

触媒表層の貴金属高濃度化と薄層化

Research for High Concentration of Precious Metal and Thin Layer of Catalyst Top Layer

猪瀬 昇 志*
Syouji INOSE

岡山 竜 也*
Tatsuya OKAYAMA

要 旨

一般的には、触媒の貴金属量を低減すると、ライトオフ性能が低下する。

低温状態の反応メカニズムの検討から、触媒反応は触媒の表層が重要と考え、表層の反応性向上を狙った。表層の貴金属を高濃度化し、薄層化するとともに、ライトオフ性能への寄与度が小さい内層の貴金属量を80%低減した。一方で、貴金属の高濃度化は貴金属の凝集による性能低下が課題となるため、高耐熱性のサポート材(アルミナ)の開発をおこなった。

これらの技術により、低貴金属で従来触媒と同等の浄化性能を有する三元触媒が開発できた。

ABSTRACT

Reduction of the precious metal loading of a catalyst generally causes a decline in light-off performance.

Study of the low temperature reaction mechanism of catalysts indicated the importance of the top layer in the reaction, thus increasing reactivity in the top layer was established as an objective. The concentration of precious metals in the top layer was increased, and the thickness of the layers was reduced. At the same time, the precious metal loading of the subjacent layer, which contributes little to light-off performance, was reduced by 80%. However, increasing the concentration of precious metals in the top layer caused a reduction in performance due to a sintering effect between the metals. Research was therefore conducted on the employment of a high-thermostability support material (alumina) to control the sintering.

This research has enabled the development of a three-way catalyst with significantly reduced precious metal loading while retaining conversion performance equivalent to that of conventional catalysts.

1. まえがき

近年、世界的に自動車エミッションの規制強化が進められている。US では Tier-2 や LEV2, EU では EURO4, 日本では、平成 17 年規制が施行されている。

このような規制強化に対応するためのエミッション低減方法には、触媒の浄化性能が重要な役割をもっており、その性能は貴金属量に大きく依存する。したがって、エミッションの規制強化に伴い自動車一台当たりの貴金属の使用量は増加傾向にある。

自動車からのエミッションは、エンジンの始動直後で、触媒が温まっていない時に最も多く排出される。したがって、エミッションの低減には触媒のライトオフ性能の向上が重

要である。しかしながら、一般的には触媒の貴金属量を低減するとライトオフ性能が低下する。

本研究では、貴金属量とライトオフ性能の関係を反応メカニズムの観点で理論的に考察し、その考察に基づき、触媒の貴金属の有効活用を図り、従来触媒に対し、同等性能を維持しながら、貴金属の低減が可能な技術の研究をおこなった。

2. 開発のねらい

2.1. エミッションの排出特性

US で最も厳しい PZEV 規制をクリアした 2003 年モデル ACCORD(直列4気筒 2.4L エンジン)の FTP LA-4 モー

ド試験法⁽¹⁾での HC(炭化水素)測定結果を Fig. 1 に示す。

エミッション成分であるCO(一酸化炭素), HC, NO_x(窒素酸化物)において, HCがもっとも目標値をクリアするのが難しい。HCはエンジン始動時を含むコールドサイクル(Bag-1)とエンジン暖気後のホットサイクル(Bag-2, 3)において, Bag-1 が全体の排出量の約 80%を占める。これは, 近年の自動車エミッション浄化システムにおいて, 排ガスの空燃比制御システムの高度化⁽²⁾と触媒特性の向上により, エンジン暖気後触媒が活性化した状態である Bag-2, 3 のエミッションが, 大幅に低減した結果によるものである。

したがって, 今後の一層の自動車のエミッション低減のためには, エンジン始動時のエミッションを低減する必要がある, 触媒の早期活性化が重要である。

2.2. エミッション低減技術

従来触媒の早期活性化の方法として, エンジンマネジメントにより触媒を急速に暖気する方法⁽³⁾や, 触媒をエンジン直下にレイアウトする方法が実施されている。また, 触媒研究としてライトオフ性能の向上や HC 排出量の低減のために, 以下の方法が実施されている。

- (1) 触媒の排ガス入口部分の貴金属量を増加するゾーンコート触媒⁽⁴⁾
- (2) ペロブスカイト構造に代表される複合酸化物触媒により貴金属を補完する触媒^{(5), (6)}
- (3) 触媒が活性化する前に排出される HC を一時的に吸着する HC トラップ触媒⁽⁷⁾

しかしながら, 今後のエミッション規制強化への対応と低コスト化の両立のためには, 触媒の貴金属を最大限に有効活用する触媒研究が必要と考えられる。

2.3. 従来触媒の課題

触媒が活性化するためには一定以上の温度(活性化温度)が必要である。触媒の温度は排ガスとの熱交換により上昇する。エンジンの停止状態では, 触媒の温度は外気温と等しく, エンジン始動後, 排ガス温度により触媒の温度も上昇し, 活性化温度に到達する。しかし, 活性化温度に到達するまで排ガスは未浄化のまま排出される。したがって, 触媒として高いライトオフ性能が重要である。

従来触媒の, 貴金属量に対するライトオフ性能の関係を Fig. 2に示す。従来触媒は, 貴金属量を低減するとライトオフ性能が低下するという課題がある。

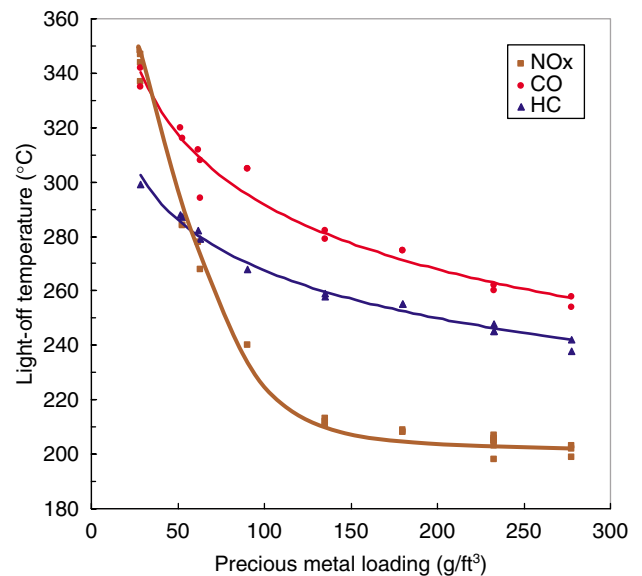


Fig. 2 Relationship between loading of precious metal and light-off temperature

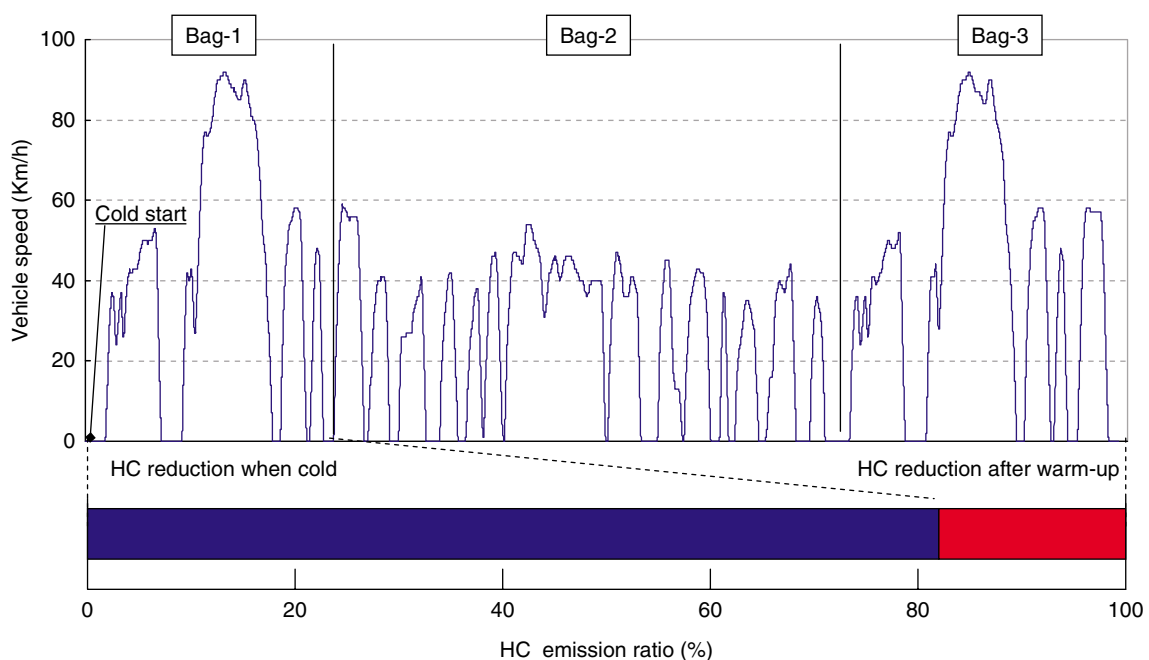


Fig. 1 HC emission in the cold condition and after warm-up (US LA-4 test cycle)

したがって、本研究は貴金属量とライトオフ性能の関係を反応メカニズムの観点から理論的な考察をおこない、それに基づき、従来触媒と同等のライトオフ性能を半分の貴金属量で達成する事を目標として研究をおこなった。

3. 理論

3.1. 触媒の反応論

触媒表面の貴金属を有効に活用し、ライトオフ性能を向上させる手法を検討するため、固体表面上の触媒反応について簡易的な理論検討をおこなう。

化学反応では、以下の二つの関係が重要である。

- (1) 反応障壁である活性化エネルギー
- (2) 反応障壁を越えて反応を起こすための分子のエネルギー

一般的な工業用の触媒開発は、(1)の観点から活性化エネルギーを低下させるために、主に活性種の変更をおこなう。しかしながら、現状の自動車用三元触媒は、Pt(プラチナ).Pd(パラジウム).Rh(ロジウム)の貴金属が使用されており、耐久性と浄化性能の観点から貴金属に代替できる他の活性種は見出されていない。したがって、(2)の観点で検討を進める。ライトオフ性能の向上を目的として、常温の触媒に高温の排ガスが導入された状態を想定し、原子・分子レベルのミクロな状態に対し、量子効果を含まない古典的な分子衝突論を用いて検討をおこなった。

3.2. 固体表面での分子衝突論

気相中の反応に対し、分子衝突論を用いることは有効であり、この古典的な考え方を、固体触媒表面を含む系に当てはめて、系のエネルギーを有効に利用するための手法を検討する。

分子衝突論では、分子の衝突によって得られる並進エネルギーが活性化エネルギーを超えていることが反応の必要条件となる。次に、固体触媒表面での反応を考える。排ガス成分の分子が、固体触媒の表面に吸着すると、並進のエネルギーが表面自由度に変換される。この時変換されたエネルギーと固体表面系上のエネルギーの和が、触媒上での活性化エネルギー(E_a)より大きいことが、反応の必要条件となる。以上の考えに基づき、分子衝突論を固体触媒表面に適用し、触媒のライトオフ性能の向上に関する検討をおこなう。

3.3. ライトオフ温度における触媒改良

3.3.1. 固体表面の分子衝突理論の適用

自動車触媒のライトオフ時について検討するため、触媒温度が排ガス温度に対し十分に低いと仮定すると、反応を起こすためのエネルギーは、主に気相側分子の並進のエネルギーから与えられることになる。よって、反応は、気相側分子の並進の運動エネルギーの大きさでほぼ決まっ

たため、以下のように仮定する。気体分子は、衝突により表面自由度に対しエネルギーを与えるが、触媒上で反応を起こすためには、反応に関与する部位に必要な E_a に、反応に関与しない部位の表面自由度に与えるエネルギーを加えた E_a' 以上の並進のエネルギーを持つことが必要条件となる。

気相での分子の速度分布は、温度に依存し、次のマックスウェルボルツマン分布にしたがう。

$$\frac{dN}{N} = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{mv^2}{2kT} \right) v^2 dv \quad (1)$$

N: 全分子数

v: 分子の速度

m: 分子の質量

k: ボルツマン定数

T: 温度

dN: 速度が $v+dv$ の間にある分子の数

この関係から、分子の速度分布が求まり、さらに気体分子のエネルギー分布が求められる。触媒固体表面の化学反応を起こす事ができる気体分子の並進エネルギー E_a' と気体分子の並進エネルギー分布の関係の模式図を Fig. 3 に示す。この Fig. 3 に示すように、分子の平均エネルギーが低くても、反応が可能な分子は存在する。反応の必要条件を満たす E_a' 以上のエネルギーを持つ分子が、固体表面に衝突すると、先の仮定に基づき、並進エネルギーを表面自由度に変換する。この後、反応の十分条件を満たせば、反応は進行する。触媒反応を低温で進行させるには、これら反応可能な少数の分子を有効に活用する事が重要となるため

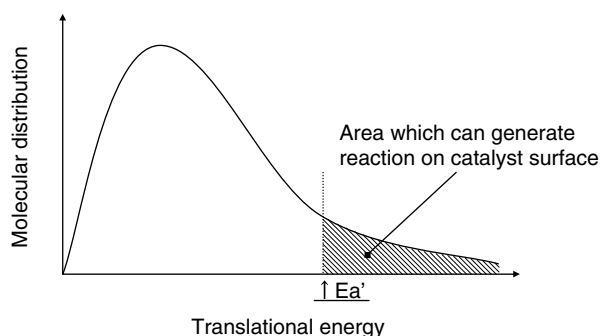
- (1) 衝突により反応が進行する場合

- (2) 衝突しても反応が進行しない場合

の二つの状況にわけて、 E_a' 以上のエネルギーを持つ分子の効果的な利用法について検討をおこなう。

3.3.2. 反応が進行する場合の検討

初めに(1)の E_a' 以上の並進のエネルギーを持つ分子の



E_a' : Translational energy distribution of gas molecules which can provide energy for reaction on catalyst surface

Fig. 3 Translational energy distribution of molecules

衝突が反応の十分条件を満たし反応が進行する場合について検討する。

排ガスの浄化反応は、主に発熱反応であるため、反応が進行すると反応エネルギーが表面自由度に与えられる。この表面自由度の一部は、生成分子の脱離と並進のエネルギーとして表面自由度から失われるものの、反応が発生した部分では周囲に対しては、エネルギーの高い状態となっている。固体触媒の表面自由度の持つエネルギーが高くなると、この部分については E_a より低い並進のエネルギーしか持たない分子でも反応の必要条件を満たすことができ、進行を進めることが可能になる。つまり、反応が起こった部分の表面自由度のエネルギーを保持することがライトオフ性能向上において重要となる。

表面自由度に与えられたエネルギーは、時間の経過とともに表面から固体内部に緩和されるが、これは、固体内部の熱伝導の問題に帰結される。よって、原子・分子レベルからマクロレベルでの熱伝導の問題に置き換えて考えると、表面付近で与えられた熱の拡散を抑えることが重要であるといえる。孤立した活性点では、反応後の熱の拡散が早くなるため、結果として活性点の密集化、すなわち貴金属の高濃度化が重要であるといえる。

3.3.3. 反応が進行しない場合の検討

次に(2)の反応が起こらない場合を考え、エネルギーの有効利用を検討する。必要条件を満たす分子は、衝突によってそのエネルギーの一部を表面自由度に与え、結果としてエネルギーを失う。固体触媒表面における、マクロレベルの現象として考えると、Fig. 4に示すように、触媒表層で E_a ’

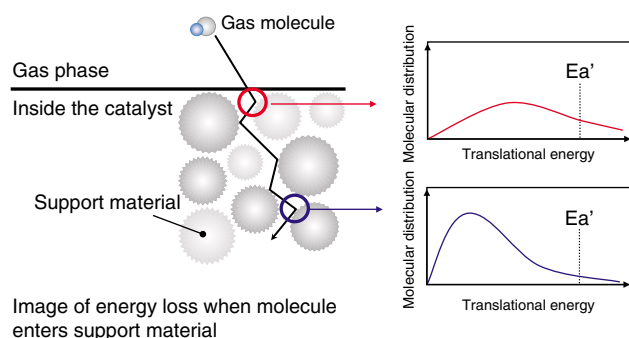


Fig. 4 Conceptual diagram of efficient usage for translational energy

以上の高いエネルギーを持った分子が、反応せず触媒の内層に進入し、細孔壁との衝突により、エネルギーを失っていくことになる。その結果、反応の必要条件を満たす E_a ’以上のエネルギーを持った分子数が減少していくことになる。これらを防ぐためには、触媒活性点をできるだけ気相に近い触媒表層に配置する必要がある。

3.4. 触媒改良の検討結果

以上の考察より、反応障壁を越えて反応を進行させるために分子のエネルギーを有効に活用する手法として、(1)活性点密度の増加、すなわち貴金属の高濃度化(2)貴金属の表層配置の二つの手法が重要となる。したがって、それらの手法について、実験をおこない効果の検証と触媒仕様の検討をおこなう。

4. 結果と考察

4.1. 触媒設計

4.1.1. 表層貴金属の高濃度化

触媒が活性化していないエンジン始動時は、排ガスを低減するために、排ガスの空燃比はリーン(理論空燃比において空気量が燃料に対し過剰な状態)の状態に制御されている。リーン雰囲気では、HC の浄化に対し Pd が優れた性能を有する事が知られている⁽⁸⁾。したがって、表層の貴金属に Pd を用いた。

表層の Pd 濃度に対するライトオフ性能を確認した。触媒サンプルとして Pd のみを使用した四層コート触媒を作製した。触媒構成を Fig. 5 に示す。触媒一個当りの Pd 量を一定にして表層の Pd 濃度を变化させた。

Fig. 6 に示すように、触媒のライトオフ性能は、表層の Pd 濃度に比例し、表層 Pd 濃度が最も高いサンプルが優れたライトオフ性能を示した。

この結果より、触媒のライトオフ性能には触媒表層の Pd 濃度が大きく寄与している事がわかった。

また、触媒が活性化している 350°C以上の温度では、Pd の分布状態による性能への影響がない事がわかった。

4.1.2. 内層貴金属の低濃度化

触媒の活性化状態において、運転条件の変化(加速や減

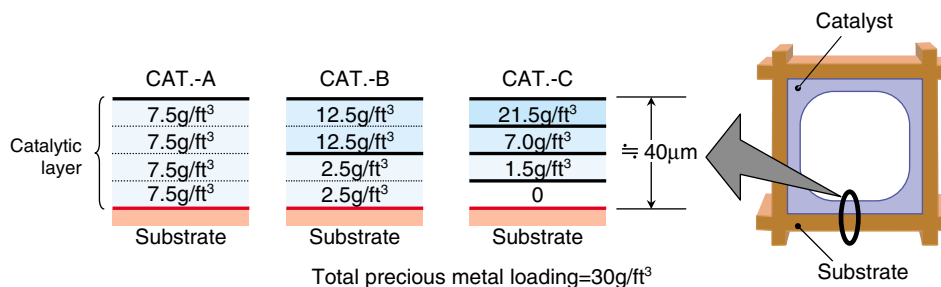


Fig. 5 Pd distribution of test piece

速)により、NO_x エミッションが増加する傾向にある。したがって、NO_xの浄化性能に優れる貴金属としてPt/Rh⁽⁹⁾・⁽¹¹⁾を内層に配置することにより、貴金属量は従来触媒に対し80%低減しても、触媒の活性化状態において、従来触媒と同等の浄化性能を維持することができた。

4.2. 表層貴金属高濃度化の課題と対応

既存のサポート材を用いて、貴金属を高濃度化した触媒は、900℃での耐熱試験後、期待されるライトオフ性能が得られなかった。その要因を、以下のように推定した。

自動車用触媒には、貴金属のサポート材としてアルミナを用いている。アルミナにはガスの接触確率を高めるために、高い比表面積を持つγアルミナを使用している。しかし、高温にさらされると、アルミナの結晶構造はγ相からα相に相転移し、比表面積が低下するため、貴金属の粒子間の距離が短くなり、貴金属の凝集が生じる。その結果、活性点が減少しライトオフ性能が低下したと推定した。

この課題に対して、アルミナの高耐熱化のために結晶構造の安定化の検討をすることとし、アルミナに他の金属元

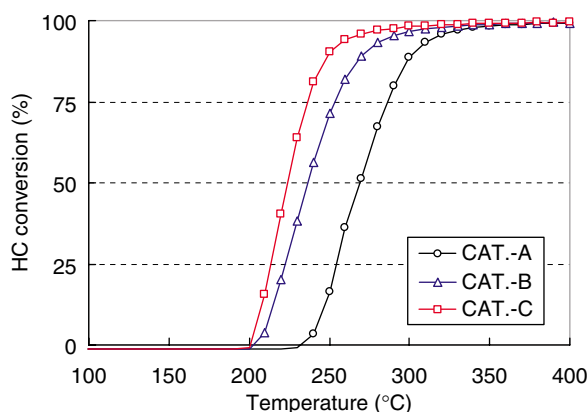


Fig. 6 Relationship between Pd concentration in top layer and HC light-off temperature

素を添加した。添加元素は一部のアルミナと複合化し、高温で安定な結晶構造を形成する。また、添加元素と複合化した改良アルミナとγアルミナの結晶構造の間には結合しやすい共通層があり、その界面で強い結晶構造の安定化効果が生じ、αアルミナの生成を抑制する。以上の手法をもちいることで、アルミナの高温での結晶構造の安定化が図れると考えた。

アルミナの結晶構造の安定化手法の検証として、1100℃の耐熱試験後の結晶構造の変化を、XRD(X線回折装置)により確認した結果を Fig. 7 に示す。従来アルミナにはα相の回折ピークが多数見られ、γ相からα相への相転移が見られた。一方、改良アルミナにはα相の回折ピークは認められず、γ相からα相への相転移の抑制が認められ、金属元素の添加によるアルミナの結晶構造の安定化手法は有効であることがわかった。

Fig. 8 には高温に一定時間保持した耐熱試験後のアルミ

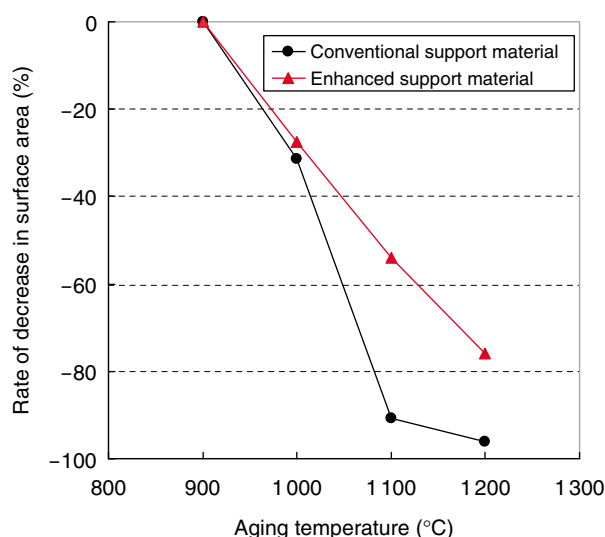


Fig. 8 Effect of enhancing support materials on specific surface area

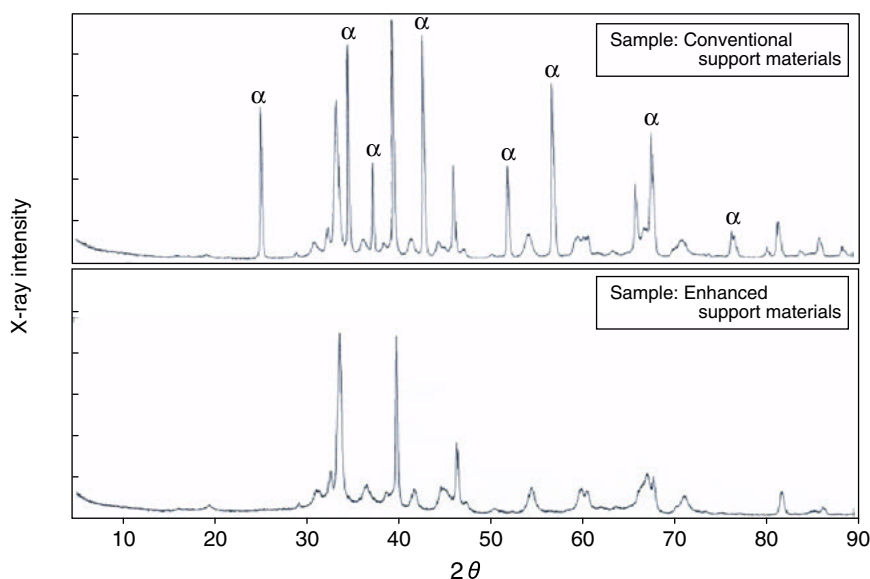


Fig. 7 XRD pattern of support materials (Aging condition:1100°C)

ナの比表面積の変化を示す。従来アルミナの比表面積は、1100℃以上で急激に変化し、1000℃から1100℃の間で約60%低下した。一方、改良アルミナは1000℃から1100℃の間の低下は約25%であり、1100℃以上で従来アルミナに対し比表面積の変化は緩やかで、比表面積の低下の抑制が認められた。

改良アルミナによるPdの凝集抑制効果について確認するために、それぞれのアルミナに同量のPdを担持した触媒を試作し、1100℃の耐熱試験をおこなった。TEM(透過電子顕微鏡)によりPd粒子径を観察した結果を、Fig. 9に示す。従来アルミナを用いたPd触媒のPd粒子径は30～300nmであり凝集が認められた。一方、改良アルミナをもちいたPd触媒のPd粒子径は約20nmであり、粒子が均一に分散し凝集の抑制が認められた。

4.3. 表層Pd濃度の耐熱性への影響

表層Pd濃度が12%の触媒(12%-Pd)と18%の触媒(18%-Pd)を用い、900℃から1100℃で耐熱試験後、モデルガス試験によりライトオフ性能を確認した。Fig. 10に示すように、900℃耐熱試験後のライトオフ性能は18%-Pdの方が12%-Pdに対し優れている。しかし、1000℃以上の耐熱試験後では12%-Pdの方が18%-Pdに対し優れる性能であり、耐熱試験温度によって性能の優劣が逆転した。耐熱試験温度の900℃と1000℃における、HCライトオフ性能の低下は、12%-Pdでは15℃、18%-Pdでは33℃であり、Pdを高濃度にし

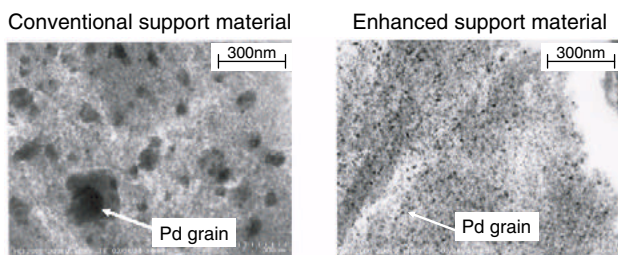


Fig. 9 TEM image of Pd grain (Aging condition:1 000℃)

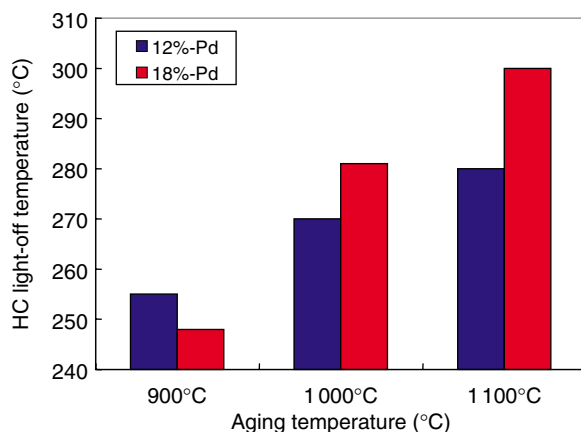


Fig. 10 Relationship between Pd concentration and HC light-off temperature

た触媒は大きな劣化を示した。これは、Pd濃度が1.5倍になったため、Pd粒子の距離がさらに近接したことにより、改良アルミナを用いてもPdの凝集が促進したことが要因と考えられる。

以上により、表層のPd濃度は搭載する自動車の排ガス温度に合わせて最適な濃度が存在する事がわかった。

4.4. PZEV 量産触媒と開発触媒の比較

PZEV 量産触媒に対し、これまでの試験結果を基に、触媒仕様を設定し、貴金属量はPZEV 量産触媒に対して半減した触媒を作製した。結果をFig. 11に示す。開発触媒は、PZEV 量産触媒と同等のHCライトオフ性能と暖気後の浄化性能を示した。

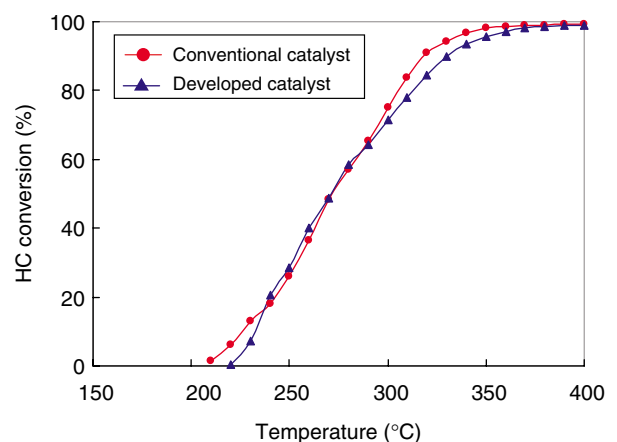


Fig. 11 Comparison of HC light-off temperature in conventional catalyst and developed catalyst

5. まとめ

以上の研究から、以下のことがわかった。

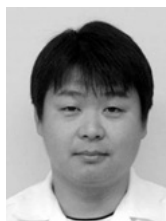
- (1) 反応メカニズムの検討から表層貴金属を高濃度化することがライトオフ特性に重要である事を見出し実証した。
 - (2) 触媒表層を、貴金属の高濃度化と薄層化し、内層の貴金属を低濃度化する事により、触媒一個当りの貴金属の低減が可能である。
 - (3) 貴金属の高濃度化と高耐熱サポート材を組合せる事により貴金属の凝集を抑制できる。
 - (4) 耐熱温度に応じた最適な貴金属濃度が存在する。
- 本研究で得られた知見を用いて、従来触媒に対し貴金属を低減しながら同等性能を維持する触媒が開発できた。2006年モデル以降の量産触媒に適用を検討している。

参考文献

- (1) 自動車排出ガスの計測と試験法，自動車と環境，自動車工学全書，自動車工学全書編集委員会，p.37-54(1980)

- (2) 安井裕司, 上野将樹, 赤崎修介, 岩城喜久: 触媒後 O₂ フィードバックのための適応スライディングモード制御第二報, HONDA R&D Technical Review, Vol.11, No.2, p.51-56
- (3) 上野将樹, 赤崎修介, 安井裕司, 岩城喜久: 吸入空気量と点火時期の適応制御による始動後急速暖気システム, HONDA R&D Technical Review, Vol.11, No.1, p.73-78
- (4) 公開特許公報 昭 61-46252
- (5) Golden,S.J., Polli,A.D., Hawthorne,R., Hatfield,R., Cotton,M.G., Flynn, K.,Truex,T.:Advanced Low PGM Three-Way-Catalyst for LEV-II and ULEV-II Compliance, SAE Paper, 2002-01-0344
- (6) 高谷真弘, 山本伸司, 一瀬浄, 松下健次郎: HC 吸着触媒を用いたコールド HC 低減技術(1), 自動車技術会学術講演会前刷集, No. 102(1998)
- (7) Tanaka,H., Uenishi,M., Tan,I., Kimura,M., Mizuki,J., Nishihata,Y.: An Intelligent Catalyst, SAE Paper, 2001-01-1301
- (8) Yamada,T.: TWC Impact of Revised FTP on Emission and New Modifications Required for catalysts, SAE Paper, 960793
- (9) Yamada,T.: Development of Zr Containing TWC Catalyst, SAE Paper, 970466
- (10) Kobayashi,T.: Improvement of NOx Performance and Thermal Stability in Pd Based Catalyst, SAE Paper, 2000-01-2927
- (11) Omoto,H.: Catalyst Design for Meeting Stringent LEV-2 NOx Regulation, SAE Paper, 2002-01-0348

■ 著 者 ■



猪瀬昇志



岡山竜也