

自動車排気ガス浄化用

ペロブスカイト触媒に関する研究

田中裕久

①

博士論文

自動車排気ガス浄化用
ペロブスカイト触媒に関する研究

平成10年5月

東京大学大学院工学系研究科

田中裕久

目次

自動車排気ガス浄化用 ペロブスカイト触媒に関する研究

目次

	頁
第1章；序論	1
1. 研究の目的	
2. 研究対象と研究史	
2-1. 自動車排気ガスとその浄化触媒	
2-2. ペロブスカイト触媒	
第2章；自動車排気ガス触媒の評価手法	21
1. 緒言	
2. エミッション測定方法	
3. 自動車触媒の劣化	
3-1. 市場での使用環境と触媒劣化	
3-2. 疑似劣化方法	
3-3. 市場での触媒劣化と疑似劣化による相関性	
4. 自動車触媒の活性評価	
4-1. エンジンダイナモメータを用いた触媒評価	
4-2. モデルガスを用いた触媒評価	
4-3. エンジンとモデルガスを用いた触媒評価の比較	
5. 結論	

第3章；ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性	48
1. 緒言	
2. 実験	
2-1. 触媒調製	
2-2. 触媒の高温耐久処理	
2-3. 触媒活性測定	
2-4. 粉末触媒のキャラクタリゼーション	
3. 結果	
3-1. 粉末触媒のプロパン酸化活性測定結果	
3-2. モノリス触媒の活性測定結果	
3-3. 触媒の比表面積と結晶構造	
3-4. 粉末触媒の再酸化処理結果	
4. 考察	
4-1. ペロブスカイト粉末触媒とモノリス触媒の比較	
4-2. ペロブスカイト触媒の活性・耐久性と構造安定性	
5. 結論	
第4章；貴金属担持と酸化物粉末混合による機能向上	80
1. 緒言	
2. 実験	
2-1. 触媒調製	
2-2. 触媒の高温耐久処理	
2-3. 貴金属担持ペロブスカイト触媒の評価実験	
2-4. 酸化物粉末を混合したペロブスカイト触媒の評価実験	
2-5. セリウム系複合酸化物の耐熱性評価実験	
3. 結果	
3-1. 貴金属担持ペロブスカイト触媒の評価結果	
3-2. 酸化物粉末を混合したペロブスカイト触媒の評価結果	
3-3. セリウム系複合酸化物の耐熱性評価結果	
4. 考察	
4-1. 貴金属担持ペロブスカイト触媒	

- 4-2. 酸化物粉末を混合したペロブスカイト触媒
- 4-3. セリウム系複合酸化物の耐熱性改善
- 5. 結論

第5章: ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用 112

- 1. 緒言
- 2. 実験
 - 2-1. 触媒調製
 - 2-2. 触媒の高温耐久処理
 - 2-3. エンジン排気ガス浄化活性測定
 - 2-4. 車両エミッション測定
 - 2-5. モデルガス変動応答試験
 - 2-6. キャラクターリゼーション
- 3. 結果
 - 3-1. モノリス触媒の耐久処理後の活性測定結果
 - 3-2. 車両エミッション測定結果
 - 3-3. モデルガス変動応答試験結果
 - 3-4. キャラクターリゼーション
- 4. 考察
 - 4-1. Pd担持ペロブスカイト触媒の自動車触媒性能
 - 4-2. Pd担持ペロブスカイト触媒のPdの状態
 - 4-3. Pd担持ペロブスカイト触媒の優位性
- 5. 結論

第6章: ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析 172

- 1. 緒言
- 2. 実験
 - 2-1. Pdと共沈したペロブスカイト粉末触媒の調製
 - 2-2. ペロブスカイト粉末触媒の熟処理
 - 2-3. ペロブスカイト粉末触媒の溶解

- 2-4. キャラクタリゼーション
- 3. 結果
 - 3-1. X線回折による格子定数測定結果
 - 3-2. 比表面積測定結果
 - 3-3. FE-SEMによるPd共沈ペロブスカイト触媒の観察
 - 3-4. X線光電子分光測定結果
 - 3-5. ペロブスカイト触媒の溶解後の濾液分析結果
 - 3-6. ペロブスカイト触媒の溶解後の濾滓のX線回折測定結果
- 4. 考察
 - 4-1. $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系ペロブスカイト触媒
 - 4-2. $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系ペロブスカイト触媒
 - 4-3. $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系ペロブスカイト触媒
 - 4-4. ペロブスカイト触媒中に固溶したPdの状態解析
- 5. 結論

第7章；総括

229

- 1. 自動車排気ガス浄化用ペロブスカイト触媒の構造と機能
- 2. 本研究の意義と今後の展開

謝辞

233

第1章；序論

1. 研究の目的
2. 研究対象と研究史
 - 2-1. 自動車排気ガスとその浄化触媒
 - 2-2. ペロブスカイト触媒

第1章 序論

1. 研究の目的

自動車排気ガス浄化用触媒（以降、自動車触媒と略す）は1970年代初頭に実用化されてから1/4世紀を超え、改良が繰返されながら全世界で広く用いられている。特にガソリンエンジン用三元触媒は既に高い浄化性能を有し、10万km走行後も実走行域では80%、定常状態ではほぼ100%近い浄化性能を示している。しかし近年、地球環境保護の観点から世界規模で自動車排気ガスの規制が更に強化されつつある。日本、欧州、米国においても2000年からはエミッション値を従来規制の1/3レベル、2005年からはさらに1/2レベルに低減する厳しい規制が施行される見通しである。

次世代の触媒開発にとって触媒をより低温から活性化することと耐久性を向上させることはもとより、従来充分とは言えなかった加速減速やシフトチェンジ等の過渡運転領域での浄化性能の向上を図ることが主な課題となっている。これらエンジン始動直後と過渡領域の性能向上により、全運転領域で95%以上の高い浄化性能を狙うには従来の概念にとらわれない新しい触媒開発のアプローチが今、最も求められている。これまでの触媒開発は効果追及を重視するあまり、既存技術の組合せにより多数の触媒を試作して、実エンジンや実車で評価・選定することに偏りがちであった。そのため触媒反応や劣化のメカニズムが充分理解され、説明できてきたとは言えない。今一度、自動車触媒上で起こる複雑な化学反応や状態変化を整理し理解したうえで、新しい触媒を提案をすることが重要である。

本研究の目的はペロブスカイト型複合酸化物およびセリウム系複合酸化物という結晶性セラミックスの触媒活性点を制御することにより、必要とされる新しい機能を創成しようとするものである。すなわち新規構造の活性点、複数機能の複合化、反応場の制御により、先に述べた従来の自動車触媒の持ち得なかった性能を与えることを狙うものである [1]。同時に、そのようにして創製したペロブスカイトを軸とする新規触媒を実際のエンジンと車両で評価した後、機器分析を駆使して状態変化を解析した。そし

て、その結果を触媒化学や結晶化学の基礎的知見と相関付けることを試みた。このことは基礎的な触媒研究と実用触媒の開発を結びつけていく極めて重要な課題であると考えている。

以下に本研究論文の概要について述べる。本章では続いて一般になじみの薄い自動車触媒の研究開発史について振り返る。さらにペロブスカイト触媒の研究史について述べ、先駆的な研究である LaCoO_3 と LaFeO_3 のAサイトのイオン置換効果、ならびに担体への担持効果について簡単に触れる。

第2章では自動車触媒の評価方法について実際の車両やエンジンを用いた試験・耐久処理、さらにはボンベガスの混合により排気ガスを模擬したモデルガス試験と耐久処理に関する検討結果をまとめた。基礎研究と実用触媒を結び付ける評価の位置付けを確認する。

第3章ではペロブスカイト触媒のBサイト組成が触媒活性と構造安定性に与える影響をCoとFeの比率を変えて検討した。第4章はペロブスカイト触媒を実用自動車触媒とするために白金系貴金属を担持し NO_x 還元を含む三元触媒活性を検討した。同時に高い比表面積をもつ耐熱性酸化物粉末と物理混合し、触媒特性と構造安定性を検討した。さらにペロブスカイト触媒と物理混合し良好な特性を示したセリウム酸化物の酸素吸蔵能力(OSC)と耐熱性を原子レベルから制御し向上させることを狙った。

第5章ではペロブスカイトとPdとセリウム系複合酸化物から成る触媒を実際のエンジンにて従来の白金系排ガス浄化触媒と比較検討した上で、本研究の狙いとする過渡応答性に関してペロブスカイト触媒の優位性を明確にした。第6章はPdを担持したペロブスカイト触媒が高い活性と耐久性を示す原因をPdの状態解析によって明らかにすることを試みた。機器分析を駆使して従来のアルミナに担持したPdとの状態の違いを測定し、さらにはペロブスカイト触媒調製時にPdを共沈させたモデル触媒にてペロブスカイト組成差によるPdの状態の違いを詳細に検討した。

第7章は自動車用ペロブスカイト触媒の構造と機能を整理し、本研究の意義と今後の展開について総括した。

2. 研究対象と研究史

2-1. 自動車排気ガスとその浄化触媒

2-1-1. 研究対象としての自動車触媒

自動車触媒の一番の特徴として挙げられるのは、化学プラントで用いられる触媒のように厳密に制御された定常状態ではなく、幅広い温度範囲や酸化還元雰囲気の変動、あるいは様々なガス流速という非定常状態にて使用される点にある。第二の特徴は一般の市場で用いられるため高い安全性が求められる上、自動車の使用過程中は無交換であり長寿命でなければならないことにある。第三に経済性に目を向けると、排気量 1000cm^3 クラスの自動車の車両重量が約 1000kg で市販価格が100万円とすると全材料は1gあたり1円となり、流通コストやマージンなどを差し引いた材料原価は極めて低く抑えられなければならない。

このように自動車触媒は設計する観点からみると、非定常高効率、安全性、長寿命（耐熱性、耐被毒性、高強度）、経済性など実用触媒としての要求が厳しく、触媒研究の題材として様々な知見を与えてくれる興味深い対象と言える。

2-1-2. 自動車排気ガス成分と三元触媒

自動車は一般にガソリン車、ディーゼル車と呼ばれる2種類の車両があり、各々の車両で用いられる燃料はガソリンと軽油が主である。自動車工学的にはガソリンエンジンはSI (spark ignition) エンジン、ディーゼルエンジンはCI (compression ignition) エンジンと分類される。本研究ではその中でも最も広く普及している、ガソリンと空気を理論混合比近辺で燃焼するSIエンジンの排気ガスを浄化する触媒を対象としており、そこで起こる化学反応を中心に考察する。

ガソリンに含まれる種々の炭化水素（以下HCと呼ぶ）は空気と混合されエンジンシリンダ内で燃焼し、 CO_2 と H_2O のみを生成し N_2 とともに排出されるのが理想であるが、実際は各種の有害成分を多く含んでいる。エンジンに供給される空気と燃料の重量比を空燃比(A/F)と呼び、理論空燃

比はガソリンの組成比によって若干異なるが $A/F=14.6$ 付近となる。理論空燃比よりも燃料過剰リッチ側($A/F<14.6$)では CO 、 H_2 と HC が増え、燃料の少ないリーン側($A/F>14.6$)では CO はほとんど排出されなくなる。また、理論空燃比($A/F=14.6$)近辺では燃焼温度が上がるため高濃度の NO_x が排出され、 $A/F=16\sim 17$ で NO_x は最大濃度を示す。これら排気ガス中の O_2 、 CO 、 HC および NO_x の濃度と A/F の関係をFig. 1-1 に示す。

また理論空燃比での排ガス組成は以下に示すレベルである。

CO : $0.3\sim 3.0\%$ 、 HC : $0.03\sim 0.30\%$ 、 H_2 : $0.1\sim 1.0\%$ 、 O_2 : $0.2\sim 1.0\%$ 、 NO_x : $0.05\sim 0.20\%$ 、 CO_2 : 約 12% 、 H_2O : 約 15% 、 SO_2 : 約 0.002% 。
ここで NO_x 濃度は NO と NO_2 の総量を指すが、理論空燃比での燃焼の場合 NO がほとんどを占める。

現在、大部分のガソリン車は酸素センサを用いて理論空燃比になるよう電子制御されているため還元性成分(CO 、 HC 、 H_2)と酸化性成分(O_2 、 NO_x)のバランスが取れており、用いられる自動車触媒は有害成分である CO と HC の酸化と NO_x の還元を同時に進行させることから三元触媒(three-way catalysts)と呼ばれる。

この理論空燃比付近での触媒反応は反応前後のガス成分については知られているが[2]、速度も速く変換効率も高いことから反応途中の経路については全てが明らかにはなっていない。特に排気ガス中の HC にはパラフィン系、オレフィン系、アセチレン系の鎖式炭化水素の他、脂環式や芳香族(アロマ)の環式炭化水素など250種を越える炭化水素が含まれ、その化学的性質の違いから反応は複雑である。また NO_x の還元時に N_2O や NH_3 を副生成せず N_2 に還元されるよう反応選択性に注意する必要がある。このような実用触媒の複雑な反応を整理しモデル化する手法については第2章で詳しく検討することとする。

2-1-3. 自動車触媒の研究史

自動車排気ガスの有害性については CO による中毒、 NO_x や SO_x による酸性雨、非メタン炭化水素(NMHC)と NO_2 などのオキシダントによる光化学スモッグの発生といった地域内での大気汚染と、 CO_2 による温暖

化(greenhouse effect)といった地球規模の問題がある。このうちCO₂低減問題は燃焼効率の向上や代替燃料への置換といったエンジンやシステム側からの課題解決が必要であり、自動車触媒は主として地域での大気汚染の低減を目的としている。

自動車触媒の研究は1950年代からアメリカで始まった[3]。1940年代にロサンゼルスで光化学スモッグが多発しその原因が自動車排気ガスと判明したことに端を発している。その後、日本においても1959年に自動車の保有台数が100万台を超え、1965年に東京都の交通整理警官にCO中毒が続出、1970年に東京都立立正高校で女子高校生が光化学スモッグにより倒れる等の社会問題が引金となって排気ガス規制化の動きが加速されると同時に、触媒による浄化への期待が高まっていった。

自動車触媒開発の黎明期である1967年4月にアメリカにてIIECという排気対策の共同研究プロジェクトができた。フォード、モビルが中心となりアメリカのみならず、日・欧の自動車メーカーが参画し個々の企業利益を超えて世界的な共同活動があったことは特記したい。

排気ガスに対する法的規制として有名なマスキー法は1970年12月に米国会議にて成立し1975年モデルからの適用となり、1974年秋に酸化触媒を搭載した自動車が初めて市場に登場した。日本においても1976年から昭和51年規制が実施され各社が酸化触媒を採用することとなった。

この酸化触媒はPt、PdあるいはPtとPdの両方を活性アルミナ(Al₂O₃)に担持したものが用いられた。遷移金属触媒も研究されたが低温での活性に乏しいことや担体であるアルミナとの反応などの問題があり実用化には至らなかった[4]。担体に関して日本ではベレットと呼ばれる直径3~4mmの活性アルミナ質の小球が用いられたが、アメリカにおいては当初よりコージュライト(cordierite)質のハニカムに活性アルミナ粉末をコーティングしたモノリス担体も同時に使用された。ベレットは使用過程中的振動により表面の触媒層が摩滅して活性を失うことや、排気抵抗が高くエンジンの出力を損なうことより使われなくなり、現在ではほとんど全てがモノリス担体を用いた触媒となっている。

酸化触媒に続いて、NO_xを低減するために還元触媒と酸化触媒を直列

に並べて用いることが検討された。しかしながら、還元触媒により NO_x が NH_3 にまで還元された後、酸化触媒によって NO_2 に再酸化されると言う問題があり、 NO_x から N_2 への選択性の高いルテニウムが注目された。Ruは酸素存在下で RuO_4 など有害な昇華性酸化物を生成するという問題があり、ペロブスカイト型結晶中への固定なども検討されたが実用には至らなかった[5, 6]。

1978年に「(昭和)53年規制」として知られる NO_x を含む世界的に最も厳しい排気ガス規制が日本で施行された。10モード測定法によるエミッションの平均値規制値は $\text{CO} \leq 2.1(\text{g/km})$ 、 $\text{HC} \leq 0.25(\text{g/km})$ 、 $\text{NO}_x \leq 0.25(\text{g/km})$ と決められた。これに対応すべく先に挙げた三元触媒が実用化され、現在に至るまでの20年間に改良が加えられて広く採用され続けている。1991年に測定法が10モード(最高速度40km/h)から10・15モード(最高速度70km/h)に変更されたが数値規制の変更はなかった。

アメリカではカリフォルニア州が一步リードする形でTLEV(transitional low emission vehicle)、LEV、ULEV(ultra-)、ZEV(zero-)と段階的に低エミッション車の比率を増やす政策が進められている。また、欧州においては酸性雨による森林破壊などが問題となり1993年にstage I規制が導入された。1996年にはstage IIが施行され、その後2000年にstage III、2005年にはstage IVと計画的な強化が発表されている。欧州のエミッション測定方法の特徴は冷間でのエンジン始動と速度制限のないアウトバーンを考慮した120km/hの高速走行モードが含まれ、触媒にとっては低温での活性化と高温耐久性という厳しい技術課題が挙げられる。

日本においても2000年には「ポスト53年規制」として現行規制値の1/3レベルにエミッションを低減し $\text{CO} \leq 0.67(\text{g/km})$ 、 $\text{HC} \leq 0.08(\text{g/km})$ 、 $\text{NO}_x \leq 0.08(\text{g/km})$ とする強化案が発表された。2005年には更に半減する計画もあり、触媒研究者にとってはまさに新しい発想による次世代触媒の創製が必要となったことは冒頭述べた通りである。

2-2. ペロブスカイト触媒

2-2-1. 研究対象としてのペロブスカイト触媒

ペロブスカイト型複合酸化物は天然鉱物である灰チタン石 (CaTiO_3) と同じ結晶構造を持つ酸化物を指し、ペロブスカイトという名称は1830年代に地質学者Gustav Roseがロシアの鉱物学者フォン・ペロブスキー伯爵(Count Lev Aleksevich von Perovski)にちなんで命名したと言われている [7]。ペロブスカイト型複合酸化物は一般に ABO_3 型の結晶構造を持ち、イオン半径の大きいカチオンが酸素に対し12配位しAサイトを占め、小さい方のカチオンが6配位してBサイトを占める。AとOで立方最密充填となり基本骨格を形成しBはその空隙に入っている (Fig. 1-2) [7]。各々のイオン半径を r_A 、 r_B 、 r_O とするとペロブスカイト結晶構造の生成は tolerance factor (t)= $(r_A+r_O) / \sqrt{2}(r_B+r_O)$ が $0.8 < t < 1.0$ の間で成立し、 $r_A > 0.090\text{nm}$ 、 $r_B > 0.051\text{nm}$ であれば良い [8]。

ペロブスカイト結晶構造の化合物の電気的性質に関しては古くから数多く研究されてきた [9]。ペロブスカイト型複合酸化物は結晶に歪みのない理想状態では絶縁体であるが多種多様の変形が可能であり、結晶に歪みを与えることにより半導体、導電体さらには超伝導体を示すことが注目を集めている [10]。このようにペロブスカイト結晶構造の最大の特徴は極めて融通性に富んでいることであり、研究対象としては実に示唆に富んだ興味深い材料と言える。

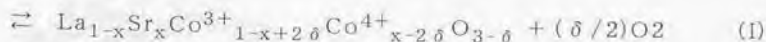
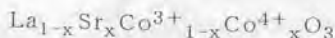
2-2-2. ペロブスカイト触媒の研究史

ペロブスカイト型複合酸化物の触媒分野での最も早期の研究としては1952~1953年にParravanoが NaNbO_3 と KNbO_3 と LaFeO_3 のCOの酸化触媒活性の発現を観察している [11]。しかし研究が活発になったのは1970~1971年にMeadowcroftが酸素電極用触媒としてPt触媒に匹敵する特性を報告したことによる [12]。さらにLibbyが水素化・水素化分解触媒としてペロブスカイト触媒が気相反応でも優れた特性を示すことから、自動車触媒として期待されることを報告し一層の注目を集めた [13]。その後の研究史については既報に総説されている [14~17] (Table 1-1)。

それらの研究成果をまとめると次の通りである。

触媒として重要なのはAサイトに希土類金属、Bサイトに遷移金属イオンを含むペロブスカイト型酸化物であり、その触媒特性は主としてBサイトの遷移金属イオンに支配される。 LaMO_3 ($M=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$)においては、その触媒活性序列は $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cr}$ となり、各金属の単独酸化物の活性序列と一致する[18~22]。またVoorhoeveはペロブスカイト触媒の酸化反応を表面での吸着種間での"suprafacial"反応と、格子酸素が関与する"intrafacial"反応に分類している[10]。Aサイトイオンは本来触媒活性にはあまり影響しないが原子価の異なるイオンで部分的に置換し原子価制御することにより、間接的にBサイトイオンの電子状態を変化させたり格子欠陥を生成して触媒活性を大幅に向上できるところから、重要な研究対象である[18, 23]。

次にペロブスカイト触媒の原子価制御に関する先駆的研究について簡単に触れる。 LaCoO_3 のAサイトを Sr^{2+} で置換した $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ペロブスカイト触媒の活性は、 $x=0.2$ までは上昇し $x=0.4$ では若干減少した(Fig. 1-3)[18]。 $x=0.2$ では(1)式の左辺のようにCoの一部が不安定な Co^{4+} となり活性が向上したと考えられ、 Sr^{2+} 量が多くなると(1)式右辺のように Co^{4+} の生成のほかに酸素欠陥を生じて電荷がバランスされるためかえって活性が減少するものと考えられる[8]。



LaCoO_3 のAサイトを Ce^{4+} で置換した $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ペロブスカイト触媒の活性は、 $x=0.1$ で上昇し $x=0.2$ では減少した(Fig. 1-4)。Ceの場合 $x=0.1$ で活性が上昇したのは、Ceの固溶限界が小さくAサイトにカチオン欠陥を生じることにより Co^{4+} を生成したためと考えている。 $x=0.2$ で減少したのは Sr^{2+} の置換と同様に酸素欠陥を生じたことのほかに、不活性な CeO_2 が触媒表面に偏析したとも考えられる[23]。また、

LaFeO_3 のAサイトを Ce^{4+} で置換した場合は、 LaCoO_3 よりもCeの固溶限界が大きいためカチオン欠陥を生ずるのではなく Fe^{2+} を生成し、これが Fe^{3+} よりも高活性であると推論している (Fig. 1-5)。

また、ペロブスカイト触媒は比較的高温で合成されるため高い比表面積を持つ触媒を得ることは極めて困難であり、担体上に分散することにより触媒性能の向上を狙う研究もなされている。コーゼライト質の担体にLa、Ce、Coといった酢酸塩を含浸させ熱処理することにより各々の酸化物を担体表面にあらかじめ生成した後、 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ をその上に生成させることにより高い活性を発揮することを見い出している [24]。これらの前処理の中で特に $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3/\text{La}_2\text{O}_3/\text{cordierite}$ が最も良好であった (Table 1-2)。また酸化物担体の上にペロブスカイト触媒を生成させる方法についても詳細な検討をしており、 CeO_2 や ZrO_2 上に $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ を生成させることにより活性が向上することを報告している (Fig. 1-6) [25, 26]。なかでも ZrO_2 上に $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ を生成した場合は特異的に触媒活性が向上し、この理由は ZrO_2 上ではペロブスカイト触媒が単分子層として高分散状態で生成するためであることをピリジン吸着による解析から明らかにしている。

今回、自動車触媒用ペロブスカイト触媒の研究にあたりこれらの先駆的な研究結果を踏まえてその発展を狙うとともに、これら基礎的研究と実用触媒の間に広がる課題を解決する手法を明らかにすることにより今後の触媒研究の1つの指針となるよう心掛ける。

参考文献

- [1] 御園生誠, 触媒, 28 (1986) 565.
- [2] 大原隆, 小野哲嗣, 化学総説No.34, 学会出版センター (1982) 204.
- [3] 斎藤孟, 木下裕雄ら(講演), 内燃機関, 429 (1995) 9.
- [4] J.F. Roth, J.W. Gambell, SAE Paper 730277 (1973).
- [5] M. Shelef, H.S. Gandhi, *Platinum Metal Review*, 18 (1974) 2.
- [6] C.A. Clausen III, M.L. Good, *J. Catal.*, 46 (1977) 58.
- [7] R.M. Hazen, *Sci. Am.*, 6 (1988) 52.
- [8] H. Ohbayashi, T. Kudo, and T. Gejo, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 13, 1 (1974).
- [9] J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Z. Phys.*, B64 (1986) 189;
M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng,
L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, *Phys. Rev.*
Lett., 58 (1987) 908; 以下多数, これらをまとめた成書として,
笹木和雄、北沢宏一編, "酸化物超伝導体の化学" (講談社) がある.
- [10] R.J.H. Voorhoeve, *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press
(1977) 129.
- [11] G. Parravano, *J. Chem. Phys.*, 20 (1952) 342. および
G. Parravano, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1497.
- [12] D.B. Meadowcroft, *Nature*, 226, 847 (1970).
- [13] W.F. Libby, *Science*, 171, 499 (1971).
- [14] 似鳥泰平, 中村悌二, 御園生誠, 表面, 21 (1983) 206.
- [15] 山添昇, 寺岡靖剛, 触媒, 25 (1983) 196.
- [16] L.G. Tejuca, J.L.G. Fierro, J.M.D. Tascon, *Adv. Catal.*, 36 (1989) 237.
- [17] 寺岡靖剛, 山添昇, 表面科学, 11 (1990) 83.
- [18] 中村悌二, 御園生誠, 内島俊雄, 米田幸夫: 日本化学会誌 (1980) 1679.
- [19] J.M.D. Tason, L.G. Tejuca, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 15 (1980) 185
- [20] 李元博, 米山宏, 田村英雄, 日本科学会誌 (1982) 761.
- [21] 寺岡靖剛, 田上義貴, 山添昇, 清山哲郎: 九州大学総合理工学研究科報告 6
(1984) 9.

- [22] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, A.S. Cooper, F.J. Disalvo,
and P.K. Gallagher, *J. Solid State Chem.*, 14 (1975) 395.
- [23] T. Nitadori and M. Misono, *J. Catal.*, 93 (1985) 459.
- [24] N. Mizuno, H. Fujii and M. Misono, *Chem. Lett.* (1986) 1333.
- [25] H. Fujii, N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Lett.* (1987) 2147.
- [26] N. Mizuno, *Catal. Today*, 8 (1990) 221.

Table 1-1. Applications of perovskite-type oxide catalysts [15]

Reaction	Catalyst	
[Oxidation]		
CO, HC	LaMO ₃	(M=Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni)
	LnCoO ₃	(Ln=La, Pr, Nd, Gd, Ho)
	La _{1-x} A' _x MnO ₃	(A'=Sr, K, Ce, Pb)
	La _{1-x} A' _x CoO ₃	(A'=Ca, Sr, Ba, Ce)
	La _{1-x} A' _x MnO ₃ +Pt	(A'=Pb, Sr)
	LaMn _{1-y} M' _y O ₃	(M'=Co, Ni, Cu, Mg, Li)
	LaFe _{1-y} M' _y O ₃	(M'=Co, Ni, Cr, Mn)
	La ₂ MO ₄ ^a	(M=Cu, Ni)
Methanol	LnFeO ₃	(Ln=La~Gd)
Ammonia	La _{1-x} Ca _x MnO ₃	
[NO _x treatment]		
NO reduction	LaMO ₃	(M=Co, Mn, Fe, Ni, Rh)
	La _{1-x} A' _x MnO ₃	(A'=Sr, Pb, Na, K, Rb.)
	La _{1-x} A' _x CoO ₃	(A'=Ca, Sr, Ba, Hf)
	La _{1-x} A' _x Mn _{1-y} Ru _y O ₃	(A'=K, Pb)
	La ₂ Cu _{1-y} Zr _y O ₄ ^a	
N ₂ O decomposition	LaMO ₃	(M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)
	La _{1-x} Sr _x MnO ₃	
[Others]		
Hydrogenation and hydrocracking	LnCoO ₃	(Ln=La, Nd, Dy, mixed rare earth)
	LaMO ₃	(M=Co, Fe, Al)
	LaCoO ₃	
	LaRhO ₃	
Isotope equilibrium	LaMO ₃	(M=Cr, Mn, Fe, Co, Ni)
SO ₂ reduction	LaTiO ₃	
[Oxygen electrode]		
Oxygen reduction	LaMO ₃	(M=Cr, Co)
	Ln _{1-x} A' _x CoO ₃	(Ln=La, Nd, Pr, Sm: A'=Ca, Sr, Ba)
	La _{1-x} A' _x MnO ₃	(A'=Sr, K, Pb)
	Nd _{1-x} SrCo _{1-y} M' _y O ₃	(M'=Al, V, Mn, Ni)
Oxygen generation	La _{1-x} Sr _x Co _{1-y} Ni _y O ₃	

^a K₂NiF₄-type oxides

Table 1-2. Oxidation activities and XRD data of the catalysts [24]

Starting materials of precoat ^{a)}	Conv. of C ₃ H ₈ ^{b)} %	XRD pattern	
		Support	Perovskite ^{c)}
—	3(0)	C _{d)}	—
La(CH ₃ COO) ₃	74(3)	C+La ₂ O ₃	+++
Ce(CH ₃ COO) ₄	17(2)	C+CeO ₂	++
Co(CH ₃ COO) ₃	25(10)	C	+
ZrO(NO ₃) ₂	5(0)	C+ZrO ₂	+
Mg(NO ₃) ₂	7(0)	C	+
Ca(NO ₃) ₂	11(0)	C+CaAl ₂ SiO ₈	+
Sr(NO ₃) ₂	3(0)	C+Sr ₅ Al ₂ O ₈	—
Ba(NO ₃) ₂	11(0)	C+BaAl ₂ O ₄	+

Amount of La_{0.8}Sr_{0.2}CoO₃ supported was 5.8 wt%. Total weight of catalyst used for propane oxidation was 300 mg. a) Loading amount were 6-18 wt% as corresponding metal oxides. b) Numbers in parentheses indicate the activities of the supports alone. c) Presence of this from is expressed by "+", the order of peak intensity being +++>++>+. The expression "—" indicates that no perovskite peak was observed. d) Cordierite is abbreviated as "C".

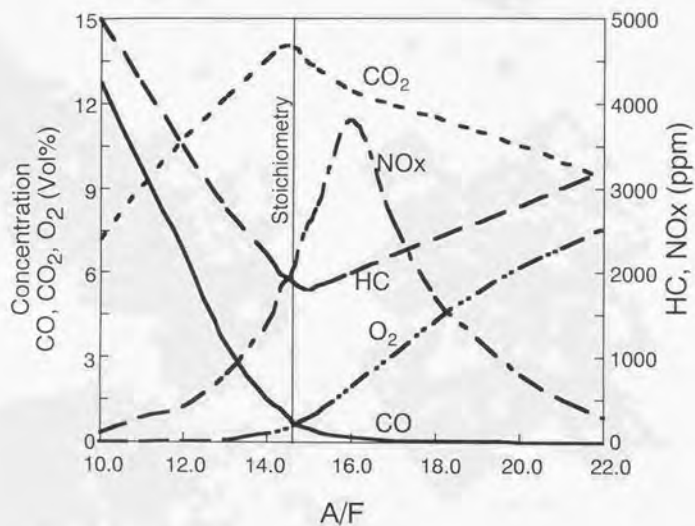


Fig. 1-1. Concentrations of engine exhaust gases.

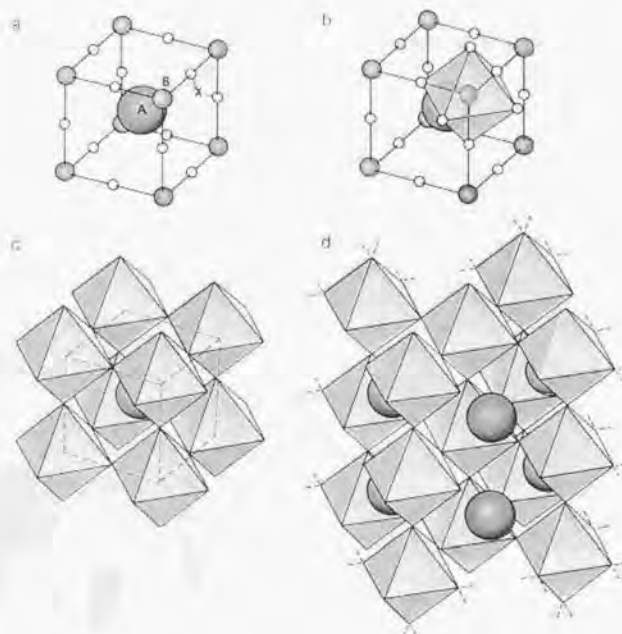


Fig. 1-2. Perovskite structures. [7]

- a: Basic structural unit of perovskites is cube. One metallic atom (A) lies at the center, eight smaller metallic atoms (B) occupy the corners and 12 nonmetallic atoms (X) are the midpoints of the edges. The A and B atoms are cations, or positively charged ions, and the X atoms are negatively charged anions. (Perovskites have the formula ABX_3 instead of AB_8X_{12} because each B cations is shared by eight neighboring cubes, and each X anion by four cubes.)
- b: Crystallographers often replace the cubic model with a polyhedral one. The six X anions that surround each B cation and are closely bound to it form the points of an octahedron.
- c: In such a model the basic structural unit becomes a group of eight corner-linked octahedrons around an A cation.
- d: The bulk crystal is a continuous network of such groupings. These polyhedral drawings and the ones that follow are based on computer-generated images made by Ross J. Angel of the Geophysical Laboratory of the Carnegie Institution of Washington, who used a modified version of the program STRUPLO.

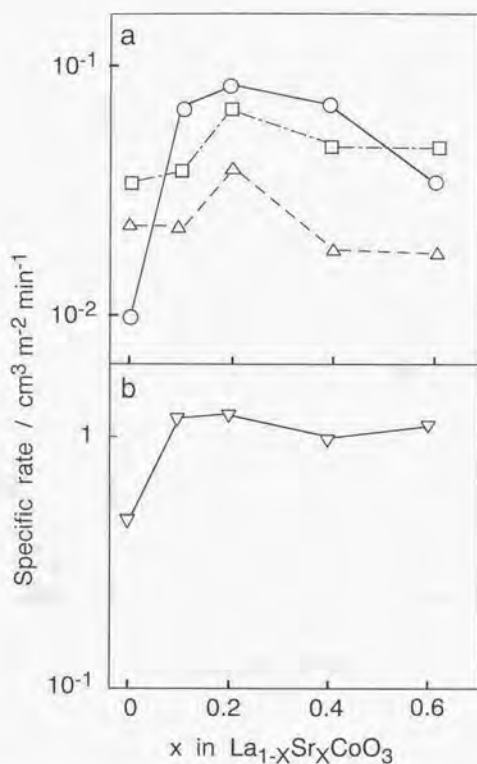


Fig. 1-3. Effect of Sr^{2+} substitution on the catalytic activities of LaCoO_3 for oxidation [18].

a: Weight of catalysts was 300mg.

b: Weight of catalysts was 50mg.

○; Oxidation of C_3H_8 (at 227°C),

△; Oxidation of CH_4 (at 352°C),

□; Oxidation of CO (at 100°C),

▽; Oxidation of CO (at 150°C).

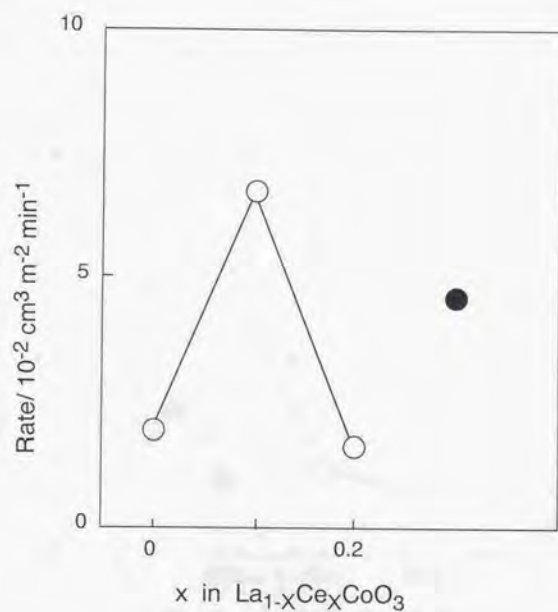


Fig. 1-4. Effect of Ce⁴⁺ substitution on the catalytic activities of LaCoO₃ for oxidation of propane at 227 °C [14].

○; La_{1-x}Ce_xCoO₃,
●; La_{0.9}CoO₃.

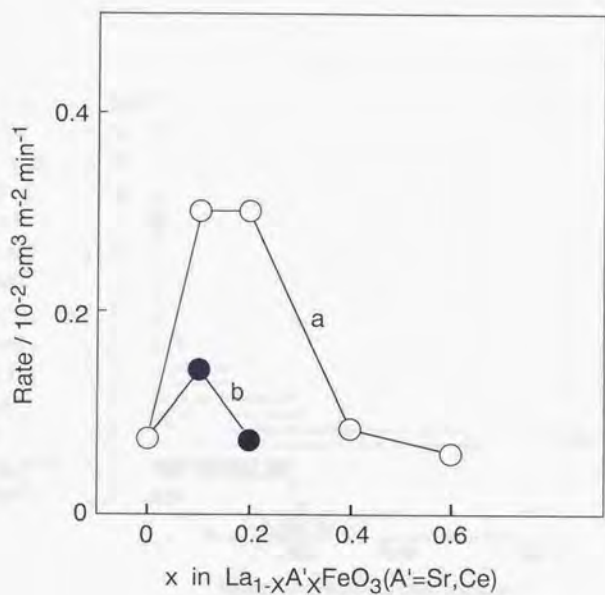


Fig. 1-5. Effect of Sr^{2+} and Ce^{4+} substitution on the catalytic activities of LaFeO_3 for oxidation of propane at 227°C [14].

a: $\text{A}' = \text{Sr}^{2+}$.
b: $\text{A}' = \text{Ce}^{4+}$.

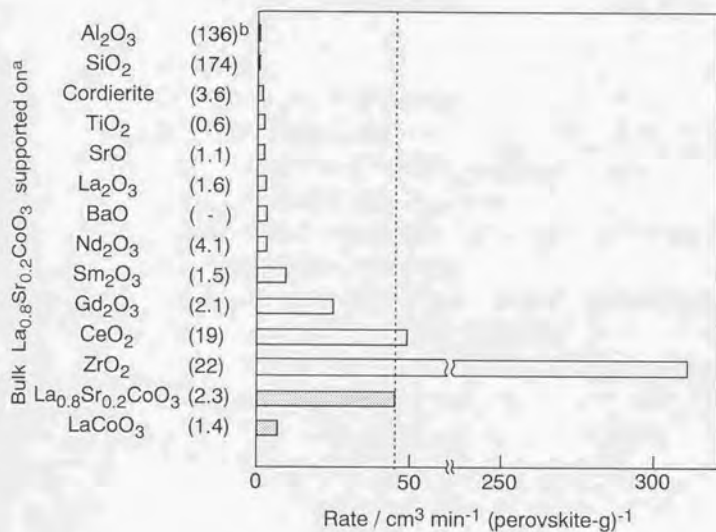


Fig. 1-6. Catalytic activities of perovskites supported on various oxides for oxidation of propane at 400°C . [25]

^a The amount of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ loaded was 5.8 wt%.

^b Surface areas of the supports ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) are given in parentheses.

第2章；自動車排気ガス触媒の評価手法

1. 緒言
2. エミッション測定方法
3. 自動車触媒の劣化
 - 3-1. 市場での使用環境と触媒劣化
 - 3-2. 疑似劣化方法
 - 3-3. 市場での触媒劣化と疑似劣化による相関性
4. 自動車触媒の活性評価
 - 4-1. エンジンダイナモメータを用いた触媒評価
 - 4-2. モデルガスを用いた触媒評価
 - 4-3. エンジンとモデルガスを用いた触媒評価の比較
5. 結論

第2章 自動車排気ガス浄化触媒の評価手法

1. 緒言

本章では本研究が狙いとする実用自動車触媒の反応を基礎的なモデル反応にて模擬する方法について考察する。この考え方を整理することにより単に活性評価に用いるだけでなく、自動車触媒の個々の構成要素の耐久処理に応用できる。具体的にはこのモデルガスを用いて擬似的な耐久処理をした粉末触媒をXRDやSEM、TEM、XPSといった分析機器にて詳細に解析することにより、複雑な要因の絡んだ実用触媒の状態を個別に整理して解き明かしていくのに役立つ。このようにモデルガスによる模擬試験は、第3章以降の触媒研究の中で核となる重要な手法と成り得るため本章で詳しく述べる。

自動車のエミッション（排気ガス）は各国の法規制により一定の値以下であることが定められており、自動車触媒は車が使用され続ける限り高い浄化活性を維持しなければならない。本章では、まず各国のエミッション測定方法について述べ、次いで触媒劣化に関して市場での劣化状況と高温のエンジン排気ガス中での加速劣化の相関を検討する。また、活性評価としてエンジン排気ガスを用いる方法、それをさらに単純化したボンベガスの混合により排気ガスを模擬したモデルガス試験の考え方とその妥当性について検討していく。

さらにエミッション規制の強化に対応するため次世代の触媒はエンジン始動直後から活性を示し、かつ時として1000℃を超える高温での耐久性を合わせ持つことが望まれている。このような新しい触媒を研究開発していくにあたり実用触媒上で起る化学反応を整理し、熱劣化や化学変化による活性低下を理解することは極めて大切である。その理解により基礎的な触媒化学の反応と結びつけていくことが可能となり、ペロブスカイト触媒をはじめとする今後の新しい触媒の研究開発効率化と実用化へと発展していくものと期待される。

2. エミッション測定方法

自動車排気ガスの法規制に定められた測定方法は大きく分けて日本方式と米国方式と欧州方式がある。各々その国の制限速度や市場での自動車の走行パターンを反映させた"試験モード"を走行する間に排出されるガスの量を測るもので、ガソリン自動車の場合規制対象となっている排気ガスはいずれの国においてもCOとHCとNO_xである。

日本の測定方法は冷間でのエンジン始動後の排気ガスを測る11モードとエンジン暖機後の市場走行を模擬した10.15モードに分けられている(Fig.2-1)。^[1] いずれもシャシダイナモメータと呼ぶ巨大なローラー上を走行し、ローラーの回転抵抗により実走行の路面や風の抵抗を模擬する方法である。定められたモードを走行中に排出されるガスは一定量に希釈されながらバッグに捕獲された後、その濃度が計測される。用いるガス分析計はCOとCO₂の測定には非分散型赤外線分析計(non-dispersive infrared analyzer; NDIR)、HCの測定には水素炎イオン化形分析計(flame ionization detector; FID)、NO_xの測定には化学発光分析計(chemiluminescence analyzer; CLA)を用いると定められている。

アメリカの測定モードは冷間でのエンジン始動を含むロサンゼルス(LA)の市街地での自動車の使用条件をモデル化したものでありLA-4モードと呼ばれる(Fig.2-2)^[2]。欧州の測定モードは冷間始動を含むurban driving cycle(ECE)を4回繰り返した後、120km/hまでの高速走行を含むextra-urban driving cycle(EUDC)を連続して行うよう定められている(Fig.2-3)^[3]。オーストラリア、アジア、中東、中南米諸国、ロシア及びアフリカの一部の国々ではこのいずれかの試験法に従った排気ガス測定を適用している。

3. 自動車触媒の劣化

3-1. 市場での使用環境と触媒劣化

自動車排気ガス浄化触媒は車が使用される限り無交換で、常に排気ガス

第2章 自動車排気ガス浄化触媒の評価手法

規制値を満足する性能を維持し続けなければならない。従ってこの触媒に求められるのは高い耐久性と活性の両立であり、実用触媒開発のためには市場で使用過程中的の触媒を回収してその浄化活性を測定し、また実際に使用されている環境と照らし合わせて劣化現象を理解することが大切である。現在のガソリン車のほとんどは酸素センサを用いて運転時に理論空燃比となるよう、また触媒入口でのガス温度が高温にならないよう電子制御されている。しかし使用過程中には急加速や急な登降坂などの過渡運転領域で燃料増量や燃料カットが作動し、理論空燃比をはずれて運転され触媒床内温度が時として900℃を越えることもある。欧州においてはアウトバーンに代表される速度制限のない道路での高速走行により排気ガス温度が上昇し触媒としては最も過酷な使用環境といえる。一例として欧州の排気ガス測定モードであるECEとEUDCを1パターンづつ連続して走行した時の車速(km/h)と触媒入口付近での酸素センサ出力(A/F)と温度(℃)および触媒内の中心部の温度(℃)をFig.2-4に示す。この走行状態を解析すると、触媒は全走行時間中の32%が800℃を超える高温に、また7%の時間で燃料カットによる酸素大過剰雰囲気曝露に曝されていることが判った。

自動車触媒が使用される環境を酸素分圧で整理すると、酸素過剰側は大気圧 ($-\log PO_2=0.67$)、理論空燃比では $-\log PO_2=2\sim3$ 程度、燃料過剰側でも $-\log PO_2=3\sim4$ 程度である。しかしながら触媒床内で酸素は消費されるため $-\log PO_2=8$ 程度までの還元雰囲気になると見積もられる。

3-2. 疑似劣化方法

自動車触媒の市場での触媒劣化を模擬する方法として、エンジン排気システムに触媒を取付けエンジンダイナモメータ上で高負荷高速運転し強制劣化する手法が一般的に用いられる。耐久条件は触媒の搭載位置や使用環境によって選ばれるが、本研究では下記3つの耐久劣化条件を標準とした。(1)850℃ST-D耐久：理論空燃比でエンジンを運転し、その負荷調整で触媒内部温度が850℃になるよう設定する。空燃比の振れは故意に大きくなるように振幅 $\pm 4.1\%$ (± 0.6 A/F) 周波数0.6Hzで制御することにより、触媒上での酸化還元反応を増大させ劣化を加速させている。

第2章 自動車排気ガス浄化触媒の評価手法

(2)950℃ST-D耐久：850℃ST-Dと同等の操作により、その負荷調整で触媒内部温度が950℃になるよう設定する。ここで容量477cm³以上のモノリス触媒が内部温度950℃となる運転条件において、テストピースサイズの容量17cm³のモノリス触媒は900℃程度までしか内部温度が上昇しないことを特記する。これは触媒内部での発熱量の差によると考えられる。

(3)1050℃AI耐久：上記欧州EUDCなどの高速走行での空燃比変動を再現しながら、触媒床内が実際の使用温度よりも更に高温になるよう運転し加速的に耐久劣化させる最も過酷な方法である。その手順はエンジンを理論空燃比にて40秒間運転し触媒床内温度が850℃になるよう保った後、燃料の過噴射と二次空気の導入により触媒床内で未燃ガスを燃焼させ最高床内温度1050℃を得る (Fig. 2-5) [4]。

3-3. 市場での触媒劣化と疑似劣化による相関性

日本国内市場で走行中の50万台分の自動車触媒を回収し、その触媒を用いて10.15モード走行により浄化率を測定した結果をFig.2-6に示す。対象とした車両はダイハツ工業（株）製ミラおよびムーブの内、使用条件の厳しいスポーツモデルを選んだ。エンジン仕様は排気量660cm³・4気筒・16弁・ターボチャージャー付のJB-JLモデルであり、触媒は熱負荷の高いエンジンのエキゾースト・マニフォールド直下に取り付けられている。触媒仕様は白金ロジウム/アルミナ系で容量は477cm³、貴金属担持量はPtが1.0 mg・cm⁻³、Rhは0.3 mg・cm⁻³である。図中に破線で示したのが同仕様の自動車触媒を上記1050℃AI耐久処理した後の10.15モード走行における浄化率であり、この耐久処理は市場での80000km走行程度の劣化に等しいとみなせる。

4. 自動車触媒の活性評価

4-1. エンジンダイナモメータを用いた触媒評価

車両を用いたエミッション試験の他に実験室にて自動車触媒の特性を評価する最も代表的な試験方法として、エンジンダイナモメータ上で実際の

第2章 自動車排気ガス浄化触媒の評価手法

エンジンを運転しその排気ガスに対する触媒性能を測る方法がある。これには大きく分けて酸化還元各雰囲気での浄化率を求めるスィープ試験と温度に対する触媒活性を測るライトオフ試験がある。以下本研究で用いた標準的な試験条件について述べる。

(1) スィープ試験：触媒入口でのガス温度を400℃一定に保ちながら、エンジンを空燃比(A/F)13から16まで連続的に変化させ触媒入口と出口のガス濃度を比較し浄化率の変化を求める。空燃比の振れはマニフォールド直下での触媒装着を想定して、振幅 $\pm 3.4\%$ ($\pm 0.5A/F$)周波数1.0Hzを標準とする。空間速度(space velocity)は約80000 h⁻¹を標準とする。これは1時間当たり触媒の8万倍の容量のガスが通過することを示す。

(2) ライトオフ試験：触媒入口でのガス温度を30℃・minで昇温させながら触媒入口と出口のガス濃度を比較し浄化率の変化を求める。平均空燃比は理論空燃比に保ち振幅は $\pm 3.4\%$ ($\pm 0.5A/F$)周波数0.5Hzとし、空間速度は約80000 h⁻¹を標準とする。

エンジンダイナモメータを用いた触媒評価の代表例として前出のダイハツ工業製ムーブに採用している自動車触媒を上記1050℃Al耐久処理した後の評価結果をFig.2-7に示す。触媒仕様はPt-Rh/アルミナ系で容量は477cm³、貴金属担持量はPtが1.0 mg・cm⁻³、Rhは0.3 mg・cm⁻³である。スィープ試験の結果の中で特にCOとNOxの浄化率が等しくなる点をCO-NOxクロス点浄化率と呼び、自動車触媒の性能を表す代表的な特性として管理している。またCO、HC、NOxの3成分ともが60%以上浄化されている範囲を60%ウィンドウと呼び、その範囲をA/F幅で示す。ライトオフ試験の結果の中でCO、HC、NOxの各々が50%浄化される温度をT50(℃)、90%浄化される温度をT90(℃)として触媒の温度特性の代表値として用いる。

4-2. モデルガスを用いた触媒評価

モデルガスを用いた触媒評価はFig.2-8に示す固定床流通式の活性評価装置(CAT-11)を自作して実施した。モデルガスを用いた触媒評価を実施するにあたり、エンジン排気ガスの模擬試験の考え方について若干説明す

る。排気量 $660\text{cm}^3 \cdot 3\text{気筒} \cdot 12\text{弁}$ のエンジン(ダイハツ工業製EF-ZL)をエンジンダイナモメータ上で回転数 2000rpm 、負荷 -267Pa の条件でA/Fを10から22までスイープ運転させたときの各A/F点での排気ガス組成をTable 2-1に示す。表の左端のA/Fはジルコニア質の酸素センサにより示された値でありエンジンの運転制御にフィードバックされる。ここで空気過剰率を示す λ は運転空燃比(A/F)を理論空燃比(14.6)で割った値である。またS-numberは触媒反応が酸素の授受で整理されることに注目して次式によって定義される[5]。

$$\text{Stoichiometry (S-number)} = \frac{2[\text{O}_2] + [\text{NO}]}{[\text{CO}] + [\text{H}_2] + 3[\text{CH}_2]} \quad (1)$$

ここで[]は各々のガス濃度を表し、 CH_2 は炭化水素をC1換算で示した濃度でありプロピレンをその代表として近似した。また、排ガス中の H_2 の割合はガスクロマトグラフィーの分析結果より、COの1/3と見なして求めた値をTable 2-1に示した。

次にこれを模擬するにあたり、HCとしてプロピレンとプロパンを、 NO_x としてNOを用いてTable 2-2に示すようにA/Fが13から20までのモデルガス組成を決定した。この時の計算式は(2)による。

$$\text{Stoichiometry (S-number)} = \frac{2[\text{O}_2] + [\text{NO}]}{[\text{CO}] + [\text{H}_2] + 9[\text{C}_3\text{H}_6] + 10[\text{C}_3\text{H}_8]} \quad (2)$$

またエンジン排気ガスの酸化還元変動を模擬するためのパータバージョンとして標準的に(1% O_2)と(1.5%CO + 0.5% H_2)を交互に添加する。理論空燃比のA/F=14.6に相当する $\lambda=1.000$ のガスに対し燃料リッチ側では $\lambda=0.966$ 、燃料リーン(酸素過剰)側では $\lambda=1.034$ となり $\pm 3.4\%$ の振幅となる(Table 2-3)。第5章ではさらに大きな振幅を与える試験も実施した。

以上の考え方に基づきモデルガスを用いた活性評価試験を定めた。この

第2章 自動車排気ガス浄化触媒の評価手法

試験はエンジンによる試験同様に下記2種を標準とする。

(1) ステップ・スキャン試験：触媒入口でのガス温度を400℃一定に保ちながら、モデルガスを空燃比(A/F)13から16まで段階的に変化させ触媒入口と出口のガス濃度を比較し浄化率の変化を求める。空燃比の振れは振幅 $\pm 3.4\%$ (± 0.5 A/F) 周波数0.5Hzを標準とする。空間速度(Space velocity)は約80000 h⁻¹を標準とする。

(2) ライトオフ試験：触媒入口でのガス温度を20℃・minで昇温させながら触媒入口と出口のガス濃度を比較し浄化率の変化を求める。平均空燃比は理論空燃比に保ち振幅は $\pm 3.4\%$ (± 0.5 A/F) 周波数0.5Hzとし、空間速度は約80000 h⁻¹を標準とする。

前述の1050℃耐久触媒の先端面心部から直径30mm長さ50mmの試験片をくりぬき上記のモデルガス評価装置(CAT-11)を用いて上記2つの試験を実施した。結果をFig. 2-9に示す。

モデルガス触媒評価の代表例として先ほどの1050℃耐久触媒の先端面心部から直径30mm長さ50mmの試験片をくりぬき上記のモデルガス評価装置(CAT-11)を用いて上記2つの試験を実施した。結果をFig. 2-9に示す。ステップ・スキャン試験においてもCO-NO_xクロス点浄化率と60%ウィンドウを、ライトオフ試験の結果の中でT₅₀(℃)とT₉₀(℃)を触媒の温度特性の代表値として用いることは同様である。

4-3. エンジンとモデルガスを用いた触媒評価の比較

エンジンダイナモメータ上でのエンジン排気ガスを用いた触媒性能試験とモデルガスによる触媒性能試験の結果を比較する。先にも述べたように1050℃AI耐久した同一の触媒をエンジン排気ガスにて評価した後、先端中心部をくりぬいた試験片をモデルガスで測定した。CO-NO_xクロス点浄化率と60%ウィンドウ幅をFig. 2-10に、50%および90%浄化温度をFig. 2-11に示す。CO-NO_xクロス点浄化率と60%ウィンドウ幅は非常に良く一致している。50%浄化温度が大きく異なるのはエンジン排気ガスを用いた試験の場合、ガスの持つ熱量は排気管や触媒ケース等に奪われるため触媒が加熱されにくいことが原因していると考えられる。しかしなが

ら一旦触媒が活性化すると発熱量も多いため、急激に触媒内部温度が上が
り90%浄化まで一期に触媒反応が起っている。

自動車触媒の反応を酸素の授受で整理したモデルガスによる評価が、一
定温度での触媒活性測定に対してよく一致することが確認できたことは極
めて重要である。これにより実用触媒で起こる化学変化を模擬したモデル
ガスの有効性が示され、今回の自動車触媒の研究の中でモデルガスによる
評価や耐久処理を活用していくことの位置付けが出来たものと言える。こ
の考え方により、さらに単純化した耐久用モデルガス組成をTable 2-4に、
モデルガス耐久装置をFig. 2-12に示す。これにより自動車排気ガスを模
擬した酸化還元変動雰囲気による耐久（以下Redox耐久と呼ぶ）が実施
できる。Redox耐久時の酸素分圧は酸素過剰側は $-\log PO_2=2$ 、燃料過
剰側は $-\log PO_2=7$ 程度である。モデルガス耐久処理の代表例として
1000℃2時間Redox耐久の試験スケジュールをFig. 2-13に示した。

5. 結論

本章では各国のエミッション測定方法、市場での触媒劣化状況と疑似劣
化の相関、エンジン排気ガスを用いた活性評価といった実機レベルでの触
媒評価に触れた後、モデルガス試験の考え方とその妥当性について検討し、
それが有効であることを確認した。これにより本研究において第3章以降
このモデルガス試験手法を活用し、活性評価だけでなく触媒の構成要素で
ある粉末状の触媒の耐久にもモデルガス耐久装置を用いていくことの基本
的な位置付けが出来たものと考ええる。

次章ではモデルガス試験が白金系触媒と同様にペロブスカイト触媒に対
しても有効であることを確認する。さらにモデルガスによって耐久処理し
たペロブスカイト粉末触媒を、基本的なプロパン酸化活性測定と結晶構造
安定性の研究に用い、この手法が次世代触媒の研究開発にとって有効であ
ることを再度確認していく。

参考文献

- [1] TRIAS (Traffic safety and nuisance research institute's automobile type approval test standard) 23-4-1991, "ガソリン自動車アイドリングおよび10・15モード排出ガス試験方法" (1991).
TRIAS 23-3-1980, "ガソリン自動車11モード排出ガス試験方法" (1980).
例えば自動車認証制度研究会編, 新型自動車審査関係基準集などに掲載されている.
- [2] FTP(Federal Test Procedure) 72.
- [3] European commission proposal, III/5004/96-EN REV 2 (1996).
- [4] G.S. Sims and S. Johri, *SAE Paper* 881589 (1988).
- [5] H. Muraki and Y. Fujitani, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25(1986) 414.

Table 2-1. Compositions of engine exhaust gases

A/F	λ	S-number ^a	Gas concentration ^b (ppm)				
			CO	HC ^c	O ₂	NOx	CO ₂
10.0	0.685	0.011	127000	5000	1000	100	71950
11.0	0.753	0.019	96000	4250	1200	280	91000
12.0	0.822	0.033	67000	3500	1460	400	108000
13.0	0.890	0.080	35000	2750	1800	800	122000
14.0	0.959	0.361	15000	2200	4100	1400	136000
14.3	0.979	0.560	11300	2000	5000	1800	140000
14.6	1.000	0.998	7000	1900	6400	2200	140000
14.9	1.021	1.638	5200	1800	8800	2600	135000
15.2	1.041	2.506	3500	1850	11300	3000	132000
16.0	1.096	5.333	1800	2000	20500	3800	124000
17.0	1.164	9.000	600	2200	32000	2600	119000
18.0	1.233	11.599	400	2400	44000	1700	115000
19.0	1.301	13.317	300	2600	54000	1200	110000
20.0	1.370	14.608	210	2800	63000	800	105000
21.0	1.438	15.272	150	3000	70000	500	99000
22.0	1.507	15.745	150	3200	77000	300	94000

^a The stoichiometry number defined as equation (1).

^b More than 10% of water vapor was contained in all cases.

^c Hydrocarbons were calibrated by using methane (C1).

Table 2-2. Compositions of simulated "model" gases

A/F	λ	S-number ^a	Gas concentration ^b (ppm)						
			CO	H ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	O ₂	NOx	CO ₂
13.0	0.890	0.080	13500	4500	500	133	100	1700	80000
13.5	0.925	0.179	12000	4000	500	133	1100	1700	80000
14.0	0.959	0.363	7000	2333	500	133	1900	1700	80000
14.2	0.973	0.495	7000	2333	500	133	2900	1700	80000
14.3	0.979	0.560	7000	2333	500	133	3400	1700	80000
14.4	0.986	0.705	7000	2333	500	133	4500	1700	80000
14.5	0.993	0.851	7000	2333	500	133	5600	1700	80000
14.6	1.000	0.996	7000	2333	500	133	6700	1700	80000
14.7	1.007	1.207	6000	2000	500	133	7500	1700	80000
14.8	1.014	1.384	5000	1667	500	133	7800	1700	80000
14.9	1.021	1.640	5000	1667	500	133	9400	1700	80000
15.0	1.027	1.925	4000	1333	500	133	9900	1700	80000
15.2	1.041	2.512	3000	1000	500	133	11500	1700	80000
15.6	1.068	3.729	3000	667	500	133	15000	1700	80000
16.0	1.096	5.344	1000	333	500	133	18300	1700	80000
17.0	1.164	9.028	1000	333	500	133	31500	1700	80000
18.0	1.233	11.623	1000	333	500	133	40800	1700	80000
19.0	1.301	13.326	1000	333	500	133	46900	1700	80000
20.0	1.370	14.637	1000	333	500	133	51600	1700	80000

^a The stoichiometry number defined as equation (2).^b 4% of water vapor was added in each gas for evaluation, or 10% of water vapor was added in each gas for aging.

Table 2-3. Compositions of perturbations at stoichiometric point

A/F	λ	S-number ^a	Gas concentration ^b (ppm)						
			CO	H ₂	C ₃ H ₆	C ₃ H ₈	O ₂	NO _x	CO ₂
Rich	0.966	0.429	22000	7333	500	133	6700	1700	80000
Stoichio	1.000	0.996	7000	2333	500	133	6700	1700	80000
Lean	1.034	2.314	7000	2333	500	133	16700	1700	80000

^a The stoichiometry number defined as equation (2).

^b 4% of water vapor was added in respective gases.

Table 2-4. Gas compositions for "Redox" aging

	Rich	Inert	Lean
H ₂	0.5%	—	—
CO	1.5%	—	—
O ₂	—	—	1.0%
CO ₂	8.0%		
N ₂	Balance		
H ₂ O	10%		

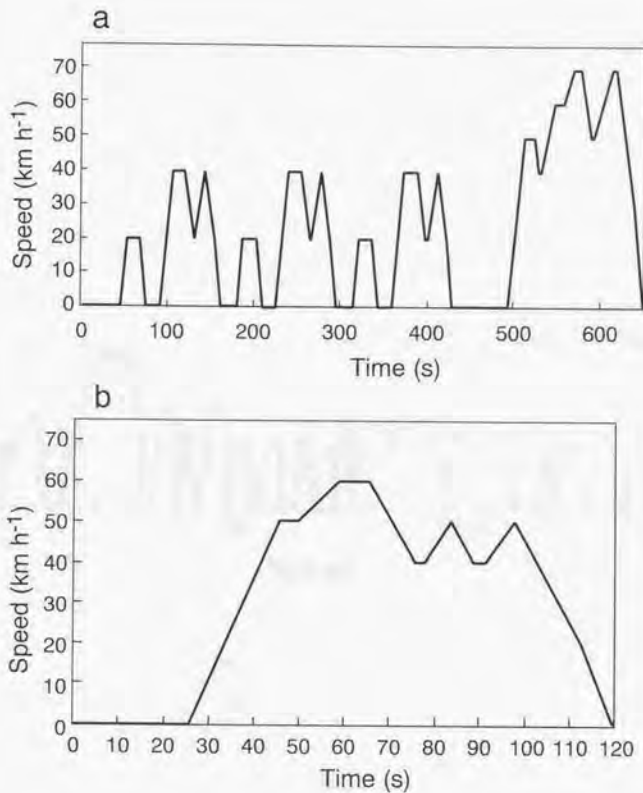


Fig. 2-1. Japan emissions testing modes.

a: 10.15 mode, hot cycle.

Length; 4.16 km, duration; 660 s, maximum speed; 70 km h⁻¹,
average speed; 22.7 km h⁻¹.

b: 11 mode, cold cycle (4 times).

Length; 1.021 km, duration; 120 s, maximum speed; 60 km h⁻¹,
average speed; 30.6 km h⁻¹.

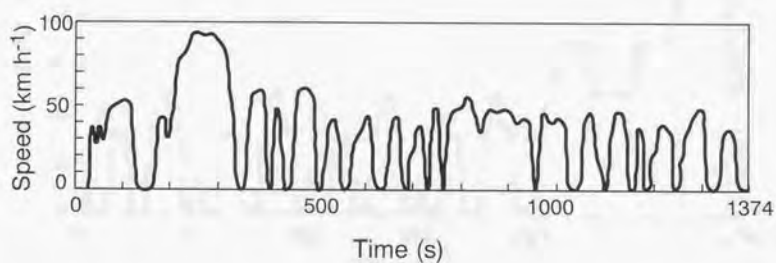


Fig. 2-2. US federal test procedure.

Known as FTP 72, EPA II, UDDS, LA-4.

Total duration; 1374 s, maximum speed; 91.2 km h⁻¹.

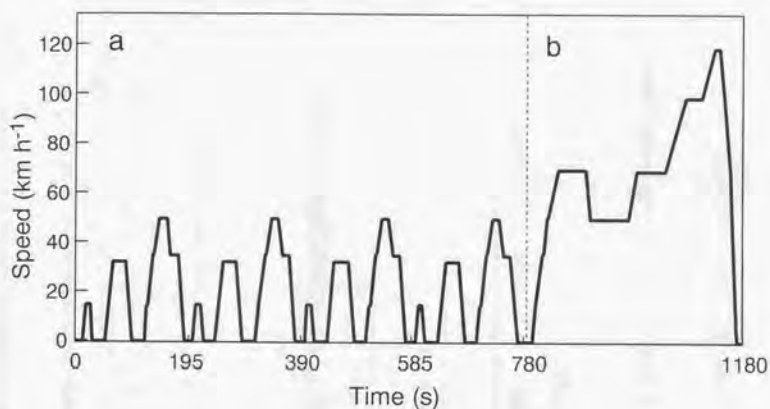


Fig. 2-3. Driving cycle for European union.

a: ECE, urban cycle for economic commission for Europe.
b: EUDC, extra-urban driving cycle.

Length; 11.007 km, total duration; 1220 s,
maximum speed; 120 km h⁻¹, average speed; 33.6 km h⁻¹.

Planned for EC 2000: Modification of the start-up phase;
deletion of the 40 sec. idle period prior bag sampling start.
Simultaneous engine crank and bag sampling start.

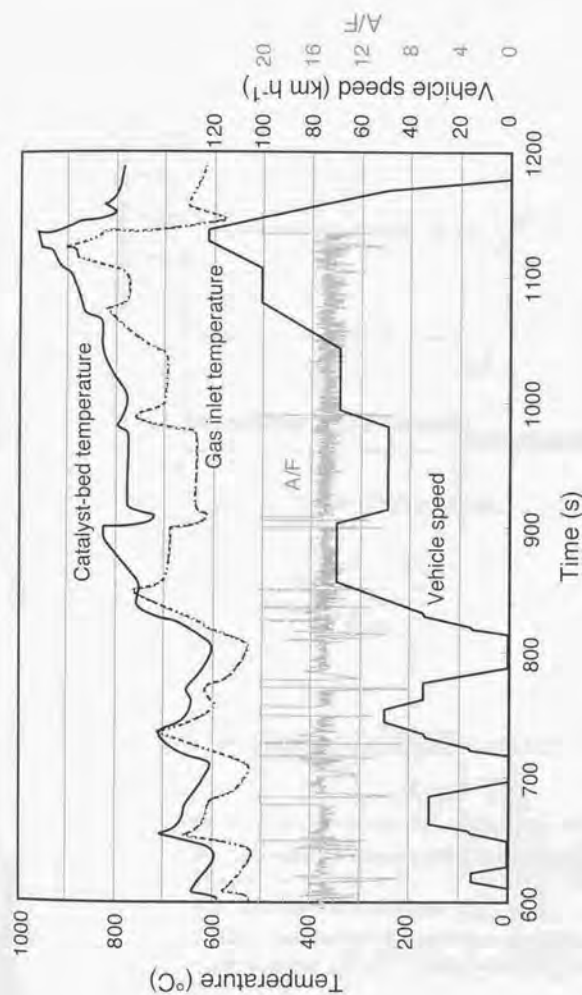


Fig. 2-4. Temperatures and A/F fluctuations of exhaust gases.

Test procedure: European driving cycle ECE(1 time) and EUDC.

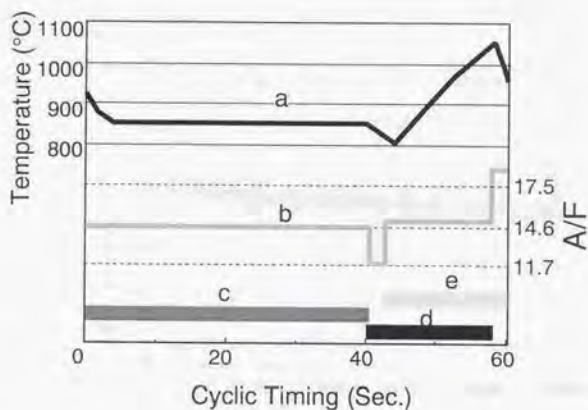


Fig. 2-5. Experimental schedule of 1050°C aging.

This 60-second-cycle was repeated for 50 or 60 h.

^a Bed temperature: The temperature measured in the center of catalyst bed.

^b A/F: Air fuel ratio in weight.

^c Feedback controlled: Electronically controlled to run at a stoichiometry (A/F=14.6) by a feedback system using an O₂ sensor.

^d Excess fuel: Excess fuel condition without feedback control.

^e Secondary air: Compressed air was injected.

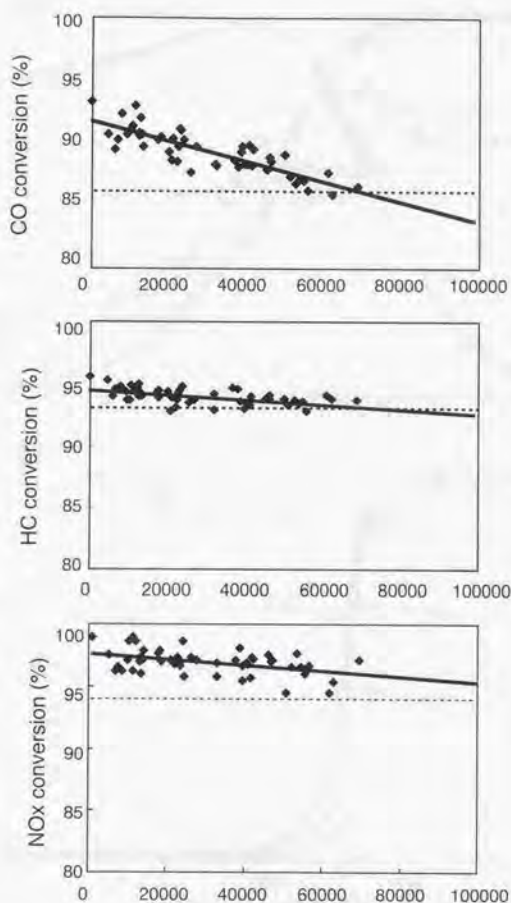


Fig. 2-6. A survey for durability of in-use (used) catalysts.

Catalysts: Pt-Rh/Alumina catalysts taken back from in-use vehicles.

Testing vehicle: Daihatsu "MOVE" 660 cm³, 3AT, Inertia; 875 kg.

◆ ; Results of exhaust gas conversion of in-use catalysts
calculated from vehicle emissions evaluation
according to Japanese 10.15 mode.

— ; Linear regression analysis.

----- ; Exhaust gas conversions applying the catalyst
after aging of 1050 °C.

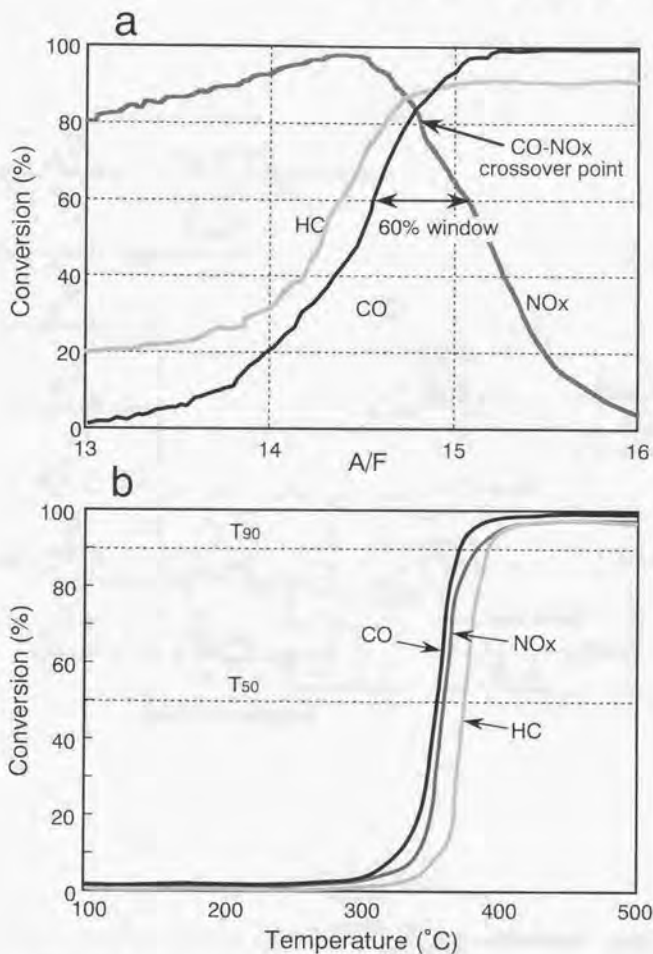


Fig. 2-7. Evaluation of automotive three-way catalysts using engine exhaust gases on dynamometer.

a: Sweep test at 400 °C.

b: Light-off test at stoichiometric point.

Catalysts: Pt-Rh/Alumina ($1.0-0.3 \text{ g cm}^{-3}$), 477 cm^3 .

Aging: 1050 °C for 50 h.

Fluctuations of A/F: $\pm 3.4\%$ at 1.0 Hz,

Space velocity; 80000 h^{-1} .

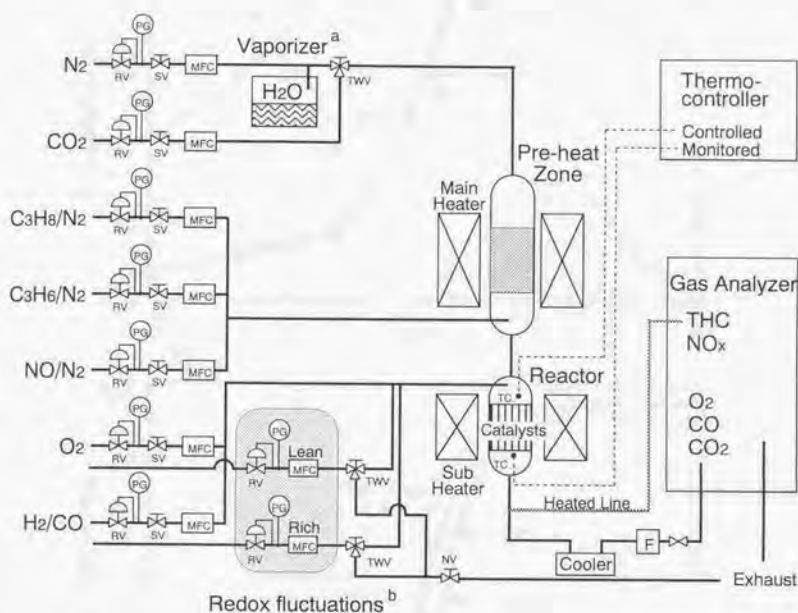


Fig. 2-8. Catalyst testing apparatus using simulated model gases. (CAT-11).

a Vaporizer; 4% H_2O vapor was added for evaluation.

b Redox fluctuations: Alternating O_2 and H_2/CO .

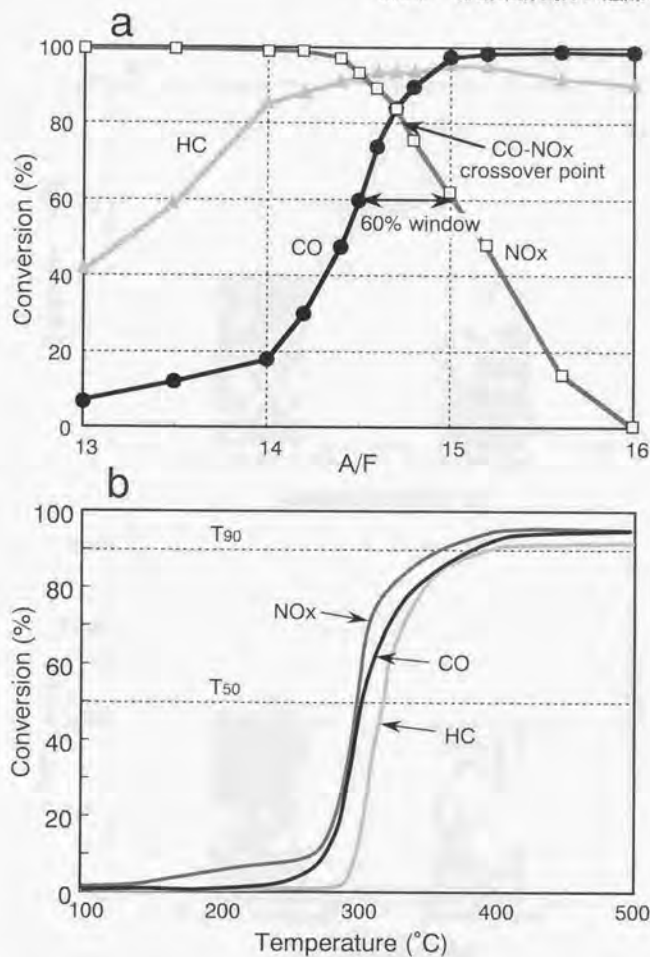


Fig. 2-9. Evaluation of automotive three-way catalysts using model gases of CAT-11.

a: Sweep test at 400 °C.
 b: Light-off test at stoichiometric point.
 Catalysts: Pt-Rh/Alumina (1.0-0.3 g cm⁻³), 35 cm³.
 Aging: 1050 °C for 50 h.
 Fluctuations of A/F: ± 3.4% at 0.5 Hz.
 Space velocity: 81000 h⁻¹.

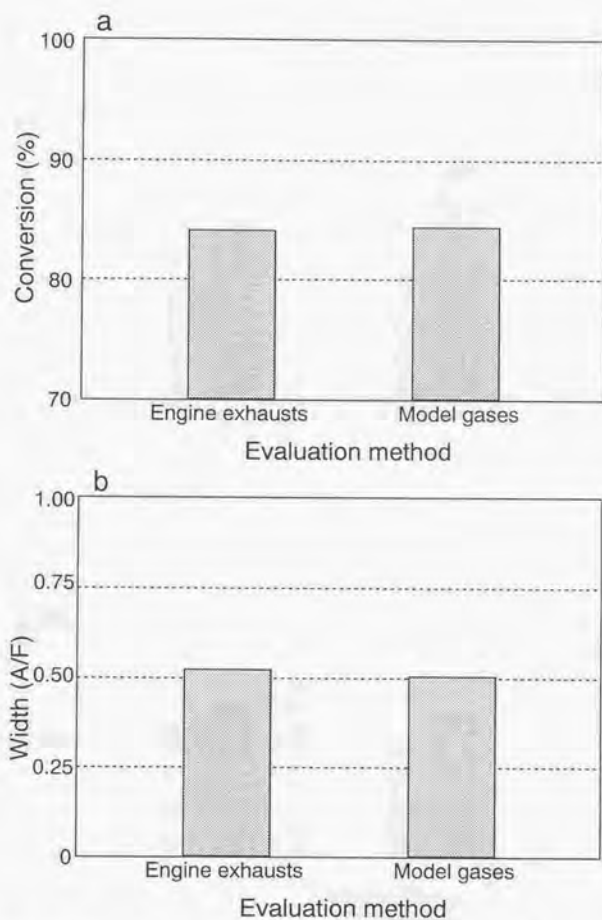


Fig. 2-10. Comparison between evaluation methods (Engine sweep test vs. model step scan test)

a: Conversion at CO-NOx crossover point.

b: 60% window.

Catalysts: Pt-Rh/Alumina with $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$;

477 cm^3 for engine exhaust test,

then cored to 35 cm^3 for model gas test.

Aging: 1050 $^{\circ}\text{C}$ for 50 h.

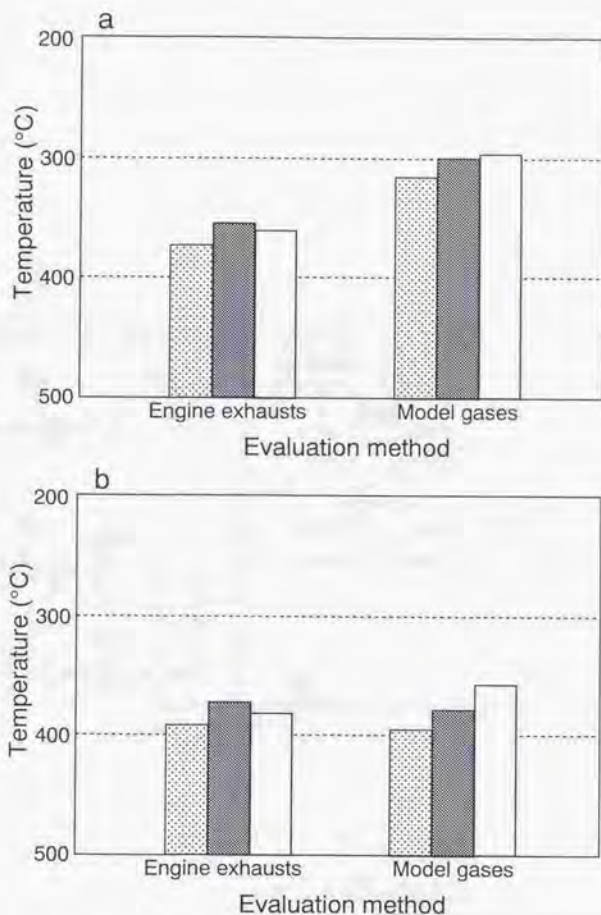


Fig. 2-11. Comparison between evaluation methods (Engine exhaust light-off test vs. model gas light-off test).

a: Temperature of 50% conversion (T_{50}).

b: Temperature of 90% conversion (T_{90}).

Catalysts: Pt-Rh/Alumina with $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$;

477 cm^3 for engine exhaust test,

then cored to 35 cm^3 for model gas test.

Aging: 1050 °C for 50 h.

Three-way catalytic activity: ; HC conversion, ; CO conversion, ; NOx conversion.

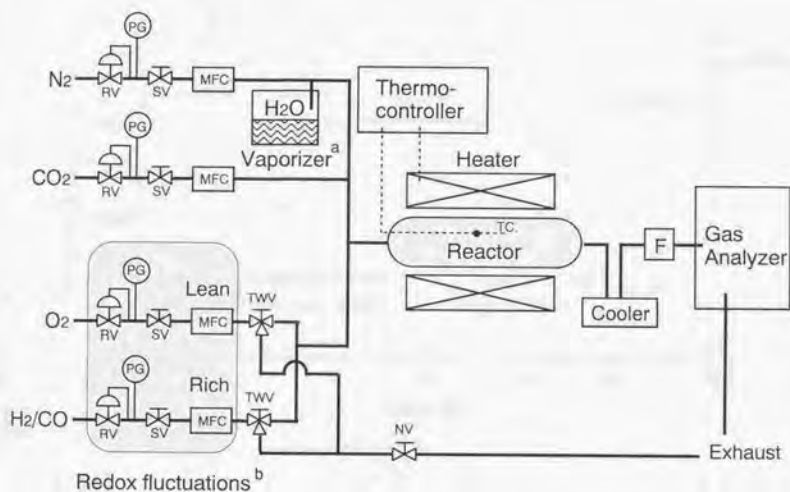


Fig. 2-12. Aging apparatus for catalyst evaluation (ACE-01).

^a Vaporizer: 10% H_2O vapor was added for aging.

^b Redox fluctuations: Alternating O_2 and H_2/CO .

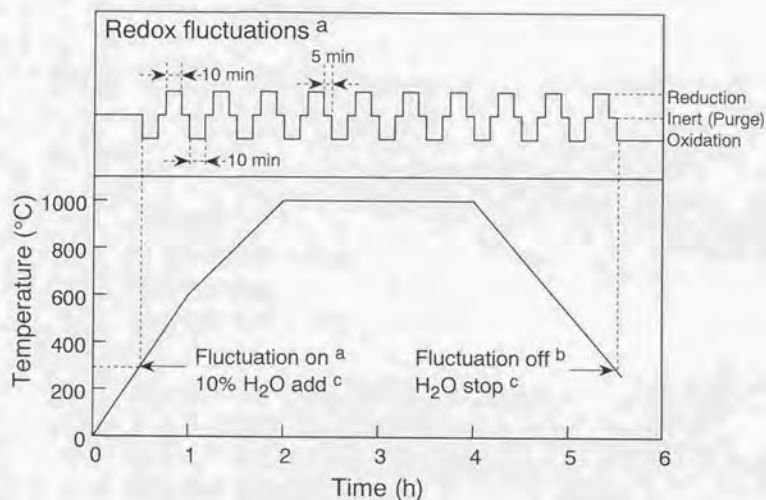


Fig. 2-13. Experimental schedule of redox aging treatment by aging apparatus using model gases (ACE-01).

- a Redox fluctuations: Alternating between reduction (10 min), inert (5 min) and oxidation (10 min) gases above 300 °C.
- b Fluctuation off: Stopped in oxidation atmosphere below 300 °C.
- c H₂O: 10% H₂O vapor was added above 300°C and stopped below 300 °C.

第3章；ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

1. 緒言

2. 実験

2-1. 触媒調製

2-2. 触媒の高温耐久処理

2-3. 触媒活性測定

2-4. 粉末触媒のキャラクタリゼーション

3. 結果

3-1. 粉末触媒のプロパン酸化活性測定結果

3-2. モノリス触媒の活性測定結果

3-3. 粉末触媒の比表面積と結晶構造

3-4. 粉末触媒の再酸化処理結果

4. 考察

4-1. ペロブスカイト粉末触媒とモノリス触媒の比較

4-2. ペロブスカイト触媒の活性・耐久性と構造安定性

5. 結論

第3章 ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

1. 緒言

ペロブスカイト型酸化物の中で触媒として重要なものは、Aサイトに希土類金属をBサイトに遷移金属イオンを含む系であり、その触媒特性は主としてBサイトの遷移金属イオンに支配される。 LaMO_3 ($M=\text{Cr, Mn, Fe, Co}$)においては、その触媒活性序列は $\text{Co} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Cr}$ となり、各金属の単独酸化物の活性序列と一致することはよく知られている。[1-5]。

しかしながら自動車触媒は脱臭等の民生用の触媒とは異なり、1000℃近い高温かつ酸化還元変動雰囲気といった極めて厳しい環境で用いられることが特徴である。本章ではこの環境における $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 系 ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) ペロブスカイト触媒のBサイトのCoとFeの比率の違いによる触媒の耐久処理後の活性の差異を、実際のエンジン排気ガス中やそれを模擬したモデルガスを活用して評価した。更に酸化還元変動モデルガス中で耐久処理した粉末触媒の結晶構造を解析し、その安定性が触媒活性に与える影響をより基礎的なプロパン酸化活性によって整理した。

特に本章ではペロブスカイト触媒を用いて複雑な要因が絡んだ実用エンジン排気ガス触媒の性能と反応を、モデルガスとモデル触媒によるモデル反応といった触媒化学の基礎的知見と相関付けることを試みた。このことは基礎的な触媒研究と実用触媒の開発を結びつけていく上で極めて重要な課題であると考えている [6]。

2. 実験

2-1. 触媒調製

2-1-1. 粉末触媒の調製

$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト型結晶構造を持つ6種の ($x=0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0$) 粉末触媒をアルコキシド法にて調

第3章 ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

製した (Table 3-1)。

各金属エトキシエチレート $M^{3+}(\text{OC}_2\text{H}_4\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ をトルエンにて溶解し、脱イオン水を徐々に滴下して褐色の沈殿物を得た後、減圧下で溶剤と水を除去して黒褐色の前駆体を得た。この前駆体を60℃にて通風乾燥した後、大気中700℃で4時間焼成しペロブスカイト粉末触媒を得た。これを調製後 (as prepared) 触媒と呼ぶ。ペロブスカイト結晶は通常酸素の格子欠陥を含んでいるが、本論文ではこれらのペロブスカイト触媒を $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ と表す。

2-1-2. モノリス触媒の調製

“モノリス触媒”とは自動車排気ガス浄化用触媒に用いられるハニカム形状のモノリス(単柱状)基材に触媒成分をコーティングした試料を言う。この基材はコージェライト質で1mm²あたり0.62セルの4角形の穴が貫通している。調製したペロブスカイト粉末触媒を用いてTable 3-2に示す3種のモノリス触媒を得た。

Type I ; ペロブスカイト粉末触媒に脱イオン水とゾル状酸化ジルコニウム(日産化学製)を加えよく攪拌混合してスラリー状にし、モノリス基材に注入し余剰分を吹き払い一晚乾燥し、大気中700℃にて3時間焼成してペロブスカイト・モノリス触媒を得た。

Type II ; 硝酸パラジウム水溶液(田中貴金属工業製)をPd量が0.0339gとなるよう秤量し、脱イオン水を加えて希釈しパラジウム担持液とした。ウォーターバスにて40℃に保った担持液中へ上記モノリス触媒を2時間浸し、乾燥後大気中700℃にて3時間焼成してパラジウム含有ペロブスカイト・モノリス触媒を得た。

Type III ; $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ または $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ ペロブスカイト粉末触媒に同量の $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粉末と脱イオン水とゾル状酸化ジルコニウムを加えスラリー状にし、モノリス基材に注入し余剰分を吹き払った後一晚乾燥し、大気中700℃にて3時間焼成した。更に前記と同様の方法にてPdを含有させた[7]。

各々を耐久後の触媒と区別して調製後 (as prepared) 触媒と呼ぶ。

第3章 ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

2-2. 触媒の高温耐久処理

2-2-1. 粉末触媒のモデルガス耐久処理

ペロブスカイト粉末触媒は第2章のFig.2-12に示した耐久装置ACE-01にてTable2-4に示したモデルガス流中でRedox処理し、ペロブスカイト触媒の構造と触媒活性を解析するのに用いた。耐久処理温度と時間は900℃にて2時間保持、900℃にて20時間保持、1000℃にて2時間保持の3通りとした [8]。また比較としてペロブスカイト粉末触媒を大気中900℃で2時間仮焼した。

2-2-2. 粉末触媒の再酸化処理

モデルガス流中で1000℃にて2時間Redox処理したペロブスカイト粉末触媒を大気中1000℃で2時間仮焼し再酸化処理した。

2-2-3. モノリス触媒のエンジン排気ガス耐久処理

モノリス触媒は電子制御燃料噴射システムを持つ排気量1500cm³の直列4気筒エンジン（ダイハツ工業製HE-E型）をダイナモメータ上で回転数約5000rpmにて運転してその排気ガスを用いて高温耐久処理した。

Type IとType IIの触媒はエンジン排気系に同時に6試料装着し、触媒入口でのガス温度が900℃となるよう負荷調整し50時間耐久処理した [9]。空燃比(A/F)の制御は周波数0.6Hzで±4.1%変動するよう調整した。2つのType III触媒は第2章で示す1050℃AI耐久処理を50時間続けた [10]。

2-3. 触媒活性測定

2-3-1. 粉末触媒のプロパン酸化活性測定

ペロブスカイト粉末触媒のプロパン酸化活性を試料調製後、モデルガス耐久処理後および大気中での仮焼処理後に固定床流通式の反応装置を用いて測定した [11~13]。測定に用いた粉末触媒の質量は20~300mgの範囲で活性に応じて調整した。反応前に300℃のO₂気流中で1h処理した。反応ガスの組成はC₃H₈:0.83%、O₂:33.3%、N₂:balanceとした。混合ガスの流速は60cm³・min⁻¹に測定温度は227℃と277℃に設定した。生

第3章 ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

成ガスはガスクロマトグラフィにボラパックQカラムを用いて分析した。

2-3-2. モデルガスを用いた活性測定

Type I と Type II のモノリス触媒の三元活性は、第2章に示したモデルガス反応装置(CAT-11)を使って測定した。反応の予備処理として、触媒試料は550℃の理論空燃比のガス流中で15分間処理した。触媒活性は400℃にて酸化ガスと還元ガスを周波数0.5Hzにて交互に切替えて測定した。各々のガス組成はTable 2-4に示したものと同一である。ガス流速は $23000\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ 、空間速度に換算し約 $81,000\text{h}^{-1}$ とエンジンをを用いた評価と同等とした。

2-3-3. エンジン排気ガス浄化活性測定

Type III の2つのモノリス触媒の活性測定は前記HE-Eエンジンをを用い、周波数1.0HzにてA/Fを $\pm 6.8\%$ 振動させながらA/F=13から16まで連続的に変化させて運転し、触媒通過前後のHC、COとNO_xを測定し浄化率を求めた。空間速度は $80,000\text{h}^{-1}$ に、触媒入口でのガス温度は熱交換器により400℃に保持した。

2-4. 粉末触媒のキャラクタリゼーション

調製後と各種耐久処理後のペロブスカイト粉末触媒の比表面積をBET法にて測定して求めた。各試料の結晶構造は粉末X線回折装置(XRD)にてCo K α 線を用いて測定した。また、Fig. 3-1に示した手順で粉末触媒を溶解した溶液のCe濃度をICPにて測定しペロブスカイト結晶に固溶できなかったCeO₂の量を求めた。

調製後並びに各高温耐久処理後の $x=0$ と $x=0.6$ の試料は炭酸ナトリウムを用いたアルカリ融解法にて全量溶解しICPにて濃度測定し、バルク組成を調べた。また調製後とRedox雰囲気にて1000℃2時間耐久処理をした $x=0$ と $x=0.6$ の粉末触媒は、X線光電子分光分析装置(XPS)を用いLa 3d、Ce 3d、Co 2p、Fe 2pピークから表面の状態を分析した。

3. 結果

3-1. 粉末触媒のプロパン酸化活性測定結果

調製後および各種耐久処理後のペロブスカイト粉末触媒の227℃と277℃における質量あたりのプロパン酸化活性をFig. 3-2に示す。

まず227℃における粉末触媒の酸化触媒活性に注目する。大気中で700℃で調製した試料と大気中900℃で2時間仮焼した試料の触媒活性はBサイトのCoの比率に支配され、 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ のxが大きくなるにつれて低下した。ところが、 $x=0$ と0.2の試料は酸化還元変動雰囲気でのRedox耐久により活性が低下し、耐久時間の延長と耐久時間の上昇に伴い活性低下はさらに進行した。xの割合が増加するに従いRedox耐久処理による活性低下の度合いは小さくなる。しかしながら $x=1.0$ は耐久性は高いものの、触媒活性は全ての場合において最も低かった。

277℃でのプロパン酸化活性も227℃のものと同様の傾向を示した。最も過酷なRedox変動雰囲気下で1000℃2時間耐久処理後の粉末触媒の活性序列は、 $x=0.6 > x=0.4, 0.8 > x=0, 0.2 > x=1.0$ の順となった。

3-2. モノリス触媒の活性測定結果

エンジン耐久処理前後のType I とType II のモノリス触媒を理論空燃比のモデルガスを用いて400℃で三元活性を測定した結果をFig. 3-3とFig. 3-4に示す。また、エンジン排気ガス中で最高温度1050℃にて耐久後のType IIIモノリス触媒の活性評価結果をFig. 3-5に示す。

3-2-1. Type I : ペロブスカイト・モノリス触媒

エンジン耐久処理前後のペロブスカイト・モノリス触媒(Type I)は、いずれの組成においても NO_x 還元に対する触媒活性を示さなかった(Fig. 3-3)。触媒調製後はCOとHC酸化に対する活性は $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ のxが大きくなるにつれて低下した。COの酸化率は $x=0$ から0.6まで90%を超える高い値であったが、HCに対しては $x=0$ の40%を最大としてxが大きくなるにつれて低下した。エンジン排気

第3章 ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

ガス中にて900℃で50時間耐久した後の活性序列は、 $x=0.6 > x=0.4 > x=0.2 > x=0 > x=0.8 > x=1.0$ の順となった。 $x=1.0$ の試料はほとんど触媒活性を示さなかった。

3-2-2. Type II : Pd担持ペロブスカイト・モノリス触媒

Pdを担持したペロブスカイト・モノリス触媒(Type II)は、NO_xの還元に対する触媒性能が発現し、触媒調製後は全組成で良好な三元活性を示した(Fig.3-4)。またPdの触媒活性が高いためペロブスカイト触媒の組成による活性差はあまり明らかではない。エンジン排気ガス中にて900℃で50時間耐久した後の活性序列はHC浄化能の差は殆どなかったが、COとNO_xの浄化に対する触媒活性に差が見られ、その序列は $x=0.6 > x=0.4 > x=0.2, 0.8 > x=0 > x=1.0$ の順となった。

3-2-3. Type III : Pd担持ペロブスカイト・セリア実用触媒

エンジン排気ガス中にて1050℃で50時間耐久した後のType IIIモノリス触媒の活性評価結果をFig.3-5に示す。グラフの横軸はA/Fを示し、各々のA/Fにおいて±6.8%に相当する振動を内包している。 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ を含むモノリス触媒のCO-NO_xクロス点浄化率は62.4%であった[9]。一方 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ を含むモノリス触媒は耐久処理後も良好な触媒活性を示した。CO-NO_xクロス点浄化率は87.9%であった。活性序列は、 $x=0.6 > x=0$ となった。

3-3. 粉末触媒の比表面積と結晶構造

調製後、並びに各種耐久処理後の触媒の比表面積をTable3-1に示した。調製後の試料はいずれも $20\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 以上の高い比表面積を持つが、高温耐久処理により大幅に低下した。比表面積の減少は温度が高いほど、また保持時間が長いほど焼結が進むことが判る。

X線回折測定の結果をFig. 3-6 からFig. 3-11 に示した。結晶構造はJCPDSカードを参照して同定した [14]。調製後触媒はいずれもABO₃型のペロブスカイト相が支配的であり、大気中900℃にて2時間仮焼するこ

第3章 ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

とにより更にペロブスカイト結晶は発達してピークがシャープになっていることが判る。 $x=0\sim0.4$ は六方晶系(hexagonal)の LaCoO_3 (JCPDS 25-1060)、 $x=0.6\sim1.0$ は斜方晶系(orthorhombic)の LaFeO_3 (JCPDS 37-1493)のペロブスカイト結晶に同定された。

一方、 $x=0$ の粉末触媒は酸化還元変動雰囲気中で耐久処理をした場合、処理時間の延長と温度の上昇に従い ABO_3 型のペロブスカイト相が還元されて K_2NiF_4 型の結晶相に変化し、同時に CoO や CeO_2 といった相が生成していることが確認された[15]。 K_2NiF_4 型結晶はペロブスカイト型結晶構造と岩塩型の結晶構造が交互に連続する層状構造を持つ。 K_2NiF_4 型の結晶相は $x=0.2$ および $x=0.4$ でも観察されたが x の増加に従い減少し、ペロブスカイト相が支配的となる。 $x=0.6$ 、 $x=0.8$ および $x=1.0$ の粉末触媒は高温大気中、あるいはRedox変動雰囲気中でも比較的安定した構造を持つことが確認できた。 $x=1.0$ の試料は酸化還元変動雰囲気中で耐久処理することにより、 ABO_3 型のペロブスカイト単一相となり調製後触媒よりも均一性が増加した。

X線回折の結果よりペロブスカイト結晶のLaと置換固溶できるCe量は限られていることが判った。残りのセリウムは CeO_2 として存在する[12, 16]。溶解分析によって求めた CeO_2 の存在割合をTable 3-3に示す。

次に $x=0$ と $x=0.6$ の試料をアルカリ融解した溶液をICPにて定量分析した結果をTable 3-4に示す。この値は各々の試料のバルク組成を示している。またXPSによる試料表面での定量分析の結果をTable 3-5に示した。

3-4. 粉末触媒の再酸化処理結果

モデルガス流中で 1000°C にて2時間Redox処理した $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ ペロブスカイト粉末触媒を、大気中 1000°C で2時間仮焼し再酸化処理した後のX線回折測定結果をFig. 3-12に示す。比較のために再酸化処理前の、モデルガス流中で 1000°C にて2時間Redox処理した粉末触媒の測定結果と、大気中 900°C にて2時間仮焼した粉末触媒の測定結果を付記した。Redox処理したのと同じ温度にて再酸化処理したことにより、 K_2NiF_4 型結晶は再びペロブスカイト型結晶構造になっていることが確認できた。

第3章 ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

また再酸化処理した $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト粉末触媒のプロパン酸化活性をFig.3-13に示す。同様に再酸化処理前の、モデルガス流中で1000℃にて2時間Redox処理した粉末触媒の測定結果と、大気中900℃にて2時間仮焼した粉末触媒の測定結果を付記した。再酸化処理により K_2NiF_4 型結晶から再びペロブスカイト型結晶構造になった $x=0$ から $x=0.4$ の粉末触媒のプロパン酸化活性は大幅に改善したことが確認できた。しかしながら $x=0$ と0.2の試料は大気中900℃にて仮焼した粉末触媒と比べて活性が低かった。ペロブスカイト型結晶構造が安定であった $x=0.6$ から1.0の粉末触媒のプロパン酸化活性は、再酸化処理によっても変化しなかった。

4. 考察

本章ではモデル触媒を用いたモデル反応によって、ペロブスカイト触媒を基本とした実際の自動車触媒(Pdを $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ と $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ に担持したモノリス触媒)の三元触媒性能を明らかにすることを目的としている [7,9]。この実用触媒中のペロブスカイト型複合酸化物の役割について、 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト粉末触媒をモデル触媒としてプロパンの酸化をモデル反応とした研究と比較することにより解明することを試みた。実用触媒の特性はペロブスカイト触媒中のCoの含有量、すなわち $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ 中の x の値によって大きく変化し $x=0.6$ で最も良好な特性が得られた。ペロブスカイト以外の構成要素の役割については今後の研究課題であるが、今回の結果からPdは第1に NO_x の還元に対し、第2にはCOとHCの酸化に不可欠であることを示している。モデル触媒と実用触媒の傾向に一致点のみられることについては4-1項に、傾向が一致した理由についてはモデル触媒のキャラクタリゼーションを基に4-2項で考察する。

4-1. ペロブスカイト粉末触媒とモノリス触媒の比較

粉末触媒とPdを含まないモノリス触媒(Type I)の両方とも調製後は

第3章 ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

$x=0$ の活性が最も高く、 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ の x が大きくなるにつれて酸化活性が低下する点では良く一致した(Figs. 3-2, 3-3)。また粉末触媒を1000℃にて2時間Redox処理した後の活性は $x=0.6 > x=0 > x=1.0$ となり、エンジン排気ガス中900℃にて50時間耐久した後のモノリス触媒の酸化活性序列とよく一致した。ただし、粉末触媒を900℃2時間あるいは20時間Redox耐久処理した後の触媒活性は $x=0$ から $x=0.6$ まで殆ど差はなかった。エンジン排気ガス耐久後と同じ活性序列を示すのに対しモデルガスによるRedox耐久がより高い温度を必要とするのは耐久時間の差の他に、エンジン排気ガス中の触媒の活性点が耐久処理中の触媒反応熱によりさらに高温になっているためであると推定される。また $x=0.2, 0.4, 0.8$ のペロブスカイト触媒の活性序列は触媒仕様と耐久条件により変化した、 $x=0.6 > x=0 > x=1.0$ という序列は再現した。ここで粉末とモノリスの形態は違ってもペロブスカイト触媒の活性序列は、プロパン酸化とモデルガス中のCOとHC酸化では一致することが確認できた。 $x=1.0$ の試料は粉末触媒とモノリス触媒の両方とも触媒活性が最も低く、酸化活性に対してペロブスカイト触媒組成中にCoを含有することが重要であると判った。

Pdを担持したペロブスカイト・モノリス触媒 (Type II) では NO_x 還元触媒活性が現れたことが一番の特徴である(Fig. 3-4)。Pdの酸化活性が高いため調製後はペロブスカイト触媒の組成差による触媒活性の差は明らかではない。エンジン排気ガス耐久後はHCの酸化活性に差は見られなかったが、COと NO_x に対する触媒活性には $x=0.6 > x=0 > x=1.0$ という序列が見られた。Pdを担持した系においてもペロブスカイト触媒組成差が寄与していることが確認でき、その活性序列は粉末触媒のプロパン酸化活性の序列と一致した。

実用触媒としてセリウム系複合酸化物と混合しPdを担持したType III触媒の特性は、ペロブスカイト触媒組成以外にもセリウム系複合酸化物のもつ酸素吸蔵能力やPdの状態など複雑な要因が絡んでいる。この系においても最高温度1050℃にて耐久後はペロブスカイト触媒組成差によって活性は異なり、CO- NO_x クロス点浄化率は各々62.4% ($x=0$) と

第3章 ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

87.9%($x=0.6$)となり $x=0.6$ の方が4割程度触媒活性が高い (Fig. 3-5)。この特性は、粉末触媒を1000℃にてRedox耐久した後のプロパン酸化活性にて比較的良く再現できており、実用触媒においてもペロブスカイト触媒の特性が寄与していることが確認できた。

ここで複雑な要因が絡んだ実際の自動車触媒の特性が、基礎的な粉末触媒のモデル耐久処理とモデル反応で相関付けられたことは特筆に値する。

4-2. ペロブスカイト触媒の活性・耐久性と構造安定性

4-2-1. ペロブスカイト粉末触媒の活性と結晶構造

モデル反応とX線回折測定結果を合わせて考えると、Coを多く含むペロブスカイト粉末触媒 ($x \leq 0.4$) はRedox耐久処理で還元され、その結晶の一部あるいは大部分が K_2NiF_4 型の層状構造に変化することにより酸化活性が低下すると考えられる。

一方 $x \geq 0.4$ のペロブスカイト粉末触媒はFig. 3-2-aに示されるように、900℃大気中で仮焼することにより調製後よりも優れた酸化活性を示した。これはFeを多く含む系では大気中700℃4時間の調製では充分ペロブスカイト結晶が成長せず、900℃大気中で処理したことにより結晶が発達したためと考えられる。この結晶の発達によりX線回折プロファイルはよりシャープな形となっている (Figs. 3-9 ~ 3-11)。

277℃では $x=0.6$ と0.8の粉末触媒は900℃2時間Redox耐久処理することにより調製後や大気中900℃2時間耐久処理後より活性が向上した (Fig. 3-2-b)。これはX線回折結果から La_2O_3 や Co_3O_4 等の共存相が減り、各組成のペロブスカイト結晶への固溶が進んだことによると考えられる。また、Bサイトの全てがFeである試料($x=1.0$)は耐久性は高いものの活性は最も低く、ペロブスカイト型の結晶構造を保ちながらBサイトに活性なCoを安定して存在させることが重要であると判った。

4-2-2. ペロブスカイト粉末触媒の組成と共存相

次に共雑相である CeO_2 の定量結果に関して考察する。 CeO_2 の割合は大気中の高温処理により増加し、Feの含有量が増えるに従い減少する

第3章 ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

(Table 3-3)[12]。Redox耐久処理では高温で処理するに伴い CeO_2 の割合は減少した。

Table 3-4に示す $x=0$ と0.6のバルク組成全体の定量分析の結果から、1000℃Redox耐久処理後の試料を除いて、いずれも出発物質の仕込量の金属イオン比とよく一致し特定の成分の減少は観察されなかった。特にCoの存在比に注目すると全く減少していないことから、 K_2NiF_4 型結晶構造に変化したことによりペロブスカイト結晶から析出したCoもバルク組成中に全量存在していたことが確認できた。但し、1000℃Redox耐久処理をした試料についてはCoおよびFeの量が調製後に比べて3~5%低下しており、CoとFeのどちらも蒸散したと推定される。

XPSによる定量分析の結果から表面相でのCo濃度がバルク組成よりも少なく観察された(Table 3-5) [17, 18]。また1000℃Redox耐久処理した $x=0$ の粉末触媒のCo量は調製後に比べても更に約40%減少しており、 K_2NiF_4 型結晶構造に変化したことが原因であると考えられる。 $x=0.6$ の粉末触媒のCo量は1000℃Redox耐久処理後も変化がなかった。 $x=0.6$ のペロブスカイト結晶中のCoは $x=0$ の場合よりもはるかに安定であることが確認できた。

以上の解析結果からも $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ ペロブスカイト触媒は $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ に比べて酸化還元変動雰囲気下での構造安定性に優れ、また原子価制御のためにLaと置換したCeの結晶中の固溶量も多いことが判った。更に触媒活性に対して重要なCoイオンがペロブスカイト構造中に安定して存在でき、Redox耐久処理後の粒子表面でのCo濃度の低下もなく良好な状態を維持していることが判った。

4-2-3. 粉末触媒の再酸化処理結果

Redox処理と同じ温度にて再酸化処理することにより、 K_2NiF_4 型結晶は再びペロブスカイト型結晶構造になっていることが確認でき、酸化還元変動あるいは酸素分圧の変化によって両者の結晶構造は比較的簡単に变化することが判った。また再酸化処理により K_2NiF_4 型結晶から再びペロブスカイト型結晶構造になった $x=0$ から $x=0.4$ の粉末触媒のプロパン酸化

第3章 ペロブスカイト触媒のBサイト組成と特性

活性は大幅に改善できた。大気中900℃にて仮焼した粉末触媒と比べて活性の低い $x=0$ と0.2の試料は、さらに長時間再酸化処理をすることによりペロブスカイト結晶が発達すればより活性が向上するものと考えられる。一方、酸化還元処理後も安定なペロブスカイト型結晶構造をとっていた $x=0.6$ から1.0の粉末触媒のプロパン酸化活性は、再酸化処理によっても変化しなかった。この実験からも触媒活性にとって、ペロブスカイト型結晶構造を維持することが重要であることが確認できた。

5. 結論

$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ ペロブスカイト触媒において、大気中や酸化雰囲気中で使用する場合の触媒活性はBサイトのCo含有率に支配され、 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ が最も良好で $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ が最も低い活性を示した。自動車排気ガス浄化触媒のように900℃を越える高温かつ酸化還元変動雰囲気に曝され続ける環境では $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ ペロブスカイト触媒は還元され、 K_2NiF_4 型層状結晶構造に変化し活性が低下することが判った。一方 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ ペロブスカイト触媒は高い活性と耐久性が両立できるが、これは高温酸化還元変動雰囲気でも ABO_3 型結晶構造を保つことによると考えられる。

自動車排気ガス中でのペロブスカイト触媒の耐久劣化挙動をモデルガスを用いた酸化還元雰囲気中で耐久処理により再現でき、粉末触媒の結晶構造安定性とプロパン酸化活性の相関を検討することにより、その劣化はペロブスカイト型結晶構造の K_2NiF_4 型層状結晶構造への変化が原因することが判った。これらの結果から触媒活性のためには ABO_3 型の結晶構造を維持しながら、有効な活性成分であるCoを多くペロブスカイト結晶中に含むことが重要であることが確認できた。

今回ペロブスカイト触媒を用いて検討した実験結果から、複雑な要因が絡んだ実用エンジン排気ガス触媒の性能が、粉末触媒によるモデル反応といった触媒化学の基礎的知見と相関付けて解析可能であることがわかり、今後の触媒研究開発にとり有益な手がかりを得ることが出来た。

参考文献

- [1] 中村悌二, 御園生誠, 内島俊雄, 米田幸夫: 日本化学会誌 (1980) 1679.
- [2] J.M.D. Tason, L.G. Tejuca, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 15 (1980) 185
- [3] 李元博, 米山宏, 田村英雄, 日本科学会誌 (1982) 761.
- [4] 寺岡靖剛, 田上義貴, 山添昇, 清山哲郎: 九州大学総合理工学研究科報告 6 (1984) 9.
- [5] R.J.H. Voorhoeve, J.P. Remeika, L.E. Trimble, A.S. Cooper, F.J. Disalvo, and P.K. Gallagher, *J. Solid State Chem.*, 14 (1975) 395.
- [6] H. Tanaka, N. Mizuno and M. Misono, *Appl. Catal. B: Environmental*, (投稿中).
- [7] H. Tanaka, H. Fujikawa and I. Takahashi, *SAE Paper* 930251 (1993).
- [8] H. Tanaka and M. Yamamoto, *SAE Paper* 960794 (1996).
- [9] 田中裕久, 高橋一郎, *自動車技術*, 47, 10 (1993) 51.
- [10] H. Tanaka, H. Fujikawa and I. Takahashi, *SAE Paper* 950256 (1995).
- [11] 中村悌二, 御園生誠, 内島俊雄, 米田幸夫, 日本化学会誌, 11 (1980) 1679.
- [12] T. Nitadori and M. Misono, *J. Catal.*, 93 (1985) 459.
- [13] H. Fujii, N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Lett.*, (1987) 2147.
- [14] JCPDS, *Powder Diffraction File*, SET47 (1997).
- [15] T. Nakamura, G. Petzow and L.J. Gauckler, *Mat. Res. Bull.*, 14 (1979) 649.
- [16] L. Forni, C. Oliva, T. Barzetti, E. Selli, A.M. Ezerets and A.V. Vishniakov, *Appl. Catal. B: Environmental*, 13 (1997) 35.
- [17] T. Nitadori, T. Ichiki and M. Misono, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61 (1988) 621.
- [18] K. Tabata and S. Kohiki, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 1056.

Table 3-1. Treatments and surface areas of powder catalysts

Catalyst	Treatment			Surface area (m ² g ⁻¹)
	Atmosphere ^a	Temp. (°C)	Time (h)	
La _{0.9} Ce _{0.1} Co O ₃	Air (as prepared)	700	4	20.6
	Air	900	2	7.8
	Redox ^b	900	2	7.4
	Redox	900	20	2.2
	Redox	1,000	2	1.9
La _{0.9} Ce _{0.1} Co _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	Air (as prepared)	700	4	22.8
	Air	900	2	9.1
	Redox	900	2	9.3
	Redox	900	20	2.2
	Redox	1,000	2	1.6
La _{0.9} Ce _{0.1} Co _{0.6} Fe _{0.4} O ₃	Air (as prepared)	700	4	24.8
	Air	900	2	10.1
	Redox	900	2	9.1
	Redox	900	20	2.3
	Redox	1,000	2	1.7
La _{0.9} Ce _{0.1} Co _{0.4} Fe _{0.6} O ₃	Air (as prepared)	700	4	22.0
	Air	900	2	10.6
	Redox	900	2	7.3
	Redox	900	20	3.0
	Redox	1,000	2	2.1
La _{0.9} Ce _{0.1} Co _{0.2} Fe _{0.8} O ₃	Air (as prepared)	700	4	20.4
	Air	900	2	11.0
	Redox	900	2	6.9
	Redox	900	20	2.7
	Redox	1,000	2	2.0
La _{0.9} Ce _{0.1} Fe O ₃	Air (as prepared)	700	4	26.3
	Air	900	2	10.3
	Redox	900	2	4.0
	Redox	900	20	2.1
	Redox	1,000	2	2.1

^a Air: Calcined in air. Redox: Aged in reduction-oxidation fluctuating atmospheres.

Table 3-2. Monolithic catalysts

Type	Volume (cm ³)	Perovskite ^a (g/piece) [mg cm ⁻³]	Pd ^b (g/piece) [mg cm ⁻³]	Cerium oxide ^a (g/piece) [mg cm ⁻³]	ZrO ₂ ^a (g/piece) [mg cm ⁻³]
I	17	3.23 [190]	— [—]	— [—]	0.17 [10]
II	17	3.23 [190]	0.034 [2.0]	— [—]	0.17 [10]
III	477	42.93 [90]	0.954 [2.0]	42.93 [90]	4.29 [9]

^a The error in the amount is less than 5%.^b The amount of Pd was confirmed by ICP analysis of the solution after Pd impregnation.

Table 3-3. CeO_2 contents of powder catalysts
(solution analysis ^a)

Treatment	x^b					
	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0
As prepared ^c	0.44	0.49	0.64	0.33	0.51	0.37
900 °C, 2 h in Air ^d	0.91	0.94	0.93	0.94	0.88	0.87
900 °C, 2 h in Redox ^e	0.93	0.92	0.91	0.87	0.68	0.01
900 °C, 20 h in Redox ^e	0.92	0.92	0.90	0.83	0.64	0.01
1000 °C, 2 h in Redox ^e	0.76	0.76	0.77	0.66	0.64	N.D. ^f

^a Atomic ratio of Ce of CeO_2 in the total Ce.

See Fig. 3-1 for the analytical method.

^b x in $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$.

^c Calcined in air at 700 °C for 4 h.

^d Calcined in air.

^e Aged in reduction-oxidation fluctuating atmospheres.

^f N.D.; not detected.

Table 3-4. Bulk compositions of powder catalysts
(alkali fusion analysis ^a)

Treatment	La _{0.9}	Ce _{0.1}	Co O ₃	La _{0.9}	Ce _{0.1}	Co _{0.4}	Fe _{0.6} O ₃
	La	Ce	Co	La	Ce	Co	Fe
As prepared ^b	0.90	0.10	1.00	0.90	0.10	0.40	0.60
900 °C, 2 h, air ^c	0.90	0.10	1.01	0.90	0.10	0.40	0.60
900 °C, 2 h, redox ^d	0.89	0.09	1.01	0.89	0.09	0.40	0.61
900 °C, 20 h, redox ^d	0.88	0.09	1.02	0.89	0.10	0.40	0.61
1000 °C, 2 h, redox ^d	0.93	0.10	0.97	0.95	0.11	0.38	0.57

^a On the assumption that the atomic ratio of La in as prepared

La_{0.9} Ce_{0.1} Co O₃ is 0.90.

^b Calcined in air at 700 °C for 4 h.

^c Calcined in air.

^d Aged in reduction-oxidation fluctuating atmospheres.

Table 3-5. Surface compositions of powder catalysts
(XPS analysis ^a)

Treatment	$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$			$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$			
	La	Ce	Co	La	Ce	Co	Fe
As prepared ^b	0.90	0.17	0.60	0.90	0.19	0.26	0.45
1000 °C, 2 h, redox ^c	0.90	0.13	0.37	0.90	0.11	0.28	0.46

^a On the assumption that the atomic ratio of La in as prepared $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ is 0.90.

^b Calcined in air at 700 °C for 4 h.

^c Aged in reduction-oxidation fluctuating atmospheres.

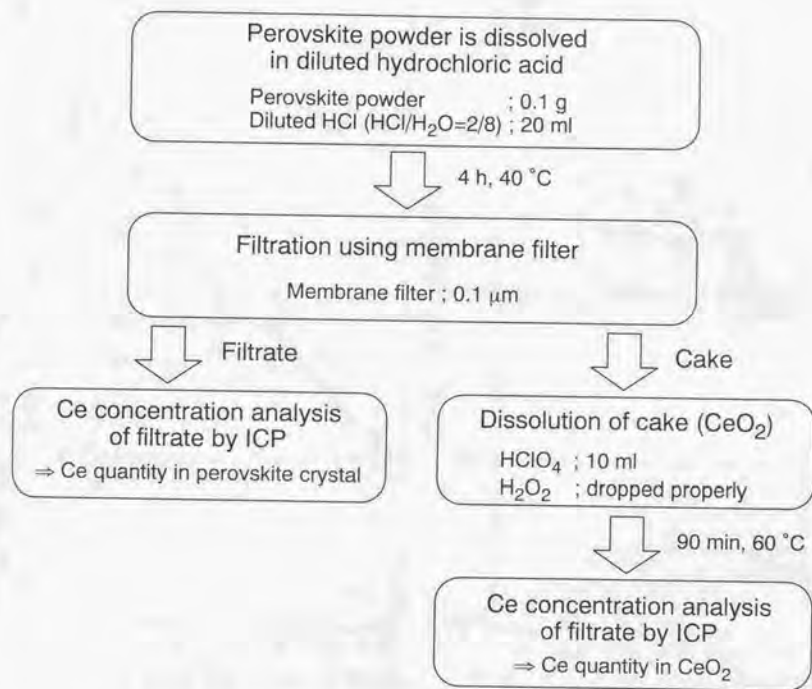


Fig. 3-1. Method of solution analysis of the Ce content in the form of CeO₂ in the total Ce content.

Total Ce content: Ce in perovskite and Ce in CeO₂ crystal.

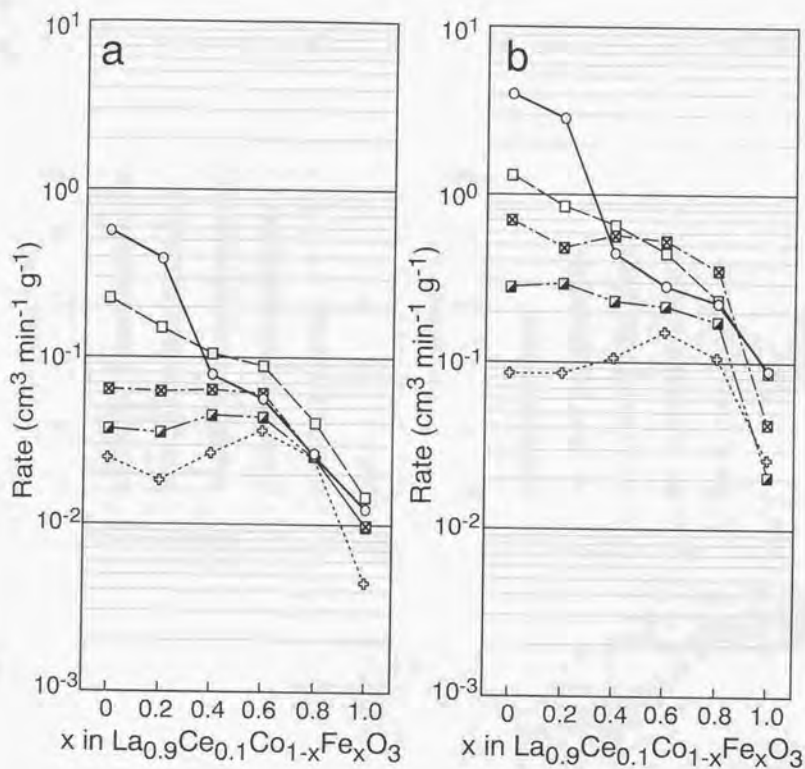


Fig. 3-2. Catalytic activity of perovskite powder catalysts for propane oxidation.

a: Activity at 227°C.

b: Activity at 277°C.

O; as prepared, □; calcined at 900 °C for 2 h in air, ⊠; aged at 900 °C for 2 h in redox fluctuations, ■; aged at 900 °C for 20 h in redox fluctuations, ◻; aged at 1000 °C for 2 h in redox fluctuations.

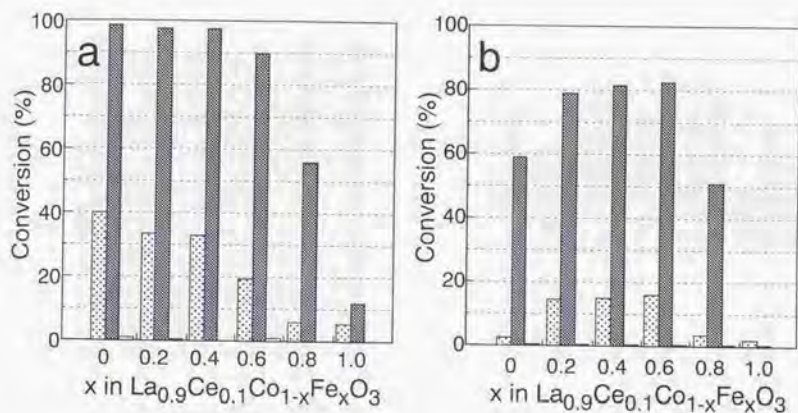


Fig. 3-3. Three-way catalytic activity of monolithic perovskite catalysts (type I) at the stoichiometric air/fuel ratio ($\lambda=1.00$).

a: Monolithic catalysts as prepared.

b: Monolithic catalysts after engine exhaust aging at 900 °C for 50 h.

Three-way catalytic activity: \square ; HC conversion, \blacksquare ; CO conversion,

\square ; NOx conversion.

Conditions of activity measurement: Temperature; 400 °C, space velocity; 81000 h^{-1} , fluctuations of λ ; $\pm 3.4\%$ at 0.5 Hz.

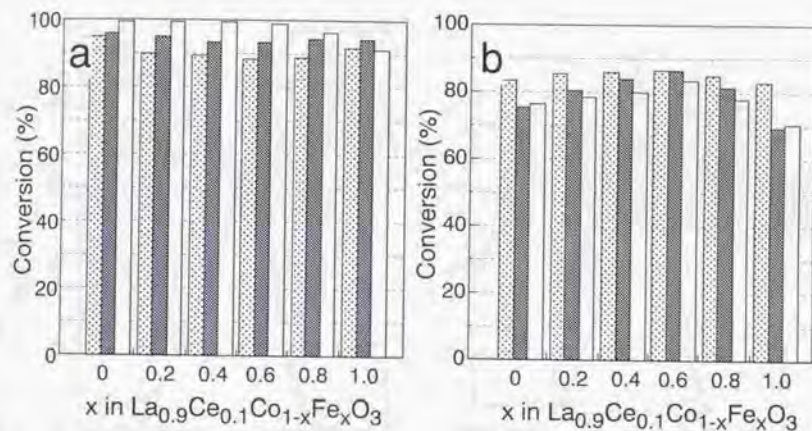


Fig. 3-4. Three-way catalytic activity of monolithic perovskite catalysts (type II) at the stoichiometric air/fuel ratio ($\lambda=1.00$).

a: Monolithic catalysts as prepared.

b: Monolithic catalysts after engine exhaust aging at 900 °C for 50 h.

Three-way catalytic activity: ; HC conversion, ; CO conversion, ; NOx conversion.

Conditions of activity measurement: Temperature; 400 °C, space velocity; 81000 h⁻¹, fluctuations of λ ; $\pm 3.4\%$ at 0.5 Hz.

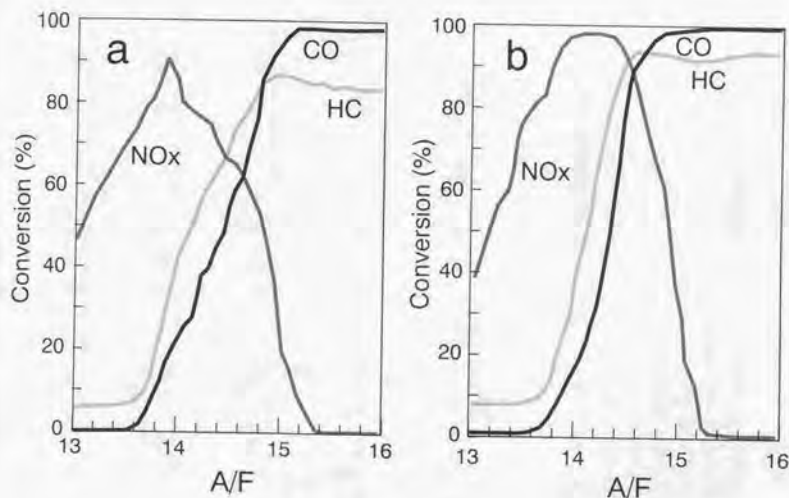


Fig. 3-5. Three-way catalytic activities of monolithic catalysts (type III) after aging in engine exhaust at 1050 °C.

a: A monolithic catalyst containing $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$, Pd and $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$.

b: A monolithic catalyst containing $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$, Pd and $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$.

Conditions of activity measurement: Temperature; 400 °C, space velocity; 80000 h^{-1} , fluctuations of A/F; $\pm 6.8\%$ at 1.0 Hz.

Conditions of aging treatment: Maximum temperature; 1050 °C, duration; 50 h.

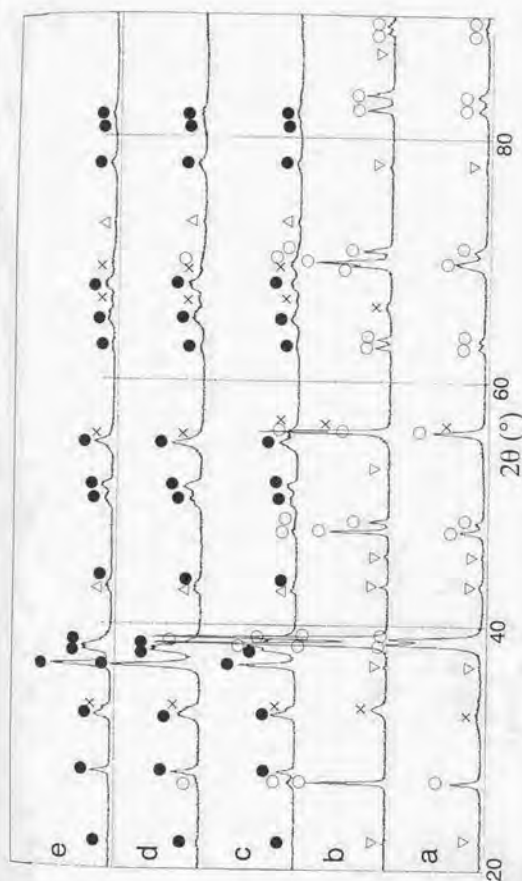


Fig. 3-6. X-ray diffractions of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ powder catalysts.

- a: As prepared at 700 °C for 4 h in air.
 - b: Calcined at 900 °C for 2 h in air.
 - c: Aged at 900 °C for 2 h in redox fluctuations.
 - d: Aged at 900 °C for 20 h in redox fluctuations.
 - e: Aged at 1000 °C for 2 h in redox fluctuations.
- ; LaCoO_3 (hexagonal), ●; La_2CoO_4 (tetragonal), ×; CeO_2 ,
 △; CoO , ▽; Co_3O_4 .

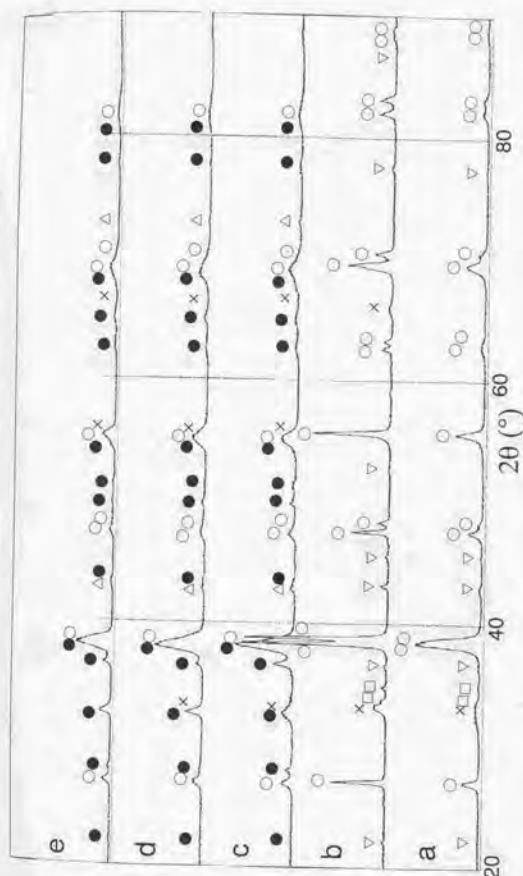


Fig. 3-7. X-ray diffractions of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ powder catalysts.

a: As prepared at 700 °C for 4 h in air.

b: Calcined at 900 °C for 2 h in air.

c: Aged at 900 °C for 2 h in redox fluctuations.

d: Aged at 900 °C for 20 h in redox fluctuations.

e: Aged at 1000 °C for 2 h in redox fluctuations.

○; LaCoO_3 (hexagonal), ●; La_2CoO_4 (tetragonal), × CeO_2 , □; La_2O_3 ,
△; CoO , ▽; Co_3O_4 .

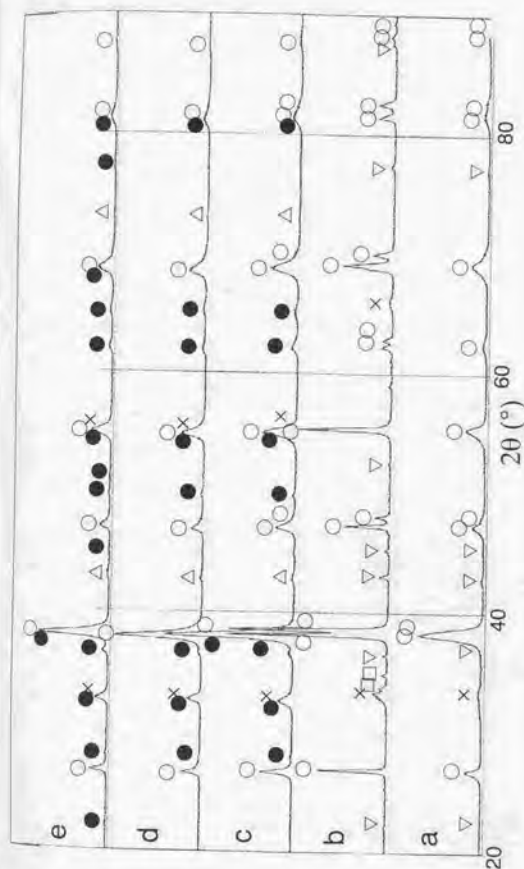


Fig. 3-8. X-ray diffractions of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_3$ powder catalysts.

- a: As prepared at 700 °C for 4 h in air.
 b: Calcined at 900 °C for 2 h in air.
 c: Aged at 900 °C for 2 h in redox fluctuations.
 d: Aged at 900 °C for 20 h in redox fluctuations.
 e: Aged at 1000 °C for 2 h in redox fluctuations.
 ○; LaCoO_3 (hexagonal), ●; La_2CoO_4 (tetragonal), ×; CeO_2 , □; La_2O_3 ,
 △; CoO , ▽; Co_3O_4 .

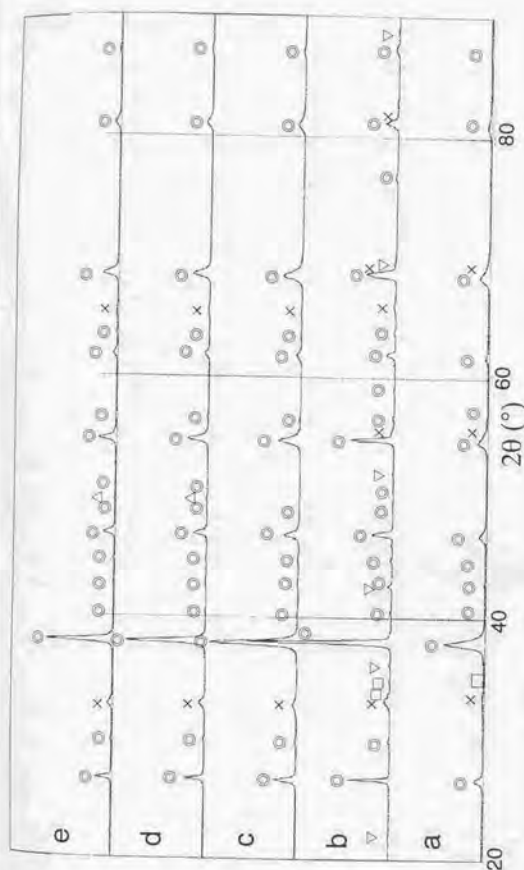


Fig. 3-9. X-ray diffractions of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ powder catalysts.

- a: As prepared at 700 °C for 4 h in air.
 b: Calcined at 900 °C for 2 h in air.
 c: Aged at 900 °C for 2 h in redox fluctuations.
 d: Aged at 900 °C for 20 h in redox fluctuations.
 e: Aged at 1000 °C for 2 h in redox fluctuations.
 ○; LaFeO_3 (orthorhombic), ×; CeO_2 , □; La_2O_3 , △; CoO , ▽; Co_3O_4 .

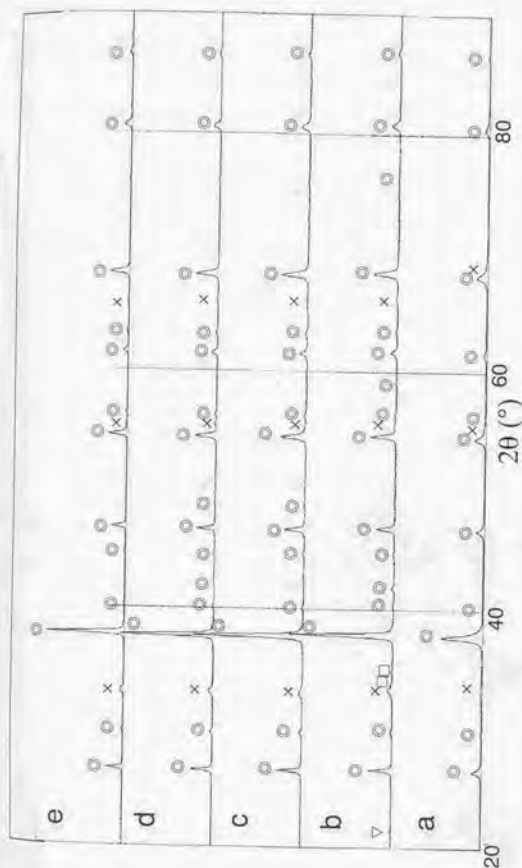


Fig. 3-10. X-ray diffractions of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ powder catalysts.

a: As prepared at 700 °C for 4 h in air.

b: Calcined at 900 °C for 2 h in air.

c: Aged at 900 °C for 2 h in redox fluctuations.

d: Aged at 900 °C for 20 h in redox fluctuations.

e: Aged at 1000 °C for 2 h in redox fluctuations.

○; LaFeO_3 (orthorhombic), ×; CeO_2 , □; La_2O_3 , ▽; Co_3O_4 .

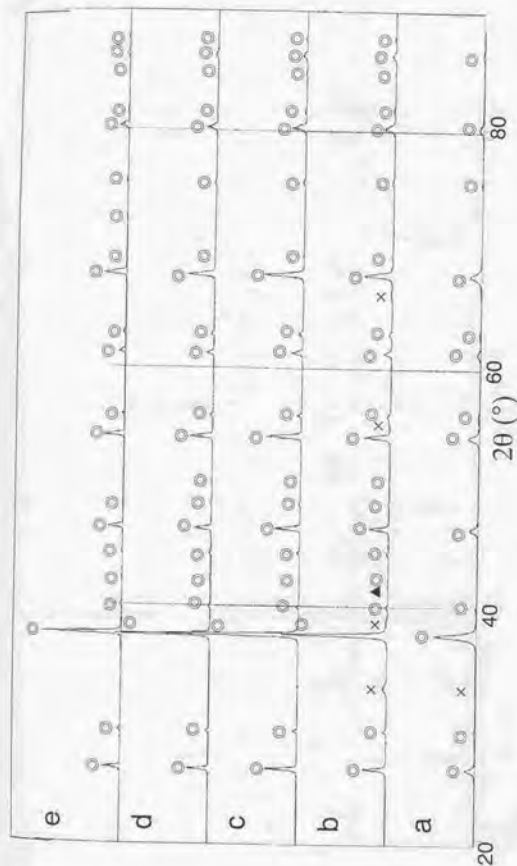


Fig. 3-11. X-ray diffractions of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ powder catalysts.

- a: As prepared at 700 °C for 4 h in air.
- b: Calcined at 900 °C for 2 h in air.
- c: Aged at 900 °C for 2 h in redox fluctuations.
- d: Aged at 900 °C for 20 h in redox fluctuations.
- e: Aged at 1000 °C for 2 h in redox fluctuations.

⊙: LaFeO_3 (orthorhombic), ×: CeO_2 , ▲: Fe_2O_3 .

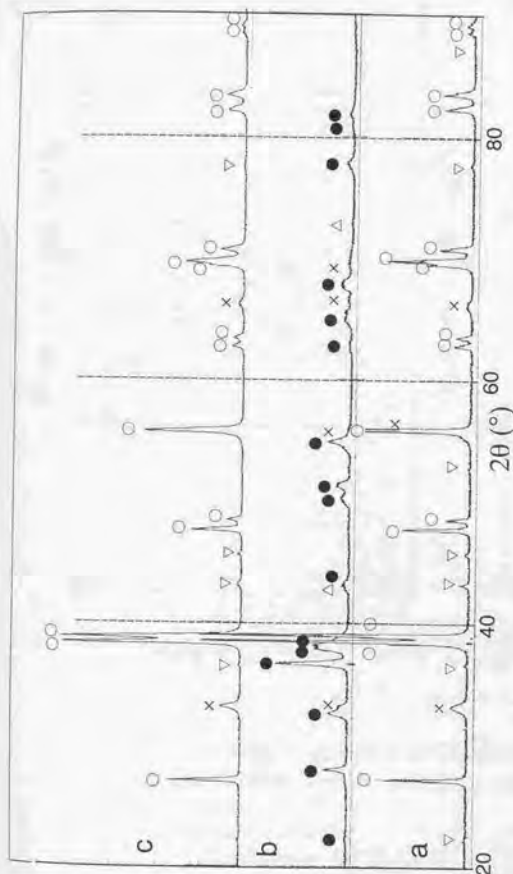


Fig. 3-12. X-ray diffractions of $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ powder catalysts after re-oxidizing treatment.

- a: Calcined at 900 °C for 2 h in air.
 b: Aged at 1000 °C for 2 h in redox fluctuations.
 c: Aged at 1000 °C for 2 h in redox fluctuations,
 then calcined at 1000 °C for 2 h in air.
 \circ ; LaCoO_3 (hexagonal), \bullet ; La_2CoO_4 (tetragonal), \times ; CeO_2 ,
 \triangle ; CoO , ∇ ; Co_3O_4 .

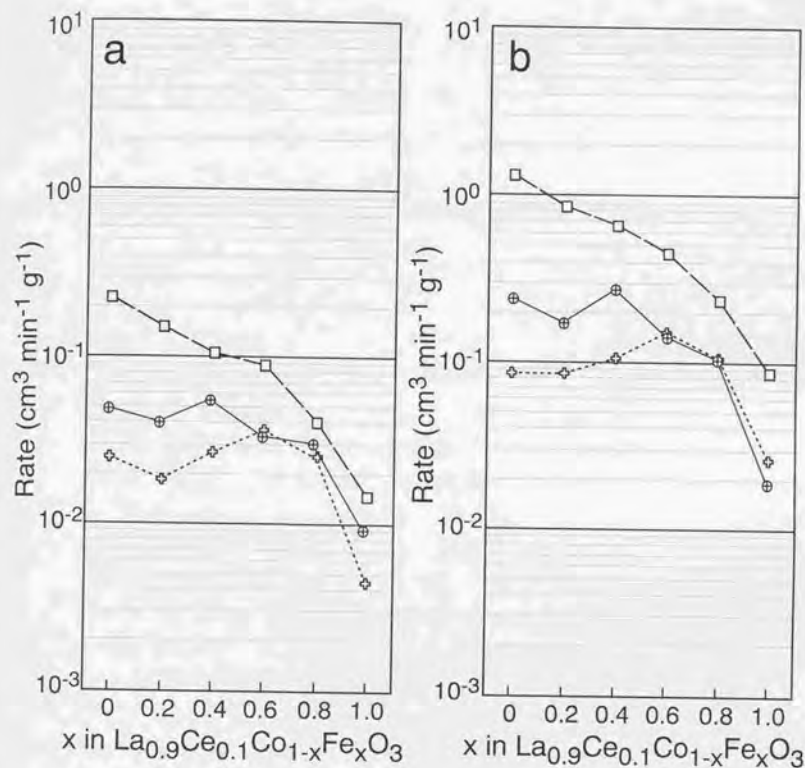


Fig. 3-13. Catalytic activity for propane oxidation of perovskite powder catalysts after re-oxidation treatment.

a: Activity at 227°C.

b: Activity at 277°C.

□; calcined at 900 °C for 2 h in air,

⊗; aged at 1000 °C for 2 h in redox fluctuations,

⊕; aged at 1000 °C for 2 h in redox fluctuations, then calcined at 1000 °C for 2 h in air (reoxidation treatment).

第4章；貴金属担持と酸化物粉末混合による機能向上

1. 緒言
2. 実験
 - 2-1. 触媒調製
 - 2-2. 触媒の高温耐久処理
 - 2-3. 貴金属担持ペロブスカイト触媒の評価実験
 - 2-4. 酸化物粉末を混合したペロブスカイト触媒の評価実験
 - 2-5. セリウム系複合酸化物の耐熱性評価実験
3. 結果
 - 3-1. 貴金属担持ペロブスカイト触媒の評価結果
 - 3-2. 酸化物粉末を混合したペロブスカイト触媒の評価結果
 - 3-3. セリウム系複合酸化物の耐熱性評価結果
4. 考察
 - 4-1. 貴金属担持ペロブスカイト触媒
 - 4-2. 酸化物粉末を混合したペロブスカイト触媒
 - 4-3. セリウム系複合酸化物の耐熱性改善
5. 結論

第4章 貴金属担持と酸化物粉末混合による機能向上

1. 緒言

本章では、自動車触媒として必要な三元触媒活性を実現するためペロブスカイト触媒に貴金属を担持し、高温での耐久性を向上するため酸化物粉末と物理混合する手法について述べる。

前章にて $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ ペロブスカイト触媒粉末と $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粉末を物理混合しPdを担持することにより、優れた三元触媒活性を実現できることを述べた。本章ではさらに範囲を拡げて貴金属としてPdの他に、Ru、RhまたはPtを担持したときの触媒活性を調査した。ペロブスカイト触媒に貴金属を複合させることによりCOやHCの酸化活性が向上することは知られており、Ptは4価イオンとして $\text{La}_{1-x}\text{Pb}_x\text{MnO}_3$ 結晶構造中に固溶すると報告されている[1~3]。自動車触媒に関して、 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$ 系ペロブスカイト触媒は前章で述べた通りCOとHCの酸化活性は高いがNOx還元に対する触媒活性は無く、貴金属との複合に望まれることはまず第一にNOx還元に対する触媒活性の発現である。同時にCOとHCの酸化活性のさらなる向上と各々のガス転化反応が始まる温度をより低温化させることも求められている。

酸化物粉末の活用に関しては第1章の序論に述べた通り、先駆的研究によりジルコニア担体上にペロブスカイト触媒を生成させることにより大幅な活性向上が可能であることが明らかにされている[4~6]。本章ではあらかじめ粉末状に調製したペロブスカイト触媒に、高比表面積を持つ酸化物粉末を物理的に混合・分散させることにより触媒活性を改善することを狙った[7]。酸化物粉末は工業的に触媒担体として広く用いられている $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 CeO_2 、 ZrO_2 、 SiO_2 、 MgO の他ペロブスカイト構造を持つ SrTiO_3 についても検討した。さらに最も良好であった CeO_2 系に的を絞り、ZrとYの固溶により耐熱性と酸素吸蔵能力(OSC; oxygen storage capacity)を向上させた結果について述べる[8~10]。

2. 実験

2-1. 触媒調製

2-1-1. 貴金属担持ペロブスカイト触媒の調製

ペロブスカイト触媒に貴金属を担持することにより、 NO_x を含む三元触媒活性が現れることを狙った。前章と同様にアルコキシド法にて得たペロブスカイト粉末触媒に水溶性の各貴金属塩を含浸させ貴金属担持ペロブスカイト粉末触媒を得た。この粉末触媒をコーゼライト質モノリス基材にコーティングして貴金属担持ペロブスカイト・モノリス触媒を得た。粉末調製、貴金属担持、モノリス基材へのコーティング後の熱処理は全て大気中600℃で3時間仮焼とした（Table 4-1）。貴金属塩は田中貴金属工業（株）製の硝酸パラジウム、ジニトロジアンミン白金硝酸塩、硝酸ロジウムと硝酸ルテニウムを用いた。

2-1-2. 酸化物粉末を物理混合したペロブスカイト触媒の調製

酸化物粉末との物理混合により、ペロブスカイト触媒の耐久性と活性の向上を狙った。活性比較用モノリス触媒は、上記Table 4-1に示したパラジウム担持 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ (Pd/LCFCO)を用い、酸化物粉末を等量混合し、モノリス基材にコーティングした後600℃にて3時間仮焼して得た。酸化物粉末は全てアルコキシド法にて調製した（Table 4-2）。またPd/LCFCOに等量の $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ (LCFCO)を物理混合し、他の試料とPd担持量をそろえた比較用モノリス触媒を調製した。別に相互反応の有無を調べるため、等量の酸化物粉末とLCFCOペロブスカイト粉末触媒を乾式混合した後、大気中1000℃にて2時間熱処理した。

2-1-3. セリウム系複合酸化物粉末の調製

セリウム酸化物にZrとYを固溶することにより、耐熱性の向上を狙った。Ce、Zr、Y各々のブトキシドの加水分解時に脱イオン水の代わりに希釈したジニトロジアンミン白金硝酸塩水溶液を用いることによりPtを含む前駆体を得、大気中450℃で3時間焼成してPt担持セリウム系複合酸化物

第4章 貴金属担持、酸化物粉末混合による機能向上

の粉末を調製した (Table 4-3)。Ptの担持量はセリウム系複合酸化物の質量に対し0.1%となるよう調整した。以下、図表中の試料名称はTable 4-3に示した略号 (コードネーム) で表すこととする。

2-2. 触媒の高温耐久処理

2-2-1. 各種貴金属担持ペロブスカイト触媒の耐久処理

各貴金属を担持したペロブスカイト・モノリス触媒 (Table 4-1) は、第2章に述べたようにダイハツ製HE-Eエンジンの排気系に同時に6試料装着し、触媒入口でのガス温度が900℃となるよう負荷調整し50時間耐久処理した。空燃比(A/F)の制御は周波数0.6Hzで±4%変動するよう調整した。またX線回折測定(XRD; X-ray diffraction)用として、各々の粉末触媒は第2章に示したモデルガス耐久装置ACE-01を用いて1000℃2時間Redox耐久処理した (Figs. 2-12, 2-13)。

2-2-2. 酸化物粉末を物理混合したペロブスカイト触媒の耐久処理

酸化物粉末とPd/LCFCOを混合したモノリス触媒も上記と同様にエンジン排気ガスを用いて900℃にて耐久処理した。ただし今回は耐久時間を20時間と短く設定した。また担体とLCFCOペロブスカイト触媒の混合粉末は、相互反応の有無を調べるため大気中1000℃にて2時間熱処理した。

2-2-3. セリウム系複合酸化物担体粉末の耐久処理

Pt担持セリウム系複合酸化物粉末は前記のモデルガス耐久装置ACE-01を用いてRedox耐久処理した。耐久処理温度は800℃、900℃、1000℃の3条件にて各2時間保持した。Redoxモデルガスの組成はTable 2-4に従った。

2-3. 貴金属担持ペロブスカイト触媒の評価実験

2-3-1. 貴金属担持ペロブスカイト・モノリス触媒の活性測定

各貴金属を担持したペロブスカイト・モノリス触媒の活性は、モデルガ

第4章 貴金属担持、酸化物粉末混合による機能向上

スを用いた触媒活性評価装置CAT-11を使って測定した。反応の予備処理として、触媒試料は550°Cの理論空燃比のガス流中で15分間処理した。第2章のTable 2-3に示す燃料リッチガスとリーンガスを周波数0.5Hzにて交互に切替えることにより理論空燃比(雰囲気変動 $\pm 3.4\%$)での三元浄化率を測定した。測定時のガス温度は400°Cに空間速度は約81,000h⁻¹に設定した。またライトオフ試験は同様のガス条件にて室温から500°Cまで20°C \cdot min⁻¹の速度で昇温し50%浄化温度(T₅₀)を求めた。

2-3-2. 貴金属担持ペロブスカイト粉末触媒のX線回折測定

調製後とモデルガス中1000°C2時間Redox耐久した貴金属担持ペロブスカイト粉末触媒の結晶構造を、X線回折装置を用いて調べた。測定にはCoK α 線を用いた。

2-4. 酸化物粉末を混合したペロブスカイト触媒の評価実験

2-4-1. 酸化物粉末混合ペロブスカイト・モノリス触媒の活性測定

酸化物粉末を物理混合したペロブスカイト・モノリス触媒は、貴金属担持ペロブスカイト・モノリス触媒と同条件にて三元触媒活性を測定した。

2-4-2. ペロブスカイト触媒と酸化物粉末の反応解析

酸化物とLCFCOペロブスカイト触媒の混合粉末は大気中1000°Cにて2時間熱処理後、X線回折にて結晶構造を測定し相互反応の有無を調べた。

2-5. セリウム系複合酸化物の耐熱性評価実験

2-5-1. X線回折測定

調製後ならびにモデルガス中でRedox耐久処理したPt担持セリウム系複合酸化物の結晶構造、格子定数と結晶子径をX線回折にて測定した。測定にはCoK α 線を用いた。

2-5-2. 比表面積測定

調製後ならびにモデルガス中でRedox耐久処理したPt担持セリウム系

第4章 貴金属担持、酸化物粉末混合による機能向上

複合酸化物の比表面積を測定した。

2-5-3. 酸素吸蔵能力(OSC; oxygen storage capacity)測定

調製後ならびにモデルガス中でRedox耐久処理したPt担持セリウム系複合酸化物のOSCを測定した。測定には熱天秤を用いTable 4-4に示すスケジュールに従い、試料を500℃にて保持しながら酸素と水素を交互に流した時の重量変化からOSCを求めた。

3. 結果

3-1. 貴金属担持ペロブスカイト触媒の評価結果

3-1-1. 貴金属担持ペロブスカイト・モノリス触媒の活性測定結果

エンジンにて耐久後の各種貴金属担持ペロブスカイト・モノリス触媒の理論空燃比での三元触媒活性の評価結果をFig. 4-1に示す。触媒調製後はRu/LCCOを除いて良好な触媒活性を示し、その差はあまり明確でない。耐久後はRhを担持したRh/LCCOとRh/LCFOがバランスの良い三元活性を示し、比較用のPd/LCFCOと同等の高い触媒活性を維持している。NO_xの浄化率はRh>Pd>Pt、CO浄化率はRh>Pt>Pd、HC浄化率はRh>Pd>Ptとなり、ペロブスカイト触媒の組成差がこの活性序列を変えることはなかった。また、Ruに関して耐久後は唯一Ru/LCCOがCO酸化活性を示したが、ほとんど触媒活性が観察できなかった。

次に50%浄化温度に注目する (Fig. 4-2)。触媒調製後はペロブスカイト触媒の組成差が影響しておりLCFO系がLCCO系よりも良好だった。耐久後はPd/LCFCOとPd/LCFOが最も良好で、低温から触媒活性が発現した。PtとRhを担持したものは、温度特性にやや劣ることが判った。貴金属担持効果はペロブスカイト触媒の組成により活性序列の差が観察され、温度特性が良好なものからLCCO系ではPd>Rh>Pt、LCFO系ではPd>Pt>Rhの順となった。Ruを担持したものは500℃までほとんど活性を示さなかった。

第4章 貴金属担持、酸化物粉末混合による機能向上

3-1-2. 貴金属担持ペロブスカイト粉末触媒のX線回折測定結果

調製後ならびに1000℃2時間Redox耐久した貴金属担持ペロブスカイト粉末触媒のX線回折測定結果をFig.4-3とFig.4-4に示す。耐久後は第3章のペロブスカイト粉末触媒の場合と同様、LCCO系は還元により K_2NiF_4 型の結晶へ変化していた。LCFCO、LCFO系はペロブスカイト構造を維持できていた。各粉末触媒とも担持した貴金属のピークは検出できなかった。

3-2. 酸化物粉末を混合したペロブスカイト触媒の評価結果

3-2-1. 酸化物混合ペロブスカイト・モノリス触媒の活性測定結果

エンジンにて耐久後の酸化物粉末混合ペロブスカイト・モノリス触媒の活性評価結果をFig.4-5とFig.4-6に示す。横軸は酸化物粉末の種類を表し、LCFCOはPd/LCFCOに等量の $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ を物理混合し、他の試料とPd担持量をそろえた比較用モノリス触媒である。理論空燃比での三元触媒活性は CeO_2 または ZrO_2 を物理混合することにより向上できた (Fig.4-5)。その他の酸化物粉末を用いると逆に活性は低下し、特にCOとNOxの浄化活性が大きく低下しHCは比較的低下は少なかった。

つぎに50%浄化温度について見ると CeO_2 を混合することにより三元触媒浄化全ての活性化温度を低温化できた。NOx浄化に対する温度特性は CeO_2 の他にも ZrO_2 、 Al_2O_3 と SiO_2 との混合により低温化できた。COとHCに対する温度特性は、 CeO_2 以外の酸化物粉末との混合では低温化できなかった (Fig.4-6)。

3-2-2. 酸化物混合ペロブスカイト粉末触媒のX線回折測定結果

酸化物とペロブスカイト触媒の混合粉末を大気中にて1000℃2時間熱処理した後のX線回折測定結果をTable 4-5に示す。 CeO_2 、 MgO 、LCFCOと混合した試料は各々の結晶相が支配的であった。 Al_2O_3 を混合したものはスピネル構造の $CoAl_2O_4$ とペロブスカイト構造の $LaAlO_3$ が観察され、またその粉末は青色に変化していた。 SiO_2 を混合したものも

第4章 貴金属担持、酸化物粉末混合による機能向上

スピネル構造の SiCo_2O_4 の他、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ などのピークも見られた。 SrTiO_3 を混合した試料はペロブスカイト構造の SrTiO_3 と SrFeO_{3-x} が混在していた。

3-2-3. 酸化物混合ペロブスカイト粉末触媒の比表面積測定結果

酸化物とペロブスカイト触媒の混合粉末を大気中にて1000℃2時間熱処理した後の比表面積測定結果をFig. 4-7に示す。 Al_2O_3 と SiO_2 を混合した場合は比表面積は大きな値を維持できている。 CeO_2 や ZrO_2 を混合場合の比表面積の改善はわずかであった。

3-3. セリウム系複合酸化物の耐熱性評価結果

3-3-1. セリウム系複合酸化物のX線回折測定結果

調製後、並びに1000℃にて2時間Redox耐久処理後のセリウム系複合酸化物のX線回折測定結果を各々Figs. 4-8、4-9に示した。全ての組成において立方晶の蛍石型構造を持つ均一な固溶体になっており、セリアとジルコニアの相分離などは起っていないことが判る。またPtやその酸化物等のピークも観察されず、均一に分散されていると考えられる。ZrとY添加量の増加に伴いピークが広角側にシフトしており格子定数が減少していることが判る。1000℃耐久後の試料にて格子定数を求めた結果をFig. 4-10に示す。各試料はZrとYの固溶量の増加に従いほぼ直線的に格子定数が減少している。また各々の結晶子径をFig. 4-11に示す。調製後の試料の結晶子径は(111)、(200)と(220)面、1000℃耐久後の試料では(111)、(200)、(220)と(311)面のプロファイルの半価幅から計算して求めた。調製後はいずれも10nm以下の小さな結晶子径であるが、1000℃耐久後は組成によって粒成長の程度に大きな差が見られ、 $\text{Pt/Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (Pt/CZY-60)が最も微細な結晶子径を維持しておりPt/ CeO_2 (Pt/C-100)が最も粒成長が顕著であった。

3-3-2. セリウム系複合酸化物の比表面積測定結果

比表面積の測定結果をFig. 4-12に示す。Pt/ CeO_2 (Pt/C-100)に比

第4章 貴金属担持、酸化物粉末混合による機能向上

べて、ZrとYを添加したいずれの系も耐熱性の大幅な向上が見られた。耐久後の比表面積序列は $\text{Pt/CZY-20} \approx \text{Pt/CZY-40} > \text{Pt/ZY} > \text{Pt/CZY-60} \gg \text{Pt/CZY-80} \gg \text{Pt/C-100}$ となった。

3-3-3. セリウム系複合酸化物の酸素吸蔵能力測定結果

500℃におけるOSCの測定結果をFig.4-13に示す。ここでOSCの単位は1モルのセリウム系複合酸化物から放出された酸素分子のモル数を表す。Ptを担持した CeO_2 (Pt/C-100)は800℃耐久で大幅にOSCが減少し、1000℃耐久後は全くOSCを失うことが特徴的である。またPt担持 $\text{Zr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_2$ (Pt/ZY)は全く酸素吸蔵能力を示さない。しかしながらこの CeO_2 に $\text{Zr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_2$ を部分的に固溶することによりOSCは大幅に改善できた。耐久後のOSC序列は $\text{Pt/CZY-60} > \text{Pt/CZY-40} > \text{Pt/CZY-20} > \text{Pt/CZY-80} \gg \text{Pt/C-100} = \text{Pt/ZY} (=0)$ となった。

4. 考察

4-1. 貴金属担持ペロブスカイト触媒

エンジン排気ガスによる耐久後の貴金属担持ペロブスカイト触媒の中で、Rhを担持した試料は高い三元触媒活性を示すことが判った(Fig.4-1-b)。いずれの貴金属系も $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ ペロブスカイト触媒に担持した場合よりも、 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ に担持した試料の方が高活性を示した。しかしながら $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ に貴金属を担持した試料は耐久処理によりペロブスカイト結晶の大部分が還元して K_2NiF_4 型の結晶へ変化していた(Fig.4-4)。Pdを担持した系では $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ が最も優れた特性を示し、第3章のBサイトイオンの影響を調べた結果をよく再現できた。貴金属担持系においても、安定なペロブスカイト構造を維持しながらCoを含有することが触媒活性にとっては重要であることが確認できた。

一方、耐久後の温度特性に注目するとPdとPtでは $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ に担持した試料の方が $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ に担持した試料よりも低温から活性が現れることが判った(Fig.4-2-b)。Rhは $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ に担持し

第4章 貴金属担持、酸化物粉末混合による機能向上

た場合若干COの酸化が促進されているがペロブスカイト触媒組成にあまり影響されず、Rhを担持したペロブスカイト触媒が高活性なのは、Rhそのものの持つ高い触媒活性に因るところが大きいと言える。温度特性においてはPd系が最も低温から活性化し良好であった。

ペロブスカイト触媒への貴金属担持効果をまとめると三元触媒活性はRh系が、温度特性はPd系が優れており、Ruを担持したものは調製後、耐久後とも触媒活性は最も劣っていた。また前章で検討した ABO_3 型の安定した構造を維持するためにBサイトにFeとCoを混合したペロブスカイト触媒にPdを担持した $Pd/La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ は、三元触媒活性と温度特性の両方ともに最も優れた特性を示した。Pd以外の貴金属をこの $La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O_3$ へ担持した時の効果は今後の研究課題として期待される。また各々の貴金属は1000℃Redox耐久後もX線回折による貴金属ピークが観察できず(Fig.4-4)、高分散状態で存在しているかペロブスカイト構造中に組み込まれているものと考えられるが、その検討は第6章で試みることにする。

4-2. 酸化物粉末を混合したペロブスカイト触媒

理論空燃比での三元触媒活性は CeO_2 と ZrO_2 を、温度特性は CeO_2 を物理混合することにより向上できた(Fig.4-5)。水野らの研究[4-6]では ZrO_2 を担体として用い ZrO_2 上でペロブスカイト触媒を生成させることにより大幅な高活性状態をつくりだしていたが、粉末同志の物理的混合においてはその効果は小さかった。また1000℃で処理した後は若干の反応相が検出された。一方Ceはペロブスカイト触媒中へ固溶することは第3章にも示したがその固溶限界は小さく、 CeO_2 は物理混合によりペロブスカイト触媒を分散させる効果を発揮できたと考えられる[11、12]。X線回折の結果からもペロブスカイト触媒と物理混合した CeO_2 と ZrO_2 粉末は、1000℃の高温において微量の固相反応相は検出されたものの酸化物として安定であることを示している。

一方自動車触媒用材料として広く用いられている $\gamma-Al_2O_3$ はペロブスカイト触媒と混合すると反応してスピネル構造の $CoAl_2O_4$ とペロブスカ

第4章 貴金属担持、酸化物粉末混合による機能向上

イト構造の LaAlO_3 を生成し、その混合粉末は青色に変化し反応生成物の存在が明らかであった。 SiO_2 を混合したものもスピネル構造の SiCo_2O_4 の他、 $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ などの反応生成物が見られた。 SrTiO_3 を担体として用いペロブスカイト触媒を生成させることにより良好な結果が得られることが小澤らによって報告されているが[13]、今回の実験では触媒活性は大幅に低下した。X線回折測定結果からペロブスカイト構造の SrTiO_3 と SrFeO_{3-x} が混在して観察され、 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ と SrTiO_3 が固溶しあって不活性なペロブスカイト型複合酸化物を生成したものと考えられる。小澤らは市販の高温にて合成した SrTiO_3 を用いたのに対し、今回我々はアルコシド法により600℃と比較的低温で SrTiO_3 を合成したためペロブスカイト触媒との反応性が高かったものと考えられる。

以上の結果から CeO_2 粉末または ZrO_2 粉末を物理混合することによりペロブスカイト触媒の活性を向上できることが判った。 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、 SiO_2 や SrTiO_3 のようにペロブスカイト触媒と反応し不活性な生成物をつくるものは望ましくないが、 CeO_2 と ZrO_2 のようにわずかに固相反応を起こしたものは良好であった。これはこの固相反応により、高温でのペロブスカイト触媒相互の物質移動を妨げ粒成長を抑制する機構が仮説され、今後の研究課題といえる。特に CeO_2 を用いた場合良好であったが、比表面積の測定結果からも判るように耐熱性が不十分であり改良が必要である。この CeO_2 は酸素吸蔵能力(OSC)という優れた助触媒作用を示すことから、自動車触媒用材料としても広く使用されており、その耐熱性改善が強く望まれているため本章にて検討した[14]。

4-3. セリウム系複合酸化物の耐熱性改善

本研究では原子レベルからの材料設計により、 CeO_2 の耐熱性改善を図った。 CeO_2 にZr、Si、Laなどを固溶させることにより耐熱性が改善できることが報告されているが、いずれも準安定相であり固溶限界があるため長期間にわたり高温で使用するには課題が残っていた。 CeO_2 は立方晶の螢石型結晶構造を持つ。 ZrO_2 は室温では単斜晶、1100℃付近で正方晶、2370℃で立方晶へと相転移を起こすため、工業的にはCaOやMgO

第4章 貴金属担持、酸化物粉末混合による機能向上

の他、 CeO_2 や Y_2O_3 を添加して安定化して用いられる。ここで Y_2O_3 を安定化材として用いる場合、8mol%以上固溶することにより立方晶の萤石型の安定構造となる。今回アルコキシド法にて調製した Pt/CeO_2 の格子定数は0.541nm、 $\text{Pt/Zr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_2$ は0.516nmであり比較的近い値であり、結晶構造も全く同じであることから全域に渡って均一な固溶体を形成することが期待されるが、X線回折測定結果からも全域に渡って単一相となっていることが確認できた(Figs. 4-8、4-9)。また1000℃耐久後の各試料の格子定数もほぼZrとYの添加量の増加に従って直線的に減少しており、高温耐久後も安定な固溶体を維持していることが判った(Fig. 4-10)。

比表面積測定結果からはセリウム系複合酸化物の中で Pt/CZY-20 と Pt/CZY-40 が高い値を維持していたが、結晶子径の測定結果から Pt/CZY-60 が最も粒成長しにくく良好な状態を保っていることが判った。これにより自動車触媒材料として重要なOSCが極めて高い値のまま保たれていることは評価できる。このOSCが良好な理由として結晶が微細なまま保たれていることとともに、3価のYが結晶格子中に均一に分散して存在することにより酸素欠陥が生じ格子内の酸素の移動を促進しているものと推定される。以上の結果からペロブスカイト触媒の助触媒としてだけでなく、広く自動車触媒用材料として $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ の優位性が確認できた。

5. 結論

$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$ 系ならびに $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$ 系ペロブスカイト触媒に貴金属を担持することにより、 NO_x の還元を含む良好な三元触媒活性が発現することが判った。三元浄化活性ではRhが最も高く、温度特性ではPdが最も低温から活性を示し良好であった。Rhはペロブスカイト触媒の組成による活性の変化が小さく、貴金属自体の活性が大きく作用しているものと考えられる。Pdはペロブスカイト触媒の組成によって触媒性能が影響されやすく、第3章で検討したようにBサイトの組成を制御した

第4章 貴金属担持、酸化物粉末混合による機能向上

$\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ に担持することにより性能が大幅に向上できることが判った。このPdとペロブスカイト触媒の状態解析は第6章にて詳しく検討する。

ペロブスカイト触媒と物理混合した酸化物粉末の中では CeO_2 と ZrO_2 が良好であり、中でも CeO_2 との混合によって三元触媒活性と温度特性の両方ともが向上した。どちらの酸化物粉末も1000℃においてはペロブスカイト触媒とわずかながら固相反応を起こし、反応生成物をつくったり固溶体になることが判った。特に CeO_2 の場合は、Ceがペロブスカイト構造のAサイトに固溶し原子価制御効果を示す元素であり、物理混合しても相性が良いことが裏付けられた。しかしながら、自動車触媒用材料として用いるには、高温での粒成長による比表面積の低下が課題であった。

この課題を解決すべく CeO_2 にZrに加えてYを添加し均一な固溶体をつくることに成功した。このセリウム系複合酸化物は高温での結晶安定性に優れ、 CeO_2 と $\text{Zr}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{1.875}$ の全域に渡り安定な固溶体をつくることが確認できた。Ptを担持した $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (Pt/CZY-60)は1000℃耐久後も粒成長が抑制され、高い酸素吸蔵能力が維持できることが判った。この材料はペロブスカイト触媒との組合せだけでなく、自動車触媒の助触媒として広く応用できるものと期待される。

参考文献

- [1] Y-F. Y. Yao, *J. Catal.*, 36 (1975) 266.
- [2] P.K. Gallagher, D.W. Johnson Jr., J.P. Remeika, F. Schrey, I.E. Trimble, E.M. Vogel and R.J.H. Voorhoeve, *Mat. Res. Bull.*, 10 (1975) 529.
- [3] D.W. Johnson Jr., P.K. Gallagher, G.K. Wertheim and E.M. Vogel, *J. Catal.*, 48 (1977) 87.
- [4] N. Mizuno, H. Fujii and M. Misono, *Chem. Lett.* (1986) 1333.
- [5] H. Fujii, N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Lett.* (1987) 2147.
- [6] N. Mizuno, *Catal. Today*, 8 (1990) 221.
- [7] 田中裕久, 木村希夫, 第76回触媒討論会A予稿集 (1995) 172.
- [8] H. Tanaka and M. Yamamoto, *SAE Paper* 960794 (1996).
- [9] K. Yamada, H. Tanaka and M. Yamamoto, *SAE Paper* 970464 (1997).
- [10] 田中裕久, 第78回触媒討論会A予稿集 (1996) 95.
- [11] T. Nitadori and M. Misono, *J. Catal.*, 93 (1985) 459.
- [12] L. Forni, C. Oliva, T. Barzetti, E. Selli, A.M. Ezerets and A.V. Vishniakov, *Appl. Catal. B: Environmental*, 13 (1997) 35.
- [13] M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai, US Patent, 4921829 (1990).
- [14] H.S. Gandhi, A.G. Piken, M. Shelef and R.G. Delosh, *SAE Paper* 760201 (1976).

Table 4-1. Precious metal loaded perovskite monolithic catalysts

Catalyst	Precious metal (mg cm ⁻³) [mmol cm ⁻³]	Perovskite (mg cm ⁻³)	ZrO ₂ (mg cm ⁻³)	Volume (cm ³)
Pd/LCCO	Pd 4.10 [38.5]	La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃	190	17
Pt/LCCO	Pt 7.51 [38.5]	La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃	190	17
Rh/LCCO	Rh 3.96 [38.5]	La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃	190	17
Ru/LCCO	Ru 3.89 [38.5]	La _{0.9} Ce _{0.1} CoO ₃	190	17
Pd/LCFO	Pd 4.10 [38.5]	La _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃	190	17
Pt/LCFO	Pt 7.51 [38.5]	La _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃	190	17
Rh/LCFO	Rh 3.96 [38.5]	La _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃	190	17
Ru/LCFO	Ru 3.89 [38.5]	La _{0.9} Ce _{0.1} FeO ₃	190	17
Pd/LCFCO	Pd 4.10 [38.5]	La _{0.9} Ce _{0.1} Fe _{0.6} Co _{0.4} O ₃	190	17

Table 4-2. Support materials.

Support	SSA m ² g ⁻¹
Al ₂ O ₃	113
CeO ₂	87
ZrO ₂	102
SiO ₂	116
MgO	107
SrTiO ₂	35
La _{0.9} Ce _{0.1} Fe _{0.6} Co _{0.4} O ₃ (LCFCO)	35

Table 4-3. Compositions of Pt loaded cerium oxides.

Code	Composition
Pt/C-100	Pt/CeO ₂
Pt/CZY-80	Pt/Ce _{0.80} Zr _{0.15} Y _{0.05} O _{1.975}
Pt/CZY-60	Pt/Ce _{0.60} Zr _{0.30} Y _{0.10} O _{1.950}
Pt/CZY-40	Pt/Ce _{0.40} Zr _{0.45} Y _{0.15} O _{1.925}
Pt/CZY-20	Pt/Ce _{0.20} Zr _{0.60} Y _{0.20} O _{1.900}
Pt/ZY	Pt/Zr _{0.75} Y _{0.25} O _{1.875}

The amount of loaded Pt was 0.1% in weight.

Table 4-4. Schedule of evaluation for oxygen storage capacity.

Step	Temperature (°C)	Time	Atmosphere
1	up to 500 °C	20 °C/min	50% O ₂ (N ₂ Balance)
2	500 °C	15min	50% O ₂ (N ₂ Balance)
3	500 °C	3min	N ₂
4	500 °C	7min	20% H ₂ (N ₂ Balance)
5	500 °C	3min	N ₂
6	500 °C	7min	50% O ₂ (N ₂ Balance)
7	500 °C	3min	N ₂
8	500 °C	7min	20% H ₂ (N ₂ Balance)
9	500 °C	3min	N ₂
10	500 °C	7min	50% O ₂ (N ₂ Balance)

Table 4-5. Results of X-ray diffraction analysis.

Support	Structure	Stability
Al ₂ O ₃	P, C, α -Al ₂ O ₃ , CoAl ₂ O ₄ , LaAlO ₃	×
CeO ₂	P, CeO ₂	○
ZrO ₂	P, ZrO ₂ (m), La ₂ Zr ₂ O ₇	○
SiO ₂	P, C, SiO ₂ , SiCo ₂ O ₄ , La ₂ Si ₂ O ₇	×
MgO	P, C, MgO	○
SrTiO ₂	SrTiO ₃ , SrFeO _{3-x} , C	×
LCFCO	P, C	○

P; perovskite (LaFeO₃).C; CeO₂ segregated from La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O₃.

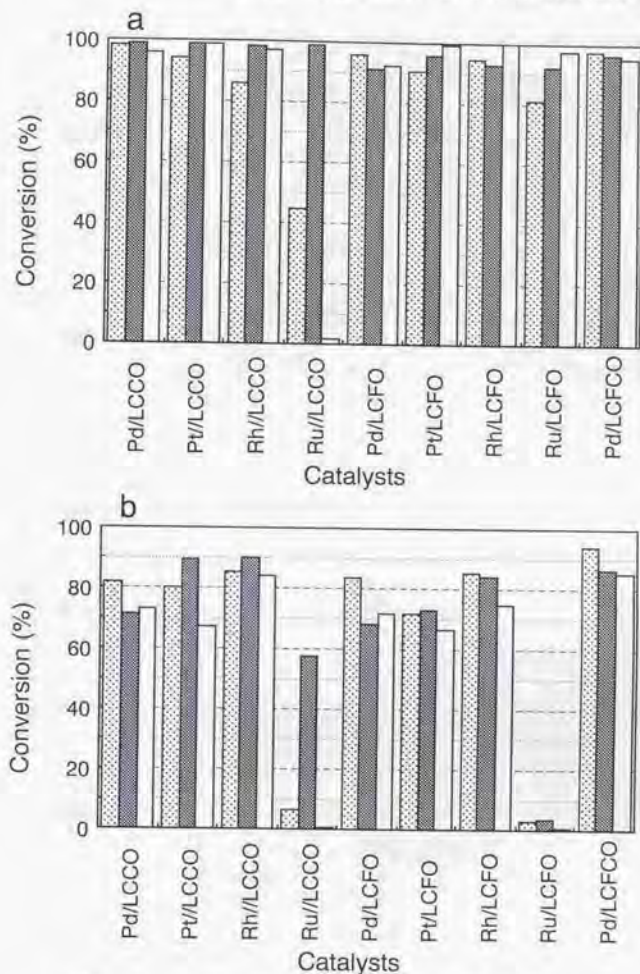


Fig. 4-1. Three-way catalytic conversions at the stoichiometric air/fuel ratio.

a: As prepared.

b: Aged in engine exhaust at 900 °C for 50 h.

Catalysts: LCCO; $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$, LCFO; $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$,

LCFCO; $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$.

Three-way catalytic activity: \square HC conversion, \blacksquare CO conversion,

\square NOx conversion.

Conditions of measurement: Fluctuation of λ ; $\pm 3.4\%$ at 0.5 Hz, temperature; 400 °C, space velocity; 70000 h^{-1} .

第4章 貴金属担持、酸化物粉末混合による機能向上

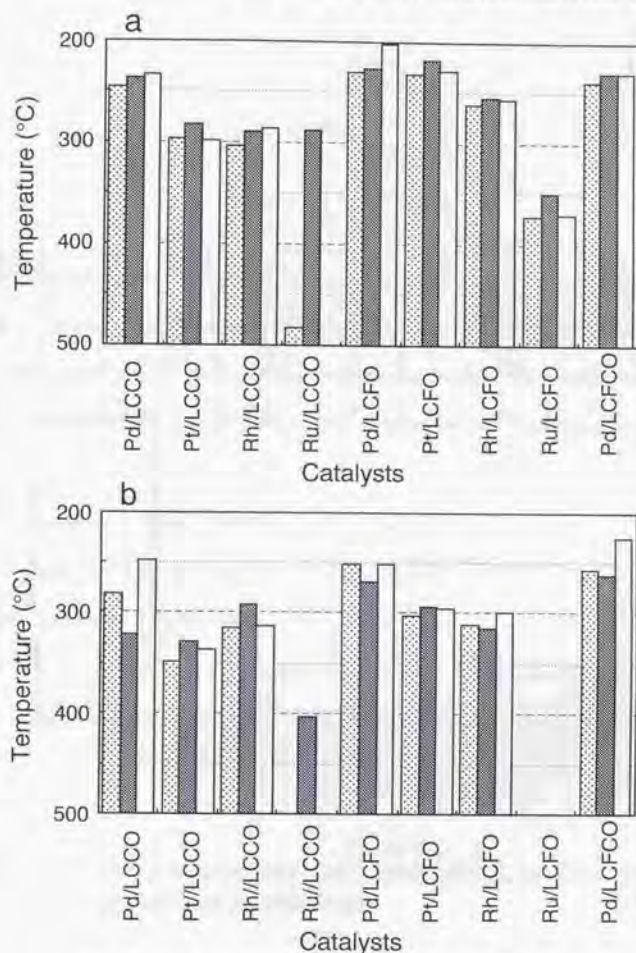


Fig. 4-2. Temperature of 50% conversion at the stoichiometric air/fuel ratio.

a: As prepared.

b: Aged in engine exhaust at 900 °C for 50 h.

Catalysts: LCCO: $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$, LCFO: $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$,

LCFCO: $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$.

Three-way catalytic activity: HC conversion, CO conversion,

NOx conversion.

Conditions of measurement: Fluctuation of λ : $\pm 3.4\%$ at 0.5 Hz,

increase of temperature: $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$,

space velocity: 70000 h^{-1} .

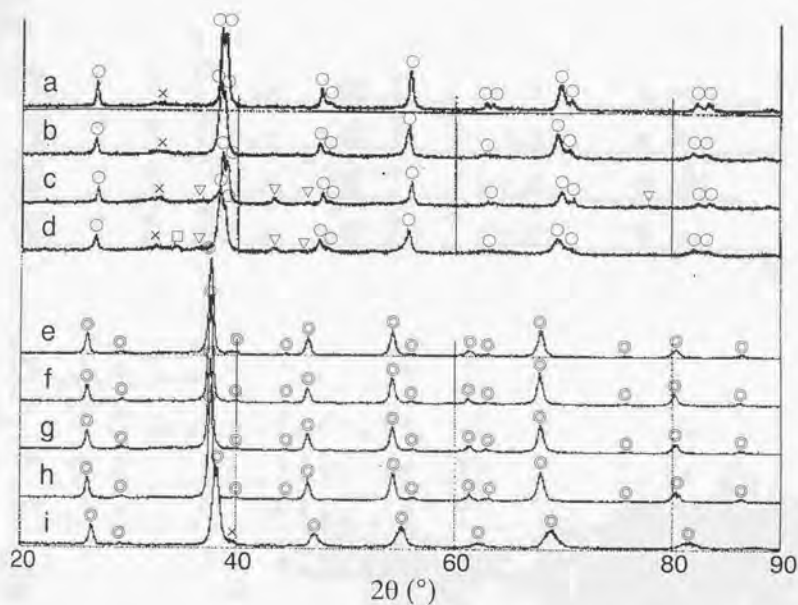


Fig. 4-3. X-ray diffraction of precious metal loaded perovskite catalysts after preparation.

a: Pd/LCCO.
b: Pt/LCCO.
c: Rh/LCCO.
d: Ru/LCCO.
e: Pd/LCFO.
f: Pt/LCFO.
g: Rh/LCFO.
h: Ru/LCFO.
i: Pd/LCFCO.
Radiation: CoK α .

●; LaFeO₃ (orthorhombic), ○; LaCoO₃ (hexagonal),
×; CeO₂, □; La₂O₃, ▽; Co₃O₄.

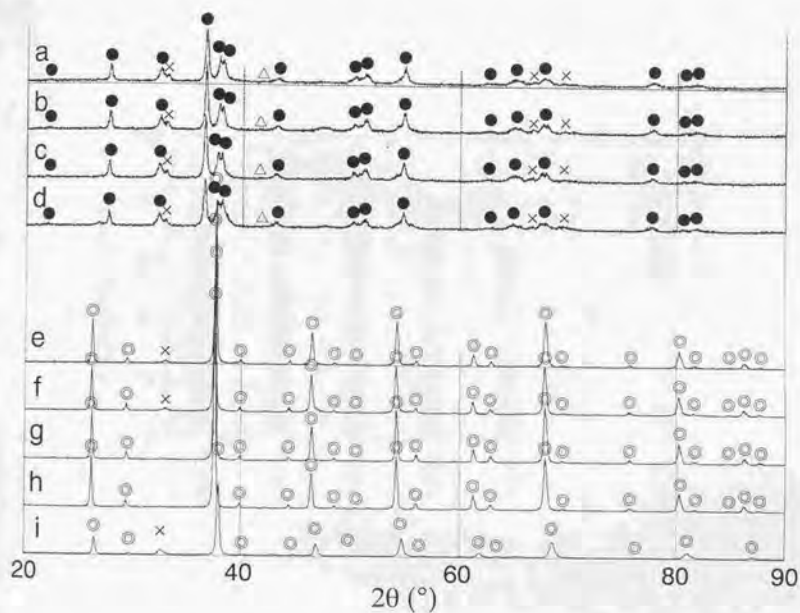


Fig. 4-4. X-ray Diffraction of precious metal loaded perovskite catalysts aged at 1000 °C for 2 h in redox atmospheres.

a: Pd/LCCO.
 b: Pt/LCCO.
 c: Rh/LCCO.
 d: Ru/LCCO.
 e: Pd/LCFO.
 f: Pt /LCFO.
 g: Rh/LCFO.
 h: Ru/LCFO.
 i: Pd/LCFCO.
 Radiation: $\text{CoK}\alpha$.

○; LaFeO_3 (orthorhombic), ●; La_2CoO_3 (tetragonal),
 ×; CeO_2 , △; CoO .

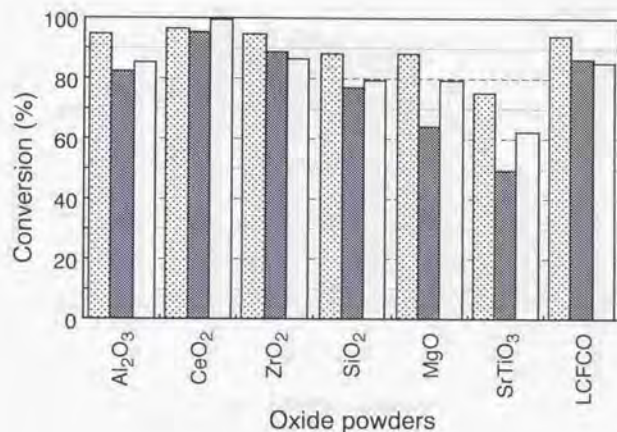


Fig. 4-5. Three-way catalytic activity at the stoichiometric air/fuel ratio.

Aging: Aged in engine exhaust at 900 °C for 50 h.

Catalysts: Pd/La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O₃ (Pd/LCFCO).

Supports: LCFCO; La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O₃.

Three-way catalytic activity: HC conversion, CO conversion, NOx conversion.

Conditions of measurement: Fluctuation of λ; ±3.4% at 0.5 Hz, temperature; 400 °C, space velocity; 70000 h⁻¹.

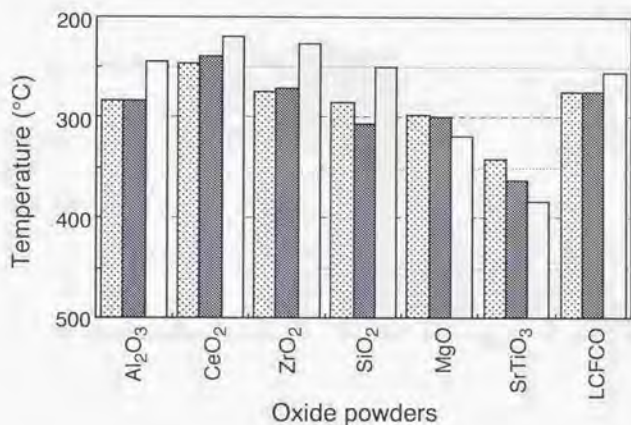


Fig. 4-6. Temperatures of 50% conversions at the stoichiometric air/fuel ratio.

Aging: Aged in engine exhaust at 900 °C for 50 h.

Catalysts: Pd/La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O₃ (Pd/LCFCO).

Supports: LCFCO; La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O₃.

Three-way catalytic activity: HC conversion, CO conversion, NOx conversion.

Conditions of measurement: Fluctuation of λ ; $\pm 3.4\%$ at 0.5 Hz,
space velocity; 70000 h⁻¹,
increase of temperature; 20 °C min⁻¹.

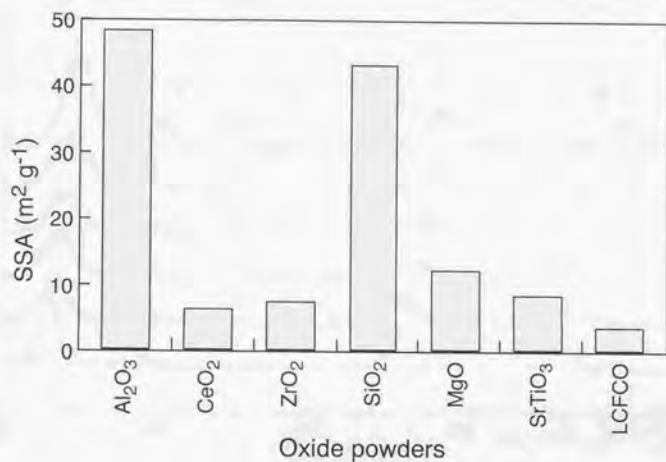


Fig. 4-7. Specific surface areas of mixture of perovskite catalysts and various oxides

Treatment: Calcined in air at 1000 °C for 2 h.

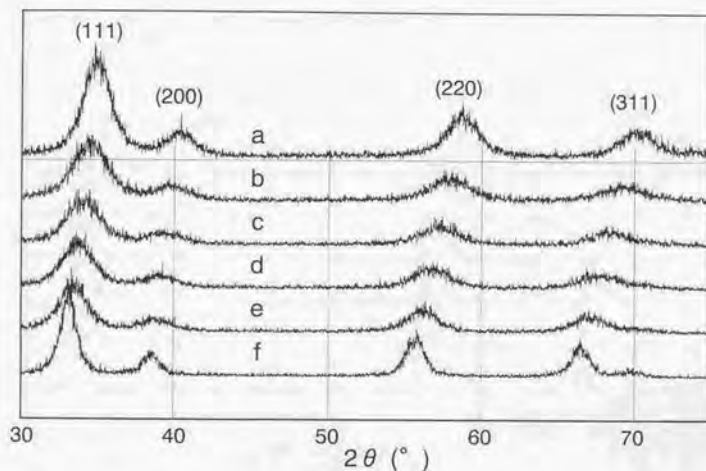


Fig. 4-8. X-ray diffraction of Pt/cerium-zirconium-yttrium oxides after preparation.

- a: Pt/ZY.
- b: Pt/CZY-20.
- c: Pt/CZY-40.
- d: Pt/CZY-60.
- e: Pt/CZY-80.
- f: Pt/C-100

Radiation: $\text{CoK}\alpha$.

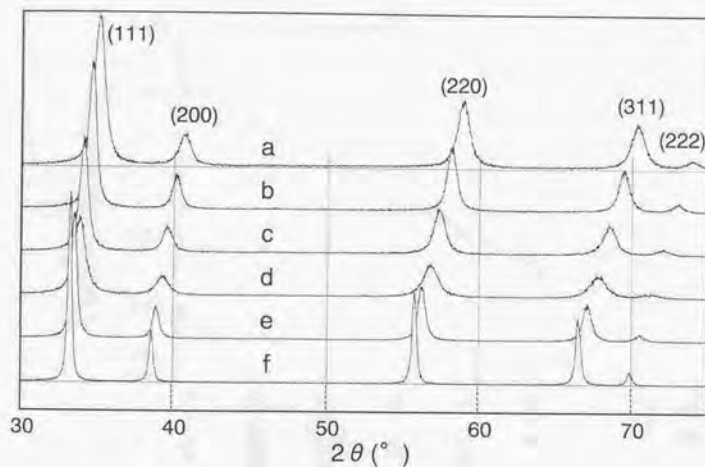


Fig. 4-9. X-ray diffraction of Pt/cerium-zirconium-yttrium oxides aged at 1000 °C for 2 h in redox atmospheres.

- a: Pt/ZY.
- b: Pt/CZY-20.
- c: Pt/CZY-40.
- d: Pt/CZY-60.
- e: Pt/CZY-80.
- f: Pt/C-100

Radiation: $\text{CoK}\alpha$.

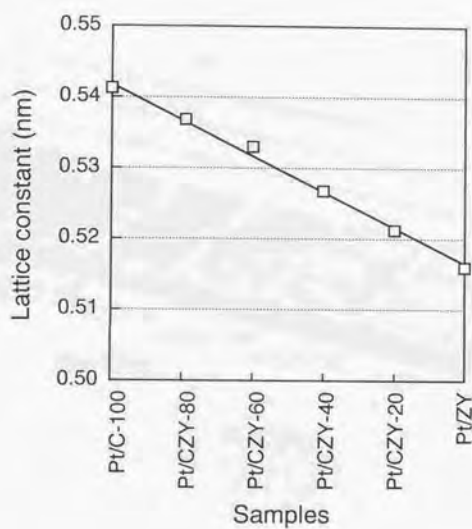


Fig. 4-10. Lattice constant of Pt/cerium-zirconium-yttrium oxides.

Treatment: aged at 1000 °C for 2 h in redox atmosphere.
Structure: Fluorite type cubic.

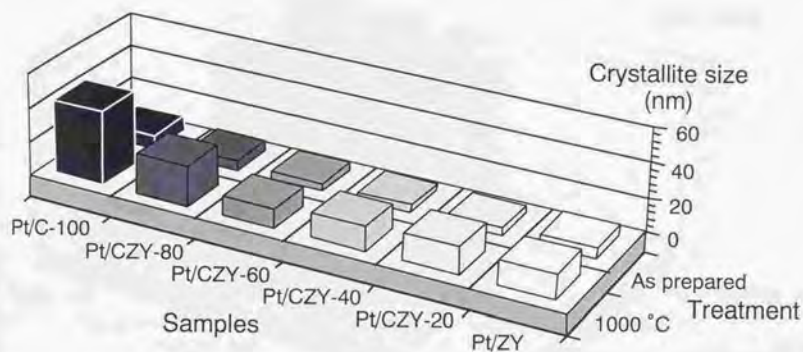


Fig. 4-11. Crystallite size of Pt/cerium-zirconium-yttrium oxides.

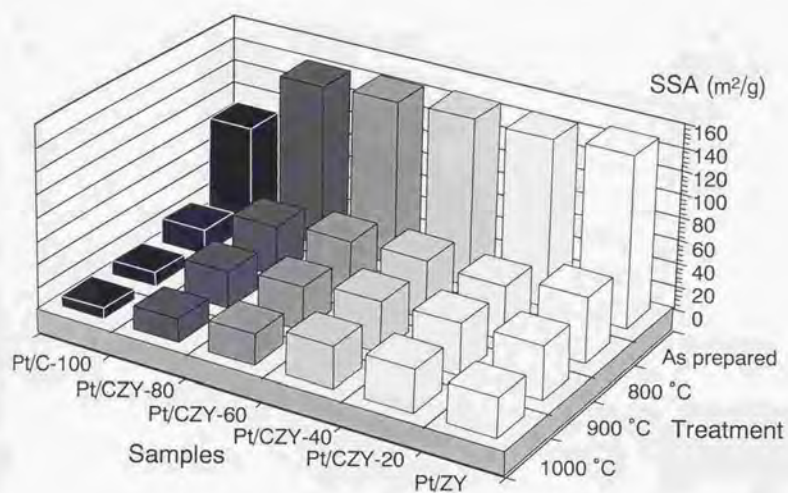


Fig. 4-12. Specific surface area of Pt/cerium-zirconium-yttrium oxides.

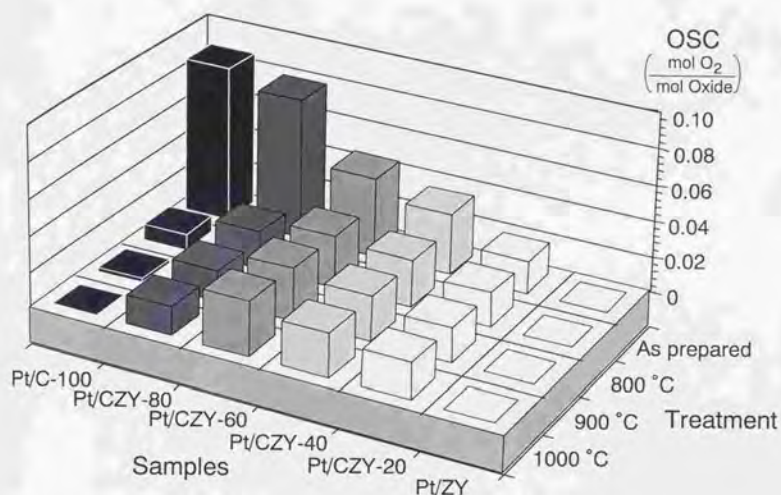


Fig. 4-13. Oxygen storage capacity of Pt/cerium-zirconium-yttrium oxides.

Measurement: at 500 °C.

第5章;ペロブスカイト触媒の 自動車排気ガス浄化触媒への応用

1. 緒言
2. 実験
 - 2-1. 触媒調製
 - 2-2. 触媒の高温耐久処理
 - 2-3. エンジン排気ガス浄化活性測定
 - 2-4. 車両エミッション測定
 - 2-5. モデルガス変動応答試験
 - 2-6. キャラクターゼーション
3. 結果
 - 3-1. モノリス触媒の耐久処理後の活性測定結果
 - 3-2. 車両エミッション測定結果
 - 3-3. モデルガス変動応答試験結果
 - 3-4. キャラクターゼーション
4. 考察
 - 4-1. Pd担持ペロブスカイト触媒の自動車触媒性能
 - 4-2. Pd担持ペロブスカイト触媒のPdの状態
 - 4-3. Pd担持ペロブスカイト触媒の優位性
5. 結論

第5章 ペロブスカイト触媒の 自動車排気ガス浄化触媒への応用

1. 緒言

本章では新しく設計した自動車排気ガス浄化用ペロブスカイト触媒の三元触媒活性と耐久性を実際の車両で評価するとともに [1, 2], 第1章の序論に述べたように次世代の触媒に求められている過渡運転領域での性能を、新しい評価手法によって調査しその実用化への可能性を検討した [3]。

モノリス基材を用いた実用触媒として、Pdを担持したペロブスカイト触媒と、比較としてPd担持アルミナ触媒とPtとRhを担持したアルミナ触媒を調製した。一般に自動車触媒は10万kmを越える走行での耐久性を確保するために過剰の貴金属を使用しているが、ここでは各触媒の特性を明確にするため貴金属の使用量は最小限とした。また、自動車触媒は通常使用過程にその入口でのガス温度が高温にならないよう制御されているが、本章では実用温度域である床内温度850℃での耐久処理に加えて、950、1050℃といったさらに過酷な耐久処理を与えた後の触媒活性についても検討した。これは次世代の自動車触媒に求められるより高い耐久性を探る意味による。

触媒特性の評価として、まず従来の貴金属担持アルミナ系の自動車触媒と同等の評価条件における三元触媒活性と、その触媒を搭載した車両のエミッションを測定した。次に過渡運転領域の性能を再現性高く探る手法として、モデルガス触媒活性評価装置を用い、通常の2倍ないし4倍の大きな酸化還元振幅を発生させた時の触媒活性の追従性を観察した。Pdを担持したペロブスカイト触媒が持つ、従来の貴金属担持アルミナ系触媒にはない新しい機能を明らかにすることを狙った。

また、ペロブスカイト触媒に担持したPdの状態に着目して、その粒成長や結合エネルギーをアルミナ上に担持した場合と比較し、Pd担持ペロブスカイト触媒が高活性かつ優れた耐久性を示す原因について考察した。

2. 実験

2-1. 触媒調製

アルコキシド法により合成し、600℃にて3時間仮焼して得た $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ペロブスカイト粉末触媒(比表面積; $35.8\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)と、工業的手法により中和共沈後500℃にて仮焼をおこない試作した $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粉末(比表面積; $119\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)とゾル状ジルコニアを脱イオン水に加え、アトリションミルにて2時間粉碎混合してスラリーを得た[4]。この混合スラリーをモノリス基材にコートし乾燥後600℃にて3時間仮焼した。さらに硝酸パラジウム水溶液を用いてPdを含浸し、乾燥後600℃にて3時間仮焼してPd担持ペロブスカイト触媒を得た(Table 5-1)。以下この触媒をPd/ペロブスカイト触媒と呼び、図表中ではPd/perovskiteと示す。

比較に用いた触媒は、市販の高耐熱型の自動車触媒の製法に習って試作した[5]。活性アルミナとして熱安定化のためにAlを部分的にLaで置換した $\text{Al}_{1.97}\text{La}_{0.03}\text{O}_3$ 粉末(比表面積; $183\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)を用い[6]、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粉末とゾル状アルミナとともに脱イオン水に加えて、アトリションミルにて2時間粉碎混合してスラリーを得た。この混合スラリーをモノリス基材にコートし乾燥後600℃にて3時間仮焼した後、Pd担持はジニトロジアンミンパラジウム硝酸塩水溶液を用い、PtとRhの担持はジニトロジアンミン白金硝酸塩と硝酸ロジウムを混合した水溶液を用い、乾燥後300℃にて3時間仮焼して各々の貴金属担持触媒を得た。なお、パラジウム触媒にはHCの吸着力を制御する目的で、Pd担持後硝酸バリウム水溶液を用いてBaを担持した(Table 5-1)[7]。以下このPdを担持した自動車触媒はPd/アルミナ触媒(図表中ではPd/alumina)と呼び、PtとRhを担持した自動車触媒はPt-Rh/アルミナ触媒(図表中ではPt-Rh/alumina)と呼ぶこととする。

2-2. 触媒の高温耐久処理

各モノリス触媒は前記HE-Eエンジン排気系に装着し、ダイナモメータ

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

上で回転数約5000rpmにてエンジンを運転し、その排気ガスを用いて高温耐久処理した。触媒床内の温度はエンジン運転条件と負荷の調整により変化させ、下記の3種の条件で各々60時間耐久処理した(第2章参照)。

850℃ST-D耐久:床内温度850℃、理論空燃比 $\pm 4.1\%$ 変動(周波数0.6Hz)。

950℃ST-D耐久:床内温度950℃、理論空燃比 $\pm 4.1\%$ 変動(周波数0.6Hz)。

1050℃AI耐久:床内最高温度1050℃、理論空燃比40秒・還元雰囲気4秒・酸化雰囲気16秒のサイクルの繰返し(Fig.2-5)。

2-3. エンジン排気ガス浄化活性測定

(1) スweep試験: HE-Eエンジンを周波数1.0HzにてA/Fを $\pm 3.4\%$ 振動させながらA/F=13から16まで連続的に変化させて運転し、触媒通過前後のHC、COとNO_xを測定し浄化率を求めた。空間速度は80,000h⁻¹に、触媒入口のガス温度は熱交換器により400℃に保持した。

(2) ライトオフ試験: 同じくエンジンを周波数1.0HzにてA/Fを $\pm 3.4\%$ 振動させながら理論空燃比(A/F=14.6)で運転し、熱交換器にて触媒入口でのガス温度を20℃・min⁻¹で上昇させ、ガスが50%浄化される温度(T₅₀)を求めた。空間速度は80,000h⁻¹に設定した。

2-4. 車両エミッション測定

日本の排気ガス測定法に従い10.15モードエミッションを測定した。車両はダイハツ工業製ミラ(エンジン:排気量660cm³・3気筒・12弁・電子制御燃料噴射装置付、変速機:5速手動仕様、1992年モデル)を使用し、エンジンのエキゾースト・マニフォールド直下に触媒を取付けた(Fig. 5-1)。測定は酸素センサの酸化還元(リーン・リッチ)判定電圧のみを各触媒に応じて最適化して、各エミッション値が最小となるよう調整した。判定電圧以外の制御定数とアルゴリズムは市販の車両と同じとした。

2-5. モデルガス変動応答試験

次世代の自動車触媒に求められる過渡領域での追従性を調査する目的により、過渡運転時にみられるような大きな空燃比変動下での触媒活性の評

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

価を試みた。第2章に示すモデルガス触媒活性評価装置CAT-11を用い、空燃比振幅を通常の $\pm 3.4\%$ ($\pm 0.5A/F$)の他、 $\pm 6.8\%$ ($\pm 1.0A/F$)、 $\pm 13.7\%$ ($\pm 2.0A/F$)に設定し、酸化還元変動に対する追従性を評価した (Fig. 2-8)。周波数は 0.5Hz に、空間速度は $81,000\text{h}^{-1}$ に設定した。試験片は 950°C 耐久後のモノリス触媒の先端面の中心から直径 30mm 、高さ 25mm の円柱状テストピースをくりぬいて作成し、下記2種の試験を実施した (Fig. 5-2)。

(1) ステップスキャン試験；ガス温度 400°C にて中心 A/F を13から16に相当するモデルガスを順次切り替えながら上記の空燃比振動を与え、触媒入口と出口のガス濃度を比較して浄化率を求めた。

(2) ライトオフ試験；理論空燃比 ($A/F=14.6$) に相当するモデルガスに前記の振動を加え、 100°C から 500°C まで $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ で昇温し各温度での浄化率を連続的に求めた。

2-6. キャラクタリゼーション

使用原料であるアルコキッド法による $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ペロブスカイト触媒粉末と中和共沈法による $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粉末の結晶構造は、理学電機(株)製のX線回折装置 (XRD; X-ray diffraction) RINT-1300にて $\text{CoK}\alpha$ 線を用いて測定した。また各々の粉末の 500°C における酸素吸蔵能力 (OSC; oxygen storage capacity) を前章に示した方法に従って測定した (Table 4-4)。ここでOSC量が平衡状態になる時間を短縮する目的で、 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粉末には重量比で2.0%のPtを担持した。ペロブスカイト触媒には貴金属は担持しなかった。両方の粉末は第2章に示した方法にてRedoxモデルガス中にて 1000°C で2時間耐久処理し (Table 2-4, Figs. 2-12, 2-13)、その後OSCを測定した (Table 4-4)。

排気ガス中にて高温耐久処理し車両エミッションを測定したモノリス触媒は、Fig. 5-2に示したように先端から $10\sim 25\text{mm}$ の部位を切り取り、その触媒表面の微細形態を日本電子(株)製の電界放射型走査電子顕微鏡 (FE-SEM; field emission scanning electron microscopy) JSM-

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

6320Fを用いて観察した。1050℃にて耐久したPd担持ペロブスカイト触媒についてはエネルギー分散型分析器にて元素分析した。また同じ部位の触媒表面でのPdの結合状態を、アルバックファイ(株)製のX線光電子分光装置(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy) PHI-5600にてMgK α 線を用いて分析した。

次に各モノリス触媒の触媒成分(ウォッシュコート)をモノリス基材から掻き落として、下記の分析用試料とした。Pd担持ペロブスカイト触媒とPd担持アルミナ触媒について日本電子(株)製の透過型電子顕微鏡(TEM; transmission electron microscopy) JEM-2010を用いて形態観察すると同時に、エネルギー分散型の分析器にて元素分析も実施した。ペロブスカイト触媒の格子定数は前記のX線回折装置にてCoK α 線を用いて測定した。また比表面積(BET-SSA; BET specific surface area)は(株)島津製作所製の比表面積計Flow Sorb II 2300を用いて測定した。

3. 結果

3-1. モノリス触媒の耐久処理後の活性測定結果

エンジンにて耐久後のモノリス触媒のCO-NO_xクロス点浄化率をFig.5-3に、60%浄化ウィンドウをFig.5-4に、またHCのT50をFig.5-5に示す。理論空燃比近傍での浄化性能を代表するCO-NO_xクロス点での浄化率はPd/ペロブスカイト触媒が最も良好で、Pt-Rh/アルミナ触媒がそれに次ぎ、Pd/アルミナ触媒は最も低い値を示した。1050℃耐久後はPt-Rh/アルミナ触媒の浄化率の低下が大きい。Pdを担持した触媒はどちらも耐久雰囲気にはあまり影響されず、温度上昇にともなって劣化しているのが判る。Pd/ペロブスカイト触媒とPd/アルミナ触媒はそのPd担持量が等しいことから、浄化率の差は主としてPdとペロブスカイト触媒との相乗効果であると考えられる。

60%ウィンドウ幅に関してはPt-Rh/アルミナ触媒が良好な値を示したが、1050℃耐久後は低下が大きくPd/アルミナ触媒の値よりも小さくな

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

った。Pd/ペロブスカイト触媒は耐久温度上昇による劣化が少なく、1050℃耐久後は最も広い60%ウィンドウ幅を維持した。HCの50%浄化温度は、Pd/アルミナ触媒が最も良好で耐久による活性化温度の上昇も小さかった。Pd/ペロブスカイト触媒はそれに次ぎ、Pt-Rh/アルミナ触媒はより高温になるまで活性化せず、また1050℃耐久後の悪化も大きい。

3-2. 車両エミッション測定結果

10.15モードエミッションの測定結果をFig.5-6に示す。各々の触媒は比較検討用として貴金属担持量が最小限に抑えられていたが、高温耐久後もほぼ日本の排気ガス平均値規制(昭和53年規制)を満足する値を示した。Pd/ペロブスカイト触媒はCO、HC、NO_xともバランスの取れた良好な三元触媒活性を示した。次世代触媒の実用温度域である950℃以下の温度での耐久では2000年に強化が予定されている規制値も満足していることは特記できる。しかしながら1050℃耐久後はやや活性低下が見られた。Pt-Rh/アルミナ触媒は950℃以下の温度での耐久では比較的良好な性能を維持できたが、さらに高温かつ酸化雰囲気曝される1050℃耐久での劣化が大きかった。Pd/アルミナ触媒はCOとNO_x浄化性能に劣るがHCに対しては優れた浄化性能を示した。エミッション試験結果からもPd/ペロブスカイト触媒の優れた耐久性と触媒活性が確認できた。

3-3. モデルガス変動応答試験結果

950℃耐久後のモノリス触媒から切り貫いた活性測定用試験片を用い、モデルガス中にて大きな酸化還元変動を与えて触媒性能を評価した結果をFig. 5-7からFig. 5-12に示す。空燃比振幅が通常の±3.4%の条件では各触媒とも三元浄化活性を維持しており (Figs. 5-7, 5-8)、CO-NO_xクロス点浄化率、60%ウィンドウ幅、50%浄化温度などの自動車触媒の特性を代表する性能の傾向はエンジンを用いた評価結果とよく一致している(Figs.5-3~5-5)。空燃比振幅を±6.8%、±13.7%と大きくするに伴い、Pd/ペロブスカイト触媒は約80%という高いCO-NO_xクロス点浄化率を維持したまま60%ウィンドウ幅が拡大しているのが特徴的である

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

(Figs.5-9,5-11)。一方、Pd/アルミナ触媒とPt-Rh/アルミナ触媒は空燃比振幅の拡大とともにCOの浄化特性が極端に悪化し、振幅が±13.7%の条件では酸素過剰下でもCOの浄化率は40%を下回った。ライトオフ試験でも同様に、Pd/アルミナ触媒とPt-Rh/アルミナ触媒は空燃比振幅の拡大とともにCOの浄化特性が大幅に悪化し、500℃においても浄化率は10%程度と極めて低かった(Figs.5-10, 5-12)。

3-4. キャラクタリゼーション

3-4-1. 原料粉末の結晶構造と酸素吸蔵能力(OSC)

原料粉末である $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ペロブスカイト触媒と $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ のX線回折測定結果をFig.5-13に示した。アルコキッド法にて合成したペロブスカイト触媒粉末は600℃3時間の仮焼処理によりペロブスカイト結晶構造を形成しているのが判る。工業的手法で合成した $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粉末も均一な固溶体となっていることが確認できた。

またRedoxモデルガス中1000℃にて2時間耐久処理した後の、ペロブスカイト触媒とPt担持 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ のOSC測定結果をFig.5-14に示した。ペロブスカイト触媒は極めて大きな酸素吸蔵能力を持つことが確認できた。

3-4-2. 電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)による貴金属粒成長観察

エンジン排気ガス中850℃、950℃と1050℃で耐久したPd/ペロブスカイト触媒と比較用のPd/アルミナ触媒およびPt-Rh/アルミナ触媒の電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM)観察結果をFig.5-15からFig.5-25に示す。全て反射電子像(BEI: back scattered electron image)であり、平均原子価の大きい結晶ほど明るく見えるため貴金属粒子が識別しやすいという特徴を持つ。観察倍率は1万倍と3万倍とした。

Pd/ペロブスカイト触媒は、850℃の耐久後の反射電子像ではPdもしくはPdOと認識できる粒子は観察されなかった(Fig.5-15)。950℃耐久後は3万倍の視野中にやや輝度の高い数十nmの大きさの粒子がいくつか

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

分散して見えるが、PdあるいはPdOとして識別することは困難であった(Fig.5-16)。1050℃耐久後のPd/ペロブスカイト触媒は100~400nmのPdもしくはPdO粒子が視野中に数個観察された(Figs. 5-17,5-18)。合わせてエネルギー分散型の分析器にて元素分析した結果をFigs. 5-18, 5-19に示す。①の点ではLa、Ce、Fe、Co、Oの他Zrが検出された。②の点ではPdが支配的でありOも検出された。③の点ではZr、CeとOが検出された。結果より反射電子像中で白く光って見える点がPdもしくはPdOであることが裏付けられた。また、暗灰色に見える粒子がセリウム複合酸化物、やや明るい灰色の網目状に見えるのがペロブスカイトであることが確認できた。

Pd/アルミナ触媒では850℃耐久後に20~30nmの小さな白い粒子が多数存在し、200nm程度の大きな粒子が数個点在しているのが観察された(Fig.5-20)。950℃耐久後はこの白く見える粒子は無数に増えているが、粒径は100nm以下にそろっており大きな粒子は観察されなかったのが特徴的である(Fig.5-21)。1050℃耐久後は白く見える粒子は200nm程度に成長していた(Fig.5-22)。Pd/ペロブスカイト触媒に比べてPdもしくはPdO粒子が低温から多数観察されたのが大きく異なる点である。

Pt-Rh/アルミナ触媒もPd/アルミナ触媒と同様850℃耐久後に白く見える粒子が観察された(Fig.5-23)。粒径は50nm以下であった。950℃耐久後は粒子の数が増えているが粒径は大きくは変化していない(Fig.5-24)。1050℃耐久後は150nm程度に成長しており、角ばった形をしていることが判る(Fig.5-25)。3種の触媒の中でPd/ペロブスカイト触媒は貴金属の粒成長が抑制されていることがFE-SEM観察結果から明らかとなった。

3-4-3. 透過型電子顕微鏡(TEM)による観察

Pd/ペロブスカイト触媒と比較用のPd/アルミナ触媒については、透過型電子顕微鏡(TEM)による観察結果とX線エネルギー分散による元素分析(EDX)結果をFig.5-26からFig.5-39に示す。観察倍率は5万倍であり、写真上で15万倍に拡大した。ここで元素分析時の電子線の拡がりは

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

3~5nm程度である。また結果からCuが検出されたのは銅製の試料支持網を用いたためであり、試料中にCuは含まれない。

モノリス触媒調製後のペロブスカイト触媒の粒子は50nm程度であり、より微細な10nm以下の粒子がセリウム系複合酸化物であることがX線エネルギー分散元素分析結果から確認できた(Figs. 5-26, 5-27)。850℃耐久後にペロブスカイト触媒粒子は100nm(Fig. 5-28)、950℃耐久後は100~200nm(Fig. 5-30)、1050℃耐久後は200nm程度と粒成長しており(Fig. 5-32)、また高温になるに従い隣接した粒子とネック部でつながって見える。TEM観察はごく限られた微小領域の情報を得るものであり、Pd/ペロブスカイト触媒におけるPdの存在状態は確認できなかった(Figs. 5-26~5-33)。

一方Pd/アルミナ触媒では850℃耐久後に20nm程度のPd粒子が多数観察された(Fig. 5-34)。TEMによる観察はFE-SEMによる反射電子像と違って原子価の大きい結晶は電子線が吸収され黒く見えるのが特徴である。分析結果からもこの黒い粒子がPdを主成分とすることが確認できた(Fig. 5-35)。950℃耐久後はPdを主成分とする粒子は100~150nm程度の比較的丸い粒子に成長し(Figs. 5-36, 5-37)、1050℃耐久後はやや角ばった200nm程度の粒子となっていた(Figs. 5-38, 5-39)。Pd/ペロブスカイト触媒と異なり、Pd/アルミナ触媒ではTEMの限られた視野内においても簡単にPdが検出でき、Pdが多数存在していることを示唆している。

3-4-4. X線光電子分光装置(XPS)によるPdの結合エネルギー測定結果

Pdを担持した2種の触媒についてそのPdの状態をX線光電子分光装置(XPS)にて分析した結果をFig. 5-40とFig. 5-41に示す。測定は400 μ mのアパーチャーを使用し測定領域は直径約0.5 μ mとした。X線出力は14kV、パスエネルギーは23.50eV、ステップ幅は0.10eVに設定した。エネルギー分解能は約1.0eVに相当する。また結合エネルギー値の補正はC1sの測定値を基準とした。まずPd/アルミナ触媒のパラジウムは調製後と850℃耐久後は2価のPdOとみなされ、950℃と1050℃耐久後は0価

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

の金属状態であった(Fig.5-40)。

ペロブスカイトに担持したPdのピークはアルミナ上に比べて信号が弱く、かつ近接してZrやCaのピークが存在する。この影響を取り除くためピーク分離して解析した。ペロブスカイト触媒に担持したPdは調製後はやや2価よりも高エネルギー側にピークがシフトしており、850℃耐久後は2価と4価の中間状態となっている。調製後と異なり耐久後にはCaのピークが検出された。950℃耐久後はPdのピークは2価の位置に観察され、1050℃耐久後もほぼ2価と見なせる(Fig.5-41)。

3-4-5. X線回折(XRD)によるペロブスカイト触媒の格子定数の測定結果

X線回折により測定した格子定数から求めた、ペロブスカイト結晶の擬立方晶単位胞体積の変化をFig.5-42に示す[8,9]。出発原料であるPdを含まない $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ペロブスカイト粉末触媒の単位胞体積に比べて、Pdを担持したモノリス触媒から掻き落した粉体の単位胞体積は大きくなっており、高温耐久によってさらに膨張していることが判った。950℃耐久後を最大として1050℃耐久後は若干小さくなっている。

3-4-6. 比表面積(BET-SSA)の測定結果

各温度にて耐久後のモノリス触媒から掻き落とした触媒成分の比表面積をFig.5-43に示す。 $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粉末の耐熱性によりPd/ペロブスカイト触媒の比表面積は第4章のFig.4-7の値と比べて高い値を示しているが、Pd/アルミナ触媒やPt-Rh/アルミナ触媒の比表面積より大幅に小さな値となっている。

4. 考察

4-1. Pd担持ペロブスカイト触媒の自動車触媒性能

エンジン排気ガスを用いた活性評価結果から、Pd/ペロブスカイト触媒は高温耐久後も安定して高活性を維持できることが判った(Figs.5-3~5-5)。Pt-Rh/アルミナ触媒は950℃以下の温度での耐久では良好な活性を

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

示したが、1050℃耐久により劣化が大きく進行した。これは過剰空気により酸化雰囲気中に曝されたことによりPtが急激に粒成長し劣化したためと考えられる[10]。このことはFE-SEMによる観察結果とよく一致した。Pd/アルミナ触媒は浄化率が低くウィンドウが狭いが最も低温からHCの浄化活性を示した。また高温酸化雰囲気中に曝された場合はPt-Rh/アルミナ触媒よりも良好な触媒活性を維持できることが判った。

10.15モードエミッション試験結果からもPd/ペロブスカイト触媒の優れた耐久性と触媒活性が確認できた(Fig.5-6)。次世代触媒が狙いとする実用温度領域の950℃以下の耐久では、2000年に強化が予定されている規制値も満足し大きな可能性を示している。しかしながら1050℃耐久後はやや活性低下が見られ、更なる耐熱性の向上が今後の課題と言える。またPd/アルミナ触媒はCOとNO_x浄化性能に劣るがHCに対しては優れた浄化性能を示し、次世代の触媒に求められる冷間でのエンジン始動時に排出されるHCの低減に対しその有効性を示唆している。Pt-Rh/アルミナ触媒が高温酸化雰囲気中に曝されると劣化が大きく、その改善には触媒設計の工夫が必要である[11,12]。

4-2. Pd担持ペロブスカイト触媒のPdの状態

850℃耐久後のPd担持ペロブスカイト触媒のFE-SEM観察において、数 μm 程度の $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 粒子とサブミクロンのペロブスカイト粒子が確認できたが、Pd粒子は観察できなかった(Fig.5-15)。950℃耐久後の試料では3万倍の観察において、ペロブスカイト触媒粒子表面に比較的輝度の高い数十nmの粒子が分散しており、PdもしくはPdO粒子と考えられる(Fig.5-16)。1050℃耐久後の試料でも、ごくわずかに点状するPdもしくはPdO粒子が観察できた(Figs.5-17, 5-18)。SEM観察においてもPdの存在している部位はごく限られており、より局所的なTEM観察では視野中にPdは確認できなかった(Figs.5-26~5-33)。

一方Pd担持アルミナ触媒では850℃耐久後試料においてもPd粒子が多数観察された。950℃耐久後試料や1050℃耐久後試料でも同様であり、高温になるにつれて粒成長は進んでいることが判る(Figs.5-20~5-22)。

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

Pdを担持したこの2種の触媒はその担持量が同じであることから、Pdの粒成長の差は明瞭である。TEM観察によってもこのPdの存在は確認でき、その粒子径はFE-SEMによる観察結果とよく一致した(Figs.5-34~5-39)。XPSによる測定結果はアルミナ触媒に担持したパラジウムは850℃以下ではPdO、950℃以上では金属Pdであることを示している(Fig.5-40)。いずれもPdの信号は強く表面に多量に存在していることが判る。またモノリス触媒から掻き落とした触媒ウォッシュコート成分の比表面積を比較すると、Pd/ペロブスカイト触媒の比表面積はPd/アルミナ触媒やPt-Rh/アルミナ触媒の比表面積より大幅に小さい(Fig.5-43)。にもかかわらずPd担持ペロブスカイト触媒が高い触媒活性を維持しているのは、Pdの粒成長の抑制が貢献していることが判った。

ペロブスカイト触媒に担持したPdが粒成長せず微細な状態に維持された原因について考察する。XPSの測定結果からペロブスカイト触媒に担持したPdは耐久条件によって結合エネルギーの値が異なるが、明らかにアルミナ上のPdとは違った状態となっていることが示された(Fig.5-41)。ペロブスカイト触媒に担持したPdのピークはアルミナ上に比べて信号が弱く、触媒表面から内部に分散していることが示唆されている。またZrやCaのピークが検出されたが、Zrはセリウム系複合酸化物あるいはゾルとして加えたものであり、Caは耐久中にエンジンオイルが消費されて排気ガスによって運ばれることにより触媒に付着したものと考えられる。調製後の試料のPdは2価と考えられるが、850℃耐久後は2価と4価の中間状態になっており通常よりも高エネルギー状態の2価として存在しているか、あるいは異常原子価である3価で存在する可能性も示された。950℃耐久後は2価とみなされ、1050℃耐久後も2価が支配的であった。ペロブスカイト触媒に担持したPdがアルミナ上と違った原子価を取る原因として、Pdがペロブスカイト結晶中に固溶していることが考えられる。

Pdがペロブスカイト構造のBサイトに固溶していると考えれば、6配位でのPdのイオン半径はPd²⁺で0.086nm、Pd³⁺は0.076nmであり、前述のtolerance factorを満足することが出来る[13]。その場合Co³⁺が高スピン状態で0.061nm、Fe³⁺は高スピン状態で0.0645nmであるこ

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

とから、Pdの固溶により格子定数が拡がることが予測される。各段階でのペロブスカイト触媒の擬立方晶単位胞体積の変化に注目すると、Pdを含まない粉末のときの値に対しPd担持後にやや増加し950℃耐久で最も大きな値となった(Fig.5-42)。高温での耐久中にPdのペロブスカイト結晶中への固溶が進んだ考えるとXPSの結果と一致する。1050℃の耐久ではその一部が結晶から析出してPdOあるいは金属Pdとして存在するため、擬立方晶単位胞体積は再び小さくなったものと考えることができる。しかし第3章にも述べたように $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ はCeが結晶から析出しやすく、格子定数の変化はCeの固溶状態によっても影響を受けるため、Pdのペロブスカイト結晶への固溶についてはCeを含まないペロブスカイト触媒を用いた検討が必要であり次章にて詳しく検討する。

4-3. Pd担持ペロブスカイト触媒の自動車触媒の優位性

過渡運転領域に相当する大きな空燃比変動下での触媒性能に注目すると、Pd/ペロブスカイト触媒は高い浄化率を維持したまま、変動が大きくなればなるほどウィンドウ幅が拡大するという優れた特性を持つことが明らかになった(Figs.5-7~5-12)。これはペロブスカイト触媒の持つ優れた酸素吸蔵能力によると考えられる(Fig.5-14)。一方、Pd/アルミナ触媒とPt-Rh/アルミナ触媒は空燃比振幅の拡大とともにCOの浄化特性が極端に悪化した。これは大きな酸化還元変動により還元時に活性点に強く吸着されたCOが、脱離できなくなるためと考えられる(Figs. 5-9, 5-11)。このことはライトオフ試験結果でも観察され、強く吸着されたCOを酸化するには500℃よりも高い温度が必要であることが判った(Figs. 5-10, 5-12)。Pd/ペロブスカイト触媒は高い触媒活性と耐久性を示すだけでなく、次世代の自動車触媒として望まれる過渡領域での活性追従性に対して従来触媒にない優れた特性を持つことが明らかとなった。

5. 結論

ペロブスカイト粉末とセリウム系複合酸化物を物理混合しPdを担持し

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

たPd/ペロブスカイト触媒は、自動車排気ガス浄化用三元触媒としてPd/アルミナ触媒やPt-Rh/アルミナ触媒よりも優れた触媒活性と耐久性を持つことが判った。Pd/ペロブスカイト触媒の比表面積はPd/アルミナ触媒やPt-Rh/アルミナ触媒の比表面積より大幅に小さいにもかかわらず、エミッション試験結果からも優れた耐久性と触媒活性が確認できた。実用温度領域である950℃以下の耐久では2000年に強化が予定されている規制値も満足した。Pd/アルミナ触媒は次世代の触媒に求められる冷間でのエンジン始動時に排出されるHCの低減に対しその有効性を示している。Pt-Rh/アルミナ触媒は実用温度領域の耐久ではPd/ペロブスカイト触媒に次ぐ良好な活性を示したが、高温酸化雰囲気には曝されると性能が大きく低下した。

Pd/ペロブスカイト触媒は特に過渡運転領域に相当する大きな空燃比変動下で、従来触媒にない良好な追随性を持つことが明らかになった。これはペロブスカイト触媒の持つ優れた酸素吸蔵能力によるとともに、Pdを担持したペロブスカイト触媒の表面が非常に高活性な状態であることが示唆された。

Pdを担持したペロブスカイト触媒が高活性である原因の一つとして、Pdの粒成長が抑制されていることが解明できた。特に実用温度域である850℃と950℃耐久後の貴金属粒子の凝集度合いに大きな差が見られた。ペロブスカイト触媒に担持したPdの粒成長が抑制されたのは、耐久中の温度と雰囲気によってPdがペロブスカイト結晶構造中に固溶することが原因していると考えられる。一例として調製後よりも850℃耐久後の方がペロブスカイト触媒の格子定数が大きくなりPdの状態が2価よりも高エネルギー状態になっていることから、ペロブスカイト触媒中へのPdの固溶量が増加していることが推定される。しかしながらペロブスカイト触媒中のCeは結晶から析出しやすく格子定数を変化させるため、Pdのペロブスカイト結晶への固溶についてはCeを含まないペロブスカイト触媒を用いた検討が必要であり、次章にて詳しく検討する。

参考文献

- [1] H. Tanaka, H. Fujikawa and I. Takahashi, *SAE Paper* 930251 (1993).
- [2] 田中裕久, 高橋一郎, *自動車技術*, 47, 10 (1993) 51.
- [3] H. Tanaka, H. Fujikawa and I. Takahashi, *SAE Paper* 950256 (1995).
- [4] H. Tanaka and M. Yamamoto, *SAE Paper* 960794 (1996).
- [5] V. Blachou, D. Goula and C. Philippopoulos, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31 (1992) 119.
- [6] 小澤正邦, 木村希夫, 曾布川英夫, 横田幸治, *豊田中央研究所R&Dレビュー*, 27, 3 (1992) 43.
- [7] S. Matsuura, A. Hirai, K. Arimura and H. Shinjoh, *SAE Paper* 950257 (1995).
- [8] S. Geller, *Acta Cryst.* 10 (1957) 243.
- [9] 林真輔, 深谷賢治, 梶間泰和, 斎藤肇, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 101, (1993) 1409.
- [10] J.F. Skowron, W.B. Williamson and J.C. Summer, *SAE Paper* 892093 (1989).
- [11] K. Yamada, H. Tanaka, S. Matsuura and Y. Sato, *SAE Paper* 960795 (1996).
- [12] M. Yamamoto and H. Tanaka, *FISITA Paper [CD-ROM]*, 26 (1996) NPs 16.45.
- [13] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.

Table 5-1. Monolithic catalysts.

Catalyst	Volume (cm ³)	Precious metal (mg cm ⁻³)			Wash coat (mg cm ⁻³)			Additive (mmol cm ⁻³)	
		Pd	Pt	Rh	Perovskite ^a	Ceria ^b	Alumina ^c	Zirconia ^d	Barium
Pd/perovskite	477	2.0	—	—	90	90	—	9	—
Pd/alumina	477	2.0	—	—	—	60	120	—	0.1
Pt-Rh/alumina	477	—	0.5	0.15	—	60	120	—	—

^a Perovskite; La_{0.9}Ce_{0.1}Fe_{0.6}Co_{0.4}O₃.

^b Ceria; Ce_{0.6}Zr_{0.3}Y_{0.1}O_{1.95}.

^c Alumina; Al_{1.97}La_{0.03}O₃.

^d Zirconia; ZrO₂ sol.

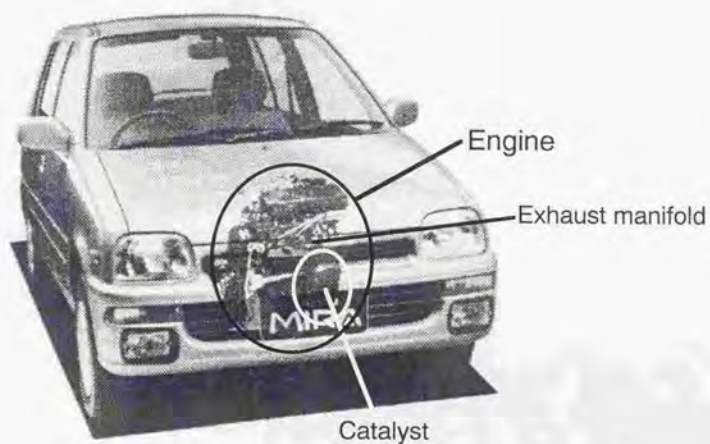


Fig. 5-1. Location of a catalyst in an actual vehicle.

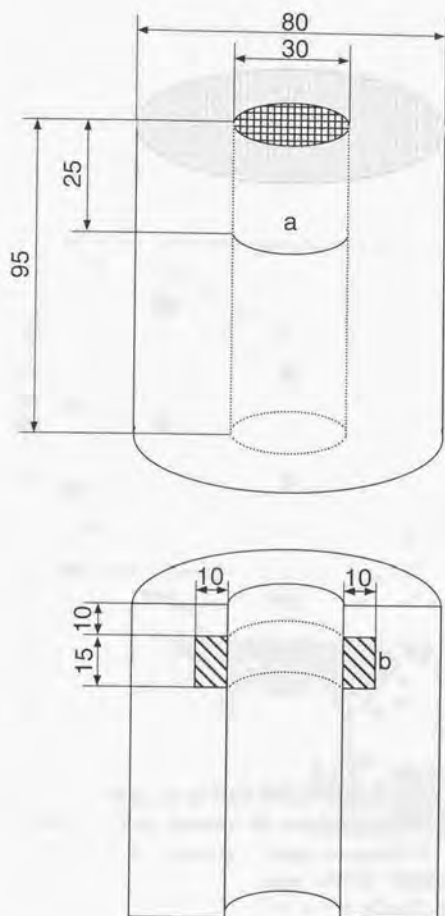


Fig. 5-2. Preparation for “model” evaluation and analysis.

- a The specimen was cored for evaluation of catalytic activity in model gases.
- b The powder scratched off for material analysis.

Dimension: mm.

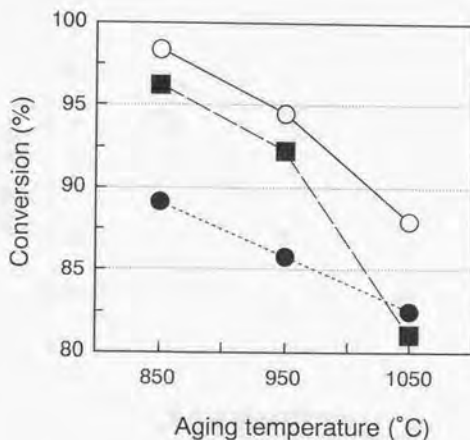


Fig. 5-3. Conversion at CO-NOx cross over point.

Catalysts: ○; Pd/perovskite, ●; Pd/alumina, ■; Pt-Rh/alumina.

Conditions of measurement: Temperature; 400 °C,
space velocity; 80000 h⁻¹,
fluctuations of A/F; ±3.4% at 1.0 Hz.

Aging temperatures: Maximum temperatures in bed of catalysts
during aging treatments.

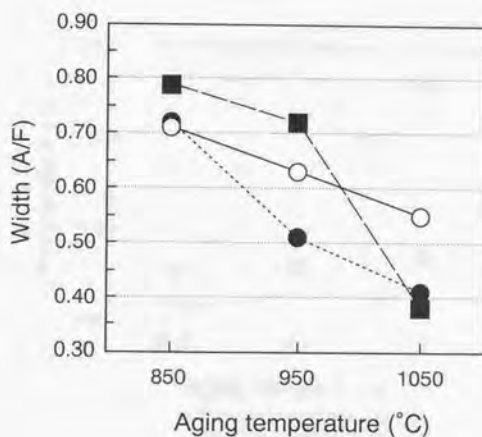


Fig. 5-4. Width of 60% window.

Catalysts: ○; Pd/perovskite, ●; Pd/alumina, ■; Pt-Rh/alumina.

Conditions of measurement: Temperature; 400 °C,
space velocity; 80000 h⁻¹,
fluctuations of A/F; ±3.4% at 1.0 Hz.

Aging temperatures: Maximum temperatures in bed of catalysts
during aging treatments.

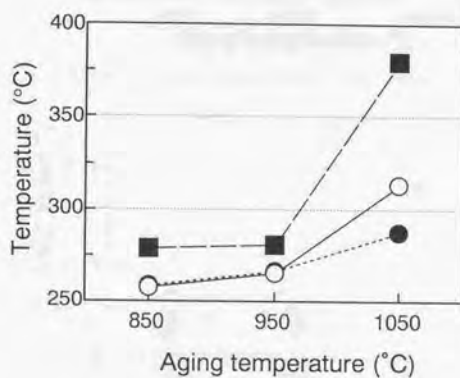


Fig. 5-5. Temperature of HC 50% conversion.

Catalysts: ○; Pd/perovskite, ●; Pd/alumina, ■; Pt-Rh/alumina.

Conditions of measurement: A/F; 14.6 (stoichiometry),
fluctuations of A/F; $\pm 3.4\%$ at 1.0 Hz,
increase of temperature; $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$,
space velocity; 80000 h^{-1} .

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用

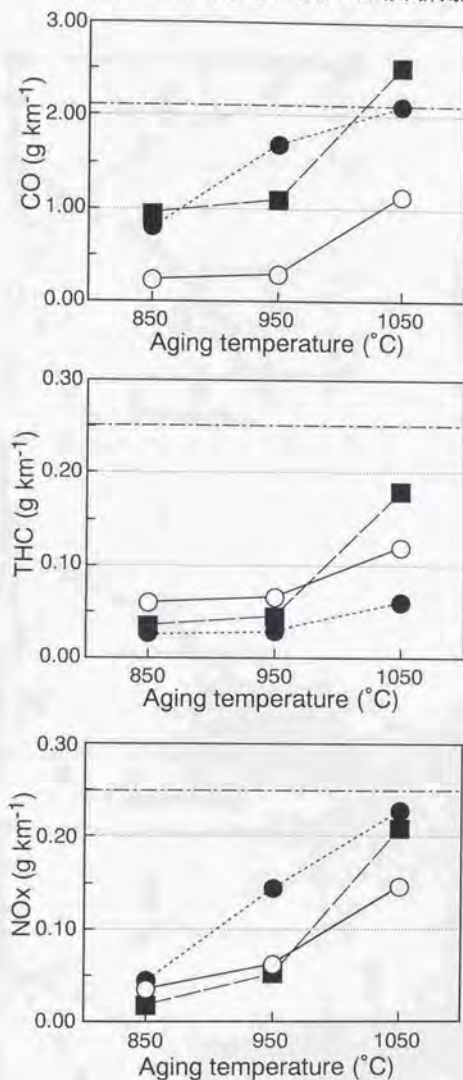


Fig. 5-6. Vehicle emissions of aged catalysts.

Catalysts: ○; Pd/perovskite, ●; Pd/alumina, ■; Pt-Rh/alumina.

Line (---): Regulation.

Evaluation: Subject to Japanese 10.15 mode (hot transient).

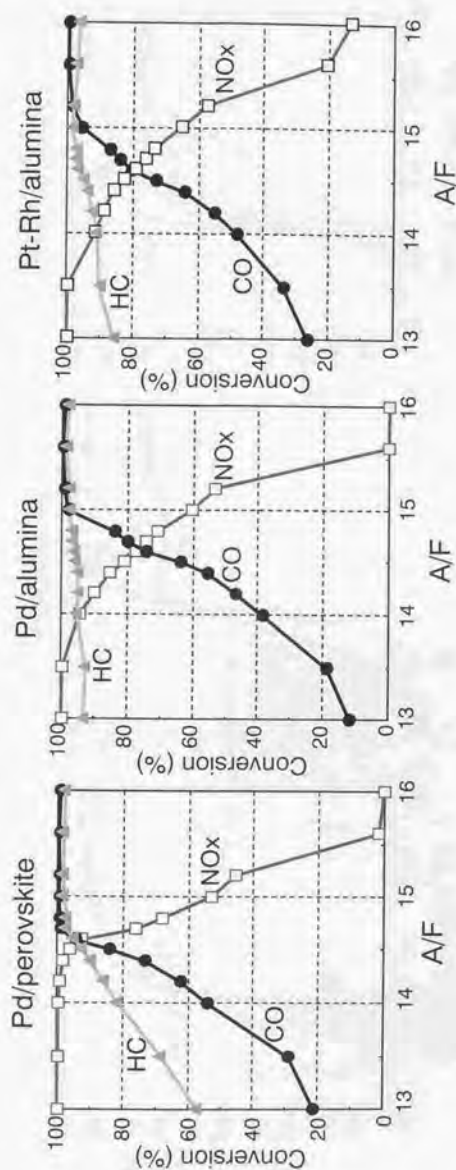


Fig. 5-7. Catalytic activity under air/fuel fluctuation at $\pm 3.4\%$ ($\pm 0.5A/F$).

Conditions of measurement: Temperature; 400 °C, space velocity; 80000 h⁻¹.
Aging: 950 °C ST-D; aged at 950 °C for 60 h under A/F fluctuation at $\pm 4.1\%$, 0.6 Hz.

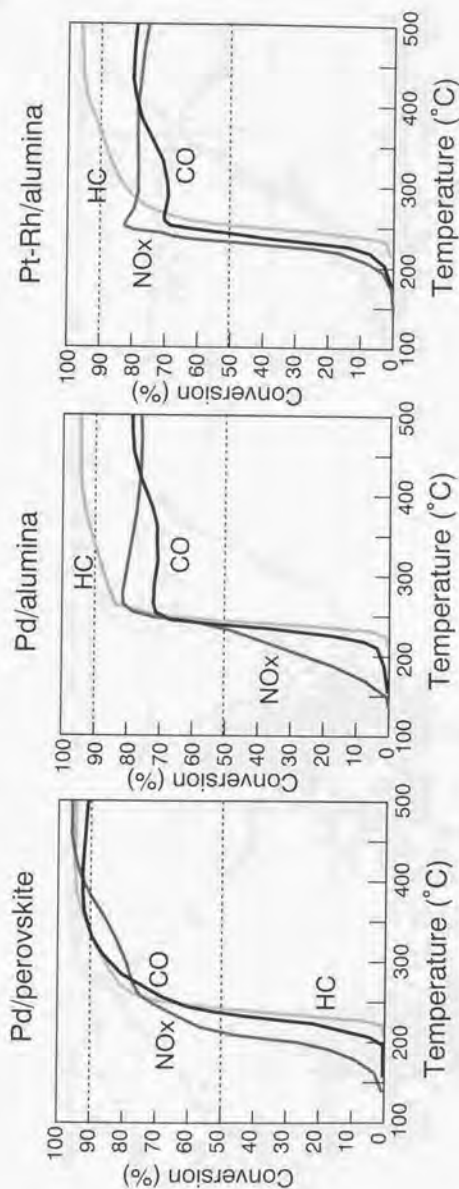


Fig. 5-8. Catalytic activity under air/fuel fluctuation at $\pm 3.4\%$ ($\pm 0.5\text{A/F}$).

Conditions of measurement: Temperature; 400 °C, space velocity; 80000 h⁻¹.

Aging: 950 °C ST-D; aged at 950 °C for 60 h under A/F fluctuation at $\pm 4.1\%$, 0.6 Hz.

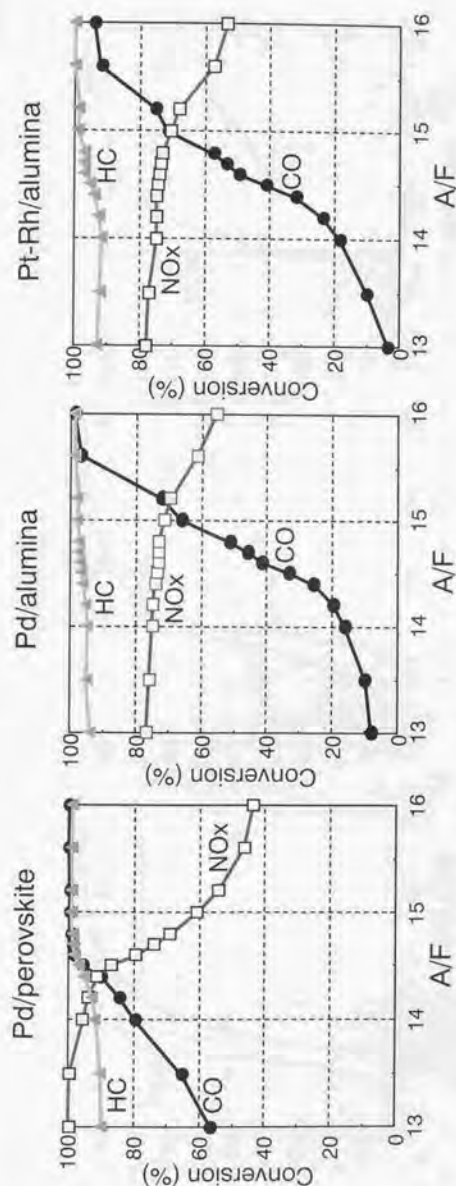


Fig. 5-9. Catalytic activity under air/fuel fluctuation at $\pm 6.8\%$ ($\pm 1.0A/F$).

Conditions of measurement: Temperature; 400 °C, space velocity; 80000 h⁻¹.

Aging: 950 °C ST-D; aged at 950 °C for 60 h under A/F fluctuation at $\pm 4.1\%$, 0.6 Hz.

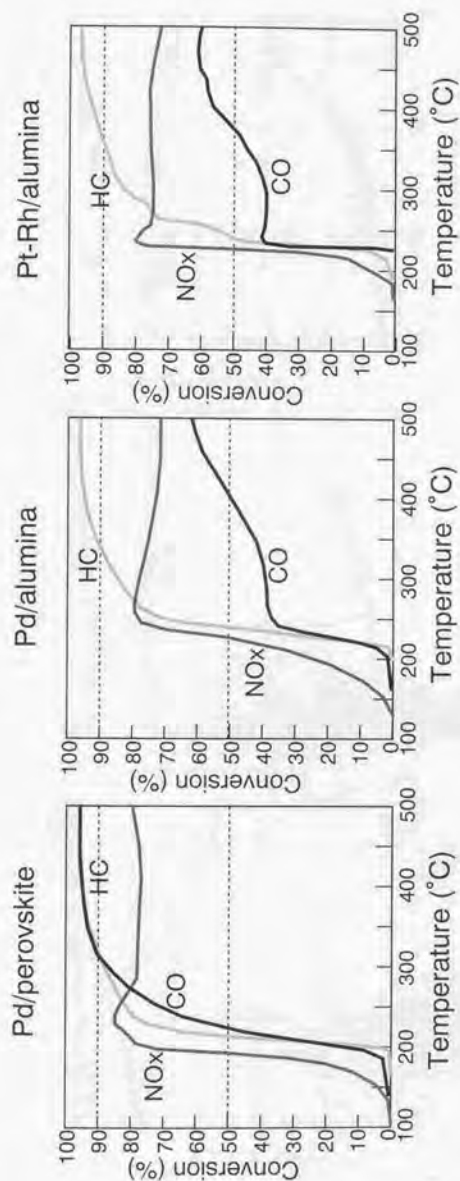


Fig. 5-10. Catalytic activity under air/fuel fluctuation at $\pm 6.8\%$ ($\pm 1.0A/F$).

Conditions of measurement: Temperature; 400 °C, space velocity; 80000 h⁻¹.

Aging: 950 °C ST-D; aged at 950 °C for 60 h under A/F fluctuation at $\pm 4.1\%$, 0.6 Hz.

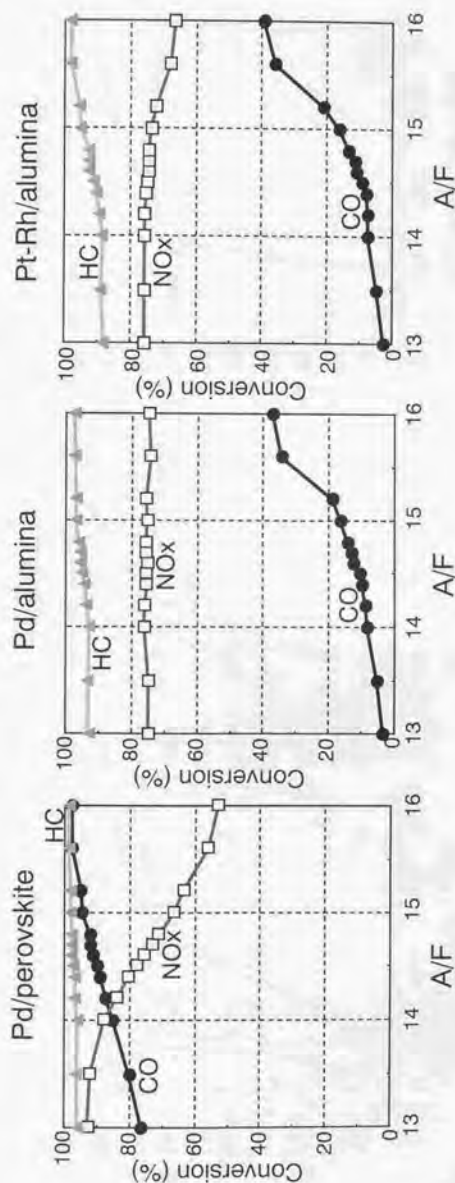


Fig. 5-11. Catalytic activity under air/fuel fluctuation at $\pm 13.7\%$ ($\pm 2.0A/F$).

Conditions of measurement: Temperature; 400 °C, space velocity; 80000 h⁻¹.

Aging: 950 °C ST-D; aged at 950 °C for 60 h under A/F fluctuation at $\pm 4.1\%$, 0.6 Hz.

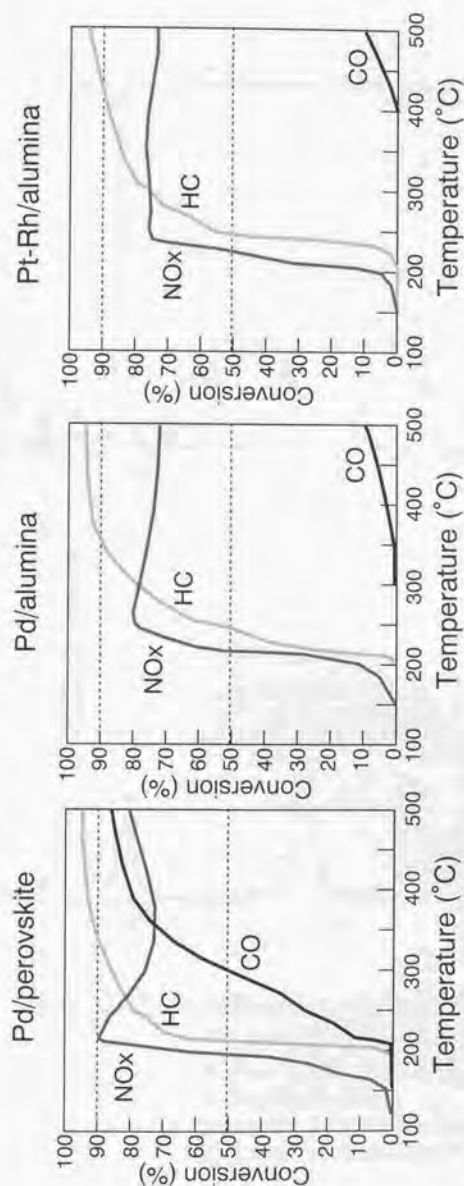


Fig. 5-12. Catalytic activity under air/fuel fluctuation at $\pm 13.7\%$ ($\pm 2.0\text{A/F}$).

Conditions of measurement: Temperature: 400 °C, space velocity; 80000 h⁻¹.

Aging: 950 °C ST-D; aged at 950 °C for 60 h under A/F fluctuation at $\pm 4.1\%$, 0.6 Hz.

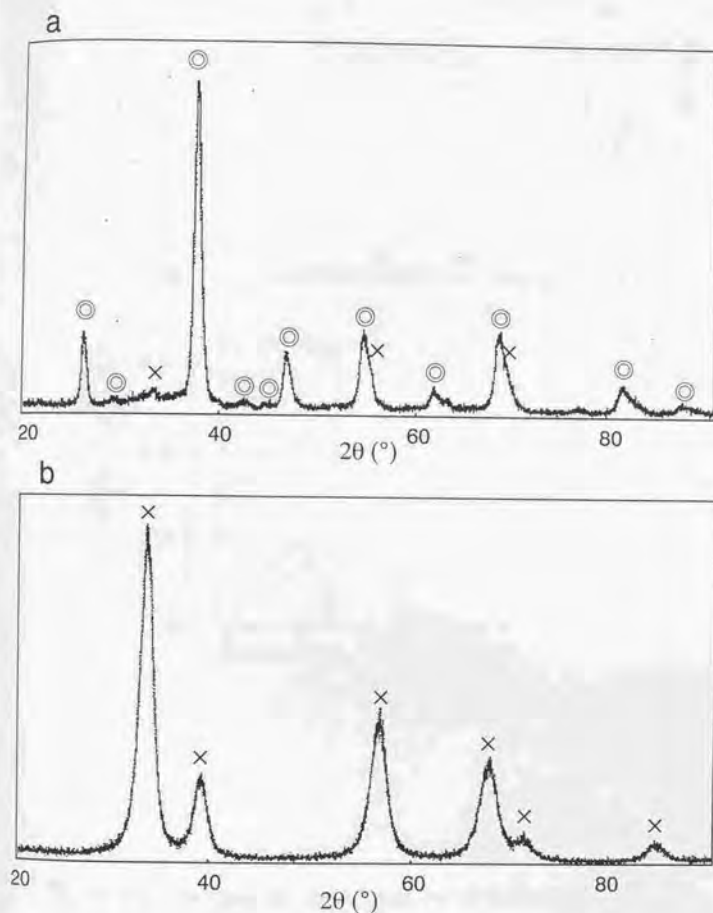


Fig. 5-13. X-ray diffraction of powder materials for monolithic catalysts.

a: $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_{0.6}\text{O}_3$.

b: $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$.

Preparation: At 600 °C for 3 h in air.

○; LaFeO_3 (orthorhombic), ×; CeO_2 .

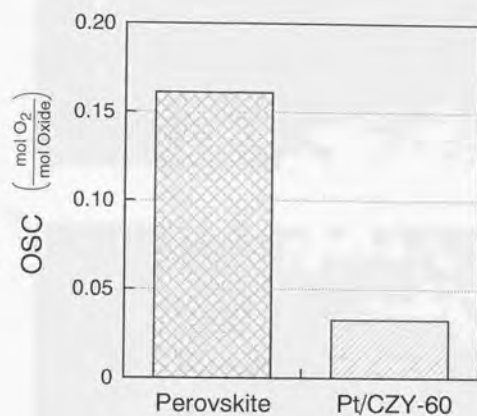


Fig. 5-14. Oxygen storage capacity of powder materials after 1000 °C redox aging.

Materials: Perovskite; $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$,

Pt/CZY-60; $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ with Pt at 2.0% in weight.

Aging treatment: At 1000 °C for 2 h in redox atmospheres.

Measurement: At 500 °C.

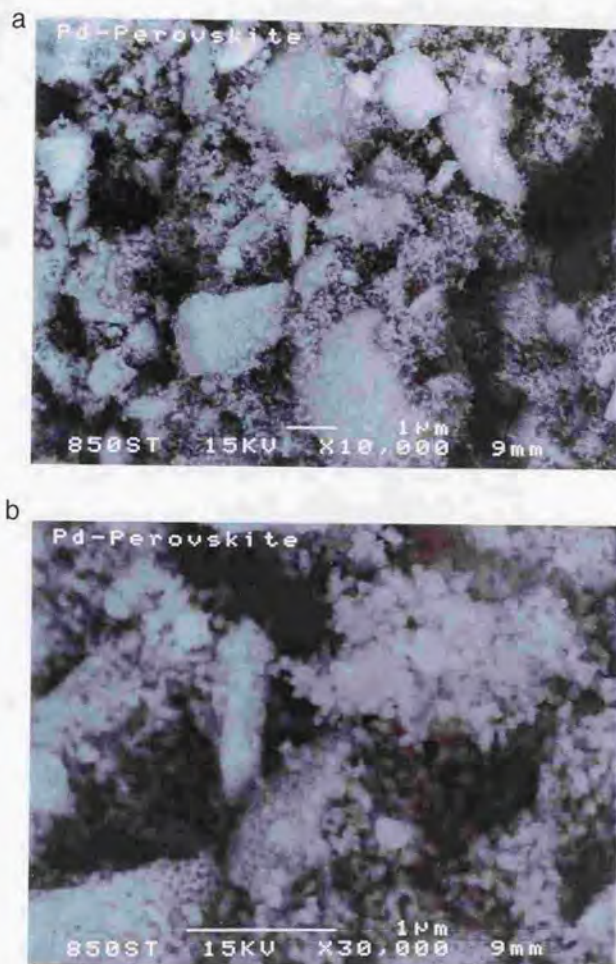


Fig. 5-15. FE-SEM images of Pd/perovskite catalyst aged at 850 °C for 60 h in engine exhaust gases.

- a: X10,000 (back scattered electron image).
b: X30,000 (back scattered electron image).

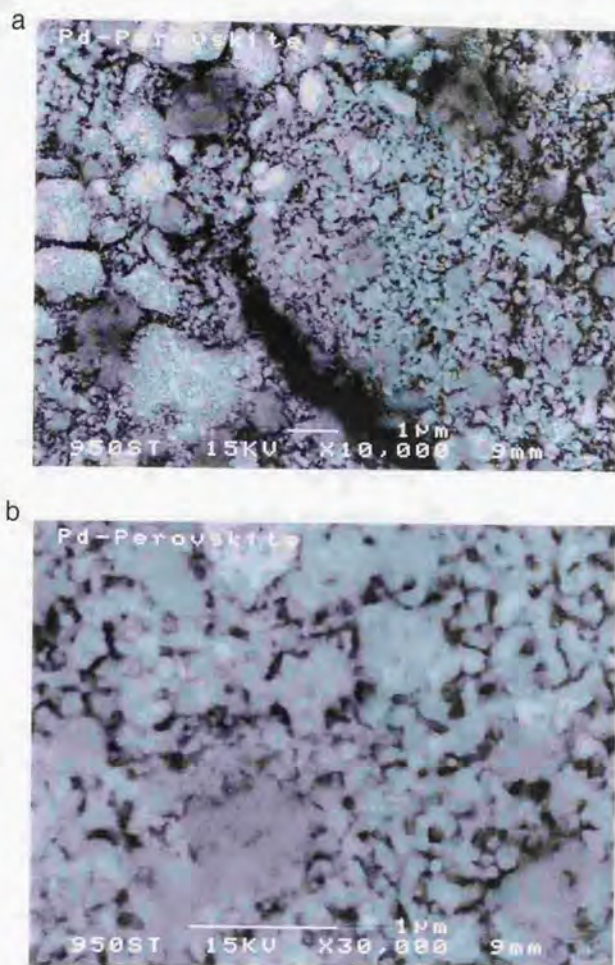


Fig. 5-16. FE-SEM images of Pd/perovskite catalyst aged at 950 °C for 60 h in engine exhaust gases.

- a: X10,000 (back scattered electron image).
b: X30,000 (back scattered electron image).

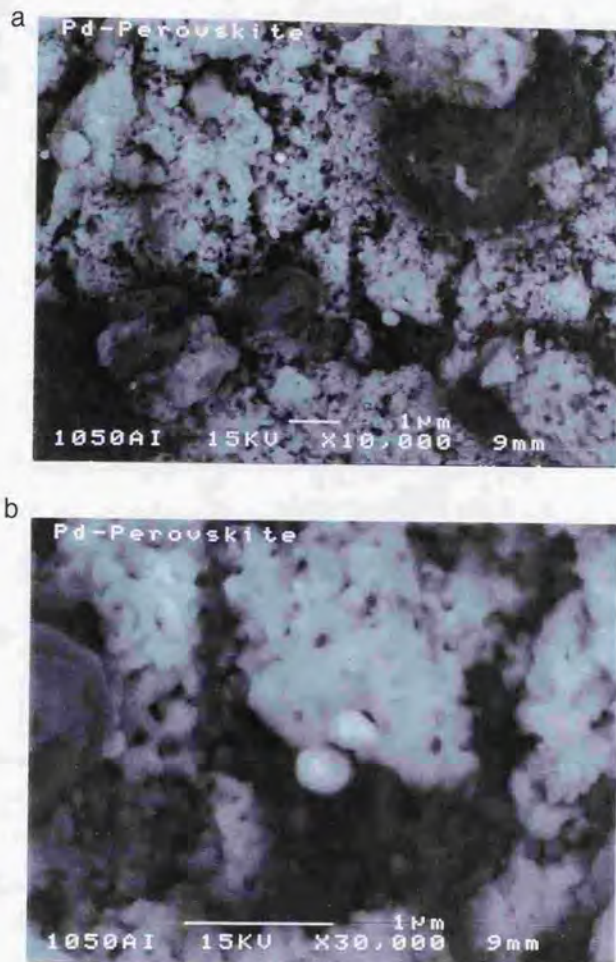


Fig. 5-17. FE-SEM images of Pd/perovskite catalyst aged at 1050 °C for 60 h in engine exhaust gases.

- a: X10,000 (back scattered electron image).
b: X30,000 (back scattered electron image).

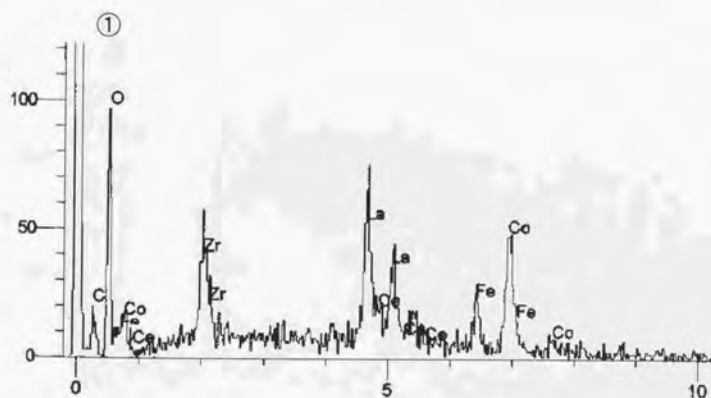
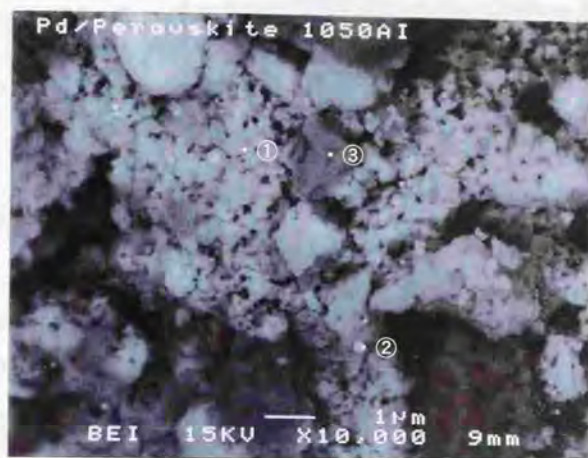


Fig. 5-18. FE-SEM images and analysis of Pd/perovskite catalyst aged at 1050 °C for 60 h in engine exhaust gases.

FE-SEM: Back scattered electron image, X10,000.
Analysis: X-ray energy dispersion analysis.

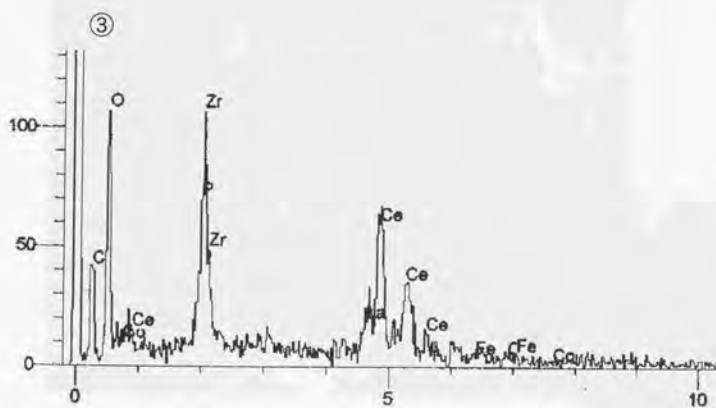
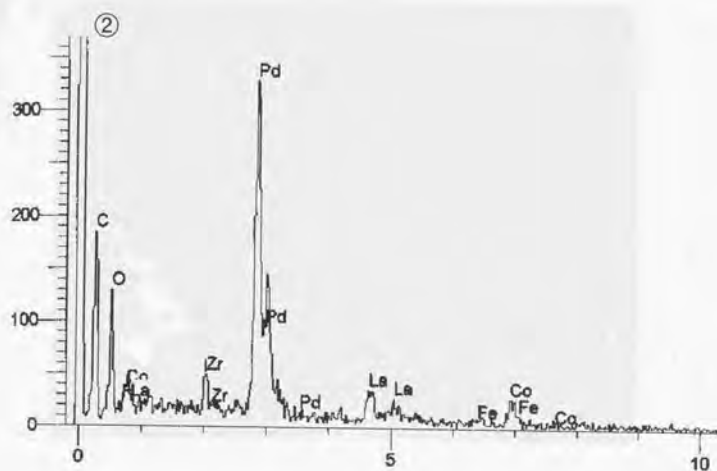


Fig. 5-19. X-ray energy dispersion analysis of Pd/perovskite catalyst aged at 1050 °C for 60 h in engine exhaust gases.

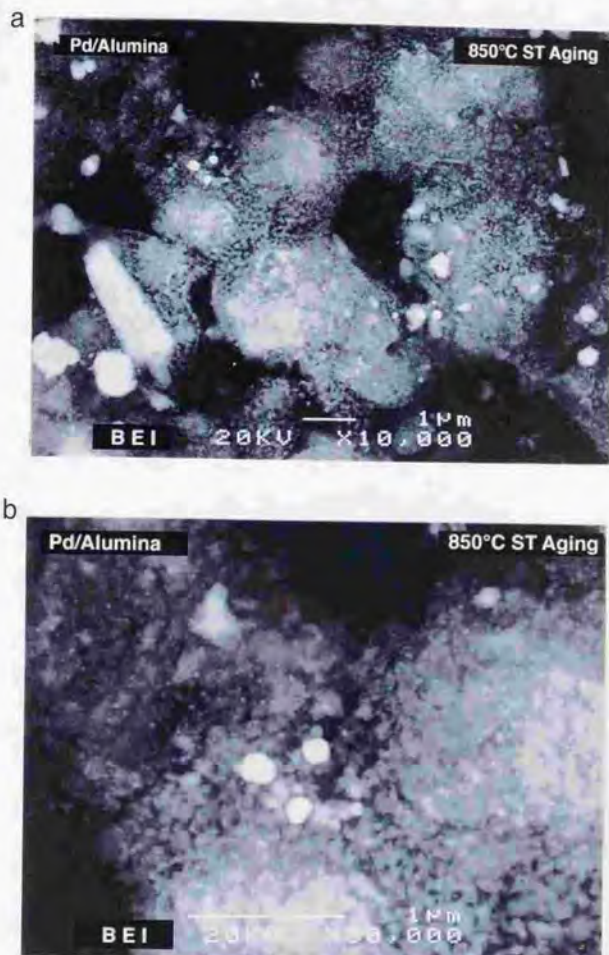


Fig. 5-20. FE-SEM images of Pd/alumina catalyst aged at 850 °C for 60 h in engine exhaust gases.

- a: X10,000 (back scattered electron image).
b: X30,000 (back scattered electron image).

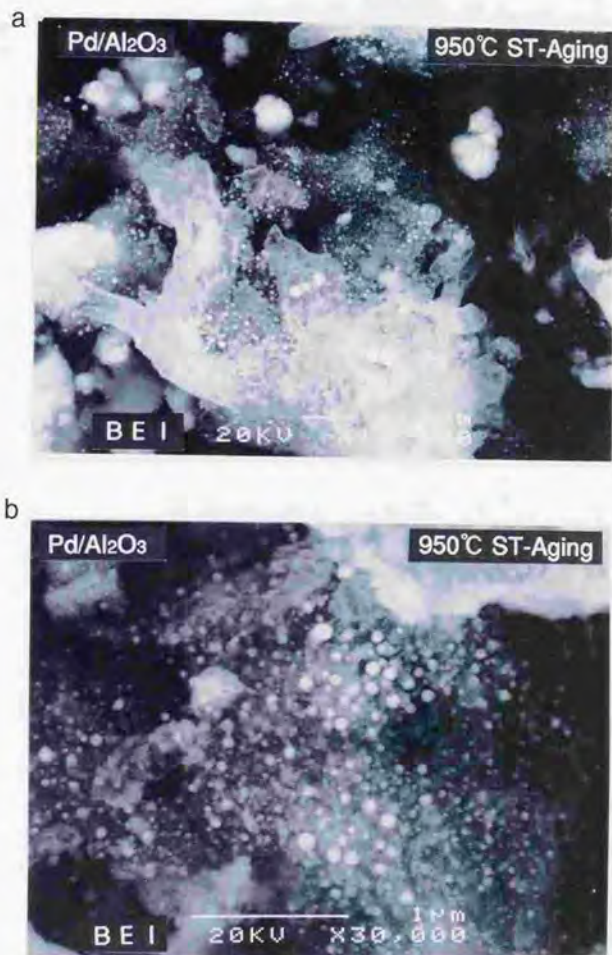


Fig. 5-21. FE-SEM images of Pd/alumina catalyst aged at 950 °C for 60 h in engine exhaust gases.

- a: X10,000 (back scattered electron image).
b: X30,000 (back scattered electron image).

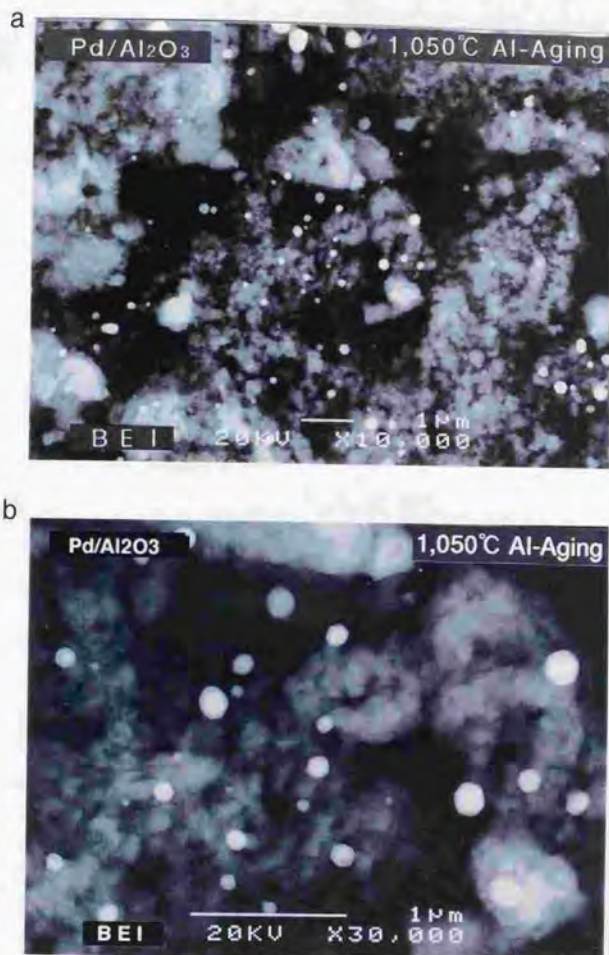


Fig. 5-22. FE-SEM images of Pd/alumina catalyst aged at 1050 °C for 60 h in engine exhaust gases.

- a: X10,000 (back scattered electron image).
b: X30,000 (back scattered electron image).

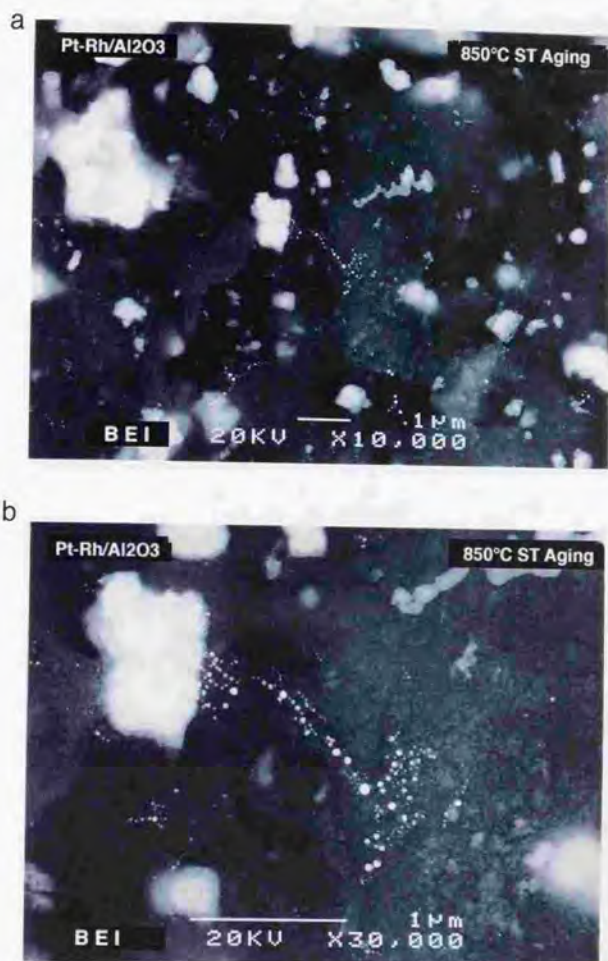


Fig. 5-23. FE-SEM images of Pt-Rh/alumina catalyst aged at 850 °C for 60 h in engine exhaust gases.

- a: X10,000 (back scattered electron image).
b: X30,000 (back scattered electron image).

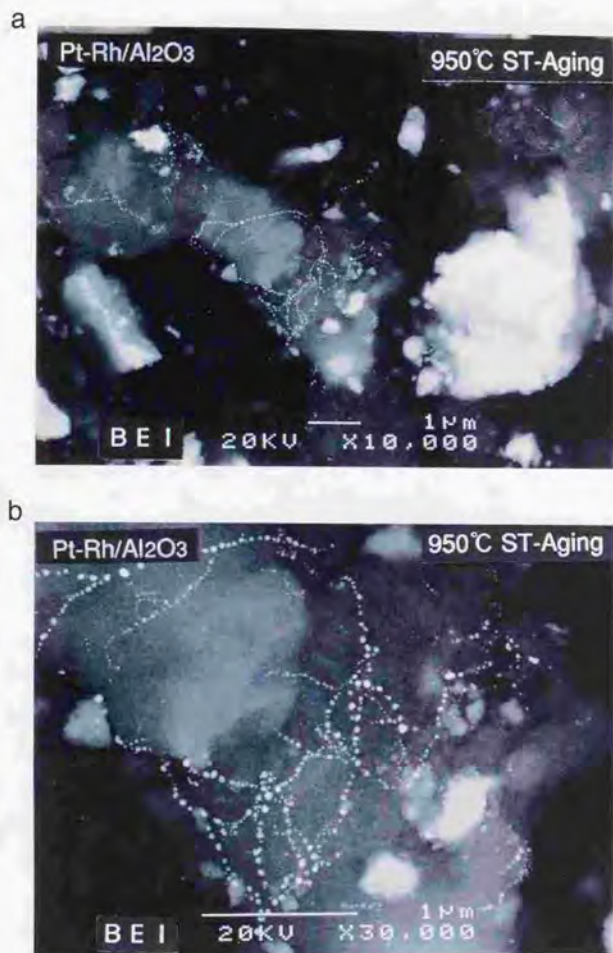


Fig. 5-24. FE-SEM images of Pt-Rh/alumina catalyst aged at 950 °C for 60 h in engine exhaust gases.

- a: X10,000 (back scattered electron image).
- b: X30,000 (back scattered electron image).

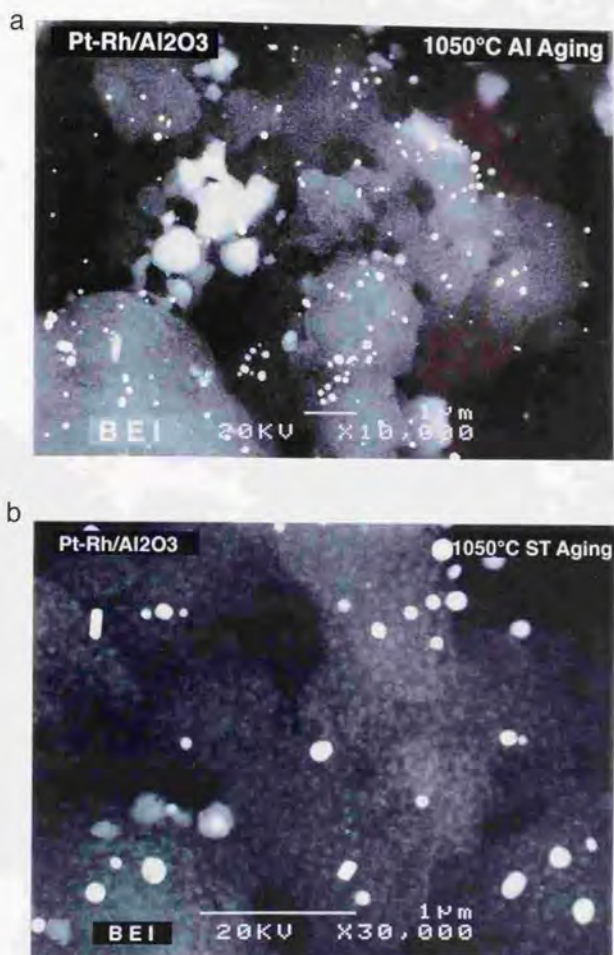


Fig. 5-25. FE-SEM images of Pt-Rh/alumina catalyst aged at 1050 °C for 60 h in engine exhaust gases.

- a: X10,000 (back scattered electron image).
b: X30,000 (back scattered electron image).

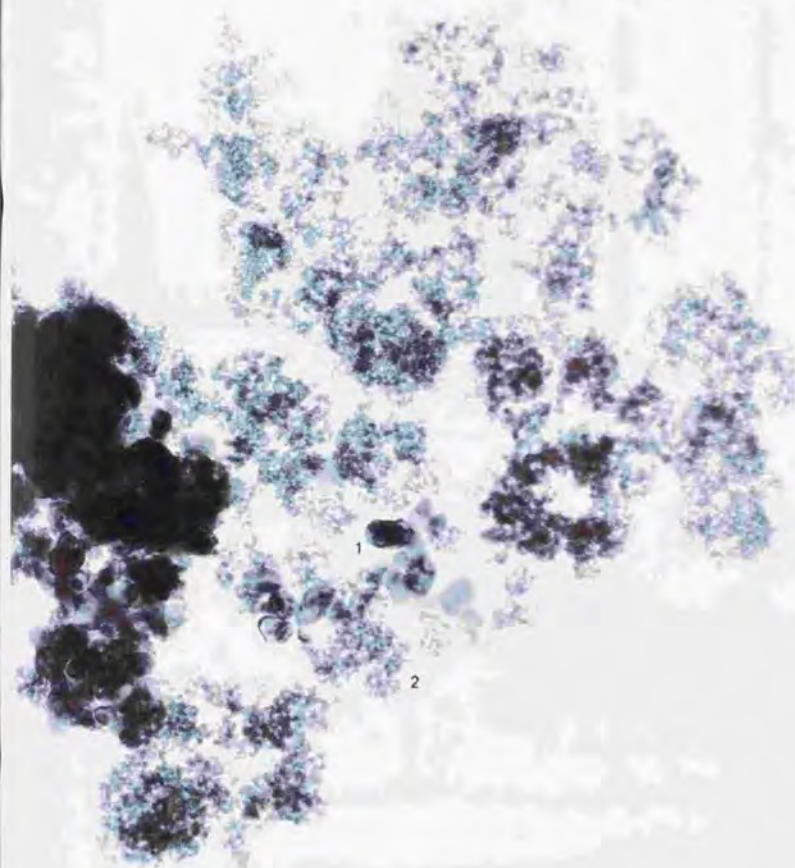


Fig. 5-26. TEM images of Pd/perovskite catalyst as prepared.

X150,000

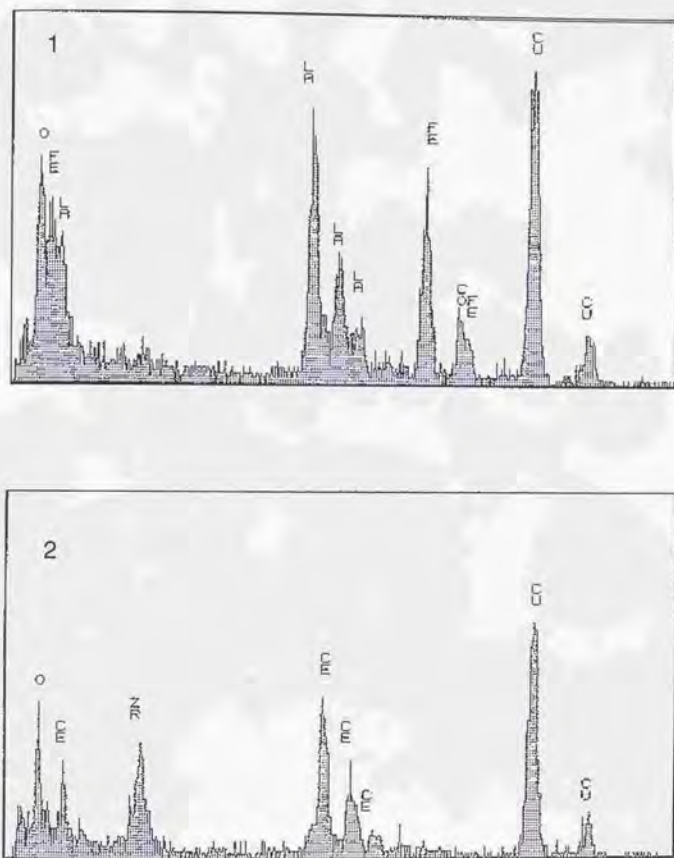


Fig. 5-27. TEM-EDX analysis of Pd/perovskite catalyst as prepared.

Analysis: X-ray energy dispersion analysis.

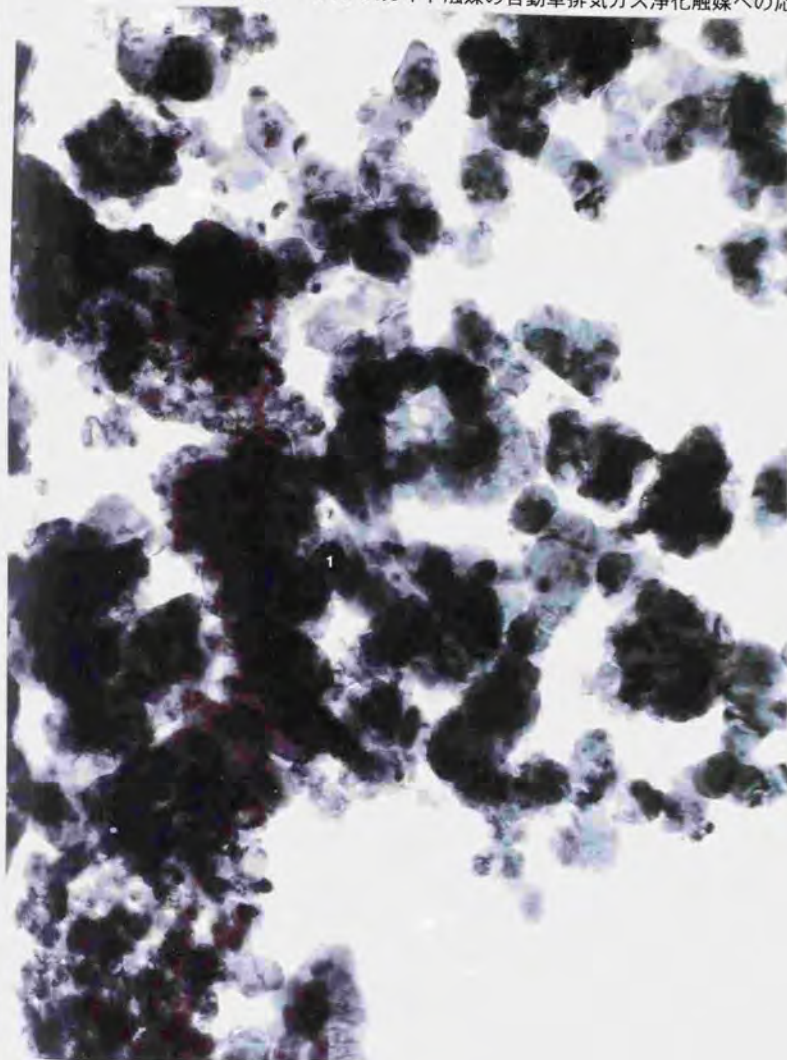


Fig. 5-28. TEM images of Pd/perovskite catalyst aged at 850 °C for 60 h in engine exhaust gases.

X150,000

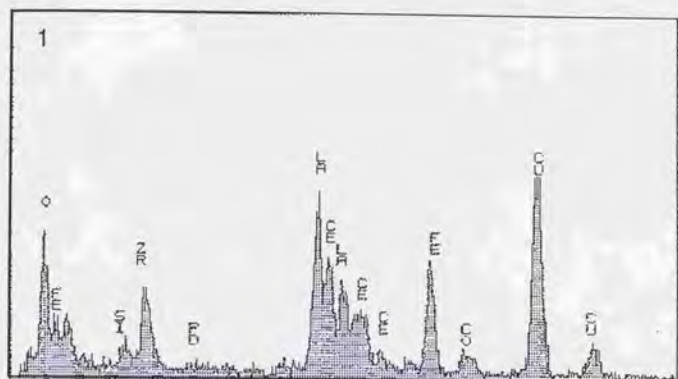


Fig. 5-29. TEM-EDX analysis of Pd/perovskite catalyst aged at 850 °C for 60 h in engine exhaust gases.

Analysis: X-ray energy dispersion analysis.

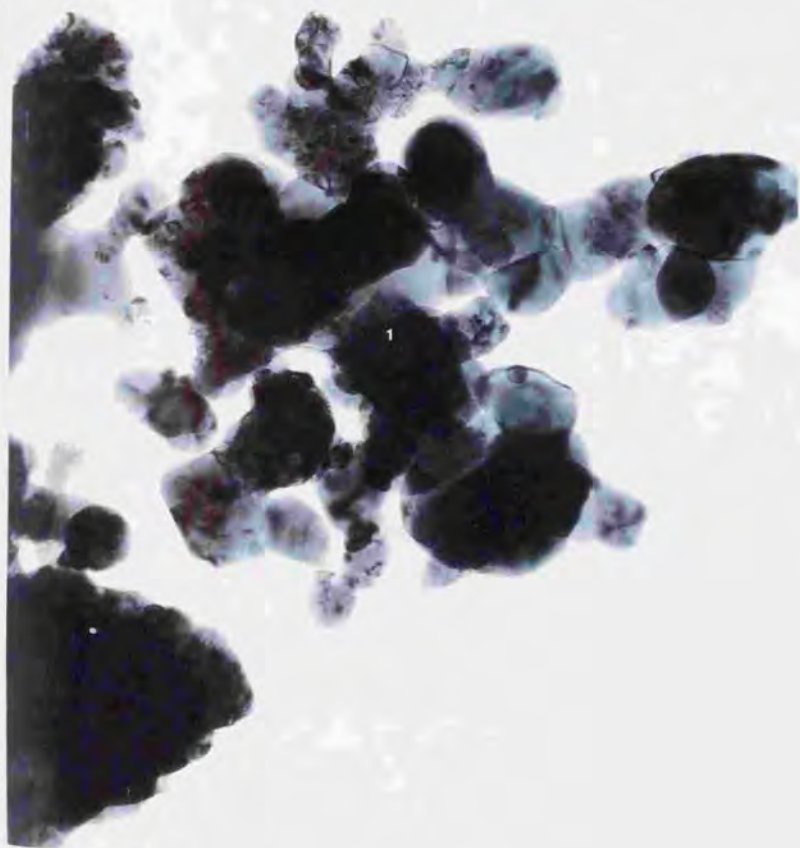


Fig. 5-30. TEM images of Pd/perovskite catalyst aged at 950 °C for 60 h in engine exhaust gases.

X150,000

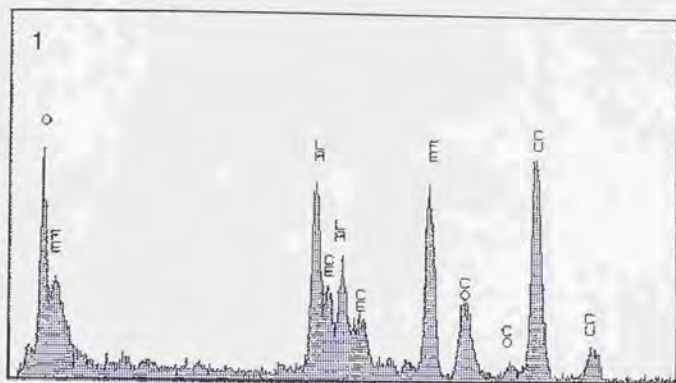


Fig. 5-31. TEM-EDX analysis of Pd/perovskite catalyst aged at 950 °C for 60 h in engine exhaust gases.

Analysis: X-ray energy dispersion analysis.



Fig. 5-32. TEM images of Pd/perovskite catalyst aged at 1050 °C for 60 h in engine exhaust gases.

X150,000

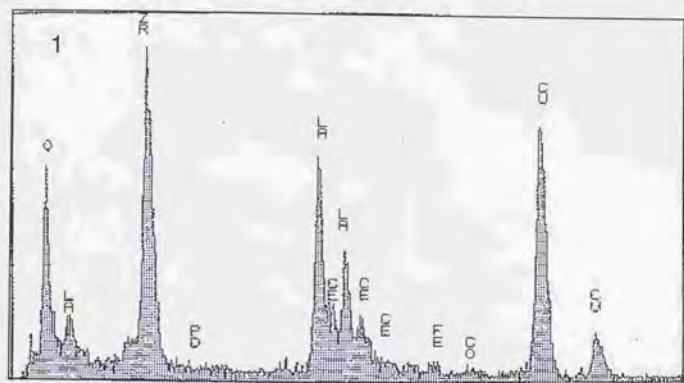
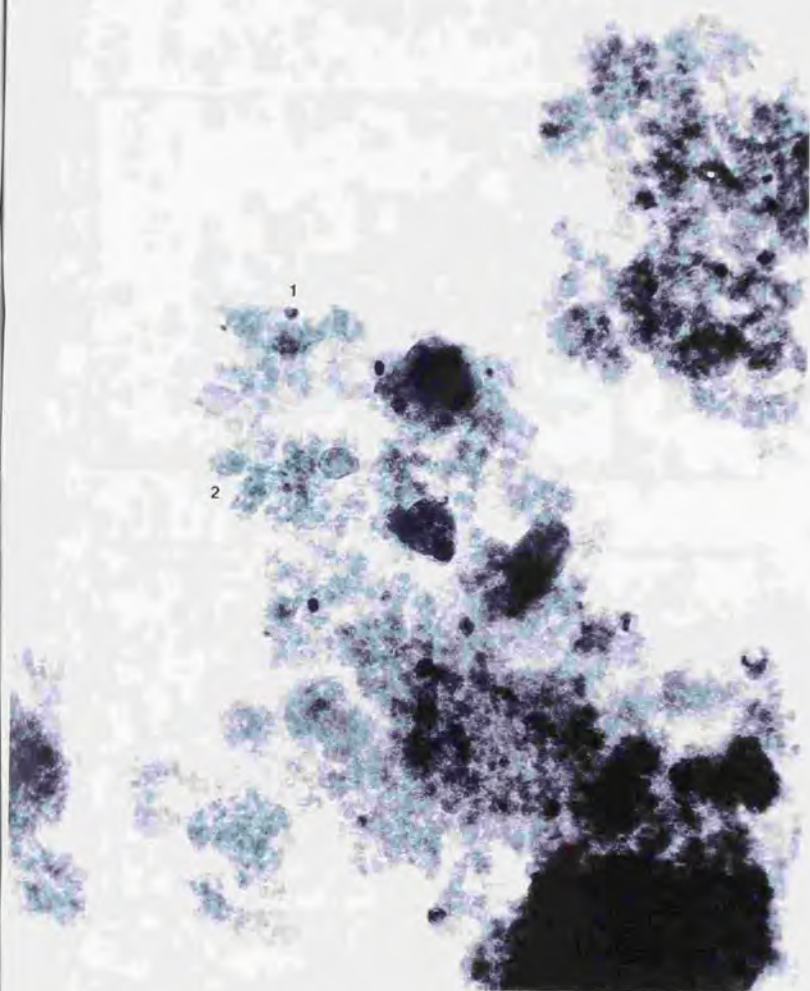


Fig. 5-33. TEM-EDX analysis of Pd/perovskite catalyst aged at 1050 °C for 60 h in engine exhaust gases.

Analysis: X-ray energy dispersion analysis.



— 100 nm

Fig. 5-34. TEM images of Pd/alumina catalyst
aged at 850 °C for 60 h in engine exhaust gases.

X150,000

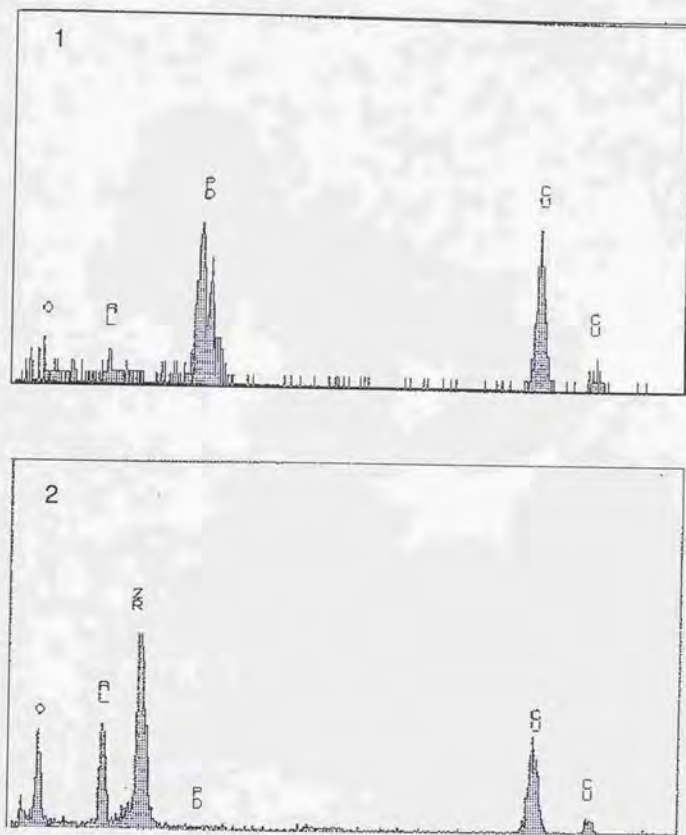
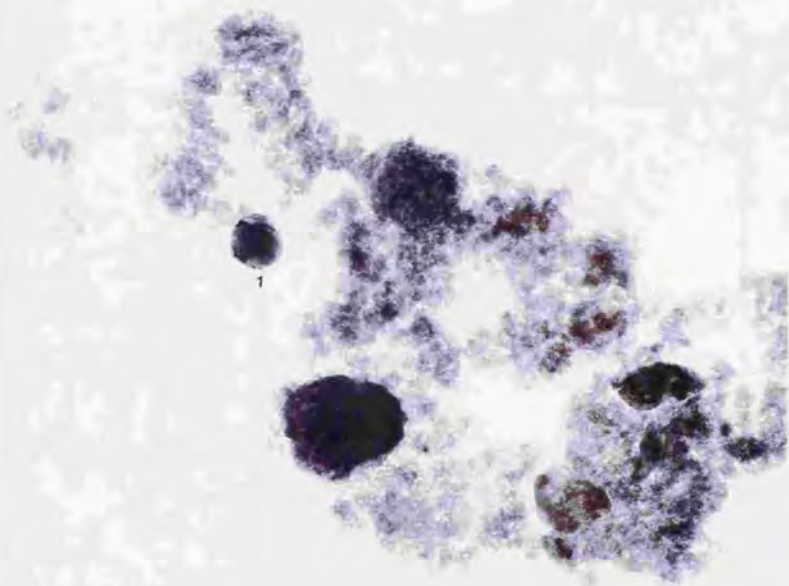


Fig. 5-35. TEM-EDX analysis of Pd/alumina catalyst aged at 850 °C for 60 h in engine exhaust gases.

Analysis: X-ray energy dispersion analysis.



—— 100 nm

Fig. 5-36. TEM images of Pd/alumina catalyst aged at 950 °C for 60 h in engine exhaust gases.

X150,000

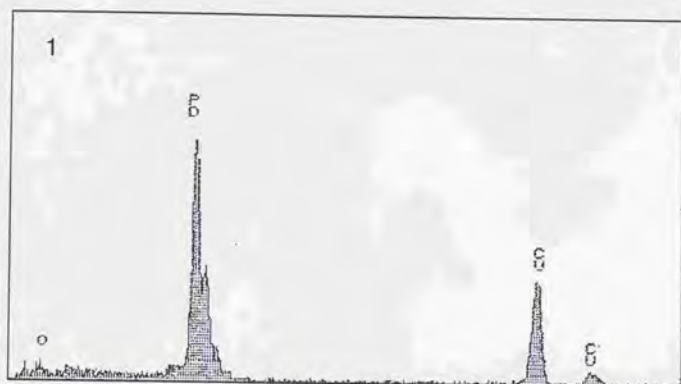
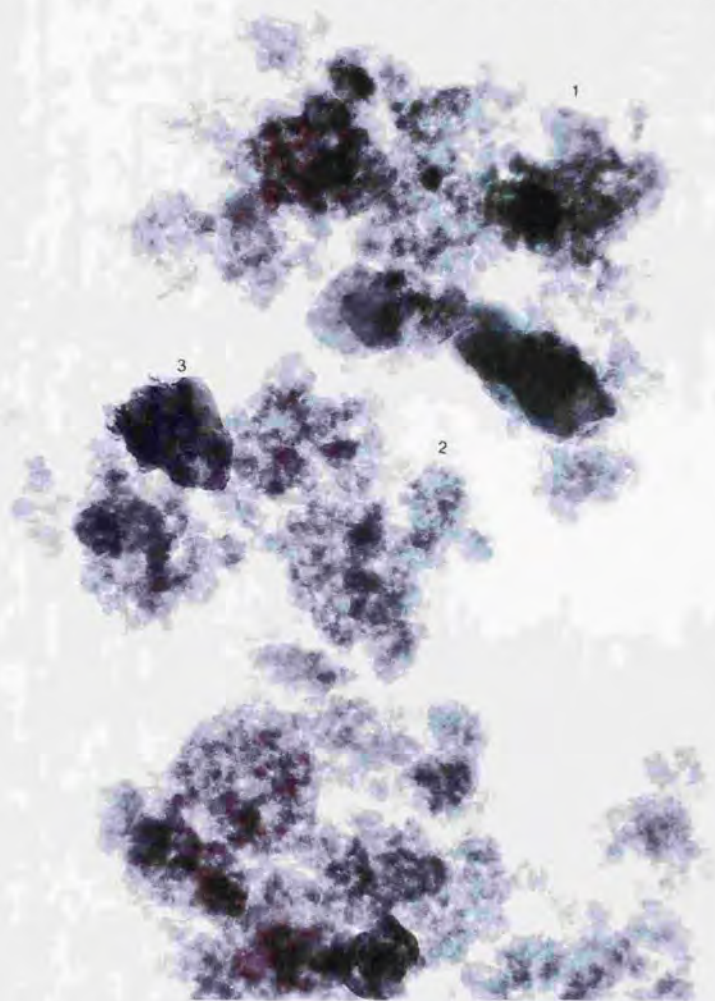


Fig. 5-37. TEM-EDX analysis of Pd/alumina catalyst aged at 950 °C for 60 h in engine exhaust gases.

Analysis: X-ray energy dispersion analysis.

第5章 ペロブスカイト触媒の自動車排気ガス浄化触媒への応用



——100 nm

Fig. 5-38. TEM images of Pd/alumina catalyst aged at 1050 °C for 60 h in engine exhaust gases.

X150,000

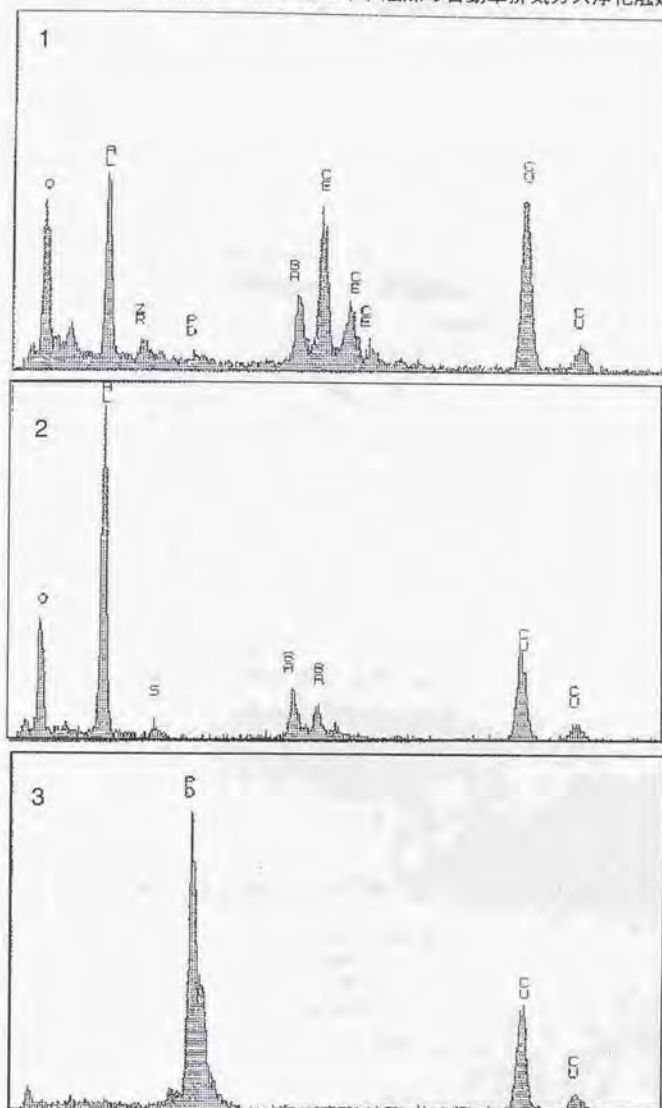


Fig. 5-39. TEM-EDX analysis of Pd/alumina catalyst aged at 1050 °C for 60 h in engine exhaust gases.

Analysis: X-ray energy dispersion analysis.

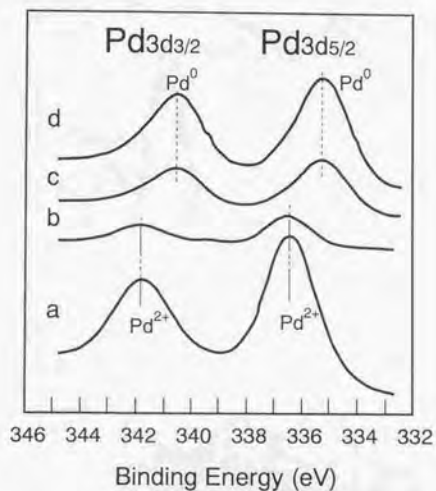


Fig. 5-40. XPS spectra of Pd 3d on Pd/alumina catalysts.

a; as prepared at 600 °C,
b; aged at 850 °C,
c; aged at 950 °C,
d; aged at 1050 °C.

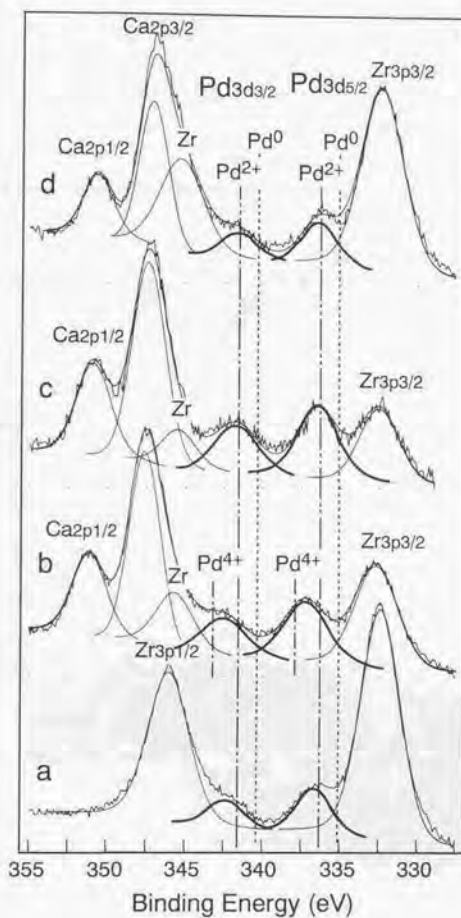


Fig. 5-41. XPS spectra of Pd 3d of Pd/perovskite catalysts.

a; as prepared at 600 °C,
 b; aged at 850 °C,
 c; aged at 950 °C,
 d; aged at 1050 °C.

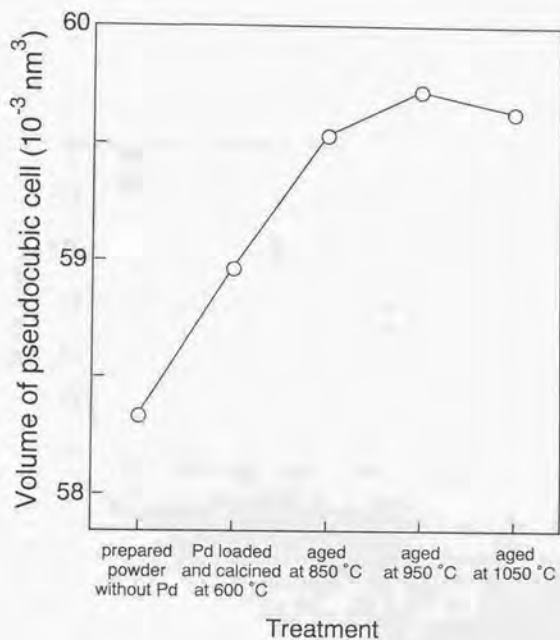


Fig. 5-42. Volume of pseudocubic cell as a function of aging treatment for Pd/perovskite catalysts.

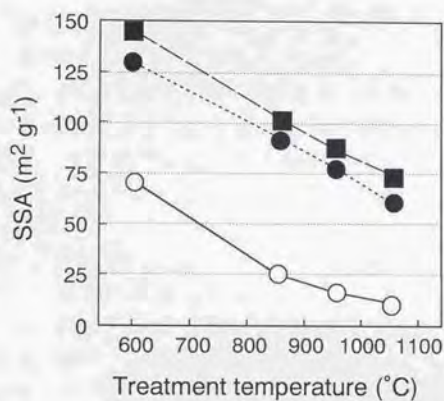


Fig. 5-43. Specific surface area of washcoat scraped from catalysts.

Catalysts: ○; Pd/perovskite, ●; Pd/alumina, ■; Pt-Rh/alumina.
Treatments: Prepared at 600 °C, aged at 850, 950 and 1050 °C.

第6章;ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

1. 緒言
2. 実験
 - 2-1. Pdと共沈したペロブスカイト粉末触媒の調製
 - 2-2. ペロブスカイト粉末触媒の熱処理
 - 2-3. ペロブスカイト粉末触媒の溶解
 - 2-4. キャラクターゼーション
3. 結果
 - 3-1. X線回折による格子定数測定結果
 - 3-2. 比表面積測定結果
 - 3-3. FE-SEMによるPd共沈ペロブスカイト触媒の観察
 - 3-4. X線光電子分光測定結果
 - 3-5. ペロブスカイト触媒の溶解後の濾液分析結果
 - 3-6. ペロブスカイト触媒の溶解後の濾滓のX線回折測定結果
4. 考察
 - 4-1. $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系ペロブスカイト触媒
 - 4-2. $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系ペロブスカイト触媒
 - 4-3. $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系ペロブスカイト触媒
 - 4-4. ペロブスカイト触媒中に固溶したPdの状態解析
5. 結論

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

1. 緒言

自動車触媒をエンジン始動直後から活性化することを狙いエンジンに近い位置に搭載するために、触媒はより高い温度での耐久性が求められている。これには貴金属の粒成長を抑制し、高分散状態を維持することが重要であり種々の研究がなされている[1~5]。 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ペロブスカイトにPdを担持した触媒はPd/アルミナ触媒に比べて高活性であり、高温耐久後もその優れた特性を維持できることを前章に述べた[6~8]。またペロブスカイト触媒に担持したPdが微細なまま維持され、アルミナ上とは違った結合エネルギー状態を示すことを明らかに出来た。本章では触媒活性に大きな影響を与えるPdがペロブスカイト結晶中に固溶しているのか、あるいは微細な粒子としてペロブスカイト結晶表面に分散担持されているのかを明らかにすることを狙いとする[9]。

実験に先立ち、ペロブスカイト型酸化物の結晶構造について過去の研究により明らかになった点を整理する。ペロブスカイト型酸化物は一般に ABO_3 型の結晶構造を持ち、イオン半径の大きいカチオンが酸素に12配位しAサイトを占め、小さい方のカチオンが6配位してBサイトを占める。AとOで立方最密充填となり基本骨格を形成しBはその空隙に入っている。各々のイオン半径を r_A 、 r_B 、 r_O とするとペロブスカイト結晶構造の生成はtolerance factor (t)= $(r_A+r_O) / \sqrt{2}(r_B+r_O)$ が $0.8 < t < 1.0$ の間で成立し、 $r_A > 0.090\text{nm}$ 、 $r_B > 0.051\text{nm}$ であれば良い[10]。ここで6配位での Pd^{4+} のイオン半径は 0.062nm 、 Pd^{3+} のイオン半径は 0.076nm 、 Pd^{2+} のイオン半径は 0.086nm であり[11]、tolerance factorから考えるとPdはBサイトに6配位することが可能である。

このように、ペロブスカイト型酸化物はtolerance factorに従い種々の固溶体を形成できるが、固溶によって格子欠陥を生じる場合と生じない場合がある。 $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ 、 $\text{BaTi}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_3$ と $\text{PbTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ 等の例を除いて多くのペロブスカイト型酸化物は固溶により格子欠陥を生じるが、

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

その空孔はAサイトか酸素格子点に現れ、Bサイトには現れないと報告されている[12]。

また、ペロブスカイト結晶中の金属イオンが通常とは異なる原子価をとることはよく知られている。例えば $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ 系ペロブスカイト型酸化物ではAサイトに2価のSrイオンを導入することにより、4価のCoが部分的に生成する。 $\text{La}_{1-x}\text{Ce}_x\text{CoO}_3$ ではAサイトに4価のCeイオンを導入した場合はその固溶限界が小さいことからAサイトに空孔が生じ、同じく4価のCoが部分的に生成する[13, 14]。また LaNiO_3 においてはLaが3価で安定であるため、BサイトのNiイオンは通常の2価ではなく3価として存在する。このようにペロブスカイト型酸化物は種々の金属イオンを安定な構造中に取り込み易く、またイオン置換により異常原子価を与えたりできる融通性に富んだ材料といえる。

前章では $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ペロブスカイト結晶の格子定数の変化によりPdの固溶の可能性を測ることを試みた。しかしながら、上記のようにCeの固溶限界が小さいことから格子欠陥を生じて格子定数を変化させる原因となり、Pdの固溶状態を検討するにはCeを含まない組成系が好ましい。本章ではCeを含まない LaCoO_3 系、 $\text{LaFe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ 系と LaFeO_3 系のペロブスカイト触媒をモデルとしてPdが結晶中へ固溶するのか、微細粒子として結晶表面に分散しているのかを調べることを狙いとする。そのため試料は前章までのペロブスカイト酸化物粉末へのPd担持ではなく、アルコキシド法によりPdをLa、FeそしてCoとともに共沈させることにより複合酸化物を調製し、Pdがペロブスカイト構造の結晶格子中に固溶する可能性について詳細に検討した。

2. 実験

2-1. Pdと共沈したペロブスカイト粉末触媒の調製

Pdの状態観察用として、アルコキシド法にてPd含有ペロブスカイト触媒を調製した。これは加水分解時に希釈した硝酸パラジウム水溶液を用いることによりPdを含む前駆体を得、脱水乾燥後、大気中600℃で3時間焼

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

成してPdを均一に含有したペロブスカイト粉末触媒を得た。また比較用としてPdを含まないペロブスカイト触媒も調製した (Table 6-1)。ここで組成式は全ての金属元素は+3価としてペロブスカイト結晶格子中に配位したと仮説して示した。

2-2. ペロブスカイト粉末触媒の熱処理

調製した粉末触媒は下記8通りの条件にて熱処理した。

(A) 大気中; 700℃, 800℃, 900℃, 1000℃ 各4時間

(B) 酸化還元変動雰囲気; 700℃, 800℃, 900℃, 1000℃ 各4時間
酸化還元変動雰囲気での処理 (以下Redox耐久と呼ぶ) はモデルガス耐久装置(ACE-01)にて第2章の方法に従った。

2-3. ペロブスカイト粉末触媒の溶解

熱処理後のペロブスカイト触媒は第3章Fig.3-1に示したのと同様の手法にて、希塩酸液中に室温にて一晩放置し溶解した。溶液は全量メンブランフィルターにて濾過し、捕獲した濾滓と濾液の両方を分析に用いた。

2-4. キャラクタリゼーション

粉末触媒の結晶構造と格子定数は理学電機(株)製のX線回折装置(XRD; X-ray diffraction) RINT-1300にてCoK α 線を用いて測定した。また微細形態は日本電子(株)製の電界放射型走査電子顕微鏡(FE-SEM; field emission scanning electron microscopy) JSM-6320Fを用いて観察した。またX線エネルギー分散型分析器を用いた元素分析も随時実施した。Pdを始めとする各元素の結合状態はアルバックファイ(株)製のX線光電子分光装置(XPS; X-ray photoelectron spectroscopy) PHI-5600にてMgK α 線を用いて分析した。

比表面積の測定は(株)島津製作所製の比表面積計(BET-SSA; BET specific surface area) Flow Sorb II 2300を用いた。上記濾液は(株)島津製作所製の誘導結合高周波プラズマ分光分析計(ICP; inductively coupled plasma spectrometry) ICPS-1000Ⅲにて定量分析した。ま

た濾滓は前記のX線回折装置にて定性分析した。

3. 結果

3-1. X線回折による格子定数測定結果

アルコキシド法によりPdを共沈含有させたペロブスカイト触媒を調製した後、さらに大気中700℃にて4時間熱処理した試料の格子定数の値をFig.6-1からFig.6-3に、計算により求めた擬立方晶単位胞体積の変化をFig.6-4に示す[15,16]。LaCoO₃とLaCo_{0.90}Pd_{0.10}O₃は六方晶系(hexagonal)、その他のものは斜方晶系(orthorhombic)として格子定数を求めた。各々の系においてPdを含有することにより格子定数が大きくなり、擬立方晶単位胞体積が増加していることが判る。特にLaFe_{0.60}Co_{0.40}O₃系での格子定数の変化が大きく、Pdの含有量の増加に従って一次的に擬立方晶単位胞体積が増加している(Fig.6-2, 6-4)。

3-2. 比表面積測定結果

大気中にて熱処理した粉末触媒のBET法による比表面積の測定結果をFig.6-5に、Redox中にて処理した試料の結果をFig.6-6に示す。大気中にて処理した粉末触媒の中ではLaCoO₃が最も耐熱性が劣るが、Pdと共沈したLaCo_{0.90}Pd_{0.10}O₃は耐熱性が改善されていることが判る(Fig.6-5)。同様にLaFe_{0.54}Co_{0.36}Pd_{0.10}O₃はLaFe_{0.60}Co_{0.40}O₃よりも耐熱性が向上しており、最も高い比表面積を維持しているのが特徴的である。LaFe_{0.90}Pd_{0.10}O₃はLaFeO₃とほぼ同等の耐熱性を示した。

Redox耐久処理後の粉末触媒についても同様の傾向があり、Pdを含有することにより耐熱性が向上している(Fig.6-6)。組成差によるPd共沈による耐熱性向上幅はLaFe_{0.60}Co_{0.40}O₃系>LaCoO₃系>LaFeO₃系となり、大気中処理の場合と一致したがその効果幅は大気中処理のものの方が大きかった。

3-3. FE-SEMによるPd共沈ペロブスカイト触媒の観察

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

調製後ならびに各条件で熱処理後のペロブスカイト粉末触媒のFE-SEM観察結果をFig.6-7からFig.6-37に示す。ここでSEIは二次電子像(secondary electron image)を指し形態観察に適し、BEIは反射電子像(back scattered electron image)を指し輝度の違いから平均原子量の差を観察するのに適する。観察倍率は3万倍とした。

$\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ の二次電子像(SEI)から大気中で700℃仮焼処理した後は100nm程度の均一な粒子であることが判るが、粒子表面に30nm程度の微細な粒子が付着しているように見える(Fig.6-7)。700℃にてRedox耐久処理したものは、隣接する粒子どうしが熔着したように見える(Fig.6-8)。Redox耐久後も表面に微細粒子の付着が観察された。反射電子像(BEI)ではこの微細粒子はやや明るく見え平均原子価が大きいことが判る。高温処理に従って粒成長が促進され、同時に表面に付着した微細粒子の数が増えているのがBEI像からよく判る(Figs.6-8,6-10,6-12,6-14)。大気中1000℃にて処理した $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ は、1 μm 程度まで大きく粒成長した粒子の表面に、100nm程の粒子が付着しているのが特徴的である(Fig.6-13)。Redox中1000℃にて処理した $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ のBEI像は、全体に粒界が不鮮明で焼結したように見える(Fig.6-14)。また母材の粒子が白い部分とやや暗い灰色の部分と混ざり合っていることが判る。元素分析の結果から両者のLaとCoの比率に差があり、暗い灰色の部分はLaが少なくCoが多いことが判った。また白く見える微細な付着粒子がPdを多く含んでいることも明らかとなった(Fig.6-15)。比較のためにPdを含まない LaCoO_3 の1000℃処理後のSEM写真をFig.6-16とFig.6-17に示す。微細な付着粒子は観察されず、上記の付着粒子はPdが関与していることが確認できた。

$\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ の観察結果をFig.6-18からFig.6-25に示す。各温度、各雰囲気での耐久後も粒成長は抑制されており、1000℃大気中仮焼後の粒径は約200nm程度の良好な状態を維持していた(Fig.6-24)。1000℃Redox耐久後の試料において極わずかに表面の付着粒子が観察され、BEI像においてもやや輝度が高く見えることが確認できた(Fig.6-25)。比較のためにPdを含まない $\text{LaFe}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_3$ の

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

1000℃処理後のSEM写真をFig.6-26とFig.6-27に示す。ここで1000℃で大気中処理後の粒径を比較するとPdを含む系が150nm程度と微細であるのに対し、Pdを含まない系は500nm程度と大きく粒成長しており、Pdと共沈することによりペロブスカイト触媒自体も粒成長が抑制されているのが大きな特徴である(Figs.6-24,6-26)。1000℃Redox耐久後も同様にPdを含む系が100nm程度で、Pdを含まない系は300nm程度となり、Pdの共存によりペロブスカイト触媒の粒成長が抑制されている(Figs.6-25,6-27)。このことは比表面積の測定結果と一致する(Figs.6-5,6-6)。

$\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ の観察結果をFig.6-28からFig.6-37に示す。大気中およびRedox中700℃で処理した試料は粒子の状態が不鮮明であり、ペロブスカイト結晶が充分形成されていないと見なされる(Figs.6-28,6-29)。800℃では大気中処理とRedox処理の両方とも結晶が形成され始め、高温処理に従い粒子が発達しているのが判る(Figs.6-30~6-35)。900℃でのRedox耐久処理後の試料は100nm程度の微細粒子が表面に付着しており、1000℃にてRedox耐久したものはやや大きな付着粒子が観察された(Figs.6-33,6-35)。比較のためにPdを含まない LaFeO_3 の1000℃処理後のSEM写真をFig.6-36とFig.6-37に示す。Pdの有無による粒成長の差は明確ではなかった。

ペロブスカイト粉末触媒のFE-SEM観察結果をまとめると、 $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系はRedox耐久によりペロブスカイト結晶が分解して平均原子量の大きい結晶と小さい結晶に分離し、かつPdが関与する微細付着粒子を多数生成した。 $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系はPdの共存によりペロブスカイト結晶そのものの粒成長が著しく抑えられて、Pdが関与する付着粒子もほとんど観察されなかった。 $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系は大気中とRedox中のどちらも700℃の熱処理では結晶の形成は不充分であり、800℃以上でペロブスカイト結晶が発達した。また、その粒成長に対してPdは大きな影響は与えないものと見なされる。

3-4. X線光電子分光測定結果

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

大気中およびRedox変動雰囲気中にて700℃、800℃と1000℃で処理した試料についてはPdの状態をXPSにて分析した。その結果をFig.6-38とFig.6-39に示す。結合エネルギーはC1sの測定値を基準として補正し、またPdの各原子価の値は0価は金属Pd、2価はPdO、4価はPdO₂のデータベースを使用した。

大気中で処理したLaCo_{0.90}Pd_{0.10}O₃のPdの状態は温度による影響は見られず、2価より高い結合エネルギー状態を示した(Fig.6-38-a)。比較的強い信号が得られた。次にLaFe_{0.54}Co_{0.36}Pd_{0.10}O₃のPdのXPS測定からは複雑な結合状態が観察された。大気中700℃で処理した後のPdは2価4価の混合原子価を示しており、信号が弱いことからPdは結晶内部に分散しているものと推定される(Fig.6-38-b)。大気中のより高温での処理に従い信号の強度も強まり、LaCo_{0.90}Pd_{0.10}O₃のPdと同様の2価よりやや高位の結合状態を示した。一方、LaFe_{0.90}Pd_{0.10}O₃を大気中700℃で処理した後のPdのXPS測定結果はややピークに広がりがあり、単一の状態ではないことを示しているが2価よりやや高位の状態が支配的であった(Fig.6-38-c)。LaCo_{0.90}Pd_{0.10}O₃のPdの状態と同様温度による影響は少なく、いずれも2価よりやや高位の結合状態を示した。

Redox雰囲気中での処理後のLaCo_{0.90}Pd_{0.10}O₃のPdの状態は金属状態のPdが支配的であった(Fig.6-39-a)。800℃処理後は金属Pdと2価の状態の混成であった。100℃Redox処理後のPdの状態は0価が支配的であった。次にRedox雰囲気中で処理したLaFe_{0.54}Co_{0.36}Pd_{0.10}O₃のPdは、大気中処理の場合と同様に複雑な結合状態が観察された(Fig.6-39-b)。700℃から1000℃まで2価よりやや高位の結合エネルギーが見られ、700℃Redox処理後と1000℃Redox処理後は0価のピークも検出された。この2価よりやや高位の状態がペロブスカイト結晶中の固溶状態と考えられ、今回検討した温度域の中では800℃が最もPdが多量に固溶できる安定な環境であると考えられる。また、Redox処理後のLaFe_{0.90}Pd_{0.10}O₃のPdも800℃以下では2価と0価の混合状態であり、1000℃では0価が主であった(Fig.6-39-c)。

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

3-5. ペロブスカイト触媒の溶解後の濾液分析結果

大気中700℃、800℃と1000℃で処理した試料とRedox変動雰囲気中1000℃にて処理した試料については希塩酸にて溶解し濾過した後、その濾液のPd濃度を触媒調製時の仕込量と比較した。仕込量に対する濾液のPd量の割合をFig.6-40に示す。ここでPdとPdOは希塩酸に不溶であり、溶け出したPdはペロブスカイト結晶中にPdイオンとして存在していたものと仮定する。すなわちFig.6-40に示された値は仕込み量に対するペロブスカイト結晶中に固溶したPdの割合であると考えられる。1000℃では大気中よりもRedox中の方がPdの固溶量は多いことが判る。

$\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ は700℃大気中処理後は80%程度のPdが固溶していたのに対し、1000℃大気中では40%に満たない固溶量に減少し、高温になるに従いPdがペロブスカイト結晶から析出したものと考えられる。一方Redox中1000℃処理後は80%以上のPdが固溶していた。

$\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ は700℃大気中処理後は40%に満たないPdが固溶していたのに対し、1000℃大気中では約70%の固溶量に増加している。この系では700℃大気中処理では結晶が未発達であり、結晶の発達と共にPdがペロブスカイト結晶中に取り込まれていったものと考えられる。一方Redox中1000℃処理後はさらに多くのPdが固溶していたのが判る。

$\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ は700℃大気中処理後は約60%のPdが固溶しており、800℃大気中処理にて固溶量は80%にまで増加したが、1000℃大気中の処理では若干固溶量が低下した。この傾向は前章のPd担持 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ペロブスカイト触媒の単位胞体積の変化と良く一致した。Redox中1000℃で処理したものは、ほとんど全てのPdがペロブスカイト結晶中に固溶していたものと考えられる。今回比較した3種のペロブスカイト粉末触媒組成の中で、 $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ のPdが結晶中に最も安定に存在できることが裏付けられた。

3-6. ペロブスカイト触媒の溶解後の濾液のX線回折測定結果

また大気中700℃、800℃と1000℃で処理した試料とRedox変動雰囲気中1000℃にて処理した試料については希塩酸にて溶解しメンブランフ

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

フィルターを用いて濾過した後、そのフィルター上に捕獲された濾滓をX線回折にて測定した。ここで捕獲されたものはペロブスカイト結晶に固溶しなかったPdがどのような状態にあるのかを調べることを目的とする。その結果をFig. 6-41に示す。

$\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ は700℃と800℃の大気中処理後はPdOと Co_3O_4 が検出された。1000℃の大気中処理後は $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$ とPdが検出された。1000℃Redox耐久後は金属Pdが検出された。いずれも量的には極少量であった。 $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ も同様に700℃と800℃の大気中処理後はPdOが検出され、1000℃の処理後は $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$ が検出された。1000℃Redox耐久後は極少量のPdOが検出されたが、大部分はペロブスカイト結晶中に固溶していたと考えられる。

4. 考察

4-1. $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系ペロブスカイト触媒

まず $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ ペロブスカイト粉末触媒のPdの状態を考察する。X線回折によって求めた格子定数と擬立方晶単位胞体積は LaCoO_3 に比べて増加しており、Pdがペロブスカイト結晶構造中に固溶している可能性を示している(Figs. 6-1, 6-4)。FE-SEM観察結果を大気中での処理温度の低いものから順次見ていく。大気中700℃にて処理したものは粒径も細かく均一であるが、800℃処理後は粒子表面にさらに細かな粒子が存在している(Fig. 6-9)。この微細粒子は反射電子像中で輝度がやや高い。 LaCoO_3 の平均原子量は49であり、PdOのそれは61であるので、やや明るく見える微細粒子がPdOと考えれば、溶解後の濾滓のX線回折結果と一致する。大気中1000℃処理後は1 μm 近い粒子に成長しており、表面に100nm程度の粒子が付着しているのがよく判る。Pdを含まない LaCoO_3 のSEM観察像と比較するとこの付着した粒子がPdが原因したものであると判る(Figs. 6-13, 6-16)。濾滓のX線回折測定結果からこのPdを含む反応生成物が $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$ であることが判った(Fig. 6-41)。濾液中のPdの定量分析結果からも、大気中で高温になるに従いPdはペロブスカイト結

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

晶中から析出することが明らかとなった。

次にRedox耐久処理後の状態について考察する。700℃と800℃にて処理後の試料では粒子は小枝状につながって成長しており、その表面には輝度の大きな微粒子が多数分散している。明るさの差から原子量106であるPdが金属として存在しているものと類推される。また900℃にてRedox耐久したものは反射電子像ではペロブスカイト触媒の粒子中にやや輝度の下がるグレーの斑点が見られた。1000℃Redox耐久後の $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ ペロブスカイト粉末触媒は $1\mu\text{m}$ を超える粒子に成長しており、表面にPdと考えられる粒子が多数分散しているほかに900℃処理のものと同様に反射電子像では粒子中にやや輝度の下がるグレーの斑点が見られた。この各点での元素分析結果からこの斑点は白っぽい部位に比べてLaの含有量が小さくCoを多く含む結晶であることが明らかとなった。第3章にて検討したようにこの部位は CoO 、白っぽい部位は La_2CoO_4 と考えられる。また明るい粒子はPdであると考えられ、濾滓のX線回折測定結果からも金属状態のPdの存在が確認できた。

以上をまとめると $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ は大気中において高温で粒成長しやすく、そのペロブスカイト結晶の成長に伴いPdは結晶外に析出して $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$ や金属Pdとして存在する。Redox耐久後もPdは700℃という比較的低い温度にて0価の金属状態を示しており、ペロブスカイト結晶から析出しやすいことが確認された。1000℃でのRedox耐久後はペロブスカイト結晶が K_2NiF_4 型の結晶へと変化した。Pdはその K_2NiF_4 型の結晶に固溶しているものと考えられる。

4-2. $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系ペロブスカイト触媒

$\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ ペロブスカイト粉末触媒のPdの状態を考察する。X線回折によって求めた格子定数と擬立方晶単位胞体積は $\text{LaFe}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_3$ に比べて増加しており、その増加量は粉末触媒調製時のPdの仕込量と比例しペロブスカイト結晶構造中に固溶していると考えられる(Figs. 6-2, 6-4)。FE-SEM観察結果を処理温度の低いものから順次見ていく。700℃処理のものは大気中とRedoxの両方とも非常に細

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

かく均一ではあるが、やや結晶が未発達に見える(Figs. 6-18, 6-20)。800℃、900℃と処理温度の上昇に伴い結晶は発達しているが、 $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ に比べて粒子径は小さいことが特徴的である。

1000℃大気中耐久したものは100nm程度の均一な粒子が特徴的であり、観察視野のごく一部に反射電子像の輝度が高くペロブスカイト結晶から析出したと思われる微粒子が見られた(Fig. 6-24)。濾液のX線回折測定結果からこのPdを含む反応生成物が $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$ であると考えられる(Fig. 6-40)。1000℃Redox耐久したものは、限られた部位に輝度の高い粒子がわずかに存在していることが観察された(Fig. 6-25)。また、Pdを含まない $\text{LaFe}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_3$ に比べると、いずれの雰囲気においても $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ ペロブスカイト触媒自体の粒成長が抑制されていることが大きな特徴である(Figs. 6-24-6-27)。さらにこの結晶状態は、 $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ や $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ と比べても微細な粒径を維持していることが明らかとなった(Figs. 6-24, 6-13, 6-34)。

FE-SEMによる観察結果と同様、溶解した濾液中のPdの定量分析結果からも、 $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 結晶中のPdが安定であることが裏付けられた(Fig. 6-40)。同時にペロブスカイト触媒自体もPdが結晶中に固溶したことにより、熱安定性が向上し微細構造を維持でき、よりいっそうPdが安定に存在できる環境となっている。比表面積の測定結果からもこの系が熱安定性に優れることが確認できた(Figs. 6-5, 6-6)。

4-3. $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ 系ペロブスカイト触媒

$\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ ペロブスカイト触媒についても同様に考察する。格子定数と擬立方晶単位胞体積は LaFeO_3 に比べて増加しており、Pdがペロブスカイト結晶構造中に固溶している可能性を示している(Figs. 6-3, 6-4)。FE-SEM観察結果を耐久処理温度の低いものから順次見ていく。700℃処理のものは大気中とRedoxの両方とも結晶が未発達であると考えられる(Figs. 6-28, 6-29)。800℃、900℃、1000℃と処理温度の上昇に伴い結晶は発達し、それと同時にPdの固溶量が増加していることが溶解濾過液中のPd定量分析結果から確認できた(Fig. 6-40)。1000℃

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

Redox耐久したものは、観察視野中にやや反射電子像の輝度が高くペロブスカイト結晶から析出したPdと思われる微粒子が見られた(Fig. 6-35)。Pdを含まない LaFeO_3 と比べて粒子の状態や粒径に大きな差はない。比表面積の測定結果からも、この系の粒成長がPdの固溶量に影響されにくいことが確認できた(Figs. 6-5, 6-6)。

4-4. ペロブスカイト触媒中に固溶したPdの状態解析

XPSにより $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ と $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ および $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ ペロブスカイト粉末触媒のPdの状態を分析した結果から、いずれの組成においてもPdは2価よりも高位の特異な結合エネルギー状態を取り得ることが明らかとなった。(Figs. 6-38, 6-39)。これはPdがペロブスカイト結晶構造中に固溶していることにより、2価のPdが通常よりも高い結合エネルギーを示すものと考えられる。あるいは LaNiO_3 のNiの例に示されるように、格子内で3価に近似される異常原子価をとる可能性も考えられる。このペロブスカイト結晶中のPdの安定性はペロブスカイト触媒組成に影響され、本章で検討した組成の中では $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ が最も安定して存在できるものと考えられる。さらにこの系においてPdを固溶することにより、ペロブスカイト触媒自体の熱安定性も大幅に向上した。

また、 $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ では700℃Redox耐久後に金属状態になっていたPdが、800℃では固溶状態になり、1000℃耐久後に再び金属状態と酸化物固溶体の混合状態になっていることが判った。このように温度や酸化還元雰囲気の変動に応じて、Pdはペロブスカイト結晶に固溶・析出を繰り返しているものと考えられる。このことは、一旦金属粒子に成長したPdも、環境変化に応じてペロブスカイト結晶に固溶することによりイオンとして分散され、自動車触媒として使用過程中に活性状態へと自己再生できる新しい機構が示唆された。前章に示したようにペロブスカイト触媒に担持したPdがアルミナに担持したものよりも微細で高活性であったのは、この機構によるものと考えられる。

5. 結論

粉末触媒をモデルガス中で耐久処理した実験から、Pdのペロブスカイト結晶中への固溶しやすさはBサイトの元素の種類もしくはイオン半径に影響され、 LaCoO_3 系よりも $\text{LaFe}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_3$ 系と LaFeO_3 系の方が結晶中のPdが安定であることが明らかになった。また LaFeO_3 系と $\text{LaFe}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_3$ 系ペロブスカイト触媒は高温での熱処理後も微細な結晶粒子を維持できることから、Pdが結晶中により安定して存在できるものと考えられる。

ペロブスカイト結晶中のPdは通常取り得るよりも高い結合エネルギー状態で存在でき、このことがより触媒活性を高めているものと推定される。さらにこの複合酸化物の結合状態はアルミナ上のPdOが還元されて金属Pdになる900℃以上の高温でも維持されていた。モデルガス中1000℃Redox処理することにより一部が金属状態に還元され析出したが、その粒子は極めて微細であることが観察された。Pdの粒成長抑制メカニズムとして、耐久温度と雰囲気の変化によってPdがペロブスカイト結晶中に固溶・析出し安定な状態を保つことにより微細なまま保たれ、高活性な状態を維持出来るモデルが想定される。

本章では従来明らかでなかったペロブスカイト触媒に複合したPdの状態について解明することを試み、多くの部分が理解できたものとする。特に組成を制御したPd複合ペロブスカイト触媒は、自動車触媒の使用される環境での温度と雰囲気の変化によってPdがペロブスカイト結晶構造中に析出・再固溶を繰り返すことにより使用過程中に自己再生し高活性な状態を維持できる『インテリジェント触媒』として示唆に富んでおり、その応用と発展が期待できる。この試みにより、自動車触媒として重要な貴金属の劣化抑制への一つのアプローチが明確になり、また今後Pd以外の貴金属に対しても同様の手法によって本研究の狙いとする新しい機能の創成が実現できるものと期待される。

参考文献

- [1] C.F. Cullis and B.M. Willatt, *J. Catal.*, 83 (1983) 267.
- [2] 小澤正邦, 木村希夫, 曾布川英夫, 横田幸治, 豊田中央研究所R&Dレビュー, 27, 3(1992) 43.
- [3] H.C. Yao, S. Japer and M. Shelef, *J. Catal.*, 50 (1977) 407.
- [4] Y-F. Y. Yao, *J. Catal.*, 36 (1975) 266.
- [5] N. Guihaume and M. Primet, *J. Catal.*, 165 (1997) 197.
- [6] H. Tanaka, H. Fujikawa and I. Takahashi, *SAE paper* 930251 (1993).
- [7] 田中裕久, 高橋一郎, *自動車技術* 47, 10 (1993) 51.
- [8] H. Tanaka, H. Fujikawa and I. Takahashi, *SAE paper* 950256 (1995).
- [9] H. Tanaka, I. Takahashi, M. Kimura and H. Sobukawa, "Science and Technology in Catalysis 1994", Kodansya-Elsevier (1994) 457.
- [10] R.J.H. Voorhoeve, *Advanced Materials in Catalysis*, Academic Press (1977) 129.
- [11] R.D. Shannon, *Acta Cryst.* A32 (1976) 751.
- [12] 中平光興, 結晶化学, 講談社, (1973) 207.
- [13] R.M. Hazen, *Sci. Am.*, 6 (1988) 52.
- [14] H. Obayashi, T. Kudo and T. Gejo, *Jap. J. Appl. Phys.*, 13, 1, (1974) 1.
- [15] S. Geller, *Acta Cryst.* 10 (1957) 243.
- [16] 林真輔, 深谷賢治, 梶間泰和, 斎藤肇, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 101, (1993) 1409.

Table 6-1. Compositions of perovskite catalysts.

Composition	SSA (m ² g ⁻¹)
La Co O ₃	13.6
La Co _{0.90} Pd _{0.10} O ₃	18.2
La Fe _{0.60} Co _{0.40} O ₃	25.3
La Fe _{0.57} Co _{0.38} Pd _{0.05} O ₃ ^a	27.6
La Fe _{0.54} Co _{0.36} Pd _{0.10} O ₃	18.1
La Fe O ₃	27.3
La Fe _{0.90} Pd _{0.10} O ₃	21.0

Preparation: calcined at 600 °C for 3 h in air.

^a Used only for evaluation of lattice constant.

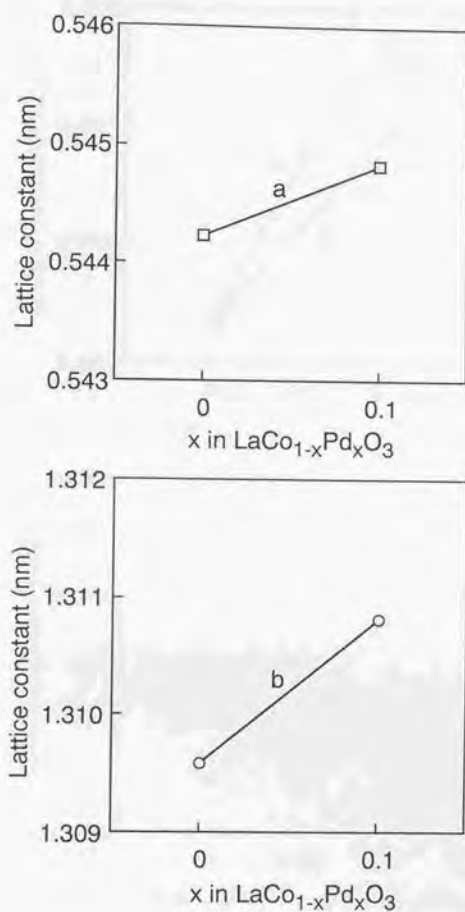


Fig. 6-1. Lattice constant of $\text{LaCo}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$ calcined at 700 °C for 4 h in air.

a: a (=b) axis,
b: c axis.

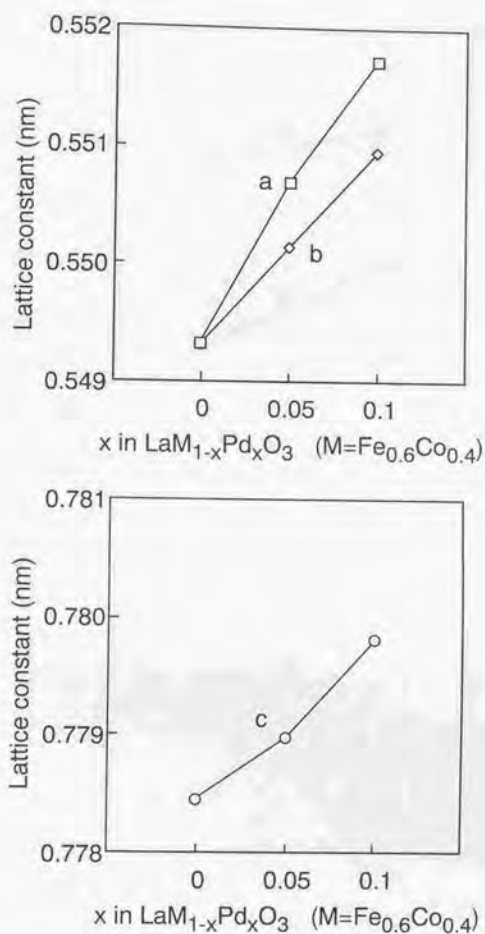


Fig. 6-2. Lattice constant of $\text{LaM}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$ ($M=\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$) calcined at 700 °C for 4 h in air.

a: a axis,
b: b axis,
c: c axis.

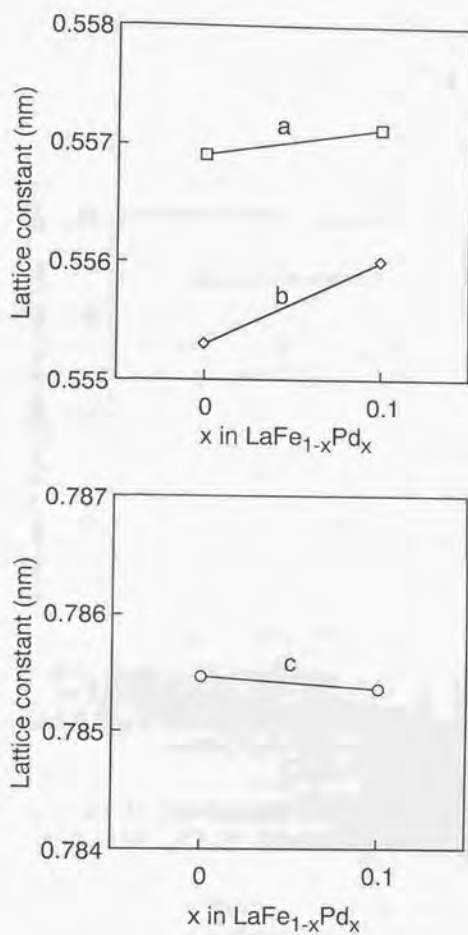


Fig. 6-3. Lattice constant of LaFe_{1-x}Pd_x calcined at 700 °C for 4 h in air.

a: a axis,
b: b axis,
c: c axis.

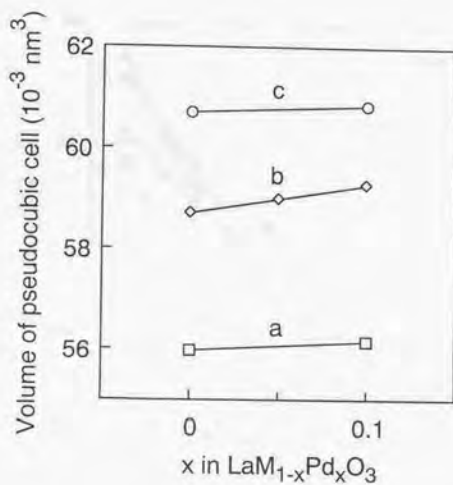


Fig. 6-4. Volume of pseudocubic cell as a function of x in $\text{LaM}_{1-x}\text{Pd}_x\text{O}_3$ calcined at 700°C for 4 h in air.

a: $\text{M}=\text{Co}$,
 b: $\text{M}=\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}$,
 c: $\text{M}=\text{Fe}$.

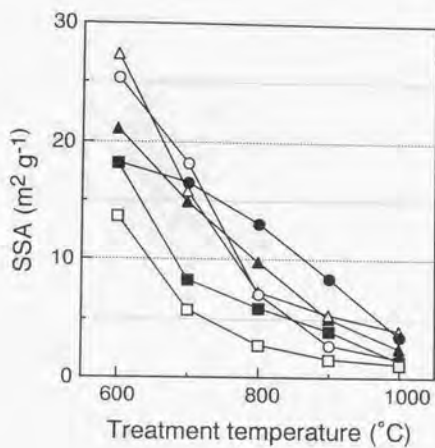


Fig. 6-5. Specific surface area of perovskite powder catalysts as prepared and calcined in air.

Treatment: as prepared at 600 °C in air for 3 h,
calcined at 700, 800, 900 or 1000 °C in air for 4 h.

□; LaCoO₃, ■; LaCo_{0.90}Pd_{0.10}O₃,
○; LaFe_{0.60}Co_{0.40}O₃, ●; LaFe_{0.54}Co_{0.36}Pd_{0.10}O₃,
△; LaFeO₃, ▲; LaFe_{0.90}Pd_{0.10}O₃,

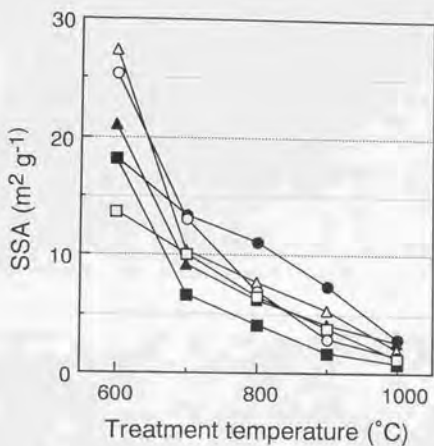
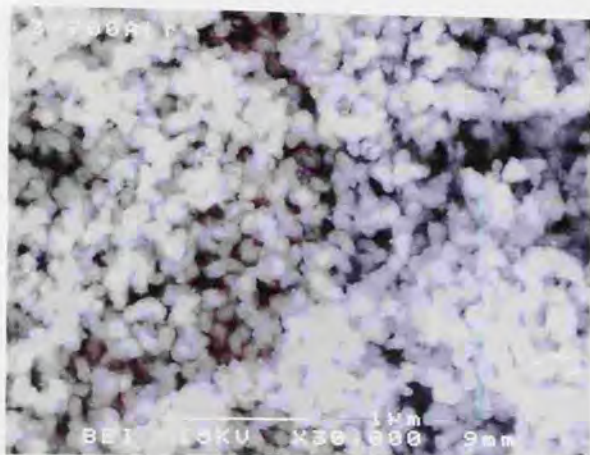


Fig. 6-6. Specific surface area of perovskite powder catalysts as prepared and aged in redox atmosphere.

Treatment: as prepared at 600 °C in air for 3 h,
aged at 700, 800, 900 or 1000 °C in redox atmosphere for 4 h.

□; LaCoO₃, ■; LaCo_{0.90}Pd_{0.10}O₃,
○; LaFe_{0.6}Co_{0.4}O₃, ●; LaFe_{0.54}Co_{0.36}Pd_{0.10}O₃,
△; LaFeO₃, ▲; LaFe_{0.90}Pd_{0.10}O₃,

a



b

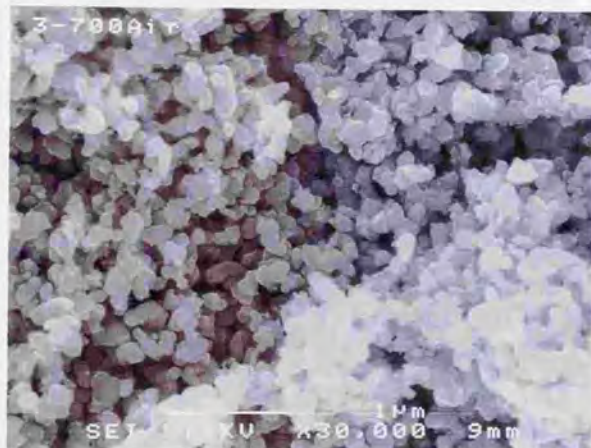
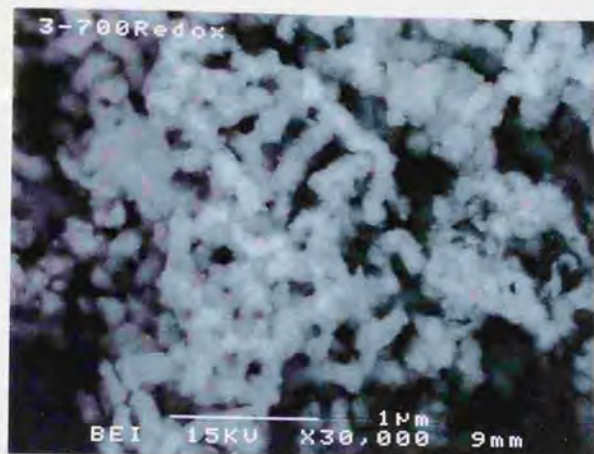


Fig. 6-7. FE-SEM images of $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 700 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image
b: Secondary electron image

a



b

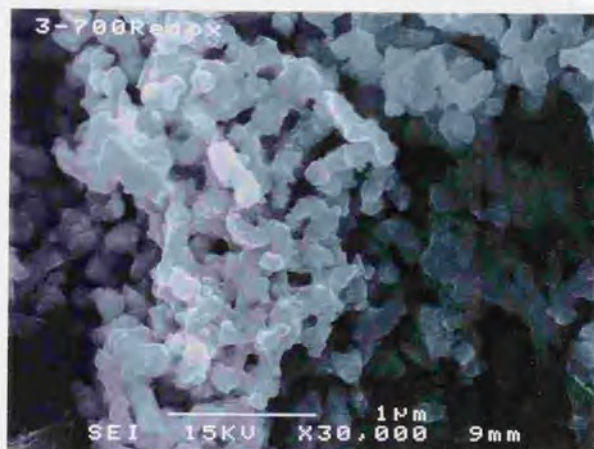
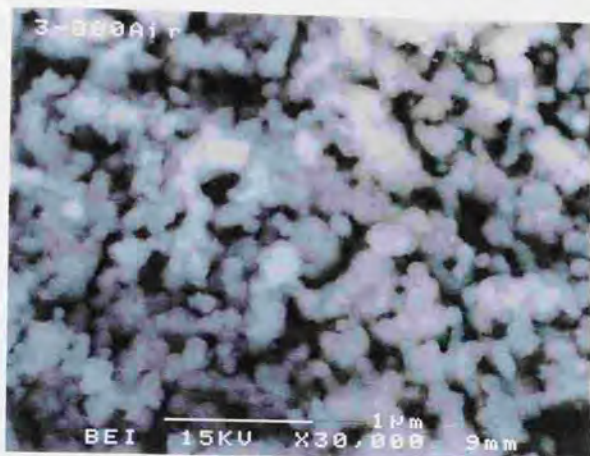


Fig. 6-8. FE-SEM images of $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 700 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image
b: Secondary electron image

a



b

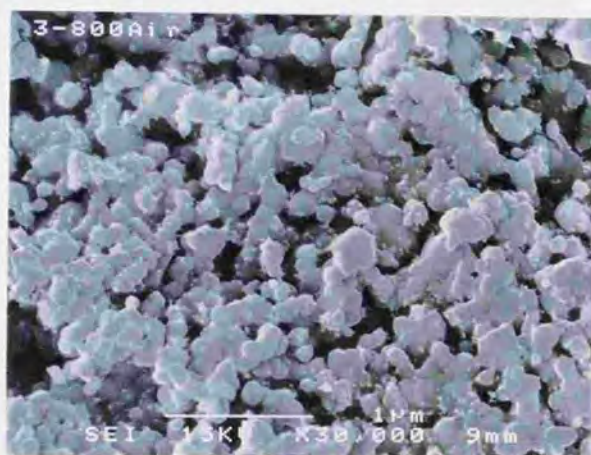


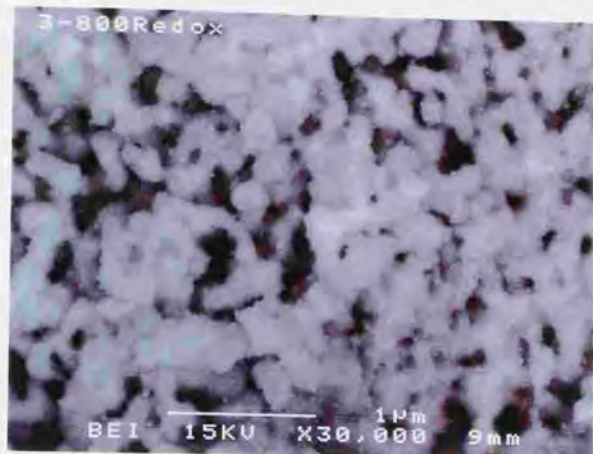
Fig. 6-9. FE-SEM images of $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 800 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

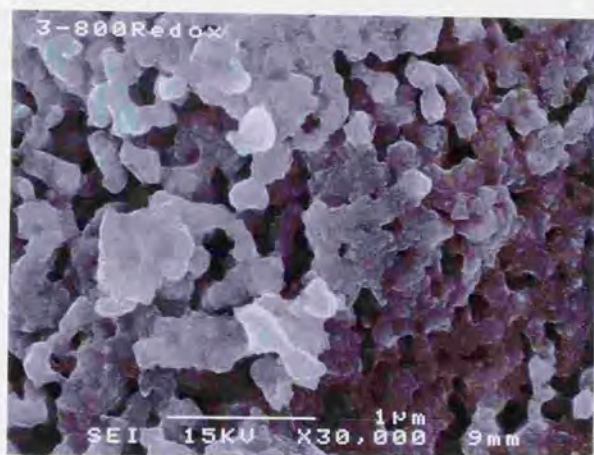


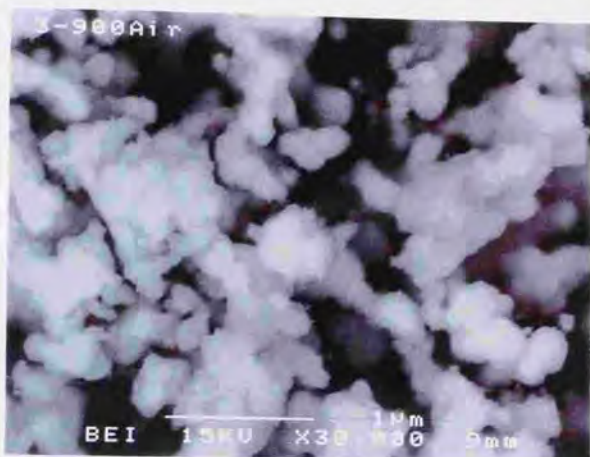
Fig. 6-10. FE-SEM images of $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 800 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

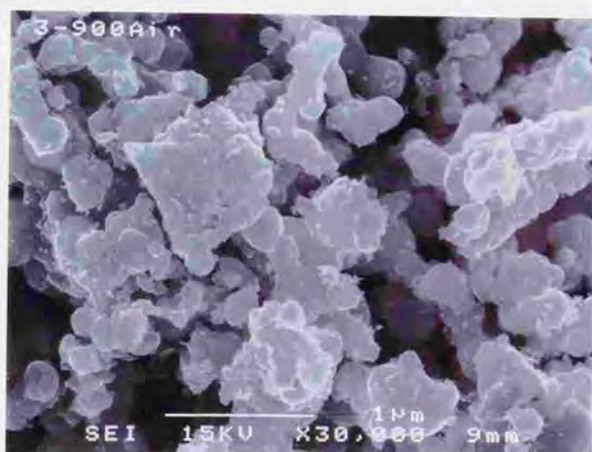


Fig. 6-11. FE-SEM images of $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 900 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

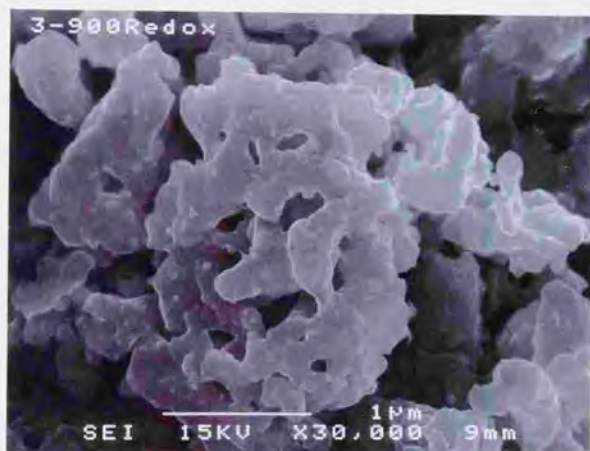
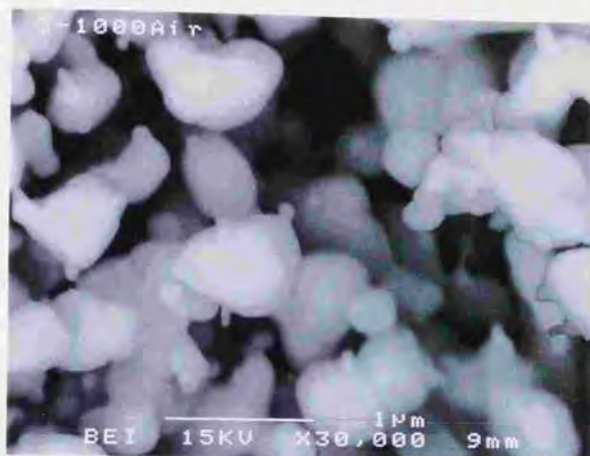


Fig. 6-12. FE-SEM images of $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 900 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image
b: Secondary electron image

a



b

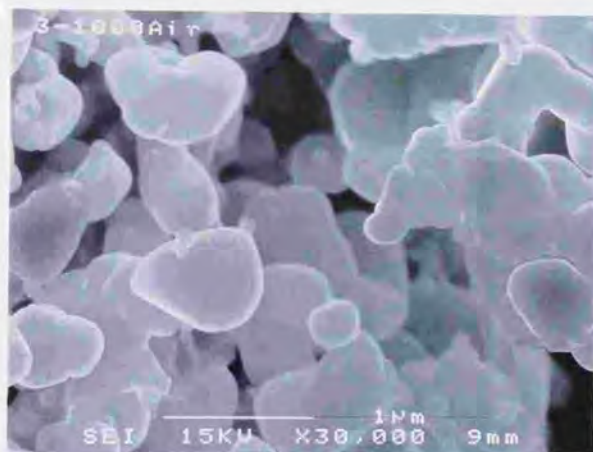


Fig. 6-13. FE-SEM images of $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 1000 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

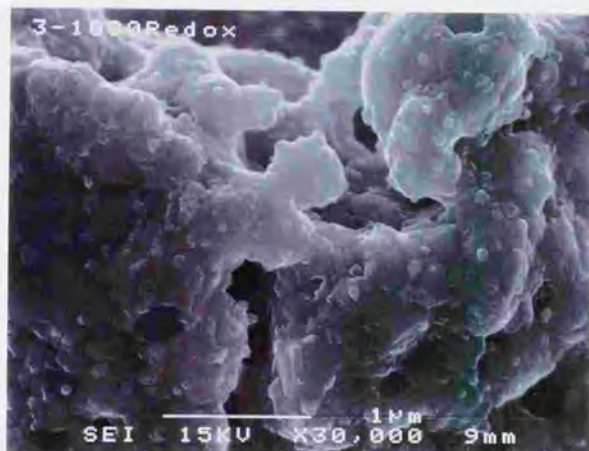


Fig. 6-14. FE-SEM images of $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 1000 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

第6章 ペロブスカイト触媒と共沈したPdの状態解析

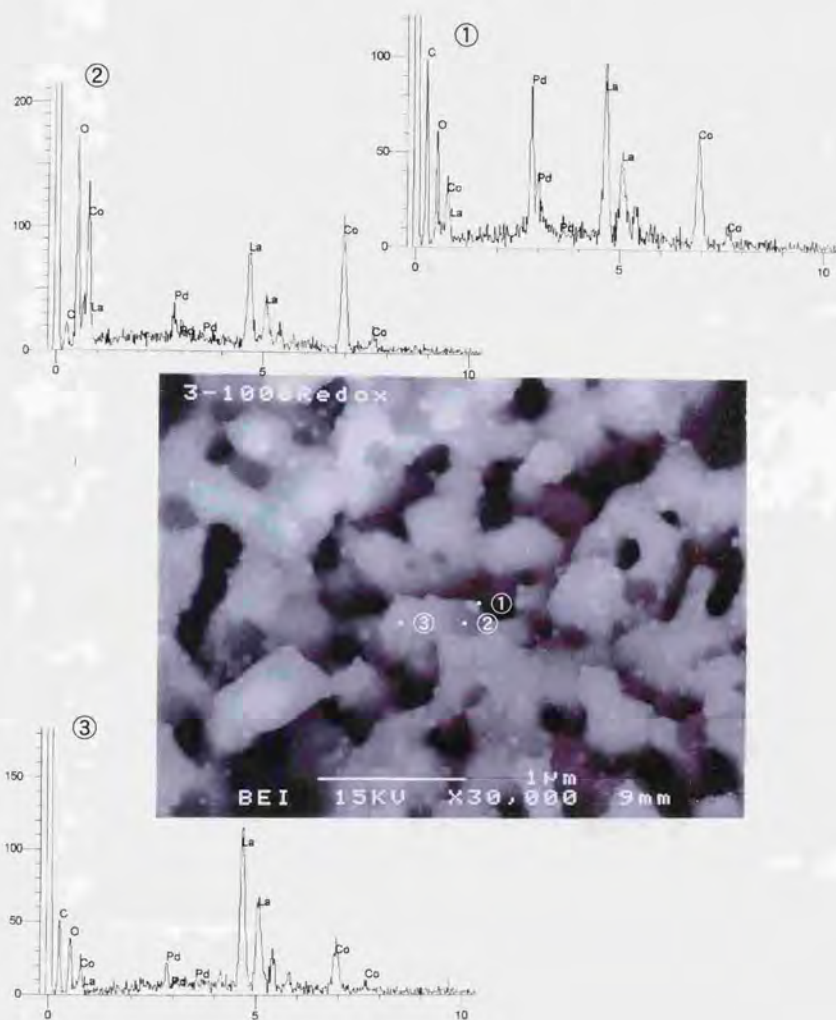
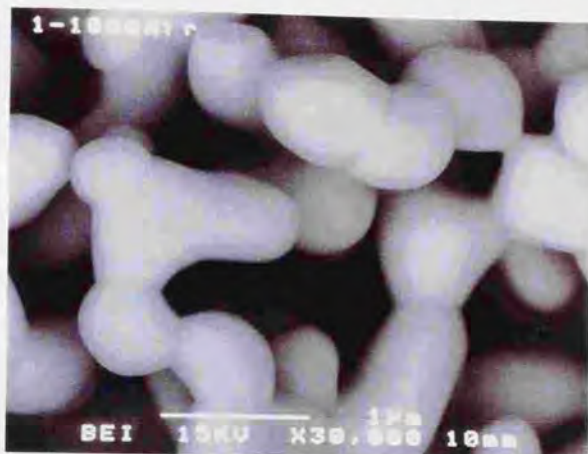


Fig. 6-15. FE-SEM images and analysis of $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 1000°C for 4 h in redox atmospheres.

FE-SEM: Back scattered electron image, X30,000.

Analysis: X-ray energy dispersion analysis.

a



b



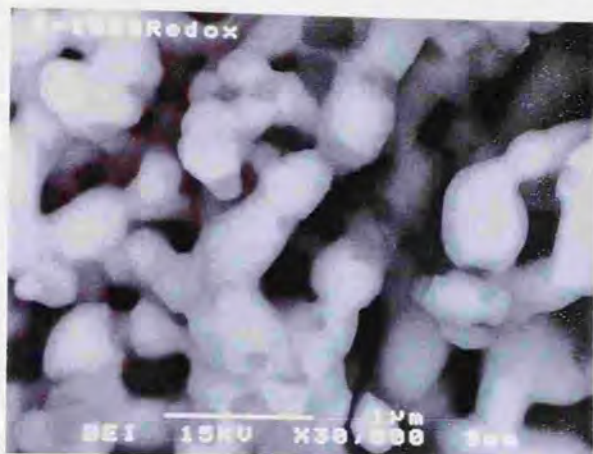
Fig. 6-16. FE-SEM images of LaCoO_3
aged at 1000 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

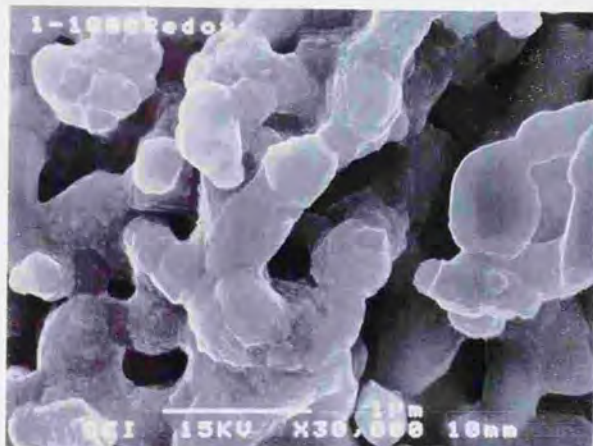
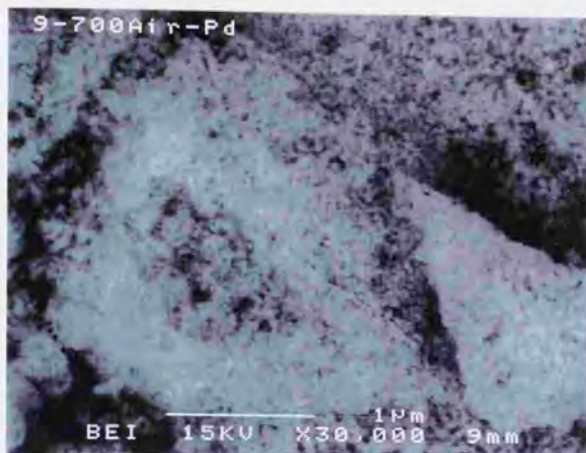


Fig. 6-17. FE-SEM images of LaCoO_3
aged at 1000 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image
b: Secondary electron image

a



b

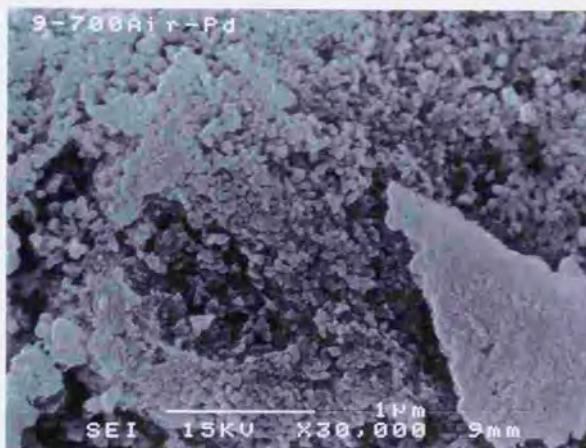


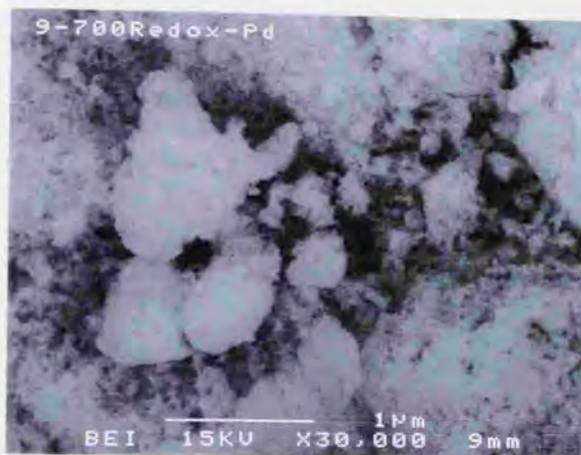
Fig. 6-18. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 700 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

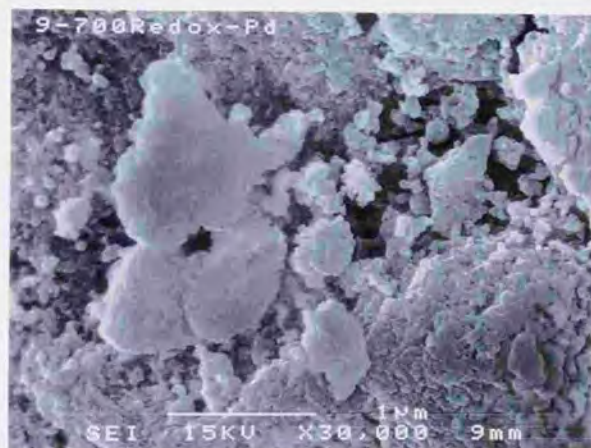


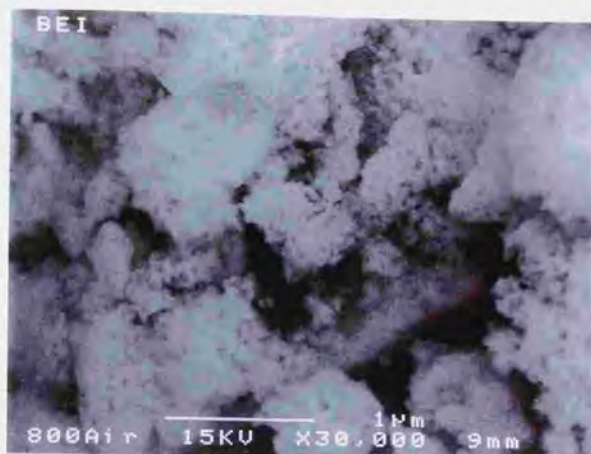
Fig. 6-19. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 700 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

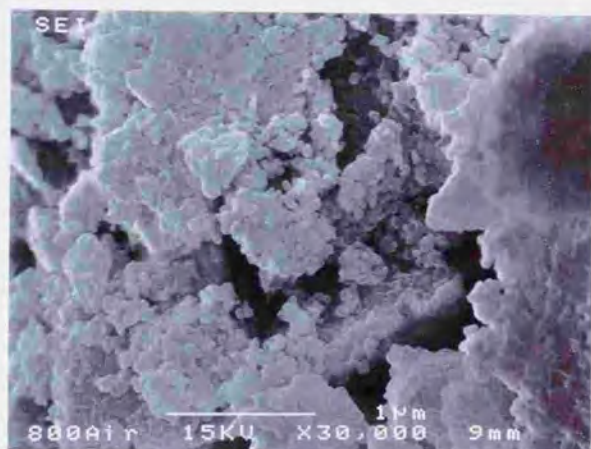


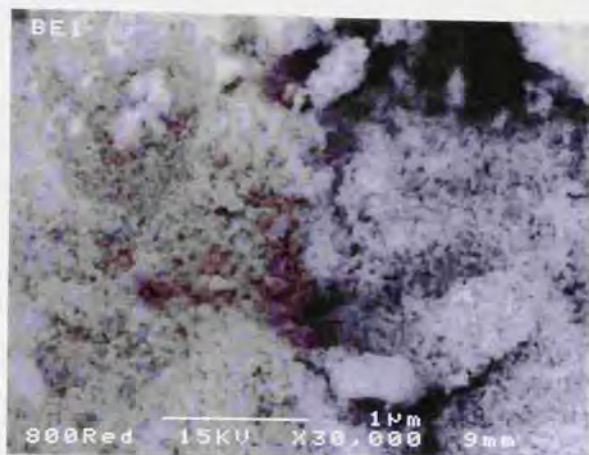
Fig. 6-20. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 800 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

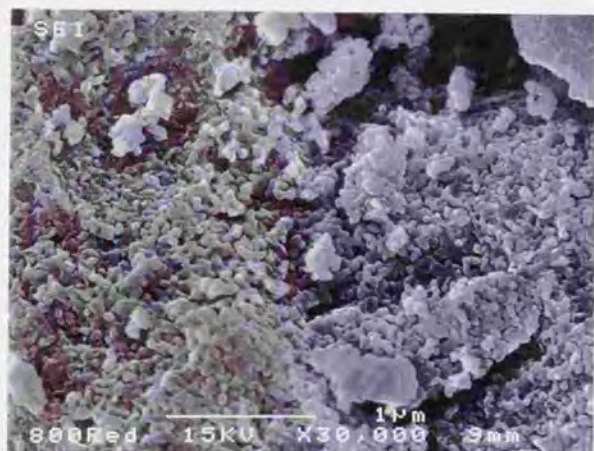


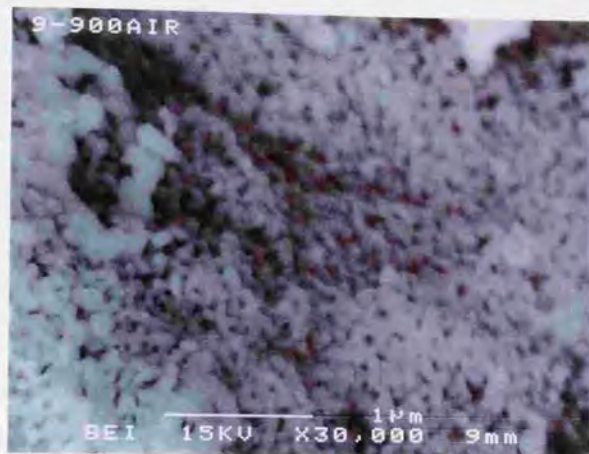
Fig. 6-21. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 800 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b



Fig. 6-22. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 900 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

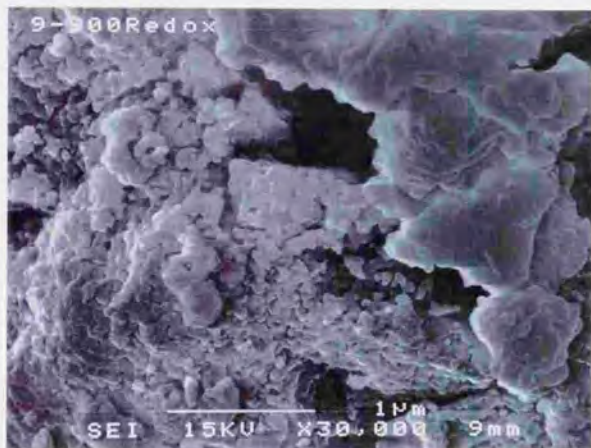


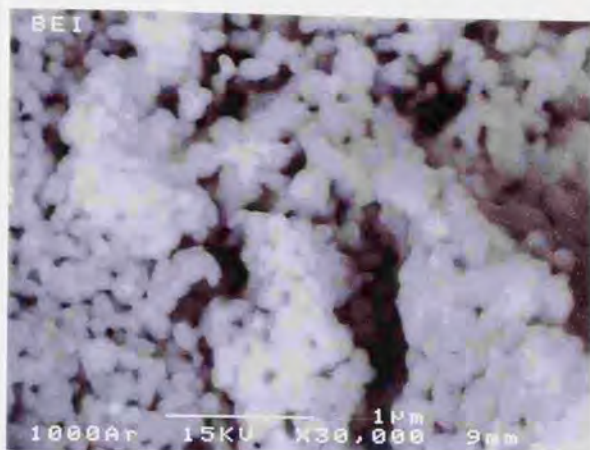
Fig. 6-23. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 900 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

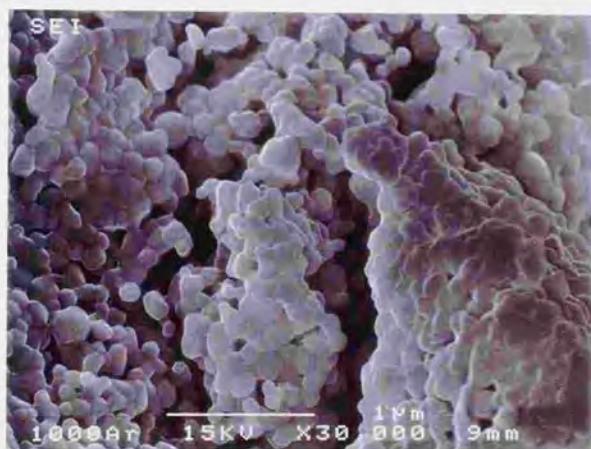


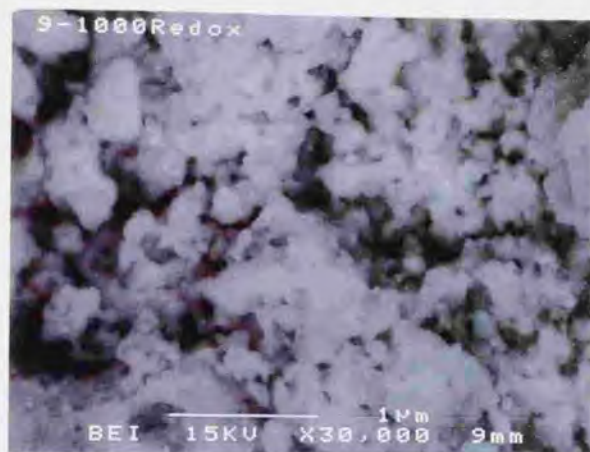
Fig. 6-24. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 1000 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

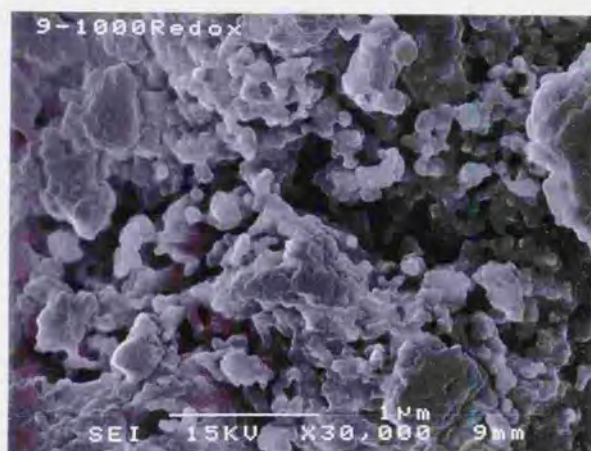


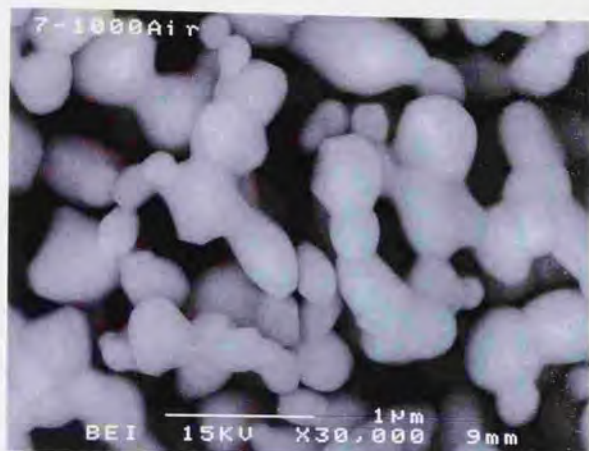
Fig. 6-25. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 1000 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

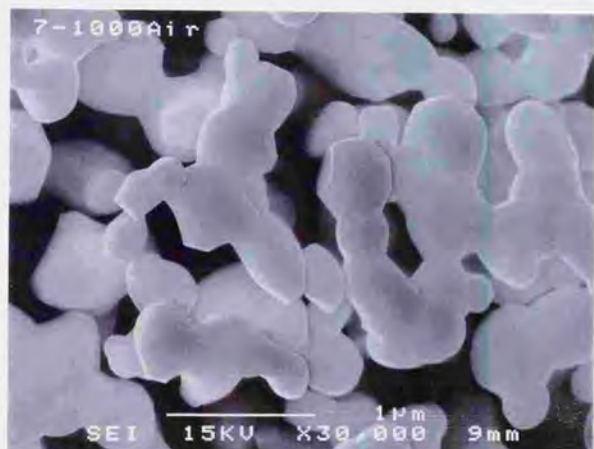
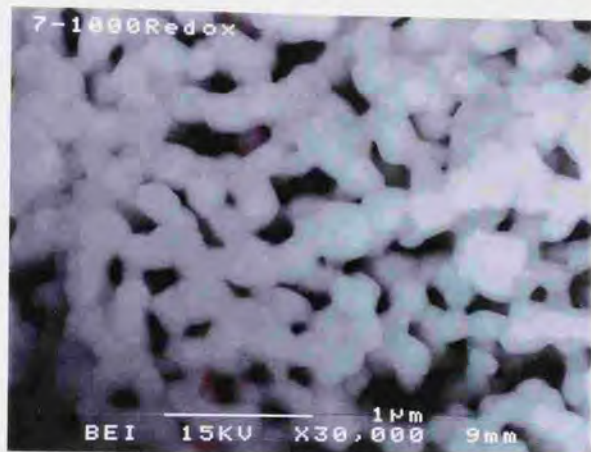


Fig. 6-26. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_3$ aged at 1000 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image
b: Secondary electron image

a



b

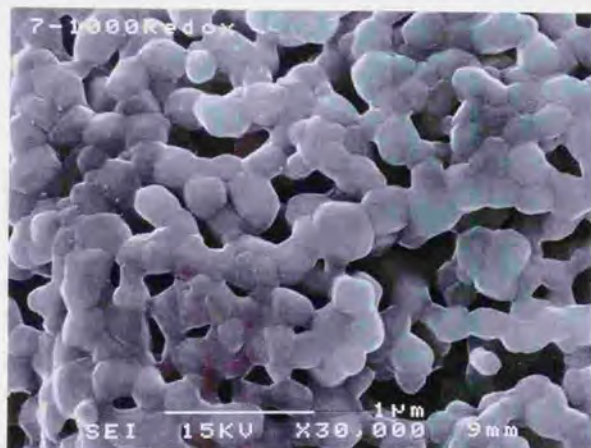


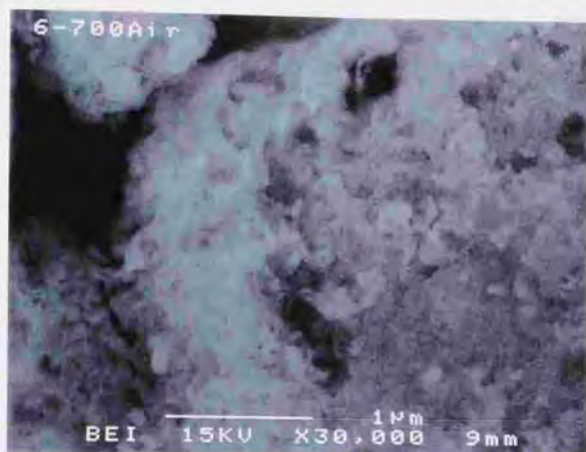
Fig. 6-27. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.60}\text{Co}_{0.40}\text{O}_3$ aged at 1000 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

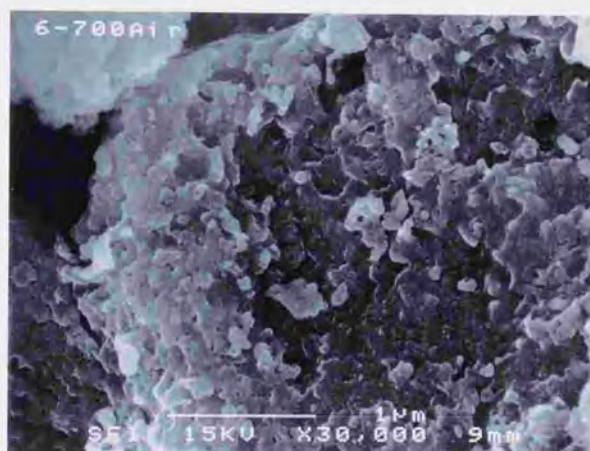
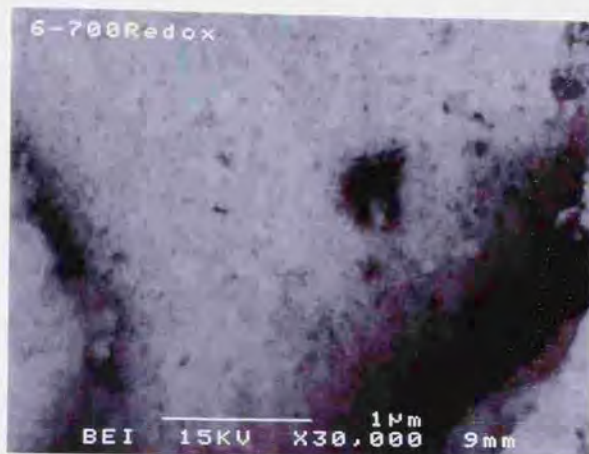


Fig. 6-28. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 700 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image
b: Secondary electron image

a



b

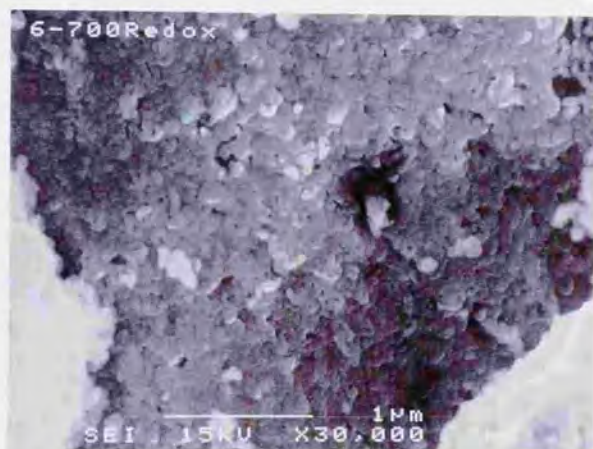


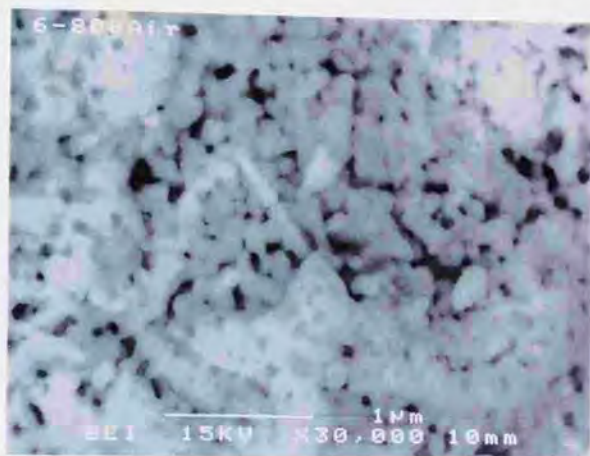
Fig. 6-29. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 700 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

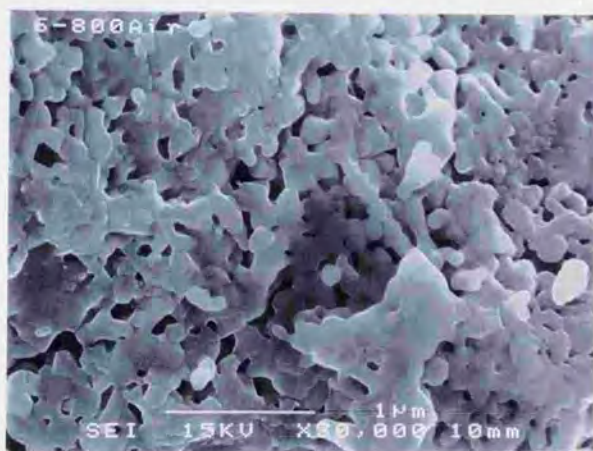


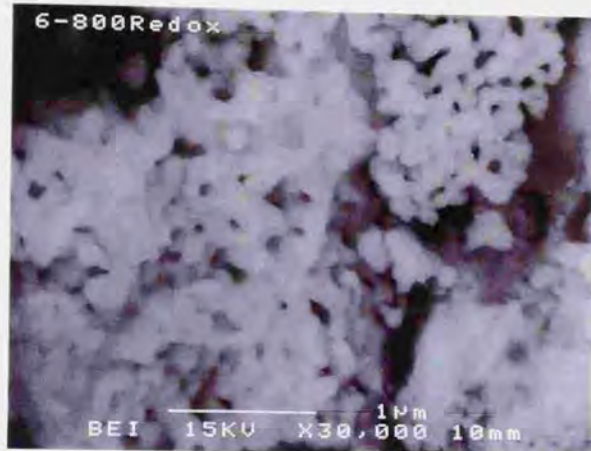
Fig. 6-30. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 800 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

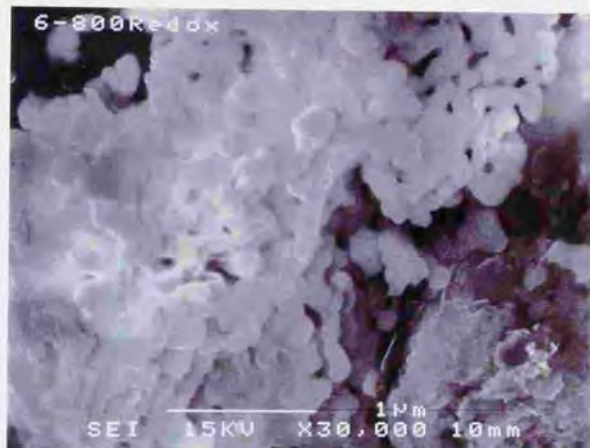


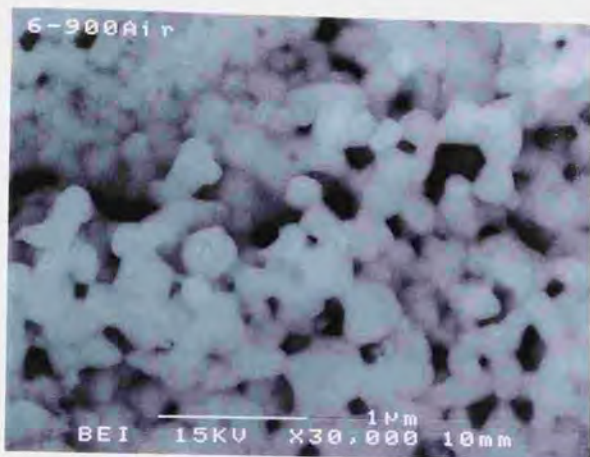
Fig. 6-31. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 800 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

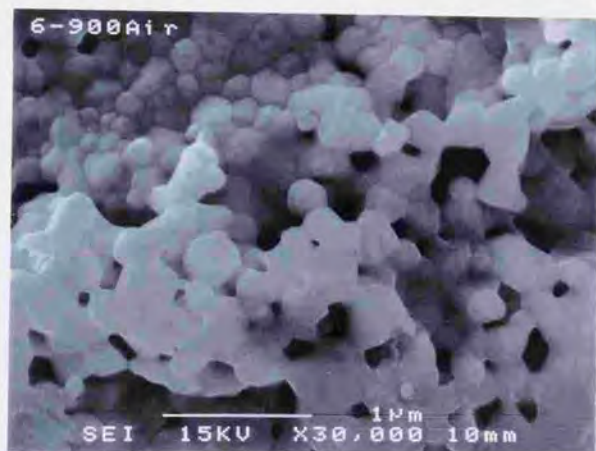


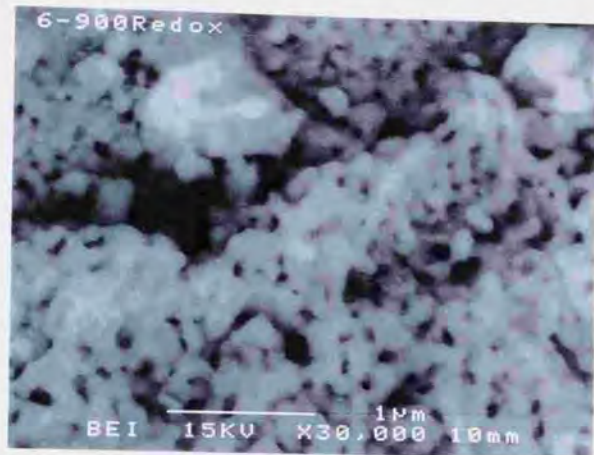
Fig. 6-32. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 900 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

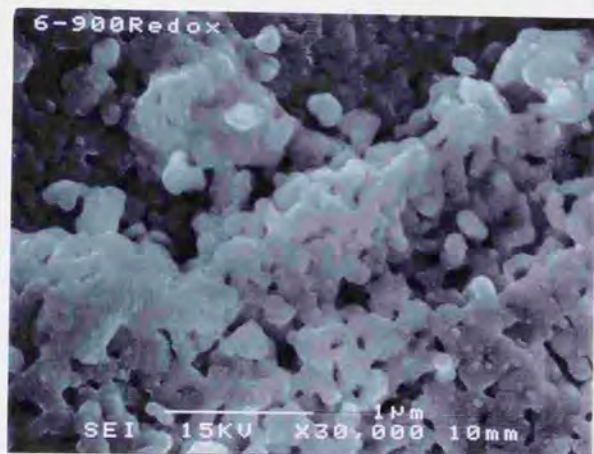


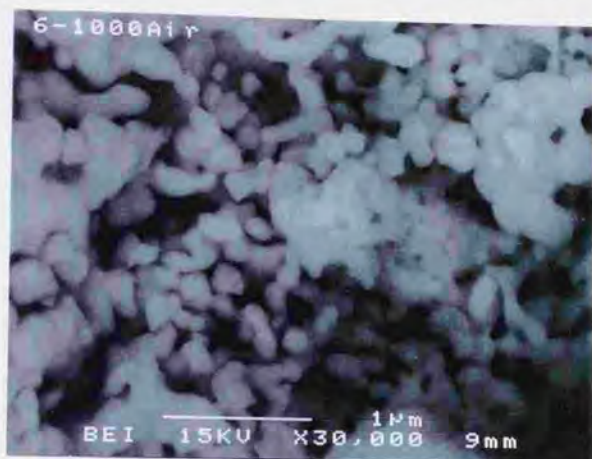
Fig. 6-33. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 900 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

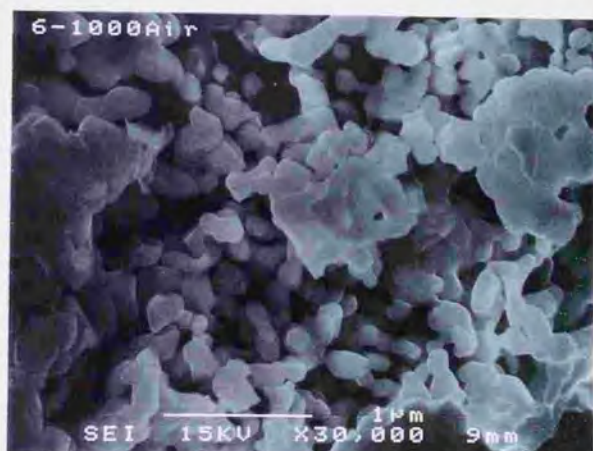


Fig. 6-34. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 1000 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

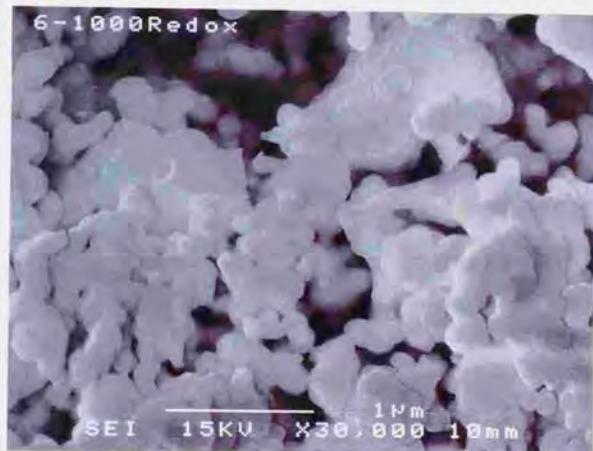


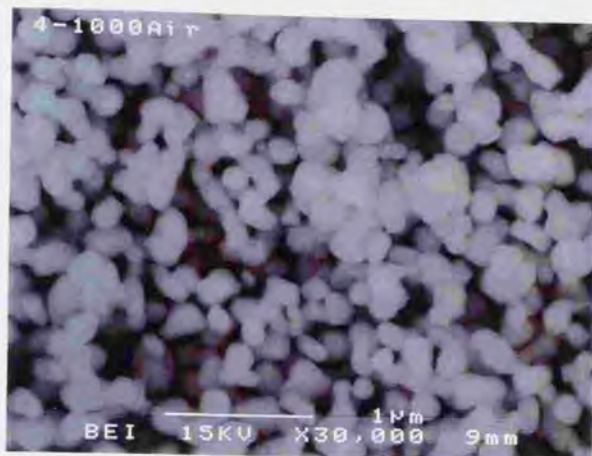
Fig. 6-35. FE-SEM images of $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$ aged at 1000 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

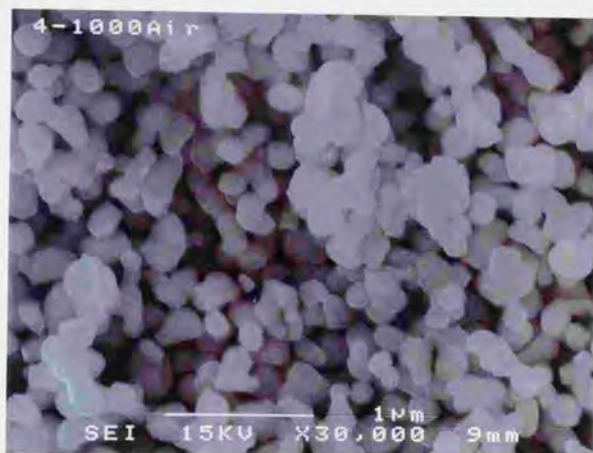


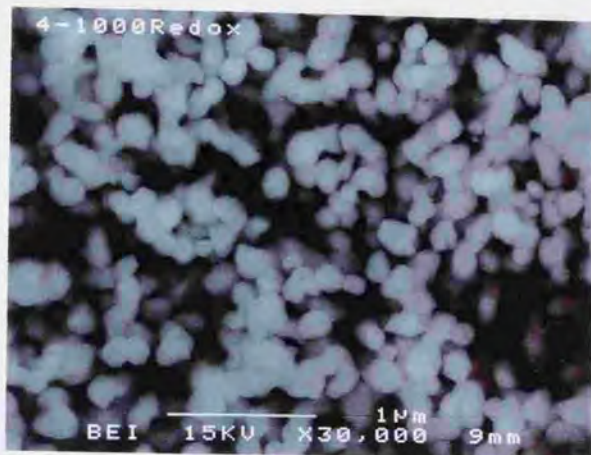
Fig. 6-36. FE-SEM images of LaFeO_3
aged at 1000 °C for 4 h in air.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

a



b

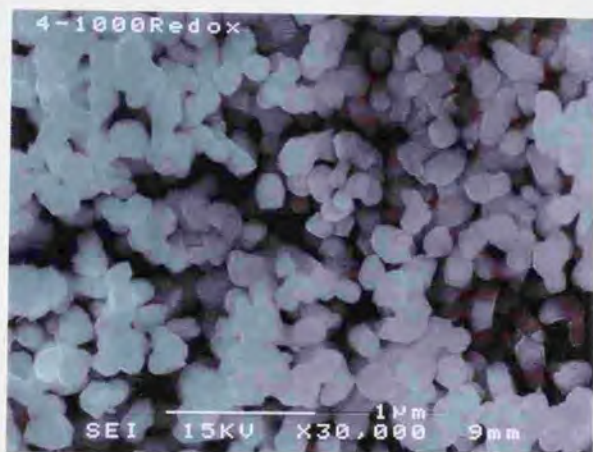


Fig. 6-37. FE-SEM images of LaFeO_3
aged at 1000 °C for 4 h in redox atmospheres.

X30,000

a: Back scattered electron image

b: Secondary electron image

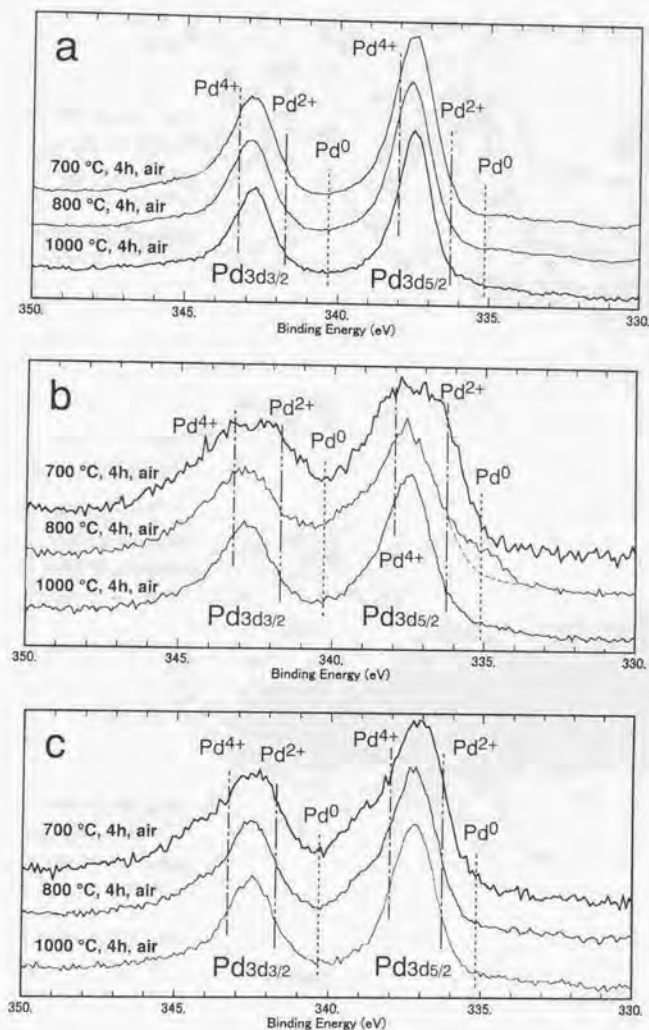


Fig. 6-38. XPS analysis of Pd3d_{3/2} and Pd3d_{5/2} in perovskite powder catalyst calcined in air.

- a: $\text{LaCo}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$,
 b: $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$,
 c: $\text{LaFe}_{0.90}\text{Pd}_{0.10}\text{O}_3$.

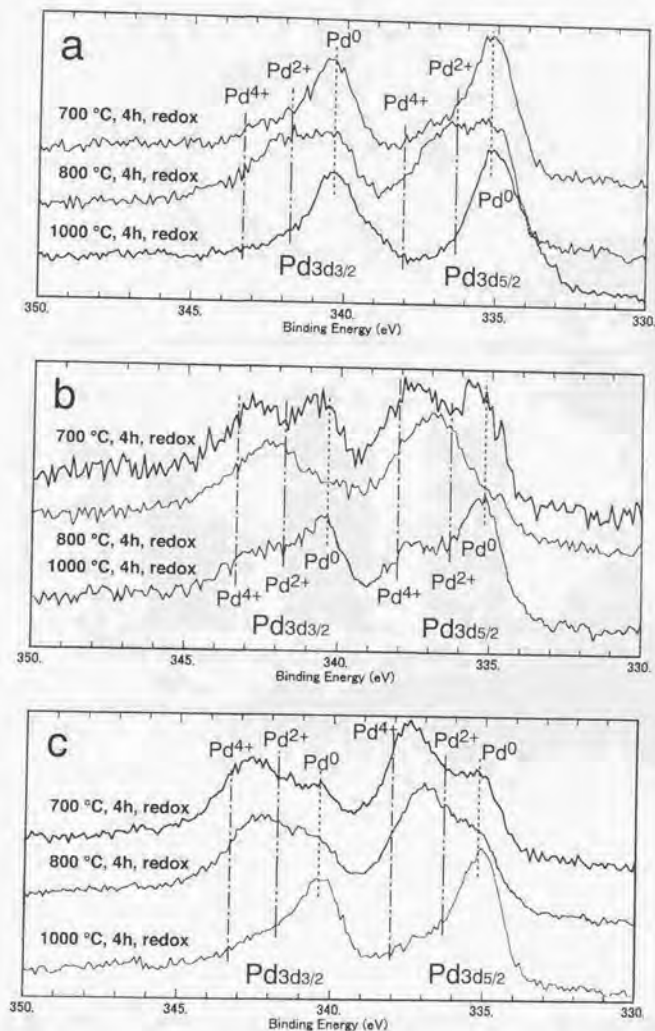


Fig. 6-39. XPS analysis of Pd3d_{3/2} and Pd3d_{5/2} in perovskite powder catalyst aged in redox atmosphere.

a: LaCo_{0.90}Pd_{0.10}O₃,
 b: LaFe_{0.54}Co_{0.36}Pd_{0.10}O₃,
 c: LaFe_{0.90}Pd_{0.10}O₃.

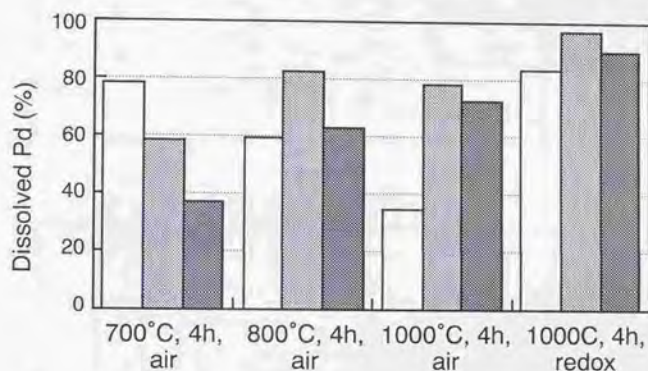


Fig. 6-40. Solution analysis of perovskite powder catalyst.

- ; LaCo_{0.90}Pd_{0.10}O₃,
- ▨ ; LaFe_{0.54}Co_{0.36}Pd_{0.1}O₃,
- ; LaFe_{0.90}Pd_{0.10}O₃.

Dissolved by diluted HCl(2:8) for 12 h.

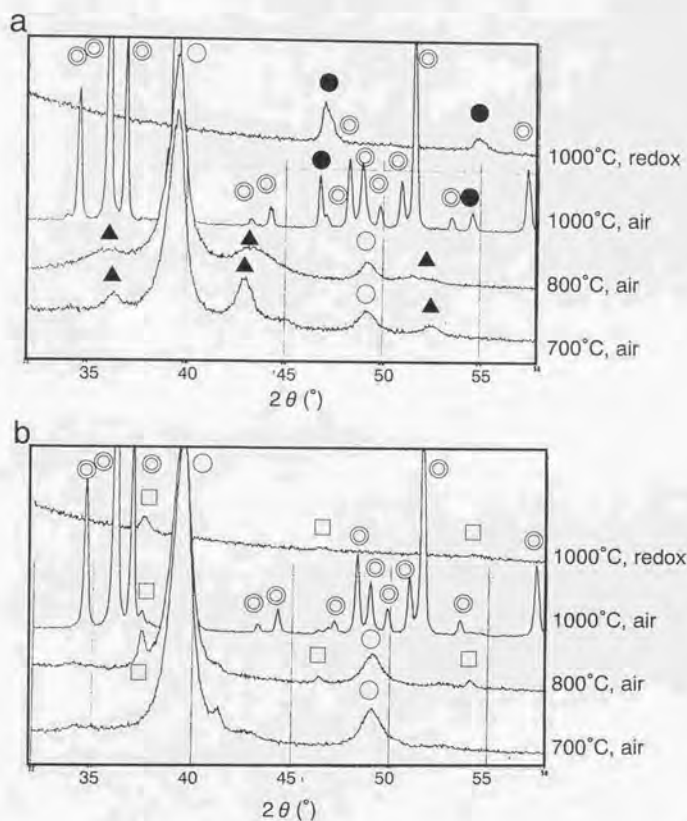


Fig. 6-41. XRD analysis of dissolved perovskite powder catalyst.

Samples: a; $\text{LaCo}_{0.9}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$.

b; $\text{LaFe}_{0.54}\text{Co}_{0.36}\text{Pd}_{0.1}\text{O}_3$.

Measurement: Co K α radiation

□; perovskite, ○, PdO, ●, Pd, ⊙, $\text{La}_2\text{Pd}_2\text{O}_5$, ▲; Co_3O_4

第7章；総括

1. 自動車排気ガス浄化用ペロブスカイト触媒の構造と機能
2. 本研究の意義と今後の展開

第7章 総括

1. 自動車排気ガス浄化用ペロブスカイト触媒の構造と機能

本研究では、結晶性セラミックスの1つであるペロブスカイト型複合酸化物の触媒活性点を原子レベルで制御し、複数の機能を組み合わせることにより、自動車排気ガス浄化用触媒として求められる三元活性の高速応答性と耐久性とを実現した。すなわち $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ペロブスカイト型複合酸化物粉末と $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ セリウム系複合酸化物粉末を物理混合しパラジウムを担持することにより、自動車触媒の使用される環境下での耐久性に優れ、一酸化炭素と炭化水素の酸化だけでなく窒素酸化物の還元に対する活性が高く、酸化還元雰囲気の変動に対し特異的に高い活性追従性を有する触媒系を実現できた。

この触媒における活性点はPdとペロブスカイト型複合酸化物の両方であると考えられる。 $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ は第3章で検討したように一酸化炭素と炭化水素の完全酸化に対して触媒活性を示すが、窒素酸化物の還元活性は示さない。また ABO_3 型のペロブスカイト型結晶構造を維持したまま、活性金属種であるCoをより多く結晶格子中に分散させることが酸化活性に重要である。Bサイトの60%以上をCoが占めるペロブスカイト型複合酸化物は、高温かつ酸化還元変動雰囲気では K_2NiF_4 型層状結晶構造を持つ複合酸化物に変化し触媒活性が低下することが明らかとなった。

構造安定性に優れた $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ペロブスカイト型複合酸化物にPdを担持した触媒は、一酸化炭素と炭化水素の酸化と窒素酸化物の還元を同時に促進させた。Pdはアルミナやセリア上に担持した場合でも三元触媒活性を示すが、第5章に述べたように耐久性が充分でない。これに対し $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ペロブスカイト型複合酸化物にPdを担持すると、高温かつ酸化還元変動雰囲気下での耐久処理後もPd粒子が微細な状態に保たれ高活性が維持できる。ここでペロブスカイト型複合酸化物が触媒としての役割を担っているのが、単にPdの担体として優

れているのかを考察することが重要である。第6章に述べたようにXPS分析によるとPdの状態はアルミナ上に担持した時は850℃以下で2価、950℃以上で0価であるのに対し、ペロブスカイト型複合酸化物に担持したPdは1050℃以下で通常の2価よりも結合エネルギーが高かった。このことからPdは単純に担持されているのではなく、ペロブスカイト型複合酸化物に固溶あるいは新規な複合酸化物を形成していると考えられる。すなわちペロブスカイト型複合酸化物はPdの担体としてではなく、Pdを含有した新規ペロブスカイト触媒として機能していると考えられる。

次に $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ セリウム系複合酸化物粉末の役割は、物理的に混合することによりペロブスカイト触媒の分散度を向上させ触媒活性を向上させることにある。ここで $\text{Ce}_{0.6}\text{Zr}_{0.3}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ は一般的な CeO_2 に比べて耐熱性が高く、またアルミナやシリカのようにペロブスカイト触媒と固相反応して不活性な反応生成物を形成しない点で優れている。以上が今回の研究成果である自動車排気ガス浄化用ペロブスカイト触媒の構造と各構成要素の機能の概要である。

2. 本研究の意義と今後の展開

本研究のもう1つの狙いは、実用自動車触媒上で起こる複雑な化学反応や状態変化を整理し解明することにより、これからの触媒研究の方向性を示すことにあった。そのため種々の運転条件での自動車排気ガスの成分を酸化性ガスと還元性ガスに整理し、各々に応じて模擬モデルガスを設定した。そしてペロブスカイト触媒を始めとする各種実用触媒を実際のエンジンと車両で評価した結果とモデルガスを用いて評価した結果とを相関付けた。

さらにモデルガス中で耐久処理した触媒を詳細に材料解析するとともに、そのキャラクタリゼーションの結果とプロパン酸化活性との結果から、構造安定性がペロブスカイト触媒の活性支配因子の1つであることを解明した。このように複雑な要因の絡む実用自動車触媒の特性を、触媒化学や結晶化学の基礎的知見と照らし合わせて明らかにできた。このことは次世代

の触媒の研究開発にとって、極めて重要で有効な手法だと考えている。

特に従来明らかでなかったペロブスカイト触媒に複合したPdの状態について説明することを試み、ペロブスカイト触媒にPdを担持した試料の他、アルコキシド法によりPdを共沈させたペロブスカイト触媒を調製しその状態を解析した。いずれの手法により調製した場合もペロブスカイト触媒の組成を制御することにより、自動車触媒の使用される環境下の酸化還元雰囲気と温度の変動に応じてPdはペロブスカイト型結晶構造への固溶と結晶からの析出を繰返しながら高分散状態を維持できることが明らかとなった。従来の自動車触媒において活性種である貴金属は、調製時にナノオーダーで分散していても使用過程中に粒子として成長し、再分散することはなかった。Pdを担持した $\text{La}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_3$ ペロブスカイト触媒はPdOや還元状態では金属Pdとして存在していた粒子が、自動車触媒の使用される環境下においてペロブスカイト型結晶に固溶することにより再び高分散状態になることが出来る新しい機能を示している。本研究により示されたこの新しい機能は、使用過程中に貴金属が自己再生し高活性な状態を維持できる『インテリジェント触媒』として示唆に富んでおり、今後Pd以外の貴金属に対しても同様の手法の応用と発展が期待できることを記して本研究の総括とする。

謝辭

謝辞

本研究とその論文完成にあたり、多くの方々のご指導、ご援助を賜りました。ここに謹んでお礼申し上げます。

特に研究当初より本論文の完成まで一貫して的確かつ丁寧なご指導を頂きました東京大学大学院工学系研究科教授、御園生誠先生に厚く御礼申し上げます。また助教授の水野哲孝先生をはじめ御園生研究室の方々にも、ご指導とご協力を頂き謹んでお礼申し上げます。

株式会社豊田中央研究所の木村希夫様には、ご指導と激励を頂きましたことを心からお礼申し上げます。また同社の土井晴夫様、横田幸治様、曾布川英夫様、堂前和彦様、松岡世里子様からもご援助いただき感謝いたします。キャタラー工業株式会社研究開発部の松浦慎次様、佐藤容規様にも大変お世話になりました。北興化学工業株式会社の金子公良様のご協力にお礼申し上げます。自動車触媒の研究に着手するきっかけを与えていただきました友人の川端啓一君とニッカトー株式会社社長の河波利夫様に心から感謝いたします。

さらにダイハツ工業株式会社では社長の新宮威一様と常務取締役の木下孝彦様にご援助頂き厚くお礼申し上げます。技術開発部部長の藤枝靖男様、主査の前田敏彦様、長谷川国生様、パワートレーン部部長の白石皎様、材料技術部部長の安部正浩様をはじめ多くの方々のご指導をいただきました。また、材料技術部の藤川寛敏様、高橋一郎様にもご協力いただき感謝いたします。東坂悟様はじめ第1系の皆様には大変お世話になりありがとうございました。また共同研究者であります丹功さん、山田浩次さん、山本真里さんとは苦楽を共にし、何とか研究を完成できたことを感謝いたします。

紙面に限りがあり、お世話になった皆様のお名前を書ききれなかったことをおわびいたします。最後に、家庭を顧みない日々を詫びるとともに、いつも支え続けてくれる家族に感謝します。

平成10年（1998年）5月

田中裕久

