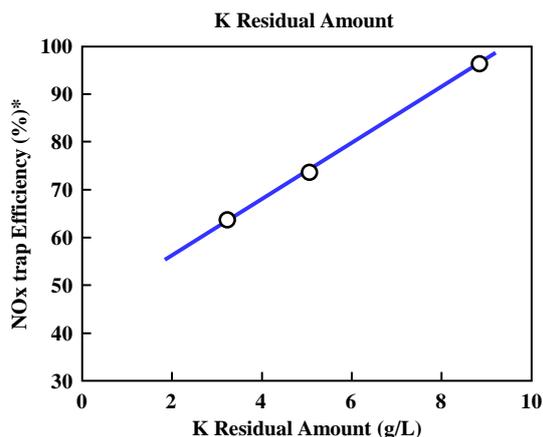
はじめに、初期の K 担持量と触媒温度 500 °C における NO_x トラップ性能の関係を図 4 に示す。この実験では、K 担持量を変化させた K-NO_x trap 触媒を用い、雰囲気変動条件の 850 °C で 32 h 耐久した。高温条件 500 °C の NO_x トラップ性能は、触媒調製時の初期 K 担持量にほぼ依存していることがわかる。

続いて、K 担持量を変化させた K-NO_x trap を耐久の熱負荷を高めた 850 °C 64 h 耐久し、500 °C における NO_x トラップ性能を評価した。図 5 は、耐久した K-NO_x trap のウォッシュコートに残存した K 量と 500 °C における NO_x トラップ性能の関係を示す。図 5 から高温時の NO_x トラップ性能は、触媒層に残存する K 量に比例することが明らかになった。K-NO_x trap が、850 °C のような高温でガス流動をとまなう雰囲気変動場に晒されると、ウォッシュコートに存在する K 量が減少し、高温の NO_x トラップ性能の低下を招いたと考えられる。



- *Average during 30 s Lean Operation
- NOx trap : Verified K Initial-loading Amount
- NOx trap Aging : Stoich./Fuel-cut 850 °C 32 h
- Evaluation Temperature : NOx trap-center 500 °C

図4 K 担持量と NOx トラップ性能



- *Average during 30 s Lean Operation
- NOx trap : Verified K Initial-loading Amount
- NOx trap Aging : 850 °C Stoich./Fuel-cut 64 h
- Evaluation Temperature : NOx trap-center 500 °C

図5 K 残存量と NOx トラップ性能

自動車触媒に利用される Pt は、高温酸化雰囲気中で揮発性の PtO を形成し、蒸気相の輸送（揮散、飛散）が起こることが知られている [6, 47-55]. Jen らは、ディーゼルエンジン（6.4L）の DOC+DPF+SCR システムで、排気ガス流量と温度を変化させた約 400h 運転後に DOC から飛散した微量の Pt が、SCR 触媒に侵入し、還元剤である NH₃ をその微量の Pt が酸化して消費するため、SCR 活性を低下させたと報告している [49]. また、Cavataio らも、ディーゼルエンジンの排気系で DPF の再生温度が 850 °C に達すると Pt 被毒のリスクが高まると述べている [50]. したがって、ディーゼルエンジンの排気触媒よりも、高温に晒されるガソリンエンジンの NOx trap 触媒では、K も Pt と同様の飛散（揮散）が起きていると考えられる。

次に、触媒層の K 残存割合に及ぼす耐久雰囲気条件の影響を図 6 に示す。ウォッシュコートの K 残存割合は、酸化雰囲気を含む耐久ほど小さくなる傾向にあり、触媒層の K 飛散は、高温酸化雰囲気中で進行することが確かめられた。

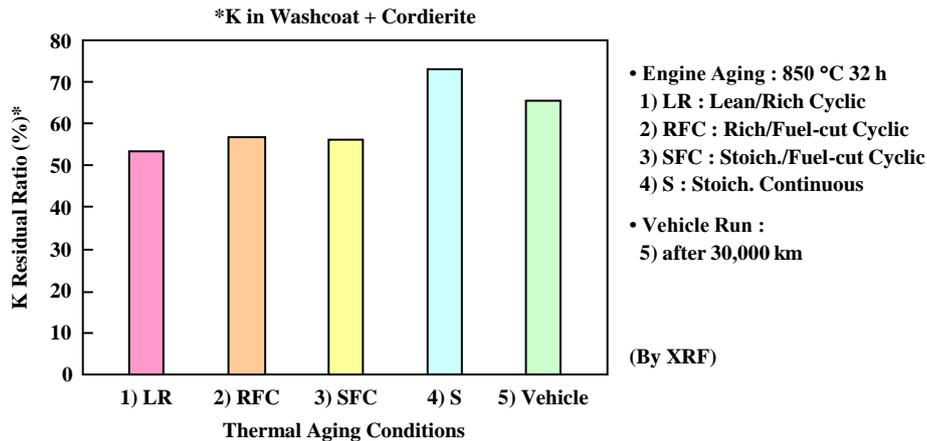


図 6 K-NOx trap 触媒の K 残存量に及ぼす熱耐久雰囲気の影響

最後に、コーゼライトのハニカム担体に K を多量担持した K-NOx trap 触媒について、S/L 850 °C 耐久後の K 量分析結果を図 7 に示す。この実験では、コーゼライト担体と対比するためメタル担体に K-NOx trap をコートした触媒も評価した。熱耐久時間は 32 h と 64 h の 2 水準である。また、ウォッシュコート中の K 存在量は排気系の上流側と下流側の 2 箇所について分析した。図 7 A) がハニカム担体の上流側、図 7 B) がハニカム担体の下流側の K 量比率（初期担持量との比率）を示す。

図 7 から、エンジン排気による高温耐久における K-NOx trap の K 移動に関して、以下の知見が得られた。

- 1) コージェライト担体を用いた K-NOx trap では、850 °C の熱耐久によって、ウォッシュコート中の K の約 40% がハニカム担体へ侵入し、30~40% が消失（飛散）しており、ウォッシュコートに残存する K 量は極めて少ない。
- 2) ハニカム担体における排気流れ方向の K 残存割合に着目すると、触媒担体の下流部の K 残存割合が、上流部よりも高い。
- 3) メタル担体を用いた K-NOx trap 触媒では、コーゼライト担体に比べて K の飛散量は大幅に増えるが、コーゼライト材への K 侵入がないため、担体下流部では触媒層に存在する K 量が多い。

上記 2), 3) に関して、850 °C 耐久中では床下触媒の担体上流部温度と下流部温度に殆ど差がなかったことから、担体下流部の K 残存割合が高い要因は、気相に飛散した K が再度、触媒層やコーゼライト材に付着すると考えている。なお、メタル担体を活用した K-NOx trap 触媒に関しては、第 4-3 章で詳しく述べる。

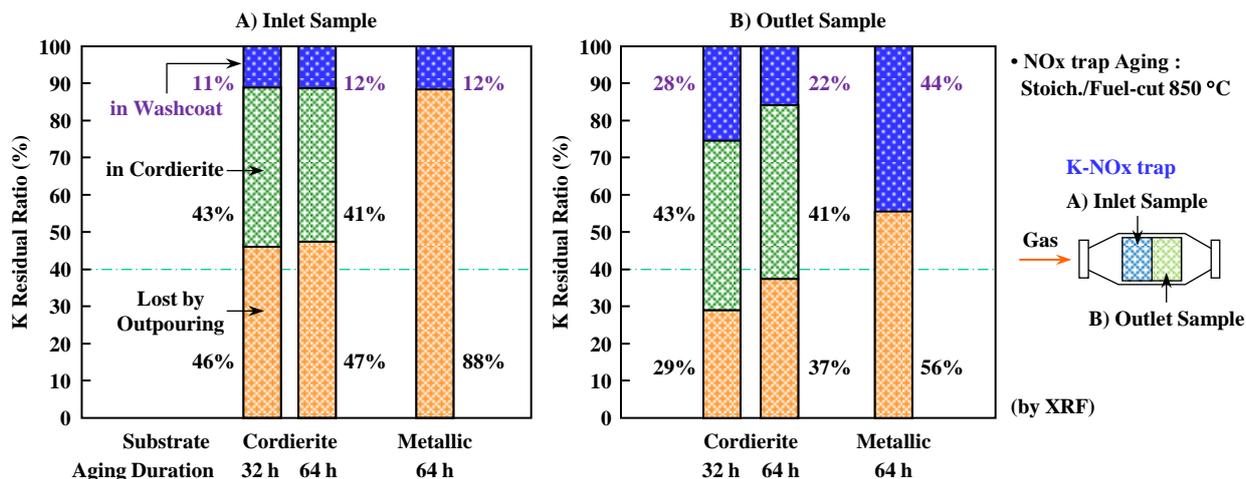


図7 850 °C 耐久後の K 残存量と NOx トラップ性能 A) : 触媒上流側, B) : 触媒下流側

3.3. K のコージェライト壁内侵入による担体強度の低下

コージェライト担体を用いた K-NOx trap 触媒では、850 °C を超えるような高温で耐久すると、ハニカムの担体強度が低下するという問題が発生していた。この要因を解析するため、基礎実験を行った。

まず、コージェライト担体に K を多量 (54.2 g/L) 担持した K-NOx trap をオーブンで 900 °C 100 h 耐久し、そのコージェライト材を XRD で分析した結果を図 8 に示す。

図中には、K を担持せずに熱耐久した触媒とフレッシュ触媒の XRD プロファイルを追加で比較している。供試したコージェライトの主成分は $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ であるが、K を多量担持した 900 °C 耐久品では、その回折ピークがフレッシュ品や K を担持していない触媒よりも低下しており、かつカルシライト ($KAlSiO_4$) が生成していることがわかった。

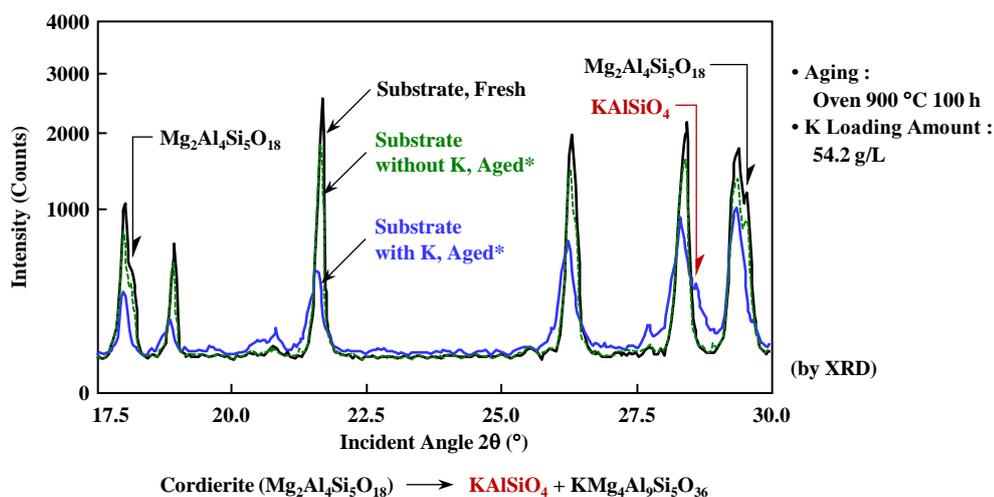
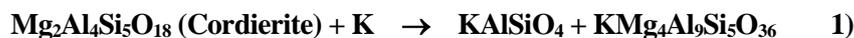


図8 K 侵入によるコージェライトの組成変化

3.2 項で述べたように、K を多量担持したコーゼライト K-NOx trap では、高温耐久後に K が担体内部に侵入していることから、以下の反応が起きていると考えられる。



次に、K-NOx trap について触媒耐久温度と水蒸気の有無が、ハニカムの担体強度に及ぼす影響を調査した結果を図9に示す。耐久温度が高くなるほど、コーゼライトハニカムの担体強度が低下することがわかる。また、熱耐久において水蒸気がない条件の方が担体強度の低下が小さいことから、水蒸気存在によって、上記のコーゼライトと K の反応が進行していると推察する。

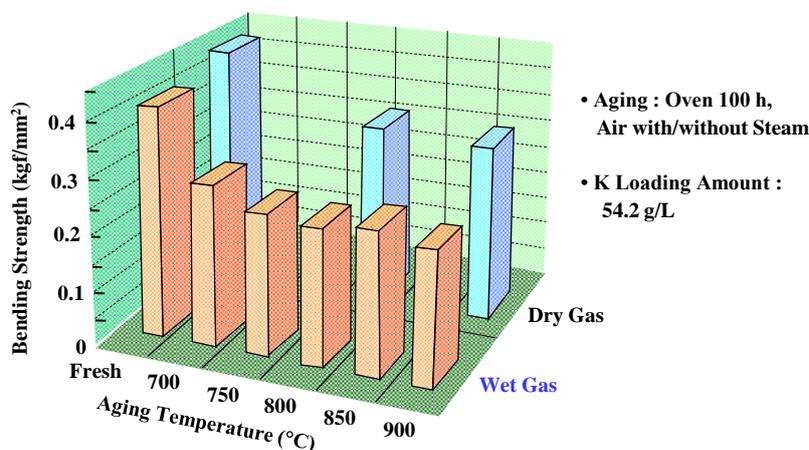


図9 耐久温度と水の有無がコーゼライトの担体強度に及ぼす影響

以上のことから、コーゼライト担体 K-NOx trap の高温耐久による強度低下機構を以下のように推定した。

- 1) 高温雰囲気下でウォッシュコート中の K が担体内に移動し、コーゼライト材成分の $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ と反応し、 KAlSiO_4 や $\text{KMg}_4\text{Al}_9\text{Si}_5\text{O}_{36}$ を生成する。
- 2) K の担体侵入量が増加すると、 $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ の結晶構造が崩れ、担体の熱膨張率が不均一になるため、ハニカム担体の強度が低下する。
- 3) コーゼライト担体への K 侵入量は、エンジン排気のように水蒸気を含むガス条件で増大する。

このため、K を多量担持したコーゼライト K-NOx trap 触媒では、図10に示すように、エンジン排気ガスによる高温耐久後に担体クラックが発生してしまう。ハニカム担体のクラックは、排気ガス浄化性能の低下に直結するので、その対策が重要な課題である。

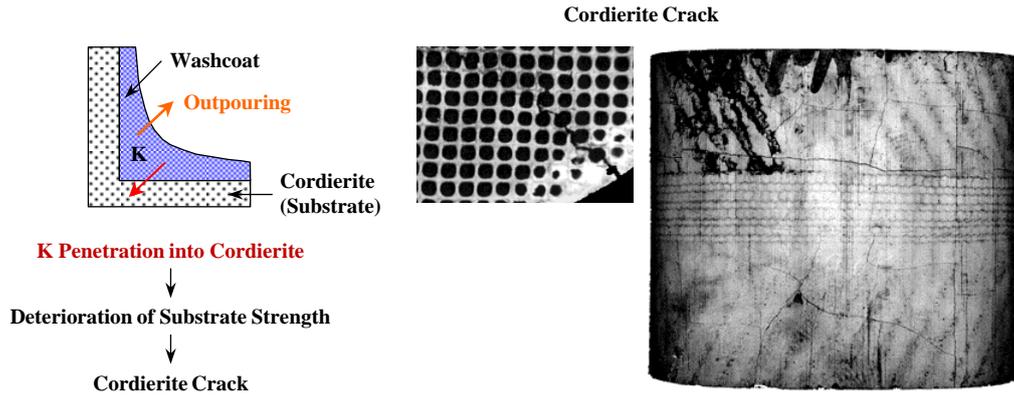


図 10 K のコーゼライト担体侵入によるクラック発生

3.4. サルファ被毒による NOx トラップ性能の低下

はじめに、S パージ性に関して、Ba-NOx trap と K-NOx trap の特性を比較した結果を提示する。

実験では、S 濃度 700 ppm-wt.% のガソリンで S 被毒を促進耐久 (Lean/Rich 500 °C 7 h) した NOx trap 触媒と、その S 被毒耐久後に、A/F=12.0, 700°C で 10 min 間 S パージ処理した触媒を準備し、ウォッシュコート中の S の存在状況を EPMA で観察した。S パージ前後の S, Ba, K 濃度分布を図 11 に示す。

図 11 A) の Ba-NOx trap では、S 被毒後に S は Ba の存在密度が高い表層部に多く存在し、S パージ後も S が多く残存している。一方、図 11 B) の K-NOx trap では、S 被毒後には S の存在量が多いものの、S パージ後には Ba-NOx trap よりも格段に S の存在量が少ない。

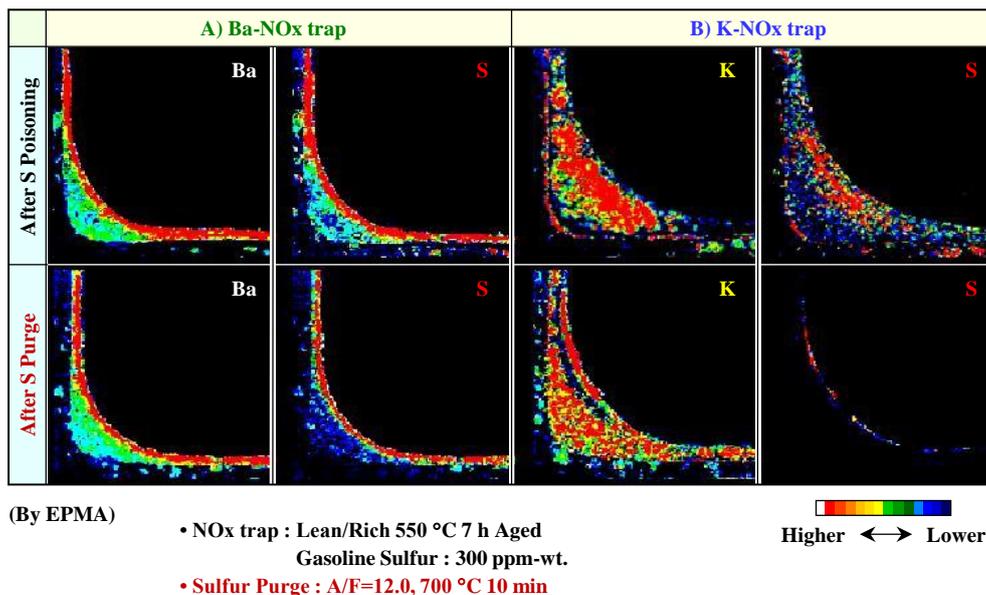


図 11 S 被毒後と S パージ後の S 堆積特性 A) : Ba-NOx trap, B) : K-NOx trap

図 12 は、S 被毒耐久した NOx trap 触媒を昇温させたときの S 脱離特性を TG-MS で計測した結果である。本実験で用いた K-NOx trap の NOx トラップキャパシティーは Ba-NOx trap よりも大きく、S 放出量も多い。ただし、ここで着目すべきは、K-NOx trap の S 放出開始温度が Ba-NOx trap よりも約 50 °C 低い点であり、K は Ba に比べて、S をより低温から放出しやすい特性を有することがわかった。この要因として、K 硫酸塩は水分に易溶性のため、排気ガス中の水蒸気によってイオン性を呈するが、Ba 硫酸塩は水分に難溶性で、分解し難いことが挙げられる。これは、図 13 に示すように、H₂ 流通下の昇温時において、SO₂ や H₂S の脱離と、H₂O の減少が同期していることから裏付けられる。

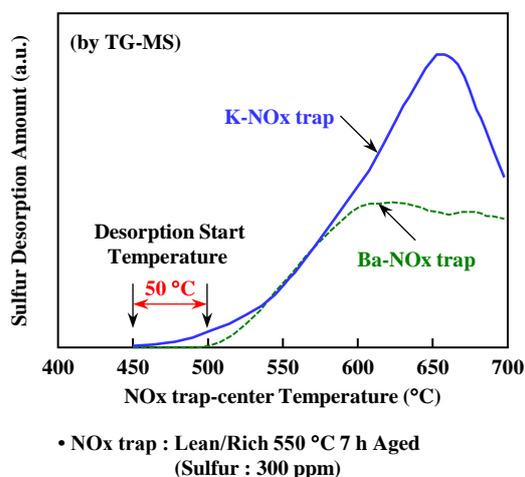


図 12 NOx trap に蓄積した S の脱離特性

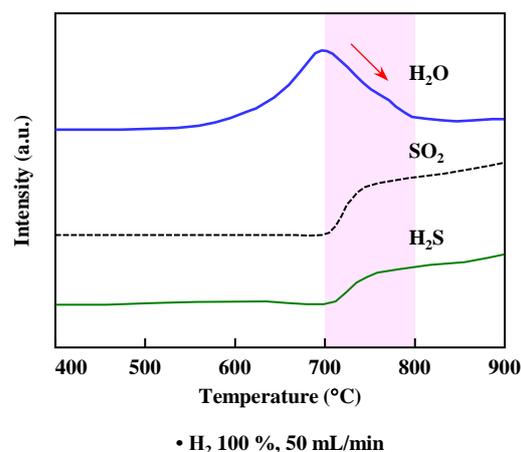


図 13 昇温時の SO₂, H₂S 排出特性

Matsumoto らは、Pt/Rh-Ba/ γ -Al₂O₃ 触媒について、種々の金属元素をドーピングした γ -Al₂O₃ をサポートとして、S の脱離温度と NOx トラップ性能の関係を調べている [22]。その結果、彼らはサポート材の酸性度と S 脱離温度に相関があることを見出し、Li や K を γ -Al₂O₃ にドーピングした NOx trap 触媒の S 脱離温度は、Ba をドーピングした触媒よりも 100 °C 以上も低い結果を提示している。このことから、実使用環境下における脱 S 性を比較すると、本質的に K-NOx trap の方が Ba-NOx trap よりも優れると考えられる。

ここまで、K-NOx trap は Ba-NOx trap よりも優れた S パージ性を有することを述べてきた。しかしながら、図 11 に示したように、K-NOx trap 触媒でも、S パージ後に僅かながら S が触媒層に残存しており、長期間の使用を考慮すると、K-NOx trap 触媒の S パージ性向上が必要である。

4. 結言

NOx trap 触媒の高温領域の NOx 浄化性能を向上し、熱劣化と S 被毒を抑制する技術の開発を目的として、NOx trap 触媒の基本特性と実使用環境の熱劣化特性および S 被毒特性を調査した。とくに、NOx トラップ材として Ba と K を用いた NOx trap 触媒の特性を比較し、K-NOx trap 触媒の熱劣化要因を解析した結果、以下の知見を得た。

- 1) Ba-NOx trap では高温 NOx トラップ性能が NO の熱解離に律速されて低下するのに対して、K-NOx trap では、その律速が軽微で高温 NOx トラップ性能が高い。また、K-NOx trap は Ba-NOx trap よりも NO₂ のリークが少なく、NO₂ の利用効率が高い特性を有する。
- 2) K-NOx trap の触媒温度 500 °C おける NOx トラップ性能は、熱耐久後のウォッシュコートに存在する K 量と良好な相関がある。
- 3) コージェライトハニカム担体を用いた K-NOx trap では、850 °C の熱耐久によって、K が触媒層から飛散することに加えて、コージェライト担体内に侵入するため、NOx トラップ性能と担体強度が低下する。コージェライト担体の強度低下は、触媒層から侵入した K とコージェライト材が化合物を形成し、担体の熱膨張率が不均一になるため生じる。
- 4) K-NOx trap は、Ba-NOx trap よりも S パージ開始温度が低く、700 °C の還元処理後の S 堆積量が少ない特性を有する。

以上のことから、高温領域の高い NOx トラップ性能を得るためには K の多量担持が有効であり、熱耐久による K の飛散やコージェライトへの侵入を抑制するアプローチが必要であることを明らかにした。

次章にて、高温耐久における K-NOx trap の K 安定化技術と S 被毒抑制技術について述べる。

参考文献

- [1] M. Takeuchi, S. Matsumoto, NOx Storage-Reduction Catalysts for Gasoline Engines, Top. Catal. 28 (2004) 151-156, <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000024344.91688.e4>.
- [2] W. S. Epling, L. E. Campbell, A. Yezerets, N. W. Currier, J. E. Parks II, Overview of the fundamental reactions and degradation mechanisms of NOx storage/reduction catalysts, Catal. Rev. Sci. Eng. 46 (2004) 163-245, <https://doi.org/10.1081/CR-200031932>.
- [3] S. Matsumoto, H. Shinjoh, Dynamic Behavior and Characterization of Automobile Catalysts, Adv. Chem. Eng. 33 (2007) 1-46, [https://doi.org/10.1016/S0065-2377\(07\)33001-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2377(07)33001-9).
- [4] S. Roy, A. Baiker, NOx Storage-Reduction Catalysis: From Mechanism and Materials Properties to Storage-Reduction Performance, ACS Chem. Rev. 109 (2009) 4054-4091, <https://doi.org/10.1021/cr800496f>.
- [5] 清水研一, 齋藤良典, 薩摩篤, NOx 吸蔵還元触媒の反応機構と性能制御因子, 触媒 Vol. 51, No. 1 (2009) 57-62
- [6] G. Liu, P.-X. Gao, A review of NOx storage/reduction catalysts: Mechanism, materials and degradation studies, Catal. Sci. Technol. 1 (2011) 552-568, <https://doi.org/10.1039/c1cy00007a>.

- [7] I. Hachisuka, H. Hirata, Y. Ikeda, S. Matsumoto, Deactivation Mechanism of NO_x Storage-Reduction Catalyst and Improvement of Its Performance, SAE Tech. Paper 2000-01-1196 (2000), <https://doi.org/10.4271/2000-01-1196>.
- [8] M. Takeuchi, S. Matsumoto, NO_x Storage-Reduction Catalysts for Gasoline Engines, *Top. Catal.* 28 (2004) 151-156 (2004), <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000024344.91688.e4>.
- [9] N. Fekete, R. Kemmler, D. Voigtlander, B. Krutzsch, E. Zimmer, G. Wenniger, W. Strehlau, J. A. A. van den Tillaart, J. Leyrer, E. S. Lox, W. Muller, Evaluation of NO_x Storage Catalysts for Lean Burn Gasoline Fueled Passenger Cars, SAE Tech. Paper 970746 (1997), <https://doi.org/10.4271/970746>.
- [10] B. H. Jang, T. H. Yeon, H. S. Han, Y. K. Park, J. E. Yie, Deterioration Mode of Barium-Containing NO_x Storage Catalyst, *Catal. Lett.* 77 (2001) 21-28, <https://doi.org/10.1023/A:1012759716973>.
- [11] J. Li, J. Theis, W. Chun, C. Goralski, R. Kudla, W. Watkins, R. Hurley, Sulfur Poisoning and Desulfation of the Lean NO_x Trap, SAE Tech. Paper 2001-01-2503 (2001), <https://doi.org/10.4271/2001-01-2503>.
- [12] G. W. Graham, H.-W. Jen, W. Chun, H. P. Sun, X. Q. Pan, R. W. McCabe, Coarsening of Pt Particles in a Model NO_x Trap, *Catal. Lett.* 93 (2004) 129-134, <https://doi.org/10.1023/B:CATL.0000017065.47758.34>.
- [13] T. Szailer, J. H. Kwak, D. H. Kim, J. Szanyi, C. Wang, C. H. F. Peden, Effects of Ba loading and calcination temperature on BaAl₂O₄ formation for BaO/Al₂O₃ NO_x storage and reduction catalysts, *Catal. Today* 114 (2006) 86-93, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.016>.
- [14] J. Wang, Y. Ji, U. Graham, C. C. S. De Oliveira, M. Crocker, NO_x Reduction on Fully Formulated Lean NO_x Trap Catalysts Subjected to Simulated Road Aging: Insights from Steady-State Experiments, *Chinese J. Catal.* 32 (2011) 736-745, [https://doi.org/10.1016/S1872-2067\(10\)60230-6](https://doi.org/10.1016/S1872-2067(10)60230-6).
- [15] I. Hachisuka, T. Yoshida, H. Ueno, N. Takahashi, A. Suda, M. Sugiura, Improvement of NO_x Storage-Reduction Catalyst, SAE Tech. Paper 2002-01-0732 (2002), <https://doi.org/10.4271/2002-01-0732>.
- [16] H. Imagawa, T. Tanaka, N. Takahashi, S. Matsunaga, A. Suda, H. Shinjoh, Synthesis and characterization of Al₂O₃ and ZrO₂-TiO₂ nano-composite as a support for NO_x storage-reduction catalyst, *J. Catal.* 251 (2007) 315-320, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.08.002>.
- [17] H. Imagawa, N. Takahashi, T. Tanaka, S. Matsunaga, H. Shinjoh, Improved NO_x storage-reduction catalysts using Al₂O₃ and ZrO₂-TiO₂ nanocomposite support for thermal stability and sulfur durability, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 23-29, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.027>.
- [18] S. Matsumoto, DeNO_x catalyst for automotive lean-burn engine, *Catal. Today* 29 (1996) 43-45, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00259-6](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00259-6).
- [19] P. Engström, A. Amberntsson, M. Skoglundh, E. Fridell, G. Smedler, Sulphur dioxide interaction with NO_x storage catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 22 (1999) L241-L248, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00060-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00060-0).
- [20] D. Dou, J. Balland, Impact of Alkali Metals on the Performance and Mechanical Properties of NO_x Adsorber Catalysts, SAE Tech. Paper 2002-01-0734 (2002), <https://doi.org/10.4271/2002-01-0734>.
- [21] D. Dou, S. Miyaoura, T. Dogahara, S. Kikuchi, K. Okada, NO_x-Trap Catalyst Development for Mitsubishi 1.8L GDI™ Application, SAE Tech. Paper 2003-01-3078 (2003), <https://doi.org/10.4271/2003-01-3078>.
- [22] S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, N. Miyoshi, NO_x storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning, *Appl. Catal. B Environ.* 25 (2000) 115-124, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00124-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00124-1).
- [23] H. Hirata, I. Hachisuka, Y. Ikeda, S. Tsuji, S. Matsumoto, NO_x storage-reduction three-way catalyst with improved sulfur tolerance, *Top. Catal.* 16-17 (2001) 145-149, <https://doi.org/10.1023/A:1016603502952>.

- [24] J. R. Theis, J. J. Li, J. A. Ura, R. G. Hurley, The Desulfation Characteristics of Lean NO_x Traps, SAE Tech. Paper 2002-01-0733 (2002), <https://doi.org/10.4271/2002-01-0733>.
- [25] Y. Takahashi, Y. Takeda, N. Kondo, M. Murata, Development of NO_x Trap System for Commercial Vehicle - Basic Characteristics and Effects of Sulfur Poisoning -, SAE Tech. Paper 2004-01-0580 (2004), <https://doi.org/10.4271/2004-01-0580>.
- [26] Z. Liu, J. A. Anderson, Influence of reductant on the regeneration of SO₂-poisoned Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction catalyst, J. Catal. 228 (2004) 243-253, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.09.004>.
- [27] P. T. Fanson, M. R. Horton, W. N. Delgass, J. Lauterbach, FTIR analysis of storage behavior and sulfur tolerance in barium-based NO_x storage and reduction (NSR) catalysts, Appl. Catal. B Environ. 46 (2003) 393-413, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00275-3](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00275-3).
- [28] F. Rhor, S. D. Peter, E. Lox, M. Kögel, A. Sassi, L. Juste, C. Rigauadeau, G. Belot, P. Gélin, M. Primet, On the mechanism of sulphur poisoning and regeneration of a commercial gasoline NO_x-storage catalyst, Appl. Catal. B Environ. 56 (2005) 201-212, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.09.011>.
- [29] F. Rohr, S. D. Peter, E. Lox, M. Kögel, W. Müller, A. Sassi, C. Rigauadeau, L. Juste, G. Belot, P. Gélin, M. Primet, The Impact of Sulfur Poisoning on NO_x-Storage Catalysts in Gasoline Applications, SAE Tech. Paper 2005-01-1113 (2005), <https://doi.org/10.4271/2005-01-1113>.
- [30] A. Amberntsson, B. Westerberg, P. Engström, E. Fridell, M. Skoglundh, Sulphur dioxide deactivation of NO_x storage catalysts, Stud. Surf. Sci. Catal. 126 (1999) 317-324, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80481-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80481-9).
- [31] A. Amberntsson, M. Skoglundh, M. Jonsson, E. Fridell, Investigations of sulphur deactivation of NO_x storage catalysts: influence of sulphur carrier and exposure conditions, Catal. Today 73 (2002) 279-286, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00011-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00011-1).
- [32] A. Amberntsson, E. Fridell, M. Skoglundh, Influence of platinum and rhodium composition on the NO_x storage and sulphur tolerance of a barium based NO_x storage catalyst, Appl. Catal. B Environ. 46 (2003) 429-439, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00269-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00269-8).
- [33] A. Amberntsson, M. Skoglundh, S. Ljungstron, E. Fridell, Sulfur deactivation of NO_x storage catalysts: influence of exposure conditions and noble metal, J. Catal. 217 (2003) 253-263, [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00027-7).
- [34] H. Abdulhamid, E. Fridell, J. Dawody, M. Skoglundh, In situ FTIR study of SO₂ interaction with Pt/BaCO₃/Al₂O₃ NO_x storage catalysts under lean and rich conditions, J. Catal. 241 (2006) 200-210, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.04.034>.
- [35] 加藤健治, 木原鉄郎, 原田淳, 井口哲, 中西清, NO_x 吸蔵還元型三元触媒システムの開発 (1) -NO_x 浄化機能の発現と自動車への適用 -, 自動車技術会学術講演会前刷集 No. 946 (1994) 41-44
- [36] T. Dogahara, Y. Tamura, S. Kikuchi, K. Okada, K. Koga, O. Nakayama, H. Ando, Advanced Emission Control Technologies for Gasoline Direct Injection Engines, Technical Academy of Esslingen December (2000).
- [37] Y. Tamura, S. Kikuchi, K. Okada, K. Koga, T. Dogahara, O. Nakayama, H. Ando, Development of Advanced Emission-Control Technologies for Gasoline Direct-Injection Engines, SAE Tech. Paper 2001-01-0254 (2001), <https://doi.org/10.4271/2001-01-0254>.
- [38] 田村保樹, 川島一仁, 山口康之, 中山修, NO_x 吸蔵触媒に対するエンジン制御技術, 日本機械学会, 東海支部総会講演会講演論文集 Vol. 50 (2001) 343-344, <https://doi.org/10.1299/jsmetokai.2001.50.343>
- [39] 久保修一, 政所良行, 直噴ガソリンエンジンシステムにおける NO_x 浄化技術: 酸素吸蔵能強化 NO_x 吸蔵還元型触媒の特性と最適燃焼制御法, R&D Review of Toyota CRDL, Vol. 36, No. 4 (2001) 35-40

- [40] D. Bhatia, R. W. McCabe, M. P. Harold and V. Balakotaiah, Experimental and kinetic study of NO oxidation on model Pt catalysts, *J. Catal.* 266 (2009) 106-119, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.05.020>.
- [41] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NOx storage and reduction catalyst, *Catal. Today* 27 (1996) 63-69, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00173-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00173-5).
- [42] 松本伸一, リーンバーンエンジン用 NO 吸蔵還元型触媒, *触媒* Vol. 39, No. 3 (1997) 210-215
- [43] H. P. Nguyen, S. P. D. Valle, O. Marie, NOx adsorption on K and Ba loaded on zirconia-titania NSR catalysts: A comparative study by in situ and operando IR spectroscopy, *Appl. Catal. B Environ.* 231 (2018) 391-399, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.03.002>.
- [44] T. J. Toops, D. B. Smith, W. P. Partridge, Quantification of the in situ DRIFT spectra of Pt/K/ γ -Al₂O₃ NOx adsorber catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 58 (2005) 245-254, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.021>.
- [45] T. J. Toops, D. B. Smith, W. S. Epling, J. E. Parks, W. P. Partridge, Quantified NOx adsorption on Pt/K/ γ -Al₂O₃ and the effects of CO₂ and H₂O, *Appl. Catal. B Environ.* 58 (2005) 255-264, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.022>.
- [46] T. J. Toops, D. B. Smith, W. P. Partridge, NOx adsorption on Pt/K/Al₂O₃, *Catal. Today* 114 (2006) 112-124, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2006.02.006>.
- [47] 荒井弘通, 町田正人, 触媒担体のシンタリング, *触媒* Vol. 35, No.4 (1993) 231-237
- [48] C. H. Bartholomew, Mechanisms of catalyst deactivation, *Appl. Catal. A Gen.* 212 (2001) 17-60, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00843-7](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00843-7).
- [49] H. Jen, J. Girard, G. Cavataio, M. Jagner, Detection, Origin and Effect of Ultra-Low Platinum Contamination on Diesel-SCR Catalysts, SAE Tech. Paper 2008-01-2488 (2008), <https://doi.org/10.4271/2008-01-2488>.
- [50] G. Cavataio, H.-W. Jen, J. W. Girard, D. Dobson, J. R. Warner, C. K. Lambert, Impact and Prevention of Ultra-Low Contamination of Platinum Group Metals on SCR Catalysts Due to DOC Design, SAE Tech. Paper 2009-01-0627 (2009), <https://doi.org/10.4271/2009-01-0627>.
- [51] X. Chen, N. Currier, A. Yezerets, K. Kamasamudram, Mitigation of Platinum Poisoning of Cu-Zeolite SCR Catalysts, SAE Tech. Paper 2013-01-1065 (2013), <https://doi.org/10.4271/2013-01-1065>.
- [52] H. Xiong, E. Peterson, G. Qi, A. K. Datye, Trapping mobile Pt species by PdO in diesel oxidation catalysts: Smaller is better, *Catal. Today* 272 (2016) 80-86, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.01.022>.
- [53] C. Carrillo, A. DeLaRiva, H. Xiong, E. J. Peterson, M. N. Spilde, D. Kunwar, R. S. Goeke, M. Wiebenga, S. H. Oh, G. Qi, S. R. Challa, A. K. Datye, Regenerative trapping: How Pd improves the durability of Pt diesel oxidation catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 218 (2017) 581-590, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.085>.
- [54] K. Leistner, C. G. Braga, A. Kumar, K. Kamasamudram, L. Olsson, Volatilisation and subsequent deposition of platinum oxides from diesel oxidation catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 241 (2019) 338-350, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.022>.
- [55] D. Kunwar, C. Carrillo, H. Xiong, E. Peterson, A. DeLaRiva, A. Ghosh, G. Qi, M. Yang, M. Wiebenga, S. Oh, W. Li, A. K. Datye, Investigating anomalous growth of platinum particles during accelerated aging of diesel oxidation catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 266 (2020) 118598, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.118598>.

第4-2章 NOx trap 触媒の劣化抑制技術の開発

1. 緒言

欧州では、[図1](#)に示すようなアウトバーンが都市間に張り巡らされている。近年、アウトバーンでは速度制限区間が増えたが、それでも速度無制限区間が全体の約50%あり[\[1\]](#)、推奨巡航速度は130km/hとされている。欧州の人々は日常的にアウトバーンを使って仕事やレジャーに出かけるため、高速運転時の走行性能や燃費性能が商品価値として重要とされている。したがって、欧州のように高速走行頻度が高い地域に燃費のよいリーンバーンエンジンを投入するには、高温域のNOx浄化性能と耐熱性の高いNOx trap 触媒が必要である。



図1 アウトバーン

Takahashi らは、種々のアルカリ土類金属とアルカリ金属を用いたNOx trap 触媒 (Pt/M/Al₂O₃, M=Mg, Sr, Ba, Na, K, Cs) のNOx トラップ量とHC 浄化性能を調査し、NOx トラップ材の塩基性が高い材料ほど、NOx トラップ性能が高まると報告している[\[2\]](#)。また、Takeuchi らは、塩基性の高いアルカリ金属はHC 浄化性能を低下させるため（とくに、CsのHC 浄化性能低下が顕著）、Ba やKがNOx トラップ材に適していると結論付けており[\[3\]](#)、欧州対応ではKの利用が有効と考えられる。

一方、NOx trap 触媒の大きな課題であるS 被毒抑制に関しては、これまでに数多くの研究がなされてきた[\[4-15\]](#)。なかでも、最も有力な技術はチタニア (TiO₂) の利用である。TiO₂は触媒のS 脱離促進に効果があることが知られており、定置用脱硝触媒 (De-NOx 触媒)[\[16\]](#)、NH₃-SCR 触媒[\[17, 18\]](#)、NOx trap 触媒に関して研究されている[\[19-28\]](#)。Takahashi らは、S 被毒後のK/Pt/ZrO₂とK/Pt/TiO₂触媒を解析し、サポート材としてTiO₂はK₂SO₄の生成抑制効果に優れ、ZrO₂はK化合物との固相反応による複合酸化物の形成が少ないと報告している[\[26\]](#)。また、Imagawa らは、Pt/Rh/Ba/K系NOx trapのサポート材として、新たにAl₂O₃とZrO₂-TiO₂のナノ構造体を調製し、NOx トラップ性能とS 被毒耐性の向上が得られたという[\[27, 28\]](#)。

第 4-1 章では、NOx trap 触媒の劣化特性をエンジンの雰囲気変動をともなう熱耐久と高濃度 S 含有燃料を用いた S 被毒促進耐久を行って解析した。その結果、高温域の高い NOx トラップ性能を得るためには、NOx トラップ材として K の多量担持が有効であること、熱耐久による K の飛散やコーゼライトへの侵入を抑制する技術が必要であることを導いた。また、S 被毒に対しては、Ba-NOx trap よりも K-NOx trap の S パージ性が優れることを明らかにした。本章では、前章で得られた知見に基づいて、NOx trap 触媒の熱劣化と S 被毒を抑制し、高温域の NOx トラップ性能を大幅に向上する触媒技術について述べる。

2. 実験手法

供試触媒と耐久・評価手法、および触媒分析手法は、基本的に第 4-1 章と同じである。なお、Ba/K-NOx trap の触媒性能を向上するために添加した材料については、後ほど述べる。

3. 結果および考察

3.1. K 安定化のアプローチ

高温条件における K の飛散とコーゼライト担体への侵入を抑制するには、K をより安定的な状態で触媒層に存在させる必要がある。そこで、K の塩基性に着目し、酸性物質の添加により、K を触媒層に保持するアプローチとした。その酸性物質には、耐熱性と K と適度な親和性が要求される。親和性が強すぎると、K の NOx トラップ反応を阻害する恐れがある。

図 2 に種々の K 化合物の融点と化学平衡係数を示す。融点が高く、K と適度の親和性がある材料として、ケイ素 (Si)、リン (P)、タングステン (W) が有望と考えた。

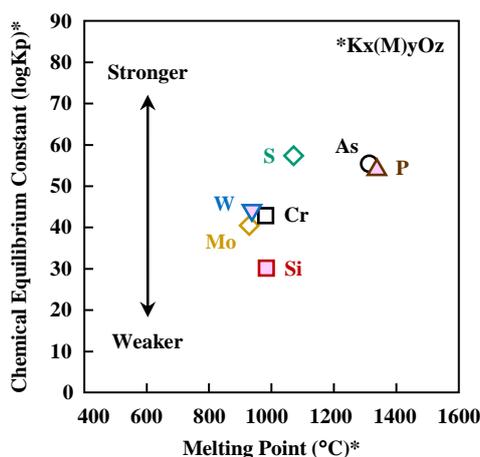


図 2 K 化合物の融点と化学平衡定数

さらに、Si については、K の NO_x トラップ反応性保持を狙って、シリカ (SiO₂) とアルミナ (Al₂O₃) との複合酸化物であるゼオライト (Zeolite) も候補に加えた。Zeolite には、下記の特徴がある [29]。

- 1) SiO₂ と Al₂O₃ の結合形態によって、細孔径を任意にコントロールできる。
- 2) SiO₂ と Al₂O₃ の結合比によって、酸点強度と酸点数を任意にコントロールできる。

ただし、Zeolite と K との結合力が強すぎると、NO_x トラップ性能の低下を引き起こす恐れがあり、慎重に添加材を選定する必要がある。本研究では、数多い Zeolite の中から、K との反応性と高温耐熱性を考慮し、[図 3](#) に示す SiO₂/Al₂O₃=150 の Y-Zeolite を選定した。

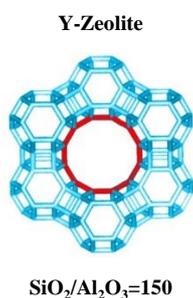


図 3 Y-Zeolite の構造

熱耐久後の NO_x トラップ性能を向上し、コーゼライトの担体強度の低下を抑制するため、[図 4](#) に示す、3つの触媒層構造の技術を評価した。

- a) K の飛散を抑制するため、K キャプチャー材を K-NO_x trap 層に添加
- b) K のコーゼライト担体への侵入を抑制するため、K 安定化材を担体壁表面にコート
- c) a) と b) の技術を複合

なお、K-NO_x trap 触媒に添加する材料の目的を明確にするため、NO_x トラップ性能の保持を狙った技術をキャプチャー材 (K-Capture)、担体強度の低下抑制を狙った技術を K 安定材 (K-Stabilizer) と呼称する。

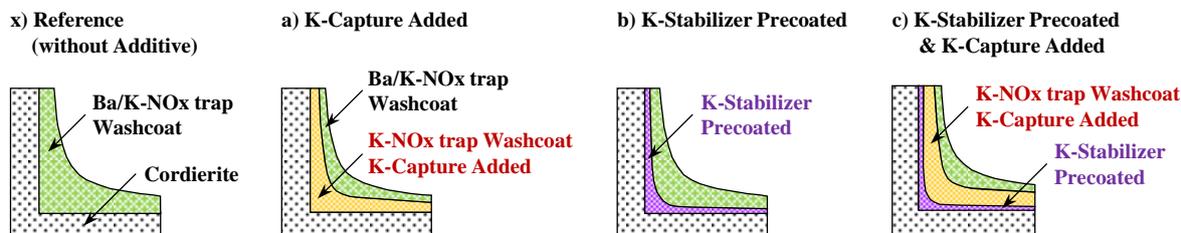


図 4 供試触媒：Ba/K-NO_x trap 触媒における K 安定化アプローチ

3.2. ウォッシュコートへのゼオライト添加

熱耐久後でも高温領域の高いNOxトラップ性能を維持するには、第4-1章の3.2.項で述べたように、触媒層のK移動を抑制する必要がある。まず、先行実験として、[図4a](#))に示す構造で種々のKキャプチャー材を添加した触媒を試作して、そのK保持効果を調査した。評価では、ハニカムとしてミニピースのメタル担体を用いた。メタル担体は、Kがコーゼライトと反応する作用を排除できるので、K保持効果を把握し易いメリットがある。

Kキャプチャー材として、Y-Zeolite, SiO₂, TiO₂を各々添加したNOx trap触媒(メタル担体のミニピース)を850°C 20h耐久し、ウォッシュコート中のK残存量をXRFで分析した結果を[図5](#)に示す。Y-Zeolite, SiO₂, TiO₂のいずれも、850°Cの高温耐久後にKを触媒層に保持する効果があることがわかった。期待した通り、これらの添加材の酸性質が、Kの移動を抑制し、触媒層にKを保持する効果を示したと考えられる。また、実験した3つの添加材の中で、Y-ZeoliteのK保持効果が最も高かった。

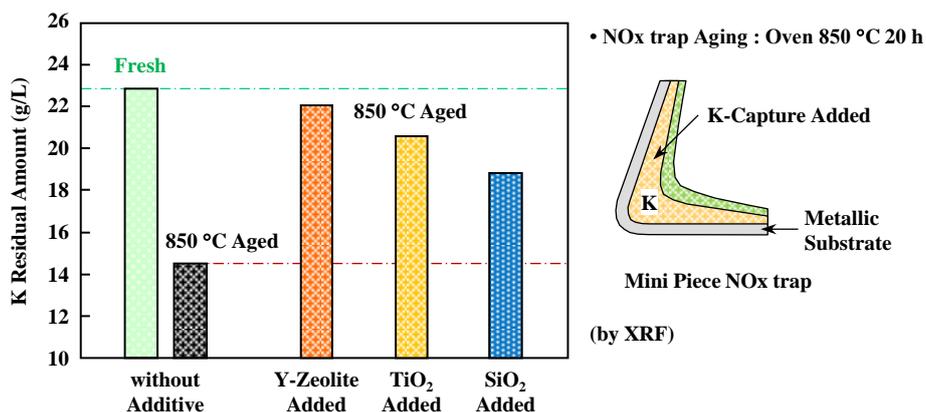


図5 ウォッシュコートへのK安定化剤添加によるK残存量増加の効果

次に、先行実験で最も効果が高かったY-Zeoliteについて、コーゼライト担体のフルサイズ品(1.3L)で、エンジンの雰囲気変動をとまなうガス流動場の高温耐久を与えて、Kの保持効果とNOxトラップ性能を評価した。[図4a](#))に示したように、Y-ZeoliteはK-NOx trap層(2層コートの下層)に添加した。

Kキャプチャー材を添加していないリファレンス触媒とY-Zeoliteを添加した触媒をLean/Rich 850°C 32h耐久した。熱耐久触媒のNOx trap層のK残存割合を[図6](#)に示す。また、ウォッシュコートのK濃度分布をEPMAで観察した結果を[図7](#)に示す。

[図6](#)より、Y-Zeoliteを添加したNOx trap触媒では、リファレンス品に比べウォッシュコート中に存在するKの減少を抑制しており、触媒層内のK残存率が18%向上する効果が得られた。

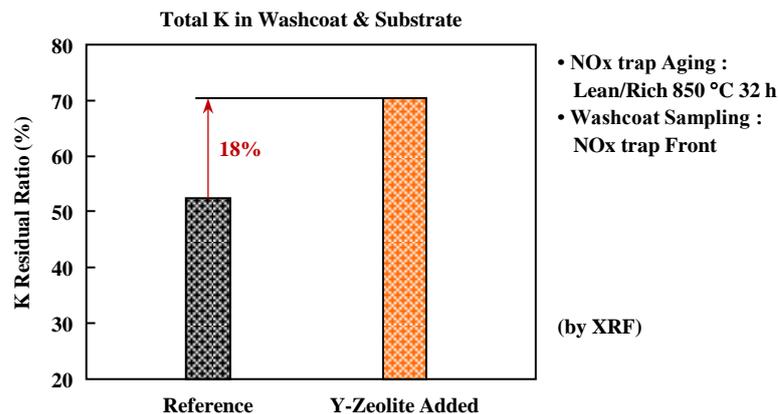


図 6 Lean/Rich 850 °C 32 h 耐久後の K 残存量

また、図 7 A) と図 7 B) の比較から、K キャプチャー材を添加していないリファレンス触媒では、Lean/Rich 850 °C 32 h 耐久後に、ウォッシュコートに残存する K 濃度がフレッシュ時よりも大幅に低下していることがわかる。また、K はコーゼライト基材の壁内に侵入し、ハニカム壁表面ほど K 濃度が高くなっている。

一方、図 7 C) に示す、Y-Zeolite を添加した触媒では、850 °C 32 h 耐久後もウォッシュコートに K が多く残存していることが明らかである。しかしながら、Y-Zeolite を添加した触媒でも、コーゼライト基材への K 侵入を食い止めることができていない。

次に、熱耐久した NOx trap 触媒について、NOx トラップ性能の温度特性を図 8 A) に、550 °C における NOx 排出特性を図 8 B) に示す。図 8 A) から、850 °C で 32 h 耐久した Y-Zeolite 添加品の NOx トラップ性能は、

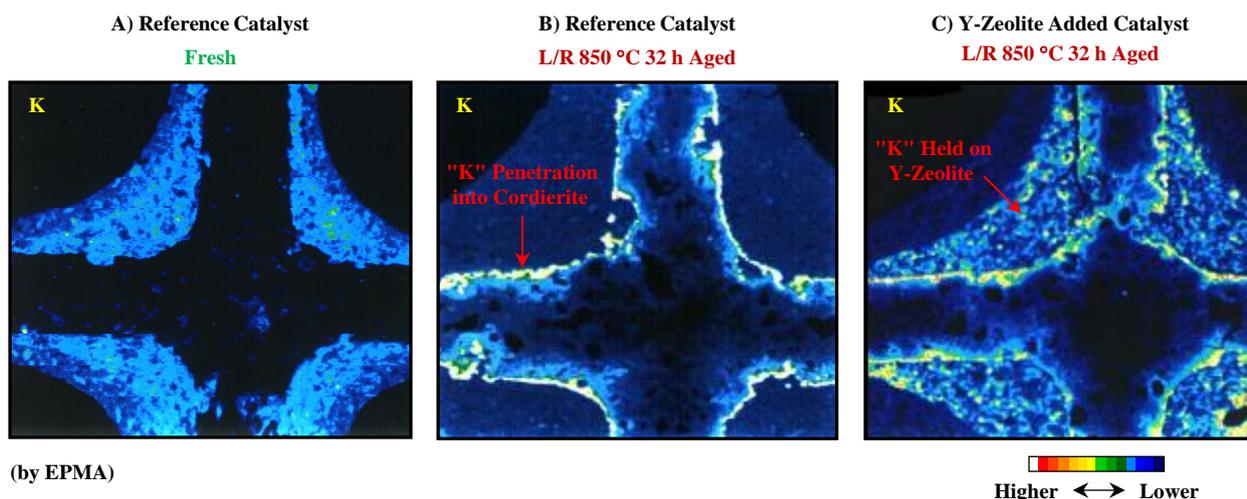


図 7 K-NOx trap の Y-Zeolite 添加による K 安定化

リファレンス品よりも 350 °C 以上の温度域で優れることが確認された。また、[図 8B](#)) からわかるように、Y-Zeolite 添加品では、K 存在量に依存する 550 °C の NOx トラップ性能がリファレンス品よりも大幅に向上している。

以上の結果から、K-NOx trap の触媒層に K キャプチャー材として Y-Zeolite を添加する技術は、高温雰囲気における K の飛散を抑制できるため、熱耐久後の NOx トラップ性能を向上できることがわかった。ただし、コーゼライト担体への K 侵入は防げないため、追加技術が必要である。

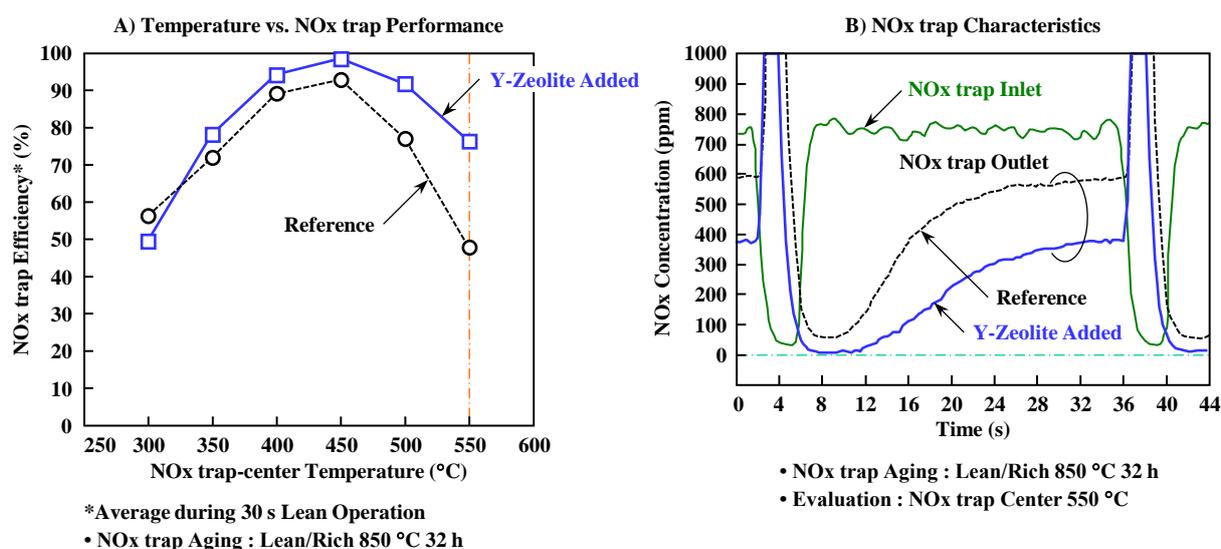


図 8 Y-Zeolite 添加による K 安定化の効果 A) : NOx トラップ性能, B) : 550 °C の NOx 排出特性

3.3. コーゼライトセル壁表面のシリカコート

K を多量担持した NOx trap 触媒において、高温耐久後のコーゼライト担体の強度低下を抑制するには、第 4-1 章の 3.3. 項で述べたように、K の担体壁内への侵入を抑制する必要がある。そこで、[図 4b](#)) に示したアプローチを検討した。[図 4](#) を再掲する。

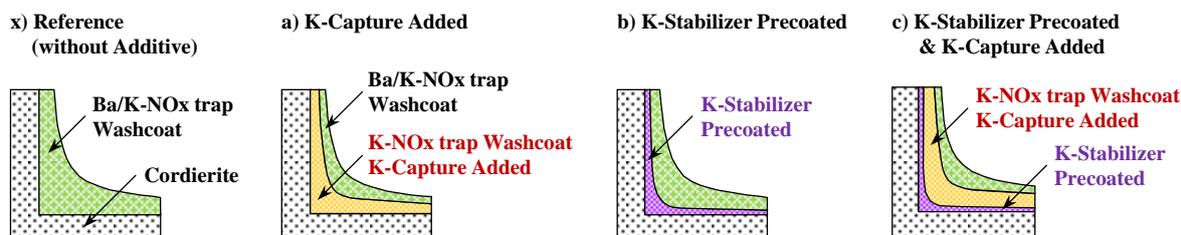


図 4 供試触媒 : Ba/K-NOx trap 触媒における K 安定化アプローチ

はじめに、K 安定材として、 SiO_2 、 PO_4 、 WO_3 をコーゼライト担体壁の表面にプレコートし、熱耐久後の担体強度を評価した。供試した K 安定材は、融点が高く、K との親和性を有する材料から選定した。なお、この評価は要素実験として、前項で述べた Y-Zeolite をウォッシュコートに添加していない。

各 NOx trap 触媒のフレッシュ品と Lean/Rich 850 °C 32 h 耐久品の担体抗折強度を(図 9 A) に、850 °C 耐久後の NOx トラップ性能を(図 9 B) に示した。

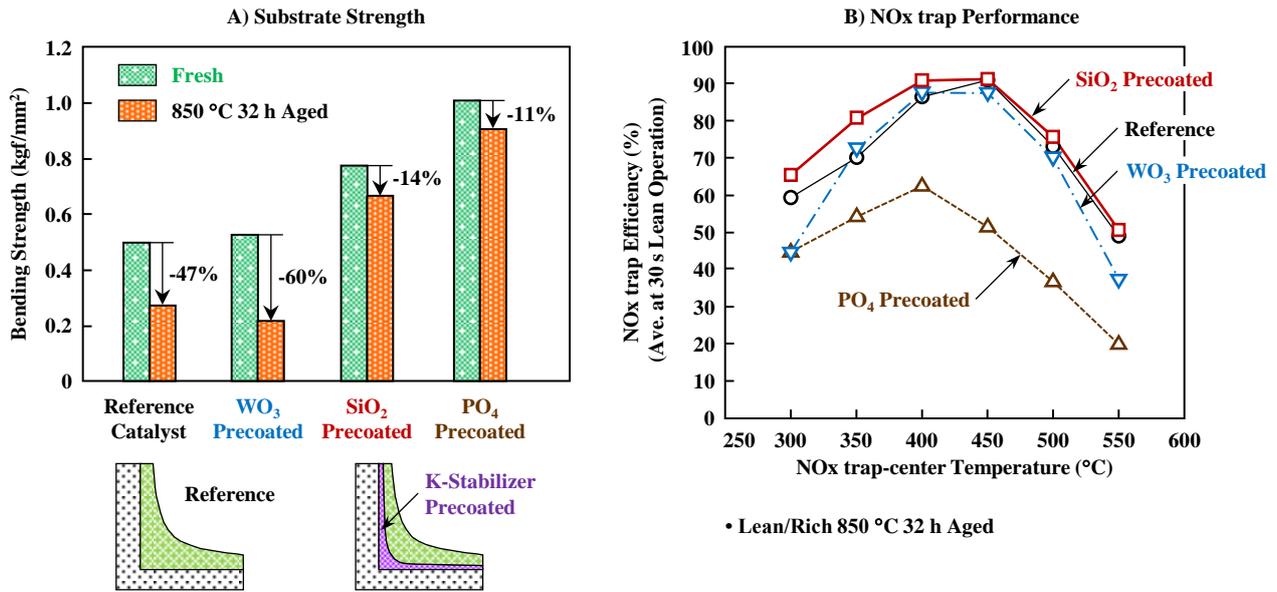


図 9 ハニカム担体表面への K 安定化剤添加による効果 A) : 担体強度, B) : NOx トラップ性能

(図 9 A) から、3 つの K 安定材の中で、 SiO_2 と PO_4 をコーゼライトハニカム壁表面にプレコートした NOx trap 触媒では、熱耐久後の担体強度がリファレンス品よりも向上しており、フレッシュ品を基準にした熱耐久後の強度低下率も小さいことがわかった。また、 SiO_2 と PO_4 をプレコートした NOx trap を解体し、ハニカムを観察した結果、担体にクラックが発生していなかった。さらに、(図 9 B) から、 SiO_2 をプレコートした NOx trap 触媒はリファレンス品と同等以上の NOx トラップ性能を有しており、触媒性能を犠牲にすることなく、担体強度の低下を抑制できることがわかった。

(図 10) に、 SiO_2 、 PO_4 プレコート品のセル断面における Si, P, K の濃度分布 (EPMA 画像) を示す。 SiO_2 をプレコートした NOx trap 触媒では、狙い通り、K が担体セル壁表面の SiO_2 コート層に多く存在しており、K の担体内部への浸透をブロックしていることを検証した。

なお、(図 10 A) の Si の濃度分布画像に示した、 SiO_2 プリコート層とウォッシュコート層の境界ラインは、コーゼライト材 ($\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$) に含まれ、かつウォッシュコート層には含まれない Mg の EPMA 画像から求めている。

一方、[図 10 B](#)) から、 PO_4 をプレコートした NO_x trap では、P が担体内部に多く存在しており、調製時に PO_4 プレコート層が担体壁表面に形成できなかったようである。このため、逆に P が K の担体内侵入を促進してしまい、[図 9 B](#)) に示した NO_x トラップ性能の大幅な低下を招いたと推測する。ちなみに、[図 10 B](#)) の P 画像においてウォッシュコート表面に見られる P は、触媒耐久中のオイル成分由来の堆積である [\[30-37\]](#)。

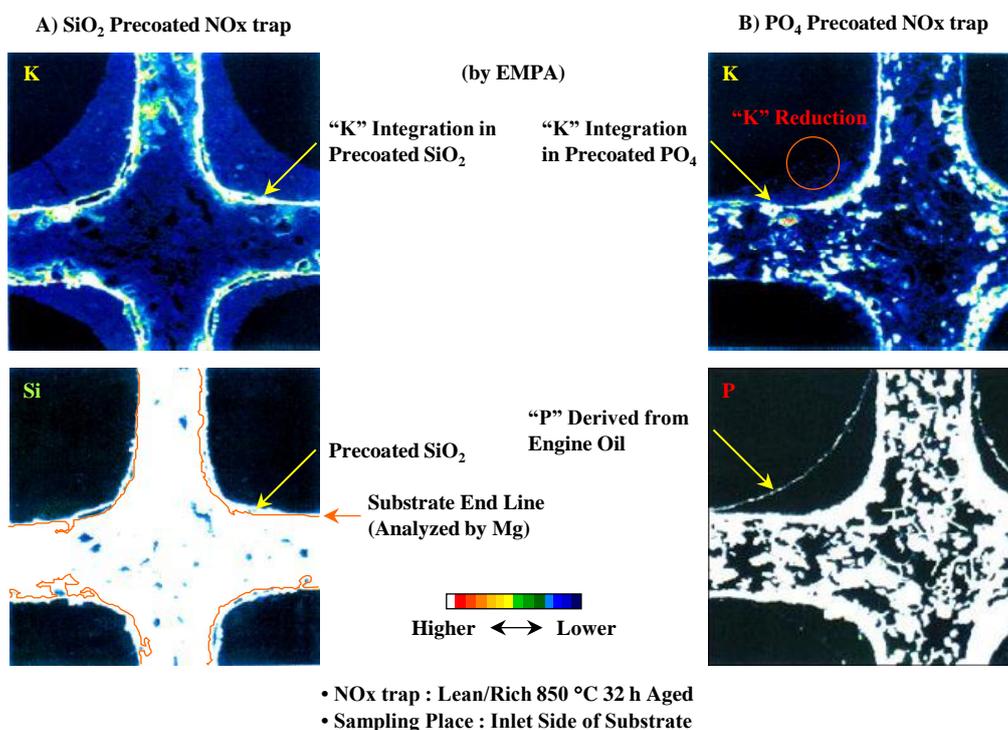


図 10 コージェライト担体とウォッシュコート内の K 存在状態の観察

以上の結果より、K- NO_x trap のコージェライト壁表面に SiO_2 をプレコートする技術は、高温耐久後の NO_x トラップ性能を犠牲にすることなく、コージェライト担体の強度低下を抑制できることが確かめられた。

次に、[図 4c](#)) に示す触媒構造で、K キャプチャー技術に担体の SiO_2 プレコート技術を組み合わせて、 NO_x トラップ性能と担体強度を評価した。なお、高速走行頻度の高い欧州の熱負荷を想定して、エンジンによる Lean/Rich 850°C の耐久時間は、32 h から 64 h に延長した。

[図 11](#) にフレッシュ品と 850°C 64 h 耐久品の担体強度を示す。また、熱耐久後の NO_x トラップ性能の比較を[図 12 A](#)) に、セル断面の K 濃度分布 (EPMA 画像) を[図 12 B](#)) に各々示す。

[図 11](#)、[図 12](#) から、 SiO_2 をコージェライト担体のセル表面にプレコートし、Y-Zeolite をウォッシュコートに添加した NO_x trap 触媒では、 850°C の高温耐久後でも、1) SiO_2 コートにより K の担体内部への侵入を抑制しており、担体強度の低下が小さく、2) Y-Zeolite によりウォッシュコート中に K を保持しており、 500°C における優れた NO_x トラップ性能を有することを確認した。

以上の結果から、 SiO_2 をプレコートしたK キャプチャー型のK 高担持Ba/K-NOx trap 触媒は、高温耐久後のKの飛散、およびKのコーゼライト担体への侵入を抑制する特性を有することが検証された。

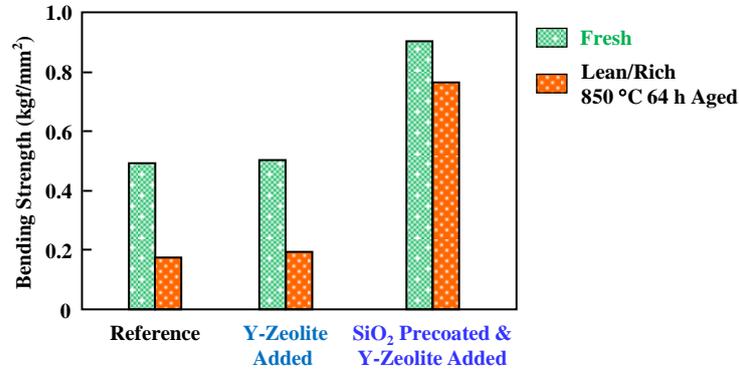


図 11 K 安定化材による熱耐久後の担体強度の低下抑制効果

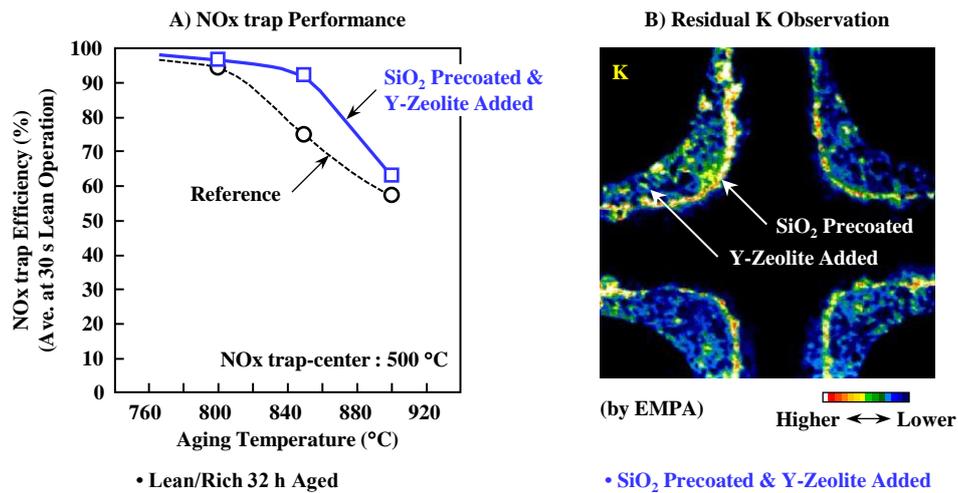


図 12 SiO_2 プレコートと Y-Zeolite を添加した触媒の NOx トラップ性能と K 存在状態

3.4. チタニア添加によるサルファ被毒の抑制

NOx trap 触媒の耐 S 性の向上を狙って、 TiO_2 添加の影響を調査した。実験では、Ba/K-NOx trap と K-NOx trap を対象として、S 被毒促進耐久後の S パージ性を比較した。

図 13 に 5% H_2/He ガスで NOx trap を昇温させたときの SO_2 、 H_2S 放出特性を示す。Ba/K-NOx trap では、 TiO_2 を添加することで S 脱離開始温度が低下することを確認した。また、K-NOx trap に TiO_2 を添加した触媒の S 脱離性は、Ba/K-NOx trap に TiO_2 を添加した触媒より優れることがわかった。第 4-1 章の図 12 に示したように、K の S 脱離は Ba よりも低温で開始するため、 TiO_2 添加の相乗効果が現れたと推察する。

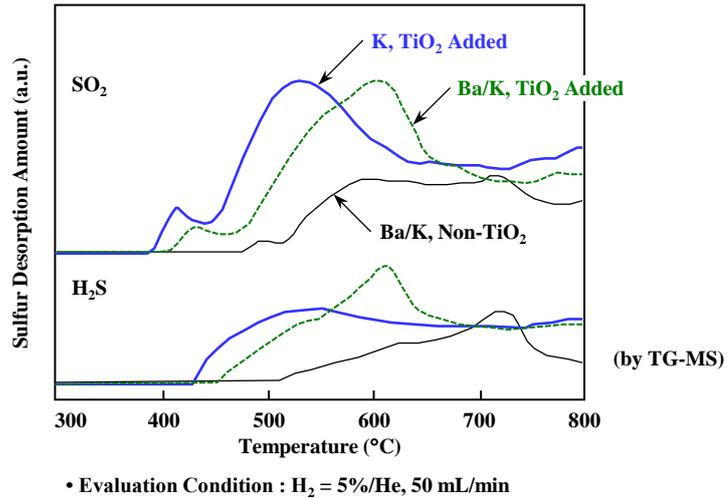


図 13 S 被毒した NOx trap を昇温させたときの SO₂, H₂S 排出特性

一方、3.3. 項で述べたように、K キャプチャー材として Y-Zeolite を添加した NOx trap 触媒では、熱耐久後の K 残存率が向上する。このことから、K と TiO₂ の接触性を高めるため、K キャプチャー添加層のみに TiO₂ を混合することにした。図 14 に考案した触媒構造を示す。K キャプチャー層は、酸性質の Y-Zeolite を含むので、S 付着抑制の相乗効果も期待できる。なお、触媒層全部への TiO₂ 混合は、ウォッシュコート量が多くなり過ぎて（触媒層が厚くなり過ぎて）、ガス拡散性の低下や排気圧損の増大を招くため、得策ではないと考えた。

図 14 に示した、K キャプチャー層に TiO₂ を添加した NOx trap 触媒と TiO₂ を添加していないリファレンス触媒の S 被毒耐性を評価した。なお、この実験で試作した Y-Zeolite と TiO₂ を添加した触媒では、TiO₂ 添加の影響調査を主眼とて、3.3. 項で述べた SiO₂ はプレコートしていない。

準備した 2 つの触媒を 800 °C で 32 h 熱耐久した後、さらに S 濃度の高い 300 ppm-wt. のガソリンを使用し、550 °C 4 h の S 被毒促進耐久を追加した。それらの NOx trap 触媒の NOx トラップ性能を図 15 に示す。

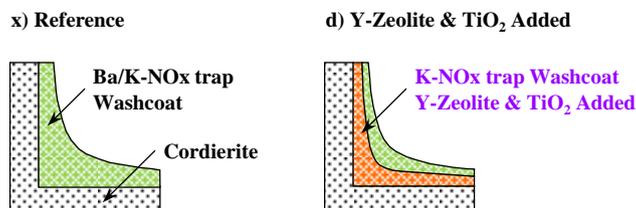


図 14 供試触媒：Ba/K-NOx trap 触媒における S 被毒抑制のアプローチ

考案した Y-Zeolite と TiO₂ を添加した触媒では、極めて過酷な熱耐久+S 被毒耐久後の NOx トラップ性能がリファレンス品よりも大幅に向上することを確認した。図 16 には、Y-Zeolite と TiO₂ を添加した NOx trap 触媒の熱+S 耐久後の S, K, Ti 濃度分布を示す。Y-Zeolite, TiO₂ 含有層では、Y-Zeolite の添加効果により、800 °C 32 h 耐久後も K が多く触媒層に残存しており、かつその K キャプチャー層には S の付着量が少ない。これは、Y-Zeolite と TiO₂ を添加していない表層部分の Ba 担持層と比較すると、その違いが明白である。

以上のことから、K キャプチャー材として添加した Y-Zeolite が高温耐久後の K 飛散を抑制し、耐 S 被毒材として添加した TiO₂ が、K を S から保護する相乗効果を検証できた。

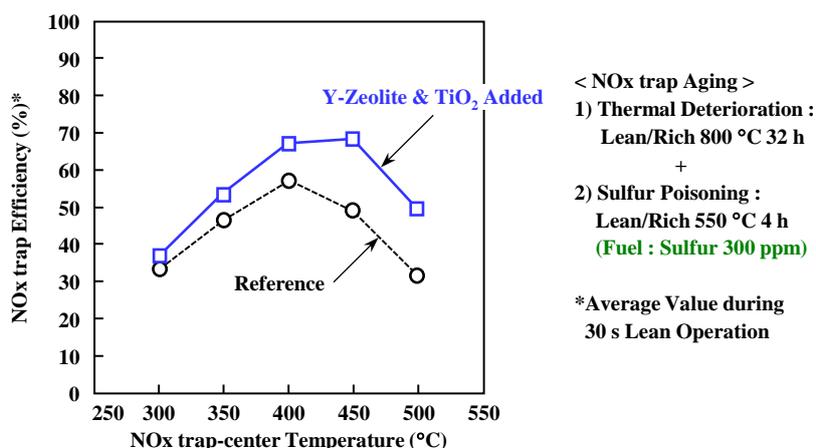


図 15 K-NOx trap 触媒と Ba-NOx trap 触媒の S 被毒特性

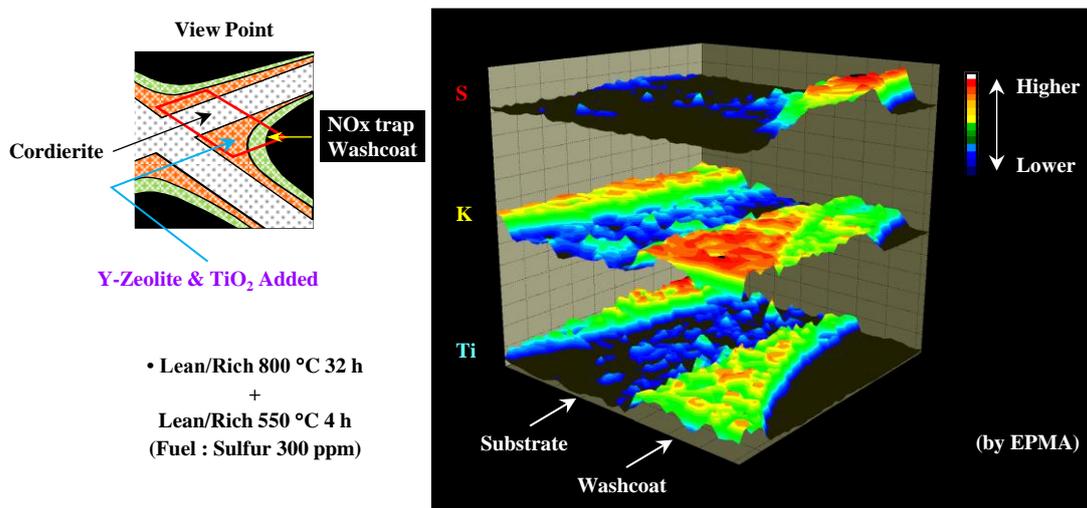


図 16 Y-Zeolite と TiO₂ 添加した K-NOx trap 触媒の K, S の存在状態観察

4. 結言

リーンバーンエンジンに用いる NOx trap 触媒の NOx 浄化性能を向上することを目的として、第 4-1 章で得られた知見に基づいて、実使用環境を想定した触媒劣化に対する NOx trap の改良技術を検討した。高温域の NOx トラップ性能を決定付ける、ウォッシュコートに担持された K の安定性に着目し、NOx trap の触媒層とコーゼライト担体に K 保持材を利用する技術を評価した結果、以下の知見を得た。

- 1) 触媒層に耐熱性の高い Zeolite を添加すると、K の NOx トラップ反応を維持したうえで、K の飛散抑制が可能である。これにより、K-NOx trap 触媒は熱耐久後においても、作動温度 550 °C まで高い NOx 浄化性能を保持することができる。
- 2) コーゼライト担体のセル壁表面に SiO₂ をプレコートすると、コーゼライト担体壁への K 侵入を抑制可能である。これにより、熱耐久後における担体強度の低下を軽減し、ハニカム担体のクラック発生を抑えることができる。
- 3) NOx trap の Zeolite 添加層に S を脱離しやすい TiO₂ を混入することで、K と S の反応抑制が可能である。これにより、高濃度の S 含有ガソリンの耐久後においても、実用上有効な NOx 浄化性能を保持することができる。

これらの技術を活用することで、担持した K が 850 °C 耐久後でも触媒層に保持され、課題とされていた NOx トラップ性能と担体強度を両立できることを検証した。なお、開発した NOx trap は、高温型 NOx trap 触媒として、高速走行の頻度が高い欧州市場や日本市場に投入された。

参考文献

- [1] 佐滝剛弘, 高速道路ファン手帳, 中公新書ラクレ (2016) 269-170
- [2] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NOx storage and reduction catalyst, Catal. Today 27 (1996) 63-69, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00173-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00173-5).
- [3] M. Takeuchi, S. Matsumoto, NOx Storage-Reduction Catalysts for Gasoline Engines, Top. Catal. 28 (2004) 151-156, <https://doi.org/10.1023/B:TOCA.0000024344.91688.e4>.
- [4] P. Engström, A. Amberntsson, M. Skoglundh, E. Fridell, G. Smedler, Sulphur dioxide interaction with NOx storage catalysts, Appl. Catal. B Environ. 22 (1999) L241-L248, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00060-0](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00060-0).
- [5] S. Erkkfeldt, M. Skoglundh, M. Larsson, Poisoning and regeneration of NOx adsorbing catalysts for automotive applications, Stud. Surf. Sci. Catal. 126 (1999) 211-218, [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80469-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80469-8).
- [6] A. Amberntsson, B. Westerberg, P. Engström, E. Fridell, M. Skoglundh, Sulphur dioxide deactivation of NOx storage catalysts, Stud. Surf. Sci. Catal. 126 (1999) 317-324 (1999), [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(99\)80481-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(99)80481-9).
- [7] Z. Liu, J. A. Anderson, Influence of reductant on the regeneration of SO₂-poisoned Pt/Ba/Al₂O₃ NOx storage and reduction catalyst, J. Catal. 228 (2004) 243-253, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.09.004>.

- [8] J. A. Anderson, Z. Liu, M. F. Garcia, Use of in situ FT-IR and XAS/XRD to study SO₂ poisoning over model Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction (NSR) catalysts, *Catal. Today* 113 (2006) 25-33, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.11.007>.
- [9] A. Amberntsson, M. Skoglundh, M. Jonsson, E. Fridell, Investigations of sulphur deactivation of NO_x storage catalysts: influence of sulphur carrier and exposure conditions, *Catal. Today* 73 (2002) 279-286, [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(02\)00011-1](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(02)00011-1).
- [10] A. Amberntsson, E. Fridell, M. Skoglundh, Influence of platinum and rhodium composition on the NO_x storage and sulphur tolerance of a barium based NO_x storage catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 429-439, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00269-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00269-8).
- [11] A. Amberntsson, M. Skoglundh, S. Ljungström, E. Fridell, Sulfur deactivation of NO_x storage catalysts: influence of exposure conditions and noble metal, *J. Catal.* 217 (2003) 253-263, [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00027-7](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00027-7).
- [12] Y. Sakamoto, K. Okumura, Y. Kizaki, S. Matsunaga, N. Takahashi, H. Shinjoh, Adsorption and desorption analysis of NO_x and SO_x on a Pt/Ba thin film model catalyst, *J. Catal.* 238 (2006) 361-368, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.12.025>.
- [13] D. H. Kim, J. H. Kwak, X. Wang, J. Szanyi, C. H. F. Peden, Sequential high temperature reduction, low temperature hydrolysis for the regeneration of sulfated NO_x trap catalysts, *Catal. Today* 136 (2008) 183-187, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.12.134>.
- [14] N. A. Ottinger, T. J. Toops, J. A. Pihl, J. T. Roop, W. P. Partridge, Sulfate storage and stability on representative commercial lean NO_x trap components, *Appl. Catal. B Environ.* 117-118 (2012) 167-176, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.044>.
- [15] Z. Say, O. Mihai, M. Kurt, L. Olsson, E. Ozensoy, Trade-off between NO_x storage capacity and sulfur tolerance on Al₂O₃/ZrO₂/TiO₂-based DeNO_x catalysts, *Catal. Today* 320 (2019) 152-164, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.01.028>.
- [16] 中島史登, 排煙脱硝プロセス用酸化チタン系触媒の開発, *触媒* Vol. 32, No. 4 (1990) 236-241
- [17] K. Zhuang, Y.-P. Zhang, T.-J. Huang, B. Lu, K. Shen, Sulfur-poisoning and thermal reduction regeneration of holmium-modified Fe-Mn/TiO₂ catalyst for low-temperature SCR, *J. Fuel Chem. Technol.* 45 (2017) 1356-1364, [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(17\)30060-9](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(17)30060-9).
- [18] X. Yao, L. Chen, J. Cao, Y. Chen, M. Tian, F. Yang, J. Sun, C. Tang, L. Dong, Enhancing the deNO_x performance of MnO_x/CeO₂-ZrO₂ nanorod catalyst for low-temperature NH₃-SCR by TiO₂ modification, *Chem. Eng. J.* 369 (2019) 46-56, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.052>.
- [19] 鈴木宏昌, 村本理恵美, 高橋直樹, NO_x 吸蔵還元型三元触媒の被毒機構解析とその改良, *TOYOTA Technical Review* Vol. 46, No. 2 (1996) 68-73
- [20] Y. Ikeda, K. Sobue, S. Tsuji, S. Matsumoto, Development of NO_x Storage-Reduction Three-way Catalyst for D-4 Engines, *SAE Tech. Paper* 1999-01-1279 (1999), <https://doi.org/10.4271/1999-01-1279>.
- [21] I. Hachisuka, H. Hirata, Y. Ikeda, S. Matsumoto, Deactivation Mechanism of NO_x Storage-Reduction Catalyst and Improvement of Its Performance, *SAE Tech. Paper* 2000-01-1196 (2000), <https://doi.org/10.4271/2000-01-1196>.
- [22] S. Matsumoto, Y. Ikeda, H. Suzuki, M. Ogai, N. Miyoshi, NO_x storage-reduction catalyst for automotive exhaust with improved tolerance against sulfur poisoning, *Appl. Catal. B Environ.* 25 (2000) 115-124, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(99\)00124-1](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(99)00124-1).
- [23] H. Hirata, I. Hachisuka, Y. Ikeda, S. Tsuji, S. Matsumoto, NO_x storage-reduction three-way catalyst with improved sulfur tolerance, *Top. Catal.* 16-17 (2001) 145-149, <https://doi.org/10.1023/A:1016603502952>.

- [24] I. Hachisuka, T. Yoshida, H. Ueno, N. Takahashi, A. Suda, M. Sugiura, Improvement of NO_x Storage-Reduction Catalyst, SAE Tech. Paper 2002-01-0732 (2002), <https://doi.org/10.4271/2002-01-0732>.
- [25] Y. Yazawa, M. Watanabe, M. Takeuchi, H. Imagawa, T. Tanaka, Improvement of NO_x Storage-Reduction Catalyst, SAE Tech. Paper 2007-01-1056 (2007), <https://doi.org/10.4271/2007-01-1056>.
- [26] N. Takahashi, A. Suda, I. Hachisuka, M. Sugiura, H. Sobukawa, H. Shinjoh, Sulfur durability of NO_x storage and reduction catalyst with supports of TiO₂, ZrO₂ and ZrO₂-TiO₂ mixed oxides, Appl. Catal. B Environ. 72 (2007) 187-195, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.014>.
- [27] H. Imagawa, T. Tanaka, N. Takahashi, S. Matsunaga, A. Suda, H. Shinjoh, Synthesis and characterization of Al₂O₃ and ZrO₂-TiO₂ nano-composite as a support for NO_x storage-reduction catalyst, J. Catal. 251 (2007) 315-320, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.08.002>.
- [28] H. Imagawa, N. Takahashi, T. Tanaka, S. Matsunaga, H. Shinjoh, Improved NO_x storage-reduction catalysts using Al₂O₃ and ZrO₂-TiO₂ nanocomposite support for thermal stability and sulfur durability, Appl. Catal. B Environ. 92 (2009) 23-29, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.027>.
- [29] 原伸宜, 高橋浩, ゼオライト, 講談社 (1975)
- [30] R. J. Brisley, R. D. O'Sullivan, A. J. J. Wilkins, The Effect of High Temperature Ageing on Platinum-Rhodium and Palladium-Rhodium Three Way Catalysts, SAE Tech. Paper 910175 (1991), <https://doi.org/10.4271/910175>.
- [31] M. J. Rokosz, A. E. Chen, C. K. Lowe-Ma, A. V. Kucherov, D. Benson, M. C. P. Peck, R. W. McCabe, Characterization of phosphorus-poisoned automotive exhaust catalysts, Appl. Catal. B Environ. 33 (2001) 205-215, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00165-5](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00165-5).
- [32] L. Xu, G. Guo, D. Uy, A. E. O'Neill, W. H. Weber, M. J. Rokosz, R. W. McCabe, Cerium phosphate in automotive exhaust catalyst poisoning, Appl. Catal. B Environ. 50 (2004) 113-125, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.017>
- [33] U. Dairene, A. E. O'Neill, Raman Studies of Automotive Catalyst Deactivation, SAE Tech. Paper 2006-01-0409 (2006), <https://doi.org/10.4271/2006-01-0409>.
- [34] S. Y. Christou, S. García-Rodríguez, J. L. G. Fierro, A. M. Efstathiou, Deactivation of Pd/Ce_{0.5}Zr_{0.5}O₂ model three-way catalyst by P, Ca and Zn deposition, Appl. Catal. B Environ. 111-112 (2012) 233-245, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.10.004>.
- [35] A. Fathali, F. Wallin, A. Kristoffersson, M. Laurell, Thermal and Chemical Deactivation of Three-Way Catalysts: Comparison of Road-, Fuel-Cut and SAI- Aged Catalysts, SAE Tech. Paper 2015-01-1000 (2015), <https://doi.org/10.4271/2015-01-1000>.
- [36] 棚橋晃毅, 佐藤涼佑, 小川誠, 岩知道均一, 三元触媒のリン被毒現象の解明と被毒抑制技術の開発, 自動車技術会論文集 Vol. 49, No. 5 (2018) 1217-1222, <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.49.1217>
- [37] D. Kim, T. J. Toops, K. Nguyen, D. W. Brookshear, M. J. Lance, J. Qu, Impact of Lubricant Oil Additives on the Performance of Pd-based Three-Way Catalysts, Emiss. Control Sci. Technol. 6 (2020) 139-150, <https://doi.org/10.1007/s40825-019-00138-x>.

第 4-3 章 99.5%の NOx 浄化効率を実現するための K-NOx trap 触媒技術の開発

1. 緒言

図 1 に示すように、各国の NOx 規制値とエンジンアウト NOx 排出量から見積もったガソリンエンジンの要求 NOx 浄化効率は、ディーゼルエンジンに比べて格段に高い。したがって、ガソリンエンジン用の NOx trap 触媒にはリーンとリッチ運転を繰り返す雰囲気条件下で使用されるにも関わらず、主にストイキ運転で用いられる TWC と同等の 99% を超える NOx 浄化性能が要求される。

また、車両走行の実用燃費を向上するため、NOx trap 触媒には別の要件も付加される。図 2 には、市販のガソリン直接噴射エンジン (GDI-2.4L) を搭載した慣性重量 (IW) 1500 kg の車両にて、日本の 10.15 モードを走行した際の各運転フェイズの燃料消費割合を示した。燃料消費割合は、運転フェイズをアイドル・定常・加速・減速に区分して算出した。

Regulation	Gasoline	Diesel
Japan SULEV, PNLT*	0.013 g/km	0.080 g/km
EU Euro 6	0.060 g/km	0.080 g/km
US Tier 2 - Bin 5 (LEV)	0.044 g/km	0.044 g/km
US Tire 2 - Bin 2 (SULEV)	0.012 g/km	0.012 g/km
Estimated Engine-out NOx (Assumption Value)	0.80-1.20 g/km (1.00 g/km)	0.20-0.30 g/km (0.25 g/km)

*Post New Long Term

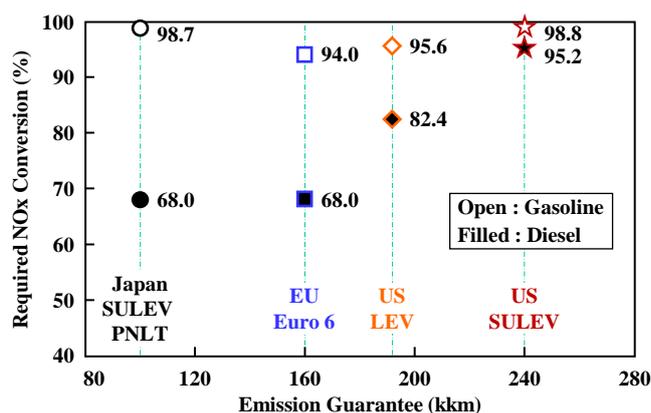


図 1 ガソリンエンジンとディーゼルエンジンの NOx 規制値と要求 NOx 浄化効率

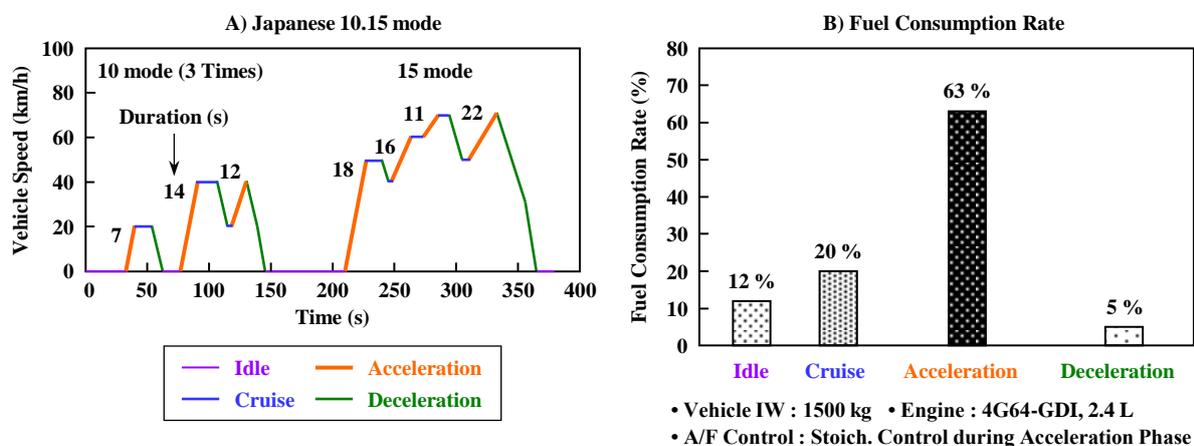


図 2 10-15 モードにおける各運転フェイズの燃料消費割合

図 2 から明らかなように、リーンバーンエンジンが有する燃費低減ポテンシャルを十分に引き出すには、燃料消費割合の高い加速フェイズの燃費向上が肝要である。しかしながら、エンジンのリーン運転を高負荷領域まで拡大すると、排気温度がストイキ運転時よりも低下するため、NOx trap 触媒には、作動可能な温度ウィンドウを拡大し、低温域の NOx 浄化性能も向上する必要がある。

また、排気温度の低下は、NOx trap 触媒の課題である S 被毒の進行を助長する。NOx trap に蓄積した S は、エンジンのリーン燃焼を中断し、高温の還元雰囲気や低酸素濃度の条件に変更することでパージできる。

Tamura らは、図 3 に示すように NOx trap の S パージ温度と A/F の依存性を解析したうえで、触媒温度を指標にした効果的な S パージ手法を考案している [1]。しかしながら、S パージ操作は触媒昇温やリーン燃焼の中断が必要であり燃費悪化をとまなう。この意図的な S パージできる限り最小にするため、NOx trap には、1) 投入インターバルを長くすること、2) 1 回の S パージがより少ない燃料消費量で完結すること、すなわち NOx trap に蓄積した S がより低温で脱離し易いことが要求される。

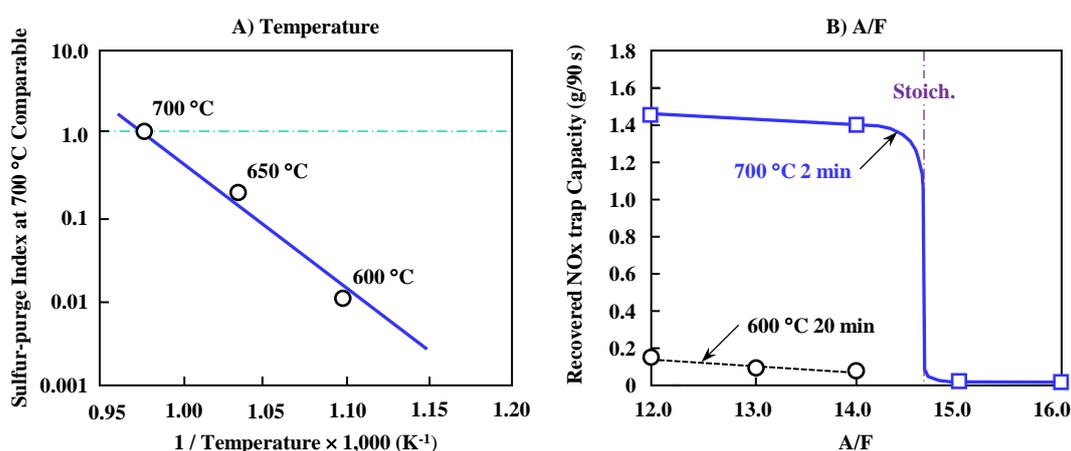


図 3 NOx trap 触媒の S パージ特性 A) : 温度の影響, B) : A/F の影響 [1]

以上を纏めると、NOx trap 触媒システムの開発では、以下の要求事項に対応する必要がある。

- i) 排気ガス規制値の強化とエンジンアウト NOx 排出量の増大 : 99 %を超える NOx 浄化性能
- ii) 排気ガス温度の低下と高負荷域へリーン燃焼領域の拡大 : NOx 浄化温度ウィンドウの飛躍的な拡大
- iii) リッチパージ制御投入の抑制 : リッチパージにおけるスリップ排気の低減
- iv) 意図的な S パージ制御投入の抑制 : 耐 S 被毒性の一層の向上

したがって、本章ではリーンバーンエンジンの NOx 浄化性能をストイキエンジンの TWC システムと同等レベルに引き上げることを目的として、第 4-2 章で得られた NOx trap 触媒の設計に関する知見を発展させ、K を NOx トラップ材として多量担持した NOx trap 触媒の NOx 浄化性能の向上と S 被毒抑制を検討した。

2. 実験手法

供試触媒と耐久・評価手法、および触媒分析手法は、基本的に第4-1章と同じである。ただし、要素実験では、K担持量を変化させた触媒や貴金属としてPt, Pd, Rhのみ担持したNOx trap触媒も使用した。

NOx trapのハニカムは、コーゼライト担体(4.3 mil/600 cpsi)とメタル担体(30 μm/600 cpsi)を用いた。また、NOx trap下流にTWC(後段TWC)を装着した実験も行った。後段TWCは、Pt/Pd/Rh触媒で、改良を加えた仕様も準備した。NOx trap触媒や後段TWCの仕様については、実験結果の図中に記載した。

3. 結果および考察

先に述べたNOx trap触媒システムの要求事項(i)~(iv)を達成するため、広範囲の実験を行った。その結果、広い温度領域における大幅なNOx浄化性能の向上とS被毒の抑制には、以下の技術が効果的であった。

- 1) Kの多量担持とNOx trap後段TWCの追加
- 2) メタル担体の採用と細孔制御マグネシア(MgO)の添加
- 3) ナノセリア(CeO₂)の添加
- 4) Pt, Pd担持量比率の最適化
- 5) 熱安定性の高いTiO₂の添加

以下に、1)~5)の触媒技術について、順に述べる。

3.1. Kの多量担持とNOx trap後段TWCの追加

第4-1章の図2に示したように、NOxトラップ材としてKを担持したK-NOx trap触媒では、350℃よりも低温のNOx浄化性能はBa-NOx trapよりも劣るものの、400℃よりも高温のNOx浄化性能が各段に優れる。このため、燃費がよいリーン燃焼を高負荷に拡大するには、Kの高温NOxトラップ性能が必須と考えた。

また、第4-1章の図11に示したように、KはBaよりもS蓄積量が少ないメリットがあり、NOxトラップキャパシティーが飽和するまでの時間を長く稼げる。意図的なSページの投入インターバルを延長するには、Sトラップキャパシティーの大きいKの方が、好適なNOxトラップ材と言える。

一方、Kは熱的に不安定な材料で、しかも塩基性が強い。第4-2章の3.2.項で述べたように、高温耐久後のK飛散は、Y-ZeoliteなどのK安定材をNOx trapのウォッシュコートに添加することで、その影響を緩和できる。しかしながら、Kの多量担持は貴金属の三元活性を低下させる [2]。

図4に示すように、リーン雰囲気におけるNOx trapのHC浄化性能はK担持量を増大するほど低下した。これは、Kの強い電子供与作用が貴金属活性を弱め、HC酸化反応を阻害するためと考えられる。Kを貴金属と接触させることがNOxトラップ反応に重要なNOx trapでは、その影響が不可避である。

したがって、高温領域の優れた NOx トラップ性能と HC 浄化性能を両立するには、NOx trap 触媒の貴金属担持量や容量を増大するよりも、図 5 に示す NOx trap 下流に TWC を追加するシステムが合理的と考えた。

NOx trap 下流に TWC を追加したシステムでは、リーン中の HC 酸化性能だけでなく、A/F のリッチ操作による NOx パージ時に、NOx trap 触媒から脱離する NOx の還元性能を高めることができるメリットもある。また、排気系の圧損低減の観点から、NOx trap 触媒のウォッシュコート量はできる限り少なくしたい要求もあり、NOx トラップ材として K のみを多量担持するアプローチを選択した。

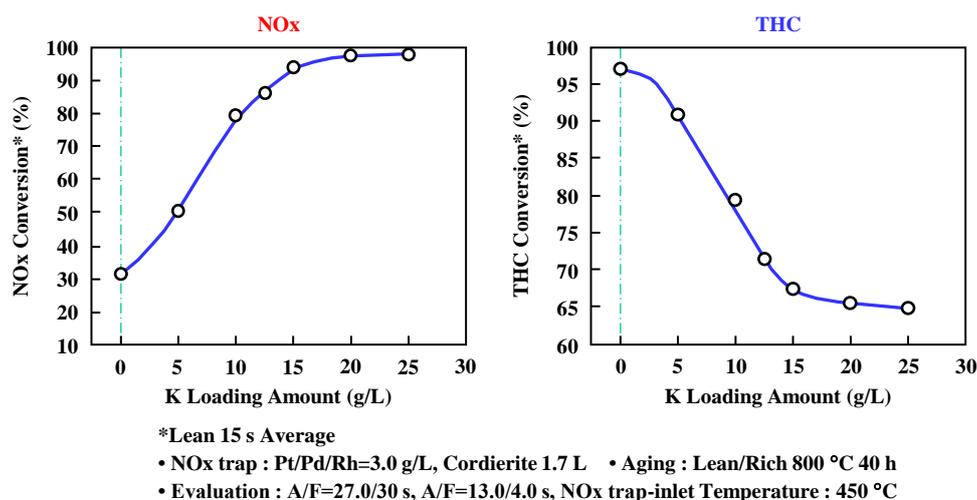


図 4 NOx trap 触媒の K 担持量が HC 浄化性能に及ぼす影響

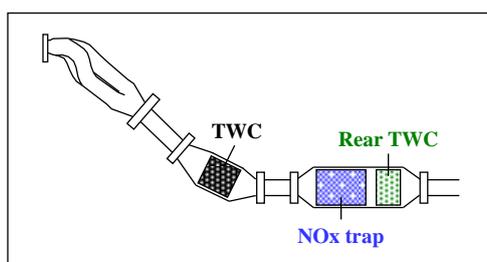


図 5 NOx trap 触媒下流に TWC を追加したシステム

ただし、K を高担持したメタル担体の NOx trap 触媒の下流に TWC を配置する場合、図 6 に示すように、高温条件で NOx trap から飛散した K が後段 TWC の触媒層に侵入し、HC 浄化性能の低下を引き起こすことがわかった。同様の現象が Pt 担持 DOC を高温酸化雰囲気ですら耐えると、下流の SCR 触媒で見られる [3-5] ことは、すでに第 4-1 章の 3.2. 項で述べた。

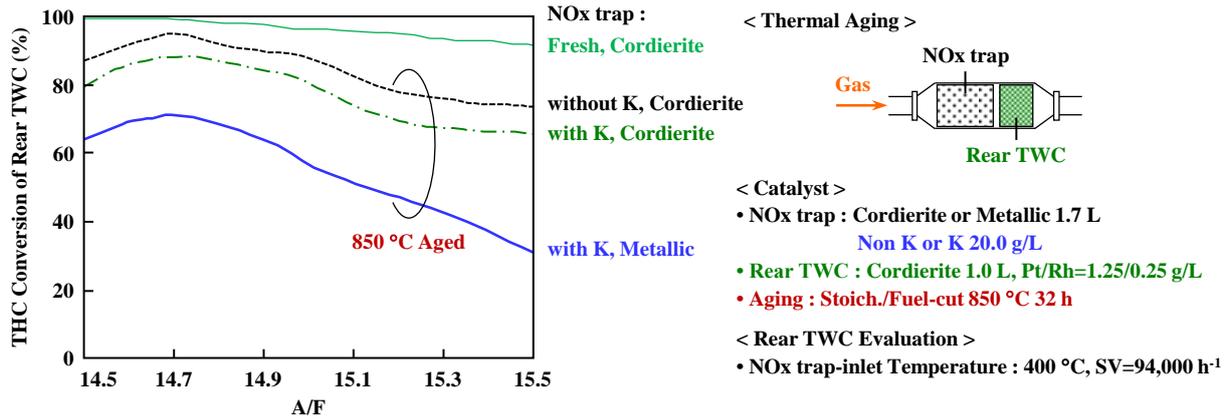


図 6 NOx trap 触媒下流に配置した TWC の HC 浄化性能

この対策としては、Y-Zeolite などの K 安定材を NOx trap 触媒下流の TWC のウォッシュコートに添加する技術を活用することができる。K を 15.1 g/L 担持したメタル担体 NOx trap 触媒の下流の TWC に Y-Zeolite を添加した効果を図 7 に示す。NOx trap 触媒と同様、TWC の触媒層に K 安定材 (Y-Zeolite) を添加することで、NOx trap+TWC システムでは、NOx 浄化性能と HC 浄化性能を高レベルで両立できることを確認した。

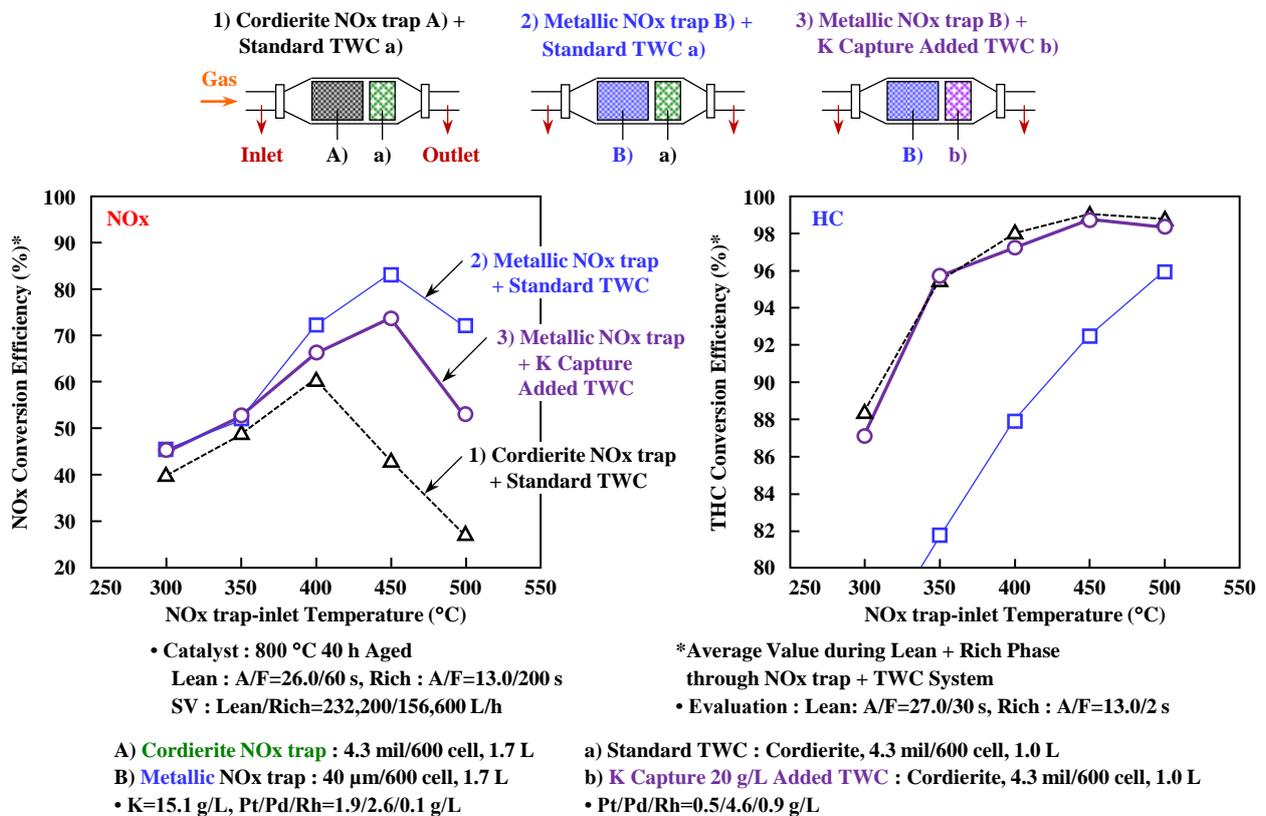


図 7 NOx trap 触媒下流の TWC に Y-Zeolite を添加した効果

以上のことから、加速フェイズをリーン運転可能にする NOx 浄化性能の向上と、意図的な S パージ操作の頻度低減を狙って、NOx trap 触媒には NOx トラップ材として K のみを多量担持し、NOx trap 触媒下流に K 安定材を添加した TWC を配置するシステムを選定した。

3.2. メタル担体の活用と細孔制御マグネシアの添加

緒言では、NOx trap 触媒には、99 %を超える NOx 浄化性能と NOx 浄化温度ウィンドウの飛躍的な拡大に加えて、リッチパージにおけるスリップ排気の低減が要求されていることを述べた。リーンとリッチの A/F サイクリック操作中において、リッチ時間と触媒温度が NOx 浄化特性に及ぼす影響を図 8 に示す。

図 8 A) に示すように、リッチ時間を短縮するほど、リッチフェイズの NOx 還元性能のみならず、リーンフェイズの NOx トラップ性能が低下する。また、図 8 B) からわかるように、NOx trap の温度が高いほど、リッチフェイズの NOx 排出量が増大する。したがって、燃費悪化をとまなうリッチ操作時間を短縮するには、いかに NOx を効率よく触媒にトラップし、すばやく還元するかが重要な視点になる。

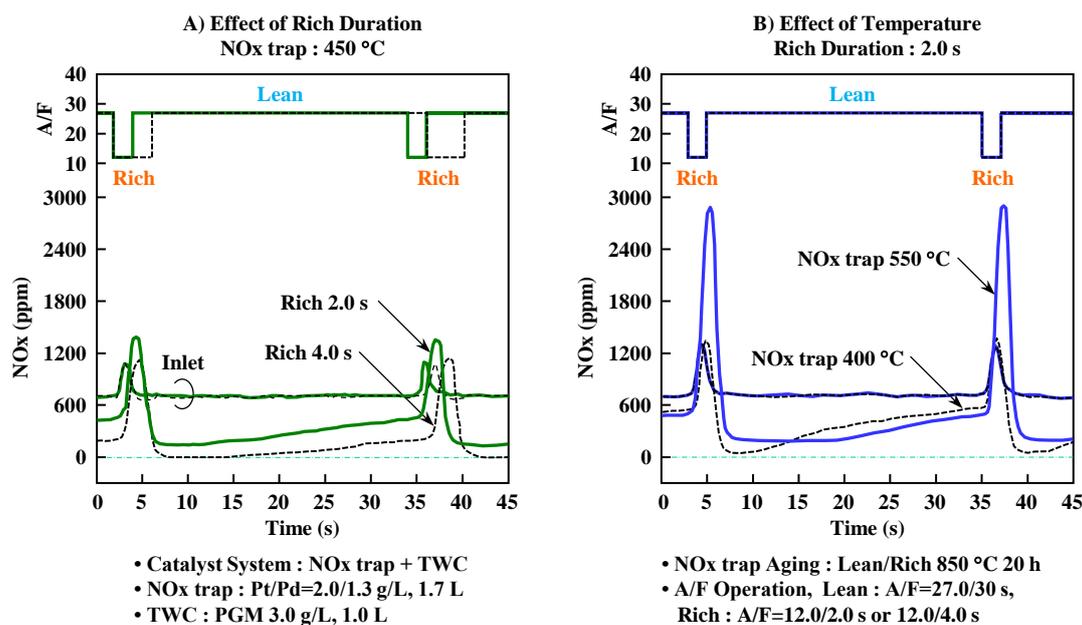


図 8 NOx trap 触媒の NOx 浄化特性 A) : リッチ時間影響, B) 温度影響

第 4-1 章の 3.3. 項で述べたように、NOx trap 触媒のハニカム担体としてコーゼライト材を用いる場合、K が高温下でコーゼライトに侵入するため、NOx 浄化性能の悪化や担体強度の低下を引き起こしてしまう。第 4-2 章の図 4 c) で示した、コーゼライト壁面に SiO₂ をプレコートすれば対策できるが、99 %を超える NOx 浄化性能を達成するには、本質的に K との反応が起きないメタル担体 [6] の採用が必要と考えた。

しかしながら、メタル担体ではその構造上、ウォッシュコート厚さが不均一となる問題がある。一般的なコーゼライト担体とメタル担体に担持した触媒層を図9に比較して示す。メタル担体では、コルゲート箔と平箔に挟まれた角部に担持される触媒層がコーゼライトよりも厚くなる。

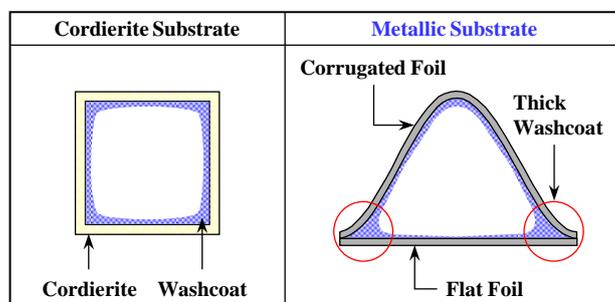


図9 コーゼライト担体とメタル担体のウォッシュコート構造

このため、メタル担体を利用する際には、ウォッシュコート中のガス拡散性低下の影響を軽減する技術が重要になる。触媒反応が進行するとき、反応成分と生成物は、次の7つの過程を経て移動する [7].

- 1) 流通相から個体触媒粒子外表面への反応成分の移動
- 2) 細孔内拡散による触媒粒子内表面への反応成分の移動
- 3) 触媒実質表面上の活性点への反応成分の吸着
- 4) 吸着反応成分の触媒化学反応
- 5) 触媒実質表面上からの生成物の脱離
- 6) 触媒粒子外表面への生成物の細孔内逆拡散
- 7) 触媒粒子外表面から流通相への生成物の移動

メタル担体角部のウォッシュコートでは、7つの過程のうち、2) 反応成分の細孔内拡散の過程のみならず、6) の生成物の細孔内逆拡散の過程も物質移動速度が低下すると予想され、触媒層厚さが排気ガス浄化性能に及ぼす影響を把握する必要がある。

そこで、モデル触媒を用いて、触媒層内のガス拡散性が排気ガス浄化性能に及ぼす影響を評価した。その結果を図10に示す。モデル触媒は Al_2O_3 担持層を4層構造とし、貴金属 (Rh) と OSC 担持位置を上層から下層に変化させた。図10 A) は触媒温度 450°C 一定で SV を変化させた結果、図10 B) は $\text{SV}=25.0 \text{ L/s}$ 一定で触媒温度を変化させた結果である。

図10 A) の I) 触媒温度 450°C 、 $\text{SV}=16.7 \text{ L/s}$ では、触媒活性種を下層に担持した触媒ほど、HC 浄化性能が低下することがわかる。また、触媒温度を 450°C に保って、II) SV を 25.0 L/s に上昇すると、触媒活性種を下層に担持した触媒ほど HC 浄化性能の低下が著しい。さらに、図10 B) の SV を 25.0 L/s に保ち、III) 触媒

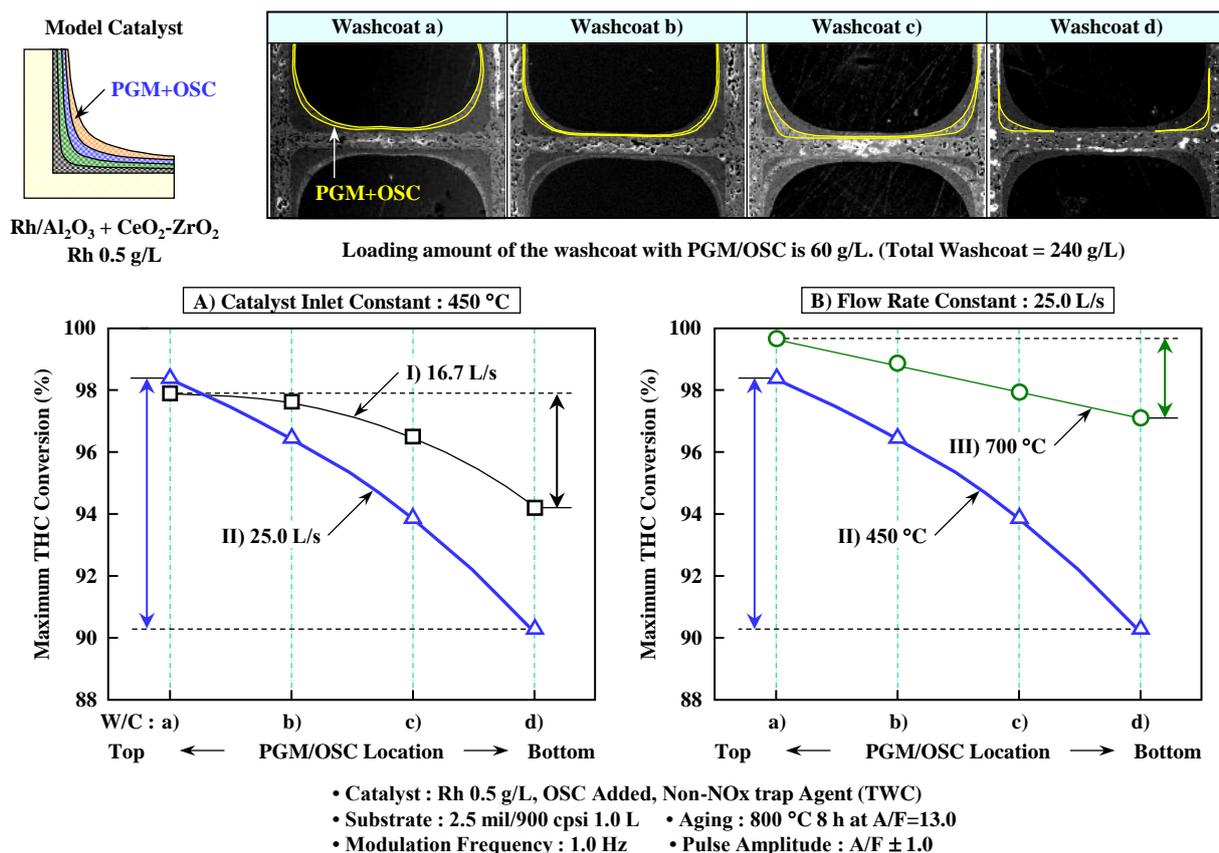


図 10 触媒層へのガス拡散性が排気ガス浄化性能に及ぼす影響 A) : 流速変化, B) : 温度変化

温度を 700 °C に上昇すると、元来ガス拡散性が悪いはずの C や D の位置に活性種を担持した触媒でも、HC 浄化性能が大幅に向上する。

これらの実験結果は、ガスの流通位置に対して触媒の下層ほどガスと触媒の接触性が低下し、ガス拡散性は排気ガス浄化性能に極めて大きな影響を与えことを示している。さらに、ガス拡散性の影響は、より高 SV ほど、より低温ほど深刻であることを示唆している。最近、Saito らも SV 条件が高いほど触媒層表面の活性サイト (Pd) が、HC 浄化性能の向上に寄与する解析を報告している [8]。また、Yamamoto らは、拡散理論と素反応式を用いて、NO_x trap の反応モデルを構築し、メソポア特性と触媒粒子サイズ、および触媒層厚さが NO_x 浄化性能に強い影響を与えると述べている [9]。

したがって、メタル担体を用いた NO_x trap 触媒では、厚いウォッシュコート内のガス拡散を向上する技術が鍵と考えた。また、排気ガスが速やかに触媒層中に拡散すれば、NO_x パージや S パージ操作時間の短縮も期待できる。

ガス拡散性向上技術としては触媒層の空孔 (ポア) を増加する必要があるが、TWC では貴金属のサポート材である Al₂O₃ の材料選定や粉体調製プロセスを工夫する手法が一般的である。しかしながら、NO_x trap 触媒のウォッシュコート量は TWC よりも凡そ 1.5 倍多く、触媒層が厚くなるメタル担体への適用を考慮すると、

一般的な手法よりも格段に高い効果が必要である。

このため、本研究では、触媒焼成プロセスにおいて、熱収縮作用を有するマグネシア (MgO) を添加するアプローチを試みた。MgO は吸水性が高いため、スラリー中の水分が保持されやすく、Al₂O₃ サポート材に添加すると、焼成後のウォッシュコート中に多くのポアが生成する。はじめに、MgO 材料のスクリーニングによって、有望な MgO 材を選定した。

選定した MgO を Al₂O₃ サポート材に添加し、焼成した NOx trap ウォッシュコートフレッシュ時の細孔特性を図 11 に示す。細孔特性の計測には、水銀 (Hg) 圧入ポロシメータを用いた。図 11 より、MgO を添加したサポート材では、細孔半径 5 nm~50 nm のメソ孔と 50 nm を超えるマクロ孔 [7] の容積がともに大幅に増加していることを確認した。

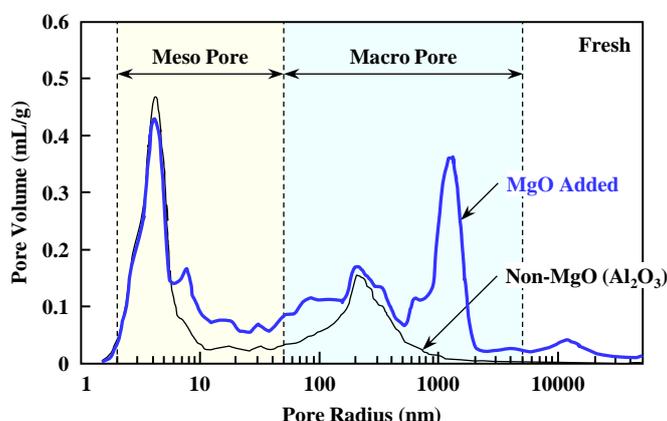


図 11 MgO を添加したウォッシュコートの細孔特性

そこで、MgO を添加した K-NOx trap を 800 °C 40 h 耐久し、リーン・リッチ運転における NOx 浄化性能の温度特性を評価した。図 12 に示すように、メタル担体の K-NOx trap では、MgO を添加しウォッシュコートの細孔を増加することによって、低温から高温までの広い温度領域の NOx 浄化性能を劇的に向上できた。

また、HC 浄化性能も低温域ほど向上しており、ガス拡散性の向上効果が寄与していると考えられる。

なお、Yoshida らは、Pt/MgO と Pt/Al₂O₃ および Pt/SiO₂-Al₂O₃ 触媒を用いた実験で、電気陰性度の高い材料を添加するとメタル状態の Pt 割合が増加すると報告している [10]。また、Tanabe らは Pt/MgO と Pt/γ-Al₂O₃ 触媒を用いて、800 °C の Redox 耐久 (5% O₂/N₂ と 10% H₂/N₂, 5 min Cycle) を行った実験から、Pt の再分散により Pt/MgO の触媒活性が、Pt/γ-Al₂O₃ 触媒よりも優れたと述べている [11]。したがって、本実験において K-NOx trap (Pt/Pd/Rh-K/γ-Al₂O₃) に添加した MgO が、Pt 粒子の高活性化 (メタル化促進) や再分散に寄与している可能性も否定できない。

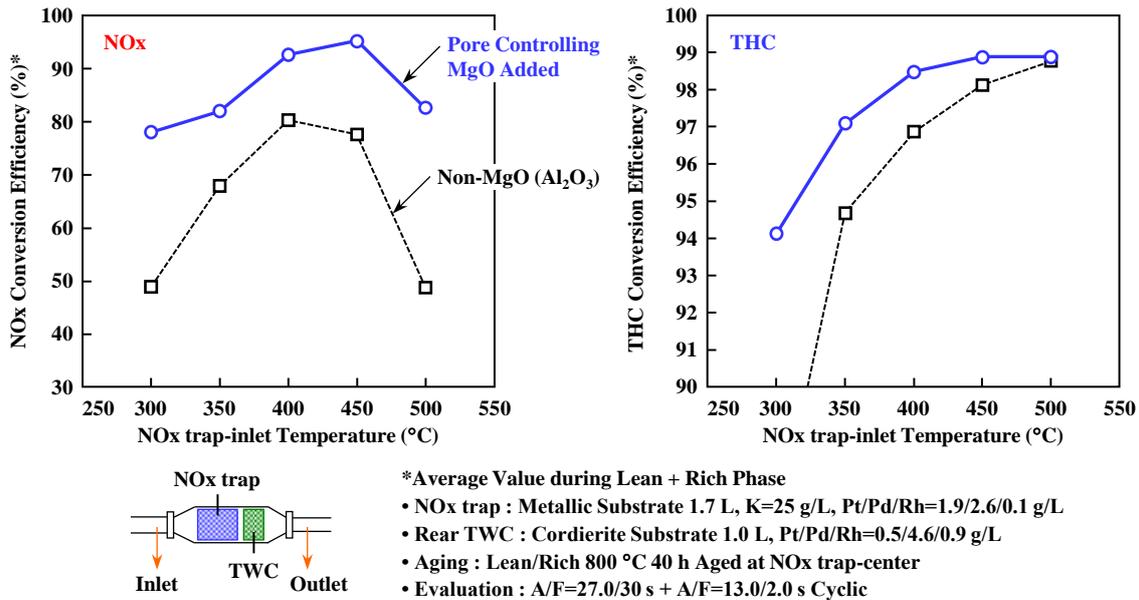


図 12 メタル担体を用いた K-NOx trap への MgO 添加が NOx, HC 浄化性能に及ぼす影響

3.3. ナノセリアの添加

Pt/Al₂O₃ 触媒の Pt は高温でシンタリングしやすく、サポート材に CeO₂-ZrO₂ を添加すると、Pt-O-Ce によるアンカー効果によって、Pt 粒子の粗大化を抑制できると言われている [12-15]。また、Takahashi らは、NOx trap (Pt/BaO/Al₂O₃) 触媒について Pt 粒子サイズと NOx 浄化性能の関係を調べて、Pt 粒子が小さいほど NOx 浄化性能が高まると報告している [16]。したがって、K-NOx trap 触媒に CeO₂ 材を活用することは、Pt のシンタリング抑制の観点から有効と考えられる。また、CeO₂ は NOx トラップ性能の向上や S 被毒を抑制する視点から、CeO₂-ZrO₂ を含めて、その適用に関する研究が多くなされている [17-26]。

しかしながら、図 13 に示すように、K-NOx trap 触媒に酸素吸蔵 (Oxygen Storage Capacity, OSC) 能の高い CeO₂ 材を添加すると、短いリッチ時間の NOx パージ条件では、逆に NOx 浄化性能が低下する。

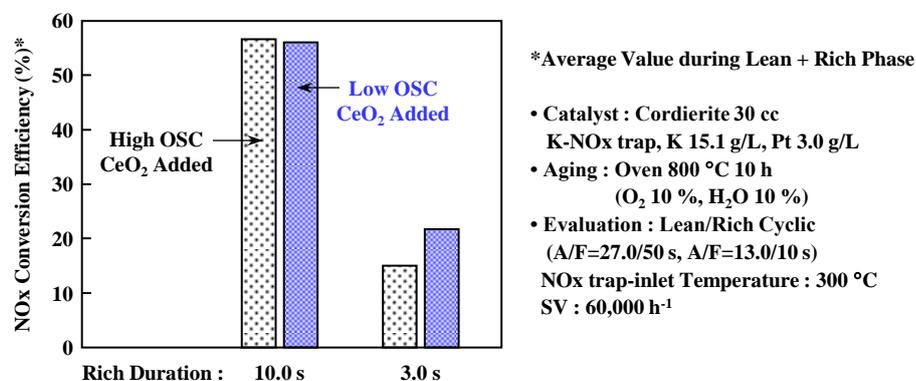
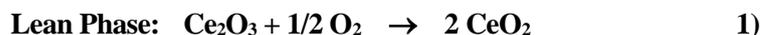


図 13 CeO₂ の OSC 能が NOx 浄化性能に及ぼす影響

これは、リッチフェイズにおいて、下に示す CeO_2 の還元反応が進行し、短時間の NO_x パージでは、 NO_x の還元剤である CO の消費を助長することが1つの要因として考えられる。また、Strobel らが報告している、 CeO_2 から放出される O_2 が Pt を酸化させ、リッチ期間中の NO_x 還元活性を妨げる作用 [19] も影響しているかもしれない。



したがって、 NO_x trap 触媒に添加する CeO_2 材としては、 Pt の凝集抑制効果があり、OSC 能の低い材料が有望と考えた。そこで、 CeO_2 材のスクリーニング実験を行って、OSC 能の異なる CeO_2 粉体の中から、1次粒子径（直径）がシングルナノサイズで、OSC 能の低いナノ CeO_2 材を選定した。

はじめに、K- NO_x trap 触媒におけるナノ CeO_2 添加量の影響について、熱耐久温度を変化させて評価した。その結果、図 14 に示すように、ナノ CeO_2 を添加した触媒では、 700°C や 800°C 10 h 耐久後の Pt 分散度がナノ CeO_2 を添加していない触媒よりも大幅に向上することを確認した。微小な CeO_2 粒子は、 Pt との接触性が高まるため、 Pt に対するアンカー効果が作用したと考えられる。

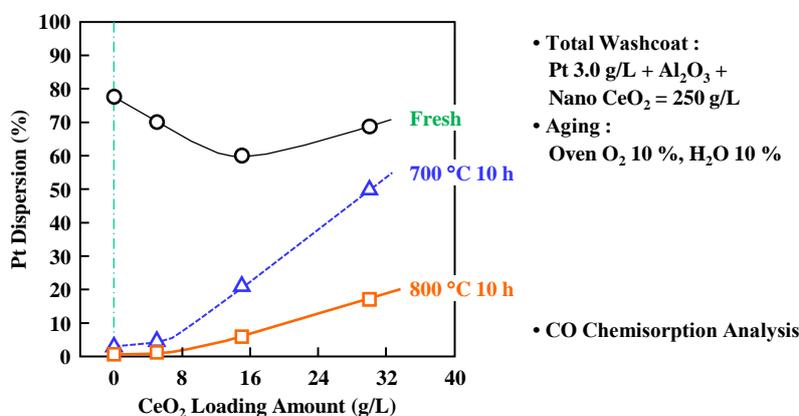


図 14 ナノ CeO_2 添加量が Pt 分散度に及ぼす影響

次に、選定したナノ CeO_2 を添加した K- NO_x trap 触媒を酸化雰囲気中で熱耐久し、リーン/リッチサイクルの NO_x 浄化性能を評価した。リッチサイクルを含む NO_x 浄化性能の結果を図 15 に示す。ナノ CeO_2 を添加した NO_x trap は、 Al_2O_3 サポート材よりも高い NO_x 浄化性能を有する効果を得た。とくに、 NO_x trap 触媒の入口温度が $300\sim 450^\circ\text{C}$ における効果が顕著で、 400°C では NO_x 浄化性能が 16% 向上した。

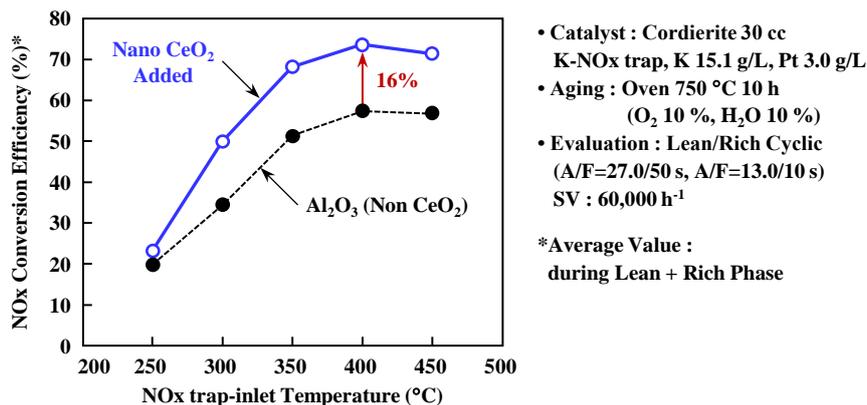


図 15 酸素吸蔵能の小さいナノ CeO₂ の添加効果

3.4. Pt, Pd 担持量比率の最適化

NOx trap 触媒に担持する貴金属は、リーン雰囲気における NO → NO₂ 反応と NOx トラップ反応への仲介、さらにリッチやストイキ雰囲気下における NOx 還元反応を担うため、貴金属種の選定や担持量の設定は重要な設計要素である。これまで、各貴金属について酸化雰囲気での NOx トラップ反応、還元雰囲気での NOx 浄化反応、さらに耐 S 被毒特性に関する数多くの研究がなされてきた [27-43]。キーワードとしては、NO₂ 生成能、貴金属状態、NOx 還元能、H₂ 生成能、S パージ性などが挙げられ、Pt, Pd, Rh 各々の特徴が指摘されている。

しかしながら、K を多量担持した K-NOx trap 触媒について、熱耐久性を考慮した貴金属種の担持量構成に関する研究は、見当たらない。このため、K を 15 g/L 担持した K-NOx trap のモデル触媒とフルサイズ触媒を用いて、Pt, Pd, Rh の NOx トラップ特性とリッチ雰囲気での NOx 浄化性能を調査した。

Pt, Pd, Rh をそれぞれ同一量 (3.0 g/L) 担持した K-NOx trap 触媒について、750 °C 10 h 熱耐久後の NOx トラップ特性 (リッチ雰囲気での NOx 還元性能は含まない) を図 16 に示す。入口ガス温度が 300 °C を超える条件では、Pt 担持品の NOx トラップ性能が最も高く、300 °C よりも低い条件では、Pd 担持品が優れていた。しかしながら、Pd 担持品は 300 °C 以上の性能が伸びなかった。一方、Rh は、三元触媒の標準的な担持量を遥かに超える量 (3.0 g/L) を NOx trap 触媒に担持したが、その NOx トラップ性能は Pt よりも劣った。

Rh は高温酸化雰囲気中で処理すると、活性が低下することが知られている [44, 45]。サポート材である Al₂O₃ との反応や Rh₂O₃ の形成によって、NOx トラップ反応の活性が Pt よりも劣ったと考えられる。Huang らは、貴金属/CaO/Al₂O₃ 触媒の NO 酸化および NOx トラップ活性は、Rh>Pt>Pd の順に高いとを報告しているが [28]、実用上必要とされる高温酸化後の序列は変わるかもしれない。

続いて、NO 還元性能について、各貴金属を担持した熱耐久後の K-NOx trap を評価した結果、図 17 に示すように、Pd は Pt に比べ、低温域での NO-CO 反応と NO-HC 反応の両方が優れることがわかった。また、還元雰囲気での NO-CO 反応では、Rh 担持品の性能が最も優れたが、NO-HC 反応では、Pd よりも劣った。

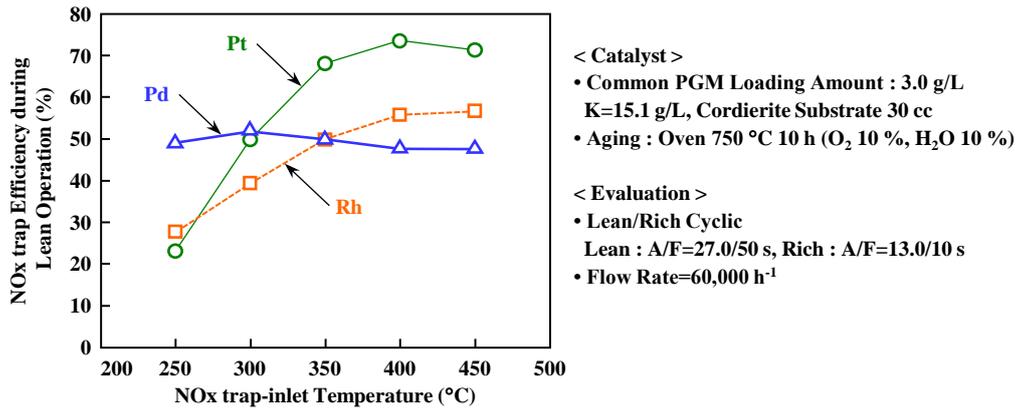


図 16 NOx トラップ性能に及ぼす貴金属の影響

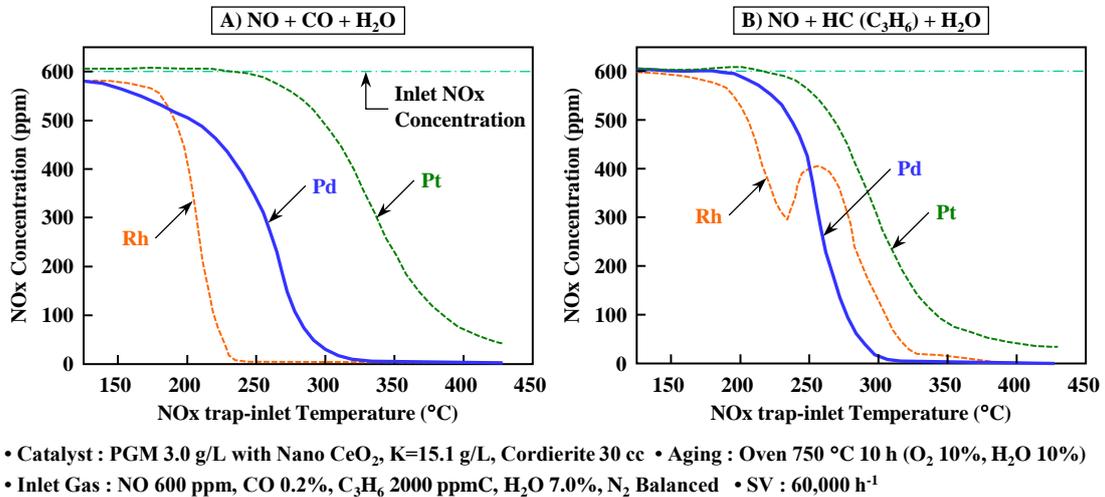


図 17 各貴金属の NO-CO 反応, NO-HC 反応

これらの結果から、NOx トラップ性能が最も優れた Pt と NOx 還元性能が比較的良好だった Pd に絞って、最適な Pt/Pd 比を決定する実験を行い、NO-CO 反応の活性が最も優れた Rh を追加するアプローチとした。

図 18 に、Lean/Rich 800 °C で 40h 耐久したフルスケール品の NOx 浄化性能を示す。供試触媒は Pt と Pd の総担持量を 4.5 g/L に固定し、Pt と Pd の担持量比率 (Pt/Pd 比) を変化させた。図 18 から、K を多量 (25 g/L) 担持した K-NOx trap では、Pt/Pd 比を 0.7 近傍に設定することで、最も高い NOx 浄化性能が得られることがわかった。Pt/Pd 比が 0.7 よりも低いと NOx 排出量が急激に増大し、Pt/Pd 比を 0.7 よりも大きくしても NOx 排出量の変化は小さい特性があり、Lean/Rich サイクルでは、Pt が貢献する NOx トラップ性能の影響が強いことを示唆している。

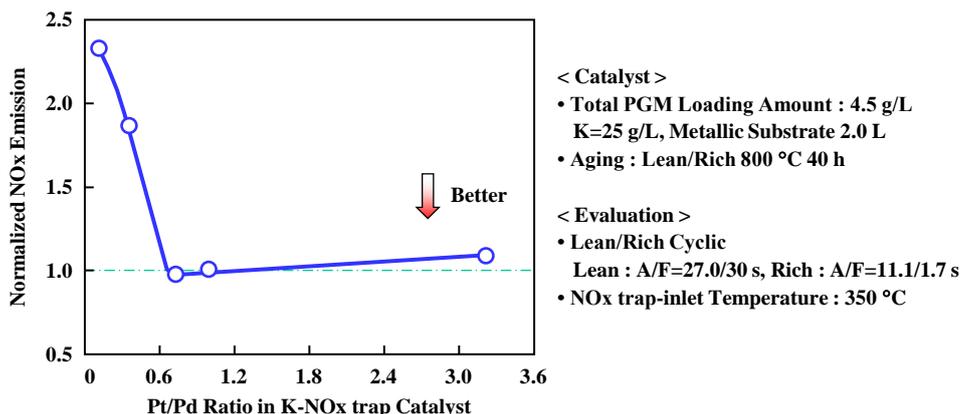


図 18 NOx 排出量に及ぼす Pt/Pd 比の影響

3.5. 高耐熱性チタニアの添加

第4-1章の緒言で述べたように、燃料やオイル中に含まれるSはNOxトラップ材と結合して硫酸塩(sulfate)を形成し、NOxトラップ能を低下させる。さらに、sulfateは高温下で結晶化が進行するとSパージ性も悪化する。このようなS被毒を最小限に抑えるには、SとNOx trap触媒との反応抑制と触媒からのS脱離促進が必要である。NOx trapに蓄積したSをパージする手段は、受動的な(Passive)Sパージと意図的な(Active)Sパージの2つに分類される。

Passive Sパージは、NOxパージや加速時における一時的なA/Fリッチ化制御中に起きるため、燃費悪化をともなわない。一方、Active Sパージは、NOx trap触媒のS被毒度合いを検出して、投入するS被毒の回復制御である[1]。Active Sパージは、エンジンの燃焼を遅らせ排気ガス温度を高めるとともに、A/Fをリッチ化するので燃費悪化を招く。したがって、Active Sパージ制御の投入頻度を低下するため、NOx trap触媒には、短時間のリッチ操作で、より低温からSが放出する(Passive Sパージ性が高い)特性が求められる。

第4-2章の3.4.項では、NOx trapのSパージ能力を高める手法として、TiO₂添加の効果を示した。ただし、一般的なTiO₂は熱安定性が不十分で、NOx浄化性能が低下してしまう[46-49]。したがって、K-NOx trapのS被毒抑制効果を高めるには、TiO₂の熱安定性が重要ファクタと考え、適切なTiO₂材を選定するための実験を行った。

はじめに、標準的なTiO₂と熱安定性の高いTiO₂を評価した。オープンにて500~900 °Cで10 h耐久し、TiO₂の結晶構造をXRD法で解析した結果を図19に示す。熱安定性の高いTiO₂は、900 °Cまでアナターゼ型構造を維持しているが、標準的なTiO₂では700 °Cからルチル構造に変化していることがわかる。

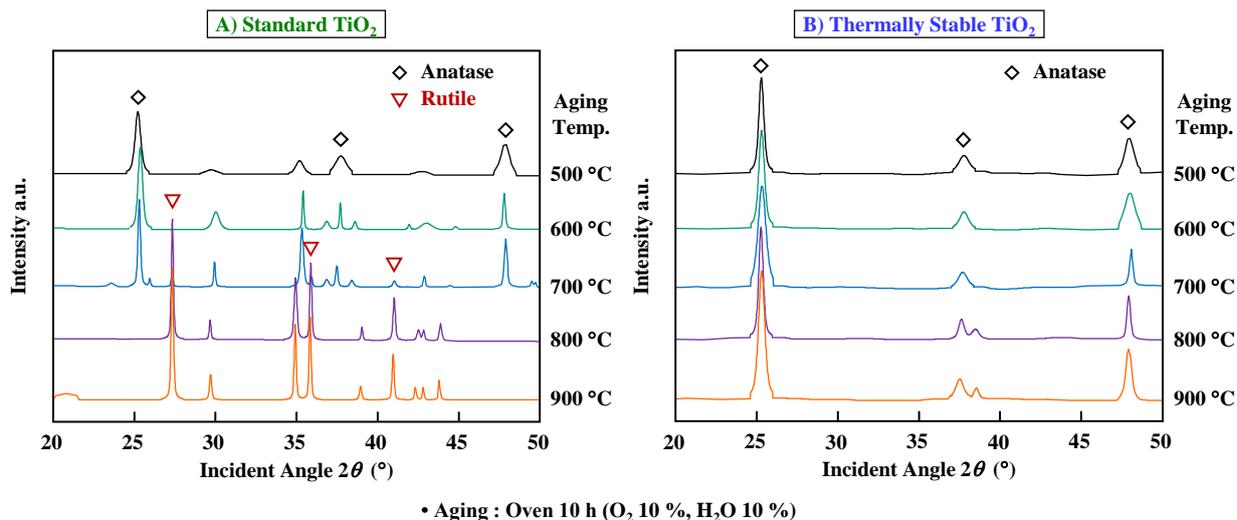


図 19 熱耐久による TiO₂ 結晶構造の変化 A) : 標準的な TiO₂, B) : 熱安定 TiO₂

次に、2つの TiO₂ 材の比表面積を窒素吸着法で測定した結果を図 20 に示す。標準的な TiO₂ の比表面積は、フレッシュ時に大きいものの、800 °C 耐久後には大幅に低下する。図 19 に示したように、標準的な TiO₂ では、TiO₂ の結晶構造がアナターゼ型からルチル型へ相転移したため、粉体の大幅な比表面積低下を招いたと考えられる。図 21 に示すように、ルチル型 TiO₂ はアナターゼ型 TiO₂ に比べて原子配列が緻密で物理的性質も安定しており [50]、比表面積が低下した要因と推測する。

一方、熱安定性の高い TiO₂ は、フレッシュ時の比表面積は小さいが、800 °C 耐久後では標準的な TiO₂ よりも大きな比表面積を有しており、S パージを促進する添加材として有望と考えた。

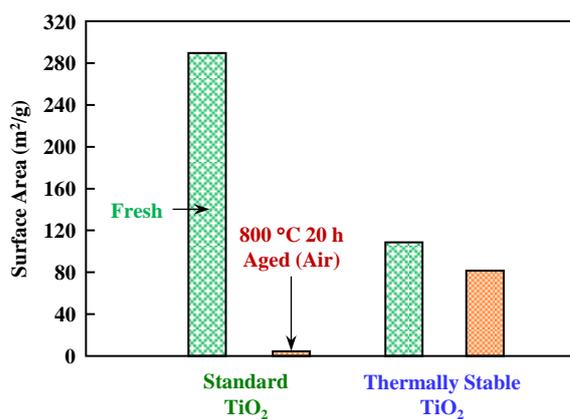


図 20 フレッシュ時と 800 °C 耐久後の TiO₂ 比表面積

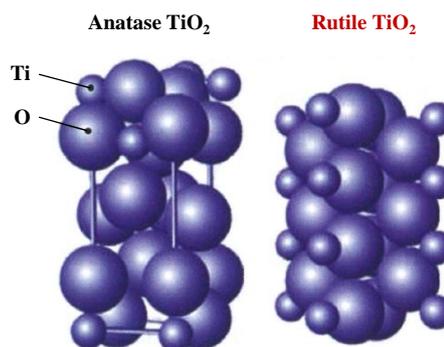
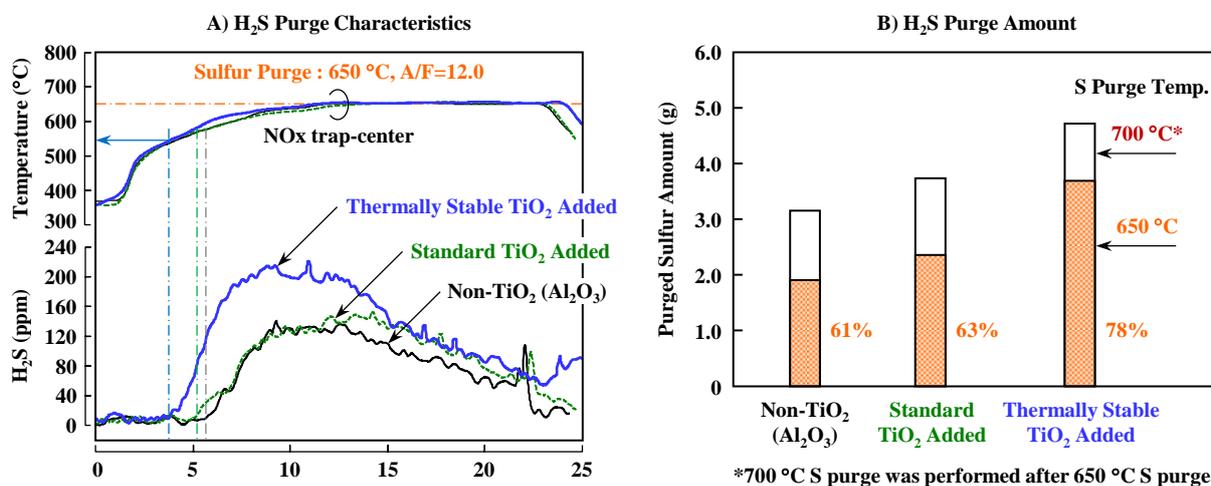


図 21 TiO₂ の結晶構造 [50]

続いて、オープン耐久で良好な性能を示した TiO₂ を添加した K-NOx trap 触媒を試作し、フルスケール品のエンジン耐久後にその効果を評価した。NOx trap の耐久では、熱耐久として Lean/Rich 800 °C 40 h を与えた後、S 被毒耐久として Lean/Rich 550 °C 40h を行った。その後、耐久した触媒の S パージ性能を 2 ステップで評価した。第 1 ステップは、リッチ雰囲気 で 650 °C まで昇温し、NOx trap より放出される H₂S の特性と排出量をモニタした。第 2 ステップは、第 1 ステップにて 650 °C まで昇温させた触媒を冷却した後、再度 700 °C まで昇温して、NOx trap に残存する S を放出させた。これにより、NOx トラップの Passive な S パージ性と Active な S パージ制御の要求が把握できる。評価結果を図 22 に示す。図 22 A) は、650 °C 昇温時における H₂S 排出特性で、図 22 B) は、650 °C と 700 °C 昇温で排出された H₂S 量である。

図 22 A) より、熱的に安定な TiO₂ を添加した K-NOx trap 触媒は、標準的な TiO₂ を添加した触媒や TiO₂ を添加しない触媒に比べて、より低い温度 (約 550 °C) から S のパージが始まっており、かつ S 放出量も多いことがわかる。S 放出量の多さは NOx トラップキャパシティーの大きさを表し、800 °C 40 h 耐久後でも有効な性能を保持していると考えられる。また、図 22 B) から、熱的に安定な TiO₂ を添加した NOx trap 触媒では、標準的な TiO₂ を添加した触媒よりも、650 °C の昇温でパージされた S 量の割合が 15% 高かった。

したがって、熱的に安定な TiO₂ を添加した NOx trap 触媒は、Passive な S パージ性が優れ、パージし難い sulfate の形成が抑制されているため、Active な S パージを抑制可能と考えられる。



- Initial Thermal Aging : Lean/Rich 800 °C 40 h
- Sulfur Poisoning : Lean/Rich 500 °C 40 h (A/F=27.0/40 s, A/F=12.0/2.0 s)
- Sulfur Purge : 650 °C and 700 °C at A/F=12.0
- Evaluated System : TWC + K-NOx trap
- NOx trap : Metallic Substrate 2.1 L, K 25 g/L, Pt/Pd/Rh=1.9/2.6/0.1 g/L

図 22 高耐熱性 TiO₂ 添加による S パージ性の向上効果 A) : H₂S 放出特性, B) : H₂S 排出量

3.6. 開発した K-NOx trap 触媒システムの NOx 浄化性能

3.1. 項～3.5. 項で述べた触媒技術を盛り込んで、K-NOx trap 触媒を開発した。開発した K-NOx trap 触媒の NOx 浄化性能を第 4-2 章で述べた Ba/K-NOx trap 触媒や、2006 年に欧州に投入された量産 Ba-NOx trap 触媒 [51, 52] と比較した。各 NOx trap 触媒の仕様と耐久・評価条件を図 23, 表 1 に各々示す。なお、本評価では NOx trap 触媒のみの単体性能を比較しており、NOx trap 後段の TWC は追加していない。

開発した K-NOx trap は NOx トラップ材として K のみを使用し、担持量を 25.0 g/L とした。ハニカムには、図 23 に示した 30 μm/600 cpsi のメタル担体を用いた。3 つの NOx trap は、日本の SULEV 規制を想定した、Lean/Rich 800 °C 40 h で耐久し、表 1 に示した Lean/Rich サイクル運転で NOx トラップ性能を比較した。

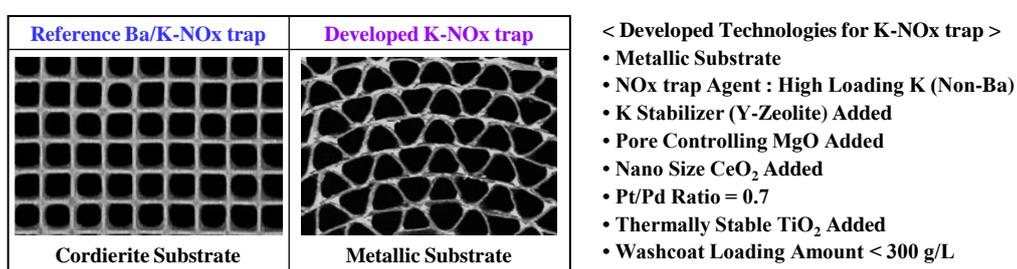


図 23 開発した K-NOx trap 触媒の採用技術

表 1 NOx trap 触媒の仕様と耐久・評価条件

NOx trap Catalyst	NOx trap Agent	PGM	Substrate
a) Ba-NOx trap (2006 Commercial)	BaO 25.0 g/L	Pt 2.45 g/L, Pd 0.82 g/L, Rh 0.27 g/L	Cordierite - 3.5 mil/600 cpsi Ø105.7 × 114 mm, 1.0 L × 2
b) Ba/K-NOx trap (Reference)	BaO 25.0 g/L, K 15.0 g/L	Pt 1.9 g/L, Pd 0.9 g/L, Rh 0.2 g/L	Cordierite - 4.3 mil/600 cpsi Ø127.0 × 174 mm, 2.2 L
c) K-NOx trap (Developed)	K 25.0 g/L	Pt 1.9 g/L, Pd 2.6 g/L, Rh 0.1 g/L	Metallic - 30 μm/600 cpsi Ø124.0 × 174 mm, 2.1 L

< NOx trap Aging >

- Lean/Rich Cycle:
A/F=25.0/60 s, A/F=13.0/200 s
- Maximum Temperature, Duration :
NOx trap-center 800 °C, 40 h
- Fuel: Premium Gasoline
(Sulfur Content 3 ppm-wt.)
- Flow Rate (Lean/Rich): (232,000/157,000 L/h)

< Evaluation Condition >

- Exhaust System : Close-Coupled TWC + NOx trap
- Lean/Rich Cycle : A/F=27.0/30 s, A/F=11.1/1.7 s
- Flow Rate (Lean/Rich), NOx trap Inlet NOx (Lean):
a) 250-520 °C = (67,000/45,000 L/h), (700 ppm)
b) 550 °C = 98,000/59,000 L/h, (950 ppm)
c) 600 °C = (106,000/70,000 L/h), (650 ppm)
d) 615 °C = (126,000/81,000 L/h), (700 ppm)

図 24 に示すように、開発した K-NOx trap 触媒は、250～600℃ の触媒入口温度において、Ba/K-NOx trap や量産型の Ba-NOx trap に比べ大幅に高い NOx 浄化性能を有し、かつ NOx 浄化の温度ウィンドウも拡大した。開発した K-NOx trap 触媒に投入した以下の技術が、有効に作用した結果と考えられる。

- 1) K の多量担持と K 安定材の添加
- 2) メタル担体の採用と細孔制御マグネシア (MgO) の添加
- 3) ナノセリア (CeO₂) の添加
- 4) Pt, Pd 担持量比率の最適化
- 5) 熱安定性の高い TiO₂ の添加

図 24 に見られる触媒入口 400℃ 以上の高い NOx 浄化性能は、メタル担体採用により K の高担持 (25 g/L) が可能となり、Y-Zeolite の添加で高温耐久後の K 飛散を抑制できた効果を実証している。また、ウォッシュコート細孔容積を増加し、ガス拡散性を高めた MgO、ナノセリア添加や Pt, Pd 担持量比率最適化の効果により、400℃ 以下の低温域でも優れた NOx 浄化性能を保持していると推察する。

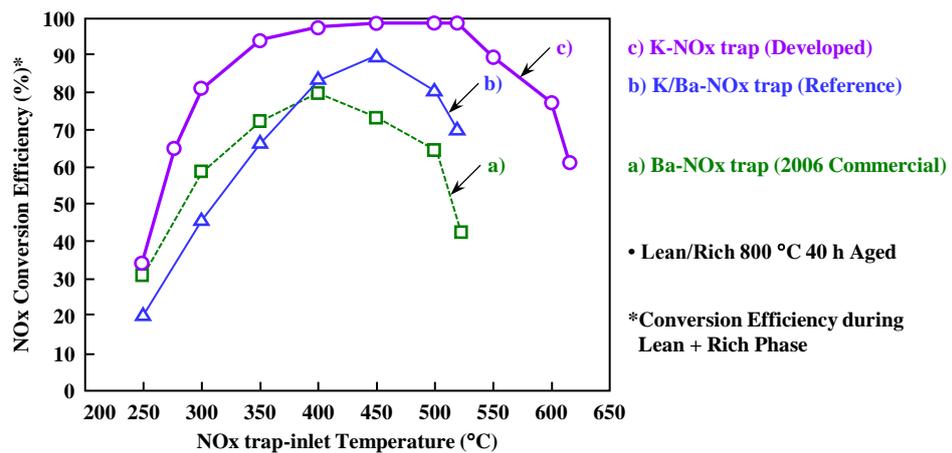


図 24 開発した K-NOx trap 触媒の NOx 浄化性能

続いて、開発した NOx trap の耐 S 性能を評価するため、市街地を模擬した走行パターンで耐久走行試験を行った。耐久走行試験の排気システムを図 25 に示す。また、NOx trap にとって最も厳しい条件を与えるため、耐久走行を始める前に、触媒をエンジンベンチにて、表 2 に示す条件で熱耐久した。なお、走行耐久の車両には、NOx trap 触媒の耐 S 被毒性の向上効果を把握するため、Active S パージ制御を投入していない。

図 26 は、市街地を模擬した耐久パターン走行中の NOx trap 触媒中心温度と A/F のプロファイルである。この耐久走行では、NOx trap 触媒温度は 550℃ に達しておらず、S 被毒が厳しい条件になっている。

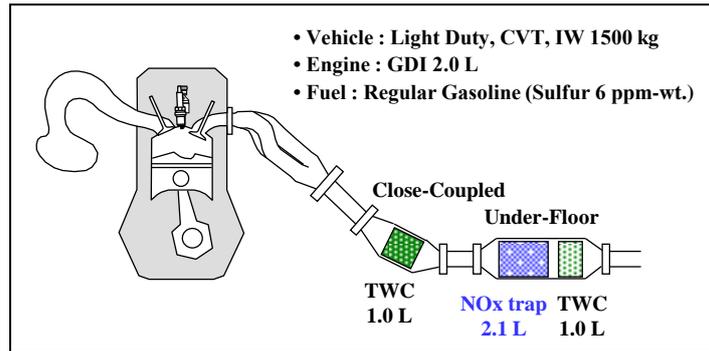


図 25 車両に供試した排気触媒システム

表 2 NOx trap 触媒の熱耐久条件

Fuel, Sulfur Concentration	Regular Gasoline, 3ppm-wt.
Engine Speed	3800 rpm
A/F Modulation and Duration	Lean : A/F=27.0/60 s Rich : A/F=12.0/200 s
Flow Rate (Lean, Rich)	238,000 L/h, 158,000 L/h
NOx trap-center Temperature	Maximum : 800 °C
Duration	40 h

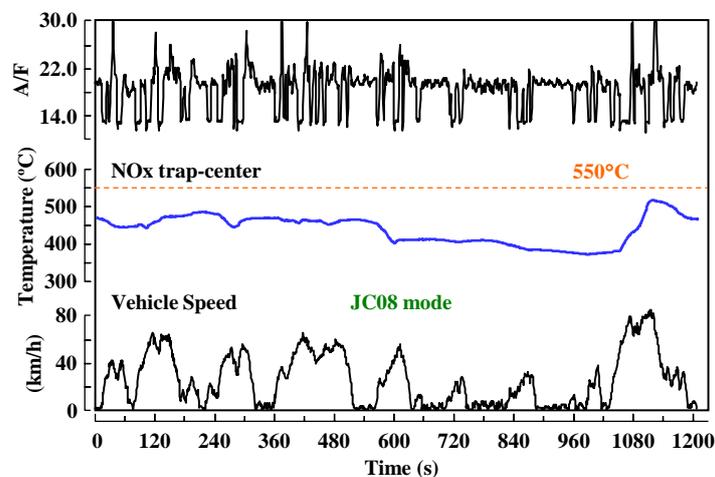


図 26 JC08 耐久中の NOx trap 温度特性

シャシーダイナモ (C/D) で計測した S 被毒耐久走行における車両の NOx 排出量の推移を図 27 A) に示す。また、図 27 B) には、エンジンダイナモ (E/D) で計測した耐久走行 10,000 km 時点の K-NOx trap 触媒の NOx 浄化効率を示した。ここでは、熱安定性の高い TiO₂ を添加した開発触媒と TiO₂ を添加していない触媒を比較している。

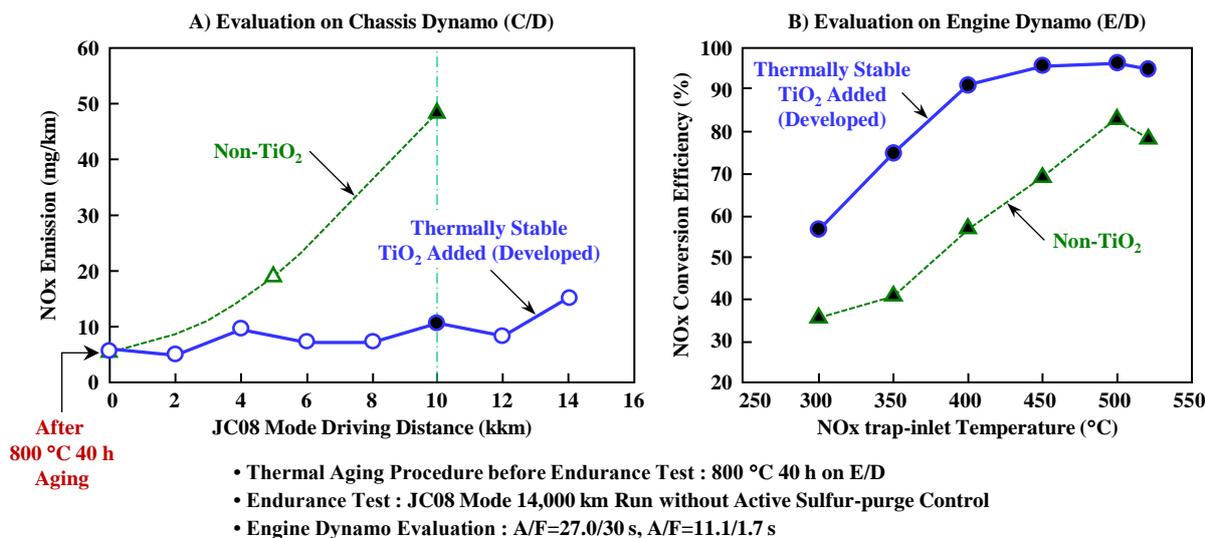


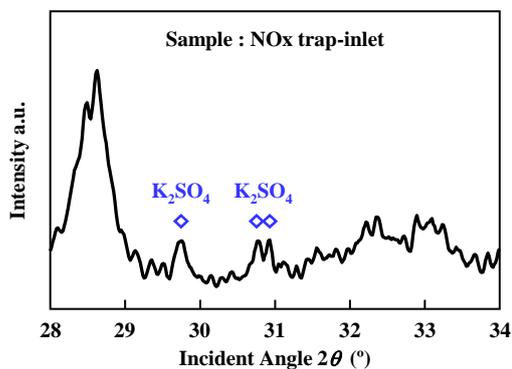
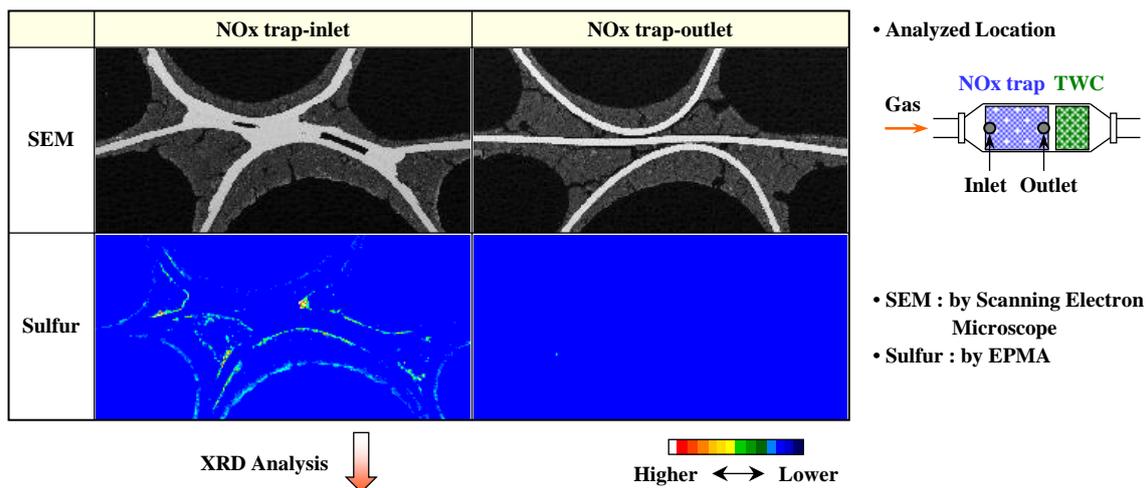
図 27 高耐熱性 TiO₂ 添加による NOx 排出量の低減効果

図 27 より、熱安定性の高い TiO₂ を添加した開発触媒では、TiO₂ 添加なしの触媒に比べ、S が蓄積しやすい低車速の走行を継続しても NOx 排出量の増加が少なく、10,000 km 走行後の NOx 浄化性能は 300 °C ~ 520 °C の広い領域で大幅に向上していることが確認された。また、開発した NOx trap が有する Active S パージ制御なしで、10,000 km 以上の低車速走行が可能な特性は、燃費向上に貢献できる。

一方、長期間の使用を考えると、Active S パージ後の S 残存が懸念される。このため、耐久走行 14,000 km 後に開発した K-NOx trap 触媒を E/D にて、Active S パージを想定した 700 °C で S パージした後、ウォッシュコート中の S 残存状況を EPMA で観察した。また、NOx trap 触媒の上流部から採取したサンプルでは、XRD により S の存在形態を解析した。それらの結果を図 28 に示す。

図 28 からわかるように、NOx trap の上流部から採取したサンプルには S が僅かに残存するが、下流部には殆ど存在しなかった。また、XRD 分析より、流入 S 量が触媒下流部よりも多い上流部では、S 化合物として K₂SO₄ が検出されたが、触媒全体でみると開発した K-NOx trap 触媒に残存する S 量は少なく、長期間の車両走行でも、S 被毒の影響を受け難いと考えられる。また、開発した K-NOx trap に採用したガス拡散性を向上する MgO 添加や酸素吸蔵能の低いセリア添加が、S パージ性を促進する TiO₂ 添加の効果を引き出し、短いリッチ期間のリーン・リッチ運転が継続する長距離 S 被毒耐久後の S 蓄積を抑制できたと推察する。

最後に、開発した K-NOx trap 触媒システムが日本の SULEV 規制に対応できるかを 80,000 km の車両走行により、評価した。排気システムは、図 29 A) に示す TWC+NOx trap+TWC で、耐熱性を吟味するため、図 29 B) に示す 80 km/h と 120 km/h への加速・減速を含む走行パターンで耐久した。その結果、図 29 C) に示すように、開発した NOx trap 触媒システムでは、エンジンのリーン燃焼領域を拡大した条件でも、99.5 % の NOx 浄化性能が得られることを実証できた。



- NOx trap Treatment : 1) + 2) + 3)
- 1) 800 °C Lean/Rich 40 h on E/D
- 2) JC08 Mode 14,000 km on C/D
- 3) 700 °C 10 min Sulfur Purge on E/D

図 28 熱耐久 + S 被毒走行後に 700 °C で S パージした K-NOx trap 触媒に残る Sulfur の観察

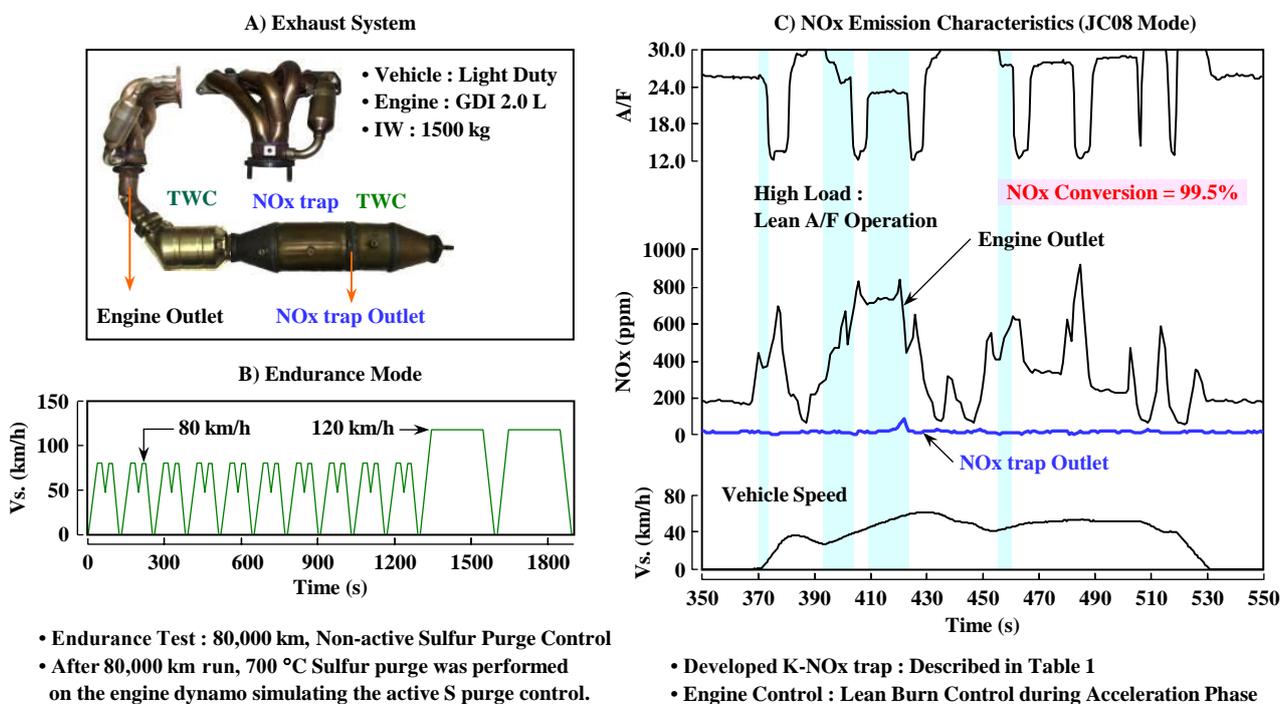


図 29 開発した NOx trap 触媒システムの NOx 排出特性 (80,000 km 走行後に Active S パージ相当を実施)

4. 結言

リーンバーンエンジンのNO_x浄化性能をストイキエンジンのTWCシステムと同等レベルに向上することを目的として、第4-2章で得られたNO_x trap 触媒の設計に関する知見を応用し、KのみをNO_xトラップ材としたK-NO_x trap 触媒の改良技術を検討した。その結果、K-NO_x trap のウォッシュコート技術に関して、以下の設計指針を得た。

- 1) NO_x trap 触媒のウォッシュコートにMgOを添加すると、Al₂O₃サポート材中にマイクロメータサイズのポアが増加するため、触媒層内のガス拡散を促進できる。これによって、部分的に触媒コート層が厚いメタル担体を用いたK-NO_x trap 触媒では、NO_x浄化性能が大幅に向上する。
- 2) NO_x trap 触媒のウォッシュコートに1次粒子径がシングルナノサイズで酸素吸蔵能が低いCeO₂を添加すると、高温耐久時におけるPtのシンタリング抑制効果およびリッチ時における還元剤の消費低減効果により、NO_x浄化性能が向上する。
- 3) PdはPtに比べて、300℃より低い温度でのNO_xトラップ性能が優れる。また、PtとPdの担持量比率を0.7近傍に設定することで、リッチフェイズを含むNO_x浄化性能を最大化できる。
- 4) K-NO_x trap 触媒のウォッシュコートに熱安定の高いTiO₂を添加すると、Sパーージ性が向上し、低車速の市街地を長期間走行した後でも、高いNO_x浄化性能を保持する。

NO_x trap 触媒を改良するための鍵となる技術は、Kの単独多量担持に加え、MgO、ナノCeO₂、およびTiO₂の添加である。これらの知見に基づいて開発したK-NO_x trap 触媒では、エンジンのリーンバーン領域を拡大した条件でも、99.5%のNO_x浄化性能が得られることを実証した。リーン・リッチサイクルの短いリッチ期間において、ウォッシュコート内のガス拡散性を向上する技術と酸素吸蔵能の低い材料の相乗効果が得られたと考えている。

参考文献

- [1] Y. Tamura, S. Kikuchi, K. Okada, K. Koga, T. Dogahara, O. Nakayama, H. Ando, Development of Advanced Emission-Control Technologies for Gasoline Direct-Injection Engines, SAE Tech. Paper 2001-01-0254 (2001), <https://doi.org/10.4271/2001-01-0254>.
- [2] S. Matsumoto, Recent advances in automobile exhaust catalysts, Catal. Today 90 (2004) 183-190, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.04.048>.
- [3] G. Cavataio, H.-W. Jen, J. W. Girard, D. Dobson, J. R. Warner, C. K. Lambert, Impact and Prevention of Ultra-Low Contamination of Platinum Group Metals on SCR Catalysts Due to DOC Design, SAE Tech. Paper 2009-01-0627 (2009), <https://doi.org/10.4271/2009-01-0627>.
- [4] C. Carrillo, A. DeLaRiva, H. Xiong, E. J. Peterson, M. N. Spilde, D. Kunwar, R. S. Goeke, M. Wiebenga, S. H. Oh, G. Qi, S. R. Challa, A. K. Datye, Regenerative trapping: How Pd improves the durability of Pt diesel oxidation catalysts, Appl. Catal. B Environ. 218 (2017) 581-590, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.06.085>.

- [5] K. Leistner, C. G. Braga, A. Kumar, K. Kamasamudram, L. Olsson, Volatilisation and subsequent deposition of platinum oxides from diesel oxidation catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 241 (2019) 338-350, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.09.022>.
- [6] H. Hosoe, M. Sakanushi, K. Tokushima, T. Nishiyama, S. Konya, M. Kasuya, M. Kaneeda, H. Iizuka, Development of a New Metal Substrate for Lean NO_x Trap, *SAE Tech. Paper* 2008-01-0806 (2008), <https://doi.org/10.4271/2008-01-0806>.
- [7] 触媒学会編, 触媒講座第1巻(基礎編1) 触媒と反応速度, 講談社 (1989) 264-267
- [8] Y. Saito, I. Chinzei, A. Morikawa, M. Ito, S. Oishi, T. Okuda, Development of Three-Way Catalyst with Advanced Coating Layer, *SAE Tech. Paper* 2020-01-0653 (2020), <https://doi.org/10.4271/2020-01-0653>.
- [9] O. Yamamoto, Y. Matsuo, S. Tosa, T. Okayama, Z. Zhang, J. Tolsma, Numerical Modeling Study of Detailed Gas Diffusivity into Catalyst Washcoat for Lean NO_x Catalyst, *SAE Tech. Paper* 2019-01-0993 (2019), <https://doi.org/10.4271/2019-01-0993>.
- [10] H. Yoshida, Y. Yazawa, T. Hattori, Effects of support and additive on oxidation state and activity of Pt catalyst in propane combustion, *Catal. Today* 87 (2003) 19-28, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2003.10.001>.
- [11] T. Tanabe, Y. Nagai, K. Dohmae, H. Sobukawa, H. Shinjoh, Sintering and redispersion behavior of Pt on Pt/MgO, *J. Catal.* 257 (2008) 117-124, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2008.04.012>.
- [12] T. Kanazawa, J. Suzuki, T. Takada, T. Suzuki, A. Morikawa, A. Suda, H. Sobukawa, M. Sugiura, Development of Three-way Catalyst Using Composite Alumina-Ceria-Zirconia, *SAE Tech. Paper* 2003-01-0811 (2003), <https://doi.org/10.4271/2003-01-0811>.
- [13] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, Sintering inhibition mechanism of platinum supported on ceria-based oxide and Pt-oxide-support interaction, *J. Catal.* 242 (2006) 103-109, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.06.002>.
- [14] 長井康貴, 自動車排気用 Pt 触媒の粒成長抑制機構と再分散, *触媒* Vol. 49, No. 7 (2007) 591-596
- [15] M. Hatanaka, N. Takahashi, T. Tanabe, Y. Nagai, K. Dohmae, A. Suda, H. Shinjoh, Reversible changes in the Pt oxidation state and nanostructure on a ceria-based supported Pt, *J. Catal.* (2009) 182-190, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.06.005>.
- [16] N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO_x storage and reduction catalyst, *Catal. Today* 27 (1996) 63-69, [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(95\)00173-5](https://doi.org/10.1016/0920-5861(95)00173-5).
- [17] J. R. Theis, J. A. Ura, J. J. Li, G. G. Surnilla, J. M. Roth, C. T. Goralski, NO_x Release Characteristics of Lean NO_x Traps During Rich Purges, *SAE Tech. Paper* 2003-01-1159 (2003), <https://doi.org/10.4271/2003-01-1159>.
- [18] J. Theis, J. Ura, C. Goralski Jr., H. Jen, E. Thanasiu, Y. Graves, A. Takami, H. Yamada, S. Miyoshi, The Effect of Ceria Content on the Performance of a NO_x Trap, *SAE Tech. Paper* 2003-01-1160 (2003), <https://doi.org/10.4271/2003-01-1160>.
- [19] R. Strobel, F. Krumeich, S. E. Pratsinis, A. Baiker, Flame-derived Pt/Ba/Ce_xZr_{1-x}O₂: Influence of support on thermal deterioration and behavior as NO_x storage-reduction catalysts, *J. Catal.* 243 (2006) 229-238, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.016>.
- [20] M. Piacentini, M. Maciejewski, A. Baiker, NO_x storage-reduction behavior of Pt-Ba/MO₂ (MO₂=SiO₂, CeO₂, ZrO₂) catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 105-117, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.022>.

- [21] T. Lesage, J. Saussey, S. Malo, M. Hervieu, C. Hedouin, G. Blanchard, M. Daturi, Operando FTIR study of NO_x storage over a Pt/K/Mn/Al₂O₃-CeO₂ catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 166-177, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.013>.
- [22] M. O. Symalla, A. Drochner, H. Vogel, S. Philipp, U. Göbel, W. Müller, IR-study of formation of nitrite and nitrate during NO_x-adsorption on NSR-catalysts-compounds CeO₂ and BaO/CeO₂, *Top. Catal.* 42 (2007) 199-202, <https://doi.org/10.1007/s11244-007-0178-y>.
- [23] J. H. Kwak, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. F. Peden, Excellent sulfur resistance of Pt/BaO/CeO₂ lean NO_x trap catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 84 (2008) 545-551, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2008.05.009>.
- [24] E. C. Corbos, X. Courtois, N. Bion, P. Marecot, D. Duprez, Impact of the support oxide and Ba loading on the sulfur resistance and regeneration of Pt/Ba/support catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 80 (2008) 62-71, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.10.009>.
- [25] N. A. Ottinger, T. J. Toops, J. A. Pihl, J. T. Roop, W. P. Partridge, Sulfate storage and stability on representative commercial lean NO_x trap components, *Appl. Catal. B Environ.* 117–118 (2012) 167-176, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2011.12.044>.
- [26] Z. Zhou, M. P. Harold, D. Luss, Comparison of Pt-BaO/Al₂O₃ and Pt-CeO₂/Al₂O₃ for NO_x storage and reduction: Impact of cycling frequency, *Appl. Catal. B Environ.* 255 (2019) 117742, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.05.044>.
- [27] P. Bera, K. C. Patil, V. Jayaram, G. N. Subbanna, M. S. Hegde, Ionic Dispersion of Pt and Pd on CeO₂ by Combustion Method: Effect of Metal–Ceria Interaction on Catalytic Activities for NO Reduction and CO and Hydrocarbon Oxidation, *J. Catal.* 196 (2000) 293-301, <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3048>.
- [28] H. Y. Huang, R. Q. Long, R. T. Yang, The Promoting Role of Noble Metals on NO_x Storage Catalyst and Mechanistic Study of NO_x Storage under Lean-Burn Conditions, *Energy Fuels* 15 (2001) 205-213, <https://doi.org/10.1021/ef0001235>.
- [29] S. Salasc, M. Skoglundh, E. Fridell, A comparison between Pt and Pd in NO_x storage catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 36 (2002) 145-160, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00300-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00300-9).
- [30] L. Olsson, E. Fridell, The Influence of Pt Oxide Formation and Pt Dispersion on the Reactions NO₂ ⇌ NO + 1/2 O₂ over Pt/Al₂O₃ and Pt/BaO/Al₂O₃, *J. Catal.* 210 (2002) 340-353, <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3698>.
- [31] J. A. Anderson, B. Bachiller-Baeza, M. Fernández-García, Role of Pt in Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction traps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 4418-4427, <https://doi.org/10.1039/B305809N>.
- [32] A. Amberntsson, E. Fridell, M. Skoglundh, Influence of platinum and rhodium composition on the NO_x storage and sulphur tolerance of a barium based NO_x storage catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 429-439, [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00269-8](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00269-8).
- [33] J. Després, M. Elsener, M. Koebel, O. Kröcher, B. Schnyder, A. Wokaun, Catalytic oxidation of nitrogen monoxide over Pt/SiO₂, *Appl. Catal. B Environ.* 50 (2004) 73-82, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.12.020>.
- [34] Z. Liu, J. A. Anderson, Influence of reductant on the thermal stability of stored NO_x in Pt/Ba/Al₂O₃ NO_x storage and reduction traps, *J. Catal.* 224 (2004) 18-27, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.01.020>.
- [35] T. J. Toops, D. B. Smith, W. S. Epling, J. E. Parks, W. P. Partridge, Quantified NO_x adsorption on Pt/K/gamma-Al₂O₃ and the effects of CO₂ and H₂O, *Appl. Catal. B Environ.* 58 (2005) 255-264, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.10.022>.
- [36] N. W. Cant, I. O. Y. Liu, M. J. Patterson, The effect of proximity between Pt and BaO on uptake, release, and reduction of NO_x on storage catalysts, *J. Catal.* 243 (2006) 309-317, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.07.030>.

- [37] H. Abdulhamid, E. Fridell, M. Skoglundh, The reduction phase in NO_x storage catalysis: Effect of type of precious metal and reducing agent, *Appl. Catal. B Environ.* 62 (2006) 319-328, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.08.014>.
- [38] H. Abdulhamid, J. Dawody, E. Fridell, M. Skoglundh, A combined transient in situ FTIR and flow reactor study of NO_x storage and reduction over M/BaCO₃/Al₂O₃ (M=Pt, Pd or Rh) catalysts, *J. Catal.* 244 (2006) 169-182, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.09.003>.
- [39] Y. Su, K. S. Kabin, M. P. Harold, M. D. Amiridis, Reactor and in situ FTIR studies of Pt/BaO/Al₂O₃ and Pd/BaO/Al₂O₃ NO_x storage and reduction (NSR) catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 71 (2007) 207-215, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.09.006>.
- [40] S. Roy, M. S. Hegde, Pd ion substituted CeO₂: A superior de-NO_x catalyst to Pt or Rh metal ion doped ceria, *Catal. Commun.* 9 (2008) 811-815, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.09.019>.
- [41] J. P. Breen, R. Burch, C. Fontaine-Gautrelet, C. Hardacre, C. Rioche, Insight into the key aspects of the regeneration process in the NO_x storage reduction (NSR) reaction probed using fast transient kinetics coupled with isotopically labelled ¹⁵NO over Pt and Rh-containing Ba/Al₂O₃ catalysts, *Appl. Catal. B Environ.* 81 (2008) 150-159, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.12.016>.
- [42] 齊藤良典, 清水研一, 信川健, 薩摩篤, NO_x 還元過程における NSR 触媒の活性制御因子, *触媒* Vol. 51, No. 2 (2009) 73-75
- [43] S. Morandi, G. Ghiotti, L. Castoldi, L. Lietti, I. Nova, P. Forzatti, Reduction by CO of NO_x species stored onto Pt–K/Al₂O₃ and Pt–Ba/Al₂O₃ lean NO_x traps, *Catal. Today* 176 (2011) 399-403, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.024>.
- [44] R. K. Usman, R. W. McCabe, L. P. Haack, G. W. Graham, J. Hepburn, W. L. H. Watkins, Incorporation of La³⁺ into a Rh/γ-Al₂O₃ Catalyst, *J. Catal.* 134 (1992) 702-712, [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(92\)90354-K](https://doi.org/10.1016/0021-9517(92)90354-K).
- [45] R. Burch, P. K. Loader, N. A. Cruise, An investigation of the deactivation of Rh/alumina catalysts under strong oxidising conditions, *Appl. Catal. A Gen.* 147 (1996) 375-394, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(96\)00212-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(96)00212-8).
- [46] I. Hachisuka, T. Yoshida, H. Ueno, N. Takahashi, A. Suda, M. Sugiura, Improvement of NO_x Storage-Reduction Catalyst, *SAE Tech. Paper* 2002-01-0732 (2002), <https://doi.org/10.4271/2002-01-0732>.
- [47] N. Takahashi, A. Suda, I. Hachisuka, M. Sugiura, H. Sobukawa, H. Shinjoh, Sulfur durability of NO_x storage and reduction catalyst with supports of TiO₂, ZrO₂ and ZrO₂-TiO₂ mixed oxides, *Appl. Catal. B Environ.* 72 (2007) 187-195, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.014>.
- [48] H. Imagawa, T. Tanaka, N. Takahashi, S. Matsunaga, A. Suda, H. Shinjoh, Synthesis and characterization of Al₂O₃ and ZrO₂-TiO₂ nano-composite as a support for NO_x storage–reduction catalyst, *J. Catal.* 251 (2007) 315-320, <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.08.002>.
- [49] H. Imagawa, N. Takahashi, T. Tanaka, S. Matsunaga, H. Shinjoh, Improved NO_x storage-reduction catalysts using Al₂O₃ and ZrO₂-TiO₂ nanocomposite support for thermal stability and sulfur durability, *Appl. Catal. B Environ.* 92 (2009) 23-29, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.027>.
- [50] 奥田雅朗, 坂井章人, 真柄光一郎, 部坂秀樹, 竹本雅之, 平田敏行, ナノ酸化チタンの特性と自動車への応用, *自動車技術* Vol. 69, No. 11 (2015) 78-83
- [51] H. Breitbach, C. Schön, J. Leyrer, Capability and Limits of a NO_x Storage Catalysts Aftertreatment, 14th Aachen Colloquium Automobile and Engine Technology (2005) 1030-1043.
- [52] S. Bremm, S. Eckhoff, The 2nd Generation of Gasoline-Direct-Injection - Aspects of exhaust gas aftertreatment and catalytic converter development, 15th Aachen Colloquium, Automobile and Engine Technology (2006) 1131-1160.

第5章 結論

各章の総括

本稿では、三元触媒と NOx trap 触媒についてその劣化特性を解析し、ガソリンエンジンのエミッションを低減するための研究結果を纏めた。研究の主題は、ガソリン触媒における実使用環境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あり、研究の視点は、ミクロスケールの「活性点構造」とマクロスケールの「触媒層構造とガス拡散」が触媒活性に及ぼす影響を明らかにすることに据えた。

第1章で述べたように、第2章は、Pd, Rh, Pt を活性種とした三元触媒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、三元触媒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3章は、卑金属元素の中から Fe を利用した三元触媒に関する研究内容で、Pd の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。第4章は、リーンバーンエンジン用の NOx 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、NOx 浄化性能を大幅に向上しうる NOx trap 触媒の開発に設定した。

以下に、第2章から第4章で示した主要な知見と成果を纏めた。

第2-1章では、ガソリンエンジンの実使用環境を模擬した Stoich./Lean/Rich 1000 °C 40 h 耐久後において、量産型の Pd, Rh, Pt 触媒の劣化特性を解析した。その結果、現行技術では、Pt が最もシンタリングしやすく、Pd も平均粒子径が 50 nm を超えるほど粗大化する。これに対して、Rh は最も凝集し難く、担持量当りの排気ガス浄化性能が優れる要因であることを明らかにした。また、熱耐久後における各貴金属の状態観察から、Pd を 4.0 g/L 以上担持した触媒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示した。

第2-2章では、三元触媒で最も使用量の多い Pd に着目した。熱負荷をパラメーターとして、Pd/CZ+A 触媒のライトオフ特性を評価した後、キャラクターゼーションを行った。その結果、Pd 粒子の表面形態は熱耐久の影響を強く受け、フレッシュ品の Pd 粒子表面は主に Pd(111) 面のように低配位数の corner サイトで構成されるが、熱耐久品では、粗大化した Pd 粒子の表面に step サイトを形成していることがわかった。また、ストイキ組成のモデルガス反応における NO, CO, C₃H₆ 浄化の TOF は、Pd 粒子サイズが 30 nm よりも小さくなるほど著しく高まり、corner サイトは step サイトよりも高い三元反応活性を有することを導いた。さらに、H₂-TPR 解析によって、Pd 触媒の性能を高めるには、CZ 材上に還元性の高い微小な Pd 粒子が密集した構造が理想的であると結論付けた。

第2-3章では、三元触媒の必須成分とされる Rh に着目した。サポート材中の貴金属担持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するため、Lean/Rich 950 °C で耐久した Rh/Al₂O₃ と Rh/ZrO₂ の触媒活性を比較した。その結果、ZrO₂ サポート材では Al₂O₃ サポート材に比べて Rh の凝集抑制とメタル比率を高める効果によって、排気ガス浄化性能が向上した。しかしながら、ZrO₂ を増量し過ぎるとガス拡散性低下のため、返って排気ガス浄化性能が悪化した。貴金属担持密度は、熱耐久による凝集進行に影響を及ぼす重要な設計要素であり、実使用環境下では、「シンタリング抑制」と「ガス拡散性向上」が、二律背反の因子になることを明らかにした。

第3章では、卑金属元素の中からFe触媒を選択し、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、Stoich./Lean 980 °C 40 h 耐久後でも、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。しかしながら、熱劣化による触媒性能の低下は大きく、NO_xの還元性能が消失した。このため、FeとRhを組み合わせたFe-Rh触媒を熱負荷が軽い車両の床下位置に配置するシステムを考案した。開発したFe-Rh床下触媒（Fe 2.5 g/L）を用いたシステムは、現行のPd-Rh床下触媒（Pd 0.6 g/L）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4-1章では、NO_x trap触媒の基本特性と実使用環境の熱劣化特性およびS被毒特性を調査した。とくに、NO_xトラップ材としてBaとKの特性を比較し、K-NO_x trapの熱劣化要因を解析した。その結果、K-NO_x trapは、Ba-NO_x trapよりも350 °Cを超える温度領域のNO_xトラップ性能が高く、S被毒しにくい優れた特性を有することがわかった。しかしながら、K-NO_x trapでは700 °Cを超える水蒸気を含む熱耐久によって、Kがウォッシュコートから飛散することに加えて、コーゼライト担体のセル壁内部に侵入するため、高温NO_xトラップ性能とハニカム強度の低下を招くことを突き止めた。

第4-2章では、第4-1章で得られた知見に基づき、高温耐久におけるK-NO_x trap触媒のK安定化技術とS被毒抑制技術を検討した。その結果、Kを担持したNO_x trap触媒層へのY-Zeolite添加とコーゼライト担体のセル壁表面へのSiO₂プレコートにより、Kの飛散とハニカム担体強度の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被毒耐久後においても実用上有効なNO_x浄化性能を保持することができた。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市場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、第4-2章で得られたNO_x trap触媒技術の知見を応用して、SULEV規制対応を目指した。ここでは、メタル担体にKのみをNO_xトラップ材として多量（25 g/L）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、実使用環境下を想定した雰囲気変動条件で熱耐久したK-NO_x trap触媒において、ウォッシュコートの細孔容積を増加しうるMgO添加と、Ptの凝集抑制とリッチパーシ時間の短縮を図った1次粒子径がシングルナノサイズのCeO₂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がわかった。また、熱安定の高いTiO₂を添加したK-NO_x trapは、S被毒が進行する低車速の市街地を長期間走行した後でも、優れたNO_x浄化性能を保持する結果を得た。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。

以上のように、本研究では、ガソリン触媒の実使用環境における熱劣化特性を解析し、触媒開発における有益な設計指針を提示した。また、世界に先駆けて高温型 NOx trap 触媒を開発し、リーンバーンエンジンの欧州投入に貢献することができた。一方、三元触媒の研究では、エンジン実機を用いた 950～1000 °C 耐久による触媒性能の低下が極めて大きく、貴金属の「微細化」と「安定化」に加えて、「シンタリング抑制」と「ガス拡散性向上」も二律背反因子になることを示した。

このように、ガソリン触媒の熱劣化抑制は極めて難易度が高く、現象も複雑である。しかしながら、研究の視点として取り組んだ、ミクロスケールの「活性点構造」とマクロスケールの「触媒層構造とガス拡散」の解析がより進展し、ブレークスルー技術が創出されることを期待して、結びとします。

【略語】

- ・ GDI — Gasoline Direct Injection, ガソリン直接噴射
- ・ PFI — Port Fuel Injection, ポート噴射
- ・ TWC — Three-way Catalyst, 三元触媒
- ・ PGM — Platinum Group Metal, 貴金属
- ・ LNT — Lean NOx trap, NOx trap 触媒
- ・ NSC — NOx Storage Catalyst, NOx 吸蔵触媒
- ・ SCR — Selective Catalytic Redaction, 選択還元型
- ・ DOC — Diesel Oxidation Catalyst, ディーゼル酸化触媒
- ・ DPF — Diesel Particulate Filter, ディーゼルパティキュレートフィルタ
- ・ SULEV — Super Ultra Low Emission Vehicle, 超低排出ガス車カテゴリーの4つ星
- ・ PZEV — Partial Zero Emission Vehicle, 米国カリフォルニア州の超低排出ガス車カテゴリー
- ・ RDE — Real Drive Emissions, リアルドライブエミッション
- ・ PEMS — Portable Emission Measurement System, 可搬型エミッション計測装置
- ・ NEDC — The New European Driving Cycle, 欧州走行サイクル
- ・ UDC — Urban Driving Cycles, アーバンサイクル
- ・ EUDC — Extra-Urban Driving Cycle, エキストラサイクル
- ・ WLTC — World harmonized Light vehicles Test Cycle, 国際基準調和サイクル
- ・ JC08 mode — 日本で型式認証を受ける際に走行する運転モード
- ・ FTP75 mode — Federal Test Procedure 75 mode
全米試験法におけるロサンゼルス of 代表的な道路を模擬した走行モード
- ・ CVS — Constant Volume Sampler, 定容量希釈サンプリング装置
- ・ cpsi — cells per square inch, 1平方インチあたりのセル数
- ・ 1 mil = 1/1000 inch = 0.0245 mm (4 mil は, 約 0.1 mm)
- ・ TOF — Turnover Frequency, 触媒回転頻度: 時間当たりの反応性を示す指標

【研究発表，研究履歴】

I. 本研究に関する学術論文

i. 第2章

- 1) 小川誠，佐藤涼佑，菊池誠二，岩知道均一：「三元触媒の貴金属担持量が排気ガス浄化性能と凝集度合いに及ぼす影響」，自動車技術会論文集 Vol. 48, No. 5, pp. 1015-1020 (2017)
DOI: <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.48.1015>
- 2) 小川誠，棚橋晃毅，岩知道均一，南茂和，加藤尚弘，羽田政明：「熱耐久した Pd 触媒のライトオフ特性と FT-IR による Pd 粒子表面状態解析」，自動車技術会論文集 Vol. 50, No. 5, pp. 1288-1293 (2019)
DOI: <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.50.1288>
- 3) 渡邊哲也，富田浩一，岩知道均一，田代圭介：「三元触媒のためのロジウムサポート材の研究」，自動車技術会論文集 Vol. 39, No. 5, pp. 127-132 (2008)
DOI: https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.39.5_127

ii. 第3章

- 4) 高橋晶士，菊池誠二，岩知道均一，池田正憲，後藤秀樹：「ガソリンエンジンの排ガス浄化性能を向上する鉄触媒技術の開発」，自動車技術会論文集 Vol. 45, No. 2, pp. 197-202 (2014)
DOI: <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.45.197>
・・・第65回（2015年）自動車技術会賞（論文賞）受賞
<https://www.jsae.or.jp/09award/jigikaisho/2015.html>

iii. 第4章

- 5) Kinichi Iwachido, Hiroshi Tanada, Tetsuya Watanabe, Naoto Yamada, Osamu Nakayama, Hiromitsu Ando, Masao Hori, Shigeyoshi Taniguchi, Naomi Noda, Fumio Abe: “Development of the NOx Absorber Catalyst for Use with High-Temperature Condition”, SAE Technical Paper 2001-01-1298 (2001)
DOI: <https://doi.org/10.4271/2001-01-1298>.
- 6) Kinichi Iwachido, Takayuki Onodera, Tetsuya Watanabe, Mariko Koyama, Akihisa Okumura, Masao Hori: “NOx Trap Catalyst Technologies to Attain 99.5% NOx Reduction Efficiency for Lean Burn Gasoline Engine Application”, SAE Technical Paper 2009-01-1077 (2009)
DOI: <https://doi.org/10.4271/2009-01-1077>.

II. その他の学術論文

- 1) 津田豊史, 三浦和也, 木俣文和, 岩知道均一, 中原祐之輔, 堀正雄, 三木健, 細川三郎, 朝倉博行, 羽田政明: 「高温還元した Rh 触媒の排気ガス浄化反応と反応機構解析」, 自動車技術会論文集 Vol. 51, No. 5, pp. 761-766 (2020)
DOI: <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.51.761>
- 2) Masato Machida, Ayumi Fujiwara, Hiroshi Yoshida, Junya Ohyama, Hiroyuki Asakura, Saburo Hosokawa, Tsunehiro Tanaka, Masaaki Haneda, Atsuko Tomita, Takeshi Miki, Katsuya Iwashina, Yoshinori Endo, Yunosuke Nakahara, Shigekazu Minami, Naohiro Kato, Yoshiyuki Hayashi, Hideki Goto, Masao Hori, Toyofumi Tsuda, Kazuya Miura, Fumikazu Kimata, Kinichi Iwachido: “Deactivation Mechanism of Pd/CeO₂-ZrO₂ Three-Way Catalysts Analyzed by Chassis-Dynamometer Tests and In-situ Diffuse Reflectance Spectroscopy”, American Chemical Society, Catalysis, Vol. 9, No. 7, pp. 6415-6424 (2019)
DOI: <https://doi.org/10.1021/acscatal.9b01669>.
- 3) 棚橋晃毅, 佐藤涼佑, 小川誠, 岩知道均一: 「三元触媒のリン被毒現象の解明と被毒抑制技術の開発」, 自動車技術会論文集 Vol. 49, No. 5, pp. 1217-1222 (2018)
DOI: <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.49.1217>
- 4) 佐藤涼佑, 菊池誠二, 岩知道均一: 「三元触媒に担持されたパラジウムの粒子成長特性」, 自動車技術会論文集 Vol. 47, No. 1, pp. 109-114 (2016)
DOI: <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.47.109>
- 5) 高橋晶士, 菊池誠二, 岩知道均一, 池田正憲, 後藤秀樹: 「熱劣化を抑制するための三元触媒技術の開発」, 自動車技術会論文集 Vol. 44, No. 1, pp. 15-20 (2013)
DOI: <https://doi.org/10.11351/jsaeronbun.44.15>
- 6) Kojiro Okada, Hitoshi Toda, Kazuhito Kawashima, Kinichi Iwachido, Yasuki Tamura: “Analysis and Design Requirements for Tandem TWC Systems”, SAE Technical Paper 2005-01-1093 (2005)
DOI: <https://doi.org/10.4271/2005-01-1093>.
- 7) 岩知道均一, 田辺健, 渡邊哲也, 棚田浩, 田代圭介, 中山修: 「高温型 NO_x 吸蔵触媒の開発」, 日本機械学会, 東海支部総会講演会講演論文集 Vol. 50, pp. 341-342 (2001)
DOI: <https://doi.org/10.1299/jsmetokai.2001.50.341>
- 8) S. Omori, K. Iwachido, M. Motomochi, O. Hirako: “Effect of Intake Port Flow Pattern on the In-Cylinder Tumbling Air Flow in Multi-Valve SI Engines”, SAE Technical Paper 910477 (1991)
DOI: <https://doi.org/10.4271/910477>.

III. その他の発表と総説

- 1) 岩知道均一, 佐藤涼佑: 「ガソリンエンジン用三元触媒の課題と今後のアプローチ」, JSAE Symposium, No. 16-15, pp. 14-19 (2016)
- 2) 岩知道均一: 「Rh の特性とその活性向上手法」, 「リーンバーンガソリンエンジン用 NO_x トラップ触媒の要求特性と性能向上手法」, 自動車触媒の最新技術および劣化対策と貴金属低減, 情報機構, 東京, pp. 171-172, pp. 235-249 (2010)
- 3) 岩知道均一, 小野寺孝之, 宮本勝彦: 「リーンバーンガソリン直噴エンジンの後処理装置 (SULEV 規制に適合するために)」, エンジンテクノロジーレビュー 2 (2), pp. 22-27 (2010)
- 4) 岩知道均一, 小野寺孝之, 渡邊哲也, 香山真理子, 奥村顕久, 堀正雄: 「99.5%の NO_x 浄化性能を実現するための NO_x トラップ触媒技術」, 触媒 Vol. 51, No. 6, pp. 386-368 (2009)
- 5) 渡邊哲也, 富田浩一, 岩知道均一, 田代圭介: 「三元触媒のためのロジウムサポート材の研究」, 三菱自動車テクニカルレビュー (2009)
- 6) 田代圭介, 古賀一雄, 岩知道均一, 田辺健, 田村保樹, 中寫浩之: 「ガソリン直噴エンジンの排出ガス触媒及び触媒反応制御技術の開発」, 三菱自動車テクニカルレビュー (2001)
- 7) 安東弘光, 三林大介, 岩知道均一, 桑原一成: 「タンブルによって生成される乱れの特質と燃焼への影響」, 三菱自動車テクニカルレビュー (1990)
- 8) Hiromitsu Ando, Daisuke Sanbayashi, Kazunari Kuwahara, Kinichi Iwachido: “Characteristics of Turbulence Generated by Tumble and Its Effect on Combustion”, International Symposium COMODIA 90, pp. 443-448 (1990)
- 9) Kinichi Iwachido, Mitsuhiro Kawagoe: “Transient Unburned Methanol and Formaldehyde Emission Characteristics in Cold Operation of a SI Engine Powered by High-Methanol-Content Fuels”, 7th International Symposium on Alcohol Fuels (1988)

IV. 本研究に関わる主な特許出願

- 1) 特許第 5862870 号 排気浄化装置 公開番号：2013-127233 号
岩知道均一
- 2) 特許第 5337930 号 排気浄化方法 公開番号：2010-104897 号
岩知道均一，田辺健，小野寺孝之，井手正徳，大原弘明，小野真理子，奥村顕久，堀正雄
- 3) 特許第 5261889 号 排気センサ 公開番号：2007-316027 号
田辺健，岩知道均一
- 4) 特許第 4605397 号 NOx 触媒の劣化診断装置 公開番号：2007-309116 号
田辺健，岩知道均一，大原弘明
- 5) 特許第 4209059 号 排ガス浄化用触媒 公開番号：2001-129402 号
棚田浩，中山修，田代圭介，岩知道均一，渡邊哲也
- 6) 特許第 4058588 号 排気浄化用触媒 公開番号：2002-273232 号
岩知道均一，棚田浩
- 7) 特許第 4051555 号 排ガス浄化用触媒 公開番号：WO2002-068118
渡邊哲也，中山修，田代圭介，岩知道均一，棚田浩
- 8) 特許第 3882885 号 排ガス浄化用触媒 公開番号：2002-095973 号
棚田浩，中山修，田代圭介，岩知道均一，渡邊哲也，古賀一雄
- 9) 特許第 3882884 号 排ガス浄化用触媒 公開番号：2002-079105 号
中山修，田代圭介，岩知道均一，渡邊哲也，棚田浩
- 10) 特許第 3867765 号 排気浄化用触媒装置 公開番号：2002-021538 号
岩知道均一，棚田浩，渡邊哲也

謝 辞

本研究と論文作成では、多くの方々のご指導とご助言を賜りました。ここに謹んでお礼申し上げます。とくに、論文作成をお薦め頂き、ご指導の労を引き受けて下さる先生をご紹介賜った、産業技術総合研究所名誉リサーチャー（元触媒学会会長）濱田秀昭先生に心から感謝申し上げます。また、本論文をまとめるに当たり、多くのご助言と懇切丁寧なご指導を賜りました、名古屋工業大学 先進セラミック研究センター羽田政明教授に深く感謝致します。さらに、本論文を審査下さり、貴重なご教授を賜りました、名古屋工業大学 岩本雄二教授、藤正督教授、並びに名古屋大学 薩摩篤教授に心よりお礼申し上げます。

本論文の研究は、1998年から2018年にかけて、三菱自動車工業株式会社で行いました。第2-2章の研究は、名古屋工業大学（羽田政明教授）、ユミコア日本触媒株式会社と共同で実施しました。第3章、第4章の研究は、ユミコア日本触媒株式会社（旧 日本触媒株式会社）と共同で実施しました。堀内真様、堀正雄様、奥村顕久様、中西昭雅様、後藤秀樹様、林嘉行様、池田正憲様、松田崇様、香山真理子様、加藤尚弘様、南茂和様をはじめ、多くの方々に多大なご協力とご助言を頂きました。みなさまに心よりお礼申し上げます。

第4-1章、第4-2章の研究は、ユミコア日本触媒株式会社に加えて日本碍子株式会社と共同で実施しました。日本碍子株式会社 安部文夫様、野田直美様をはじめ、多くの方々に多大なご協力とご助言を頂きました。みなさまに心よりお礼申し上げます。

第2-1章、第2-3章の研究では、エヌ・イーケムキャット株式会社に多大なご協力を頂きました。高山豪人様をはじめ、多くの方々のご協力に対して、ここに深く感謝の意を表します。

三菱自動車工業では、安東弘光様、福井豊明様、平子廉様、中山修様、田代圭介様にご指導頂きました。また、小野寺孝之様、井手正徳様、大原弘明様、初田康之様、菊池誠二様、田辺健様、渡邊哲也様、棚田浩様、川島一仁様、岡田公二郎様、高橋晶士様、佐藤涼佑様、小川誠様をはじめとする多くの方々に心よりお礼申し上げます。

最後に、休日や深夜の論文作成作業が続き、色々と迷惑をかけてしまった家族に心から感謝します。