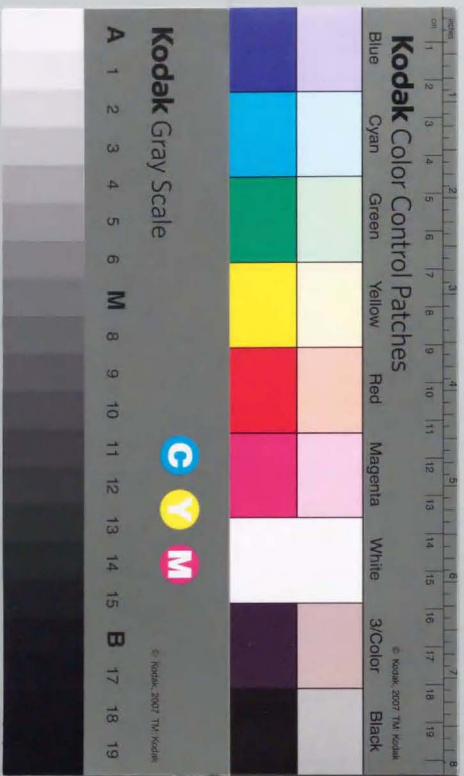


自動車排ガスの浄化触媒に関する研究

松本 徳一



①

自動車排ガスの浄化触媒に関する研究

松本伸一

目次

|   |     |
|---|-----|
| 第1章 序論  | 1   |
| 1.1 緒言  | 1   |
| 1.2 自動車の排ガス浄化触媒の特徴と触媒構成                                   | 1   |
| 1.3 自動車の排ガス浄化触媒に関する既往の研究                                  | 5   |
| 1.4 自動車の排ガス浄化触媒に課せられている現状の課題                              | 6   |
| 1.5 本研究の目的および概要   | 7   |
| 引用文献  | 9   |
| 図表  | 11  |
| 第2章 基材のセル構造とそれら基材を用いた自動車用排ガス触媒の活性および耐久性                   | 16  |
| 2.1 緒言  | 16  |
| 2.2 実験方法  | 17  |
| 2.3 結果と考察   | 20  |
| 2.4 結論  | 25  |
| 引用文献  | 26  |
| 図表  | 27  |
| 第3章 三元触媒の高温熱劣化の要因解析とその改良                                  | 40  |
| 3.1 緒言  | 40  |
| 3.2 実験方法  | 41  |
| 3.3 結果と考察   | 44  |
| 3.4 結論  | 50  |
| 引用文献  | 52  |
| 図表  | 53  |
| 第4章 NO <sub>x</sub> 選択還元触媒、Cu-ZSM-5触媒の活性と耐久性              | 73  |
| 4.1 緒言  | 73  |
| 4.2 実験方法  | 74  |
| 4.3 結果と考察   | 76  |
| 4.4 結論および実用への展望   | 84  |
| 引用文献  | 86  |
| 図表  | 88  |
| 第5章 NO <sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒の発見と研究開発                       | 110 |
| 5.1 緒言  | 110 |
| 5.2 NO <sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒の発見と新しいNO <sub>x</sub> 浄化概念の確立 | 111 |
| 5.3 NO <sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒の材料探索と実用触媒の開発                  | 117 |
| 5.4 NO <sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒の劣化解析とそれらにもとづく改良               | 121 |
| 5.5 結論  | 126 |
| 引用文献  | 127 |
| 図表  | 128 |

|  |     |
|--|-----|
| 第6章 総括   | 150 |
| 6.1 自動車の排ガス浄化触媒における基材の機能                         | 150 |
| 6.2 三元触媒における高温熱劣化の要因とその改良                        | 151 |
| 6.3 自動車の排ガス浄化触媒としてのCu-ZSM-5触媒の機能と実用面での限界         | 152 |
| 6.4 自動車の排ガス浄化触媒としてのNO <sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒の構造と機能 | 153 |
| 6.5 本研究の意義と今後の展開                                 | 154 |
| 引用文献   | 155 |
| 発表論文リスト  | 157 |
| 総説、解説、参考文献                                       | 159 |
| 謝辞   | 160 |

## 第1章 序論

### 1.1 緒言

自動車が19世紀に実用化されて以来100年以上経過した現在では、それはわれわれにとってなくてはならない存在になっている。自動車の動力源は、実用化の当初から、化石燃料を燃焼する内燃機関、すなわちガソリンエンジンとディーゼルエンジンであり、現在でも基本は変わっていない。自動車は数10 dm<sup>3</sup>の燃料タンクを搭載しており、1回の給油で数100 km走行できる利便性の高い乗り物である。

ところが、1960年代以降、モータリゼーションの急速な発展にともなう、交通の集中する都市部を中心に、自動車から排出される有害物質による人体への悪影響が顕在化してきた。このような状況のなかで、アメリカ合衆国と日本の政府による自動車から排出される有害物質（以下排ガスと呼ぶ）を法令によって規制する動きと、自動車メーカーによる自動車の排ガス低減技術の開発がスタートした。最初の厳しい排ガス規制はアメリカ合衆国の1975年規制と日本の昭和50年度規制であった。それは当時の自動車の排ガスを90%程度減少させなければならない規制であった。その後、両国でのさらに厳しい規制、ヨーロッパ諸国の規制が続き、アジア、オセアニアなど世界各国にその動きはひろがっている。さらに、最近では地球規模の環境問題であるCO<sub>2</sub>低減についても緊急の課題としてクローズアップされ、自動車には燃費向上と排ガスのクリーン化を両立させることが求められている。

自動車の排ガス低減技術は、1960年代から1970年代にかけて、エンジンの燃焼改良、排ガス再循環システム、マニフォルドリアクター、触媒など様々な技術が検討された。そのようななかで、1977年に実用化された三元触媒システムは排ガス中の炭化水素(HC)、CO、ならびに一窒素窒素および二酸化窒素(NO<sub>x</sub>)を同時に除去できる非常に優れた特性を発揮した。それ以降、自動車の排ガス浄化システムのほとんどすべてが三元触媒システムになり、現在に至っている。

第1章では自動車の排ガス浄化触媒の特徴と触媒構成、およびそれに関する既往の研究を概観し、自動車の排ガス浄化触媒が抱えている現状の課題と、本研究の目的、およびその概要を示す。

## 1. 2 自動車の排ガス浄化触媒の特徴と触媒構成

### 1. 2. 1 自動車の排ガス浄化触媒の機能

自動車に用いられるエンジンの排ガスは、エンジンの燃焼室内における燃料と空気との混合気の燃焼により生成する  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、および残った  $\text{N}_2$  が主成分であるが、不完全燃焼による未燃の  $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  などの還元性ガス、および  $2000^\circ\text{C}$  以上の高温燃焼のために生成する  $\text{NO}_x$  や、残った  $\text{O}_2$  などの酸化性ガスを含む。また、燃料中の  $\text{S}$  などに由来する  $\text{SO}_2$  や  $\text{H}_2\text{S}$ 、エンジン潤滑油中の  $\text{P}$  に由来する  $\text{P}$  化合物、その他  $\text{N}_2\text{O}$  や  $\text{NH}_3$  などが含まれる場合もある。これらの成分の排ガス中での組成は自動車の運転条件によって大きく変化する。通常のガソリンエンジンの排ガス組成 [1] を図 1. 1 に示す。横軸は空気と燃料の質量比 (空燃比:  $A/F$ ) を示し、化学当量点、すなわち理論空燃比 (通常のガソリンの場合は  $A/F=14.6$ ) を境に、空燃比がそれより小さい場合は燃料過剰の還元雰囲気、大きい場合には空気過剰の酸化雰囲気になる。

現在、自動車の排ガス浄化に関して、ガソリンエンジンでは三元触媒が一般的に用いられている。また最近では、その数はまだ全自動車の 1% に満たないものであるが、希薄燃焼ガソリンエンジンの排ガス浄化触媒として、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒や  $\text{NO}_x$  選択還元型触媒といった新しいタイプの触媒が実用化されてきている。それらの新しい触媒については本論文の第 4 章、第 5 章に詳しく述べるので、ここでは一般的な三元触媒について基本的な機能と構成について説明する。

三元触媒の空燃比に対する排ガス浄化特性を図 1. 2 に示す。 $\text{CO}$  と  $\text{HC}$  は酸化雰囲気で高い浄化率を示し、 $\text{NO}_x$  は還元雰囲気で高い浄化率を示す。3 成分とも高い浄化率がえられるのは化学当量点の理論空燃比近傍のみの狭い領域である。この領域のことを  $A/F$  ウィンドウと呼ぶ。

三元触媒を用いた自動車の排ガス浄化システムの構成を図 1. 3 に示す。 $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  固溶体からなる固体電解質型の酸素センサによって排ガスの化学当量点を検出し、その信号を燃料供給系にフィードバックしてエンジンの空燃比を常に理論空燃比近傍のように制御している。この制御により排ガスの雰囲気は三元触媒の  $A/F$  ウィンドウ近傍に常にあり、 $\text{HC}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{NO}_x$  の 3 成分とも高い浄化率をえることができる。また、排ガスは化学当量点を中心に、酸化雰囲気と還元雰囲気とを繰り返す変動雰囲気となる。

自動車の排ガス触媒は化学工業で用いられる触媒と異なり、大きく変動する条件下で数%以下の薄い濃度のガスに対して高い活性をもたなければならない。また、もう 1 つ

の大きな課題として、長時間活性を維持するための高い耐久性をもつ必要がある。 $1000^\circ\text{C}$  程度に耐える耐熱性と、燃料やエンジン潤滑油に由来する  $\text{S}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Cl}$ 、 $\text{Ca}$  等の触媒毒物質に耐える耐被毒性が要求される。このような要求から、自動車の排ガス浄化触媒の活性種は過去  $\text{Cr}$ 、 $\text{Mn}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Ni}$  等種々の金属類が検討されたが、結局貴金属しか使用しえないという結論になり、現在に至っている。

### 1. 2. 2 自動車の排ガス浄化触媒と貴金属資源

自動車の排ガス浄化触媒に使用されている  $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Rh}$  の 3 種類の貴金属について、資源的な配慮、すなわちなるべく少量の貴金属で活性を有効に引き出す技術開発は、本研究の主題とはしないが、重要なことである。各貴金属の 1997 年度の需要と供給について表 1. 1 に示す [2]。3 種類の貴金属資源は地球上に備わっており、 $\text{Pt}$  と  $\text{Rh}$  の主生産国は南アフリカ共和国であり、 $\text{Pd}$  についてはロシア共和国が主生産国である。需要についてみると  $\text{Pt}$  は宝飾類がもっとも多いが、自動車の排ガス浄化触媒用としては総需要の 35% を使用している。 $\text{Pd}$  については電気部品などの用途が多い。自動車の排ガス浄化触媒用としての  $\text{Pd}$  は、貴金属のなかでは比較的安価であったことから、ここ数年間で非常な需要の伸びがあり、1997 年では総需要の 42% にまで達している。 $\text{Rh}$  は  $\text{Pt}$  の副産物として生産され、その供給量も  $\text{Pt}$  の 1/10 の、年 14t と非常に少ない。需要では、自動車の排ガス浄化触媒用として 90% を消費している。

一方では、廃触媒からの貴金属リサイクルも自動車の排ガス浄化触媒が実用化されるのと時期を同じくして廃触媒からの貴金属回収技術の開発がおこなわれ、現在では自動車の排ガス浄化触媒用として  $\text{Pt}$  は需要量の 20% 程度が、 $\text{Pd}$  は 5% が、 $\text{Rh}$  は 12% がリサイクル市場からまかなわれている。しかしながら、ここ数年をみるとリサイクル市場から供給される貴金属量はほとんど増加がみられず [2]、現状ではその供給の大部分は鉱山からの供給に頼らざるをえない状況である。もっとも多く供給される  $\text{Pd}$  でも年産 200 t 程度と、他の工業用材料の資源にくらべて極端に少ない。これら  $\text{Pt}$ 、 $\text{Pd}$ 、 $\text{Rh}$  の供給に矛盾することなく、自動車の排ガス浄化触媒にはそれらを有効に使用しなくてはならない。貴金属を有効に活用する技術開発については、本研究では第 2 章で若干触れる程度であるが、自動車の排ガス浄化触媒にとっては、触媒機能を高性能化する技術開発と同時に進めなければならない重要な課題である。

貴金属を有効に活用するという観点の研究は比較的安価で供給量も  $\text{Pt}$  や  $\text{Rh}$  にくら

べて多い Pd を中心に研究がされてきている。Gandhi ら [3]、Adams ら [4] は Pd に Mo や W を添加すると Pd の活性が向上すると報告している。村木らは Pd に La を添加すると Pt/Rh と同等の NO<sub>x</sub> 浄化活性をもつと報告している [5,6]。新庄らは Pd に Ba を添加すると HC による Pd の被毒が緩和され、HC 浄化活性が向上すると報告している [7, 8]。さらに、最近では Pd のみを使用した三元触媒の実用化例が報告されている [9]。しかしながら、今後ますます厳しくなる環境課題に対応するために、自動車の排ガス浄化触媒の使用量は増加していくことが予測され、リサイクル貴金属が供給源として大きなウエイトを占めるまでは Pd という 1 つの貴金属種に偏って使用することは資源的にみて危険といわざるをえない。Pt、Pd、Rh をそれぞれの特性を活かしながらバランス良い使用量を考慮していくことが、今後ますます重要になってくると思われる。

### 1. 2. 3 自動車の排ガス浄化触媒の構成

自動車の排ガス浄化触媒の材料は活性種として主に Pt、Pd、Rh の 3 種の貴金属が使われている。これらの貴金属を高分散に担持する担体は比表面積が数 10-数 100 m<sup>2</sup>/g の活性アルミナが一般的に用いられている。さらに、貴金属の触媒機能を高めるために助触媒として CeO<sub>2</sub> や La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等が用いられている。これら助触媒の機能については本論文の第 3 章で詳しく述べる。

自動車の排ガス浄化触媒の形態は活性アルミナからなる直径 3 mm 程度の粒状の担体に貴金属が担持されたペレット触媒と、ハニカム形状をしたセラミックスまたはメタル基材の表面に活性アルミナと貴金属からなる触媒層を形成したモノリス触媒に大別される [10]。現在の主流はモノリス触媒であり、その特徴については第 2 章で詳述する。ペレット触媒に用いられる担体の活性アルミナは  $\gamma$  型、 $\delta$  型、等の欠陥スピネル型の結晶構造をもつ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> である。この Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は貴金属を高分散に担持するために、数 10-数 100 m<sup>2</sup>/g の大きな比表面積をもつ材料が選ばれる。また、ペレット触媒はコンバータと呼ばれる金属製の容器のなかに詰め込まれて使われるので、排ガスの流れのなかでペレット間の衝突やペレットと金属製容器との衝突によってペレットが壊れない強度（圧縮破壊強度）、およびそれらがこすり合っても割れない強度（耐アトリション強度）が必要とされる。ペレット触媒では、貴金属担持層は担体表面から数 100  $\mu$ m の間に分布しているのが一般的である。

自動車の排ガス浄化触媒が搭載される位置はエンジンの排気マニフォールド直下のエンジンルーム内に置かれる場合と、1 m 程度下流の車体床下に置かれる場合とに分けられる。前者はマニフォールド触媒コンバータ、英語では Close coupled catalytic converter、あるいは Start-up catalytic converter といわれ、0.5~1 dm<sup>3</sup> 程度の比較的小型の触媒である。エンジンに近い位置にあるため、暖まり易いという利点がある反面、耐熱性の面では不利である。後者の触媒は床下触媒コンバータ、英語では Under floor catalytic converter といわれ、1~3 dm<sup>3</sup> 程度の比較的大型の触媒である。エンジンから遠い位置にあるので暖まりにくいという欠点があるが、耐熱性の面で有利であり、また搭載空間に余裕があるので大きな触媒が使えるという利点がある。一般的に、エンジン排気量が 2 dm<sup>3</sup> 以下の小型車では前者の触媒が多く使われ、排気量が 2 dm<sup>3</sup> 以上の大型車では後者の触媒が多く使われている。

### 1. 3 自動車の排ガス浄化触媒に関する既往の研究

自動車の排ガス浄化触媒のなかで三元触媒については触媒種、助触媒、担体、およびモノリス触媒の基材についてそれぞれ様々な検討がなされてきており、数多くの報告や総説が出されている [11-16]。しかしながら、自動車の排ガスに特有な変動する雰囲気下の触媒反応挙動や熱劣化の現象など、自動車の排ガス浄化触媒としての基本特性に関する研究は十分であるとはいえない。

自動車の排ガス浄化触媒の性能向上に関しては、1975 年に実用化されて以来、絶えず改良の努力がおこなわれてきている。触媒担体である Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> や助触媒である CeO<sub>2</sub> の耐熱性向上、担持する貴金属の高分散化や耐熱向上が図られてきた [17-21]。しかしながら、それらの研究は自動車の排ガス浄化触媒の個々の構成材料を改良するという視点でおこなわれているものが多く、今後ますます厳しくなる環境課題に対応するためには触媒種、助触媒、担体、およびモノリス触媒の基材という材料面、およびそれらが実際に使われる自動車の排ガス条件面の両面について総合的にとらえ、それらの相互作用について研究、開発を進める必要がある。

前述した三元触媒を用いた自動車の排ガス浄化システムでは、エンジン排ガスの雰囲気変動については Canale、Seiter、Engh らが雰囲気変動周期は 1 秒前後であることを報告している [22-24]。Gandhi らは自動車の排ガス浄化触媒に CeO<sub>2</sub> を添加すると触媒上での雰囲気変動が緩和されることを示した [25]。Schlatter、Herz、Hegedus、

Adavi らは自動車の排ガス浄化触媒の雰囲気変動下での特性について調べ、雰囲気変動が小さいほど高い触媒活性を示すことを報告している [26-29]。村木らは  $Al_2O_3$  に担持した Pt や Pd 上では、雰囲気変動のない定常条件下と比較して、変動雰囲気下で触媒活性が向上する場合があります。それは雰囲気変動の周期や振幅およびガス組成に依存することを報告している [30, 31]。しかしながら、近年開発され実用化された希薄燃焼エンジンにおける排ガス変動は以上述べた研究例における雰囲気変動にくらべてはるかに大きく、また変動周期の変化も大きい [32, 33]。このようなエンジンに対して適した排ガス浄化触媒を開発するにはその雰囲気変動条件をよく観察し、そのような系での反応特性や反応機構について明らかにする必要がある。

酸素過剰雰囲気下で  $NO_x$  を浄化する触媒としては、Cu イオン交換ゼオライト、Pt 担持触媒、 $Al_2O_3$  や各種酸性酸化物触媒などが報告されている [34-40]。しかしながら、いずれもほとんどが実験室レベルの研究であり、実用性の観点で研究されている例はほとんどない。自動車にとって燃費向上と排ガスのクリーン化を両立させなければならないという大きな命題に対して、酸素過剰雰囲気下で  $NO_x$  を浄化する触媒の開発と実用化は必須の課題である。

#### 1. 4 自動車の排ガス浄化触媒に課されている現状の課題

地球環境問題は地球規模の環境問題と、局所的な国レベル、地域レベルでの環境問題に二分される。自動車が地球規模で使用されている現在では（全世界で6億台を超える自動車を使用されているといわれている）、自動車にとってはこの2つの環境問題に対応することは避けて通ることのできない重要な課題である。前者の地球規模の環境問題は温暖化、酸性雨、オゾン層破壊などであり、自動車にとっては  $CO_2$  排出量低減、 $SO_x$ 、 $NO_x$  排出量低減、脱フロンなど、解決すべき課題が山積している。後者の地域レベルの環境問題に対しては、自動車から排出される HC、CO、 $NO_x$  等の有害物質を低減することが主な課題である。

自動車の排ガスから有害物質を低減させる動きは国レベルの法令による規制値の推移に端的にあらわれている。表1、2にアメリカ合衆国とEU（欧州連合）の代表的な排ガス規制値の推移を示す。自動車の排ガス浄化触媒は1974年にアメリカ合衆国と日本で実用化されて以来、自動車の排ガス低減技術の主役として今日に至っている。アメリカ合衆国の例でみると、1979年には自動車の排ガス浄化触媒によって約90%の排

ガスが低減され、1993年からはさらに1/2に低減された。今後は、2003年にさらに1/2にしようとする提案が出されている。また、カリフォルニア州政府では独自に排ガス規制を実施しており、同時期には1/10にしようとする提案である。これは実に自動車の排ガス浄化触媒に要求される浄化率が99%以上という非常に厳しい課題である。欧州諸国では自動車の排ガス浄化触媒の導入こそ1984年と、アメリカ合衆国や日本にくらべて10年遅れたが、その後の排ガス規制は着々と進められ、1996年にはアメリカ合衆国と同レベルの規制値が実施された。今後の動きはアメリカ合衆国と同様非常に厳しい規制値が提案されている。

その他、日本では2000年に排ガスを現状の1/3にすることが決定されており、またアジア諸国、中南米諸国など、地球規模で排ガス規制が強化されようとしている。このような動きのなかで、自動車の排ガス浄化触媒にはより一層の高性能化、耐久性の向上が必要である。

もう一方の課題である  $CO_2$  排出量の低減については、1997年12月に開催された第3回気候変動枠組み条約締約国会議（COP3）の決定にみられるように、早急に対応を迫られている課題である。自動車にとってみれば、製造時および使用時の両方にかかわる課題であるが、後者についてだけでも自動車単体の燃費向上、交通流の効率化など幅広くとらえた対応策が必要とされている。そのようななかで、本研究の主題である自動車の排ガス浄化触媒の立場で考えた場合、自動車単体の燃費向上によって効果的な手段である希薄燃焼エンジンやディーゼルエンジンの排ガス浄化に有効な触媒を開発することが、 $CO_2$  排出量の低減とクリーンな排ガスを両立するための鍵をにぎる重要な課題であるといえよう。

#### 1. 5 本研究の目的および概要

本研究は自動車の排ガス浄化触媒に求められる、1. 4 で示した2つの課題、すなわち三元触媒機能の高性能化と耐久性の向上、および希薄燃焼エンジンの排ガス浄化に酸素過剰雰囲気下でも  $NO_x$  を浄化できる触媒の開発と実用化を目的とした。そのため、触媒を構成する基材、担体、助触媒、触媒金属の各材料、およびエンジンの排ガス条件、すなわち触媒の使われ方まで、自動車の排ガス浄化触媒の性能にかかわるパラメータについて総合的にとらえ、2つの大きな課題の解決をめざした。

本論文は6章からなり、2章以下の内容は次のとおりである。

第2章では、モノリス触媒についてセラミックス基材のセル壁の厚さ、基材の外形状、およびセル形状が三元触媒の活性と耐久性に与える影響を検討し、触媒性能改良への指針を明らかにする。

第3章では、三元触媒の高温熱劣化の現象を取り上げ、その熱劣化要因を明らかにする。それにもとづいて、三元触媒の担体である活性アルミナの結晶相転移を抑制する目的で添加元素の種類と添加量を検討し、その熱劣化抑制方法と抑制機構について明らかにする。また、助触媒である  $\text{CeO}_2$  について  $\text{La}_2\text{O}_3$  や  $\text{ZrO}_2$  との固溶体形成によって、その熱収縮を抑制する手法を検討し、その機構について明らかにする。

第4章では、希薄燃焼エンジン用の排ガス浄化触媒として、Cu イオン交換ゼオライト触媒の可能性について研究した結果について述べる。まず、希薄燃焼エンジンの排ガス中での  $\text{NO}_x$  に対する反応活性と触媒上の反応活性種の状態について明らかにする。つぎに、触媒の耐久性について検討し、その劣化機構について明らかにする。最後に自動車排ガス浄化触媒としての実用性について展望する。

第5章では、自動車特有の変動する雰囲気に着目して希薄燃焼エンジンの排ガス中の  $\text{NO}_x$  浄化技術について検討し、新しい現象の発見から実用化に至った研究成果について述べる。まず、希薄燃焼エンジンの排ガス条件と三元触媒による  $\text{NO}_x$  の浄化挙動を検討し、そこで起こっている現象を明らかにする。つぎに、エンジンの排ガス条件を模擬した反応実験、吸着実験等により変動する雰囲気下での  $\text{NO}_x$  の浄化機構を明らかにする。さらに、その浄化機構に基づいて触媒を設計し、耐久性について検討して実用触媒の開発指針を明らかにする。

第6章では、第1章から第5章までの総括を行った後、今後の課題について述べ、本論文の結論とする。

## 引用文献

1. J. C. Kummer, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 6, 177 (1980).
2. Johnson Matthey, Platinum, 1998.
3. H. S. Gandhi and K. M. Adams, U. S. Patent 284762 (1981).
4. K. M. Adams and H. S. Gandhi, U. S. Patent 284759 (1981).
5. H. Muraki, H. Shinjho, H. Sobukawa, K. Yokota and Y. Fujitani, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 25, 202 (1986).
6. H. Muraki, H. Shinjho and Y. Fujitani, *Appl. Catal.*, 22, 325 (1986).
7. 新庄博文, 横田幸治, 土井晴夫, 杉浦正治, 松浦慎次, 日本化学会誌, 10, 779 (1995).
8. 新庄博文, 鈴木正, 高橋直樹, 横田幸治, 杉浦正治, 松浦慎次, 日本化学会誌, 5, 433 (1996).
9. S. Matsuura, A. Hirai, K. Arimura and H. Shinjoh, *SAE Paper*, 950257 (1995).
10. 松本伸一, 化学と工業, 46, 1813 (1993).
11. J. Wei, *Adv. Catal.*, 24, 57 (1975).
12. F. G. Dwyer, *Catal. Rev.*, 6, 261 (1972).
13. M. Shelef, K. Otto and N. C. Otto, *Adv. Catal.*, 27, 311 (1978).
14. K. C. Taylor, *Catal. Sci. Tech.*, 5, 119 (1984).
15. W. S. Briggs, *Appl. Ind. Catal.*, 3, 241 (1984).
16. 触媒学会編, 小野哲嗣, "触媒講座 9", 講談社 (1985), p189.
17. 荒井弘通, 表面, 17, 746 (1979).
18. J. C. Summers and L. L. Hegehus, *J. Catal.*, 51, 185 (1978).
19. 大原隆, 小野哲嗣, 市原昭一, 齋藤浩一, 特許公報 昭 51-27437 (1976).
20. 中島史登, 竹内将人, 下河辺伊久夫, 特許公報 昭 46-25369 (1971).
21. J. C. Summers and A. S. Ausen, *J. Catal.*, 52, 445 (1978).
22. R. P. Canale, S. R. Winegarden, C. R. Calson and D. L. Miles, *SAE Paper*, 780205 (1978).
23. R. E. Seiter and R. J. Clark, *SAE Paper*, 780203 (1978).
24. G. T. Engh and S. Wallman, *SAE Paper*, 770295 (1977).
25. H. S. Gandhi, A. G. Piken, M. Shelef and R. G. Delosh, *SAE Paper*, 760201 (1976).



26. L. C. Hegedus, J. C. Summers, J. C. Schlatter and K. Baron, *J. Catal.*, 56, 321 (1979).
27. J. C. Schlatter, R. M. Sinkevitch and P. J. Mitchell, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 51 (1983).
28. R. K. Herz, *ACS Symp. Ser.*, 178, 59 (1982).
29. M. K. Adawi, A. D. Briggs, R. G. Delosh and C. S. Smith, U. S. Patent 4024706 (1977).
30. H. Muraki, H. Shinjho, H. Sobukawa, K. Yokota and Y. Fujitani, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 24, 43 (1985).
31. 村木秀昭, 曾布川英夫, 藤谷義保, 日本化学会誌, 1985, 176.
32. K. Nakanishi, S. Iguchi, H. Okano, T. Okumura and S. Matsushita, FISITA, 925020 (1992).
33. T. Inoue, S. Matsushita, K. Nakanishi and H. Okano, *SAE Paper*, 930873 (1993).
34. M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today*, 10, 51 (1991).
35. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, *Appl. Catal.*, 64, L1 (1990).
36. Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki and T. Ito, *Catal. Lett.*, 6, 239 (1990).
37. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki and T. Ito, *Appl. Catal.*, 75, L1 (1991).
38. G. Zhang, Y. Yamaguchi, H. Kawakami and T. Suzuki, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1, L15 (1992).
39. A. Obuchi, A. Ohi, N. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno and H. Obuchi, *Appl. Catal. B: Environ.*, 2, 71 (1993).
40. R. Burch, P. I. Millington and A. P. Walker, *Appl. Catal. B: Environ.*, 4, 65 (1994).

Table 1.1. Supply and demand of precious metals in 1997.

|                     | Precious metals |                |               |
|---------------------|-----------------|----------------|---------------|
|                     | Pt              | Pd             | Rh            |
| <b>Supply</b>       |                 |                |               |
| South Africa        | 115.1 t         | 56.3 t         | 11.7 t        |
| Russia              | 28.0 t          | 149.3 t        | 7.5 t         |
| Others              | 11.5 t          | 19.3 t         | 0.5 t         |
| <b>Total supply</b> | <b>154.6 t</b>  | <b>225.5 t</b> | <b>19.7 t</b> |
| <b>Demand</b>       |                 |                |               |
| Autocatalyst gross  | 57.2 t          | 96.4 t         | 12.9 t        |
| recovery            | (11.5 t)        | (4.6 t)        | (1.5 t)       |
| Chemical            | 7.3 t           | 7.5 t          | 1.1 t         |
| Electrical          | 9.6 t           | 78.1 t         | 0.3 t         |
| Jewelry             | 67.1 t          | 8.1 t          | -             |
| Others              | 32.0 t          | 46.5 t         | 1.5 t         |
| <b>Total demand</b> | <b>161.7 t</b>  | <b>232.0 t</b> | <b>14.3 t</b> |

Table 1.2. Emissions standards for passenger cars in U.S.A. and European Union.

| U.S.A.                | HC           | CO         | NO <sub>x</sub> |
|-----------------------|--------------|------------|-----------------|
| before 1973           | 3.4 g/mile   | 39 g/mile  | 3.0 g/mile      |
| 1974 to 1978          | 1.5 g/mile   | 15 g/mile  | 2.0 g/mile      |
| 1979 to 1992          | 0.41 g/mile  | 3.4 g/mile | 1.0 g/mile      |
| after 1993            | 0.25 g/mile  | 3.4 g/mile | 0.4 g/mile      |
| after 2003 (proposed) | 0.125 g/mile | 1.7 g/mile | 0.2 g/mile      |

| European Union                                | HC       | CO        | NO <sub>x</sub> | HC + NO <sub>x</sub> |
|---|----------|-----------|-----------------|----------------------|
| before 1983                                   | -        | 25 g/km   | -               | 6.5 g/km             |
| 1984 to 1991<br>(available unleaded gasoline) | -        | 25 g/km   | -               | 6.5 g/km             |
| 1992 to 1995                                  | -        | 2.72 g/km | -               | 0.97 g/km            |
| 1996 to 2000                                  | -        | 2.2 g/km  | -               | 0.5 g/km             |
| after 2000                                    | 0.2 g/km | 2.3 g/km  | 0.15 g/km       | -                    |
| after 2005 (proposed)                         | 0.1 g/km | 1.0 g/km  | 0.08 g/km       | -                    |

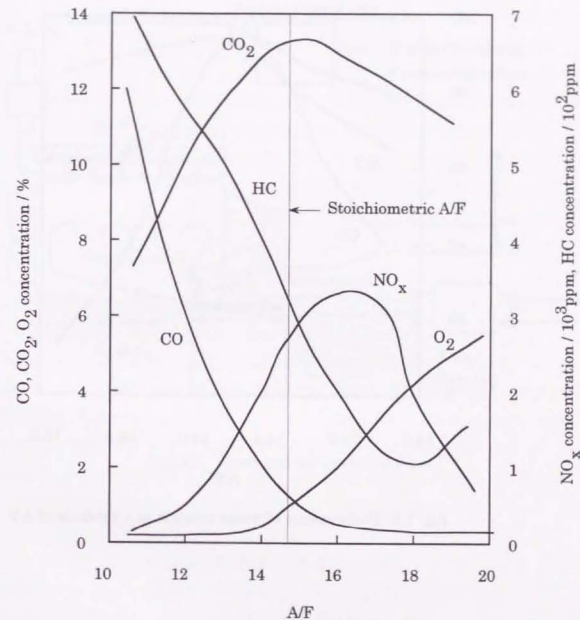


Fig. 1.1. Concentrations of CO, NO<sub>x</sub>, HC (as hexane), O<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> emitted by spark-ignited engine as a function of the intake A/F.

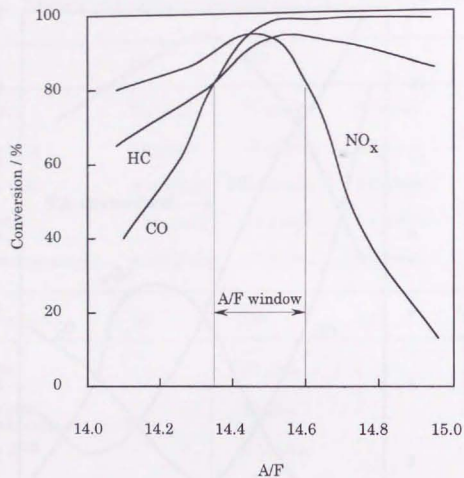


Fig. 1.2. Performance of 3-way catalyst as a function of A/F.

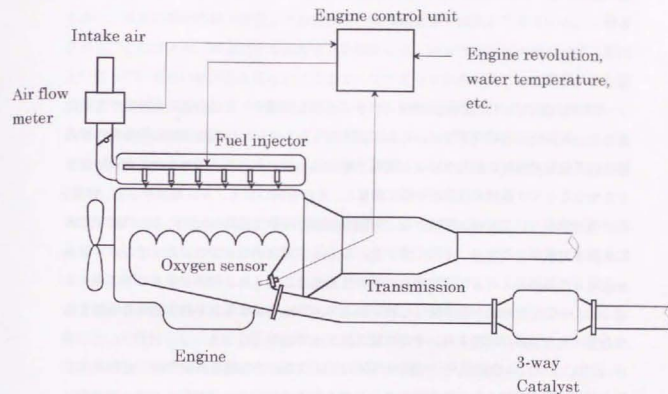


Fig. 1.3. Electronic A/F control system.

## 第2章 基材のセル構造とそれら基材を用いた自動車の排ガス浄化触媒の活性および耐久性

### 2. 1 緒言

自動車の排ガス浄化触媒は1970年代半ばに酸化触媒が、ついで三元触媒が実用化された。実用化の初期段階では、それは活性アルミナからなる直径3mm程度の粒状の担体に貴金属が担持されたベレット触媒であった。1980年代に入ると、ハニカム形状をしたセラミックス基材の技術が大幅に進歩し、それを用いたモノリス触媒が小型、軽量、高い反応効率という有利な特性から、自動車の排ガス浄化触媒としての主役の座を急速にベレット触媒から奪い、今日に至っている[1]。現在の日本では、ガソリンエンジンを搭載した乗用車、および貨物用自動車はほとんどにモノリス触媒が使われている。また、ディーゼルエンジンを搭載した乗用車についても、1997年から酸化触媒の機能を持ったモノリス触媒が開発され、その装着が始まっている[2]。

近年、アメリカ合衆国やヨーロッパ諸国をはじめとする世界各国での、自動車から排出される有害物質をさらに低減しようとする動きに対して、自動車メーカーではエンジン技術の改良や触媒技術の改良によって応えようと努力してきている。そのような状況の中で、自動車の排ガス浄化触媒の開発面では触媒材料の改良、開発はもちろんであるが、最近ではモノリス触媒の基材であるハニカム基材についても新しい技術開発が行われてきている。1980年代の終わりから使われ出したメタル基材の出現がその一例である。

現在、自動車の排ガス触媒用のハニカム基材として使用されているセラミックス基材とメタル基材の構造と物性値を表2.1に示す。従来のセラミックス基材のセル壁厚さが0.15~0.2mm程度であるのに対して、メタル基材のそれは0.05mmと薄いので通気抵抗が低い、すなわちエンジンに対する負荷が小さくなるという利点がある。さらに、セラミックス基材よりも小型化できるという利点がある[3,4]。よりクリーンな排ガスを実現するための自動車の触媒システム技術として、触媒をエンジンの排気マニフォールド直下に、すなわちマニフォールド触媒コンバータとして1個、および座席下に、すなわち床下触媒コンバータとしてもう1個、合計2個配置することが提案されている[5]。マニフォールド触媒コンバータは、エンジン始動時のような触媒が冷えた状態から、すばやく暖まり短時間で触媒の活性温度まで到達するので、主に始動時の排ガス低減を目的

に配置されている。このようなマニフォールド触媒コンバータの基材としては、上記の利点から、メタル基材のほうが適しており、その使用量は年々増加してきている。しかしながら、そのコスト、およびセル形状を見た場合には、メタル基材はセラミックス基材より劣っているといわざるを得ない。そこで、セラミックス基材についてその良さを活かすつ、メタル基材の良さを取り入れることが、触媒機能とコストを両立させていく上で重要な技術開発課題となっている。具体的には、セラミックス基材のセル壁厚を薄くする技術、およびセラミックス基材の特徴を活かしたセル形状の最適化に取り組む必要がある。

この章では、自動車の排ガス浄化触媒の基材として現在でも主流として使われているセラミックス基材に関する改良研究について述べる。まず、従来のセル形状を基本にメタル基材に比べて不利であった点を改良する、すなわちセラミックス基材のセル壁厚さを薄くする技術の検討、およびセル壁厚さがセラミックス基材の物性値におよぼす影響について検討した。また、セル壁厚さ、およびセラミックス基材の外形状が自動車の排ガス浄化触媒の活性と、その耐久性におよぼす影響について検討した。つぎに、セル形状について、6角形と従来の4角形との違いが自動車の排ガス浄化触媒の活性とその耐久性におよぼす影響について検討し、セル形状と触媒層の分布、および触媒の被毒劣化の関係を考察する。

### 2. 2 実験方法

#### 2. 2. 1 基材の調製

通常の押し出し成形法[6]で断面形状が楕円および円のセラミックス基材を調製した。原料は天然鉱物のカオリン( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、タルク( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )を混合して粘土状に混練した後、押し出し口金を介して押し出し、ハニカム状に成形した。4角形のセル形状を持つセラミックス基材を成形するための、押し出し口金の構造を図2.1に示す。セラミックス基材のセル壁厚さは(d)に示すスリットの幅によって調整した。また、6角形のセル形状のセラミックス基材成形用の押し出し口金は、後ろ方向(a)、前方向(c)とも120°対称になるように、その穴とスリットを形成した。この押し出し口金から押し出されたハニカム状の成形体を約1400°Cで焼成した。この焼成により各原料は反応焼結して、コーディエライト( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ )結晶からなるセラミックス基材が調製された。

## 2. 2. 2 基材の物性測定

調製したセラミックス基材のセル形状は光学顕微鏡で観察し、セル壁厚さとセルピッチを測定した。前面の開口率と幾何学表面積はセル形状の測定結果から計算で求めた。気孔率は水銀圧入法による細孔分布測定から求めた。かさ密度は外形形状測定、および質量測定により求めた。

セラミックス基材全体をゴム製の袋で隙間無く、かつ圧力もれがないようにくみ、水中に沈めて静水圧をかけて基材が破壊する圧力を測定した。この破壊が起こる圧力をセラミックス基材の静水圧強度と呼ぶ。また、調製したセラミックス基材から、セル壁と平行な方向に直径 30 mm、長さ 50 mm の円柱状のサンプルを切り出し、長さ方向に圧力をくわえて破壊する強度を測定した。この強度を A 軸強度と呼ぶ。

セラミックス基材にターボプロアーで空気を送り込み、ガス流れの分布と通気抵抗を測定した。測定器の構成を図 2. 2 に示す。ガス流れは熱線流速計を用い、プローブを下流側 5 mm の位置で、セラミックス基材の断面と平行にスキャンして、その分布を測定した。通気抵抗はセラミックス基材の上流と下流に水柱のマノメータを配置して、両者の間の圧力損失を測定して求めた。

## 2. 2. 3 触媒調製

モノリス触媒は基材のセル壁表面に触媒層を被覆したものであるが、ここでも同じく、一般的な三元触媒層を形成した。担体となる活性アルミナはグレース社製の  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (比表面積 170  $\text{m}^2/\text{g}$ ) を用い、第一希元素社製の  $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ 、日産化学製のアルミナゾルと共に、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液中に懸濁させてスラリーを調製し、セラミックス基材のセル内に流し込んで乾燥した後、焼成して活性アルミナ層を基材のセル表面に形成した。つぎに  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  の水溶液を含浸法で担持し、その後焼成して、助触媒である  $\text{CeO}_2$  を形成した。貴金属は通常の含浸法で担持した。Pt の担持塩は田中貴金属製の  $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$  の硝酸水溶液 (Pt 濃度=0.02 M、pH=2) を、Rh は田中貴金属製の  $\text{RhCl}_3$  水溶液もしくは  $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  水溶液を用いた (Rh 濃度=0.002 M)。担持量は Pt 0.25 wt%、Rh 0.05wt%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  4 wt%、 $\text{CeO}_2$  8.5 wt% になるように調製した。同様にして BaO を含む活性アルミナ層を基材セル表面に形成したモノリス触媒を調製した。この場合は最後に  $\text{Ba}(\text{OCCOCH}_3)_2$  の水溶液を用いて、含浸法で BaO を 10 wt% 担持した。

モノリス触媒の中の排ガス流れ分布が触媒活性と耐久性におよぼす影響を調べるた

めに、外形形状の異なるセラミックス基材を用いてモノリス触媒を調製した。一つは断面形状が楕円のセラミックス基材で、楕円の長径が 147 mm、短径が 95 mm のもの、もう一つは断面形状が直径 103 mm の円のセラミックス基材を用いた。この 2 種類の断面形状を持つセラミックス基材について、長さをそれぞれ 144、150 mm、および 135、155 mm の 2 種類ずつ検討した。

モノリス触媒の被毒劣化に対して、セラミックス基材のセル表面に形成した触媒層の厚さ分布の影響を調べるために、Pt と Rh の触媒層内における担持位置を変えた 3 種類のモノリス触媒を調製した。この場合は、Pt と Rh をあらかじめ  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末に、上で述べたと同じ Pt および Rh の担持塩を用いて担持しておき、その Pt と Rh が担持された  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  粉末を用いてスラリーを調製した。セラミックス基材上に Pt と Rh を含まない担体のみのスラリーと、Pt と Rh を含むスラリーを、流し込む順番を変えて、Pt と Rh の担持された層の位置を制御した。担持量は Pt 0.25 wt%、Rh 0.05 wt% になるように調製した。最後に  $\text{Ba}(\text{OCCOCH}_3)_2$  水溶液を含浸して BaO を 10 wt% 担持した。調製した 3 種類のモノリス触媒の構造を図 2. 3 に示す。

## 2. 2. 4 モノリス触媒の熱衝撃試験

実際の自動車が運転される場合に、モノリス触媒が受ける熱衝撃を模擬した試験装置を図 2. 4 に示す。温度が 760  $^{\circ}\text{C}$ ~1010  $^{\circ}\text{C}$  の LPG バーナーの燃焼ガスと、室温の空気を 5 分間毎に切り替えてモノリス触媒に導入し、10 サイクル後にモノリス触媒の破壊の有無を目視と打音によって確認した。

## 2. 2. 5 触媒活性試験

実際の自動車における、エンジン始動直後の触媒が冷えた状態からモノリス触媒が活性化するための過程を模擬する試験を行った。その触媒活性試験装置を図 2. 5 に示す。排気量 3  $\text{dm}^3$  の直列 6 気筒エンジンをダイナモメータで制御して、2000 rpm、50 kPa の条件で定常運転を行い、排ガス温度を 400 $^{\circ}\text{C}$  に設定した。最初はバルブ D を閉じてモノリス触媒には排ガスが流れ込まないようにし、同時に開放されたバルブ C が連結された通路に排ガスを流した。このとき、モノリス触媒は室温の状態にしておく。つぎに、バルブ D の開放とバルブ C の閉鎖を同時に行って、室温のモノリス触媒に排ガスを流し、モノリス触媒の温度と、HC、CO、 $\text{NO}_x$  に対する浄化率を時間経過と共に測

定した。

同じエンジンを搭載した普通乗用車にモノリス触媒を装着して、エミッション値を求めた。具体的には、アメリカ合衆国の法令で定められた運転パターンである FTP75 サイクルでこの普通乗用車を運転して、排出される排ガスを分析計で測定した。

## 2. 2. 6 触媒の耐久試験およびキャラクタリゼーション

排気量 3.0 dm<sup>3</sup>、直列 6 気筒ガソリンエンジンの、排気マニフォールド下流約 1 m の場所にモノリス触媒を装着した。このエンジンを理論空燃比 (A/F=14.6)、定常状態 (毎分 4000 回転、吸気負圧 15 kPa) で運転し、供試触媒の温度は 850 °C にして、100 時間の耐久試験を実施した。なお、燃料は日本国内で市販されているレギュラーガソリン (S 含有量 30 ppm) を、潤滑油は通常市販されているもの (P 含有量 0.7 wt%) を用いた。この方法で試験した触媒をここでは耐久触媒と呼ぶ。

耐久触媒の被毒状態を調べるために、化学分析により付着物を定量した。また、セラミックス基材のセル形状が、それをういたモノリス触媒の被毒状態に対して与える影響を調べるために、図 2. 3 に示した 3 種のテストピースサイズ (直径 30 mm、長さ 50 mm) のモノリス触媒に 0.01 mol の (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を、その水溶液で含浸したサンプルを、A/F=12 の空燃比を模擬した排ガス (0.59 %CO、0.223 %C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、100 ppm NO、0.42 %O<sub>2</sub>、3 %H<sub>2</sub>O、10 %CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) の流通下で 600 °C の温度で熱処理を行い、脱離するガスを四重極質量分析計を用いて測定した。

## 2. 3 結果と考察

### 2. 3. 1 セラミックス基材のセルの薄壁化と、それをういた自動車の排ガス浄化触媒の特性

#### (1) セラミックス基材のセルの薄壁化技術とその物性

セラミックス基材のセルの壁厚さを薄くすると、強度が低下するのが一般的である。そこで、セラミックス基材の素材であるコーディエライトの気孔率を変えて強度変化を測定した。図 2. 6 にセルの壁厚さが 0.15 mm と 0.10 mm との 2 水準のセラミックス基材の A 軸強度を示す。セルの壁厚さが 0.10 mm のセラミックス基材は、0.15 mm と比べて A 軸強度が低下するが、コーディエライトの気孔率を小さくすることによって、0.15 mm と同等の A 軸強度が出せることがわかった。

自動車の排ガス浄化触媒で使われるモノリス触媒は、第 3 章でも述べるように、金属製容器内にセラミックスマットを介して保持される。すなわち、セラミックス基材にとっては側面から圧縮圧力がかけられている。セラミックス基材はこの圧縮圧力に耐える強度を持っていなければならない。その指標としては、静水圧強度が用いられる。セラミックス基材の静水圧強度は、基材の外周部分でのセル形状の歪みによって大きく変わる。歪みのあるセラミックス基材と、歪みの無い基材の例を図 2. 7 に示す。両者の静水圧強度はそれぞれ、1.3 MPa と 3.1 MPa であり、歪みの無いセラミックス基材は 2 倍以上の静水圧強度を持っていた。この歪みについては、セラミックス基材の原料を押し出し成形する工程での、原料粘度や押し出し圧力によって決まり、それらを最適化することによって歪みを無くすることができる。

表 2. 2 にセルの壁厚さが 0.15 mm と 0.10 mm との 2 水準のセラミックス基材の物性値を示す。かさ密度は 26 % 小さくなり、幾何表面積が 5 % 増加し、触媒性能面での有利さが予測される。また、前面開口率が 8 % 大きくなり、通気抵抗の低下が予測される。

7 m<sup>3</sup>/min の室温の空気流で測定した圧力損失は、セルの壁厚さが 0.15 mm のセラミックス基材の場合、700 mmH<sub>2</sub>O (基材の外形状：直径 103 mm、長さ 155 mm)、600 mmH<sub>2</sub>O (長さ 135 mm) であったのに対し、セルの壁厚さが 0.10 mm の場合 510 mmH<sub>2</sub>O (長さ 155 mm)、410 mmH<sub>2</sub>O (長さ 135 mm) と、約 30 % 低い値となった。これは、Yamada らが与えている (1) 式 [7] から予測される値と一致する。

$$\Delta P = a \cdot l / (S^2 \cdot d^2) + b(1 - S)^2 / S^2 + c \quad (1)$$

$\Delta P$ : 圧力損失、 $d$ : 水力直径、 $S$ : 前面の開口面積、 $l$ : 基材長さ、 $a, b, c$ : 定数

セルの壁厚さが 0.15 mm から 0.10 mm に薄くなることによって水力直径が 1.12 mm から 1.17 mm に拡大したことと、開口面積が 8.4 % 拡大したことにより、セラミックス基材の圧力損失を 30 % 下げることができた。

LPG バーナーによる熱衝撃試験では、セルの壁厚さが 0.15 mm のセラミックス基材のわがが発生する温度は 900 °C (試験サンプル 5 個の平均値) であったが、セルの壁厚さが 0.10 mm のセラミックス基材では 910 °C であった。一般的に、セラミックス材料は熱膨張率が低いほど耐熱衝撃性が良い。セラミックス基材を構成するコーディエライト結晶の熱膨張率には異方性があり、 $a$  軸方向が  $2.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  に対し、 $c$  軸方向は、

1.1x10<sup>6</sup>K<sup>1</sup>と負の熱膨張率を持つ。セラミックス基材では、原料のカオリン、タルク、アルミナの混練物を押し出し成形する際に、板状のカオリン結晶がセル壁方向に平行に押し出される性質を利用し、焼成時にカオリン、タルク、アルミナが反応してできるコーディエライト結晶のc軸がセル壁方向に平行に配向するようにしている[8]。すなわち、セラミックス基材の熱膨張に寄与するセル壁方向には熱膨張率の低い結晶面を配向し、熱膨張に寄与しないセル壁の厚み方向に熱膨張率の高い結晶面を配向して、全体として熱膨張率を低くしている。気孔率を下げると、一般的には熱膨張率が大きくなるが、今回調製したセルの壁厚さと気孔率の異なる2種類のセラミックス基材の場合、A軸方向(セル壁と平行な方向)の熱膨張率は1.0 x10<sup>6</sup> K<sup>1</sup>と同じ値を示した。これは上記の配向技術によるものと思われる。これにより、2種類のセラミックス基材が同程度の耐熱衝撃性を示したものと考えられる。

#### (2) セルを薄壁化したセラミックス基材を用いた自動車の排ガス浄化触媒の特性

400℃の温度に設定した排ガスを室温の状態のモノリス触媒に流し始めてから、モノリス触媒の中心部の温度が300℃に達するまでの時間は、セルの壁厚さが0.15mmのセラミックス基材を用いたモノリス触媒の場合32s(基材の外形状:直径103mm、長さ155mm)、28s(長さ135mm)であったのに対し、セルの壁厚さが0.10mmの場合27s(長さ155mm)、20s(長さ135mm)と、5~8s短くなった。これはセルの壁厚さが0.15mmから0.10mmに薄くなることによってセラミックス基材のかさ密度が0.43g/cm<sup>3</sup>から0.32g/cm<sup>3</sup>へ小さくなった、すなわちその熱容量が約25%小さくなったことによるものと考えられる。また、排ガスをモノリス触媒に流し始めてからの、HC、CO、NO<sub>x</sub>の浄化率の時間経過に伴う変化にも熱容量が小さくなったことの影響があらわれた。HCの浄化率が0%から90%に到達するまでの時間を比較すると、0.15mmのセラミックス基材を用いたモノリス触媒の場合24s(基材の外形状:直径103mm、長さ155mm)、22s(長さ135mm)であったのに対し、セルの壁厚さが0.10mmの場合18s(長さ155mm)、17s(長さ135mm)と、5~6s短くなった。

耐久触媒を普通乗用車に装着してFTP75サイクルを走行した場合のHC、CO、NO<sub>x</sub>の浄化率を表2.3に示す。この場合もセラミックス基材のセルの壁厚さを薄くした効果があらわれ、セルの壁厚さが0.10mmのセラミックス基材を用いたモノリス触媒のほうが浄化率は2~5%高かった。これは、セラミックス基材の熱容量が小さくなってモノ

リス触媒が早く温まるようになった効果と、発面表面積が0.15mmのセラミックス基材の場合(0.273m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>)に比べてセルの壁厚さが0.10mmの場合は0.288m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>と約5%大きくなって、排ガスが触媒に接触する面積が増えた効果によるものと考えられる。

#### 2.3.2 セラミックス基材の外形状と自動車の排ガス浄化触媒の特性

断面形状が楕円のセラミックス基材についてガス流れの分布を測定した結果を図2.8に示す。楕円の長径(147mm)方向の流速は、セラミックス基材の中心部でもっとも大きく、約12m/s、外周部から30mm程度内側に入った部分でもっとも小さく、約5m/sであった。短径(95mm)方向では流速の差が小さく、最小の流速は周辺部から10mm内側に入った部分で約8m/sであった。流速が最小になる部分が、セラミックス基材の周辺部から少し内側に入っているのは、その部分でガスが渦流になっているためと思われる。断面形状が直径103mmの円であるセラミックス基材の流速分布は、楕円の場合の、短径方向の結果に近く、最大流速は11m/s、最小流速は8m/sであった。

断面形状が楕円のセラミックス基材の、LPGバーナーによる耐熱衝撃試験では、われが発生する温度が820℃(試験サンプル5個の平均値)であった。断面形状が円であるセラミックス基材に比べて耐熱衝撃性が低いのは、断面形状が楕円の場合には、バーナーの燃焼ガスの、流速分布の広がりが大きくなり、セラミックス基材内部の温度差が大きくなったためと思われる。

断面形状が楕円のセラミックス基材を用いたモノリス触媒と、断面形状が円のセラミックス基材を用いたモノリス触媒の触媒活性を比較した。温度が400℃の排ガスを、各耐久触媒に流し始めてから10min後のHCの浄化率は、断面形状が楕円のセラミックス基材で、86%(長さ150mmのセラミックス基材、体積は1.65dm<sup>3</sup>)、82%(長さ144mm、体積1.3dm<sup>3</sup>)、断面形状が円のセラミックス基材の場合86%(長さ155mm、体積1.3dm<sup>3</sup>)、83%(長さ135mm、体積1.1dm<sup>3</sup>)であった。COとNO<sub>x</sub>の浄化率についても同じ関係であった。この結果は、断面形状が円のセラミックス基材を用いたモノリス触媒は、体積が20~25%大きい断面形状が楕円のセラミックス基材を用いたモノリス触媒と、同じ触媒活性を持つことを示している。すなわち、同じ触媒活性を出すのに貴金属使用量を20~25%少なくできるといえることができる。以上の結果は、モノリス触媒内を通過する排ガスの流速分布が均一であるほうが、触媒活性面でも有利であることを示している。

### 2. 3. 3 セラミックス基材のセル形状と自動車の排ガス浄化触媒の特性

セル形状が4角形のセラミックス基材と、6角形のセラミックス基材に触媒層を被覆したモノリス触媒の光学顕微鏡写真を図2. 9に示す。セル形状が4角形のセラミックス基材を用いたモノリス触媒の場合、その触媒層の厚さはセルのコーナー部で0.25 mm、セルの中央部で0.01 mmとその差が大きかった。このように触媒層の厚さ分布が大きいのは、セラミックス基材を液状のスラリーに浸漬して触媒層を被覆するので、セラミックス基材のセル内で、スラリーが表面張力によって、その表面が円になったためと考えられる。一方、セル形状が6角形のセラミックス基材を用いたモノリス触媒の場合、セルのコーナー部での触媒層の厚さは0.15 mmと、セル形状が4角形の場合に比べて触媒層の厚みの差は小さかった。

セル形状が4角形と6角形の2種類のセラミックス基材を用いた、Pt/Rh/BaO/La<sub>2</sub>O/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の耐久触媒について、S付着量を化学分析によって調べると、それぞれ4.3 wt%と2.3 wt%であった。また、この2種類のモノリス触媒に(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含浸したサンプルを、600℃の温度で還元雰囲気中で熱処理したとき、脱離してくるH<sub>2</sub>Sの測定結果を図2. 10に示す。セル形状が6角形のモノリス触媒のほうが、脱離してくるH<sub>2</sub>Sが2倍ほど多かった。このことはセル形状が6角形のセラミックス基材を用いたモノリス触媒のほうがS被毒に対して有利であることを示している。おそらく、触媒層の厚さが均一であることがその要因であると思われる。

触媒層の厚さとS被毒との関係を調べるために、図2. 3に示したPtとRhの触媒層内における担持位置を変えた3種類のモノリス触媒について、上と同様に(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含浸した後、600℃の温度で還元雰囲気中で熱処理して、脱離するH<sub>2</sub>Sを測定した。H<sub>2</sub>Sの脱離量はPtとRhが表面にあるほど多く、最表面に担持したA(0~0.05 mmの深さに担持)からの脱離量を1とした場合、B(0.05から0.1 mmの深さに担持)では0.8、C(0.1~0.25 mmの深さに担持)では0.3であった。(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含浸したPt/Rh/BaO/La<sub>2</sub>O/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒はおそらくBaSO<sub>4</sub>が生成しており、還元ガスによって、それが分解してH<sub>2</sub>Sとして脱離するものと思われる。Baは触媒層内に均一に分布しているので、A、B、Cの触媒でH<sub>2</sub>Sの脱離量が異なるのはPtとRhの担持位置の影響と考えられる。すなわち、BaSO<sub>4</sub>の還元は、還元ガスがPtとRhに接触する場所でのみ起こり、しかも、その担持位置が深くなるにしたがって還元量が少なくなるのは、還元ガス、あるいは脱離するH<sub>2</sub>Sの触媒層内の拡散が律速になっていることによるものと推察

される。この考えは、セル形状が6角形のセラミックス基材を用いたモノリス触媒のほうが、4角形のセル形状のモノリス触媒より触媒層が均一であり、H<sub>2</sub>Sの脱離量が多いという事実によっても支持される。実際、触媒層厚さを測定すると、セル形状が6角形のセラミックス基材を用いたモノリス触媒の場合0.1 mm以下の厚さに90%の触媒層が存在するのに対して、4角形のセル形状のモノリス触媒では66%しか存在しなかった。

### 2. 4 結論

本章では、自動車の排ガス浄化触媒の基材として主流の位置を占めているセラミックス基材について検討した。自動車の排ガスをよりクリーンにしようとする近年の動きの中で、触媒の機能向上に対する基材の役割は一層大きくなってきている。ここでは、セラミックス基材のセル壁の厚さ、基材の外形形状、およびセル形状が三元触媒の活性と耐久性に与える影響を明らかにして、触媒性能改良への指針を得た。以下に結論を述べる。

- (1) セラミックス基材のセル壁厚さを薄くする技術開発を行い、コーディエライトの気孔率を小さくすること、および、押し出し成形技術の改良によってセル形状の歪を無くすことによって、セル壁厚さ0.10 mmのセラミックス基材を開発した。従来のセル壁厚さ0.15 mmのセラミックス基材に比べ、圧力損失が約30%低下し、三元触媒の浄化率は2~5%高くなった。これはセル壁厚さを薄くすることによって、セラミックス基材が軽くなり、幾何表面積が大きくなった効果である。
- (2) セラミックス基材の外形形状が三元触媒活性に与える影響を検討し、断面形状が円のほうが、楕円よりも基材の中を通過する排ガスの流速分布が均一であり、触媒活性面でも有利であることを明らかにした。
- (3) セラミックス基材のセル形状が三元触媒の耐久性に与える影響を検討し、セル形状が6角形のセラミックス基材が、基材表面に形成される触媒層が均一になり、S被毒に強いことを明らかにした。また、その原因が、触媒層からのS脱離が、還元ガスあるいは、脱離するH<sub>2</sub>Sの拡散に律速されていることであると推定した。



引用文献

1. M. Ohashi, *Shokubai*, 29, 598 (1987).
2. H. Ueno, T. Furutani, T. Nagami, N. Aono, H. Goshima and K. Kasahara, *SAE Paper*, 980195 (1998).
3. M. Asano, K. Yoshimura, M. Yasukawa, T. Takada and A. Onishi, *Toyota Engrg.*, 40, 95 (1990).
4. T. Takada, T. Tanaka, *SAE Paper*, 910615 (1991).
5. T. Takada, H. Hirayama, T. Itoh and T. Yaegashi, *SAE Paper*, 960797 (1996).
6. 山田俊一, 日本セラミックス協会第 27 回高温材料技術講習会資料 (1996).
7. H. Yamada, H. Horie, J. Kitagawa and M. Machida, *SAE Paper*, 900614 (1990).
8. I. Lachman, R. Bagley and R. Lewis, *Ceramic Bulletin*, 60, 2 (1981).

Table 2.1. Characteristics of ceramic substrate and metal substrate.

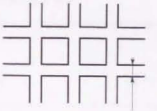
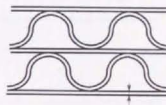
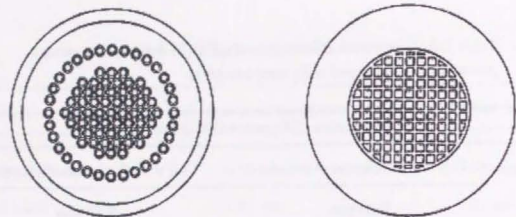
|                               | Ceramic substrate   | Metal substrate   |
|-------------------------------|---|---|
| Material                      | Cordierite<br>$2\text{MgO}/2\text{Al}_2\text{O}_3/5\text{SiO}_2$                    | Ferritic stainless steel<br>20%Cr/5%Al/Fe   |
| Open frontal area             | 75 %  | 90 %  |
| Geometric surface area        | $0.27 \text{ m}^2/\text{m}^3$   | $0.32 \text{ m}^2/\text{m}^3$   |
| Specific heat capacity        | 1.0 kJ/kg·K   | 0.5 kJ/kg·K   |
| Schemes of cell configuration |  |  |

Table 2.2. Characteristics of ceramic substrates.

|                        | Conventional ceramic substrate | Thin-wall ceramic substrate   |
|------------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Web thickness          | 0.15 mm                        | 0.10 mm                       |
| Cell pitch             | 1.27 mm                        | 1.27 mm                       |
| Porosity               | 35 %                           | 28 %                          |
| Open frontal area      | 75.0 %                         | 83.4 %                        |
| Geometric surface area | $0.27 \text{ m}^2/\text{m}^3$  | $0.32 \text{ m}^2/\text{m}^3$ |
| Specific heat capacity | 1.0 kJ/kg·K                    | 0.5 kJ/kg·K                   |

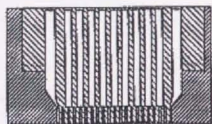
Table 2.3. Conversion efficiency in the FTP75 driving test using a passenger car equipped with aged catalysts.

|                 | Substrates (Diameter=103 mm)     |        |                                  |        |
|-----------------|----------------------------------|--------|----------------------------------|--------|
|                 | Cell wall thickness of substrate |        | Cell wall thickness of substrate |        |
|                 | 0.10 mm                          |        | 0.15 mm                          |        |
|                 | Length                           |        | Length                           |        |
|                 | 135 mm                           | 155 mm | 135 mm                           | 155 mm |
| HC              | 89 %                             | 89 %   | 84 %                             | 86 %   |
| CO              | 78 %                             | 79 %   | 75 %                             | 76 %   |
| NO <sub>x</sub> | 78 %                             | 78 %   | 76 %                             | 76 %   |

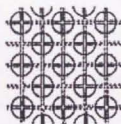


(a) Rear view

(c) Front view



(b) Cross section



(d) Enlarged rear view

Fig. 2.1. The scheme of the die for extruding raw materials of ceramic substrate.

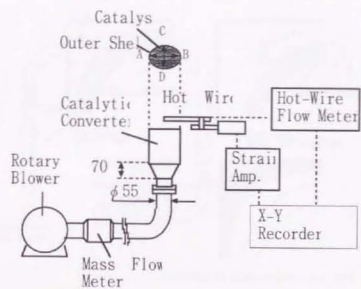


Fig. 2.2. Equipment for measuring gas flow distribution in monolithic ceramic substrates.

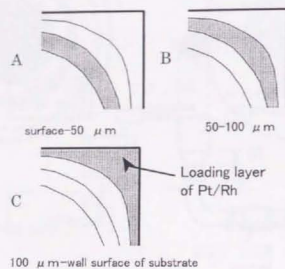


Fig. 2.3. Schemes of Pt/Rh loading layers on square cell ceramic substrates.

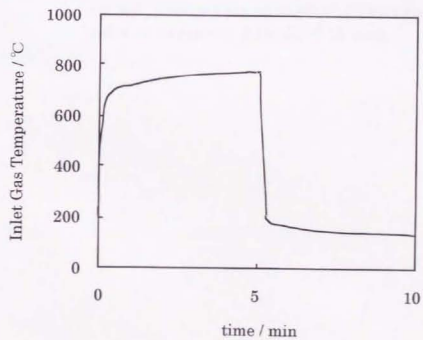
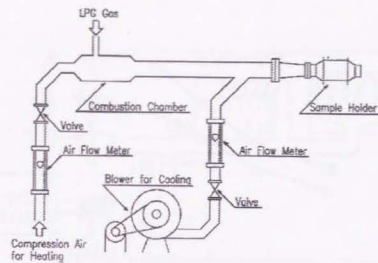


Fig. 2.4. Equipment for thermal cycle test (top) and temperature profile in one cycle (bottom).

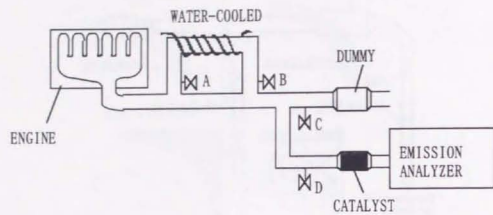


Fig.2.5. Equipment for evaluating the warm-up activities of catalysts.

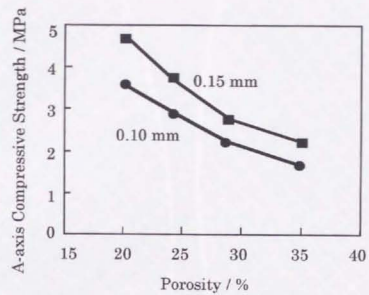
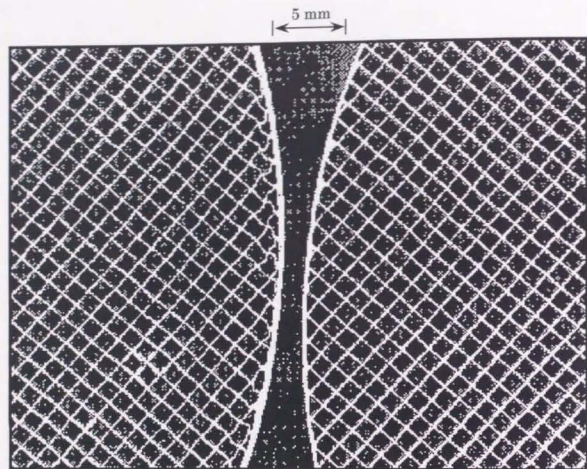


Fig. 2.6. Compressive strength of substrates (cell wall thickness : 0.15 mm, 0.10 mm).



Substrate having many  
cell deformations at  
periphery

Substrate having no  
cell deformation at  
periphery

Fig. 2.7. Photographs of cells of ceramic substrates at their periphery.

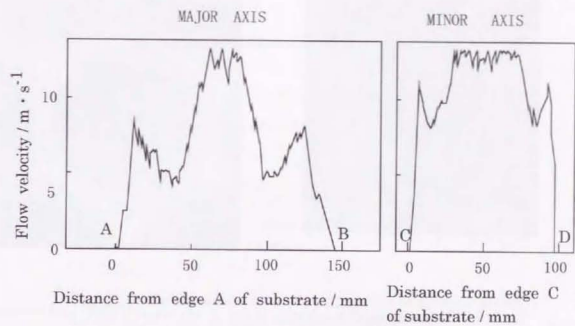


Fig. 2.8. Gas flow distribution of an oval shaped substrate  
(major axis = 147 mm, minor axis = 95 mm ).

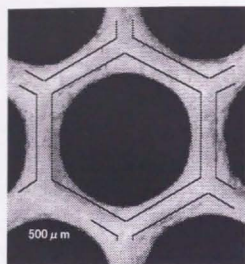
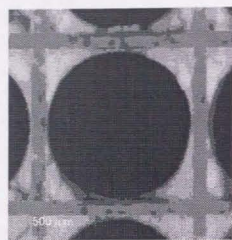


Fig. 2.9. Photographs of wash-coat layer on square-cell (left) and hexagonal-cell (right) ceramic substrates.

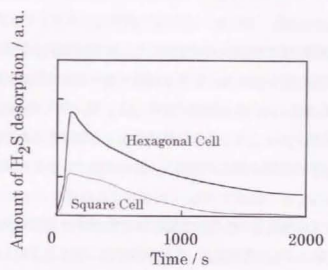


Fig. 2.10. Sulfur desorption characteristics of aged catalysts in reducing atmosphere ( $A/F=12$ ) at 600 °C.

### 3.1 緒言

自動車の排ガス浄化触媒は1974年にまずHCとCOを酸化する機能を持った酸化触媒が実用化され、その2年後にNO<sub>x</sub>も浄化する機能を持った三元触媒が実用化された。現在使われている触媒はほとんど三元触媒である[1]。第2章で述べたように、担体形状は実用化初期には活性アルミナからなる粒状のペレット触媒が主流であったが、1980年代以降、急速にモノリス触媒の割合が増加し、現在ではペレット触媒はほとんど使われていない。

ペレット触媒ではその触媒活性の劣化の要因として、燃料や潤滑油中に含まれるPb、P、Sなどの触媒毒物質による被毒劣化と、高温の排ガスに晒されることによる熱劣化の2つがある。

被毒劣化については、触媒毒と触媒活性種との反応、たとえばPtとPbの合金化による触媒活性の低下、触媒毒物質間で反応して生成するPb<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>などの物質による担体の細孔閉塞、触媒毒と担体との反応によるAlPO<sub>4</sub>などの生成などいくつかの要因が報告されている[2]。Pbは触媒活性種である貴金属と直接反応して合金化してその融点が大きく低下し、その結果低温でシタリングする。これを触媒技術で回避することは不可能であった。したがって、燃料中のPb含有量をほとんど0にした無鉛ガソリンが市場に導入されるまで自動車には排ガス浄化触媒を使うことはできなかった。Pによる被毒については、潤滑油中のP含有量を減少させる。エンジンの潤滑油消費量(潤滑油の一部はエンジン燃焼室内で燃料と混合され、燃焼することによって消費される)を減らすことが有効である。また、触媒技術の改良として、Pの主な毒作用である担体の細孔閉塞を防ぐ、すなわち細孔径の大きな担体の開発がなされ、P被毒はある程度解決された。このPによる被毒劣化に関しては、現在主流となっているモノリス触媒では大きな劣化原因にはなっていない。なぜなら、モノリス触媒ではPの付着が排ガス流入部に集中し、それより後流ではほとんど付着しないので、活性低下もPが付着した部分だけに限られ、触媒全体への影響は小さいからである。

一方熱劣化に関しては、モノリス触媒でもペレット触媒と同じく触媒劣化の大きな要因である。近年、厳しい排ガス規制を施行する地域が増加し、触媒の耐熱性を改良することがますます重要な課題となってきた。たとえば、ドイツのアウトバーンでの高速

走行時には触媒床温度が局部的に1000℃を超える厳しい高温条件に晒される場合もある。また、日本や北米でも800℃から900℃以上の条件に晒される。このような高温下では触媒を構成する担体や助触媒の熱収縮、相転移、活性金属である貴金属のシタリング、およびこれら触媒構成成分の相互の固相反応により触媒活性が低下する。

自動車の排ガス浄化触媒は基本的には100 m<sup>2</sup>/g程度の表面積を持つ担体上に貴金属を数nm程度の粒径になるように高分散に担持した触媒である。担体として一般に用いられている活性アルミナ、および貴金属の中でもとくにPtについての熱収縮や相転移挙動に関しては多くの報告や総説がある[3-6]。活性アルミナの結晶構造はγ型、δ型等の欠陥を持ったスピネル型構造であるが、1000℃前後の高温になると結晶転移を起こし、α型に相転移すると共に熱収縮して表面積が10 m<sup>2</sup>/g程度以下まで激減する。また、担体に担持されたPtは高温で数10~数100 nmにシタリングし、さらに酸素雰囲気下では酸化物として昇華、凝集して活性低下することが知られている。しかしながら、自動車の排ガス浄化触媒の熱劣化現象は十分に明らかにされておらず、排ガスのますますのクリーン化という社会的要請に因應するために必要な高性能触媒への開発指針も明確ではない。

この章では高性能触媒開発への道として高温熱劣化の現象を取り上げ、その機構解析、および改善法を検討した結果について述べる。まず、自動車の排ガス中で実際に活性低下した触媒の状態をX線回折(XRD)、N<sub>2</sub>吸着によりBrunauer, Emmet, Tellerの吸着等温式で求める表面積(BET表面積)、透過型電子顕微鏡(TEM)などにより熱劣化要因を明らかにする。つぎに第1の劣化要因である活性アルミナの相転移を抑制する手段について、添加元素の種類と添加量の効果をBET表面積、XRD、示差熱分析(DTA)、電子スピン共鳴(ESR)などの手法を用いて検討し、その抑制機構について考察する。第2の劣化要因である助触媒CeO<sub>2</sub>の熱収縮については、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やZrO<sub>2</sub>との固溶体形成によって抑制する手法を検討し、その機構について考察する。さらに、第3の要因である貴金属の凝集について第1、第2の要因と関係づけて現象を明らかにする。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 触媒調製

基準となる触媒は、第2章で述べたハニカム状のコーディエライトからなるセラミックス基材(セル密度400 inch<sup>3</sup>、セル壁厚0.17 mm、体積1.7 dm<sup>3</sup>)を用いた。活性ア



ルミナはキャタラー工業製の $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (比表面積 100  $\text{m}^2/\text{g}$ ) を用い、日産化学製のアルミナゾルと共に、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  水溶液中に懸濁させてスラリーを調製し、セラミックス基材のセル内に流しこんで乾燥、焼成して活性アルミナ層を基材セル表面に形成した。つぎに $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  の水溶液を含浸法で担持した後、焼成して助触媒である $\text{CeO}_2$  を形成した。貴金属は通常の含浸法で担持した。Pt の担持塩は田中貴金属製の $\text{Pt}(\text{NO}_3)_2(\text{NH}_3)_2$  の硝酸水溶液 (Pt 濃度=0.02 M、 $\text{pH}=2$ ) を、Rh は田中貴金属製の $\text{RhCl}_3$  水溶液もしくは $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$  水溶液を用いた (Rh 濃度=0.002 M)。それぞれの担持量が Pt 0.25 wt%、Rh 0.05 wt%、 $\text{CeO}_2$  8.5 wt% となるように調製した。

触媒の劣化現象の解析によって得た改良指針を基に耐熱性を改良した触媒は、同様のセラミックス基材表面に $\text{La}$  を 1 mol% ドープした $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (比表面積 170  $\text{m}^2/\text{g}$ ) を用いて活性アルミナ層を被覆し、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$  混合水溶液を含浸法で担持して $\text{Ce-Zr}$  系固溶体を形成した。貴金属担持法および量は基準触媒に準じた。

### 3. 2. 2 耐久試験

調製したモノリス触媒の周囲に 3M 社製のインタラムマット (厚さ約 5 mm の熱膨張性のパーミキュライトを主成分とするセラミックスマット) を巻いてステンレス製の金属容器に挿入し、モノリス触媒コンバータとした (図 3. 1)。つぎに、排気量 2.8  $\text{dm}^3$ 、直列 6 気筒ガソリンエンジンの排気マニフォールド下流約 1 m の場所にモノリス触媒コンバータを装着した。このエンジンを理論空燃比 ( $A/F=14.6$ )、定常状態 (毎分 3000 ~ 4000 回転、吸気負圧 10~20 kPa) で運転し、供試触媒の温度は 750~950  $^\circ\text{C}$  で、50 ~ 250 時間の耐久試験を実施した。なお、燃料は日本国内で使用されている無鉛ガソリンを、潤滑油は通常市販されているものを用いた (P 含有量 0.7 wt%)。この方法で試験した触媒を耐久触媒とよぶことにする。

### 3. 2. 3 触媒活性試験

ダイナモメータで運転制御したエンジンで各触媒の活性を測定した。耐久試験と同様、排気量 2.8  $\text{dm}^3$  の直列 6 気筒ガソリンエンジンを定常状態 (毎分 2000 回転、吸気負圧 50 kPa) で運転し、熱交換器を介して 100~500  $^\circ\text{C}$  の範囲に温度を制御した排ガスを供試触媒に導入した (図 3. 2)。排ガスの組成を表 3. 1 に示す。触媒前後の排ガスを分取して HC、CO、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$  をそれぞれ水素炎イオン化法、非分散型赤外線吸

法、化学発光法、磁気圧力法、非分散型赤外線吸収法で分析した。HC、CO、 $\text{NO}_x$  の 3 成分の浄化率は触媒の入りガス温度をパラメータにして測定した。

### 3. 2. 4 耐久触媒の表面積、貴金属粒子径の測定

耐久試験をした触媒を乳鉢で粉砕して窒素吸着法で BET 表面積を測定した。また、粉砕した触媒サンプルを 10% の濃度の HF 水溶液で $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分を溶解した後、濾取した貴金属を透過電子顕微鏡で観察し、その粒子径を測定した。

### 3. 2. 5 活性アルミナの結晶相転移抑制法の検討とキャラクタリゼーション

活性アルミナの熱による結晶相転移を抑制する手法として、希土類金属のドーピングを検討した。グレース社製 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (比表面積 170  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 粉末に各種金属の硝酸塩水溶液を含浸した後、600  $^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成して所定濃度の金属イオンをドープした $\text{Al}_2\text{O}_3$  を調製した。これらのサンプルをさらに空気中で 800~1200  $^\circ\text{C}$  で 5 時間焼成した後、窒素吸着法で BET 表面積を、XRD で結晶形態と格子の変化を測定した。

$\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  の結晶相転移温度は DTA により測定し、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  への相転移の活性化エネルギーを Kissinger 法 [7] で見積もった。DTA の測定条件は、サンプル量 40 mg で昇温速度を 2.5、5、10、20  $^\circ\text{C}/\text{min}$  とした。

$\text{Gd}^{3+}$  をプローブにした電子スピン共鳴法により、希土類金属によって活性アルミナの結晶相転移が抑制される機構について検討した。 $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  の水溶液を $\text{CeO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{LaAlO}_3$  にそれぞれ含浸法で $\text{Gd}^{3+}$  を 0.1 mol% ドープしたサンプルを標準として、 $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (比表面積 170  $\text{m}^2/\text{g}$ ) 粉末に各種金属の硝酸塩と $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$  の混合水溶液を含浸し、600  $^\circ\text{C}$  で 3 時間焼成して、所定濃度の金属イオンと 0.01 mol% の $\text{Gd}^{3+}$  をドープした $\text{Al}_2\text{O}_3$  を調製した。このように調製したサンプルを 1100  $^\circ\text{C}$ 、1200  $^\circ\text{C}$  の温度の空気中で 5 時間処理した後 $\text{Gd}^{3+}$  イオンの ESR スペクトルを測定した。測定はマイクロウエーブ出力 20 mW、9.45 GHz、室温にて磁束密度範囲 0~1 T の条件で行った。また、 $\text{La}$  をドープすることによって活性アルミナ上の貴金属の耐熱性変化を検討するために、 $\text{La}$  を 1 mol% ドープした $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (比表面積 170  $\text{m}^2/\text{g}$ ) を用いて触媒を調製し、700、800、950  $^\circ\text{C}$  で 250 時間の耐久試験を実施した。供試した触媒は担持量を Pt 0.25 wt%、Rh 0.05 wt%、 $\text{CeO}_2$  8.5 wt% となるように調製した。

### 3. 2. 6 CeO<sub>2</sub>の熱凝集抑制法の検討とキャラクタリゼーション

Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>の水溶液から熱分解法で調製した CeO<sub>2</sub>、Ce-La 系固溶体、Ce-Zr 系固溶体について、それぞれ高温 XRD を 500 °C と 700 °C で 4 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 中、あるいは、8 % CO/N<sub>2</sub> 中で行い、結晶格子変化を in-situ 測定した。

同様の方法で調製した CeO<sub>2</sub>、10 mol% の La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と CeO<sub>2</sub> の固溶体、20 mol% の ZrO<sub>2</sub> と CeO<sub>2</sub> の固溶体について、それぞれの酸素貯蔵能を求めめるために、CO 酸化活性を測定した。具体的には、試料 0.5 g を 10 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 中、800 °C で 1 時間処理した後、室温まで冷却し、8 μmol の CO パルスを He キャリヤー中に 3 分間毎に注入して 600 °C の温度まで昇温した。この CO パルス反応実験で発生する CO<sub>2</sub> をマススペクトロメータで検出し、CO 酸化量を測定した。

## 3. 3 結果と考察

### 3. 3. 1 耐久触媒の活性劣化とその要因

高温のエンジン排ガス中で耐久試験を実施した耐久触媒の表面積、貴金属粒子径の測定結果を表 3. 2 に示す。なお、表中の貴金属粒子径 (Pt と Rh) の単独粒子か両者の合金粒子かは判別できなかった) は電子顕微鏡観察で約 200 個の粒子径を測定し、その平均値を取った値である。耐久試験の温度が 750 から 950 °C と高くなるほど、また 50 から 250 時間と時間が長いほど、触媒の表面積低下は大きく、新品状態の 170 から 73~41 m<sup>2</sup>/g まで低下した。このとき、平均貴金属粒子径は新品の 1 nm 以下から 4.5~16.8 nm へと大きくなった。この現象は、過去の空気中の熱処理についての報告例 [8.9] と一致した傾向を示しており、実際のエンジン排ガス中でも同様の現象が起こっていることが確認できた。

触媒の活性と貴金属粒子径の関係を図 3. 3 に、貴金属粒子径と表面積の関係を図 3. 4 に整理する。貴金属粒子径が 4.5 から 16.8 nm へと大きくなると、炭化水素 (HC) の浄化率が 50 % になる排ガス温度は 262 °C から 308 °C に上昇し、同時に表面積の低下率は 25 から 59 % に大きくなる。このように、3 つのパラメータ間には強い相関関係が見られた。この実験事実からだけでは詳細な耐久触媒の劣化メカニズムを考察することはできないが、触媒活性、表面積、貴金属粒子径の間で強い相関関係が見られることから、触媒担体の高温熱収縮による表面積低下と連動して、その上に担持されている貴金属が粒子成長したことが、触媒活性低下の大きな要因であることが推察される。

### 3. 3. 2 活性アルミナの耐熱性に及ぼす添加金属イオンの影響

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および Ce、La を 0.1~10 mol% ドープした γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XRD パターンは処理温度が高温になるにしたがって、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から δ→θ→α 相へと変化した。表面積が 170 m<sup>2</sup>/g から 60 m<sup>2</sup>/g までは γ→δ→θ 相への変化であり、表面積がそれ以下になると α 相が現れた。図 3. 5 に Ce をドープした γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を 1000 °C、1100 °C、1200 °C で 5 時間処理したサンプルの表面積を示す。0.5 から 2 mol% の Ce が高い表面積を維持するのに有効であった。

La およびその他の希土類金属を添加した Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の表面積を測定した結果を図 3. 6 に示す。1200 °C で 5 時間の処理では、La 1mol%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は 58 m<sup>2</sup>/g、Ce 1mol%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 40 m<sup>2</sup>/g であったのに対して、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のみでは 12 m<sup>2</sup>/g に低下した。γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の熱安定性向上には La、Sm 等の 3 価のカチオンを添加すると効果が大きく見られ、4 価の Ce より効果的であった。また、La 1mol%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および、Ce 1mol%-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の XRD パターンには Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 以外の結晶相は現れなかった。

DTA の測定結果を Kissinger 法 [7] で図 3. 7 に整理し、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への相転移の活性化エネルギーを (1) 式で求めた。

$$\phi / Tm^2 = \exp(Ea / RTm) \quad (1)$$

φ: 昇温速度、Ea: 活性化エネルギー、Tm: 発熱ピーク温度、R: 気体定数

図 3. 7 から求めた活性化エネルギーは γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ce を 1 mol% ドープした Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 581、583 kJ/mol であるのに対して、La を 1 mol% ドープした Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> では 635 kJ/mol であった。この Ce と La との間の活性化エネルギーの差からは、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への相転移を抑制する機構が両者で異なることが示唆される。Ce の添加の場合は γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 単独の場合と同じ活性化エネルギーを持つことから、Ce の添加は α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への相転移を内因的に変えるのではなく、頻度因子 (おそらく結晶核発生数) への影響であると思われる。一方の La の添加では活性化エネルギーの上昇が見られることから、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への相転移に対して La は内因的な影響を及ぼすと推察される。

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に添加した La と Ce の状態を、同時に添加した Gd をプローブにして ESR 法で検討した。標準サンプルとして Gd を 0.1 mol% ドープした CeO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、LaAlO<sub>3</sub> の ESR スペクトルを図 3. 8 に示す。Gd<sup>3+</sup> の ESR は f 電子の寄与により非常に複雑な超微細分裂を持つスペクトルとなる。CeO<sub>2</sub> と LaAlO<sub>3</sub> は立方相対称性が高く、それに

ドープした  $Gd^{3+}$  の ESR スペクトルは、 $g=2$  付近の強い吸収が見られた。これは自由電子に近い状態を示す値 [10] である。一方、 $La_2O_3$  は単斜相で異方性が大きいことを反映して、それにドープした  $Gd^{3+}$  は、 $g=2$  付近ではなく、低磁場側に強い吸収があるスペクトルを示した。

図 3. 9 には Gd を 0.01 mol% ドープし、熱処理した  $Al_2O_3$  の ESR スペクトルを示す。600°C での熱処理では、大きく、ブロードなスペクトルを示す  $Gd^{3+}$  (クラスタ ( $Gd_2O_3$ ) に起因すると思われる) と、小さいが鋭いスペクトルを示す  $Gd^{3+}$  との 2 種類があると考えられる (図 3. 9 (a))。  $\gamma-Al_2O_3$  や  $\theta-Al_2O_3$  はスピネル型を基本とした欠陥構造を有し、ドープされた  $Gd^{3+}$  は  $Al^{3+}$  位置に置換するか、カチオン空孔に挿入されると考えられる。後者の鋭いスペクトルはこのような結晶格子内にある  $Gd^{3+}$  に帰属すると推察される。1100°C で熱処理した  $\theta-Al_2O_3$  では、ブロードなスペクトルが消滅した (図 3. 9 (b))。1200°C での熱処理では  $\alpha-Al_2O_3$  結晶格子内に孤立した  $Gd^{3+}$  を示すと思われる鋭いスペクトルと、1100°C では消滅した  $Gd^{3+}$  クラスタに帰属できるブロードなスペクトルが再び観測された (図 3. 9 (c))。

図 3. 10 に 0.01 mol% の Gd と同時に Ce を 1 mol% ドープした  $\gamma-Al_2O_3$  の ESR スペクトルを示す。600°C での熱処理では、図 3. 9 (a) に示した Gd をドープした  $\gamma-Al_2O_3$  のスペクトルに、 $g=2$  付近の強い吸収が重なっている (図 3. 10 (a))。1100°C での熱処理では、ブロードな吸収が減少し、図 3. 9 (b) に示した 1100°C で熱処理した  $\theta-Al_2O_3$  のスペクトルに、図 3. 8 (a) に示した Gd をドープした  $CeO_2$  のスペクトルが重なった形になっている (図 3. 10 (b))。このことは  $\gamma-Al_2O_3$  にドープした Ce は、1100°C での熱処理時には  $CeO_2$  相として存在していることを示している。1200°C での熱処理の場合の ESR スペクトルからも 1100°C の場合と同様のことがいえる。

ここで Ce の  $\alpha-Al_2O_3$  への相転移抑制機構を考察すると、 $\gamma-Al_2O_3$  にドープした段階では  $\gamma-Al_2O_3$  中に分散しており、 $\alpha-Al_2O_3$  の結晶核発生を抑制するが、1100°C 程度の熱処理で  $CeO_2$  として分相してくる。おそらく Ce は  $\gamma-Al_2O_3$  や  $\theta-Al_2O_3$  の結晶格子内に侵入しているのではないと思われる。DTA で見られた  $\alpha-Al_2O_3$  への相転移の活性化エネルギーが  $\gamma-Al_2O_3$  単独の場合と同じである事実もこの考察を支持している。

図 3. 11 に 0.01 mol% の Gd と同時に La を 1 mol% ドープした  $\gamma-Al_2O_3$  の ESR スペクトルを示す。600°C で熱処理したサンプルのスペクトルを図 3. 9 (a) と比較する。

図 3. 11 (a) はブロードな吸収がやや小さいが、両者のスペクトルは非常によく似ている。1100°C での熱処理でも、図 3. 11 (b) と図 3. 9 (b) は非常に似たスペクトルである。また、図 3. 8 (c) に示した  $Gd/La_2O_3$  のスペクトルも見られないことから、 $Al_2O_3$  が  $\alpha$  化していない 1100°C 以下では、La の有無にかかわらず、 $Gd^{3+}$  は  $Al_2O_3$  中に取り込まれていると考えるのが妥当である。ランタニド元素である La は Gd とよく似たイオン半径と化学的性質を持つので  $La^{3+}$  は  $Gd^{3+}$  と共に  $\gamma-Al_2O_3$  や  $\theta-Al_2O_3$  の  $Al^{3+}$  位置に置換するか、カチオン空孔に挿入されると考えられる。ここでは  $Gd^{3+}$  の周囲の環境は  $La^{3+}$  の有無によっては変化せずに、ほぼ同一の ESR スペクトルを与えたものと考えられる。

La の場合の  $\alpha-Al_2O_3$  への相転移抑制機構は Ce の場合と異なり、 $\gamma-Al_2O_3$  や  $\theta-Al_2O_3$  のスピネル型結晶構造中に取り込まれることによって  $\alpha-Al_2O_3$  への相転移の活性化エネルギーを高め、かつ、表面積の低下を防止する効果が大きいものと推察される。Shaper [11] は、La の  $\gamma-Al_2O_3$  安定化は  $LaAlO_3$  の生成が相転移を抑制することによるとしている。本研究では XRD で  $LaAlO_3$  の生成が認められない、ESR で  $Gd/LaAlO_3$  のスペクトルも見られないことから、La は  $Al_2O_3$  と反応して  $LaAlO_3$  を生成するのではなく、欠陥スピネル型の  $\gamma-Al_2O_3$  や  $\theta-Al_2O_3$  の結晶構造を維持しながら、格子内の  $Al^{3+}$  位置に置換するか、カチオン空孔に挿入されるものと考えられる。

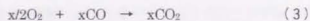
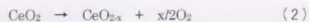
### 3. 3. 3 La をドープした活性アルミナ上の貴金属の耐熱性

950°C で 250h の耐久試験をした耐久触媒の表面積と貴金属粒子径を表 3. 3 に示す。図 3. 6 に示す様に Ce と La を比較した場合、活性アルミナの耐熱性向上には La の添加の方が効果が大きく、また La は価格の点でも希土類金属の中では比較的安価であるので、実用上活性アルミナには La を添加することにした。La を 1 mol% ドープした  $\gamma-Al_2O_3$  の表面積低下は約 1/2 に抑制され、その上に担持された貴金属粒子径も約 1/2 と、その粒成長が抑制されていた。ここでも担体表面積と貴金属粒子径との密接な関係が確認できた。

また、700、800、950°C で耐久試験した耐久触媒の触媒活性を図 3. 12 に示す。触媒活性に対しても、La をドープした効果が現れており、50°C 以上の耐熱性向上が達成されている。

### 3. 3. 4 Ce-La, Ce-Zr 系複合酸化物の酸素貯蔵能と耐熱性

自動車のエンジンシステムでは酸素センサによって空燃比を理論空燃比近傍に制御し、三元触媒の浄化活性を最大限引き出している。実際の空燃比はある範囲内で変動しており、CeO<sub>2</sub>はそのような変動雰囲気下で触媒活性を高める助触媒機能を持つことが知られている [12]。この助触媒機能は酸素貯蔵能といわれる。CeO<sub>2</sub>はその不定比性によって格子中の Ce<sup>4+</sup>と Ce<sup>3+</sup>の間の変化が容易であり、酸素を可逆的に表面、あるいは固体内部に貯蔵する特性を持つ。この特性により、還元雰囲気下で貯蔵酸素によって CO と HC の酸化を促進し、酸化雰囲気下では NO<sub>x</sub>を還元して酸素を貯蔵する機能を持つ。すなわち、還元雰囲気では



などの反応によって、CO や HC が排ガス中に存在する O<sub>2</sub> との反応以外に、CeO<sub>2</sub> から放出される x モルの O<sub>2</sub> によって余分に酸化される。酸化雰囲気では逆に



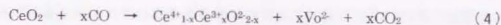
などの反応によって、NO は排ガス中に存在する還元成分 HC、CO、H<sub>2</sub> などと反応する以外に、酸素欠陥状態にある CeO<sub>2-x</sub> との反応によって余分に還元される。

(2) 式や (4) 式の反応は CeO<sub>2</sub> の触媒作用による反応ではなく CeO<sub>2</sub> そのものが O<sub>2</sub> や NO と反応する量論反応である。したがって、CeO<sub>2</sub> は、酸化雰囲気下、あるいは還元雰囲気下で定常的に酸素貯蔵能力を発揮するのではなく、排ガス組成が理論空燃比を中心に酸化雰囲気と還元雰囲気間を変動する場合に、それ自身が CeO<sub>2</sub> と CeO<sub>2-x</sub> の間を変化することによって、助触媒機能を発揮するものである。それゆえ、CeO<sub>2</sub> の酸素貯蔵能力は量だけでなく、酸素貯蔵と酸素放出の速度が重要である。

表 3. 4 に Ce-La, Ce-Zr 系複合酸化物を 1000 °C で処理したサンプルの XRD 解析結果を示す。Ce-La 系では、固溶体 Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> と La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が形成され、Ce-Zr 系では、固溶体 Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> と Zr リッチな固溶体 Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> が形成されていた。Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> の結晶格子定数は、La 量が増加するに伴って大きくなり、CeO<sub>2</sub> の場合の 0.541 nm から、Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> の場合には 0.546 nm になった。一方、Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> では Zr 量の増加に伴って格子定数は短くなり、Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> の場合は 0.538 nm であった。これは CeO<sub>2</sub> と同じ螢石型結晶構造を持つ複合酸化物中の、Ce<sup>4+</sup> (0.109 nm)、La<sup>3+</sup> (0.117 nm)、Zr<sup>4+</sup> (0.86 nm) の各イオン半径 [13] 差で説明できる。また、XRD 線幅から見積もった CeO<sub>2</sub>、

Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>、Ce<sub>0.8</sub>Zr<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub> の結晶粒子径は、それぞれ 110、53、12 nm であった。La、Zr の添加は CeO<sub>2</sub> の粒成長を抑制し、その熱安定性を高めていることが示唆された。

CeO<sub>2</sub> および CeO<sub>2</sub> と 10 mol% の La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> との固溶体 Ce<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> と Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> の不定比性について 4 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 中、あるいは、8 % CO/N<sub>2</sub> 中で in situ 高温 XRD を測定した結果を図 3. 13 に示す。4 % O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> から 8 % CO/N<sub>2</sub> に雰囲気の変化すると同時に格子定数の伸びが観測された。この CO 雰囲気中の変化は、後述するように、CeO<sub>2</sub> 上の CO バルム反応によって CO<sub>2</sub> が生成し、かつ反応後の CeO<sub>2</sub> を酸化処理しても CO<sub>2</sub> が生成しないことから (C を生成する反応ではない)、(4) 式であらわされる現象と解釈できる。



ここで V<sub>0</sub><sup>2+</sup> は CeO<sub>2</sub> 結晶格子内の酸素欠陥をあらわす。すなわち、CeO<sub>2</sub> の格子酸素は CeO<sub>2</sub> 表面で CO と反応し、CO<sub>2</sub> を生成すると共に、CeO<sub>2</sub> 結晶格子内に酸素欠陥が生成する。CO の酸化は表面で起こるので、格子酸素は格子中を拡散して表面に移動する。格子酸素の移動に伴い、生成した酸素欠陥は CeO<sub>2</sub> 結晶内部に移動する。ここで、CeO<sub>2</sub> 結晶を球状粒子と仮定すると、CO との反応で表面に生成した酸素欠陥 V<sub>0</sub><sup>2+</sup> の層が内部に向かって生成していくと考えられる。このときの CO 酸化反応は CeO<sub>2</sub> 内の酸素移動によって律速されると考えられる。

小澤らは、このような CO と CeO<sub>2</sub> の反応は、固相反応において Jander が提案したモデル [14] によくあてはまるとした [15]。すなわち、Jander による反応速度式は (5) 式で示される。

$$\{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = kt \quad (5)$$

$\alpha$  : 反応率、 $k$  : 反応速度定数、 $t$  : 時間

XRD データから求めた面間隔  $d$  から  $\alpha$  を次のようにして求め、CeO<sub>2</sub> 格子の膨張は Ce<sup>4+</sup> と Ce<sup>3+</sup> のイオン半径比で (6) 式のように表現した。

$$\delta = \alpha (r_{\text{Ce}^{3+}} / r_{\text{Ce}^{4+}} - 1) / (r_{\text{Ce}^{3+}} / r_{\text{Ce}^{4+}} + 1) = (d - d_0) / d_0 \quad (6)$$

$d_0$  : 反応開始前の  $d$

表 3. 6 に小澤らが求めた  $k$  の値を示す。Ce<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> の 121 kJ/mol、Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub> の 124 kJ/mol の値は、同じ螢石型結晶構造で、酸素欠陥を持つ酸化物 Zr<sub>0.85</sub>Ce<sub>0.15</sub>O<sub>1.85</sub> での、O<sup>2-</sup> の拡散の活性化エネルギー 121 kJ/mol [16] に近い。このことは、今回検討し

た  $Ce_{0.3}La_0.7O_{2.92}$  系酸化物の格子酸素と CO との反応が、酸素欠陥の拡散によって律速されている、との考察を支持している。

図 3. 14 に 1000 °C で処理した  $CeO_2$ 、 $Ce_{0.9}La_{0.1}O_{1.95}$ 、および  $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  上の、CO バルス反応実験における CO から  $CO_2$  への転化率について示す。 $CeO_2$  への La の添加は 550 °C での CO 転化率を 15% から 40% へ、Zr の添加はそれを 85% へと大幅に向上した。すなわち、La と Zr の添加は  $CeO_2$  の酸素貯蔵能を大幅に改良することがわかった。とくに Zr の添加効果が著しい。La の添加効果は前述したように、酸素欠陥を  $CeO_2$  結晶格子に生成し、 $O^{2-}$  の拡散を促進して酸素貯蔵能が向上するものである。一方、Zr は  $Zr^{4+}$  で  $CeO_2$  の格子中に入り込むので、 $Ce^{4+}$  との置換によっては酸素欠陥は生成しない。Zr の添加効果は、今回の実験では詳細な機構まで論じることはできないが、 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  の粒子成長が、1000 °C の熱処理では 12 nm であり、 $CeO_2$  の場合の 1100 nm に比べて非常に抑制されていることが大きな特徴である。すなわち、Zr の添加は、 $CeO_2$  の粒子成長を 1000 °C 程度の高温まで抑制し、 $CeO_2$  が本来持っている酸素貯蔵能を高温まで維持する効果を持つといえる。

### 3. 3. 5 La をドーブした活性アルミナおよび Ce-Zr 系複合酸化物を用いた三元触媒の耐熱性

セラミックス基材 (セル密度 400/inch<sup>2</sup>、セル壁厚 0.17 mm、体積 1.7 dm<sup>3</sup>) 上に、La を 1 mol% ドーブした  $\gamma-Al_2O_3$  (比表面積 170 m<sup>2</sup>/g) を用いて、 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  を 8.5 wt%、および Pt 0.25 wt%、Rh 0.05 wt% を担持した触媒を 900 °C で 200 時間の耐久試験を行った結果を表 3. 5 に示す。排ガス温度 400 °C での浄化率は、HC で 93% から 95% に、CO で 71% から 93% に、 $NO_x$  で 70% から 88% というように大きな向上が見られた。

### 3. 4 結論

本章では、現在でも自動車の排ガス浄化触媒として主流の位置を占めている三元触媒について、大きな課題である高温熱劣化について、その要因と改良策について述べた。三元触媒の触媒機能の主体は貴金属であるが、主として使われているのは Pt と Rh を組み合わせた Pt/Rh 触媒である。本研究では Pt/Rh 触媒における担体である  $Al_2O_3$  と助触媒である  $CeO_2$  を取り上げ、それらが触媒の高温熱劣化に及ぼす影響を明らかにして触

媒性能改良への指針を得た。以下に結論を述べる。

- (1) Pt/Rh/ $CeO_2/\gamma-Al_2O_3$  で構成される三元触媒を、高温のエンジン排ガス中で耐久試験を実施した。耐久試験により、Pt/Rh の粒子径が大きくなり、同時に  $\gamma-Al_2O_3$  の表面積が低下した。触媒の活性、Pt/Rh の粒子径、および  $\gamma-Al_2O_3$  の表面積の低下率、の 3 つのパラメータ間には強い相関関係が見られた。この実験事実から触媒担体の高温熱収縮による表面積低下と運動して、その上に担持されている Pt/Rh が粒成長したことが触媒活性低下の大きな要因であると推察した。
- (2)  $\gamma-Al_2O_3$  の耐熱性に及ぼす添加金属イオンの影響を検討した。希土類金属の中では La、Sm 等の 3 価のカチオンに大きな効果があることを見出した。3 価の La と 4 価の Ce について、 $\gamma-Al_2O_3$  の結晶相転移に対する影響を詳細に検討し、両者の違いを明確にした。Ce の添加は、 $\gamma-Al_2O_3$  中の  $\alpha-Al_2O_3$  結晶核発生を抑制するが、高温では  $CeO_2$  が分相してくる。Ce は  $\gamma-Al_2O_3$  や  $\theta-Al_2O_3$  の結晶格子内に侵入してその結晶相を安定化しているのではないと推察した。La の添加効果は、 $\gamma-Al_2O_3$  や  $\theta-Al_2O_3$  のスピネル型結晶格子内の  $Al^{3+}$  位置に置換するか、カチオン空孔に挿入されることによって、 $\alpha-Al_2O_3$  への相転移の活性化エネルギーを高める。そのため、活性アルミナの表面積低下を防止する効果が大きいものと考察した。
- (3)  $CeO_2$  の酸素貯蔵能の発現機構を解析し、その熱安定性に対する La と Zr の添加効果を検討した。両者共  $CeO_2$  と固溶体を形成し、耐熱性向上に効果がある。La は固溶することによって  $CeO_2$  結晶内に酸素欠陥を形成し、その結晶内拡散を容易にして酸素貯蔵能を向上するものと考察した。一方の Zr は酸素欠陥を生成しないが、 $CeO_2$  の粒成長を 1000 °C 程度の高温まで抑制し、酸素貯蔵能を高温耐久後も維持した。
- (4) 本研究で得られた触媒の耐熱性向上指針を基に、La を 1 mol% ドーブした  $\gamma-Al_2O_3$ 、 $Ce_{0.8}Zr_{0.2}O_2$  を材料とした Pt/Rh 三元触媒を開発した。その結果、耐熱性に大きな向上が見られた。

引用文献

1. 大橋正昭, 触媒, 29, 598 (1987).
2. N. Miyoshi, *SAE Paper*, 852219 (1985).
3. R. Burch, "Catalysis", vol. 7, p175, ed by G. C. Bond and G. Webb, the Royal Society of Chemistry, London (1985).
4. 荒井弘通, 表面, 17, 675 (1979).
5. S. E. Wanke, "Sintering and Heterogeneous Catalysts", p223, ed by G. C. Kuczynski, A. E. Miller and G. A. Sargent, Plenum, New York & London (1984).
6. R. M. J. Fiedorow, B. S. Chahar and S. E. Wanke, *J. Catal.*, 51, 193 (1978).
7. H. E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 29, 1702 (1957).
8. K. C. Taylor in "Catalysis Science and Technology", vol. 5, p119-170, Spring Verlag, Berlin & Heiderberg (1984).
9. K. Otto, W. B. Wiliamson and H. S. Gandhi, *Ceram. Eng. Soc. Proc.*, 2, 352 (1981).
10. A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", p.335, Glarendon Press, Oxford (1970).
11. H. Shaper, E. B. M. Doesburg and I. L. van Reijen, *Appl. Catal.*, 7, 211 (1983).
12. H. S. Gandhi, A. G. Piken, M. Shelf and R. G. Delosh, *SAE Paper*, 760201 (1976).
13. 日本化学会編, "化学便覧基礎編", 改定3版, II-717 (1984).
14. W. Jander, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 163, 1 (1927).
15. M. Ozawa, M. Kimura and A. Isogai, *J. Mater. Sci.*, 26, 4818 (1991).
16. 桐山良一, "固体構造化学", p154, 共立出版 (1978).

Table 3.1. The composition of exhaust gas emitted by the engine operated under the steady conditions (2000 rpm, -50 kPa).

| A/F  | Composition of exhaust gas |                     |        |                     |        |
|------|----------------------------|---------------------|--------|---------------------|--------|
|      | O <sub>2</sub> / %         | CO <sub>2</sub> / % | CO / % | NO <sub>x</sub> / % | HC / % |
| 14.6 | 0.51                       | 14.4                | 0.41   | 0.31                | 0.30   |

HC; hydrocarbon (concentration is on the basis of C1.)

Table 3.2. Surface areas and Pt-Rh (and/or Pt, Rh)metal particle sizes of aged catalysts.

| Aging Conditions                 |          | BET Surface Area<br>/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | Particle diameter of<br>Pt-Rh metal / nm |
|----------------------------------|----------|--|--|
| Temperature / $^{\circ}\text{C}$ | time / h |  |  |
| 750                              | 50       | 73   | 4.5                                      |
| 800                              | 50       | 74   | 5.3                                      |
| 850                              | 50       | 52   | 8.8                                      |
| 900                              | 50       | 59   | 9.3                                      |
| 950                              | 50       | 52   | 10.2                                     |
| 950                              | 250      | 41   | 16.8                                     |

Table 3.3 Surface areas and Pt-Rh particle sizes of catalysts after aging test for 250 h at 950  $^{\circ}\text{C}$ .

| Alumina used in<br>catalyst         | BET Surface Area<br>/ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ | Particle diameter of<br>precious metal / nm |
|-------------------------------------|--|---|
| $\text{Al}_2\text{O}_3$             | 41   | 19.7  |
| La 1 mol% - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 83   | 9.7   |

Table 3.4. Phases formed in  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  and  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  systems (measured by XRD).

| $\text{CeO}_{1-x}\text{La}_x\text{O}_{2-x/2}$ |  | $\text{CeO}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_2$ |  |
|---|--|---|--|
| x   | phase  | x                                       | phase  |
| 0   | $\text{CeO}_2$                                     | 0                                       | $\text{CeO}_2$                                 |
| 0.1   | $\text{CeO}_2$ s.s.                                | 0.1                                     | $\text{CeO}_2$ s.s.                            |
| 0.2   | $\text{CeO}_2$ s.s.                                | 0.2                                     | $\text{CeO}_2$ s.s.                            |
| 0.3   | $\text{CeO}_2$ s.s. + C1                           | 0.3                                     | $\text{CeO}_2$ s.s. + C2                       |
| 0.5   | $\text{CeO}_2$ s.s. + $\text{La}_2\text{O}_3$ + C1 | 0.4                                     | $\text{CeO}_2$ s.s. + $\text{ZrO}_2$ s.s. + C2 |

s.s. : solid solution with La or Zr oxide, C1, C2 : cubic fluorite type oxide

Table 3.5. Three way activities of the catalysts (a)Pt/Rh/  $\text{CeO}_2$ /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (b)Pt/Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  / La 1mol% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  after aging test for 200 h at 900 °C.

| Catalyst  | Conversion / % |    |               |
|---|----------------|----|---------------|
|   | HC             | CO | $\text{NO}_x$ |
| Pt/Rh/ $\text{CeO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$                         | 93             | 71 | 70            |
| Pt/Rh/ $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ / La 1mol% - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 95             | 93 | 88            |

Catalytic activity was measured for the exhaust gas of the 2.8 dm<sup>3</sup> gasoline engine operated at 2000 rpm, -50 kPa. Inlet gas temperature was 400 °C.



Table 3.6 The reaction velocity constant of CO-Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> reaction.

| Sample  | $k / s^{-1}$         |                      |
|---|----------------------|----------------------|
|   | 500 °C               | 700 °C               |
| CeO <sub>2</sub>                                      | -                    | $1.4 \times 10^{-4}$ |
| Ce <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>1.95</sub> | $2.5 \times 10^{-5}$ | $6.6 \times 10^{-4}$ |
| Ce <sub>0.8</sub> La <sub>0.2</sub> O <sub>1.9</sub>  | $1.0 \times 10^{-4}$ | $2.5 \times 10^{-3}$ |

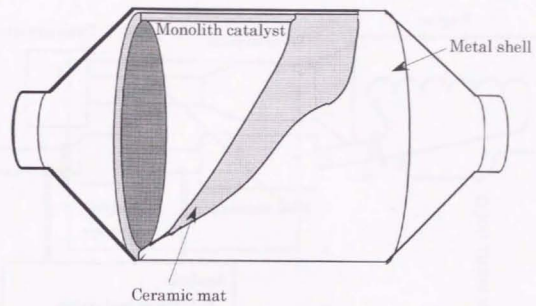


Fig. 3.1. Schematic illustration of the section of monolithic converter.

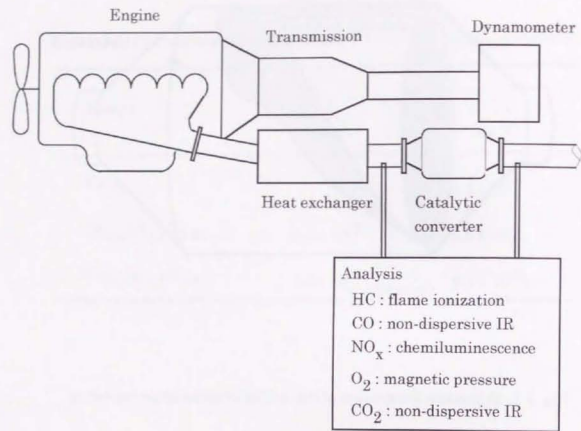


Fig. 3.2. Equipment for evaluating the activity of catalysts by the engine.

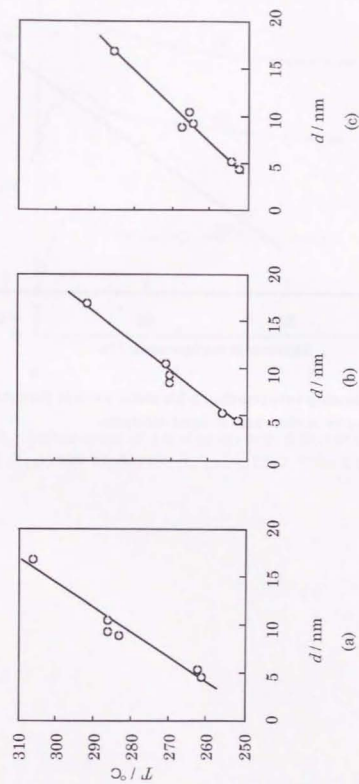


Fig. 3.3. Relationship between 50% conversion temperature ( $T$ ) of (a)HC, (b)CO, (c)NO<sub>x</sub> and Pt-Rh particle diameters ( $d$ ) of aged catalysts.

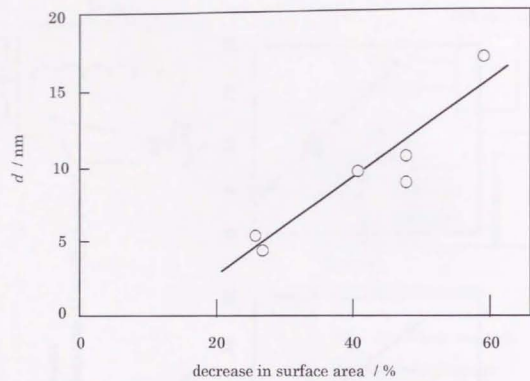


Fig. 3.4. Relationship between the Pt-Rh metal particle diameter ( $d$ ) and the decrease in surface area of aged catalysts.

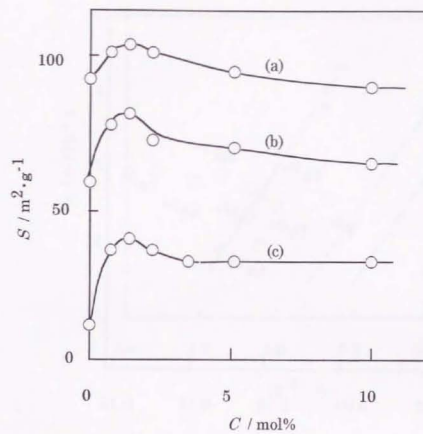


Fig. 3.5. Surface areas ( $S$ ) of alumina with different Ce contents ( $C$ ) heated at (a)1000 °C, (b)1100 °C and (c)1200 °C for 5 h in air.

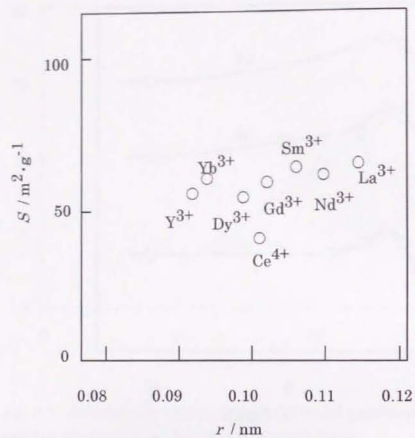


Fig. 3.6. Surface areas ( $S$ ) of alumina modified with various rare earths (1 mol%) heated at 1200 °C for 5 h in air.  $r$ : ionic radius.

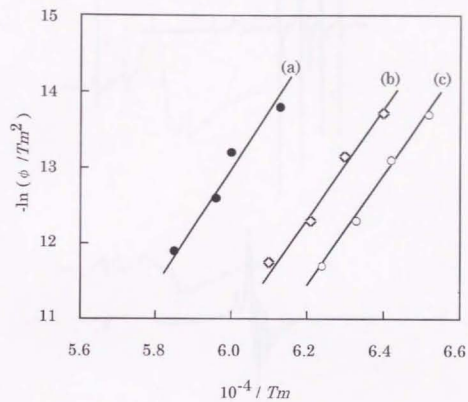


Fig. 3.7. Kissinger plots of DTA data of (a) La 1 mol% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , (b) Ce 1 mol% -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and (c)  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

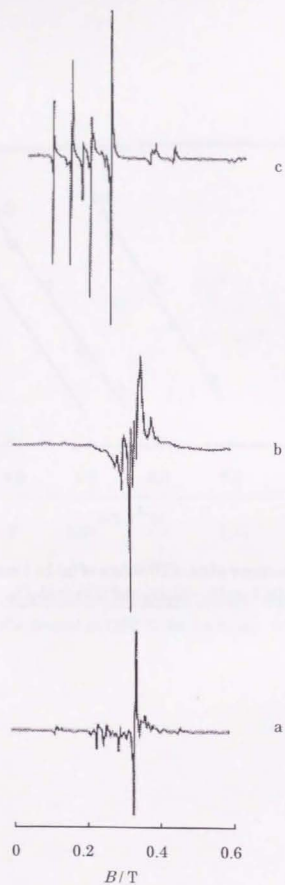


Fig. 3.8. ESR spectra of (a) Gd(0.1 mol%)-CeO<sub>2</sub> (gain : 10), (b) Gd(0.1 mol%)-LaAlO<sub>3</sub> (gain : 50) and (c) Gd(0.1 mol%)-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gain : 25). *B*: Magnetic field.

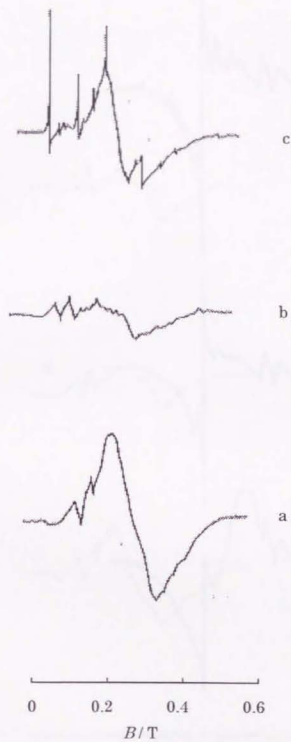


Fig. 3.9. ESR spectra of Gd(0.01 mol%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (gain :1000) (a) as prepared at 600 °C (Gd<sup>3+</sup>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (b) prepared by heating in air at 1100 °C (Gd<sup>3+</sup>/θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and (c) at 1200 °C (Gd<sup>3+</sup>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) for 5 h. *B*: Magnetic field.

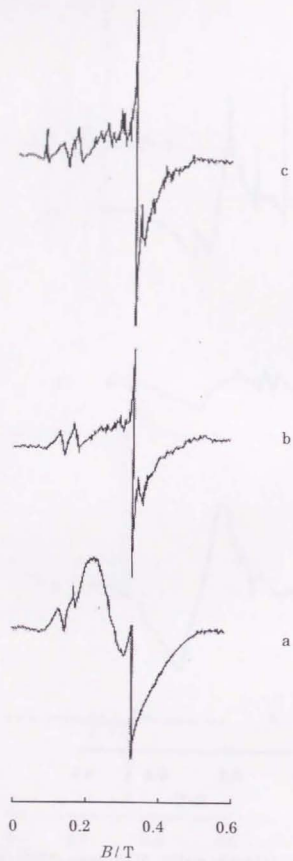


Fig. 3.10. ESR spectra of Gd(0.01 mol%) - 1 mol% Ce- $\text{Al}_2\text{O}_3$  (gain :1000) (a) as prepared at 600°C, (b) prepared by heating in air at 1100 °C and (c) at 1200 °C for 5 h.  $B$ : Magnetic field.

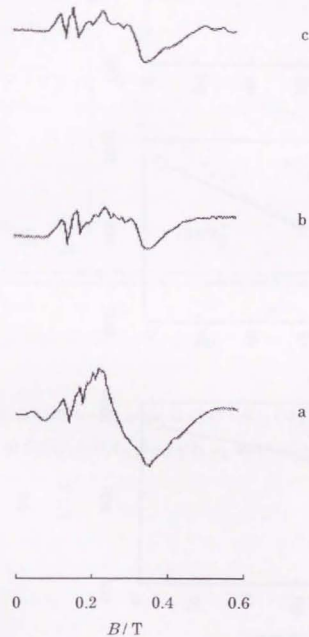


Fig. 3.11. ESR spectra of Gd(0.01 mol%) - La(1 mol%) -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (gain :1000) (a) as prepared at 600°C, (b) prepared by heating in air at 1100 °C and (c) at 1200 °C for 5 h.  $B$ : Magnetic field.

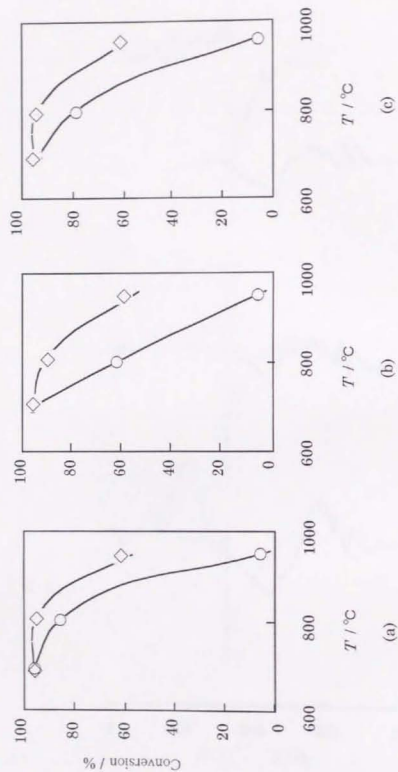


Fig. 3.12. Conversions of (a)HC, (b)CO, (c)NO<sub>x</sub> for the catalysts with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○) and La(1 mol%) -  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (◇) aged at 600, 800, 950 for 250 h. (T = aging temperature).

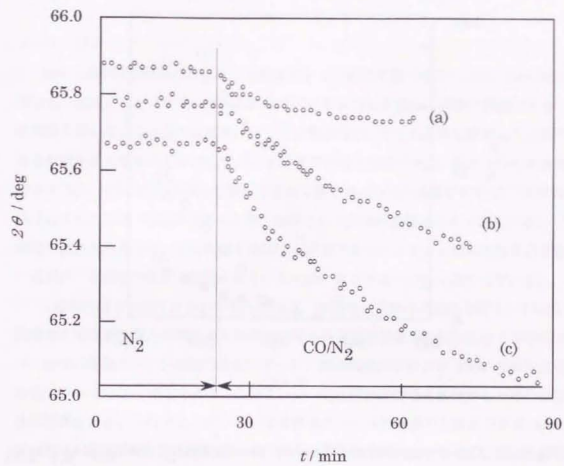


Fig. 3.13. X-ray diffraction angle ( $2\theta$ ) of CeO<sub>2</sub> (311) during the reduction at 700 °C. (a) CeO<sub>2</sub>, (b) Ce<sub>0.9</sub>La<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> and (c) Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>.

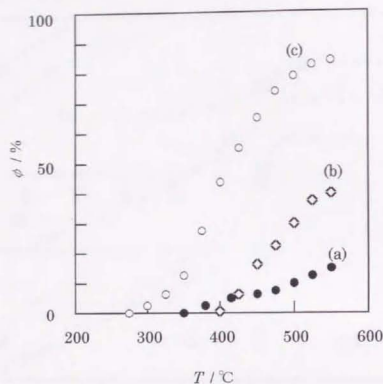


Fig. 3.14. Conversion ( $\phi$ ) of CO pulsed onto (a)  $\text{CeO}_2$ , (b)  $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  and (c)  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  heated at 1000 °C for 5 h in air.

#### 4.1 緒言

近年、地球環境保護の観点から自動車にとって炭化水素 (HC)、CO、NO<sub>x</sub> 等の有害物質の低減だけでなく、地球温暖化ガスである CO<sub>2</sub> の低減も重要な課題である。内燃機関を用いている現在の自動車にとっては燃費向上、すなわち単位燃料あたり走行できる距離を長くすることが CO<sub>2</sub> 低減に寄与する有効な手段である。排ガス中の有害物質である HC、CO、NO<sub>x</sub> の除去に関しては第3章で述べた三元触媒が有効で、1977年に実用化されて以来、自動車の排ガス浄化触媒として主流の位置を占めてきている。一方、燃費の観点からすると、三元触媒を使用する排ガス浄化システムは燃料と空気の質量比 (空燃比) が理論空燃比に制御されているため、まだ改良の余地が残されている。

一般的なガソリンエンジンの NO<sub>x</sub> 排出量、燃費率と空燃比の関係を図 4.1 に示す。燃費率と NO<sub>x</sub> 排出量との関係からは内燃機関を希薄燃焼領域で運転したほうが有利であり、燃焼技術等エンジン技術の改良によって、希薄燃焼エンジンが 1984 年から実用化されている [1]。しかしながら、このエンジンでは円滑な燃焼を維持するためには空燃比に限界がある。それでも、ガソリン希薄燃焼エンジンの限界の空燃比である  $\lambda/F=23$  前後では、理論空燃比での運転に比べて 10~15% の燃費率向上がある。このように燃費が向上するのは、エンジンで希薄混合気を形成するために、同じ燃料より多くの空気を導入させる必要があるため、吸入空気絞り弁の開度を大きく取る、すなわちエンジンの吸入空気負圧が小さくなって、ピストンの仕事量が減少するためである。従来の希薄燃焼エンジンはスワールコントロールバルブなどにより混合気を均一にして燃焼を安定化するなどの工夫をして、安定した燃焼が得られる空燃比の限界を広げ、エンジンから排出される NO<sub>x</sub> の低減を実現したと報告されている [1]。このエンジンの排ガス浄化には三元触媒が使われており、希薄燃焼で運転される領域では NO<sub>x</sub> を浄化できないシステムであった。したがって、NO<sub>x</sub> 排出量をある量以下にしようとする、燃費をある程度犠牲にして、三元触媒で NO<sub>x</sub> を除去できる理論空燃比に制御する必要があった。

近年の、自動車排ガスのより一層のクリーン化と CO<sub>2</sub> 低減の両立という社会的要請に応えるためには、希薄燃焼領域、すなわち酸素過剰の排ガス雰囲気中でも NO<sub>x</sub> を除去できる触媒が必要不可欠の技術として待ち望まれていた。

一方、酸素過剰の雰囲気中での NO<sub>x</sub> の除去に関して、触媒研究の分野では上述のよ



うな自動車の要求からだけでなく、従来から困難な研究課題としてとらえられてきた。1986年に岩本らによってCuイオン交換ゼオライトがNO直接分解反応触媒として、従来研究されてきた触媒に比べて飛躍的な高活性を示すことが報告された[2]。その後同じ触媒が酸素過剰の雰囲気中でも、HCとNO<sub>x</sub>の選択還元反応によって高いNO<sub>x</sub>浄化活性を示し、自動車の排ガス条件を模擬した合成ガス反応条件でもNO<sub>x</sub>が除去されることが報告された[3-5]。それ以来数多くの研究報告がなされ、実用化への可能性が模索されている。しかしながら浜田らの報告では、数多くの触媒の中で自動車排ガス条件に近い高いSVの反応条件では、Cuイオン交換ゼオライトがもっとも活性が高いと報告されている[6]。

この章ではCuイオン交換ゼオライト触媒の自動車の排ガス浄化触媒としての可能性について研究した結果について述べる。まず始めに自動車の希薄燃焼エンジンから排出される排ガス中での触媒活性の温度と空間速度依存性について検討し、触媒に関する課題を明らかにする。つぎにHCを炭素数、含酸素官能基の種類を変えてNO<sub>x</sub>との反応について検討し、またNO-TPD、ESR、NH<sub>3</sub>吸着によって、その触媒活性種の状態について考察する。第3に触媒の耐熱性についてXRD、NMR、BET表面積、COとNO吸着により検討し、その熱劣化機構について考察する。最後にCuイオン交換ゼオライト触媒の自動車の排ガス浄化触媒としての実用性について展望する。

## 4. 2 実験方法

### 4. 2. 1 触媒調製

希薄燃焼エンジン排ガス中のNO<sub>x</sub>浄化活性測定には第2章で述べた、ハニカム状のセラミックス基材(セル密度400 inch<sup>2</sup>、セル壁厚0.17 mm、体積0.5~1.7 dm<sup>3</sup>)上にCu-ZSM-5を被覆したモノリス触媒を用いた。Cu-ZSM-5は東ソー製のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=40)からイオン交換法で調製した。Cu<sup>2+</sup>のイオン交換はNH<sub>4</sub>OHを添加したCu(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液で行った。担持量は化学分析法により0~1.7CuO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40SiO<sub>2</sub>(Cu<sup>2+</sup>としてのイオン交換率0~170%)と決定した。得られたCu-ZSM-5を日産化学製シリカゾルと共に、水溶液中に懸濁させてスラリーを調製し、セラミックス基材のセル内に流しこんで乾燥、500℃で焼成してCu-ZSM-5層を被覆した。Cu-ZSM-5被覆層の質量は150 g/dm<sup>3</sup>であった。

Cu-ZSM-5触媒上での模擬排ガス中のNO<sub>x</sub>浄化反応、耐久試験、およびキャラクタ

リゼーションの研究には、エンジン排ガス中の実験と同様の、外形が円柱ハニカム状(直径30 mm、長さ50 mm)のテストピースサイズのセラミックス基材(セル密度400 inch<sup>2</sup>、セル壁厚0.17 mm、体積0.035 dm<sup>3</sup>)上にCu-ZSM-5を被覆したモノリス触媒、あるいはCu-ZSM-5粉末、Cu-モルデナイト粉末を圧力装置で0.5 mm径に成形したペレット触媒を用いた。Cu-ZSM-5とCu-モルデナイトはそれぞれ東ソー製のNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-ZSM-5(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=23、40)とNH<sub>4</sub><sup>+</sup>-モルデナイト(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=40)からイオン交換法で調製した。Cu<sup>2+</sup>のイオン交換はNH<sub>4</sub>OHを添加したCu(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液で行った。Cu担持量は化学分析法で求めた。

### 4. 2. 2 触媒活性試験

3章と同様に、ダイナモメータで運転制御したエンジン排ガス中での触媒活性を測定した。排気量1.6 dm<sup>3</sup>の直列4気筒のガソリン希薄燃焼エンジンを定常状態で運転し、熱交換器を介して温度を制御した排ガスを供試触媒に導入し、触媒活性(浄化率)の温度依存性を測定した。供試触媒はCu-ZSM-5を基材表面に被覆したモノリス触媒を、金属製容器内に装填した状態で測定した。浄化率は触媒前後の排ガスを分取して、それぞれのHC、CO、NO<sub>x</sub>濃度を3章と同様の方法で分析して求めた。ただし、希薄燃焼エンジンの排ガスは、本研究の実験条件では酸化雰囲気であり、その中の触媒反応では、NO<sub>x</sub>中のNO<sub>2</sub>の量が無視できない。したがって、NO<sub>2</sub>が分析計までの経路で水と共に凝集しないように、排ガスサンプリングラインを180℃で加熱した。浄化率のSV依存性は触媒体積、エンジン運転条件を変化させて同様の測定により求めた。

Cu-ZSM-5触媒上でのNO<sub>x</sub>浄化反応試験に用いた模擬排ガス組成を表4.1に示す。実験は通常の固定床流通式反応装置を用いた。この組成は前述の希薄燃焼エンジンの排ガス組成に準じて決定した。触媒はテストピースサイズのハニカム基材にCu-ZSM-5を被覆したモノリス触媒を用いた。HC、CO、NO<sub>x</sub>の分析は3章と同様の手法で行い、その他の成分についてはFT-IR法により分析した。モノリス触媒(直径30 mm)の長さを標準の50 mmから10 mmまで変化させてHCとNO<sub>x</sub>の浄化挙動を観測した。

HC種による反応性の違いを検討するために、炭素数を変えた数種類の炭化水素や、アルコール、ケトン等の含酸素有機化合物を用いて実験を行った。触媒は標準のテストピースサイズのモノリス触媒を用いた。

#### 4. 2. 3 耐久試験

Cu-ZSM-5のペレット触媒を、固定床流通式反応装置を用いて、表4. 2に示す組成の模擬排ガス中で、600~800℃、5時間の耐久試験を実施した。同時に、水蒸気濃度は0、3、10%と変化させ、その影響を検討した。耐久したサンプルは同じ反応装置で前項と同様な手法で活性評価と、吸着実験、電子スピン共鳴(ESR)、核磁気共鳴(NMR)等によるキャラクタリゼーションを行った。

#### 4. 2. 4 触媒のキャラクタリゼーション

Cu-ZSM-5触媒上のNO吸着挙動を検討する目的で、触媒上に吸着したNOの昇温脱離実験を行い、脱離化学種を質量分析法により同定した。イオン交換法で調製したCu-ZSM-5(1.1CuO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·40SiO<sub>2</sub>)を500℃、空气中で15分熱処理した後、室温でNOを飽和吸着させた。このNOを吸着したサンプルを、He気流中で50℃/minの速度で昇温して脱離する化学種を質量分析計により測定した。

固体酸点の性質と量をNH<sub>3</sub>吸着のフーリエ変換赤外吸収(FT-IR)法による測定で解析した。Cu-ZSM-5を真空中で300℃、1時間熱処理した後、14kPaのNH<sub>3</sub>雰囲気中、100℃で10分間吸着処理した。その後、このサンプルを、室温でFT-IR測定を行い、吸着種を同定した。

Cu-ZSM-5中のCuの状態をCO、NOの化学吸着量測定、およびESR測定で解析した。化学吸着量は次の手順で求めた。まず500℃で3時間真空処理した後、25℃で吸着量(A1)を測定した。つぎに、25℃で1時間真空処理した後、再び吸着量(A2)を測定した。A2は物理吸着と考えられるので、化学吸着量をA1とA2の差として求めた。ESRスペクトルはBruker ESP300E(X-band)を用いて室温で測定した。Cu<sup>2+</sup>の濃度はCuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>Oを標準試料として測定し、そのスペクトル強度をもとにして求めた。Cu-ZSM-5中のCu<sup>2+</sup>状態を調べる目的で、サンプルをESR用石英管の中で500℃、1~2時間、真空脱水処理を行った後、500℃の空气中で再酸化してその前後のESRスペクトルを観測した。

また、ZSM-5の状態を<sup>29</sup>Siと<sup>27</sup>AlのNMRスペクトル、XRDで観測した。NMRスペクトルは、十分に水を飽和吸着させたサンプルを、JEOL GX-270を用いて3kHzのマジック角回転により測定した。

#### 4. 3 結果と考察

##### 4. 3. 1 自動車排ガス中での触媒活性

Cu-ZSM-5を被覆したモノリス触媒について、希薄燃焼エンジン排ガス中での浄化活性を測定した。触媒前後のNO<sub>x</sub>濃度の分析値から求めた浄化率の温度依存性を図4. 2に示す。触媒入り口側の排ガス温度が300℃付近からNO<sub>x</sub>を浄化し始め、400℃付近で最高浄化率、約40%に達する。さらに温度が上昇すると浄化率は再び低下した。同時に測定したHC浄化率を見ると、その浄化開始温度はNO<sub>x</sub>と同じく300℃付近で、温度上昇に伴って浄化率は上昇し、途中の400℃付近までNO<sub>x</sub>と同じ浄化率曲線を示す。さらに高い温度ではNO<sub>x</sub>の場合とは異なり、浄化率は温度上昇に伴って単調に上昇した。この実験だけでは厳密な議論はできないが、Cu-ZSM-5触媒上でのエンジン排ガス中のNO<sub>x</sub>とHCの浄化反応は、300から400℃の範囲では同時に起こり、400℃以上ではHCはおそらくO<sub>2</sub>により酸化され、一方のNO<sub>x</sub>は反応相手であるHCが消費されてしまっているため、未浄化のまま触媒下流に排出されたものと推察できる。

もう一つの、自動車の排ガス浄化触媒にとって重要な特性である、NO<sub>x</sub>浄化率のSV依存性を図4. 3に示す。SV値が3×10<sup>4</sup>h<sup>-1</sup>から3×10<sup>5</sup>h<sup>-1</sup>と、大きくなるに伴って浄化率が45%から20%へと急激に低下する。貴金属を活性種とする通常の三元触媒では、SV=10<sup>6</sup>h<sup>-1</sup>程度ではほとんど浄化率の低下は無く、それ以上のSVでも急激な浄化率の低下は見られない。この実験結果から、Cu-ZSM-5触媒上のNO<sub>x</sub>浄化反応の速度は、貴金属触媒上の三元触媒反応に比べて、かなり遅いものと思われる。

ガソリンエンジンを希薄燃焼させた場合の排ガス組成(表4. 1にそれを模擬した組成を示す)を、理論空燃比で燃焼させた場合(3章、表3. 1)と比較すると、NO<sub>x</sub>の濃度は約1/6と薄いがHCは若干濃くなっている。このように、希薄燃焼の場合にNO<sub>x</sub>量が少ないのは、燃焼温度が理論空燃比での燃焼に比べて相対的に低いために、燃焼室内でのN<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>との反応が抑制されるためである。一方、希薄混合気の燃焼状態は、着火前の空気と燃料の混合を渦流生成等により均一にする工夫はされているものの、理論空燃比に比べて不均一になり、未燃のHCは増加する。燃料消費率(燃費)については、今回の実験条件では約10%の向上が見られた。

エンジンの空燃比を15から22まで変化させて、Cu-ZSM-5触媒上のNO<sub>x</sub>浄化率を測定した結果を図4. 4に示す。NO<sub>x</sub>浄化率はHC濃度と連動して変化する傾向が見られた。おそらくCu-ZSM-5の場合には、酸素が大過剰にある雰囲気中でも、NO<sub>x</sub>はその

濃度よりある程度 HC が過剰に存在すると、HC によって浄化されるものと思われる。

#### 4. 3. 2 模擬排ガス中での Cu-ZSM-5 触媒上の NO<sub>x</sub> 浄化反応

図 4. 5 と図 4. 6 に、模擬排ガス中での Cu-ZSM-5 触媒上の HC、CO、NO<sub>x</sub> 浄化活性を、温度を上昇させて測定した結果と、下降させて測定した結果をそれぞれ示す。NO<sub>x</sub> と HC の浄化挙動はエンジン排ガス中の挙動と類似している。CO の浄化は HC より 100 °C 程度高温で始まり、200~300 °C 程度の温度では浄化率がマイナスを示した。これはこの温度領域では Cu-ZSM-5 上で HC の部分酸化反応が起こり、それによって CO が生成したものと考えられる。FT-IR の測定では NO 以外の NH<sub>3</sub> 等の N 化合物は検出されなかった。したがって、NO<sub>x</sub> は Cu-ZSM-5 上で N<sub>2</sub> に還元されたものと考えられる。

NO<sub>x</sub> 浄化率は温度を上昇させて測定した場合と、下降した場合で履歴現象を示した。温度を上昇させて測定した場合には最大の NO<sub>x</sub> 浄化率が、降温の場合と比べて 15 % 程度高く、また、そのときの CO<sub>2</sub> 生成量は HC 浄化量から期待される量の 1.3 倍程度であった。このことは、Cu-ZSM-5 が 200 °C 以下の温度で HC が吸着し、その吸着 HC が温度上昇に伴って NO<sub>x</sub>、あるいは O<sub>2</sub> と反応して、気相にある HC から期待されるよりも高い NO<sub>x</sub> の浄化率、および CO<sub>2</sub> 生成を与えたと考えられる。

図 4. 7 にモノリス触媒の長さを 50 mm から 10 mm まで変化させて HC と NO<sub>x</sub> の浄化率を求めた結果を示す。400 °C の実験では触媒の長さが 10 mm から 50 mm へと長くなるに伴って、NO<sub>x</sub> の浄化率と HC の浄化率は 10 から 56 %、32 から 82 % へと、両者とも上昇した。一方、500 °C の結果では、触媒が 10 mm の場合に HC は 94 % 浄化され、20 mm 以上では 100 % 浄化された。NO<sub>x</sub> は 10 mm の場合 10 % で、それ以上触媒が長くなっても浄化率はほとんど変わりが無かった。このことは、HC が反応系から消費されて存在しなくなると、NO<sub>x</sub> は還元されなくなることを示していると考えられる。また、HC は NO<sub>x</sub> の存在と関係無く消費されているので、NO<sub>x</sub> の浄化反応は HC と O<sub>2</sub> との反応に従属して起こっているものと推察される。一方、O<sub>2</sub> の存在しない反応系では、Cu-ZSM-5 上の NO<sub>x</sub>-HC 反応が非常に遅いことが報告されている [3]。おそらくこの場合の NO<sub>x</sub> の浄化反応は、HC と O<sub>2</sub> が共存することが必要条件になっていると考えられる。

#### 4. 3. 3 NO<sub>x</sub> 還元反応におよぼす HC 種の影響

実際のエンジン排ガス中には数多くの種類の HC が含まれている。ここでは NO<sub>x</sub> 還元反応におよぼす HC の種類として飽和系炭化水素、不飽和系炭化水素、芳香族系炭化水素の影響について調べた。図 4. 8 に飽和系炭化水素、不飽和系炭化水素の比較を、炭素数をパラメータに検討した結果を示す。図 4. 9、図 4. 10 には HC 分子形状と NO<sub>x</sub> との反応性について検討した結果を示す。また、図 4. 11 に含酸素系炭化水素について NO<sub>x</sub> との反応性を検討した結果を示す。炭素数が 1 の CH<sub>4</sub> は Cu-ZSM-5 触媒上では NO<sub>x</sub> とまったく反応しなかった。また、含酸素系炭化水素でも炭素数が 1 の CH<sub>3</sub>OH と HCOOH はほとんど NO<sub>x</sub> と反応しなかった。C<sub>2</sub> 以上の炭素数の HC との反応では、本研究の範囲内である C<sub>2</sub> から C<sub>9</sub> までの間で、C<sub>8</sub>H<sub>6</sub> がもっとも NO<sub>x</sub> の浄化率が高かった。また、不飽和系炭化水素の NO<sub>x</sub> との反応性は飽和系炭化水素より高かった。

#### 4. 3. 4 Cu-ZSM-5 触媒上の NO<sub>x</sub> 浄化反応機構

前項で NO<sub>x</sub> と HC の反応には O<sub>2</sub> が重要な関与をしていることを述べた。図 4. 11 の結果では、炭素数の同じオレフィンとケトン、アルデヒド、カルボン酸の間では NO<sub>x</sub> の浄化率はほとんど変わらず、NO<sub>x</sub> が最大浄化率を示す温度は炭素数によってグループ分けができる。このことは、ここで検討した含酸素系炭化水素が NO<sub>x</sub> と HC の反応の反応中間体である可能性は小さいことを示しているものと思われる。

本反応にはさまざまな機構が提唱されているが、これらは NO 分解が支配的なステップとする機構と、NO<sub>x</sub> 種と HC 種の反応を支配的なステップとする機構に分けられる。前者は乾らの提唱する微視的連続反応機構であるが、種々のメタロシリケート触媒上での NO<sub>x</sub> と HC の反応において、固体酸性と金属の酸化還元の共存が高い活性を発現するための必要条件としている [7]。後者としては、浜田らが、アルミナ上の HC と NO の反応の初期ステップが NO の酸化による NO<sub>2</sub> の生成であると提唱した [8]。また、御園生らは、Ce-ZSM-5 上の C<sub>8</sub>H<sub>6</sub> による NO 選択還元は NO<sub>2</sub> 経由で進行することを報告した [9]。菊地らは、Ga-ZSM-5、In-ZSM-5 上の CH<sub>4</sub> による NO 選択還元反応において、反応の第 1 ステップは NO から NO<sub>2</sub> への酸化、第 2 ステップが NO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> からの N<sub>2</sub> 生成であるとした [10]。最初の NO 酸化は ZSM-5 の酸点によって促進され、第 2 ステップの反応は ZSM-5 中の Ga や In で進むと推定している。さらに、御園生らは Pd-ZSM-5 上の CH<sub>4</sub> による NO 選択還元反応について検討し、反応の第 1 ステップは

NO から NO<sub>2</sub> への酸化、第 2 ステップが NO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> からの N<sub>2</sub> 生成であるが、第 2 ステップには、固体酸点（この場合は H-ZSM-5）と Pd の共存が本質的な条件であり、Pd はこのステップで CH<sub>4</sub> を活性化する働きがあることを示した [11,12]。

このように提案されているいずれの反応機構でも、唯一の活性点、あるいは、唯一のステップで反応が進行していると説明されるのではなく、複合した活性点と反応ステップであることが示唆されている。本研究においても、Cu-ZSM-5 上の NO 選択還元反応は、含酸素系炭化水素と NO<sub>x</sub> の反応だけでは説明ができないことが明らかになった。おそらく、HC、NO の酸化、反応中間体（含酸素系炭化水素等）、酸化分解などが複雑に絡み合った反応であろうと推定される。

HC の分子形状と NO<sub>x</sub> との反応性についてみると、シクロヘキサンや 2,2,4-トリメチルペンタンはヘキサンやノナンに比べて NO<sub>x</sub> 浄化率が低かった（図 4. 1 0）。さらに、分子形状の影響を明確にするために *o*-キシレン、*m*-キシレンと *p*-キシレンの NO<sub>x</sub> との反応性を比較すると、NO<sub>x</sub> 浄化率は、*p*-キシレンが 30 % であり、*o*-キシレン、*m*-キシレンの 10 % より高かった（図 4. 1 1）。このことは、ZSM-5 の 0.5~0.6 nm の細孔による分子篩効果を示しており、Cu-ZSM-5 上の NO<sub>x</sub> 選択還元反応は、ZSM-5 の細孔内部が反応場であると思われる。この推定は、ZSM-5 より大きな細孔を持つモルデナイト（細孔径約 0.8 nm）に Cu をイオン交換担持した Cu-モルデナイト上の反応では、3 種のキシレンによって NO<sub>x</sub> との反応性に違いが無く、異性体を識別しないことから支持された。

#### 4. 3. 5 Cu の担持状態と活性点

Cu-ZSM-5 上に吸着した NO の昇温脱離 (TPD) スペクトルを図 4. 1 2 に示す。200 °C 近傍に脱離ピークを持つ弱い吸着 NO と、480 °C 近傍にピークを持つ強い吸着 NO の 2 種類の吸着状態があることがわかった。480 °C 近辺に O<sub>2</sub> の脱離ピークも同時に観測されることから、高温側の吸着形態はおそらく NO<sub>2</sub> であろう。気相 NO が、TPD 実験の前処理として酸化処理された Cu-ZSM-5 上に吸着する際に、酸素との反応によって、あるいは自身の不均化反応によって生成した NO<sub>2</sub> であろうと推察される。この現象は Cu を担持していない H-ZSM-5 上では見られないことから、NO あるいは NO<sub>2</sub> の吸着サイトは Cu 上であることがわかった。

FT-IR 法で Cu 上に吸着した NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (1616 cm<sup>-1</sup>) と、ZSM-5 の Brønsted 酸点上に吸

着した NH<sub>4</sub><sup>+</sup> (1462 cm<sup>-1</sup>) を定量し、これらと Cu 担持量との関係を図 4. 1 3 に示す。酸点上に吸着した NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の量は、Cu / 2Al の値が 1 付近までは、H-ZSM-5 の 2 個の H<sup>+</sup> が、1 個の Cu<sup>2+</sup> とイオン交換されると仮定した直線上に沿って減少した。Cu / 2Al の値が 1~2 の間では、この直線と、1 個の H<sup>+</sup> が 1 個のカチオン（たとえば Cu(OH)<sup>+</sup> 等）とイオン交換されると仮定した直線との間の領域にプロットされた。一方、Cu 上に吸着した NH<sub>4</sub><sup>+</sup> の量は Cu / 2Al の値が 1 付近までは Cu の量に比例して増加し、それ以上ではほぼ一定値を示した。Cu 担持量をパラメータとして、ESR で定量した孤立 Cu<sup>2+</sup>（イオン交換されたと考えられる）、および吸着 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> から定量した H<sup>+</sup>（イオン交換されずに残った酸点）を整理した結果を図 4. 1 4 に示す。Cu / 2Al の値が 0.7 以上では、孤立 Cu<sup>2+</sup> の量と、残った酸点から予測されるイオン交換量に不一致が見られた。このことは ESR で検知されない Cu 種が、H-ZSM-5 の H<sup>+</sup> とイオン交換されていることを示唆している。おそらく Cu<sup>+</sup> が存在しているのであろうと思われる。

このようにして推定した Cu<sup>+</sup> 量と、ESR で定量した Cu<sup>2+</sup> 量を合計して、NO<sub>x</sub> 浄化率との関係を整理して図 4. 1 5 に示す。両者には良い相関が見られ、300 °C ではほぼ直線関係を示した。また、推定した Cu<sup>+</sup> 量と NO<sub>x</sub> 浄化率には相関が見られなかった。岩本らは Cu<sup>+</sup> が NO<sub>x</sub> 直接分解反応の活性点であるとしているが [3]、本研究での HC による選択還元反応では、Cu<sup>+</sup> と、Cu<sup>2+</sup> の両方が活性種であることが示唆された。本研究の結果だけでは反応機構を論じることはできないが、次項で詳細を述べる様に、おそらく Cu<sup>+</sup> と Cu<sup>2+</sup> が互いに容易に変化できる状態にあることが高い活性を示す必要条件であると推定される。

#### 4. 3. 6 Cu-ZSM-5 触媒の耐久性とその劣化要因

排ガスを模擬した雰囲気中、800 °C で耐久試験を実施した Cu-ZSM-5 触媒の NO<sub>x</sub> 浄化活性性について図 4. 1 6 と図 4. 1 7 に示す。図 4. 1 6 は耐久性におよぼす水蒸気の影響を見たものであるが、水分が 0 から 10 % と増加するに伴って、NO<sub>x</sub> 浄化率は低下した。とくに、400 °C 以下の低温域で活性低下が顕著であった。図 4. 1 7 には 10 % の水蒸気を含む模擬排ガス中での耐久試験結果を示す。600 °C では 10 % 以下のわずかな NO<sub>x</sub> 浄化率の低下が認められる程度であるが、700 °C 以上では活性低下が非常に大きかった。とくに、400 °C 以下の低温領域での浄化率低下が著しい。低温領域の NO<sub>x</sub> 浄化率は、NO<sub>x</sub> と HC との反応速度が律速となっていると考えられるので、この水蒸気と温度

に起因する劣化は活性点の変質と考えられる。また、低温領域ほど大きくはないが、400 °C以上の高温域でもNO<sub>x</sub>浄化率の低下が見られることから、活性点の数も減少していると思われる。

本研究の耐久試験でもっとも劣化の大きかった、800 °C、10%水蒸気中で5時間耐久したCu-ZSM-5のXRDでは、ZSM-5結晶に帰属される回折線強度に変化はほとんど見られず、またCuに起因するCuO、Cu<sub>2</sub>O、Cu(OH)<sub>2</sub>等の回折線は観測されなかった。BET表面積は310 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>であり、耐久前の325 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>からわずかに低下が見られた程度であった。このことは、ここで実施した耐久試験ではZSM-5結晶の崩壊は起こらず、また、Cuの凝集やZSM-5の細孔閉塞も起こっていないことを示している。Kharasらは、Cu-ZSM-5の800 °Cでの耐久試験では、アモルファスハローとCuOのXRDピークしか観測されなかったとしている[13]。この違いは、おそらく、Cuイオン交換量の差と思われる。彼らのサンプルはCuO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=3.85であるのに対して、本研究のそれは1.1である。

800 °C、3%水蒸気中で5時間耐久試験したCu-ZSM-5の<sup>29</sup>Siと<sup>27</sup>AlのMAS-NMRスペクトルを耐久試験前のサンプルのそれと比較した結果を図4、18に示す。<sup>29</sup>Si-NMRで、-105 ppmの化学シフトを持つ、Si(1A)に帰属される[14]シオルダーピークは強度が約30%減少し、同時に-115 ppmの化学シフトの位置にあるSi(OA)に帰属される[14]ピークの強度は数%増加した。<sup>27</sup>Al-NMRでは4配位のAlに帰属される70 ppmのピーク[15]には同様の減少が見られたが、6配位のAlに帰属される0 ppm近傍にはピークは見られなかった。このことは、耐久前にZSM-5結晶格子中の、4配位位置にあったAlの一部が、800 °C、3%水蒸気中での耐久試験によって、結晶格子から脱離したことを示している。脱離したAlは、6配位のAl、たとえばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のような結晶を作るまでには至らないアモルファス状態にあるか、もしくは対称性の低い位置にあるものと思われる。

同じ耐久サンプルをKClの水溶液に浸漬して、K<sup>+</sup>イオン交換容量(IEC)を測定した。耐久試験前のCu-ZSM-5は100%のIECを示し、耐久試験後のCu-ZSM-5は75%であった。一方、H-ZSM-5のIECは0%であった。これらの事実から、Cu-ZSM-5中の約25%のCuが、800 °C、3%水蒸気中での耐久試験によって再イオン交換されない安定な位置、たとえば、ZSM-5中の酸素5員環のように、CuとOが近接しやすいと思われる位置に入り込んだものと推察される。この25%の値はNMRから推測される脱Al

量の30%に近い値であった。おそらく、Cuの移動と脱Alは同時に起こる現象であろう。たとえば、イオン交換位置(4配位のAl近傍)にあるCuがその位置から外れると、Al近傍は酸性質が強くなり、水分子の攻撃を受けやすくなると考えられる。また、逆にAlが4配位から抜けるとそれにともなってCuが移動すると考えられる。

耐久触媒のCuのキャラクタリゼーションとしてESRを測定した。800 °C、3%水蒸気中で耐久試験を実施した前後の、Cu-ZSM-5のESRスペクトルを図4、19に示す。両サンプルとも500 °Cの空气中で処理した後、測定した。耐久前のサンプルではCu<sup>2+</sup>(A)(g<sub>||</sub>=2.32、A<sub>||</sub>=13.7 mT)、Cu<sup>2+</sup>(B)(g<sub>||</sub>=2.27、A<sub>||</sub>=16.67 mT)の2種類のCu<sup>2+</sup>種が観測され、耐久後のサンプルではCu<sup>2+</sup>(C)(g<sub>||</sub>=2.30、A<sub>||</sub>=15.56 mT)の1種類のCu<sup>2+</sup>種が観測された。後者のスペクトル幅がやや広いのは、耐久試験によってCuが近接してCu<sup>2+</sup>間のスピンスピン相互作用が強くなったか、あるいは、ZSM-5結晶中のCuの位置に不均質性が増したことが原因であろう。同様にして、600、700、800 °Cの各温度で10%水蒸気中にて耐久試験したCu-ZSM-5のESR結果を表4、3に示す。また、各サンプルを500 °Cの真空中で処理した後、500 °C空气中で再酸化してESRスペクトルの変化を観測した結果も同表に示す。600 °Cでの耐久試験後のサンプルの場合、真空処理した後には、Cu<sup>2+</sup>はほとんど観測されなかった。おそらく、岩本らが報告しているように[16]、ESR不活性なCu<sup>+</sup>に還元されたものと思われる。500 °Cで再酸化するとCu<sup>2+</sup>のスペクトルが再び現れることから、Cu-ZSM-5上のCuは容易にCu<sup>+</sup>とCu<sup>2+</sup>の間を変化するものと推察される。耐久温度が700、800 °Cと高くなるにしたがって、真空処理した後のCu<sup>2+</sup>量が増加した。このことは、高温での耐久試験によってCu種が還元されにくいCu<sup>2+</sup>に変化することを示している。NO<sub>x</sub>の選択反応活性の結果とあわせて考えると、Cu<sup>+</sup>とCu<sup>2+</sup>の間を容易に変化し得るCu種が、この反応の活性点であるとするのが妥当であろう。

600、700、800 °Cで耐久試験を実施し、500 °Cで再酸化した3種のサンプルについて、ESRから観測されるCu<sup>2+</sup>総量は約0.45 mmol/gとほぼ同じ量であった。一方、A、B、C 3種類のCu<sup>2+</sup>種の量には、耐久試験温度によって相違が見られた(表4、3)。600 °Cでの耐久試験ではCu<sup>2+</sup>(A)とCu<sup>2+</sup>(B)が見られた。700 °CではCu<sup>2+</sup>(A)のみがCu<sup>2+</sup>(B)が減少した。代わりにCu<sup>2+</sup>(C)が出現した。さらに、800 °CではCu<sup>2+</sup>(C)のみが観測された。また、Cu<sup>2+</sup>(C)の量は500 °Cでの真空処理と再酸化処理で変化がなかった。すなわち、Cu<sup>2+</sup>(C)は還元されにくいCu<sup>2+</sup>種であり、NO<sub>x</sub>の選択反応活性は低いものと

考えられる。Cu<sup>2+</sup>(A)とCu<sup>2+</sup>(B)は500℃での真空処理では消滅した。したがって、Cu<sup>2+</sup>(A)とCu<sup>2+</sup>(B)がCu<sup>+</sup>とCu<sup>2+</sup>の間を容易に変化し得るCu種で、NO<sub>x</sub>の選択反応の主たる活性点であると推察される。

Cu<sup>2+</sup>(C)のESRパラメータはKevanらが報告している値[17]と良く一致している。彼らはESRパラメータを、ZSM-5中の酸素5員環に入り込んだCu<sup>2+</sup>に帰属し、気体分子が到達しない位置であるとしている。本研究の結果からは、600~700℃程度の耐久試験では、おそらくCuは気体分子と相互作用できるZSM-5の酸素10員環位置にあり、それ以上の温度では、気体分子と相互作用できない5員環位置に入ってしまうものと考えられる。しかし、Cu<sup>2+</sup>(A)とCu<sup>2+</sup>(B)のサイトまでは区別して考察できず、さらに詳細な研究が必要である。

600、700、800℃で耐久試験したCu-ZSM-5サンプルのCOとNOの化学吸着量を測定した結果を表4、4に示す。COはCu<sup>+</sup>上に化学吸着すると考えられるので、CO化学吸着量は、500℃の真空処理でCu<sup>+</sup>に還元されたCu量に対応しているものと思われる。600から800℃へと耐久温度が高くなるにしたがって、CO吸着量が減る、すなわち、Cu<sup>+</sup>に還元されるCu量が減少することは、ESRの結果と対応している。しかしながら、CO分子がCu<sup>+</sup>上に1対1で吸着すると仮定した場合には、600℃の耐久サンプルでは0.12 mmol・g<sup>-1</sup>であるのに対して、ESRから見積もられるCu<sup>+</sup>量は0.41 mmol・g<sup>-1</sup>と、約3倍の差がある。700℃の耐久サンプルでも同様である。この両者の差を説明するにはCu<sup>+</sup>量の直接測定や、IR等によるCO吸着種の同定などの研究が必要であろう。一方のNOの化学吸着についても同様に、600から800℃へと耐久温度が高くなるにしたがってその量は減少していった。また、このNO吸着量は、600℃の耐久サンプルでは0.37 mmol・g<sup>-1</sup>、700℃の耐久サンプルでは0.23 mmol・g<sup>-1</sup>と、ESRで定量された還元されやすいCu<sup>2+</sup>量(500℃の再酸化処理サンプルと真空処理サンプルとの差)、それぞれ0.41 mmol・g<sup>-1</sup>、0.21 mmol・g<sup>-1</sup>に近い値となった。この結果は、還元されやすいCu<sup>2+</sup>がNO選択還元反応の活性点であるとする考えを支持している。

#### 4. 4 結論および実用への展望

本章では、自動車にとって、燃費とクリーンな排ガスの両立という大きな命題に対して鍵を握る技術、すなわち酸素過剰の雰囲気中でNO<sub>x</sub>を浄化する触媒技術の可能性を求めてCu-ZSM-5触媒を検討した。同じ命題に対して、次章では本章とは違った触媒反応

の視点で開発し、実用に結びつけた内容について記述するが、ここではCu-ZSM-5触媒について本研究で得られた結論と、その実用化への展望を述べる。

- (1) 現在の実用触媒に用いられているハニカム基材表面に、Cu-ZSM-5を被覆してモノリス触媒を調製し、希薄燃焼エンジンを用いてNO<sub>x</sub>浄化率を測定した。従来の三元触媒ではほとんど浄化活性が無い、希薄空燃比で50%の浄化率を示した。また、高いSVでは浄化率が低くなる、400℃近傍で最高浄化率を持つ山形の温度特性を示す、という特徴が明らかになった。
- (2) 種々のHC種とNOとの反応特性を研究し、Cu-ZSM-5上のNO選択還元反応にはHCとO<sub>2</sub>の共存が必要であり、反応場はZSM-5の細孔である。そして、Cu<sup>+</sup>とCu<sup>2+</sup>の両方が活性点であると推論した。
- (3) Cu-ZSM-5は水蒸気共存下では、700℃以上で大きな活性低下が見られたが、800℃での耐久でもZSM-5結晶の崩壊やCuの凝集は起こっていないことを確認した。NMR、K再イオン交換量、ESR、COとNOの化学吸着量、XRD、表面積の測定結果から、活性低下の原因は、ZSM-5結晶格子からの脱Al、およびそれに伴ってCu<sup>2+</sup>がイオン交換サイトから不活性なサイトへ移動することであると考察した。
- (4) 自動車の排ガス浄化触媒としての実用性の観点から展望する。まず、ガソリンエンジンの場合、理論空燃比燃焼で使われる三元触媒に必要とされる1000℃の温度に比べて、希薄燃焼の場合、排ガス温度は低くなるものの、そこで使われる触媒には800℃程度の耐熱性が必要とされる。しかしながら、Cu-ZSM-5は今回の研究で明らかになったように700℃以上で大きな活性低下が見られ、800℃ではほぼ不可逆的な変化が起こって失活してしまう。この点だけでも実用は不可能と考えられる。また、自動車の排ガス浄化触媒にとってもう一つ重要な要素は搭載スペースである。通常の三元触媒はエンジン排気量の1/2から同程度の体積が使われている。すなわち、SV値は100000h<sup>-1</sup>程度である。このSVではCu-ZSM-5には30%程度のNO<sub>x</sub>浄化率しか期待できず、この点からも実用化には非常に遠いと思われる。この領域の実用面では、次章で述べるNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒が当分の間主流の位置を占めるものと予測できよう。
- (5) 自動車用エンジンのもう一方の柱であるディーゼルエンジンへの適用については、本研究では取り上げなかったが、少し考察してみる。この場合、排ガス温度はさ

らに低くなり、最高でも 600 °C 程度である。この点は、Cu-ZSM-5 の耐久性の面では有利である。しかしながら、ディーゼルエンジンでもっとも頻繁に現れる排ガス温度は 100~300 °C であり、Cu-ZSM-5 の活性温度より低い領域が多い。活性温度の問題の解決策については Pt-ZSM-5 触媒が有望であるが、その他のディーゼルエンジン特有の問題として、微粒子の排出、燃料軽油中に多く含まれる S による触媒被毒等、解決策の見つかっていない課題が山積している。画期的な研究が望まれる領域である。

#### 引用文献

1. M. Motosugi, N. Kobayashi, T. Akamatsu, J. Nakano, T. Kamo and S. Matsushita, *Toyota Engng.*, 34, 149 (1984).
2. M. Iwamoto, H. Furukawa and S. Kagawa, "New Developments in Zeolite Science and Technology", Kodansha, Tokyo (1986).
3. M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shudo, Y. Yu-u and N. Mizuno, *Catalyst*, 32, 430 (1990).
4. W. Held, A. Konig, T. Richter and L. Puppe, *SAE Paper*, 900496 (1990).
5. H. Muraki, Japan Patent, Kokai 63-100919 (1988).
6. H. Hamada, *Catalyst*, 32, 320 (1991).
7. T. Inui, S. Iwamoto, S. Kojo and T. Yoshida, *Catal. Lett.*, 13, 87 (1992).
8. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, *Catal. Lett.*, 70, L15 (1991).
9. C. Yokoyama, M. Misono, *Catal. Today*, 22, 59 (1994).
10. E. Kikuchi and Y. Yogo, *Catal. Today*, 22, 73 (1994).
11. Y. Nishizaka and M. Misono, *Chem. Lett.*, 1993, 1295.
12. Y. Nishizaka and M. Misono, *Chem. Lett.*, 1994, 2237.
13. K. C. C. Kharas, H. J. Robota, and D. J. Liu, *Appl. Catal. B: Environmental*, 2, 225 (1993).
14. C. A. Fyfe, G. C. Gobbi and G. J. Kennedy, *J. Phys. Chem.*, 88, 3284 (1984).
15. G. Engelhardt and D. Michel, "High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites", John Wiley & Sons, New York, London (1987).
16. M. Iwamoto, N. Mizuno, and H. Yahiro, *Sekiyu Gakkaishi*, 34, 375 (1991).
17. W. Michael and L. Kevan, *J. Phys. Chem.*, 91, 4174 (1987).

Table 4.1. The composition of simulated exhaust gas.

| Component                     | Gas composition / % |         |
|-------------------------------|---------------------|---------|
|                               | A/F=18              | A/F=22  |
| NO                            | 0.063               | 0.033   |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 0.038               | 0.11    |
| CO                            | 0.1                 | 0.1     |
| H <sub>2</sub>                | 0.03                | 0.03    |
| O <sub>2</sub>                | 4.0                 | 6.0     |
| CO <sub>2</sub>               | 10.0                | 10.0    |
| H <sub>2</sub> O              | 3.0                 | 6.9     |
| N <sub>2</sub>                | balance             | balance |

Table 4.2. The composition of simulated exhaust gas for aging test.

| Component                     | Gas composition / % |
|-------------------------------|---------------------|
|                               | NO                  |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | 0.04                |
| CO                            | 0.1                 |
| H <sub>2</sub>                | 0.03                |
| O <sub>2</sub>                | 4.0                 |
| CO <sub>2</sub>               | 10.0                |
| H <sub>2</sub> O              | 0.0, 3.0, 10.0      |
| N <sub>2</sub>                | balance             |



Table 4.3. Amount of  $\text{Cu}^{2+}$  species observed by ESR in Cu-ZSM-5.

| Cu <sup>2+</sup> species   | Pretreatment                        |      |      |                       |      |      |
|--|-------------------------------------|------|------|-----------------------|------|------|
|  | Evacuation at 500 °C                |      |      | Reoxidation at 500 °C |      |      |
|  | Hydrothermal aging temperature / °C |      |      |                       |      |      |
|  | 600                                 | 700  | 800  | 600                   | 700  | 800  |
| Cu <sup>2+</sup> (A) / mmol·g <sup>-1</sup>  | 0                                   | 0    | 0    | 0.18                  | 0    | 0    |
| Cu <sup>2+</sup> (B) / mmol·g <sup>-1</sup>  | 0                                   | 0    | 0    | 0.28                  | 0.18 | 0    |
| Cu <sup>2+</sup> (C) / mmol·g <sup>-1</sup>  | 0.05                                | 0.24 | 0.48 | 0                     | 0.27 | 0.45 |
| Cu <sup>2+</sup> (A) + Cu <sup>2+</sup> (B) + Cu <sup>2+</sup> (C)<br>mmol·g <sup>-1</sup> | 0.05                                | 0.24 | 0.48 | 0.46                  | 0.45 | 0.45 |

Amount of  $\text{Cu}^{2+}$  is 0.41 mmol / g by chemical analysis.

Table 4.4. Change of chemisorption capacity of Cu-ZSM-5 for NO and CO by hydrothermal aging.

|   | initial | Aging temperature / °C |      |      |
|---|---------|------------------------|------|------|
|   |         | 600                    | 700  | 800  |
| NO chemisorption / mmol·g <sup>-1</sup> | 0.62    | 0.37                   | 0.23 | 0.03 |
| CO chemisorption / mmol·g <sup>-1</sup> | 0.26    | 0.12                   | 0.06 | 0.03 |

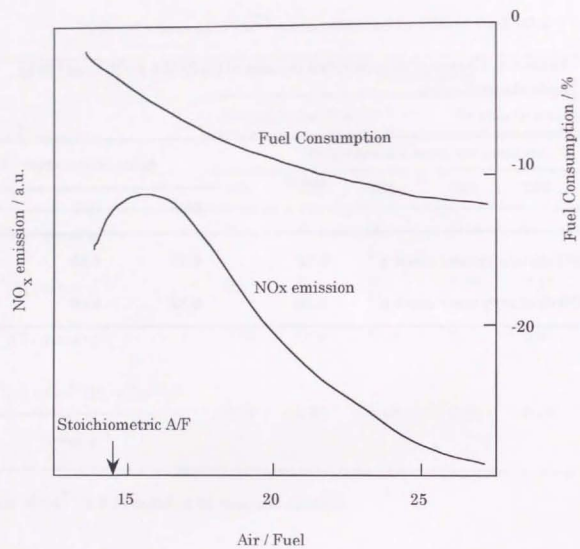


Fig. 4.1. Behavior of NO<sub>x</sub> emission and fuel consumption of gasoline engine as a function of air fuel ratio.

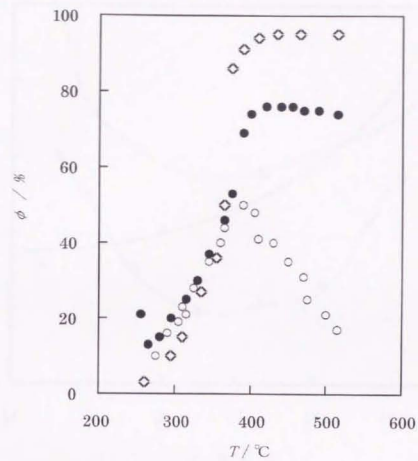


Fig.4.2. Temperature dependence of NO<sub>x</sub> (○), HC (●) and CO (◇) conversion over Cu-ZSM-5.  
 1.6 dm<sup>3</sup> lean-burn engine, 2600 rpm, 1.3 dm<sup>3</sup> monolith catalyst.  
 T: Catalyst inlet gas temperature.  
 ϕ : Conversion efficiency (%).

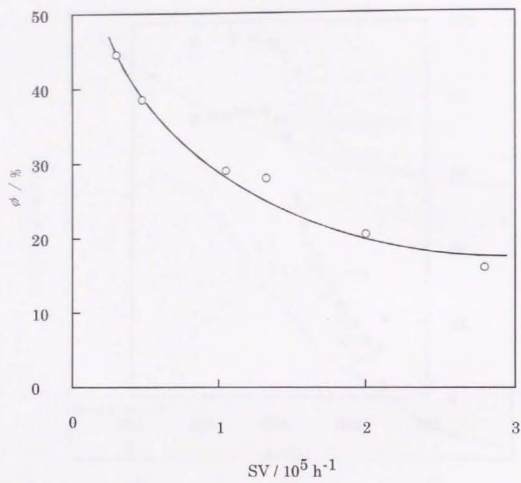


Fig. 4.3. SV dependence of NO<sub>x</sub> conversion ( $\phi$ ) over Cu-ZSM-5. 1.6 dm<sup>3</sup> lean-burn engine.

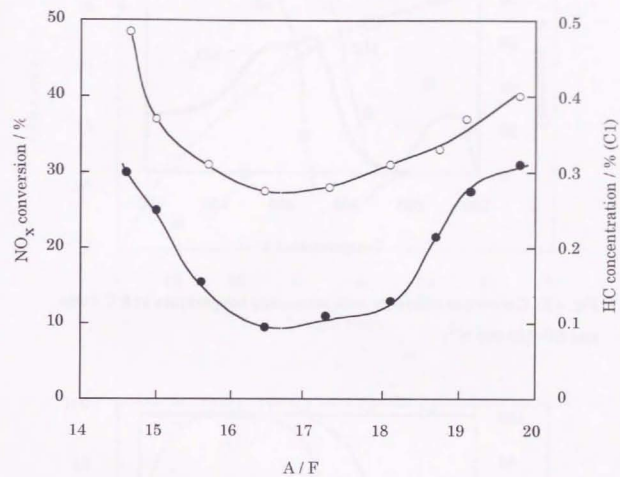


Fig. 4.4. NO<sub>x</sub> conversion ( $\circ$ ) over Cu-ZSM-5 and HC concentration ( $\bullet$ ) in exhaust gas vs. air fuel ratio. 2.8 dm<sup>3</sup> gasoline engine, 1.7 dm<sup>3</sup> monolith catalyst.

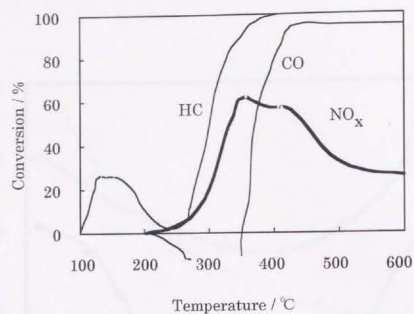


Fig. 4.5. Conversion efficiency with increasing temperature at  $5\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$  and  $\text{SV}=120\ 000\ \text{h}^{-1}$ .

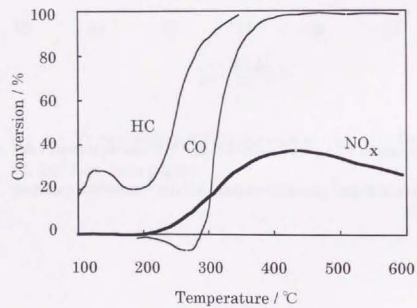


Fig. 4.6. Conversion efficiency with decreasing temperature at  $5\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$  and  $\text{SV}=120\ 000\ \text{h}^{-1}$ .

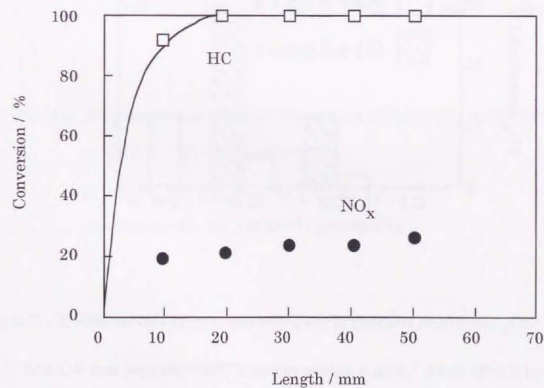
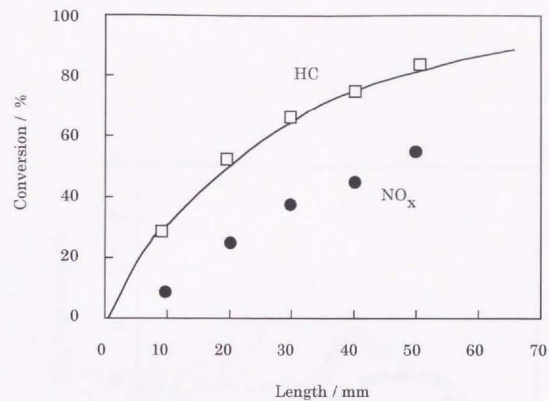


Fig. 4.7.  $\text{NO}_x$  and  $\text{C}_3\text{H}_6$  conversion efficiency with various lengths of monolithic catalyst: at  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  (top) and  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  (bottom) ( $A/F=22$ ).

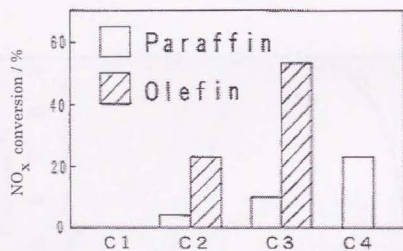


Fig. 4.8. NO<sub>x</sub> conversion efficiency of the pellet catalyst for various HCs (C1-C4) at 400 °C and SV=30 000 h<sup>-1</sup> with a concentration of THC=380 ppm and NO=670 ppm (A/F=18).

(THC means HC measured as C1.)

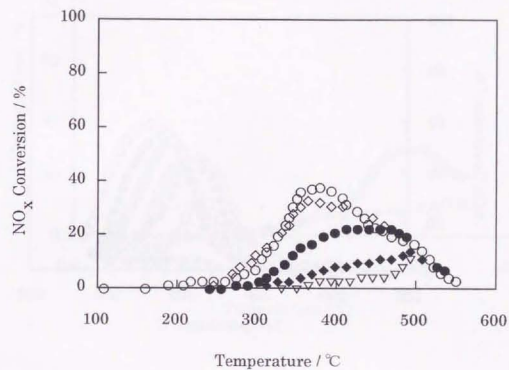


Fig. 4.9. NO<sub>x</sub> conversion efficiency for various HCs (C3-C9) at SV=50 000 h<sup>-1</sup>.

Cu-ZSM-5, THC=0.1%, NO=0.1%.

HC : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (○), n-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (●), n-C<sub>9</sub>H<sub>20</sub> (◇),  
cyclohexane (◆), 2,2,4-trimethylpentane (▽).

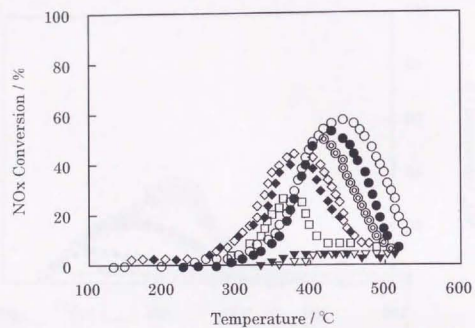


Fig. 4.10.  $\text{NO}_x$  conversion efficiency for various oxygenated hydrocarbons

at  $\text{SV}=50\,000\text{ h}^{-1}$  with a concentration of  $\text{HC}=3300\text{ ppm}$  and  $\text{NO}=330\text{ ppm}$  ( $A/F=22$ ).

$\text{HC}$  :  $\text{CH}_3\text{OH}$ ( $\nabla$ ),  $\text{HCOOH}$ ( $\blacktriangledown$ ),  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ( $\diamond$ ),  $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ ( $\blacklozenge$ ),

$\text{CH}_3\text{COOH}$ ( $\square$ ),  $\text{C}_3\text{H}_6$ ( $\circ$ ),  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ ( $\bullet$ ),  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ( $\odot$ ).

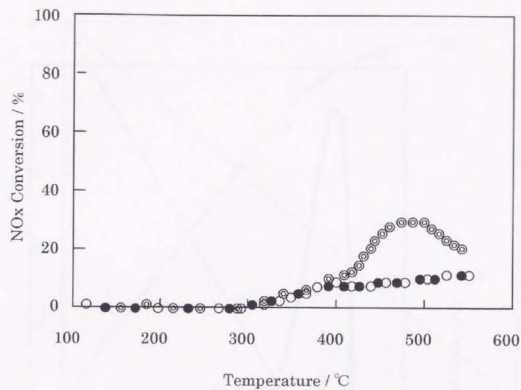


Fig. 4.11.  $\text{NO}_x$  conversion efficiency for the xylene isomers at

$\text{SV}=50\,000\text{ h}^{-1}$  with a concentration of  $\text{HC}=0.1\%$  and  $\text{NO}=0.1\%$ .

$\text{HC}$  : o-xylene( $\circ$ ), m-xylene( $\bullet$ ), p-xylene( $\odot$ )

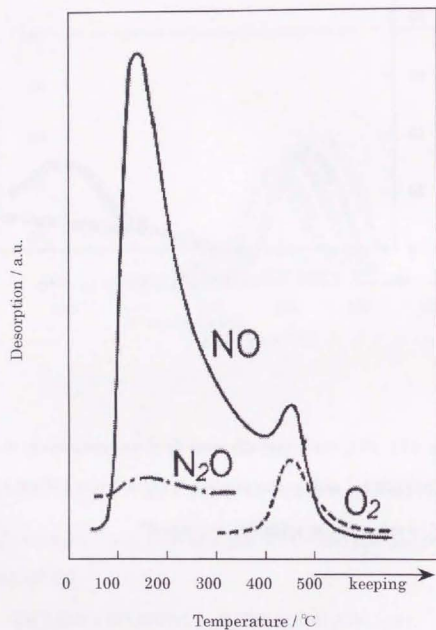


Fig. 4.12. Temperature programmed desorption spectra of adsorbed NO on Cu-ZSM-5 at 50 K/min and  $W/F = 1.2 \times 10^2 \text{ kg} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ .

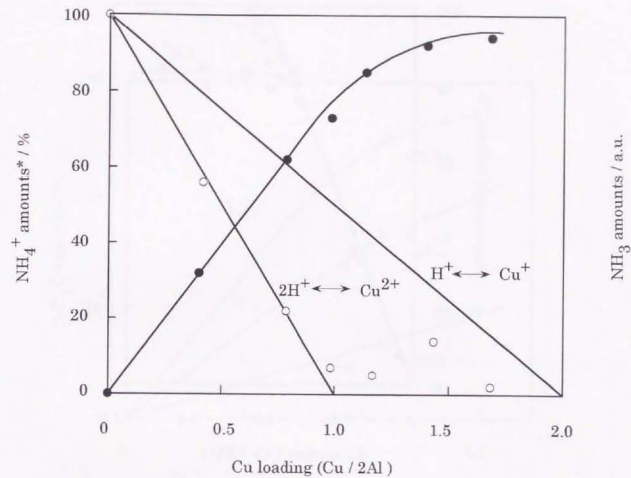


Fig. 4.13. Amounts of  $\text{NH}_3$  ( $\circ$ ) adsorbed on Cu ions and the amount of  $\text{NH}_4^+$  ( $\bullet$ ) adsorbed on the acid sites in relation to the amount of supported Cu on ZSM-5.

$$*\text{NH}_4^+ \text{ amounts} = (\text{IR peak } (1462 \text{ cm}^{-1}) \text{ of Cu-ZSM-5}) / (\text{IR peak of H-ZSM-5})$$

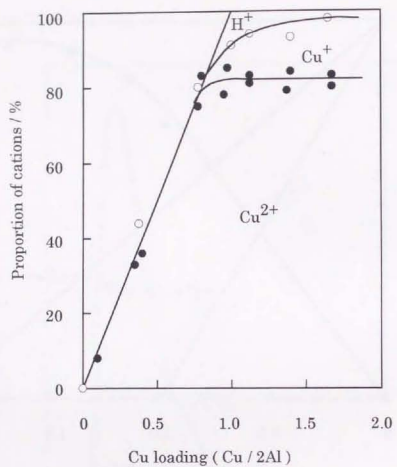


Fig.4.14. Proportion of residual proton sites (○) measured by FT-IR and isolated Cu<sup>2+</sup> (●) measured by ESR in Cu-ZSM-5.

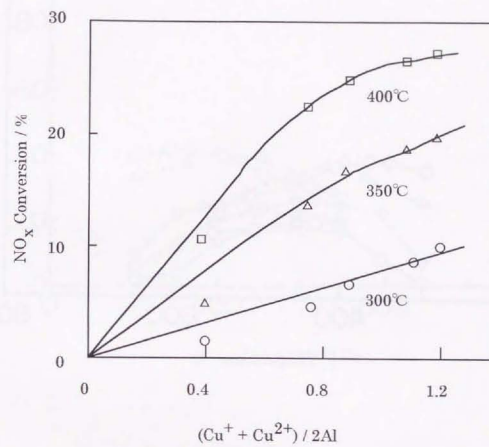


Fig. 4.15. NO<sub>x</sub> conversion efficiency in relation to the amount of total Cu ions.



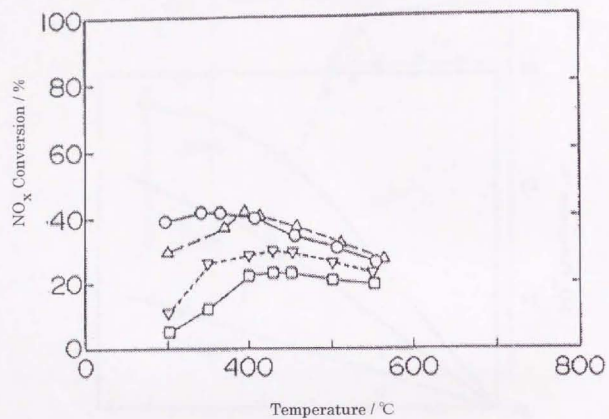


Fig. 4.16. Effect of steam concentration during aging at 800 °C for 5 h on NO<sub>x</sub> conversion.

○ : Initial, △ : H<sub>2</sub>O=0 %, ▽ : H<sub>2</sub>O=3 %, □ : H<sub>2</sub>O=10 %.

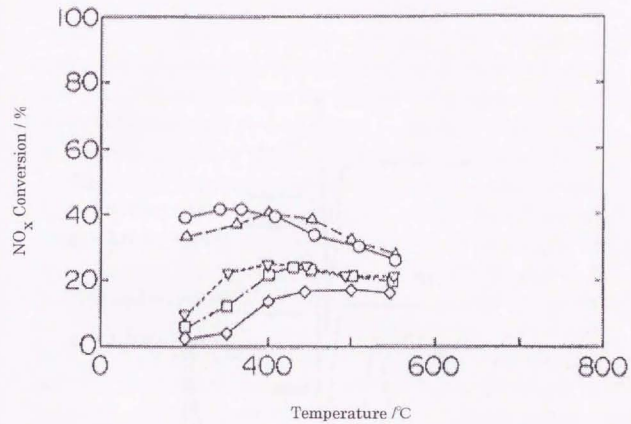


Fig. 4.17. Effect of aging temperature on NO<sub>x</sub> conversion (H<sub>2</sub>O=10 %).

○ : Initial, △ : 600 °C, ▽ : 700 °C, □ : 800 °C, ◇ : 900 °C.

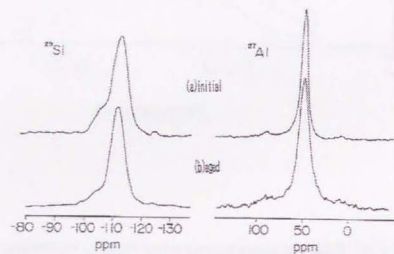


Fig. 4.18.  $^{29}\text{Si}$ - (left) and  $^{27}\text{Al}$ - (right) MAS-NMR spectra of Cu-ZSM-5 before (top) and after aging (bottom; 800 °C, 5 h,  $\text{H}_2\text{O} = 3\%$ ).

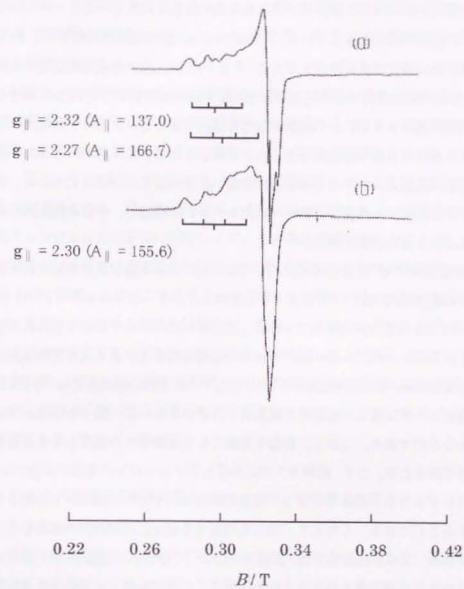


Fig. 4.19. ESR spectra of Cu-ZSM-5 (a) before and (b) after aging (800 °C, 5 h,  $\text{H}_2\text{O} = 3\%$ ).

## 5.1 緒言

現在、その動力源のほとんどが内燃機関である自動車にとって、排出するCO<sub>2</sub>の低減と、炭化水素(HC)、CO、NO<sub>x</sub>などの有害物質の除去を両立させることが、地球環境保護のために緊急の課題となっている。そのためには、酸素過剰雰囲気下でもNO<sub>x</sub>を浄化する触媒技術の確立が必要不可欠である。今までのNO<sub>x</sub>選択還元触媒に関する数多くの研究は、従来の三元触媒では不可能であった酸素過剰雰囲気下でのNO<sub>x</sub>の浄化を、排ガス中に同時に存在するHCとの選択的反応を適用することによって、原理的には可能であることを見出した点で画期的であった。しかしながら、第4章で明らかにしたように、NO<sub>x</sub>選択還元触媒の中でもっとも活性が高いとされるCu-ZSM-5について、自動車への応用という観点から研究した結果、実用レベルには程遠く、今後の画期的な研究を待たなければならない状況である。

酸素過剰雰囲気下でのNO<sub>x</sub>の浄化に関しては、HCによる選択還元触媒だけではなく、尿素による選択還元[1]、プラズマや放電のエネルギーによるもの[2、3]、電気化学的な手法[4]などが研究されているが、自動車の排ガス中で実用上意味のある除去率を示しているのは、HCあるいは、NH<sub>3</sub>等の含窒素化合物による選択的触媒反応だけである。NO<sub>x</sub>とNH<sub>3</sub>やCO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>との、O<sub>2</sub>存在下での選択的触媒反応は、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系の触媒が工場排ガスのアンモニア脱硝用に実用化されているように、限られた用途では十分実用性のあるものである。しかし、移動を目的とした自動車への適用を考えた場合、様々な問題が予想される。まず、燃料タンク以外にもうひとつタンクを積む必要がある。これは補給のわずらわしさだけでなく、自動車本来の人や荷物を効率良く移動させる目的と相反することである。くわえて、NH<sub>3</sub>を車載する場合には衝突時の漏れなど、安全性の問題がある。さらに自動車では、運転条件によって排ガスの温度とNO<sub>x</sub>濃度は大きく変動するので、選択反応を効率良く行わせるには触媒の温度と、還元剤の添加量を制御するシステムが必要となる。また、触媒の後に未反応で漏れてくるNH<sub>3</sub>や、中間生成物も大きな問題である。将来、排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度が精度良く測定できる手段が開発されれば実用化の可能性はあるが、現状ではまだ研究レベルの技術であろう。

以上、概観したように、酸素過剰雰囲気下のNO<sub>x</sub>除去技術は研究レベルでは数多くの成果が報告されているが、実用の観点からは方向性が見出せない状況であった。そこ

で、視点を変えて、反応するべき自動車の排ガスの条件はどのようなものであるか、という観点から眺めてみる。すると、既報告にある様々な研究はほとんどすべて定常状態での反応、すなわち反応温度、反応ガス濃度、ガス流速は一定で測定されている。一方、自動車の排ガス条件は周知のように変動しているのが一般的であり、定常状態はむしろまれである。本研究の第3章で述べたような酸素貯蔵能力を活用する触媒、村木らの提唱するPd触媒におけるperiodic operation効果[5]などは自動車の排ガス浄化触媒に特有の概念である。

本章では自動車特有の変動する雰囲気に着目したNO<sub>x</sub>の浄化技術について、新しい現象の発見から実用化に至った研究成果について述べる。まず、希薄燃焼エンジンの運転条件を変動させた場合の排ガスの変化と、それに伴う触媒によるNO<sub>x</sub>の浄化挙動を検討し、起こっている現象を把握した。さらに、模擬排ガスによってNO<sub>x</sub>の浄化現象を詳細に検討すると共に、FT-IR、XRDによる吸着種の同定、および質量分析による変動雰囲気下における反応生成物の同定より、その浄化機構を明らかにした。ここで、NO<sub>x</sub>吸蔵還元という新しい浄化概念を確立した。この概念にもとづく触媒をNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒(NSR触媒)と呼ぶことにする。つぎに、この概念にもとづいて触媒材料の探索を行い、実用レベルにある触媒を開発した。最後に、従来から自動車の排ガス浄化触媒にとって最大の課題である耐久性の問題について検討した。FT-IR、XRDによる耐久触媒の状態観察、DTA、昇温脱離(TPD)による触媒機能の再活性化挙動の観察などによって、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の活性劣化の特徴を明らかにし、それにもとづいて劣化抑制技術を開発した。

5.2 NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の発見と新しいNO<sub>x</sub>浄化概念の確立

## 5.2.1 はじめに

従来の理論空燃比で燃焼するエンジンからの排ガスは、第3章で述べたように、理論空燃比を中心にしてある範囲内で変動する。もちろん、排ガスの温度と流速は運転条件によって大きく変化する。一方、希薄燃焼エンジンからの排ガスはそのような変動にくわえて、空燃比も大きく変化する。運転領域による空燃比制御の変化の一例を図5.1に示す。エンジン回転数と負荷が小さい領域では、空気が過剰な空燃比(A/F=25~50)に制御され、高回転、高負荷の運転領域では理論空燃比に近く(A/F=15~23)、さらに全負荷に近い領域では理論空燃比から燃料過剰な空燃比(A/F=12~15)に制御

される。実際の自動車では様々な運転状況に合わせてエンジン条件も頻繁に変化する。

自動車の排ガス浄化触媒としては、上記のような空燃比変化のほかに、温度（40℃～1000℃）、ガス流速（ $SV=0\sim 200\ 000\ \text{h}^{-1}$ ）など、あらゆる状況に対応することが必要条件である。振動、熱衝撃によって壊れないことはもちろんである。このような条件については、基本的には三元触媒によって解決され、1970年代後半から実用化されている。この中で、三元触媒にとって唯一残された課題は、希薄燃焼エンジンの大きな空燃比変化への対応、とくに空気が過剰な空燃比で運転される場合の排ガス中の $\text{NO}_x$ 浄化である。

三元触媒では理論空燃比近傍で変動する排ガス条件を前提に、それに対応する材料の研究開発がなされて来た。5、2では同様にしてまず、希薄燃焼エンジンの変動する排ガス条件のもとで従来の三元触媒による浄化挙動を検討し、その結果から考えられる新たな浄化原理の可能性について述べる。さらに、この浄化挙動を模擬排ガスで詳細に検討して、ガス成分の影響について明らかにする。また、IR、XRDによる吸着種の同定、質量分析による変動雰囲気下における反応生成物の同定を行い、その浄化機構について考察し、新しい浄化概念を提案する。

## 5. 2. 2 実験方法

### (1) 触媒調製

エンジン排ガス実験に供した触媒として、第3章で述べたと同種の三元触媒を調製した。基材はハニカム状のコーティエライトからなるセラミックス基材（セル密度400  $\text{inch}^{-2}$ 、セル壁厚0.17 mm、体積1.7  $\text{dm}^3$ ）を用いた。活性アルミナはグレース社製の $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （比表面積170  $\text{m}^2/\text{g}$ ）を用い、日産化学製のアルミナゾル、第一希元素社製の $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ と共に $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液中に懸濁させてスラリーを調製後、セラミックス基材のセル内に流しこんで乾燥、焼成して $\text{La}_2\text{O}_3$ を含む活性アルミナ層を基材セル表面に形成した。つぎに $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ の水溶液を含浸法で担持し、焼成して助触媒である $\text{CeO}_2$ を形成した。貴金属は通常の含浸法で担持した。Ptの担持塩は田中貴金属製の $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ の硝酸水溶液（Pt濃度=0.02 M、 $\text{pH}=2$ ）を、Rhは田中貴金属製の $\text{RhCl}_3$ 水溶液もしくは $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液を用いた（Rh濃度=0.002 M）。それぞれの担持量は、Pt 0.25 wt%、Rh 0.05 wt%、 $\text{La}_2\text{O}_3$  5.4 wt%、 $\text{CeO}_2$  8.5 wt%となるように調製した。同様にして、BaOを含む活性アルミナ層を基材セル表面に形成したモノリス触媒を調製

した。この場合は、最後に $\text{Ba}(\text{OCOCH}_3)_2$ の水溶液を用い、含浸法でBaOを10 wt%担持した。

模擬排ガス中の $\text{NO}_x$ 浄化反応、およびキャラクタリゼーションの研究にはテストピースサイズのモノリス触媒、あるいはペレット触媒を用いた。モノリス触媒は、外形が円柱のテストピースサイズ（直径30 mm、長さ50 mm）のハニカムセラミックス基材（セル密度400  $\text{inch}^{-2}$ 、セル壁厚0.17 mm、体積0.035  $\text{dm}^3$ ）上に、上記と同様の触媒層を被覆して調製した。また、日揮ユニバーサル製の直径3 mmの $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ （比表面積120  $\text{m}^2/\text{g}$ ）ペレット担体に、 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液と、田中貴金属製の $\text{Pt}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2$ の硝酸水溶液（Pt濃度=0.02 M、 $\text{pH}=2$ ）を含浸させ、それぞれの担持量がPt 0.4 wt%、BaO 10 wt%になるようにペレット触媒を調製した。

### (2) 触媒活性試験

ダイナモメータで運転制御したエンジン排ガス中での触媒活性を測定した。排気量1.6  $\text{dm}^3$ の直列4気筒のガソリン希薄燃焼エンジンを定常状態で運転し、その空燃比をコンピュータで制御して変化させた。すなわち、理論空燃比での運転（1000 rpm、無負荷）と、空気過剰の空燃比の運転（1000 rpm、-45 kPa、 $A/F=18$ ）を交互に2分毎に繰り返した。そのようなエンジンの運転条件で排出される排ガスを触媒に導入した。そのときの浄化率は、触媒前後の排ガスを分取し、それぞれのHC、CO、および $\text{NO}_x$ 濃度を第4章と同様の方法で分析して求めた。また、燃料過剰の空燃比に保持する時間の影響を調べるために、1.8  $\text{dm}^3$ の直列4気筒のガソリン希薄燃焼エンジンをを用いて2000 rpm、-25 kPaの条件で運転し、0.1秒から1秒の時間 $\Delta t$ を10に保持後 $\Delta t$ を23.5に変化させた。

模擬排ガス中の $\text{NO}_x$ 浄化反応実験に用いた、固定床流通式反応装置を図5、2に示す。表5、1に理論空燃比のガスと、空気過剰の空燃比のガス組成を示す。この2種の混合ガスを交互に電磁弁を切り替えて触媒に導入し、 $\text{NO}_x$ 浄化率の時間変化を観測した。また、反応ガス種の影響を調べるために、還元ガスとして $\text{H}_2$ 、CO、 $\text{C}_2\text{H}_6$ をそれぞれ単独で用いた場合、および組み合わせた場合のそれぞれの場合に、理論空燃比のガスの代わりに当量比を還元ガス過剰から酸化ガス過剰へと変えたガスを用いて $\text{NO}_x$ 浄化率を測定した。さらに $\text{O}_2$ 濃度の影響を調べるために、 $\text{NO}_x\text{-O}_2$ の単純ガス系で $\text{O}_2$ 濃度を変えた場合の $\text{NO}_x$ 浄化率を測定した。この模擬排ガスの実験は300℃で行った。

### (3) 単純ガス系による反応実験と触媒のキャラクタリゼーション

理論空燃比のガスと空気過剰の空燃比のガスを交互に切り替えた場合の、触媒上での反応機構を調べるために、単純な組成のガスで反応実験を行った。この実験に用いた排ガス組成を表5. 2に示す。ここではバレット触媒を用い、300℃で測定した。触媒反応で生成するガスは日本真空製の四重極質量分析計を用いて同定した。

空気過剰の空燃比のガス中での触媒上のNO<sub>x</sub>吸着状態を調べるために、0.1% NO + 10% O<sub>2</sub> + 3% H<sub>2</sub>O / N<sub>2</sub>の雰囲気中およびN<sub>2</sub>中で、日本分光製の拡散反射型 FT-IR装置を用いて赤外吸収スペクトルを測定した。触媒の温度は400℃に保って実験を行った。また、400℃、0.1% NO + 10% O<sub>2</sub> + 3% H<sub>2</sub>O / N<sub>2</sub>雰囲気中で30分間処理したPt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒について熱重量分析 (TG) を行った。

## 5. 2. 3 結果と考察

### (1) エンジン排ガス中のNO<sub>x</sub>浄化現象

Laを担持した三元触媒 (Pt/Rh/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) のエンジン排ガス中での触媒活性を、2分毎に理論空燃比 (A/F=14.6) と空気過剰の空燃比 (A/F=18) の条件に変化させて測定した結果を図5. 3に示す。A/Fが14.6ではHC、CO、NO<sub>x</sub>の3成分とも100%近い浄化率を示した。A/Fを18に切り替えた後、1分間程度は、NO<sub>x</sub>浄化率に変化が見られなかった。1分程度経過した後は、NO<sub>x</sub>浄化率が次第に低下し、再びA/Fを14.6に戻した時点で、100%近い浄化率に戻った。この現象は数サイクル繰り返しても変化がない可逆的な現象であった。

つぎに、Baを担持した三元触媒 (Pt/Rh/BaO/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) を用いて、それぞれのA/Fに保持する時間を変えて実験した結果を図5. 4に示す。1秒間A/Fを10の還元雰囲気に保持した後、A/Fを23.5の酸化雰囲気にして10分間保持すると、NO<sub>x</sub>浄化率が時間経過と共に低下し、8分程度で約20%にまで低下して、その後は浄化率の変化はなかった。また、A/Fを10に保持する時間を0.1から0.5秒にした実験では、A/Fを23.5にした後のNO<sub>x</sub>浄化率の低下は、保持時間が1秒の場合に比べて早く起こった。

このような、A/Fを空気過剰の空燃比に変化させた後のNO<sub>x</sub>浄化率の変化は、NO<sub>x</sub>が触媒中に吸蔵されている現象と解釈できる。A/Fが理論空燃比、あるいは燃料過剰の空燃比の条件下では、触媒中に吸蔵されたNO<sub>x</sub>が排ガス中の還元ガスによって還元除去

されたものと解釈できる。A/Fを23.5にした後、NO<sub>x</sub>の浄化率変化のデータから、(1)式で定義するNO<sub>x</sub>吸蔵量 (S) を求めた。

$$S = (C_{\text{NOx in}} - C_{\text{NOx out}}) \cdot V \cdot t \quad (1)$$

$C_{\text{NOx in}}$ : 触媒に導入される排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度

$C_{\text{NOx out}}$ : 触媒を通過した排ガス中のNO<sub>x</sub>濃度

V: 単位時間あたりの排ガス流量, t: 測定時間

温度を変えてNO<sub>x</sub>吸蔵量を測定した結果を表5. 3に示す。A/Fを10に保持する時間が1秒の場合、350℃で最大の吸蔵量250mgの値を示した。一方、保持時間が0.1~0.5秒の場合には、温度が高くなるにしたがって吸蔵量が増加した。400℃では、保持時間が0.5秒の場合、1秒の場合に近い200mgの値を示した。この実験結果からだけでは詳細な機構まで述べることはできないが、おそらく触媒構成材料中の塩基性物質であるLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>やCeO<sub>2</sub>にNO<sub>x</sub>が吸蔵されているものと思われる。吸蔵量の温度変化はLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>との結合力の温度依存性をあらわしており、またA/Fを10に保持する時間に対する吸蔵量の変化は、吸蔵したNO<sub>x</sub>を還元除去する速度をあらわしていると考えられる。すなわち、温度が高くなるにしたがって還元除去速度が大きくなるので、A/Fを10に保持する時間に対するNO<sub>x</sub>吸蔵量の依存性が小さくなると解釈できる。

### (2) NO<sub>x</sub>吸蔵による浄化反応機構

模擬排ガスを用いて理論空燃比のガスと空気過剰の空燃比のガスを交互にPt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒に導入した実験でも、そのNO<sub>x</sub>浄化率の時間変化は、エンジン排ガス実験と同様に、空気過剰の空燃比下でNO<sub>x</sub>の吸蔵、および理論空燃比下でNO<sub>x</sub>の還元が観測された。還元ガスの種類、および組成を変化させて実験を行った結果を図5. 5に示す。横軸は還元ガスと酸化ガスの量論比を、縦軸は平均のNO<sub>x</sub>浄化率を示す。還元ガスをH<sub>2</sub>、CO、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>と変えても、またそれらを組み合わせたガスを用いても、いずれの場合でも、NO<sub>x</sub>浄化率はガスの量論比だけに依存する曲線上にプロットされた。このNO<sub>x</sub>浄化率が示す曲線は、三元触媒の定常的な排ガス条件での浄化曲線と同じである。このことから、触媒中に吸蔵されたNO<sub>x</sub>は三元触媒上でのNO-CO反応等の反応と同様な反応で浄化されるもの、すなわち吸蔵されたNO<sub>x</sub>が貴金属上に移動して還元ガスと反応するものと考えられる。

図5. 6はNOとO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>からなる単純なガス系を、Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒上に10分間

流通し、触媒層前後の  $\text{NO}_x$  濃度の分析結果から求めた  $\text{NO}_x$  吸蔵量を示す。 $\text{O}_2$  が存在しない場合には  $\text{NO}_x$  吸蔵量はほとんど 0 であるが、 $\text{O}_2$  が存在するとその濃度増加にしがたがって  $\text{NO}_x$  吸蔵量が急激に増加し、 $\text{O}_2$  濃度が 1% 以上では 0.3 mmol/g とほぼ一定の値になった。このことから、触媒中への  $\text{NO}_x$  吸蔵には  $\text{O}_2$  が関与しているものと予測される。

図 5. 7 に Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒上の吸蔵種の FT-IR スペクトルを示す。 $\text{NO}+\text{O}_2+\text{N}_2$  気流中では、1350  $\text{cm}^{-1}$  に強い吸収ピークが観測された。 $\text{N}_2$  気流中には存在しないこの吸収ピークは  $\text{NO}_x$  に帰属される。また、 $\text{NO}_x$  を飽和吸蔵した触媒の TG 実験から、 $\text{NO}_x$  と Ba のモル比は 2 と求められた。以上のことから、 $\text{NO}_x$  は Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒中の Ba<sup>2+</sup> と反応して Ba( $\text{NO}_x$ )<sub>2</sub> を形成したと推察される。

図 5. 8 は Pt/BaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 触媒上で、ガス系の組成を変えて、生成するガス種について質量分析計を用いて測定した結果を示す。0.2%  $\text{NO}+5\% \text{O}_2+\text{He}$  気流中、すなわち酸化雰囲気では、触媒中への吸蔵現象と思われる触媒下流ガス中の  $\text{NO}$  濃度の減少が見られた。He 気流中では、触媒下流ガス中にわずかに  $\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  が観測され、それに続く 5%  $\text{O}_2+10\% \text{H}_2+\text{He}$  気流中、すなわち還元雰囲気では  $\text{N}_2$  の発生が観測された。このことから、触媒中に吸蔵された  $\text{NO}_x$  は 300 °C の温度では熱分解によって放出されるのではなく、 $\text{H}_2$  によって  $\text{N}_2$  にまで還元された後に触媒から放出されると結論できる。

### (3) 新しい $\text{NO}_x$ 浄化概念

これまでの実験事実とそれにもとづく考察から、自動車排ガス中の  $\text{NO}_x$  浄化に関して、新しい概念が提案できると考える。その概念図を図 5. 9 に示す。空気過剰の排ガス条件下では、排ガス中の  $\text{NO}$  と  $\text{NO}_2$  は Pt 上で  $\text{O}_2$  によって酸化され、隣接している Ba や La と結合してそれらの硝酸塩を形成する。この現象をここでは  $\text{NO}_x$  吸蔵と呼び、Ba や La を吸蔵材と呼ぶ。理論空燃比や燃料過剰の排ガス条件下では、硝酸塩の形で吸蔵された  $\text{NO}_x$  が隣接する Pt 上に移動し、排ガス中に存在する  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$  のような還元ガスと反応して  $\text{N}_2$  に還元され、放出される。

$\text{NO}_x$  の吸蔵に関しては、複合酸化物中での現象が御園生らの  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  [6] や荒井らの  $\text{CuO-BaO}$  [7] の系で報告されている。荒井らは硝酸塩の形で吸蔵されると報告している。本研究でも硝酸塩として触媒中に吸蔵されることを見出した。本研究ではさらに、排ガスの雰囲気に応じて、 $\text{NO}_x$  の吸蔵と  $\text{N}_2$  への還元が、同じ触媒上で可能であ

ることを見出した。このことは、今までの自動車の排ガス浄化触媒にはない、新しい浄化原理と言える。この新しいコンセプトの触媒を、以下  $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒と呼ぶ。

実際の自動車排ガス中では、前述したように、自動車の運転状況に応じて空燃比は変動する。したがって、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒上では、 $\text{NO}_x$  吸蔵と還元が空燃比変動に応じて繰り返り起こり、 $\text{NO}_x$  の浄化ができることになる。

## 5. 2. 4 まとめ

- (1) 希薄燃焼エンジンを用いて、その燃焼条件を空気過剰の空燃比と理論空燃比との間で変化した場合における、触媒による  $\text{NO}_x$  の浄化挙動を観察した。その結果、空気過剰の空燃比下では触媒中への  $\text{NO}_x$  吸蔵、理論空燃比下では吸蔵された  $\text{NO}_x$  の還元と考えられる現象により、 $\text{NO}_x$  が浄化されていることを見出した。
- (2) 模擬排ガスでこの現象を詳細に検討し、反応機構を次のように考察した。すなわち、空気過剰の空燃比下では Pt 上で  $\text{NO}_x$  が酸化され、隣接する吸蔵材と反応して硝酸塩の形で吸蔵される。理論空燃比あるいは燃料過剰の空燃比の雰囲気下では、吸蔵された  $\text{NO}_x$  が Pt 上で  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$  のような還元ガスと反応することによって  $\text{N}_2$  に還元され、触媒系外に放出される。
- (3) このように考察した反応機構から、新しい浄化概念の  $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の可能性を見出した。この触媒上では、自動車の運転状況に応じて変動する排ガス条件下で、空燃比に応じて  $\text{NO}_x$  吸蔵と還元が繰り返り起こり、 $\text{NO}_x$  の浄化ができることを確認した。

## 5. 3 $\text{NO}_x$ 吸蔵還元型触媒の材料探索と実用触媒の開発

### 5. 3. 1 はじめに

5. 2 では  $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の浄化原理と、自動車の排ガス浄化触媒としての可能性について記述した。現実の自動車の排ガス浄化触媒は、前章までも述べたように、 $\text{NO}_x$  の浄化だけではなく、 $\text{HC}$  や  $\text{CO}$  の浄化も当然満足できるレベルでなければならぬ。5. 3 では、従来の三元触媒がもっている理論空燃比近傍での高い三元活性を維持しつつ、空気過剰の空燃比が存在する希薄燃焼エンジンの排ガスでも高い  $\text{NO}_x$  の浄化率を持つ、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元型触媒の材料探索を目的に研究した内容について述べる。

まず、 $\text{NO}_x$  吸蔵還元活性におよぼす貴金属種の影響を、自動車の排ガス浄化触媒に

一般的に使われる Pt、Pd、Rh について検討した。つぎに、吸蔵材として種々の塩基性物質を担持した触媒を調製して NO<sub>x</sub> 吸蔵還元活性と三元活性について調べた。また、担体として、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub> について NO<sub>x</sub> 吸蔵還元活性を調べた。これらの結果を基にして実用触媒を設計し、自動車に装着してそのエミッションを測定した。エミッションは自動車を日本で法制化されている運転モードである 10-15 モードなどのパターンで運転し、排気管から排出される HC、CO、NO である。

### 5. 3. 2 実験方法

#### (1) 触媒調製

5. 2 と同様にしてテストピースサイズのモノリス触媒を調製した。Pt は Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の硝酸水溶液を、Pd は Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の水溶液を、Rh は Rh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> の水溶液を用いてそれぞれ金属あたりで 0.25 wt% となるよう担持した。吸蔵材は、アルカリ金属 (Li、Na、K、Cs) とアルカリ土類金属 (Mg、Ca、Sr、Ba) のそれぞれの硝酸塩水溶液を、含浸法でモノリス触媒の単位体積あたり、0.3 mol/dm<sup>3</sup> 担持した。担体はグレース社製の  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (比表面積 170 m<sup>2</sup>/g)、石原産業社製の TiO<sub>2</sub> (比表面積 60 m<sup>2</sup>/g)、ローヌブーラン社製の SiO<sub>2</sub> (比表面積 600 m<sup>2</sup>/g) を用いた。モノリス基材の被覆量は単位体積あたり、120 g/dm<sup>3</sup> にそろえた。

#### (2) 触媒活性試験

NO<sub>x</sub> 吸蔵量は 5. 2. 2 と同じ手法を用いて測定した。また、排気量 1.8 dm<sup>3</sup> の希薄燃焼エンジンを搭載した質量 1.25 t の小型乗用車を用いて、日本の法令で定められた運転モードである 10-15 モードで走行し、そのときに排出されるエミッションを測定した。エミッションは自動車を日本で法制化されている運転モードである 10-15 モードなどのパターンで運転し、排気管から排出される HC、CO、NO<sub>x</sub> を分析計で測定することにより求めた。

### 5. 3. 3 結果と考察

#### (1) NO<sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒における Pt、Pd、Rh の機能

5. 2 で述べたが、NO<sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒における Pt の役割は、吸蔵過程における排ガス中の NO<sub>x</sub> の酸化反応、および、還元過程における吸蔵 NO<sub>x</sub> と還元ガスとの反応に

対する触媒作用である。後者の NO<sub>x</sub> 還元反応は、通常の三元触媒に見られる反応と同じと考えられる。三元触媒における Pt、Pd、Rh の活性については数多くの研究例があり、たとえば新庄らの報告 [8] にあるように、NO<sub>x</sub> の還元反応については、3 種の貴金属の中では Rh がもっとも高い活性を示し、Pt と Pd はほぼ同等の活性である。

吸蔵材として BaO を用いたテストピースサイズのモノリス触媒で、Pt、Pd、Rh の NO<sub>x</sub> 吸蔵還元活性を比較した。2 分間隔で理論空燃比のガスと、空気過剰の空燃比のガスを切り替えて測定した平均の NO<sub>x</sub> 浄化率を図 5. 10 に示す。Pt の場合は 400 °C 近傍に最高 NO<sub>x</sub> 浄化率を持つ山形の浄化率曲線を示すのに対して、Pd と Rh はそれより高温で、しかも最高 NO<sub>x</sub> 浄化率は低い値を示した。NO-O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 中の NO 酸化反応の活性を図 5. 11 に示す。NO 酸化反応では Pt の低温活性が高く、Pd と Rh はそれより高温でないと反応が起こらなかった。このように、Pt、Pd、Rh の NO<sub>x</sub> 吸蔵還元反応活性と NO 酸化反応活性との間には良い相関が見られた。このことは、NO<sub>x</sub> 吸蔵還元反応の律速過程が、貴金属上での NO 酸化反応であることを示唆している。また、Pt、Pd、Rh の中では Pt がもっとも優れた触媒であることが明らかになった。

#### (2) 各種吸蔵材の NO<sub>x</sub> 吸蔵量と三元触媒反応への影響

Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のペレット触媒に種々の吸蔵材を担持して NO<sub>x</sub> 吸蔵量を測定した結果を図 5. 12 に示す。アルカリ金属、アルカリ土類金属について、その元素の電気陰性度 [9] で整理すると、NO<sub>x</sub> 吸蔵量と良い相関関係が得られた。このことは、吸蔵材の塩基性が強くなるにしたがって、吸蔵量が多くなることを示している。塩基性が強くなるほど、NO<sub>x</sub> との結合力は強くなるので、ここで示した実験事実は、NO<sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒の NO<sub>x</sub> 吸蔵形態が、吸蔵材との硝酸塩形成であるとする考察を支持している。

NO<sub>x</sub> 吸蔵還元型触媒は、三元触媒としての機能も同時に保持している必要がある。数種の吸蔵材を担持した触媒を自動車に装着して、10-15 モードエミッションを測定したときの HC の浄化率を図 5. 13 に示す。すべての触媒で、CO と NO<sub>x</sub> については 90 % 以上の浄化率を示したが、HC の浄化率は塩基性の強い K と Cs で 80 % 以下の低い値となった。新庄らは Pd にアルカリ金属を添加すると HC の浄化活性が大幅に低下すると報告している [10]。アルカリ金属の添加によって Pd 上の電子密度が増加することにより O<sub>2</sub> が強く吸着し、HC 酸化活性を低下させるとしている。Rh に対するアルカリ金属の添加作用についても同様の報告がある [11]。本研究の場合は Pt-Rh 触媒であるが、

同種のアルカリ金属の作用によって HC 活性が低下したものと推定される。

### (3) NO<sub>x</sub>吸蔵量に対する担体の影響

3種類の担体 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>上に Pt-Ba を担持した触媒について NO<sub>x</sub>吸蔵量を測定した。300℃の NO<sub>x</sub>吸蔵量はそれぞれ、0.3 mmol/g、0.15 mmol/g、0.1 mmol/g であった。この NO<sub>x</sub>吸蔵量の違いは、3種類の担体上に担持した Pt の分散性がほぼ等しい (CO 吸着法で求めた値は 90%) ことから、おそらく担体の酸性度に起因するものと思われる。

### (4) 実用触媒の設計と、それを装着した自動車のエミッション

これまでの NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の研究結果から実用触媒を設計、試作した。その仕様を表 5.4 に示す。小型乗用車に装着して測定した 10-15 モード NO<sub>x</sub>エミッションは 0.08 g/km と、法令で定められた規制値 (0.25 g/km) を十分下回る値を得た。従来の三元触媒を同じ小型乗用車に装着した場合には NO<sub>x</sub>エミッションは 0.25 g/km であった。また、この NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒を用いることによってエンジンの希薄燃焼運転領域を拡大することができ、10-15 モード走行時の燃費は 8%の向上が達成されている。

### 5.3.4 まとめ

- (1) NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒を構成する貴金属、吸蔵材、担体について、その材料を検討した。Pt、Pd、Rh 上の NO の酸化反応活性と NO<sub>x</sub>吸蔵量が良い相関関係にあることを見出した。吸蔵材としてアルカリ金属、アルカリ土類金属を検討し、それらの電気陰性度と NO<sub>x</sub>吸蔵量が良い相関関係にあることを見出した。また、電気陰性度が大きいアルカリ金属添加は、HC に対する Pt の酸化活性を低下させることを見出した。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>担体の中では、酸性度が高い担体で NO<sub>x</sub>吸蔵量が低下することを見出した。
- (2) 材料の検討を基に、Pt/Rh/BaO/CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成を持つ実用触媒を設計した。小型乗用車に装着して 10-15 モードの運転で HC、CO、NO<sub>x</sub>エミッションを測定した結果、十分に実用性を有していることがわかった。

### 5.4 NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の劣化解析とそれにもとづく改良

#### 5.4.1 はじめに

5.2および5.3に、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の浄化概念の発見、およびそれにもとづく実用触媒を構成する基本材料の選定について述べた。ここでは、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒が、希薄燃焼エンジンを搭載した自動車の排ガス浄化触媒として高い能力を持っていることを明らかにした。しかしながら、第3章、第4章でも述べたように、自動車の排ガス浄化触媒にとって最大の課題は耐久性、すなわち自動車が廃車されるまでの通常 10 年程度といわれる期間にわたってその性能を維持しなければならないことである。

5.4では NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒について、希薄燃焼エンジンの排ガス中での耐久試験を実施し、その劣化状態を XRD、IR、DTA などによって調べた結果について示し、劣化要因を考察する。つぎに、ここで得た劣化要因にもとづいた模擬劣化試験によって、触媒を構成する吸蔵材、担体のそれぞれについて劣化現象を検討し、改良策について考察する。さらに、劣化した触媒について、温度、雰囲気を変えた熱処理試験により、性能回復現象を調べ、その回復機構について考察する。

#### 5.4.2 実験方法

##### (1) 耐久試験

実用触媒として設計し、調製した Pt/Rh/BaO/CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成を持つ NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒を第3章と同様にして金属容器に挿入し、モノリス触媒コンバータとした。つぎに、排気量 1.8 dm<sup>3</sup>、直列 4 気筒で構成されたガソリン希薄燃焼エンジンの排気マニフォールド下流約 1 m の場所にモノリス触媒コンバータを装着した。日本の市街地や高速道路での自動車の運転パターンを模擬して、小型乗用車で 10 000 km の走行試験、またこのエンジンをダイナモメータで制御して、同じパターンで運転し、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒について 10-200 時間の耐久試験を行った。なお、燃料として日本国内で市販されているレギュラーガソリン (S 含有量 30 ppm) を、潤滑油も通常市販されているものを用いた (P 含有量 0.7wt%)。

耐久触媒のキャラクタリゼーションをもとに改良検討した触媒については、模擬排ガス中で耐久試験を行った。この耐久試験は第4章の表 4.2 に示す模擬排ガスに 50 ppm の SO<sub>2</sub>を加えた条件のもとに 600℃で行った。この2種類の方法で試験した触媒を耐久触媒と呼ぶことにする。ここで検討した改良触媒は、Pt、Rh、Ba については、



5. 2. 5. 3で検討した触媒と同一である。 $Al_2O_3$ は種々のアルカリ金属、アルカリ土類金属の硫酸塩を10 mol%含浸保持したものをを用いた。

#### (2) 耐久触媒のキャラクタリゼーション、および活性回復実験

XRD、化学分析、FT-IRにより耐久触媒の構造変化、付着物を観察した。耐久触媒の活性回復試験では、 $A/F=10$ の空燃比を模擬した排ガスの流通下、 $600^\circ C$ で10分間処理した後、 $NO_x$ 吸蔵還元活性試験を行った。また、同じサンプルについて25%  $H_2/He$ 気流中でTG、およびTPD測定を行い、試験後のサンプルについてはFT-IRの測定を行った。

耐久触媒のキャラクタリゼーションの結果明らかになったS被毒現象について検討した。 $NO_x$ 吸蔵還元型触媒のS被毒の一要因として考えられる担体上に付着したSについて、その脱離挙動と、S脱離に伴って起こる $NO_x$ 吸蔵還元活性の回復挙動を検討した。具体的には、担体の性質とS脱離挙動との関係を調べるために、アルカリ金属、アルカリ土類金属を添加した、 $Pt/Al_2O_3$ のペレット触媒について、25%  $H_2/He$ 気流中でTG測定を行った。また、同じ雰囲気中で $600^\circ C$ の熱処理を行った触媒について、表5. 1に示す組成の模擬排ガス中での $NO_x$ 吸蔵還元活性を測定した。

#### (3) 模擬排ガスをを用いた $NO_x$ 吸蔵還元型触媒上でのHCの水蒸気改質反応実験、および耐久試験

$A/F=10$ を模擬した還元雰囲気中の模擬排ガス中で $NO_x$ 吸蔵還元型触媒の反応実験を行い、生成する $H_2$ を四重極質量分析計を用いて測定した。また、水蒸気改質反応と耐久触媒の活性回復現象との関係を明らかにする目的で、後に示す組成の模擬排ガス中で耐久試験をした耐久触媒について、0.22%  $C_2H_6-3\%$   $H_2O/He$ 気流中、および1%  $H_2/He$ 気流中でTPDを行い、分解生成物を四重極質量分析計を用いて測定した。触媒サンプルはペレット状で、担体は前節で用いた $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ のほかに、第一稀元素製の $ZrO_2$ （比表面積 $100\text{ m}^2/\text{g}$ ）を用いた。触媒金属は5. 3で用いたPt、Pd、RhのほかにIrを用い、田中貴金属製の $IrCl_3$ 水溶液を含浸保持したサンプルを用いた。

触媒の耐久試験とキャラクタリゼーションは以下の手順で行った。 $600^\circ C$ の温度で、それぞれ $SO_2$ を200ppm含む、 $A/F=21$ を模擬した排ガス中で4分間、 $A/F=10$ を模擬した排ガス中で1分間、合計5分間で1サイクルの耐久試験を3時間行った。この耐久触

媒に付着したSを化学分析で定量した。同時に、 $SO_2$ を含まない同じ組成の模擬排ガス中で $NO_x$ 吸蔵量を測定した。

#### 5. 4. 3 結果と考察

##### (1) $NO_x$ 吸蔵還元型触媒の耐久性と劣化要因

5. 3で設計した実用触媒を希薄燃焼エンジン搭載の小型乗用車に装着して、10000 km走行試験を実施した。試験後の $NO_x$ エミッション（10-15モード試験）は $0.23\text{ g}/\text{km}$ と、試験前の触媒を装着した場合に比べ約3倍の値となった。この耐久触媒は、 $Al_2O_3$ の比表面積、Pt-Rhの粒径については第3章で述べた三元触媒の耐久触媒とほぼ同等レベルであった。一方、FT-IRのスペクトルには、 $SO_2$ に同定される $1080$ 、 $1120$ 、 $1190\text{ cm}^{-1}$ の位置に吸収が見られた。また、XRDでも $BaSO_4$ が観測された。耐久触媒に $SO_2$ が観測されたことは、 $NO_x$ 吸蔵還元型触媒に特徴的な現象である。

ダイナモメータで制御したエンジンで10~200時間耐久試験した耐久触媒について、付着したSの化学分析を行った。SとBaのモル比と、5. 2と同じ手法を用いて測定した $NO_x$ 浄化率の関係を図5. 14に示す。S/Baが1までS量と共に $NO_x$ 浄化率は80%から20%まで低下し、それ以上のS付着量では $NO_x$ 浄化率の低下はなかった。

以上のことは、 $NO_x$ 吸蔵還元型触媒の劣化要因がSによる被毒であり、吸蔵材であるBaが $BaSO_4$ に変化することが $NO_x$ 浄化率低下の原因であることを示唆している。

$SO_2$ を含むモデル排ガス中で耐久試験したPt/Ba/ $Al_2O_3$ のペレット触媒について、 $H_2/He$ 中でのTG曲線を図5. 15に示す。TGには2段階の減量が観測された。第1段階の減量が終了する $600^\circ C$ で測定を終わり、取り出した試料についてFT-IRを用いてスペクトルを測定すると、 $SO_2$ に帰属される吸収が観測され、その吸収強度はTG測定前の試料に比べ減少していた。第2段階の減量が終わる $700^\circ C$ で取り出した試料に付いて、同様にFT-IR測定すると、 $SO_2$ の吸収がほとんど消滅し、 $1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$ 付近に $CO_3^{2-}$ に帰属される吸収が現れた。また、TGによる第2段階の減量は、 $BaSO_4$ から $BaO$ への変化から予測される値に近いものを示した。FT-IRで観測された $CO_3^{2-}$ は、 $700^\circ C$ で、 $BaSO_4$ の分解によって生成した $BaO$ が、大気中の $CO_2$ を吸収して $BaCO_3$ に変化したと思われる。

このTGとFT-IRの結果、および耐久触媒に保持されたBaの等量以上にSが付着していた事実から、 $NO_x$ 吸蔵還元型触媒上へのSの付着形態には2種類あると推察され

る。すなわち、担体の  $Al_2O_3$  に付着し、600 °C 以下で脱離する比較的弱い結合の S と、吸蔵材の Ba に付着し、 $BaSO_4$  を形成して 600 °C ~ 700 °C で脱離する強く結合した S の 2 種類ある。

#### (2) 担体の S 脱離特性と $NO_x$ 吸蔵還元活性の回復挙動

各種のアルカリ金属、アルカリ土類金属を添加した Pt/ $Al_2O_3$  触媒について、TG における第 1 段階の減量開始温度と、 $NO_x$  吸蔵還元活性の関係を図 5. 16 に示す。還元雰囲気 ( $A/F=10$  を模擬した排ガス) 中、600 °C で 10 分処理する前後のサンプルについての  $NO_x$  吸蔵還元活性の比率、すなわち活性の回復率は TG における第 1 段階の減量開始温度と良い相関が見られた。検討した添加金属の中では Li がもっとも効果が大きかった。この事実は、耐久触媒の TG における第 1 ステップの減量開始温度は、 $Al_2O_3$  からの S 脱離温度であるとした考察を支持している。また、 $Al_2O_3$  への添加物を選ぶことによって、S 被毒した  $NO_x$  吸蔵還元型触媒の活性回復率を向上させることが示唆された。

#### (3) $NO_x$ 吸蔵還元型触媒上における HC の水蒸気改質反応と S 脱離特性

耐久試験を行った  $NO_x$  吸蔵還元型触媒を  $H_2$  気流中で熱処理すると、S が脱離することが明らかになった。そこで、 $NO_x$  吸蔵還元型触媒触媒上での HC の水蒸気改質反応による  $H_2$  生成について検討した。

$C_4H_{10}$ - $H_2O$ /He 気流中で反応実験を行ったとき、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$  に Pt、Pd、Rh、Ir を担持した触媒から生成する  $H_2$  を図 5. 17 に示す。反応温度が 500 °C 以上では、すべての触媒から生成する  $H_2$  の濃度は等しく、1.2% であった。低温活性で Rh/ $ZrO_2$  がもっとも高く、300 °C で 0.7% の水素を発生した。この反応では、 $ZrO_2$  上に担持した貴金属の活性は Rh がもっとも高く、Pd、Pt、Ir の順に活性が低くなった。この貴金属の活性順序は、Duprez らによる Toluene の水蒸気改質反応の結果 [12] と一致している。また、Rh 触媒への担体の影響では、 $ZrO_2$  の場合にもっとも活性が高く、 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$  の順に活性が低くなった。今回用いた  $ZrO_2$  の FT-IR を用いた測定では、 $3730\text{ cm}^{-1}$  に塩基性水酸基に帰属される吸収ピークが観測され、水蒸気改質反応の活性も担体の塩基性の順になっていることから、五十嵐らの指摘 [13、14] と同様、HC の水蒸気改質反応には担体の塩基性水酸基の関与が示唆される。

模擬排ガス中で耐久試験をした Pt/Ba/ $Al_2O_3$ 、および Rh/ $ZrO_2$  と Pt/Ba/ $Al_2O_3$  を 1 対

1 の質量比で混合した 2 種類のペレット触媒について、TPD 実験を行った結果を図 5. 18 に示す。1%  $H_2$ /He 気流中では、これら 2 種類の触媒で  $H_2S$  の脱離に違いは見られなかった。一方、0.22%  $C_3H_6$ -3%  $H_2O$ /He 気流中においては、Rh/ $ZrO_2$  と Pt/Ba/ $Al_2O_3$  の混合触媒では 450 °C 付近に  $H_2S$  の脱離ピークが観測されたが、Pt/Ba/ $Al_2O_3$  触媒では 500 °C まで  $H_2S$  の脱離はほとんど見られなかった。また、Rh/ $ZrO_2$  と Pt/Ba/ $Al_2O_3$  の混合触媒では、2 種類の気流中での  $H_2S$  の脱離挙動が似ている。

酸化雰囲気と還元雰囲気を交互に繰り返して耐久試験を行った触媒の S 付着量は、Pt/Ba/ $Al_2O_3$  触媒では S/Ba=0.5 であったのに対し、Rh/ $ZrO_2$  と Pt/Ba/ $Al_2O_3$  の混合触媒では S/Ba=0.18 と少なかった。また、300 °C の  $NO_x$  吸蔵量もそれに対応しており、前者では 0.08 mmol/g であったのに対し、後者は 0.20 mmol/g と 2 倍ほど多かった。

これらの実験結果は、還元雰囲気下での触媒からの S 脱離は、触媒上で起こる HC の水蒸気改質反応によって生成する  $H_2$  により促進されることを示している。実際に、酸化雰囲気と還元雰囲気が繰り返される自動車の排ガス条件下では、HC の水蒸気改質反応に高い活性を示す  $NO_x$  吸蔵還元型触媒が S 脱離しやすい、すなわち耐久性に優れていると考えられる。

#### 5. 4. 4 まとめ

- (1)  $NO_x$  吸蔵還元型触媒の耐久性について検討し、燃料中の S による被毒が支配的な劣化要因であることを明らかにした。触媒に付着した S には 2 種類あり、担体上に付着した比較的低温で脱離する S と、吸蔵材の Ba と  $BaSO_4$  を形成して 600 °C 以上の高温でないと脱離しない S があることを解明した。
- (2)  $Al_2O_3$  担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属を添加すると S の脱離温度が変化し、その脱離温度と、S 被毒した触媒の  $NO_x$  吸蔵還元活性の回復割合との間に良い相関関係が見られた。
- (3) S 被毒によって、 $NO_x$  吸蔵還元型触媒中に形成された  $BaSO_4$  の分解には、HC の水蒸気改質活性の高い触媒成分の添加が有効であることを明らかにした。HC の水蒸気改質反応活性は、貴金属の中では Rh がもっとも優れていた。また、担体では  $ZrO_2$  が優れた結果を与え、水蒸気改質反応には塩基性水酸基の関与があると考察した。

## 5. 5 結論

酸素過剰雰囲気中でもNO<sub>x</sub>を浄化する触媒は、自動車から排出されるCO<sub>2</sub>の低減と、HC、CO、NO<sub>x</sub>等の有害物質の除去を両立させる鍵となる触媒技術である。ここでは、実用化への道を拓くという目的で研究を行った。自動車の排ガス浄化触媒とは、本来どのような条件で使われるのか、という自動車側の視点に立って研究を行い、以下の結論を得た。

- (1) 希薄燃焼エンジンが自動車に使われる条件を発想の原点として、空燃比変動下におけるNO<sub>x</sub>の浄化挙動を詳細に検討した。その結果、空気過剰の空燃比下ではNO<sub>x</sub>は触媒中に硝酸塩として吸蔵され、理論空燃比、あるいは燃料過剰の空燃比下では吸蔵されたNO<sub>x</sub>が、排ガス中の還元性ガスによってN<sub>2</sub>に還元、除去されるという現象を発見した。それにもとづいて新しい浄化概念である、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の可能性を見出した。
- (2) NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒を構成する貴金属、吸蔵材、担体について、その材料と触媒特性について検討し、Pt/Rh/BaO/CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を基本仕様とする実用触媒を設計した。この触媒は小型乗用車に装着してエミッションを測定した結果、十分に実用性を有していることがわかった。
- (3) NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒にとって支配的な劣化要因は、燃料中のSによる被毒劣化であることを明らかにした。触媒に付着するSにはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体上で比較的脱離しやすいS種と、吸蔵材のBaと反応してBaSO<sub>4</sub>を形成して脱離しにくいS種があることを明らかにした。この2種類のS種の付着は共にNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の活性低下の原因となる。それらの被毒を回避するには、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体へのLi添加、HCの水蒸気改質活性の高い触媒成分の添加が有効であることを明らかにした。

## 引用文献

1. W. Held, A. König, T. Richter and L. Puppe, *SAE Paper*; 900496 (1990).
2. J. H. Whealton, G. R. Hansen, J. M. Storey, R. J. Raridon, J. S. Armfield, T. S. Bigelow and R. L. Graves, *SAE Paper*, 971718 (1997).
3. R. Tonkyn, S. Barlow, M. L. Balmer, T. Orlando, J. Hoard and D. Goulette, *SAE Paper*; 971716 (1997).
4. T. Hibino, A. Masegi and H. Iwahara, *Shokubai*, 36, 448 (1994).
5. H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota and Y. Fujitani, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 24, 43 (1985).
6. K. Tabata, H. Fukuda, S. Kohiki, N. Mizuno and M. Misono, *Chem. Lett.*, 1988, 799.
7. M. Mochida, K. Yasuoka, K. Eguchi and H. Arai, *J. Chem. Commun.*, 1990, 1165.
8. H. Shinjoh, H. Muraki and Y. Fujitani, "Studies in Surface Science and Catalysis," vol.71, p.617-628, Elsevier, Amsterdam (1991).
9. L. Pauling, "General Chemistry," 3rd ed, p.182, W. H. Freeman and company, San Francisco, Toppan Company, Tokyo (1970).
10. H. Shinjoh, N. Isomura, H. Sobukawa and M. Sugiura, "Studies in Surface Science and Catalysis," in press (1998).
11. N. Miyoshi, S. Matsumoto, M. Ozawa, and M. Kimura, *SAE Paper*; 891970 (1989).
12. D. Duprez, P. Pereira, M. Grand and R. Maurel, *J. Catal.*, 75, 151 (1982).
13. A. Igarashi, T. Ohtaka and S. Motoki, *Catal. Lett.*, 13, 189 (1991).
14. A. Igarashi, T. Ohtaka, T. Honma and C. Fukuhara., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 75, 2083 (1993).

Table 5.1. Gas composition for NO<sub>x</sub> storage-reduction reaction.

| A/F  | NO       | O <sub>2</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> | CO    | H <sub>2</sub> O | CO <sub>2</sub> | N <sub>2</sub> |
|------|----------|----------------|-------------------------------|-------|------------------|-----------------|----------------|
| 14.6 | 2800 ppm | 0.3 %          | 0.21 %                        | 0.5 % | 10 %             | 14.5 %          | balance        |
| 21   | 400 ppm  | 7.0 %          | 0.25 %                        | 0.1 % | 10 %             | 9.5 %           | balance        |

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> concentration is on the basis of C1.

Table 5.2. The gas composition for the mechanistic study on NO<sub>x</sub> storage reduction reaction.

|                     | NO    | O <sub>2</sub> | H <sub>2</sub> | He      |
|---------------------|-------|----------------|----------------|---------|
| oxidizing condition | 0.2 % | 5.0 %          | -              | balance |
| reducing condition  | -     | 5.0 %          | 10.0 %         | balance |

Table 5.3. Effect of the time maintained at  $A/F=10$  on  $\text{NO}_x$  storage amount for  $\text{Pt/Rh/BaO/CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst.

| Temperature / °C | Time maintained at $A/F=10$ / s   |     |     |     |
|------------------|-----------------------------------|-----|-----|-----|
|                  | 0.1                               | 0.3 | 0.5 | 1.0 |
|                  | $\text{NO}_x$ storage amount / mg |     |     |     |
| 300              | 0                                 | 45  | 60  | 130 |
| 350              | 5                                 | 50  | 140 | 250 |
| 400              | 50                                | 170 | 200 | 200 |

Table 5.4. Basic composition of  $\text{NO}_x$  storage-reduction catalyst for practical use.

| Substrate  | Catalytic components / wt%  |                     |                         |                         |                         |     |     |      |
|------------|-----------------------------|---------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-----|-----|------|
|            | Cell dimension              | volume              | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Ce}_2\text{O}_3$ | $\text{La}_2\text{O}_3$ | BaO | Pt  | Rh   |
| Cordierite | 6 mil/400 inch <sup>2</sup> | 1.7 dm <sup>3</sup> | 20                      | 8.5                     | 5.4                     | 10  | 0.4 | 0.02 |

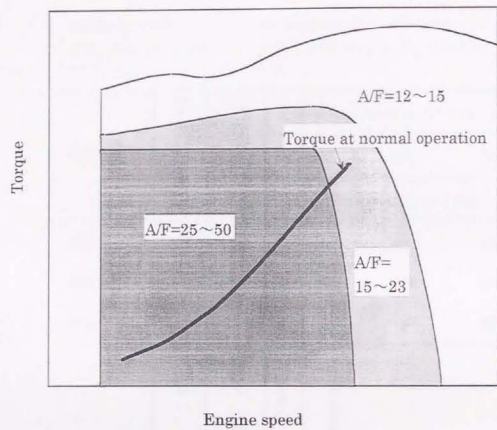


Fig. 5.1. Map of air-fuel ratio for a direct-injection gasoline engine.

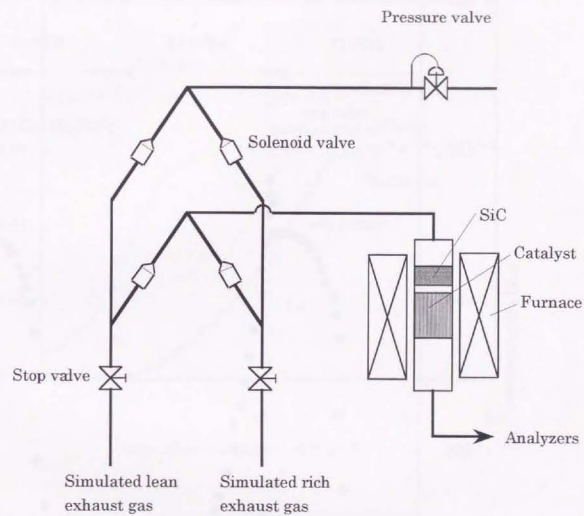


Fig. 5.2. Schematic diagram of apparatus.

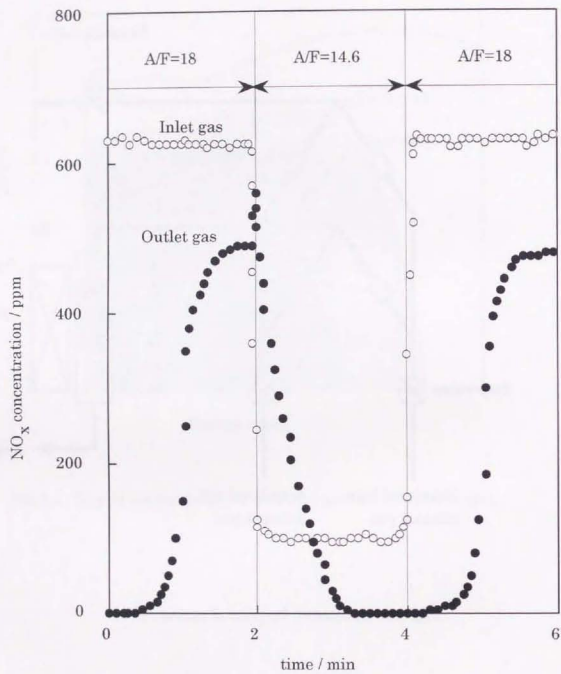


Fig. 5.3. Transient  $\text{NO}_x$  conversion phenomenon on Pt/Rh/ $\text{La}_2\text{O}_3$ / $\text{CeO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst.

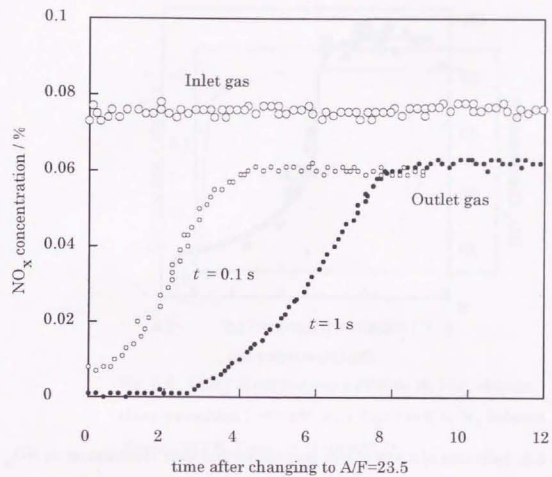


Fig. 5.4.  $\text{NO}_x$  storage behavior of Pt/Rh/BaO/ $\text{CeO}_2$ / $\text{Al}_2\text{O}_3$  at 400 °C. ( $t$  = time of keeping  $A/F$  at 10.)

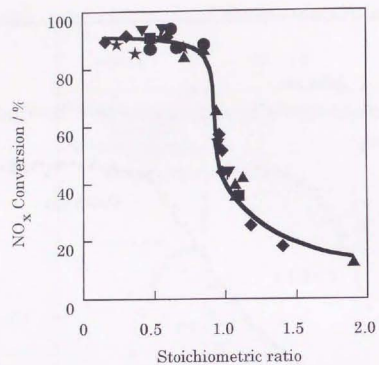


Fig. 5.5. Influence of a sort of reducing agents and their combination on NO<sub>x</sub> conversion.

Catalyst : Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Temp. : 523 K.

Combination of reducing agents and water ▼ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, ● H<sub>2</sub>, + H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>O,

■ CO, ▲ CO+H<sub>2</sub>O, ★ C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>+CO+H<sub>2</sub>O, ◆ H<sub>2</sub>+CO+H<sub>2</sub>O.

Stoichiometric ratio =  $(2[\text{O}_2] + [\text{NO}]) / ([\text{H}_2] + [\text{CO}] + 9[\text{C}_3\text{H}_6])$ .

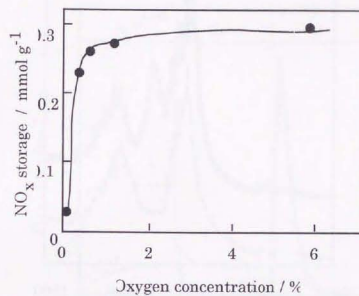


Fig. 5.6. Effect of oxygen concentration on NO<sub>x</sub> storage.

Gas composition : NO=250 ppm, O<sub>2</sub>=0 to 6%, N<sub>2</sub> balance

Temp. : 673 K, Catalyst : Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



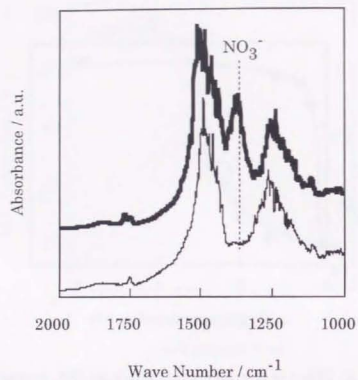


Fig. 5.7. FT-IR spectra of  $\text{NO}_x$  species stored in  $\text{NO}_x$  storing catalyst.

— Spectrum of catalyst under  $\text{N}_2$  flow  
 - - - Spectrum of catalyst under  $\text{NO} + \text{O}_2 + \text{N}_2$  flow

Catalyst :  $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{SiO}_2$ ,

Temperature : 673 K,

Spectra of catalyst and stored  $\text{NO}_x$  species were measured under gas composition of  $[\text{NO}] = 0.1\%$ ,  $[\text{O}_2] = 4\%$ ,  $[\text{H}_2\text{O}] = 3\%$  and  $\text{N}_2$  balance.

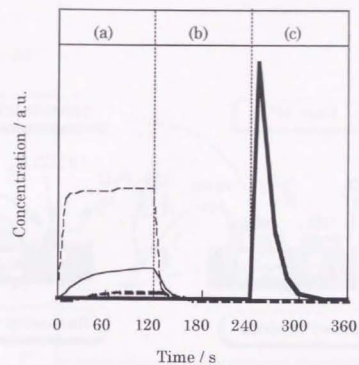


Fig. 5.8.  $\text{NO}_x$  storage-reduction behavior of NSR Catalyst.

--- NO in inlet gas, — NO in outlet gas,  
 - · - ·  $\text{NO}_2$  in outlet gas, —  $\text{N}_2$  in outlet gas,

Catalyst :  $\text{Pt}/\text{Ba}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , Temp. : 573 K,

Gas composition : Under oxidizing (a)  $[\text{NO}] = 0.2\%$ ,  $[\text{O}_2] = 5\%$ , He balance, (b)  $[\text{He}] = 100\%$  and under reducing condition (c)  $[\text{O}_2] = 5\%$ ,  $[\text{H}_2] = 10\%$ , He balance.

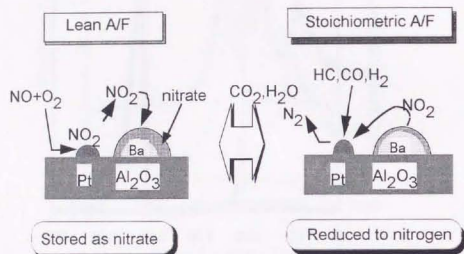


Fig. 5.9. NO<sub>x</sub> storage-reduction mechanism on NSR catalyst.

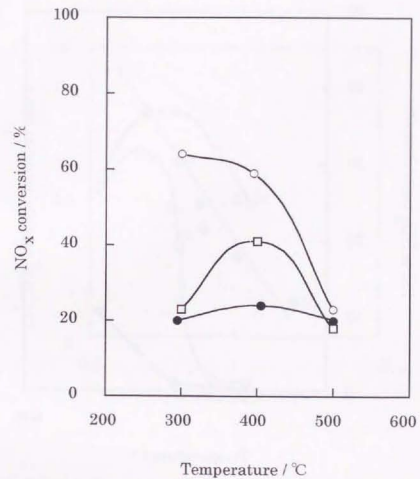


Fig. 5.10. NO<sub>x</sub> conversion efficiency of Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○), Pd/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) and Rh/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□).

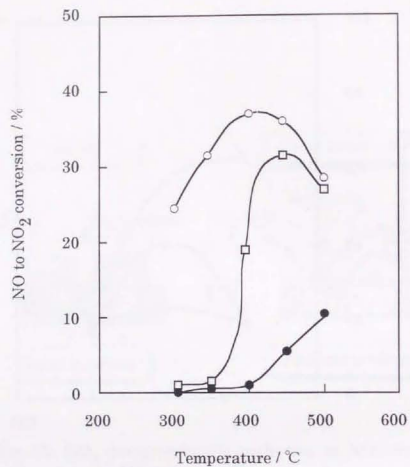


Fig. 5.11. Efficiency of the conversion NO into NO<sub>2</sub> on Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (○), Pd/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (●) and Rh/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (□).

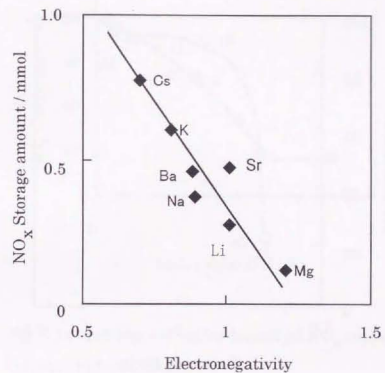


Fig. 5.12 . Influence of basicity of alkali metals and alkali-earth metals on NO<sub>x</sub> storage amount.  
Catalyst : Pt /alkali metal or alkali-earth metal /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Temp. : 523 K, Gas composition : [NO]=700 ppm, [O<sub>2</sub>]=4 %, [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=800 ppm, [CO]=0.1 %, [H<sub>2</sub>O]=10 %, [CO<sub>2</sub>]=12.7 %, N<sub>2</sub> balance.

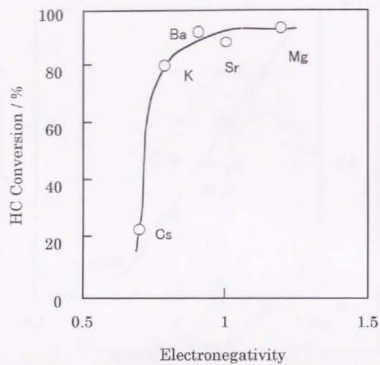


Fig. 5.13. Influence of basicity of alkali metals and alkali-earth metals on HC conversion.  
Catalyst : Pt /alkalimetal or alkali-earth metal /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
HC conversion was measured in the Japanese 10-15 mode emission test.

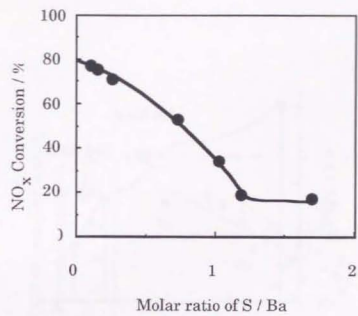


Fig. 5.14. Influence of sulfur deposit on NO<sub>x</sub> conversion.  
Catalyst:Pt/Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
NO<sub>x</sub> conversion was measured in the Japanese 10-15 mode emission test.

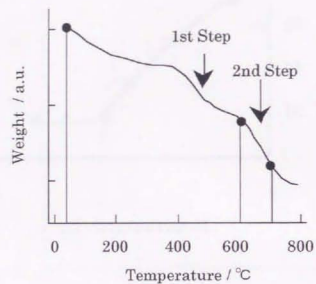


Fig.5.15. Thermogravimetric analysis of an aged catalyst.  
The rate of increasing temperature is 10 °C/min in 25 % H<sub>2</sub>/He.

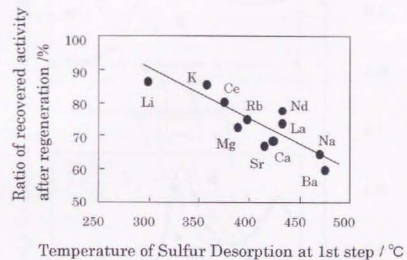


Fig. 5.16. Relationship between initial temperature of sulfur desorption and ratio of recovered activity after regenerative treatment.

Catalysts : Pt/M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Aged catalysts are treated at 600 °C for 10 min in reducing atmosphere for regeneration.

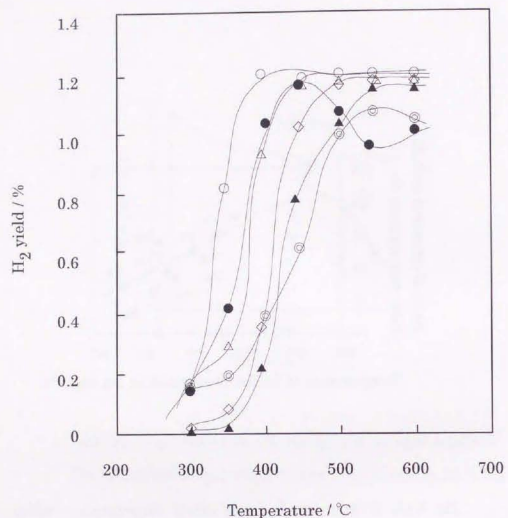


Fig.5.17.  $H_2$  yields by hydroreforming reaction on Rh/ZrO<sub>2</sub>(○), Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(●), Rh/TiO<sub>2</sub>(◻), Pt/ZrO<sub>2</sub>(◊), Pd/ZrO<sub>2</sub>(△), Ir/ZrO<sub>2</sub>(▲). Gas composition : [C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>]=0.223 %, [NO]=100 ppm, [O<sub>2</sub>]=0.6 %, [H<sub>2</sub>O]=3 %, N<sub>2</sub> balance.

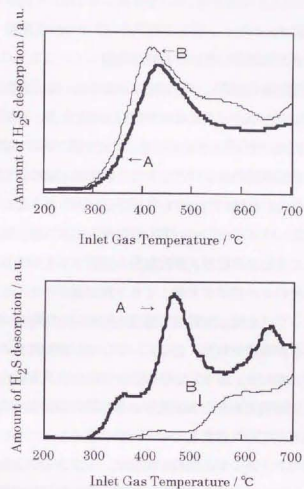


Fig. 5.18. Sulfur desorption characteristics of aged catalyst. A : Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Rh/ZrO<sub>2</sub>, B : Pt-Ba/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in 1 % H<sub>2</sub>/He (upper figure) and in 0.223 % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> - 3 % H<sub>2</sub>O/He (lower figure) Rate of increasing temperature is 10 °C/min.

## 6. 1 自動車の排ガス浄化触媒における基材の機能

自動車の排ガス浄化触媒について語られる場合、基材については、1970年代後半にハニカム形状をしたセラミックス基材が開発されて以来、画期的な技術的進歩がなかったこともあり、1990年代にはいるまでほとんど注目されない存在であった。ところが、近年の地球環境保護機運の高まりとともに、自動車の排ガスをよりクリーンにする動きが急速になり、基材の機能についても再び注目されるようになった [1-5]。

本研究では、セラミックス基材について、自動車の排ガス浄化触媒の機能に対する影響を検討し、高性能な自動車の排ガス浄化触媒を実現する上での基材の開発指針を示した。セラミックス基材のセル壁厚さを薄くすると熱容量が小さくなり、幾何表面積が増加する。このセラミックス基材に触媒層を被覆したモノリス触媒は、自動車の排ガス浄化性能が向上することが確認された。とくに、エンジン始動直後のエミッション低減に効果が大いことがわかった。しかしながら、セラミックス基材のセル壁を薄くすると強度が低下することが課題である。本研究では基材原料の密度を高くすること、および原料を押し出し成形する工程を改良してセル形状の歪みをなくすことによってその課題を解決した。セル壁厚さを薄くする技術の開発は、セラミックス基材だけではなく、メタル基材でも進められており [6]、自動車の排ガス浄化触媒の機能向上に向けて今後も重要な課題であろう。

セラミックス基材のセル形状はその表面に形成される触媒層の均一性に影響をおよぼし、新しく開発したセル形状が六角形のセラミックス基材は表面に形成した触媒層が均一になり、自動車の排ガス浄化触媒の耐S被毒性が大幅に向上することを見出した。希薄燃焼エンジンやディーゼルエンジンの普及に、今後重要な役割を果たすと思われるNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒にとって、大きな課題であるS被毒の回避に対して、一つの重要な知見を与えたものと思われる。

自動車の排ガス浄化触媒は自動車の限られた空間に搭載しなければならないので、それに使われるセラミックス基材の外形状は制約を受けざるを得ないが、触媒活性面から見ると、排ガスができるだけ均一に流れるように断面形状を選択することが有効であることがわかった。断面形状は楕円より円が良いことを明らかにした。

本研究による成果を応用して、セル壁厚さ0.10 mmのセラミックス基材を用いた自

動車の排ガス浄化触媒を1994年に実用化した。排気量が1.8 dm<sup>3</sup>のエンジンを搭載した小型車の例では、従来搭載されていた触媒の体積は1.65 dm<sup>3</sup>（断面形状が楕円で、セル壁厚さ0.17 mmのセラミックス基材を用いていた）であったものを、1.3 dm<sup>3</sup>（断面形状が円で、セル壁厚さ0.10 mmを持つ新開発のセラミックス基材を用いた）にすることができた。また、アメリカ合衆国においては、1995年に、排気量が2.2 dm<sup>3</sup>のエンジンを搭載した小型車に新開発のセラミックス基材を用いて活性を向上させた触媒を搭載し、より厳しい排ガス規制値（LEV）に対応することができた。セル形状が六角形のセラミックス基材は1998年、排気量2.0 dm<sup>3</sup>の直噴ガソリンエンジンを搭載した小型車用に、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の基材として実用化された。このように、本研究によって得られた成果は自動車の排ガスのクリーン化に貢献している。

## 6. 2 三元触媒における高温熱劣化の要因とその改良

三元触媒は1977年に実用化されて以来、現在でもガソリンエンジンを搭載した自動車の排ガス浄化触媒として主流の位置を占めている。近年の自動車の排ガスをよりクリーンにするという命題に対して、三元触媒の活性の向上はもっとも必要とされる技術課題の一つである [7]。自動車の排ガス浄化触媒としての三元触媒は実用化当初のペレット触媒から、1980年代にセラミックス基材を用いたモノリス触媒に替わって以来、高温での熱劣化がもっとも大きい課題となり、様々な研究開発、改良がなされてきている。

本研究では三元触媒を構成する材料であるPt/Rh、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CeO<sub>2</sub>が触媒の高温熱劣化におよぼす影響について解明し、触媒性能改良への指針を与えた。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比表面積低下とPt/Rhの粒成長との間には強い相関があり、Laを適量添加することによってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の比表面積低下は大幅に抑制され、それによって触媒の高温熱劣化も抑えられることを明らかにした。また、3個のLaと4個のCeについて、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶構造変態に対する影響を詳細に検討し、両者の違いを明確にした。三元触媒の助触媒として重要な機能であるCeO<sub>2</sub>の酸素貯蔵能についてその発現機構を解析し、CeO<sub>2</sub>結晶内の酸素欠陥の結晶内拡散が律速になっていることを明らかにした。また、CeO<sub>2</sub>の熱安定性に対するLaとZrの添加効果を詳細に検討し、LaはCeO<sub>2</sub>結晶内の酸素欠陥を生成して酸素貯蔵能を高めること、またZrはCeO<sub>2</sub>と固溶体を形成してCeO<sub>2</sub>の熱安定性を高め、耐久後も酸素貯蔵能を維持することを明らかにした。

本研究による成果にもとづいて開発された三元触媒は 1989 年に実用化され、現在トヨタの三元触媒の主流として主に北米、欧州市場で広く用いられている。また、1998 年には、さらに改良した三元触媒を搭載して、エミッションを従来の 1/3 にした自動車を実用市場に導入した。このように、本研究によって得られた成果は自動車の排ガスのクリーン化に貢献している。

### 6. 3 自動車の排ガス浄化触媒としての Cu-ZSM-5 触媒の機能と実用面での限界

地球規模の環境保護の観点からは、自動車にとって HC、CO、NO<sub>x</sub>等の有害物質の低減とともに、CO<sub>2</sub>の低減も重要な課題である。CO<sub>2</sub>の低減には燃費率の良い希薄燃焼エンジンが有効であるが、NO<sub>x</sub>の低減には限界があり、排ガスのさらなるクリーン化を達成するには、酸素過剰の排ガス雰囲気中でも NO<sub>x</sub>を除去できる触媒の開発が必要不可欠である。

本研究では、高い NO<sub>x</sub>浄化率を示すことが報告されている Cu-ZSM-5 触媒について、自動車の排ガス浄化触媒としての可能性を検討した。希薄燃焼エンジンを用いて、希薄な空燃比下で 50% の浄化率を示すことを確認した。しかし、高い SV では浄化率が低くなるとともに、400 °C 近傍で最高浄化率をもち、それより高温でも低温でも浄化率が低下する山形の温度特性を示すという、実用上の欠点が明らかになった。自動車の排ガス雰囲気下における、Cu-ZSM-5 上での NO<sub>x</sub>選択還元反応を詳細に検討し、反応場は ZSM-5 の細孔であり、Cu<sup>+</sup>と Cu<sup>2+</sup>の両方が活性点であると考察した。耐久性の面では、700 °C 以上で大きな活性低下が見られ、実用上大きな問題があることを明らかにした。Cu-ZSM-5 の活性低下の原因は、ZSM-5 結晶格子からの脱 Al、およびそれにとまろう Cu<sup>2+</sup>のイオン交換サイトから不活性なサイトへの移動であると考察した。

自動車の排ガス浄化触媒として Cu-ZSM-5 を実用性の観点から見ると、ガソリンエンジンの場合、最低限 800 °C 程度の耐熱性が必要とされる。しかしながら、Cu-ZSM-5 は今回の研究で明らかになったように 700 °C 以上で大きな活性低下が見られた。また、SV 特性では、SV が 100 000 h<sup>-1</sup>程度でも高い浄化率が要求されるが、Cu-ZSM-5 は 30% 程度の NO<sub>x</sub>浄化率しか示さなかった。これらのことより、現時点では、Cu-ZSM-5 の自動車の排ガス浄化触媒としての実用性はないと考えられる。一方、ディーゼルエンジンへの適用についてみると、排ガス温度が低く、最高でも 600 °C 程度である点は耐久性の面では有利であるが、逆に 100~300 °C での活性が要求される。Cu-ZSM-5 を適用しよ

うとすると、その活性温度になるように、排ガス温度を制御する必要がある。この点でも非常に課題が大きいのを得ない。いずれにしても CO<sub>2</sub>低減の観点からは、燃費の良い希薄燃焼エンジンやディーゼルエンジンを搭載した自動車を普及させていかなければならないが、一方で HC、CO、NO<sub>x</sub>等の有害物質の低減を、今以上に進めていかなければならない。最近、希薄燃焼エンジンの排ガス浄化触媒として、NO<sub>x</sub>選択還元触媒である Ir-Pt-ZSM-5 [8] や Ir-BaSO<sub>4</sub> [9] が実用化されているのは注目されるべきことではあるが、その NO<sub>x</sub>浄化率は三元触媒が持っている理論空燃比付近の高い浄化率に比べると、まだまだ低い値である。排ガスのさらなるクリーン化を目指すとする動きの中では、画期的な浄化率向上を図らなければならないであろう。

### 6. 4 自動車の排ガス浄化触媒としての NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の構成と機能

自動車にとって、排出する CO<sub>2</sub>の低減と、HC、CO、NO<sub>x</sub>等の有害物質の除去を両立させることが、地球環境保護のために緊急の課題となっている。しかしながら、第 4 章で明らかにしたように、NO<sub>x</sub>選択還元触媒の中でもっとも活性が高いとされる Cu-ZSM-5 について、自動車への応用という観点で研究した結果、実用レベルにはないことを明らかにした。この分野では今後の画期的な研究を待たなければならない状況である。また、プラズマや放電のエネルギー、電気化学的手法、NH<sub>3</sub>等の含窒素化合物による選択的触媒反応など、酸素過剰雰囲気下での NO<sub>x</sub>除去技術は研究レベルでは数多くの成果が報告されているが、実用の観点からは方向性が見出せない状況である。

本研究では、自動車の排ガス浄化触媒とは、本来どのような条件で使われるのか、という自動車側の視点に立って研究を行い、NO<sub>x</sub>の新しい浄化現象を発見して、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒という新しい概念の自動車の排ガス浄化触媒を開発した。NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒上での反応機構は、空気過剰の空燃比下では排ガス中の NO<sub>x</sub>が硝酸塩の形で触媒中に吸蔵され、理論空燃比下、あるいは燃料過剰の空燃比下では、触媒中に吸蔵された NO<sub>x</sub>が Pt 上で H<sub>2</sub>、CO、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>のような還元ガスと反応することによって N<sub>2</sub>に還元され、触媒系外に放出される、という機構をとることを明らかにした。また、この触媒上では、自動車の運転状況に応じて変動する排ガス条件下で、空燃比変化に応じて NO<sub>x</sub>吸蔵と還元が繰り返し起こり、NO<sub>x</sub>が浄化できることを確認した。

NO<sub>x</sub>吸蔵材として検討したアルカリ金属とアルカリ土類金属は、NO<sub>x</sub>吸蔵量、および HC に対する Pt の酸化活性に影響をおよぼすことを明らかにした。その結果をもとに、



Pt/Rh/BaO/CeO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を基本仕様とする実用触媒を設計した。この触媒はHC、CO、NO<sub>x</sub>とも80%以上の浄化率を示し、十分な実用性を有していることがわかった。NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒にとって最大の課題は、燃料中のSによる被毒劣化である。Sによる被毒を回避するには、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体へのLi添加、およびHCの水蒸気改質活性の高い触媒成分の添加が有効であることを明らかにした

本研究によるこれらの成果をもとにして、NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒が実用化された。まず、1994年に希薄燃焼エンジンを搭載した質量1.25tの小型乗用車で初めて実用化された。その後、さらに改良をくわえて、1996年には直噴ガソリンエンジン用として実用化された。また、1998年には、第2章で述べたセル形状が六角形のセラミックス基材とともに、直噴ガソリンエンジンを搭載した1.5tクラスの小型乗用車に採用された。このように、本研究によって得られた成果は自動車の排ガスのクリーン化と、燃費向上、すなわちCO<sub>2</sub>の低減の両方に貢献している。

#### 6. 5 本研究の意義と今後の展開

本研究では、自動車から排出されるCO<sub>2</sub>の低減と、排ガスのさらなるクリーン化という社会的要請に対して、それを解決する鍵を握る技術として、自動車の排ガス浄化触媒の高性能化に取り組んだ。自動車の排ガス浄化触媒の基材、および三元触媒を構成するAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担体、CeO<sub>2</sub>の機能を明らかにし、改良に結びつけた。また、CO<sub>2</sub>の低減に有効な希薄燃焼エンジンの排ガス浄化触媒として、酸素過剰雰囲気中でもNO<sub>x</sub>を浄化できる、新しい概念のNO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒を発見し、実用に結びつけた。同時に、NO<sub>x</sub>選択還元触媒であるCu-ZSM-5の特性、および実用化への課題を明らかにした。自動車のエネルギー消費量と排ガス中の有害物質の低減は、産業活動、社会活動を営む現在の人類に課せられた大きな課題である。その解決にはエネルギー源の確保、交通流の制御など、様々な側面から研究が進められなければならない。本研究は、その中ではほんの一隅の視点ではあるが、排ガス浄化触媒の性能向上研究に取り組み、わずかではあるが、実用という面で貢献できたものと考えている。

エネルギー事情や環境保全の観点から、電気自動車やハイブリッド自動車、燃料電池自動車などが研究され、一部実用化され始めている。しかしながら、すでに100年以上にわたって熟成された技術である内燃機関、すなわちガソリンエンジンやディーゼルエンジンを直ちに代替する技術であるとは考えられない。おそらく21世紀に入っても、

数10年はガソリンエンジンやディーゼルエンジンが自動車の動力源として使われていくものと思われる。アメリカ合衆国、ヨーロッパ諸国、日本、さらにはアジア諸国などにおける自動車排ガスの法規制強化に見られるように、自動車の排ガスをさらにクリーンにすることは、地球規模の社会的要請である。排ガス中の成分ではHC、CO、NO<sub>x</sub>の低減だけではなく、その他の非常に微量な排出物も低減していく必要がある。また、エネルギーとCO<sub>2</sub>の視点では、ますます自動車のエネルギー効率を高めていかなければならない。自動車の軽量化、動力伝達機構の効率向上、走行抵抗の低減など、多方面の技術開発が必要である。エンジンの効率向上ももちろん取り組むべき重要技術である。希薄燃焼エンジン、ディーゼルエンジンにおける技術のますますの熟成が必要である。

このような課題に対応する技術として、自動車の排ガス浄化触媒の重要性は一層高くなると思われる。三元触媒機能のより一層の向上（耐熱性、低温活性）、酸素過剰雰囲気中でのNO<sub>x</sub>除去技術の大幅な進歩（NO<sub>x</sub>吸蔵還元型触媒の耐S被毒性の改良、NO<sub>x</sub>選択還元型触媒の大幅な浄化率向上、新しい浄化原理の実現など）、ディーゼル排気中の微粒子成分の除去など、解決されなければならない大きな課題が山積している。今後、これらの課題に対して、一歩一歩現象を解明しつつ、開発を進めていくことが望まれる。

引用文献

1. G. L. Vaneman, *SAE Paper*; 905115 (1990).
2. W. Stoepler and H. Ermer, *SAE Paper*; 930943 (1993).
3. H. Yamamoto, F. Kato, J. Kitagawa and M. Machida, *SAE Paper*; 910611 (1991).
4. I. Sward, G. Morga, R. O'Sullivan, D. Winterbone and M. Machida, *SAE Paper*; 930943 (1993).
5. M. Machida, T. Yamada and M. Makino, *SAE Paper*; 940784 (1994).
6. 三治史雄, 高田登志広, 自動車技術会学術講演会前刷集, 974, 257 (1997).
7. 松本伸一, 日本機械学会誌, 96, 311 (1993).
8. A. Takami, T. Takemoto, H. Iwakuni, F.Saito and K. Komatsu, *SAE Paper*; 950746 (1995).
9. M. Hori, A. Okumura, H. Goto, M. Horiuchi, M. Jenkins and K.Tashiro, *SAE Paper*; 972850 (1997).

発表論文リスト

1. "The development of an automotive catalyst using a thin wall (4 mil/400cps) substrate."  
N. Tamura, S. Matsumoto, M. Kawabata, M. Kojima and M. Machida  
*SAE Paper*960557 (1996).
2. "Development of NOx storage reduction catalyst for direct injection gasoline engines."  
Y. Ikeda, K. Sobue, S. Tsuji, and S. Matsumoto  
*SAE Paper*, in press (1999).
3. "Thermal resistant gamma-alumina catalyst support modified with rare earths."  
M. Ozawa, M. Kimura, A. Isogai, and S. Matsumoto  
*Catalyst Science and Technology*, Vol. 1, ed by S.Yoshida, N.Takezawa, T.Ono, p339, Kodansha, Tokyo (1991).
4. "The effect of complex oxides in Ce-La and Ce-Zr systems on thermal resistant automotive three-way catalyst."  
S. Matsumoto, N. Miyoshi, T. Kanazawa, M.Kimura, and M. Ozawa  
*Catalyst Science and Technology*, Vol. 1, ed by S.Yoshida, N.Takezawa, T.Ono, p335, Kodansha, Tokyo (1991).
5. "Research on new DeNOx catalyst for automotive engines."  
S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa, and S. Kasahara  
*Catalysis Today*, 22, 127 (1994).
6. "Development of new concept three-way catalyst for automotive lean-burn engines."  
N. Miyoshi, S. Matsumoto, K. Katoh, T. Tanaka, J. Harada, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, and K. Kasahara  
*SAE Paper*950809 (1995).
7. "自動車希薄燃焼エンジン用窒素酸化物吸蔵還元型触媒の開発"  
松本伸一, 渡辺治男, 田中俊明, 磯谷彰男, 笠原光一  
日本化学会誌, 1996(12), 997.

8. "NO<sub>x</sub> storage-reduction catalyst (NSR catalyst) for automotive engines."

N. Miyoshi and S. Matsumoto

*Studies in Surface Science and Catalysis* (TOCAT 98) in press (1998).

9. "DeNO<sub>x</sub> catalyst for automotive lean-burn engine."

S. Matsumoto

*Catalysis Today*, 29, 43 (1996).

本論文の内容に関連する総説、解説、参考文献

1. "Recent advances in automobile exhaust catalyst."

S. Matsumoto

*Catalysis Surveys from Japan*, 1, 111 (1997).

2. "自動車排ガス浄化触媒の現状と課題."

松本伸一

*日本機械学会誌*, 96 (893), 311 (1993).

3. "自動車の排ガス浄化用触媒."

松本伸一

*設計工学*, 31 (7), 253 (1996).

4. "リーンバーンエンジン用 NO<sub>x</sub> 吸蔵還元触媒."

松本伸一

*触媒*, 39 (3), 210 (1997).

5. "トヨタにおける最近の自動車排ガス触媒技術."

松本伸一

*ゼオライト*, 15 (1), 5 (1998).

6. "Development of thermal resistant three-way catalysts."

N. Miyoshi, S. Matsumoto, M. Ozawa, and M. Kimura

*SAE Paper* 891970 (1989).

7. "The new concept 3-way catalyst for automotive lean-burn engine: NO<sub>x</sub> storage and reduction catalyst."

N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, and K. Kasahara

*Catalysis Today*, 27, 63 (1996).

## 謝辞

本論文を作成するにあたり、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜った東京大学教授工学博士御園生誠先生に心より感謝申し上げます。また、本論文の内容について貴重なご議論を頂いた、東京大学教授工学博士藤元薫先生、東京大学教授工学博士篠田純雄先生、横浜国立大学教授工学博士辰巳敬先生、東京大学助教授工学博士水野祐孝先生に深く感謝致します。

本研究は、筆者がトヨタ自動車株式会社において行ったものである。

本研究を進めるに際して、終始ご指導と激励、ご支援を賜った当社櫻井茂徳理事をはじめとする上司、諸先輩の方々に篤くお礼申し上げます。また、本研究を実施するにあたり、当社、および(株)豊田中央研究所、東ソー(株)、日本ガイシ(株)、(株)キャタラーの共同研究者の方々に熱心にご協力を頂きました。深く感謝申し上げます。ならびに研究の各段階において、有用なご議論を頂いた工学博士杉浦正治、木村希夫の両氏をはじめ(株)豊田中央研究所の方々に深く感謝致します。

1999年2月

### 共同研究者 (50音順)

|       |             |      |             |
|-------|-------------|------|-------------|
| 池田靖夫  | トヨタ自動車(株)   | 磯谷彰男 | 元(株)豊田中央研究所 |
| 小澤正邦  | 元(株)豊田中央研究所 | 笠原光一 | (株)キャタラー    |
| 笠原泉司  | 東ソー(株)      | 加藤健治 | トヨタ自動車(株)   |
| 金沢孝明  | トヨタ自動車(株)   | 川端昌隆 | トヨタ自動車(株)   |
| 木村希夫  | (株)豊田中央研究所  | 小島 勝 | 日本ガイシ(株)    |
| 杉浦正治  | (株)豊田中央研究所  | 関沢和彦 | 東ソー(株)      |
| 祖父江和昭 | トヨタ自動車(株)   | 高橋直樹 | (株)豊田中央研究所  |
| 田中俊明  | トヨタ自動車(株)   | 田村 央 | トヨタ自動車(株)   |
| 辻 慎二  | トヨタ自動車(株)   | 土井正晴 | (株)豊田中央研究所  |
| 原田 淳  | トヨタ自動車(株)   | 町田 実 | 元日本ガイシ(株)   |
| 三好直人  | トヨタ自動車(株)   | 横田幸治 | (株)豊田中央研究所  |
| 渡辺治男  | 元トヨタ自動車(株)  |      |             |

