

	トミダ ヤスタカ
氏 名	富田 泰隆
学位の種類	博士(工学)
学位記番号	博第1218号
学位授与の日付	2021年9月1日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学位論文題目	自動車排ガス浄化のためのロジウム触媒の耐久雰囲気での挙動解析と高機能化 (Elucidation of catalytic behavior of rhodium three-way catalyst under ageing condition and enhancement of catalytic performance)
論文審査委員	主査 教授 羽田 政明 教授 前田 浩孝 准教授 白井 孝 教授 永岡 勝俊 (名古屋大学)

論文内容の要旨

本研究は、自動車用排ガス浄化触媒に使用されている Rh の省使用化が求められていることに対して、より高い浄化性能を持つ Rh 触媒を開発することで、Rh の使用量削減へのアプローチを行うものである。Rh の高機能化を目的とし、Rh が担持基材及び耐久中の雰囲気から受ける影響に対して、触媒活性と Rh の状態や Rh と担持基材との相互作用の変化を検討した。第3章および第4章では、Rh/ZrO₂触媒への第3成分として希土類元素を添加した際の Rh への影響を調査し、Rh と材料間の基礎的な相互作用性に関して調査を行った。また、より実際の使用条件を考慮した検討も行った。第5章および第6章では、耐久雰囲気の変化が排ガス触媒に与える影響を、三元触媒活性の評価と、その活性に影響を与える因子を種々のキャラクタリゼーションと共に考察したものである。

第1章は、序論であり、自動車用排ガス浄化触媒の取り巻く環境に対して、自動車の台数の増加やこれに伴う環境問題、さらに問題に対する取り組みとしての排ガス規制の動向について述べた。また、反応の活性点となる Rh の特性を理解することで、排ガス浄化触媒の高機能化に繋がるような知見を得ることを、本研究の目的とした。

第2章では、本研究を進めるにあたり実施した種々の評価及びキャラクタリゼーションに関する試験条件をまとめた。

第3章では、希土類元素がRh触媒の活性に与える影響を調査すべく、Rh/RE/ZrO₂触媒(RE: Rare-Earth)を調製し、触媒活性評価とキャラクタリゼーションを行い、希土類添加の影響を検討した。Y₂O₃やLa₂O₃などの希土類元素を用いて評価を行ったところ、中でもY₂O₃を使用した際に高活性となった。キャラクタリゼーションの結果から、Rhの分散性と相関することが確認できた。また、このRhの分散度は、担持されているRE/ZrO₂の表面塩基性により影響を受けることが確認できた。すなわち、担持基材の表面塩基性をコントロールすることで、Rhを高分散化させ、高活性化へ繋げることができると推察した。

第4章では、前章で高機能であったY₂O₃を添加したRh触媒に対して追加の検討を行った。Y₂O₃のZrO₂への添加がRh触媒にどのような影響を与えるのかをY₂O₃の添加方法を变えることにより検討した。Y₂O₃のZrO₂表面への添加は、Rhの分散性を向上させていたが、Y₂O₃をZrO₂構造中に添加することでZrO₂そのものの安定性が変化した。Rhがこの安定化したZrO₂との相互作用により、粒子の形状および酸化状態に影響を与えることで、活性が変化したものと推察した。

第5章では、自動車用排ガス触媒で実際に使用されることが多い高比表面積を有するAl₂O₃や酸素吸蔵能を有するセリア-ジルコニア材(CZ)を使用し耐久試験を行うことで、Rhが担持基材の違いにより受ける影響や劣化に対する検討を行った。Rh触媒の触媒性能は、Al₂O₃上かCZ上か担持する位置で差があり、Rh/Al₂O₃でより低温で活性がスタートした。一方で、高温域ではRh/CZで高い活性を示すなど、温度帯による触媒性能の差が確認できた。さらに耐久後では触媒間の性能差がなくなっていることも確認された。これらの触媒活性の変化を、種々のキャラクタリゼーションから、耐久中にRhが担持基材間を移動したことが一因であることを見出した。

第6章では、Rhの耐久雰囲気の違いによる劣化の程度を、エンジンからのガスの変化を想定したリッチやストイキ、リーン雰囲気の模擬ガスで触媒を耐久することで、触媒活性の変化とRhの状態に関する検討を行った。Rhはリーン雰囲気での耐久により大きな触媒活性の低下が確認された。種々のキャラクタリゼーションの結果から、リーン雰囲気での耐久がRhの凝集を促進させていること、不活性種であるRh₂O₃が他の耐久と比較して多く存在していることが示唆された。

第7章では、総括であり、第3章から第6章までで得られた知見また考察をもとに、本研究をまとめた。

論文審査結果の要旨

地球温暖化対策やエネルギー資源の制約から内燃機関（エンジン）のみからなる自動車の生産が制限されつつあるが、一方でエンジンから排出される有害物質を高効率で低減する技術開発が求められている。ガソリンエンジンにおいては三元触媒による排出ガスの浄化が実現されているが、白金族金属が触媒成分として利用されており、中でも希少性の高いロジウムが必須成分として添加されている。貴金属資源を持続的に利用するためにもロジウムの省使用化技術の開発が喫緊の課題である。本論文では、ロジウム触媒の高機能化を目指した検討として、希土類元素添加によるロジウム触媒の活性への影響を解析するとともに、実使用に即した高温排ガス雰囲気におけるロジウムの状態変化ならびに担体の影響を系統的に解析した成果がまとめられている。本論文の成果をまとめると下記のようなものである。

申請者はまず、ロジウム触媒の活性向上に繋がる要因を解明するため、Rh/ZrO₂への希土類元素の添加効果を検討した。希土類元素の中ではY₂O₃が最も効果的であること、希土類元素がロジウム分散性に影響を及ぼすこと、これは担体の表面塩基性に依存すること、ロジウム分散性が高いほど高活性であることを明らかにした。さらに最も効果的であったY₂O₃を添加したロジウム触媒に関して、Y₂O₃分散性の影響を検討した。含浸法によりY₂O₃を分散担持した触媒と比較して、ZrO₂とY₂O₃を均一に複合化することで熱的安定性が改善されるとともに、Y₂O₃の塩基性が向上することでロジウムの表面電子状態に影響を与え、ロジウムのNO浄化性能が向上することを見出した。

さらに、実触媒を考慮した複合化触媒の高温排ガス雰囲気での劣化挙動について検討した。具体的には、Rh/Al₂O₃とCeO₂-ZrO₂ (CZ)、Rh/CZとAl₂O₃の混合触媒について、ロジウムの表面状態ならびに移動現象を解析した。まずロジウム触媒の基本性能を評価したところ、触媒活性は担体の影響を強く受け、Rh/Al₂O₃が低温域で活性が発現した一方で、高温域ではRh/CZで高い活性を示し、担体による触媒特性の違いを確認できた。さらに高温Air雰囲気での触媒挙動を解析したところ、ロジウムが担持されている担体から複合化された酸化物に粒子間を超えて移動する現象を見出し、新たなロジウム-酸化物の相互作用が発現することによる三元触媒活性への影響を明らかにした。

また高温雰囲気（リーン/リッチ/変動）の違いによるロジウム触媒の劣化挙動への影響も検討した。高温リーン雰囲気ではロジウム粒子の凝集が起りやすく、ロジウム-担体相互作用が弱められるために触媒劣化が起りやすいのに対し、高温リッチ雰囲気ではロジウムとCZに新たな相互作用が発現することで、触媒劣化が抑制される現象を見出した。

以上のように、本論文は自動車用排ガス浄化触媒におけるロジウムの触媒特性について添加物や担体の効果、さらには耐久処理の影響に関する検討をまとめたものである。ロジウムは白金族金属の中でも産出量が少なく、価格変動が大きい高リスクの成分であり、その省使用化が求められている。本研究で得られた成果はロジウムの触媒機能向上、ひいては省使用化に繋がる知見であり、学術的のみならず実用的にも重要である。

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