

貴金属担持 CeO_2 触媒における 低温 CO 酸化サイクルの研究

Study of Low-temperature CO Oxidation Cycle on Precious Metal-supported CeO_2

中西 義 幸* 竹 折 浩 樹*
Yoshiyuki NAKANISHI Hiroki TAKEORI
橋 本 雅 識* 渡 邊 孝 行*
Masanori HASHIMOTO Takayuki WATANABE

要 旨

ABSTRACT

燃費向上による排ガス温度低下の対応手法として、低温で CO を酸化し、その反応熱で HC と NO_x を浄化させる低温活性触媒技術が考えられる。その技術の一つとして、酸化セリウムを母材とし、パラジウムを担持した触媒 (Pd/CeO_2) が挙げられる。その触媒の低温活性を向上させるために、母材である酸化セリウムによる活性酸素の供給と補填のメカニズムに着目し、解析をおこなった。その結果、パラジウム微粒子化による低温域からの活性酸素の供給と、水と酸素が共存することで、加速的、かつ多量に活性酸素が補填されることによって、低温域から CO の酸化反応を加速できる低温 CO 酸化メカニズムを見出した。

Low-temperature active catalysts that oxidize CO at low temperatures and use the reaction heat produced to convert HC and NO_x are available as technologies to respond to the reduction of exhaust gas temperatures as a result of the achievement of increased fuel efficiency. Pd/CeO₂ catalysts, in which a palladium catalyst is supported on a cerium oxide carrier, represent one of these technologies. The mechanism of supply and resupply of active oxygen by the cerium oxide carrier was focused on and an analysis was conducted in order to increase the low-temperature activity of these catalysts. This study resulted in the determination of a mechanism of low-temperature CO oxidation able to accelerate the CO oxidation reaction from low temperatures by means of the achievement of supply of active oxygen from low temperatures through the use of highly dispersed palladium particles, and the achievement of rapid and high-volume resupply of active oxygen through the coexistence of H₂O and O₂.

1. ま え が き

近年、地球温暖化の原因となる二酸化炭素 (CO₂) の排出を削減する動きが加速されている。CO₂ 排出削減には燃費向上が必要であるが、それに対応する技術として、燃焼効率向上やパワープラントのハイブリッド化等があり、これらの技術によって自動車から排出される排気ガスの温度が低温化し、エンジン始動時の触媒の未浄化領域拡大により、エミッション増大を招くことが想定される。従って、既存触媒よりも低温域から、規制物質である一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NO_x) を浄化できる触媒 (低温活性触媒) が必要と考えられる。

低温活性触媒としては、金 (Au) 系触媒^{(1), (2)}やパラジ

ウム担持酸化セリウム (Pd/CeO_2)⁽³⁾のような、低温で CO を酸化し、その反応熱で HC と NO_x を浄化させる技術がある。しかし、Au 系触媒は耐熱性が低いため自動車への適用は難しい。Pd/CeO₂ は、CO 酸化温度域が Au 系に比べ高温域であるため、さらなる性能向上が必要であるが、耐熱性があり、自動車用触媒として適用可能であることから、Pd/CeO₂ 触媒に着目し、低温活性向上の研究を進めた。

最近では、酸化セリウム (CeO₂) に代表される酸素吸収放出材から放出される活性酸素の特性についての研究が進められている⁽⁴⁾⁻⁽⁶⁾。酸化セリウム (CeO₂) にパラジウム (Pd) を担持すると Pd/CeO₂ 界面に相互作用を持つことがわかっている⁽⁷⁾。また、排ガス中の水蒸気 (H₂O) は Pd の活性点等に吸着し、CO 酸化反応を低下させることもわかっている⁽⁸⁾。

*四輪 R&D センター

CeO₂ から放出される活性酸素は、低温域から酸化反応を引き起こすことが可能になる。Pd/CeO₂ の低温活性向上には、CeO₂ 表面から放出される活性酸素の Pd への供給を低温化し、かつ CeO₂ 表面への活性酸素の補填を早くする必要がある。また、CO 酸化性能を低下させる H₂O の影響性も検証する必要がある。

本研究において、Pd/CeO₂ の活性酸素の供給と補填のメカニズムを探究した結果、Pd/CeO₂ では、H₂O は CO 酸化反応を低下させる Pd の活性点への吸着よりも、活性酸素の補填促進に活用されるため、低温から CO 酸化反応を加速させることがわかり、それに基づいて触媒改良を進めた結果、HC、CO、NO_x を 50% 浄化する温度（ライトオフ温度）を約 20 °C 低温化することが可能になった。

本報告では、触媒改良の重要な足掛かりとなった、活性酸素の供給と補填の検証による低温 CO 酸化メカニズムの検証について述べる。

2. 活性酸素供給促進効果の検証

活性酸素放出による低温 CO 酸化の推定メカニズムを Fig. 1 に示す。

Fig. 1 の (1) のように、自動車触媒として多く用いられているパラジウム担持酸化アルミニウム (Pd/Al₂O₃) では、低温で活性酸素が放出されないため、低温での CO 酸化反応が起こりにくいと推定される。

Fig. 1 の (2), (3) のように、Pd/CeO₂ では、Pd は CeO₂ に電子を供与し、Pd 近傍にある CeO₂ の活性酸素を放出しやすくするため、低温から活性酸素を Pd に供給できる。供給された活性酸素と、Pd 上に吸着した CO が反応し、低温での CO 酸化反応が促進すると推定される。しかし、(2) のような Pd 粒子径が大きい場合は、低温からの活性酸素の放出量は少なく、低温での CO 酸化反応の促進効果が小

さい。(3) のように Pd 粒子径が小さくなる (Pd 微粒子化) と Pd から CeO₂ への電子供与も多くなり、低温から活性酸素を供給できる量も増加するため、低温での CO 酸化反応の促進効果が大きくなると推定した。

Fig. 1 の推定メカニズムを実証するために、Pd/Al₂O₃ と、Fig. 2 に示すように Pd 粒子径の異なる二種類の Pd/CeO₂ とを用いて、活性酸素の供給量を確認した。Pd 粒子

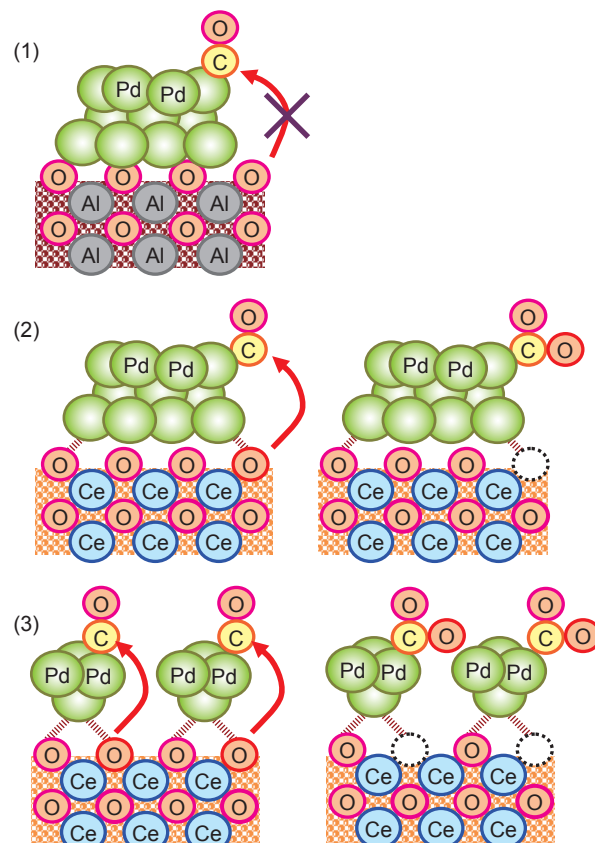
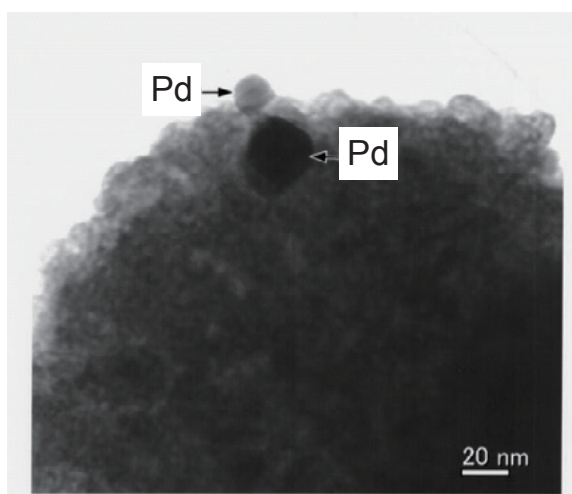
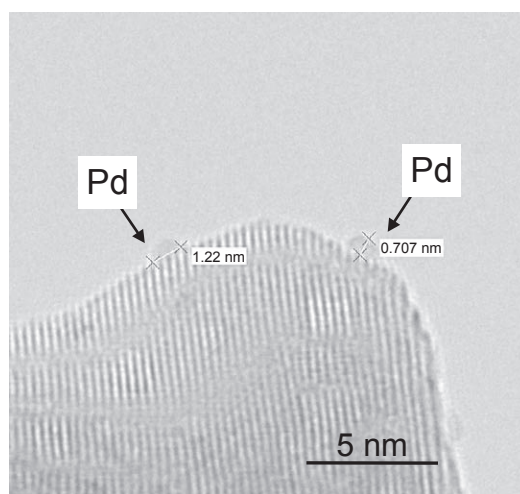


Fig. 1 Mechanism scheme of CO oxidation on (1) Pd-supported Al₂O₃, (2) Pd (large particle size) -supported CeO₂ and (3) Pd (small particle size) -supported CeO₂



(a) Pd/CeO₂ (Pd particle size: 20 nm)



(b) Pd/CeO₂ (Pd particle size: 1 nm)

Fig. 2 TEM image of Pd (1 wt%)/CeO₂

径は透過型電子顕微鏡 (TEM) により確認し、活性酸素供給量は触媒単体試験装置 (HORIBA 製) を用いて CO と N₂ の混合ガスを室温から 400 °C まで 20 °C/min で昇温し、反応した CO₂ の濃度より算出した。その結果を Fig. 3 に示す。

Pd/Al₂O₃ が 200 °C 以下で活性酸素をほとんど出さないのに対して、Pd/CeO₂ では 200 °C 以下での活性酸素の放出を確認した。また、粒子径が約 20 nm の Pd 粒子が約 200 °C から活性酸素を供給するのにに対して、粒子径が約 1 nm の Pd 粒子は約 100 °C から活性酸素を供給できることがわかった。さらに、Pd/Al₂O₃ と Pd 粒子サイズの異なる Pd/CeO₂ の CO 浄化性能を確認した。その結果を Fig. 4 に示す。CO 浄化性能テストは、触媒単体試験装置を用いて CO, O₂, H₂O, N₂ を混合したガスを室温から 450 °C まで 20 °C/min で昇温し、反応後のガスを測定し、各温度での CO 浄化率を測定した。Fig. 4 の結果から、Pd/Al₂O₃ よりも Pd/CeO₂ の方が低温から CO を酸化できることを確認した。また、粒子径が約 20 nm の Pd 粒子担持 CeO₂ に比べて、粒子径が約 1 nm の Pd 粒子担持 CeO₂ は CO ライトオフ温度が約 64 °C 低温化していることを確認した。

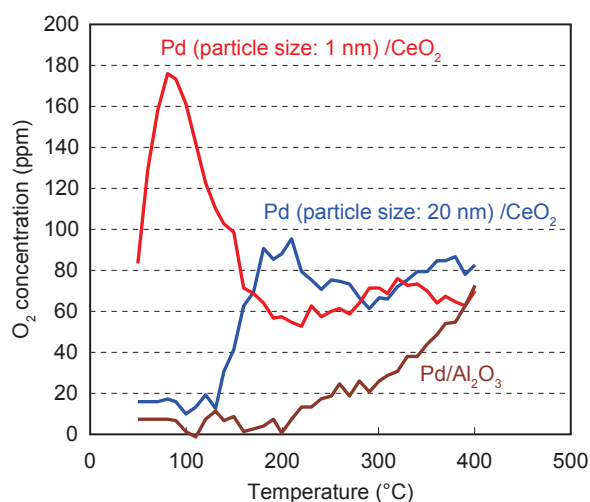


Fig. 3 O₂ release temperature of different Pd particle size-supported CeO₂ and Pd/Al₂O₃

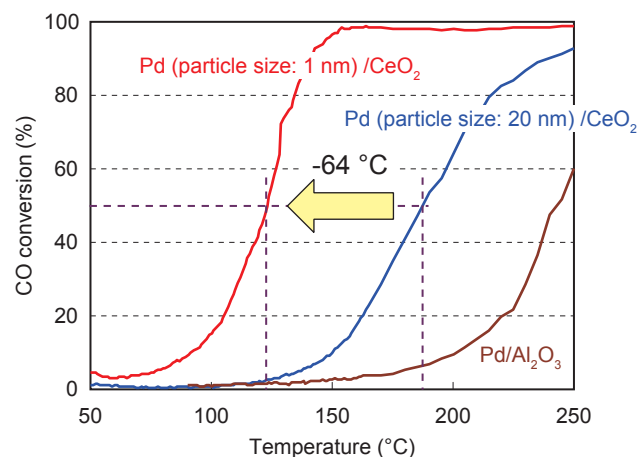


Fig. 4 Conversion for CO oxidation over different Pd particle size-supported CeO₂ and Pd/Al₂O₃

以上の結果から、CO を低温で酸化するためには、母材表面から供給される活性酸素が重要であり、さらに Pd 粒子を微粒子化することによって Pd と Ce の相互作用がより強くなり、それによって活性酸素を低温域から供給できるため、CO の酸化性能が向上することがわかった。

3. 活性酸素補填効果の検証

次に、活性酸素が供給されると CeO₂ 表面の酸素はなくなってしまい (酸素欠陥)、酸素を補填しなければ、CO 酸化反応に必要な活性酸素を供給できなくなる。酸素欠陥への酸素の補填としては、CeO₂ 内部の酸素 (バルク酸素) によって補填される過程と反応中のガス成分からの補填される過程が考えられる。

初めに、バルク酸素を使った酸素欠陥への補填について検証した。Pd/CeO₂ の CO 浄化性能と CeO₂ のバルク酸素の放出温度の比較結果を Fig. 5 に示す。CO 浄化性能テストは、触媒単体試験装置 (HORIBA 製) を用い、50 °C から 450 °C まで 20 °C/min で昇温させ、反応後のガスを測定し、各温度での CO 浄化率を測定した。テストガスは、CO, O₂, H₂O, N₂ の混合ガスで測定した。また、バルク酸素の測定には O₂-昇温脱離法 (O₂-TPD) を用いて、各温度での酸素放出量を測定した。測定結果から、CO ライトオフ温度は約 200 °C、バルク酸素の放出温度は約 600 °C と大きく差があることがわかった。よって、活性酸素の補填に CeO₂ のバルク酸素が寄与しているとは考えにくいことから、反応中のガス成分から活性酸素を補填していると考えた。

CO 浄化性能テストガス中には、一酸化炭素 (CO)、酸素 (O₂)、水 (H₂O)、窒素 (N₂) が含まれている。その成分中で、酸素の補填が可能なガス成分は、O₂ と H₂O である。

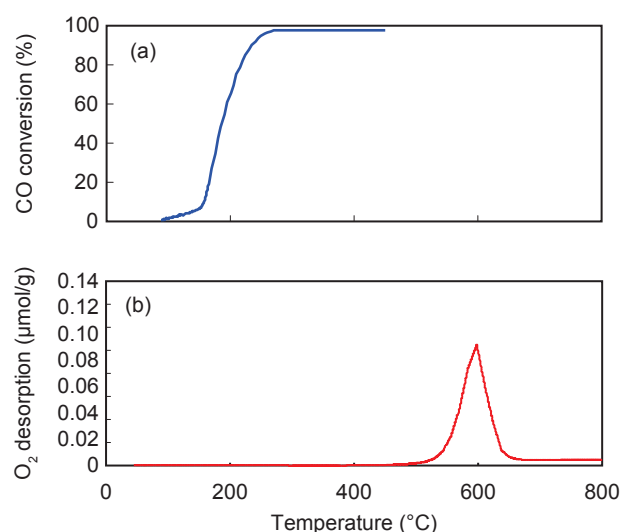


Fig. 5 Concern of O₂ desorption from CeO₂ and CO light-off temperature
(a) CO light-off (catalyst: 1 wt% Pd/CeO₂ fresh)
(b) O₂-TPD (catalyst: CeO₂)

そこで、CO と O_2 、CO と H_2O 、CO と H_2O と O_2 、それぞれの混合ガス (N_2 バランス) の CO 浄化性能への影響についての検討結果を Fig. 6 に示す。 H_2O 、 O_2 とともに CO の酸化は起こるが、 H_2O よりも O_2 のほうが、ライトオフ温度が約 190 °C 低温であった。また、 O_2 と H_2O を共存させると、 O_2 のみのときよりもライトオフ温度が約 30 °C 低温であり、 H_2O による CO 浄化反応促進効果を確認した。

以上のことから、 H_2O と O_2 の共存により、活性酸素が補填されると考えた。その推定メカニズムを Fig. 7 に示す。

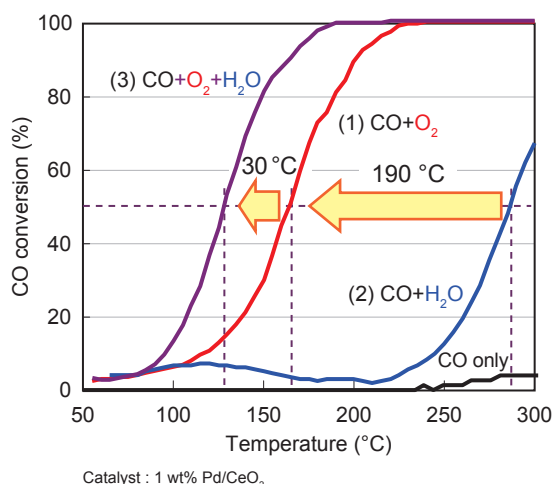


Fig. 6 Effect of CO conversion with (1) O_2 , (2) H_2O and (3) H_2O+O_2 addition

まず (a) の H_2O の補填において、 H_2O は表面の酸素欠陥に直接補填できるため、補填速度が速い。しかし、 H_2O 分子は酸素欠陥より分子サイズが大きいことから (立体障害)、内部まで補填できず、表面だけの補填になる。一方、(b) の O_2 の補填において、 O_2 は Pd 上で吸着解離してから補填が開始するため、補填速度が遅い。しかし、酸素原子は小さく、内部まで浸透する。

このメカニズム上で、 H_2O と O_2 の共同効果を考えると、(c) のように H_2O による酸素欠陥補填時の生成する H_2 と O_2 が早く反応し、酸素原子が内部に補填され、さらに反応に使われなかった酸素原子が補填されると考えられる。以上のことより、 H_2O と O_2 の共存により生成する H_2 が酸素欠陥補填を促進すると推定できる。

この推定メカニズムを実証するため、 CeO_2 を還元した状態から各ガス (O_2 、 H_2O 、 H_2O+O_2) を流して、各ガスの酸素補填能についての検証をおこなった。酸素補填能の測定には紫外可視分光法 (UV-visible)⁽⁹⁾⁻⁽¹¹⁾ を用い、150 °C での紫外可視光の吸収量を測定した。その結果を Fig. 8 に示す。縦軸上部が還元された状態となり、下部にいくほど酸化している (酸素が補填されている) 状態となる。

測定結果から以下のことがわかった。

- (1) H_2O は O_2 よりも、酸素欠陥の補填速度が速い。
- (2) H_2O は酸素欠陥への補填量が O_2 単独より少ない。
- (3) H_2O と O_2 の共存により O_2 単独よりも早く酸素欠陥

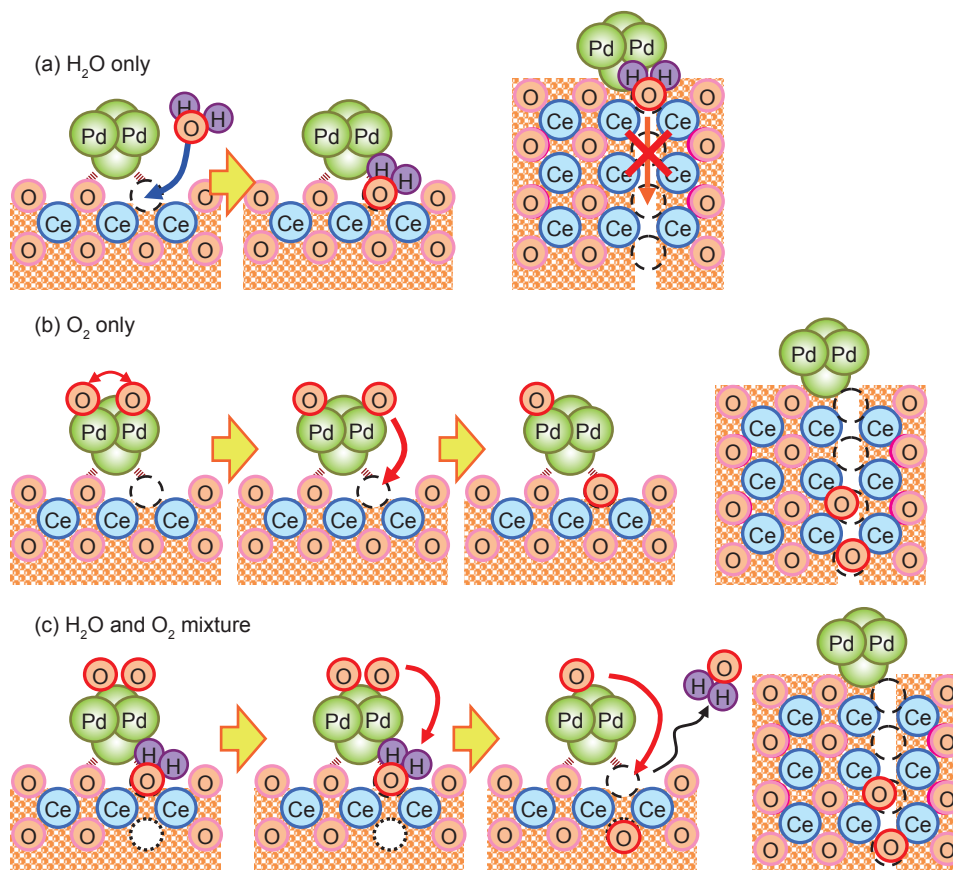


Fig. 7 Mechanism scheme of O_2 supply on CeO_2 with addition of (a) H_2O only, (b) O_2 only and (c) H_2O and O_2 mixture

の補填が起こり、かつ O_2 単独の場合と同等量の補填ができる。

上記 (1) – (3) から H_2O と O_2 の共存効果により、酸素欠陥への補填が促進することが確認できたため、 CeO_2 は反応中のガス成分である H_2O と O_2 から活性酸素を取り込んでいることがわかった。

次に H_2O と O_2 が共存し、酸素欠陥への補填が促進することの CO 酸化サイクルへの寄与を検証した。テスト方法としては、 H_2O とは別に H_2 を添加して CO 浄化性能への影響を検証した。その結果を Fig. 9 に示す。CO+ O_2 のみに

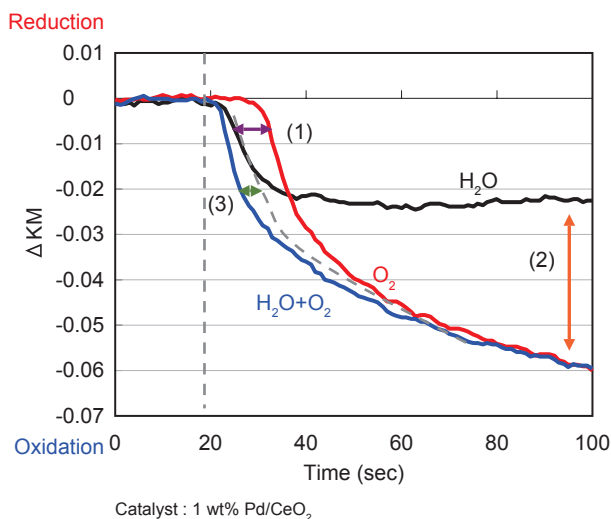


Fig. 8 UV-visible spectra of added (1) H_2O , (2) O_2 and (3) $\text{H}_2\text{O}+\text{O}_2$ at 423 K

対して、 $\text{CO}+\text{O}_2+\text{H}_2$ と $\text{CO}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ は CO ライトオフ温度が低温化していることを確認した。 H_2 は、Pd 上の O_2 と反応し、余った O を補填することにより、低温からの CO 酸化を促進している。一方、 H_2 だけでは、酸素の補填量は少ないが、 H_2O は、 H_2 を生成すると、 H_2O 中の酸素で欠陥が補填され、かつ生成した H_2 で Pd 上の酸素を解離し、CO 酸化を促進できるため、 $\text{CO}+\text{O}_2+\text{H}_2$ よりも $\text{CO}+\text{O}_2+\text{H}_2\text{O}$ が CO ライトオフ温度を約 8 °C 低温化させることがわかった。

本研究で実証した、活性酸素供給促進効果と活性酸素補填効果を反映した、低温 CO 酸化のメカニズムを Fig. 10 に示す。

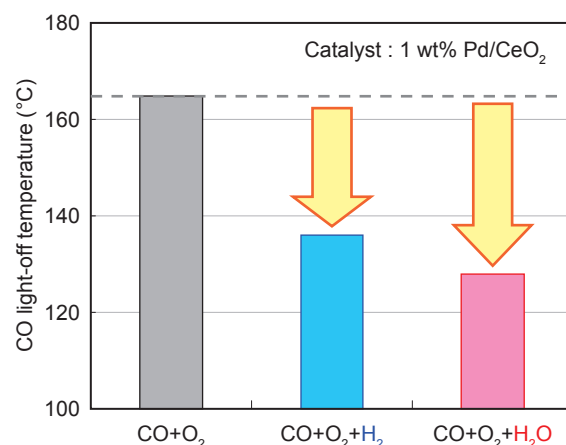


Fig. 9 Effect of added H_2 and H_2O on CO light-off temperature

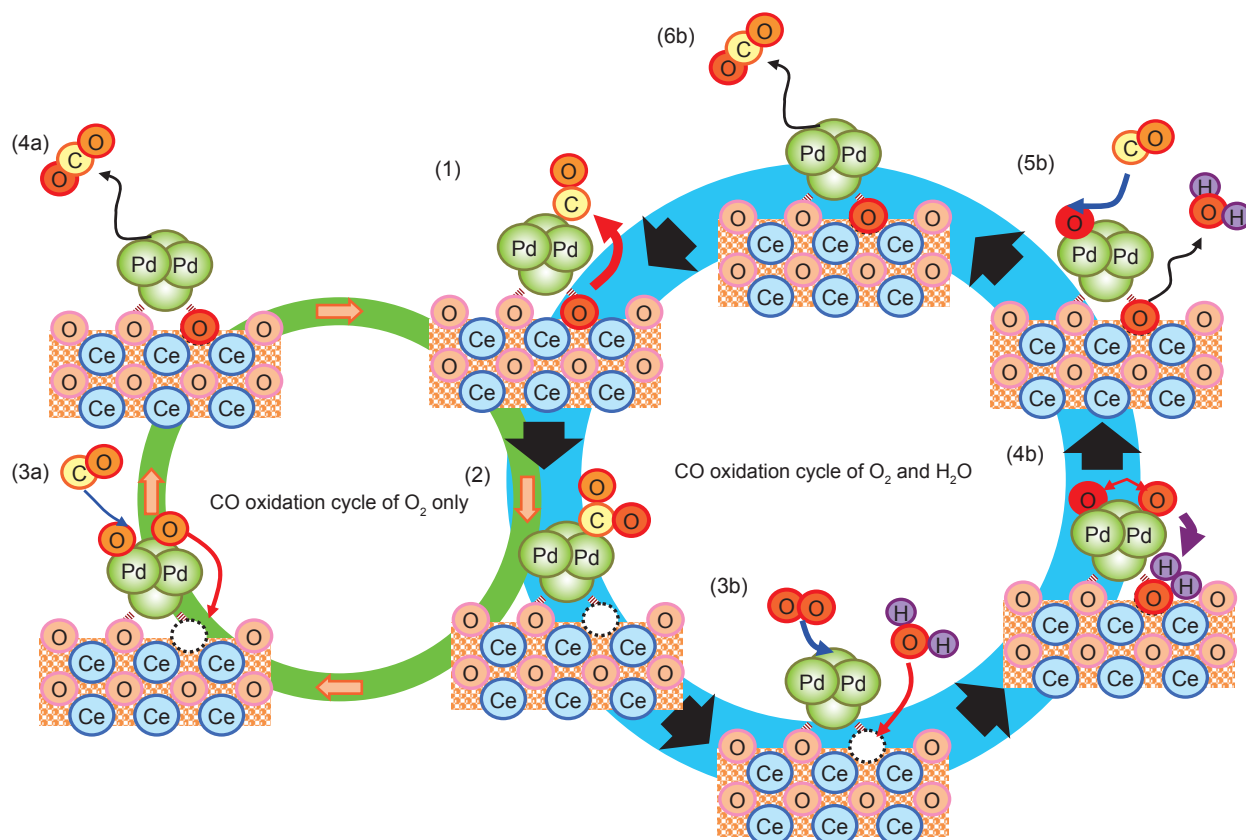


Fig. 10 Mechanism scheme of low temperature CO oxidation

CeO₂ 上の Pd を微粒子化することによって、約 100 °C から活性酸素を供給できることから、(1), (2), (3a), (4a) の CO 酸化サイクル (O₂ のみによる CO 酸化サイクル) が Pd 微粒子化により、低温域から促進される。

次に、H₂O と O₂ が共存する場合に活性酸素補填速度が最も速く、かつ多量に補填できることを確認し、(1), (2), (3b), (4b), (5b), (6b) の CO 酸化サイクル (H₂O と O₂ による CO 酸化サイクル) を特定した。O₂ のみによる CO 酸化サイクルに、H₂O と O₂ による CO 酸化サイクルが加わり、低温での CO 酸化反応が加速することがわかった。

4. まとめ

Pd 微粒子化によって、活性酸素の供給を促進させる CO 酸化サイクルに、H₂O と O₂ が共存することで、活性酸素の補填を促進し、かつ多量に補填させる CO 酸化サイクルが加わることで、低温での CO 酸化反応が加速することがわかった。本研究で得られた知見である H₂O と O₂ の共存による活性酸素補填促進に着目し、CeO₂ への添加元素の検討等による低温 CO 酸化触媒の改良手法を見出すことができた。

参考文献

- (1) 春田正毅:低温燃焼触媒 —CO 酸化を主として—, 石油学会誌, vol.37, No.5, p.480-491(1994)
- (2) 春田正毅, 伊達正和:金ナノ粒子触媒における担体効果とその応用展開, 触媒誌, vol.47, No.1, p.8-13(2005)
- (3) 特開平 05-285387
- (4) 高見明秀, 瀧田祐作:触媒性能に及ぼす金属複合酸化物の担体効果に関する研究Ⅲ, 大分大学地域共同研究センター年報, No.13, p.55-56(2008)
- (5) Fan, J., Weng, D., Wu, X., Wu, X., Ran, R.: Modification of CeO₂-ZrO₂ mixed oxides by coprecipitated/impregnated Sr: Effect on the microstructure and oxygen storage capacity, J.Catal., Vol.258, No.1, p.177-186(2008)
- (6) 藤田哲也, 大角和生, 中村圭介, 田代欣久:Pt/CeO₂ 系酸化触媒の酸素吸放出機能, 触媒討論会討論会 A 予稿集, Vol.100, p.268(2007)
- (7) 日隈聡士, 藤井洸明, 岡元まどか, 池上啓太, 町田正人:Pt/CeO₂ の熱処理による CO 酸化触媒活性の向上, 触媒討論会討論会 A 予稿集, vol.105, p.31(2010)
- (8) 特許第 3952314
- (9) Binet, C., Badri, A., Lavalley, J.: A Spectroscopic Characterization of the Reduction of Ceria from Electronic Transitions of Intrinsic Point Defects, J. Phys. Chem., Vol. 98 (25), p.6392-9398(1994)
- (10) 小田智徳, 清水研一, 薩摩篤:Ag/CeO₂ 触媒による CO 酸化反応における活性制御因子, 触媒討論会討論会 A 予稿集, vol.102, p.181(2008)
- (11) 小田智徳, 清水研一, 薩摩篤:CO 酸化用高耐熱性 Rh/CeO₂ 触媒, 触媒討論会討論会 A 予稿集, vol.104, p.455(2009)

■ 著 者 ■



中西 義 幸



竹 折 浩 樹



橋 本 雅 識



渡 邊 孝 行