

論文・解説

16

低貴金属量で耐熱性に優れた貴金属シングルナノ触媒 Single-nano Precious Metal Catalyst with Low PGM and High Thermal Stability

養島 浩二^{*1} 三好 誠治^{*2} 岩国 秀治^{*3}

Koji Minoshima

Seiji Miyoshi

Hideharu Iwakuni

國府田 由紀^{*4} 住田 弘祐^{*5} 高見 明秀^{*6}

Yuki Koda

Hirosuke Sumida

Akihide Takami

要約

自動車用触媒の高い耐熱性を実現でき、貴金属使用量を低減することが可能な、マツダ独自の新しい触媒技術を開発した。この開発触媒材のコンセプトは、セラミックスのサポート材上に貴金属粒子を高分散かつ強固に担持させることで、貴金属粒子の熱による凝集（シンタリング）を抑制しようとするものである。熱エージング後において、従来触媒材と比較して、開発触媒材の貴金属粒子の大きさをシングルナノオーダー（ 10^{-9} m）レベルの粒子径で維持させることができた。また、開発触媒材は、浄化反応の促進に寄与する酸素吸蔵放出量及びその速度に優れていることがわかった。これをガソリン自動車用三元触媒に適用した結果、従来触媒から貴金属使用量を大幅（10分の1）に低減しても優れた浄化性能を得ることが可能となった。

Summary

To make it possible to improve the durability and reduce the loading amount of platinum group metals (PGM) of automotive catalyst, new catalyst technology has been developed. The technical concept of developed catalyst is that the PGM particles are highly dispersed and strongly loaded on the ceramic support material to prevent their sintering. The mean diameter of the PGM particles of the developed catalyst could be maintained to be lower than that of the conventional catalyst after thermal aging. The oxygen storage capacity and speed of the developed catalyst were increased as compared with the conventional catalyst. Despite 1/10 of PGM loadings as compared with a conventional catalyst, the three-way catalyst purification performance of the developed catalyst is more excellent than that of the conventional catalyst.

1. はじめに

近年、環境問題への関心が強まる中、自動車には排出ガスの一層のクリーン化が求められている。そのためには、排出ガスに含まれる炭化水素（HC）、一酸化炭素（CO）及び窒素酸化物（NOx）を浄化低減するための手段の一つとして採用されている触媒材の更なる性能向上が必要である。その中で、ガソリンエンジン自動車には三元触媒（Three-way catalyst：TWC）が採用されている。これは、主に白金、パラジウム及びロジウムなどの貴金属（PGM）とアルミナやセリア化合物などのセラミックスから成るサポート材とで構成された粉末がハニカム担体にコーティングされたものであ

るが、自動車の走行距離の増加に伴い、触媒劣化が生じ、浄化性能が低下するという問題がある。この主な要因は、高温の排出ガスに曝させるためによる熱劣化と燃料や潤滑油に含まれる添加剤成分による被毒劣化であり、これらを解決するための技術開発が行われている⁽¹⁾。これらの問題に対して、通常は、使用時の触媒浄化性能の低下を把握して、使用する貴金属量をあらかじめ増やすことで、要求される耐久性を満足させている。しかし、貴金属は希少資源であり、近年、その価格は高騰している。そのため、少ない貴金属使用量でも、高い耐久性と浄化性能を有する触媒が求められている。本稿では、耐熱性に優れ、極めて少ない貴金属使用量においても優れた特性を有する触媒を開発したので報告する。

*1~6 技術研究所
Technical Research Center

2. 開発触媒材コンセプト

熱劣化の主要因の一つは、貴金属粒子及び貴金属が担持されているサポート材のシンタリングによる特性低下である。サポート材がシンタリングすると、サポート材上に担持した貴金属粒子がサポート材内に埋没したり、貴金属粒子同士のシンタリングが促進したりするため、これまでは、高温条件下でも構造変化が小さく、耐熱性の高いサポート材を開発し、サポート材のシンタリングを抑制することによって、熱劣化の抑制を図ってきた。しかし、こうしたサポート材の耐熱性向上には材料の特性上限界があり、熱劣化を飛躍的に抑制することは難しかった。そこで本案は、高温条件下で生じる貴金属粒子のシンタリングを直接的に抑制することが、優れた耐熱性を有する触媒の実現に最も効果的であると考え、高価で特別な材料をサポート材に用いることなくとも、従来材に適用できる触媒技術の開発を目指した^{(2),(3)}。具体的には、サポート材表面にシングルナノオーダーサイズの貴金属粒子を、高い浄化反応を保持しつつ、高分散かつ強固に担持させることで、貴金属粒子のシンタリングを抑制できる触媒技術の開発を行った (Fig.1)

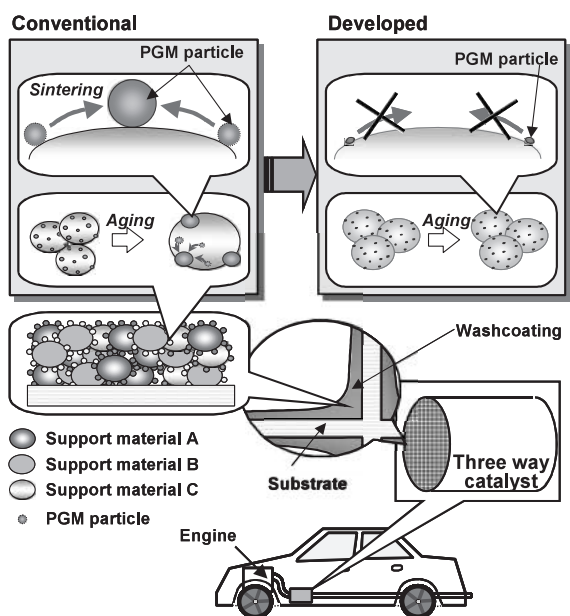


Fig.1 New PGM Sintering Prevention Concept

3. 実験方法

3.1 評価触媒

性能評価した触媒仕様をTable 1に示す。従来触媒は量産仕様の三元触媒である。これに対して、開発触媒材を適用した三元触媒は、貴金属量を従来触媒に対して90%低減したものである。

これらの触媒をセラミックス（コーディエライト）製八ニカム担体（壁厚0.11mm，セル密度62cells/cm²）にコーティングして作製したモノリス触媒を台上エンジンに取り付け、市場での劣化を模擬した加速劣化運転条件の排出ガスに晒した後に、性能評価を行った。

Table 1 Total Amount of PGM in Developed Catalyst

Catalyst	Total amount of PGM (wt%)
Developed	0.1
Conventional	1

3.2 物性解析

開発触媒材及び従来触媒材の物性について、エンジン排出ガスよりも厳しい温度条件である1,000 で熱エージングを行い、以下の解析を行った。また、開発触媒材を適用した三元触媒及び量産仕様の従来三元触媒の物性については、加速劣化耐久試験後において解析した。

(1) 貴金属粒子の状態

ナノオーダーサイズの観察が可能な、透過型電子顕微鏡 (Transmission Electron Microscope : TEM) を用いて、貴金属粒子の大きさ及び担持状態を観察した。

(2) サポート材の構造 (表面積及び細孔容積)

使用初期時の触媒のサポート材は、微細な細孔が数多く存在しており、表面積は大きい。細孔が多く存在することによって排出ガス分子が触媒内を拡散が促進され、サポート材に担持された貴金属粒子との接触機会が増え、浄化反応が進みやすくなる。触媒の使用過程時では、サポート材は、熱によりシンタリングを起こし、次第に細孔の量が減少し、ガス拡散性が低下する。更に、このシンタリングの際に、サポート材に担持されている貴金属粒子の一部はサポート材内に埋没してしまい、浄化反応に寄与しなくなる。そこで、開発触媒材のサポート材の耐熱性を検討するため、定容法による窒素ガス吸着法により、サポート材の表面積及び細孔容積を測定した。

(3) 酸素吸蔵放出特性

ガソリンエンジン排出ガス成分は、エンジンに供給される空気と燃料の重量比 (空燃比 Air/Fuel : A/F) によって変化する。酸化ガス成分と還元ガス成分が同じとなり、過不足なく反応する空燃比を理論空燃比と呼び、三元触媒により、HC、CO及びNO_xをほぼ100%浄化できる。実使用

条件では、車が加速・減速を繰り返すため、A/Fが酸素過剰（リーン）条件と酸素不足（リッチ）条件に変化する。リーン条件ではNOxの還元が十分に進まず、リッチ条件ではCOやHCの酸化が十分に進まない。従って、排出ガス中のHC、CO及びNOxを同時に除去するためには、A/Fを理論空燃比に保つ必要がある。そこで、リーン条件の場合は酸素を吸蔵し、リッチ条件の場合は酸素を放出する酸素吸蔵放出能力（OSC能）を有する材料を触媒に添加して、浄化反応を向上させている。この酸素を吸蔵・放出する量が多く、その速度が速いほど幅広い変動に対応できるため、以下の手法を用いて、これらの特性を測定した。

i) 酸素吸蔵放出量

各触媒を297～500 μmの顆粒状に成形し、水素（H₂）を還元剤とした昇温還元脱離試験（TPR）により、酸素吸蔵放出量を測定した。触媒に酸素を吸蔵させた後に、水素気流中で室温から600℃まで昇温し、触媒から放出される酸素と反応して生成する水（H₂O）を連続分析することで、酸素吸蔵放出量を算出した。

ii) 酸素吸蔵放出速度

ガスを高精度かつ短時間で導入可能なガス流通系と、1,000分の1秒単位での測定が可能な過渡応答質量分析装置（Temporal Analysis of Products：TAP）を用いて、自動車の排出ガスが酸化雰囲気と還元雰囲気を瞬時に変動する条件を模擬し、酸素吸蔵放出速度を測定した。

各触媒材を297～500 μmの顆粒状に成形し、COとO₂の交互パルス試験により、酸素吸蔵放出量を測定し、単位時間当たりの酸素吸蔵放出速度を算出した。このときの評価温度は500℃で一定とした。

3.3 触媒浄化性能評価

(1) 模擬組成ガスによるラボ浄化性能評価

開発触媒材を適用した三元触媒及び量産仕様の従来触媒のラボにおけるガス浄化性能を、ライトオフ性能（浄化率が50%に達する温度：T50）及び常浄化性能（400℃における浄化率：C400）を用いて比較した。ライトオフ性能は、触媒の浄化性能が発現する温度特性を示す。定常浄化性能は、触媒性能が既に発現している温度条件下での浄化率を示す。これらの試験は、加速劣化耐久試験後のモノリス触媒からラボ評価用にコア形状に加工した触媒を用い、固定床流通式反応装置にて自動車排出ガスを模擬した合成ガス（C₃H₆、CO、NO、H₂、O₂、H₂O及びCO₂の混合ガス）を流通させ、触媒前後のガス濃度を連続分析して浄化率を測定した。評価条件は、A/F=14.7、A/Fの振幅量=±0.9、空間速度（SV）=60,000/hとし、100℃から500℃までの昇温試験によって測定した。

排出ガス組成はA/F変動により、理論空燃比に対しリーン条件やリッチ条件になるため、各A/Fにおける浄化性能を評価した。評価条件は、触媒入口ガス温度を400℃で一定とし、A/Fを14～15の間で変化させたときの各成分の浄

化率を測定した。

(2) 実車エミッション性能

実車における開発三元触媒の浄化性能を評価するため、直列4気筒エンジンに加速耐久後のモノリス触媒を取り付け、10-15エミッション評価モードにおける浄化性能を測定した。

4. 結果と考察

4.1 開発触媒材の物性解析

(1) 貴金属粒子の状態

熱エージングした開発触媒材と従来触媒材の粒子表面をそれぞれTEMにて観察した。その結果、従来触媒材では、サポート材上に20nm程度の大きな貴金属粒子が確認された。一方、開発触媒材の貴金属粒子は、TEMの測定限界レベルの2nm以下であった。この貴金属粒子を詳細に観察した結果、貴金属粒子がサポート材に一部埋め込まれた状態で担持されており、この状態が貴金属粒子のシタリング抑制に効果的に機能していると考えた（Fig.2）。

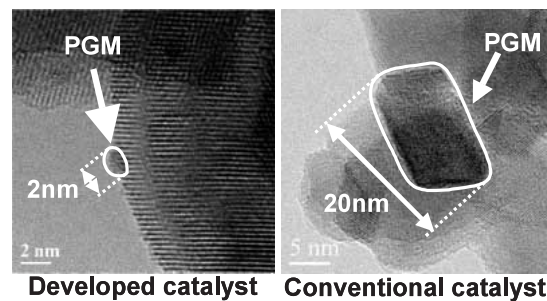


Fig.2 TEM Images of PGM Particle in Each Aged Catalyst

(2) サポート材の構造変化

熱エージング後におけるサポート材の表面積及び細孔分布特性をFig.3、4に示す。従来触媒材と比較して、開発触媒材は、表面積・細孔容積ともに約2倍増大しており、新しい触媒構造により、サポート材の耐熱性も向上していることがわかった。

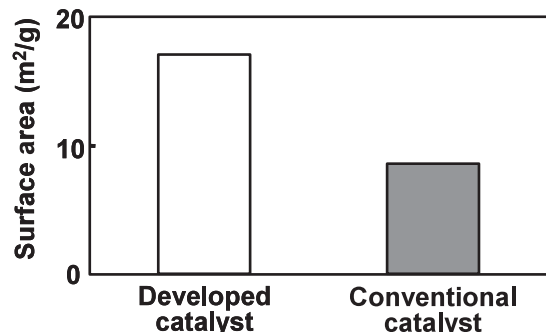


Fig.3 Surface Area of Developed Catalyst

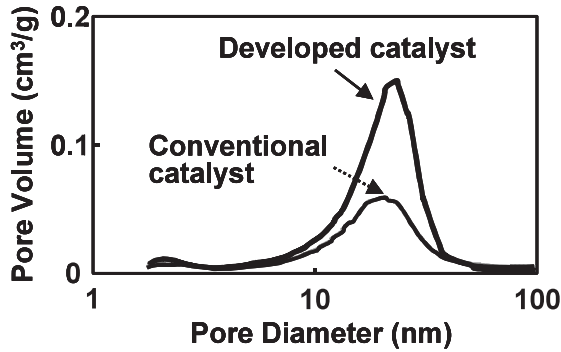


Fig.4 Distribution of Pore Volume in Developed Catalyst

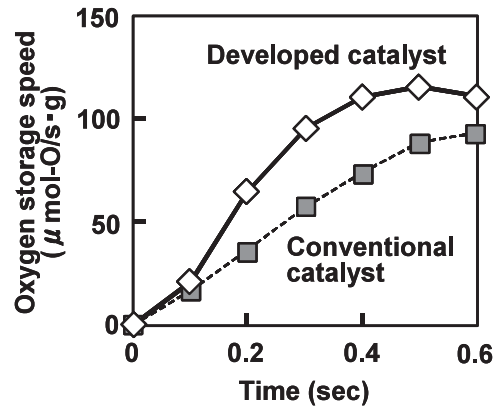


Fig.6 Oxygen Storage Speed after Thermal Aging

(3) 酸素吸蔵放出量

水素を用いたTPR試験により、酸素放出量を測定した結果をFig.5に示す。開発触媒材の酸素放出量は、室温から600 の間において、従来触媒材に対して約1.3倍と多いことがわかった。貴金属粒子とサポート材が接触している部分から、サポート材への酸素吸蔵放出が促進されることから、開発触媒材は貴金属粒子がより高分散化され、サポート材と接触する面積が増えたことで、酸素吸蔵放出作用が高まったと考える。

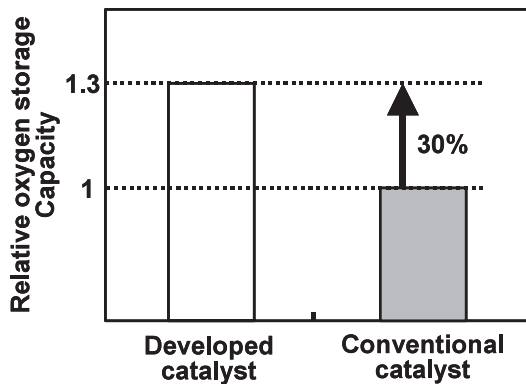


Fig.5 Oxygen Storage Capacity after Thermal Aging

(4) 酸素吸蔵放出速度

Fig.6に熱エージングした開発触媒材と従来触媒材のO₂導入後からの酸素吸蔵速度を示す。従来触媒材に比べて、開発触媒材は酸素吸蔵速度が高く、0.5秒以下の短時間にガス雰囲気変動する条件下においても応答性に優れた触媒材であると考えられる。

4.2 開発触媒の浄化性能

(1) 模擬組成ガスを用いたラボ浄化特性

100時間エンジン加速耐久後の開発三元触媒のガス浄化性能をFig.7, 8及びTable 2に示す。開発触媒材を適用した三元触媒は、量産仕様の従来三元触媒と比較して、貴金属量が10分の1にも拘わらず、ライトオフ性能(T50)及び定常浄化性能(C400)が同等以上で、COとNO_xの浄化率が80%以上となるA/Fウィンドウの範囲が広がった。これは、耐久後も貴金属粒子の粗大化が抑制され、高分散な状態で保たれたことで、触媒反応活性点が耐久後も維持できたためと考える。

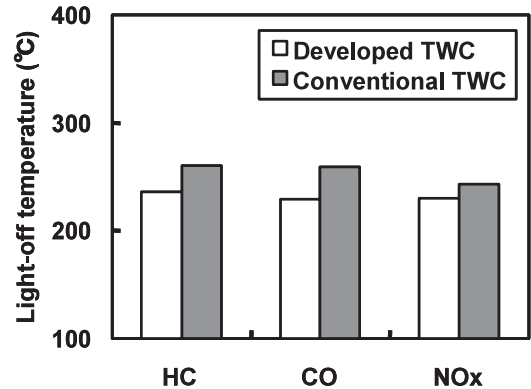


Fig.7 Light-off Performance of Developed TWC

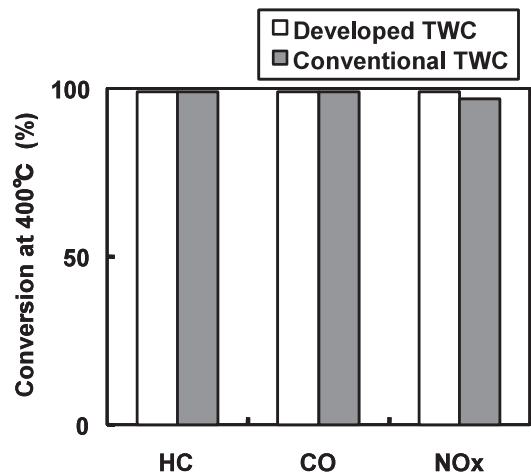


Fig.8 Conversion of Developed TWC at 400

Table 2 Comparison of A/F Window

Catalyst	A/F window
Developed	0.3
Conventional	0.2

(2) 酸素吸蔵放出特性向上の効果

開発触媒材は、優れた酸素吸蔵放出量・速度を有しており、ガス雰囲気変動に対する応答性に優れていると考えられる。Fig.9に、リーン条件の反応モデル(推定)を示すが、この場合、従来触媒材に比べてガス雰囲気中の酸素をより多く、より素早く吸蔵できるため、触媒表面のガス雰囲気が理論空燃比に近づき、NO_xの浄化反応が向上できると考えられる。

そこで理論空燃比(A/F=14.7)に調製したガスを流通させながら、A/Fの振幅の大きさを変えたときのNO_x浄化率を検討した。その結果をFig.10に示す。熱エージング後における開発三元触媒は、特に振幅が大きい条件においても、従来三元触媒よりも優れたNO_x浄化率を有することがわかった。

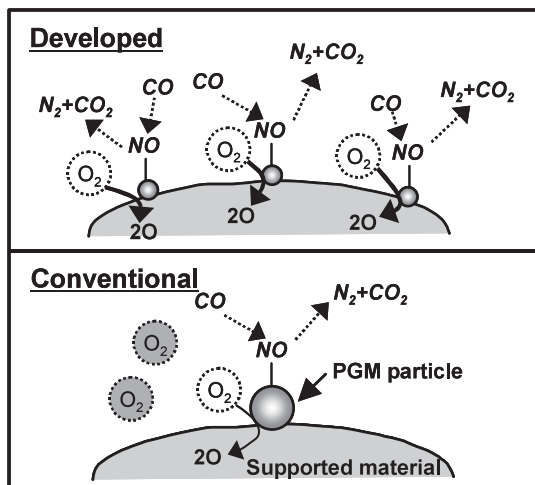


Fig.9 Mechanism of Oxygen Storage During Lean Atmosphere

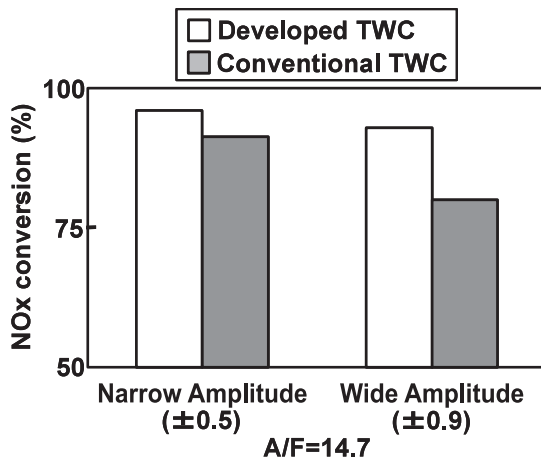


Fig.10 Effect of A/F Amplitude on Developed TWC

(3) 実車エミッション性能

10-15エミッション評価モードにおける性能をFig.11に示す。その結果、従来触媒に対して、貴金属使用量が10分の1であるにも拘わらず、開発三元触媒のHC及びNO_x排出量は従来三元触媒と同程度だった。よって、開発三元触媒は実エンジン排出ガス雰囲気下においても低貴金属量で優れた浄化性能を有することがわかった。

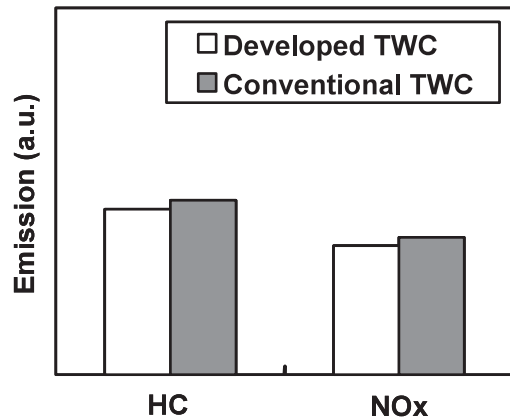


Fig.11 Performance of Developed TWC on Vehicle

(4) 実エンジン排出ガス下における貴金属凝集抑制

初期及び実エンジン排出ガス下における加速劣化耐久試験100時間後の開発三元触媒と従来三元触媒の貴金属状態をTEMにて観察した結果をFig.12に示す。従来三元触媒では、エンジン耐久後において30nm程度の貴金属粒子が観察された。一方、開発三元触媒ではフレッシュ(エンジン耐久前)及びエンジン耐久後ともに貴金属粒子がTEMでは認められないほど小さく、非常に高分散な状態を保っていることがわかった。

更に、加速劣化耐久時間の影響を検討した結果をFig.13に示す。従来三元触媒は耐久時間が長くなるのに従って、貴金属粒子のシンタリングによる粗大化が進行するのに対し、開発三元触媒の貴金属粒子は300時間耐久後でも5nm以下で、粗大化はほとんど進行していないことがわかった。

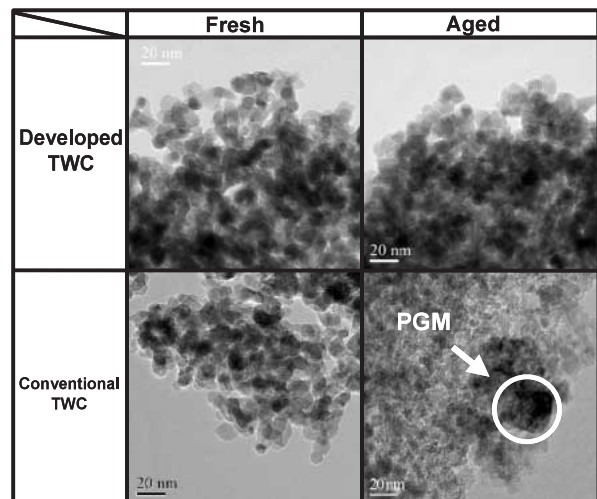


Fig.12 TEM Images of PGM Particle after Engine Aging

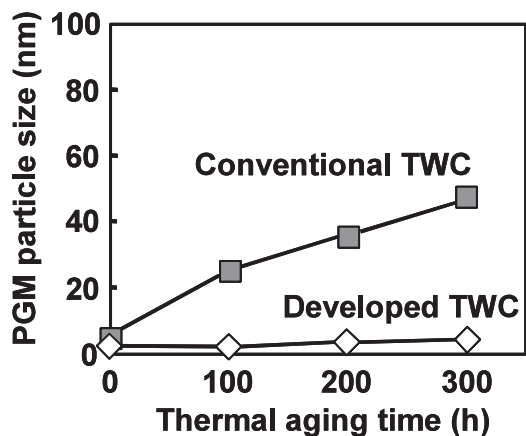


Fig.13 Change of PGM Particle Size During Engine Aging Time

5. まとめ

自動車用触媒の高い耐熱性を実現でき、貴金属使用量を低減することが可能な、マツダ独自の新しい触媒技術を開発した。開発触媒の特徴は以下の通りである。

- (1) 熱エージング後の貴金属粒子は、粒子径5nm以下にシタリングが抑制されており、優れた耐熱性を示した。
- (2) 貴金属粒子のシングルナノサイズ化技術により、熱エージング後のサポート材の細孔構造及び表面積の劣化が抑制された。
- (3) 優れた酸素吸蔵放出量及び酸素吸蔵放出速度を示した。
- (4) 三元触媒に適用した結果、従来触媒の10分の1の貴金属使用量で、従来触媒と同等以上のライトオフ性能 (T50)、定常浄化性能 (C400) 及び広いA/Fウィンドウ (COとNO_xの浄化率が80%以上の範囲) を示した。
- (5) 実車評価においても、従来触媒の10分の1の貴金属使用量で、従来触媒と同等以上の浄化性能を示した。

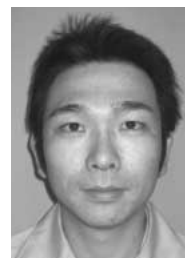
参考文献

- (1) S.Ichikawa, et al.: Development of Low Light-Off Three Way Catalyst, SAE Technical Papers, 1999-01-0307 (1999)
- (2) 三好ほか：優れた耐熱性を有する貴金属微量担持三元触媒の開発，自動車技術会学術講演会前刷集，No.154-07，356-20075886，p.1-4 (2007)
- (3) 岩国ほか：貴金属微粒子含有高性能触媒，第100回触媒討論会 討論会A予稿集，p.269 (2007)

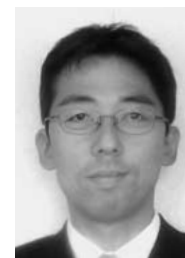
著者



Masushima Masahiro



Mitsuoka Makoto



Iwano Shuji



Kunitani Yuki



Sumida Hiroaki



Takami Akira