

論文・解説

44

## 耐熱性と低温活性を両立した貴金属シングルナノ触媒 PGM Single-Nano Size Catalyst with High Thermal Stability and Low-Temperature Activity

赤峰 真明\*1  
Masaaki Akamine  
住田 弘祐\*4  
Hirosuke Sumida

岩国 秀治\*2  
Hideharu Iwakuni  
重津 雅彦\*5  
Masahiko Shigetsu

國府田 由紀\*3  
Yuki Koda  
高見 明秀\*6  
Akihide Takami

### 要約

本研究では、耐熱性と低温活性の両立を狙い、貴金属の凝集抑制に優れた貴金属シングルナノ材料を微粒子化させ、この微粒子を耐熱性の高い酸化物上に分散担持させた新規触媒について検討した。本触媒は、耐久前後にて従来触媒と比較してガス浄化反応に重要な貴金属粒子数が増加していた。更に、エンジン耐久後の実車エミッション試験では、エンジン排気マニホールド直結位置 (Hot End) にて、本触媒は従来触媒よりも約 30% 少ない貴金属使用量で、同等浄化性能を示した。耐久後の酸素吸蔵放出性能についても従来触媒よりも優れており、レアアース (セリア材) 削減の可能性が示唆された。

### Summary

Aiming to achieve both thermal stability and low-temperature activity, a study on a new catalyst was pursued. PGM (Precious Group Metals)-single-nano-material which excels in controlling the sintering of the PGM was made into fine particles, which were dispersed on a thermostable oxide. Compared to the current catalyst, the new catalyst showed the increase in number of the PGM particles after a durability test, which are important for gas purification reactions, and at the vehicle emission test after the dynamometer aging test, it achieved the same level purification performance by 30% less amount of the PGM in the closed-coupled layout (Hot End). Oxygen storage capacity after the durability test was also larger than that of the current catalyst, suggesting the possibility of reduction in the use of rare earth (Ceria material).

### 1. はじめに

これまでガソリンエンジン搭載車に対して、大気のクリーン化とCO<sub>2</sub>低減を実現するため、三元触媒 (TWC) の高性能化、精密エンジン制御システムの構築、エンジンの高効率化など、様々な開発がなされてきた。今後も、グローバルに排出ガス規制及び燃費規制強化が計画されており、新興国成長等による市場拡大、希少資源の枯渇などを考慮すると、ガソリン用TWCに対しては、レアメタル (貴金属) やレアアース (セリア材) といった希少元素の使用量を低減した上で、優れた触媒性能を発揮させることが必須である。そこで、各自動車メーカーは、少ない貴金属使用量で、十分な触媒性能を発揮させるため、触媒劣化抑制技術

の開発に注力している<sup>(1)・(3)</sup>。

ガソリンエンジンから排出される有害なガスのほとんどは、エンジン冷間時の始動直後に排出されるため、各社とも短時間で TWC の機能が発現する温度に昇温させるために有利なエンジン排気マニホールド直結位置 (Hot End) へ触媒を配置している場合が多い。この場合、触媒が 800°C を超える高温にさらされる頻度が増加し、長時間走行後に、ガス浄化反応に重要な役割を果たす貴金属が凝集 (シンタリング) し、劣化するため触媒性能が大幅に悪化する。従って、直結位置の触媒は、使用過程時の劣化分をあらかじめ考慮して貴金属使用量を増やして対応している。すなわち、直結位置において、少ない貴金属使用量で優れ

\*1~6 技術研究所  
Technical Research Center

た触媒性能を発揮するには、低温からの触媒活性と高い耐熱性を有す触媒材料が必要となる。

本稿では、貴金属の凝集抑制に有効な貴金属シングルナノ触媒技術<sup>(4)(5)</sup>を進化させ、研究を行った結果、直結位置 (Hot End) でも少ない貴金属使用量で、耐熱性と低温活性を両立させた触媒技術を開発したので報告する。

## 2. 開発コンセプト

熱による貴金属の凝集抑制に優れた貴金属シングルナノ触媒技術のポイントは、ガス浄化反応に重要な浄化機能を有す貴金属を酸化物 (サポート材) の結晶粒子間に配置し、適度な結合力で固定化することで、浄化性能を保持したまま貴金属の移動を抑制できるというものである。そのため、耐久前後で貴金属の凝集によるサポート材表面の貴金属粒子数の減少はほとんどなく、触媒性能の劣化は少ない。

しかし、直結位置で優れた触媒性能を発揮させるためには、耐熱性に加え、更なる低温活性の向上が必要となってくる。そこで、Fig.1 のような開発コンセプトを構築した。

まず、貴金属シングルナノ材料のサポート材酸化物を微粒子化し、使用した貴金属の多くを材料表面へ高分散化させ、ガス浄化反応に有効な貴金属粒子数を増加させることで、低温からの反応性を向上させる。

次に、微粒子化した貴金属シングルナノ触媒サポート材が、表面活性エネルギーの増加により、熱より凝集しやすくなっており、そのままだと耐久後には増加した活性点の増加効果が失われる。そこで、耐熱性が高い酸化物 (本開発ではアルミナを使用) 上に微粒子を担持することで、耐久後もサポート材微粒子同士の距離を離すことが可能な材料構造を得ることを考えた。これにより、サポート材微粒

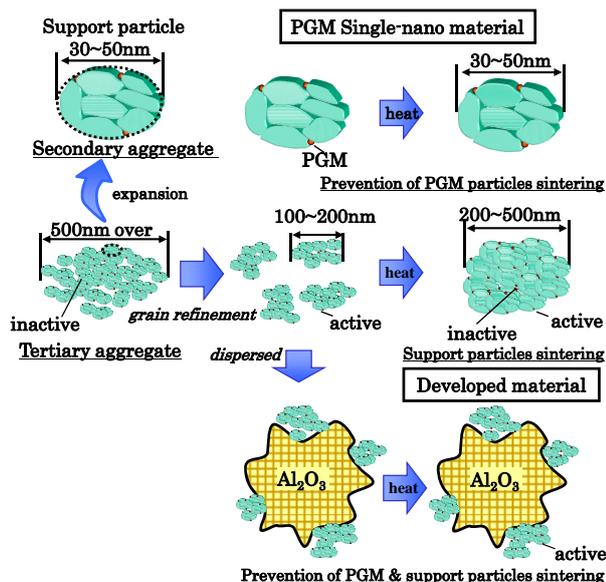


Fig.1 Concept of Small Particles Sintering Prevention

子化により増加した材料表面の排ガスとの反応に有効な貴金属粒子数がサポート材微粒子の凝集により減少することなく維持され、耐久後も優れた低温活性を発揮できる。

本開発では、この構造を有した触媒材料を得ることにより耐熱性と低温活性を両立させることを開発の目標とした。

## 3. 実験

### 3.1 物性解析

開発材料は、Rhを含有したCeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系の貴金属シングルナノ材料 (Rh-Ce-Zr-X-O) を用い、微粒子化技術の適用前をCatalyst A、適用後をCatalyst Bとした。微粒子の凝集抑制効果の検証には、Catalyst A mixed with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Catalyst B dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Catalyst A (B) : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:9) とし、物性解析には粉末を用いた。エージング条件は、初期条件が 500°C, 2hr, Air, 長期使用後条件が、1,000°C, 24hr, 2%O<sub>2</sub> 10%H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> balanceであった。

#### (1) 材料構造解析

サポート材の比表面積は BET 一点法、三次凝集粒子の粒子径はレーザ回折式粒度分布測定装置により評価した。微細構造・結晶構造の解析は、透過型電子顕微鏡 (TEM) と X 線回折装置 (XRD) により評価した。

#### (2) 材料表面の貴金属粒子数の定量

初期の材料表面の貴金属 (Rh) 粒子数の測定は X 線光電子分光法 (XPS)、エージング後の材料表面 Rh 粒子数は、CO 吸着法を用いて評価した。いずれも含有他元素との関係、検出性を考慮し、選択した。

### 3.2 触媒性能評価

#### (1) 酸素放出特性

開発材料 (粉末) の酸素放出特性は、水素 (H<sub>2</sub>) を還元剤とした昇温還元脱離法 (TPR) を用いて評価した。現行量産三元触媒をベースに開発材料を導入した開発三元触媒の酸素吸蔵放出性能は、固定床流通式反応装置を用い、触媒担体前後にリニア酸素センサを配置し、リッチ、リーン切り替え時の応答差から算出した。

#### (2) ラボ触媒性能評価と実車評価

ラボにおける三元触媒の浄化性能は固定床流通式反応装置で行った (耐久条件: 台上実機エンジン 900°C, 50hr)。

実車エミッション試験は、直列 4 気筒 2.0L のガソリンエンジンを搭載した車両を用い、EU モード走行時の排出ガス量を測定し、行った。評価触媒は、担体容量: 1.0L, 担体セル密度: 3.5mil/600cpsl であった (耐久条件: 台上実機エンジン 900°C, 100hr)。

4. 結果と考察

4.1 微粒子化技術の適用効果

貴金属シングルナノ材料に微粒子化技術を適用した場合の粒度分布を Fig.2 に示す。微粒子化前の平均三次粒子径は約 700nm であった。これに対し、微粒子化後の平均三次粒子径は約 150nm で、約 1/4 のサイズとなっていることを確認した。

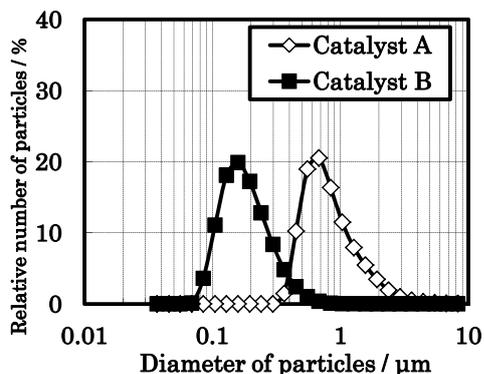


Fig.2 Diameter of Particles at Fresh (500 °C, 2hr, Air)  
Catalyst A : Before grain refinement  
Catalyst B : After grain refinement

4.2 微粒子化した貴金属シングルナノ材料のエージングによる比表面積及び材料構造への影響

貴金属シングルナノ材料に微粒子化技術を適用した場合の比表面積をTable 1, TEM観察の結果をFig.3, X線回折の結果をFig.4 にそれぞれ示す。Fig.3-aにおいて、微粒子化前後(初期)を比べると、従来粒子(Catalyst A)が一つの凝集体を形成しているのに対し、微粒子化したCatalyst Bは粒子間に空隙が存在し、三次凝集体が解砕された状態であると推測する。しかし、Catalyst Bは、エージングによる比表面積の大幅な低下(Table 1 ; 約 70m<sup>2</sup>/g → 約 5m<sup>2</sup>/g), サポート材粒子の凝集 (Fig.3-a), 及び結晶構造の分相 (Fig.4 ; 2θ=34°付近のピークに (110) tetragonal相が存在) がそれぞれ認められた。Catalyst A には、同様の変化が認められないことから、微粒子化時にサポート材粒子に強い物理的なエネルギーが加えられたこと

Table 1 Comparison of B.E.T. Surface Area at Fresh (500°C, 2hr, Air) and Aged (1,000°C, 24hr, 2%O<sub>2</sub>, 10%H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> Balance)

Catalyst	Grain refinement treatment	B.E.T. Surface area (m <sup>2</sup> /g)	
		Fresh	Aged
Catalyst A	not	74.8	39.3
Catalyst B	done	68.6	5.6
Catalyst A mixed Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*1</sup>	not	163.4	112.2
Catalyst B dispersed on Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*2</sup>	done	168.3	111.1
Ref. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	167.7	121.0

\*1 : Ratio of Catalyst A : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 9

\*2 : Ratio of Catalyst B : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 9

で、表面活性エネルギーが高くなり、微粒子そのものだけでは、十分な耐熱性を有していないことが確認できた。

そこで、微粒子の凝集を抑制するため、微粒子を耐熱性の高いアルミナ表面上に分散担持した開発材料 : Catalyst B dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について、同様の解析を行い、効果を検証した。比表面積は微粒子化前の材料とアルミナの混合物 : Catalyst A mixed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とはほぼ同等 (Table 1), 結晶相は、微粒子のみの場合に認められたtetragonal相は検出されなかった (Fig.4)。また、Fig.3-bからエージング後の微粒子の凝集も抑制されていた。以上から、耐熱性の高いアルミナ上へ微粒子を分散担持させることで、微粒子の分散性が向上し(微粒子間の距離が充分確保され)、微粒子の凝集が抑制されたと推測する。

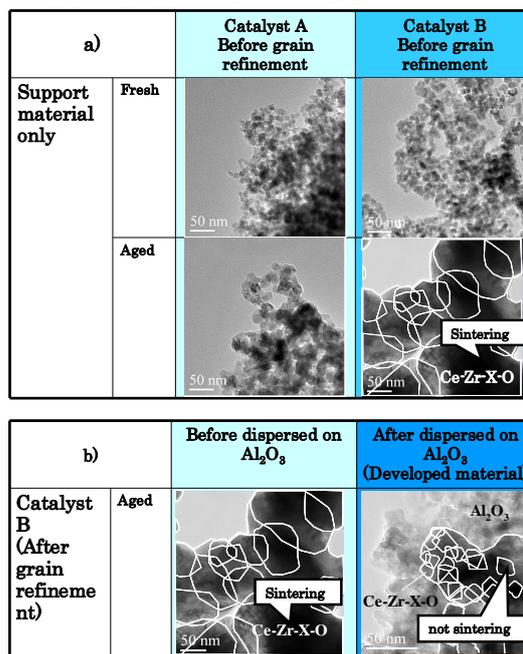


Fig.3-a Comparison of Secondary Particles of PGM Single-Nano Material Before or After Grain Refinement Treatment, 3-b Before Or After Dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

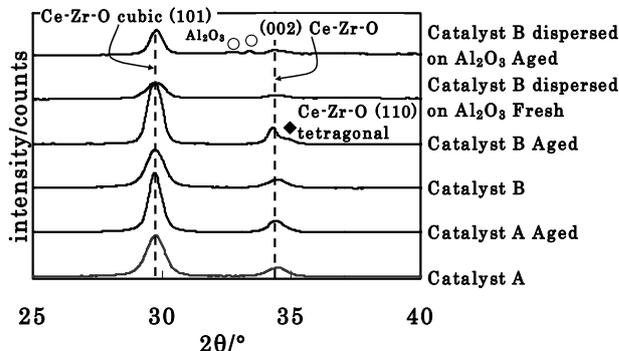


Fig.4 Comparison of Crystalline Structure of Developed Material (XRD)

Sample information (Fig.3, 4)

Catalyst A; Before grain refinement, Catalyst B; After grain refinement, Ratio of material composition; Catalyst B: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 1 : 9, Aging condition; Fresh : 500°C, 2hr, Air, Aged : 1,000°C, 24hr, 2%O<sub>2</sub>, 10%H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> balance

4.3 微粒子化した貴金属シングルナノ材料サポート材表面における貴金属粒子数の解析

(1) 使用初期の粒子表面 Rh 粒子数

貴金属シングルナノ材料を微粒子化した場合の使用初期時の材料表面における貴金属粒子数の XPS による測定結果を Fig.5 に示す。微粒子化した貴金属シングルナノ材料は、微粒子化前と比較して、材料表面の Rh 粒子数が約 1.6 倍に増加していることが認められた。これは、微粒子化により貴金属シングルナノ三次凝集体がほぐれ、表面積が増加したことによって、結晶子間に存在する Rh 粒子の露出量が増加したためと考えられる。

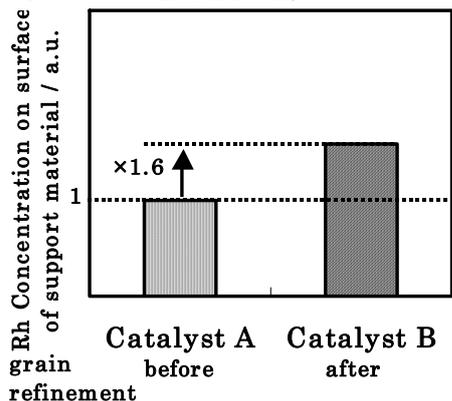


Fig.5 Rh Concentration on Surface of Particles at Fresh (500°C, 2hr, Air)

(2) エージング後の粒子表面 Rh 粒子数

開発材料 (Catalyst B dispersed on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) のエージング後の材料表面Rh粒子数は、検出性や含有する他元素の影響を考慮し、COパルス吸着法を用いて測定した (Fig.6)。初期時と同様、エージング後においても、開発材料は、従来材料 (Catalyst A mixed with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) よりも、材料表面のRh粒子数が約 30%増加した。これは、微粒子化により解砕されたサポート材粒子がAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>上に分散し、加熱時においても凝集せず、初期時に増加したRh粒子数を維持していることが示唆された。

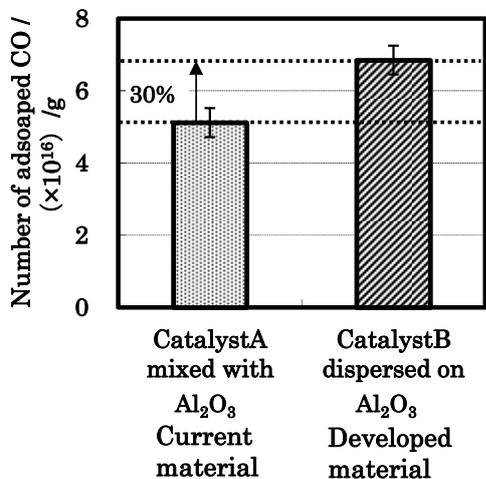


Fig.6 Numbers of Rh Particles after Aging (1,000 °C, 24hr, 2%O<sub>2</sub>, 10%H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> Balance)

4.4 開発材料の酸素吸蔵放出特性

微粒子化した貴金属シングルナノ材料をアルミナ表面上に分散担持した触媒の室温~600°Cの範囲における酸素放出量を Fig.7 に示す。比較のため、現行量産触媒に含まれる Rh 担持材料 (Catalyst C) とアルミナの混合品のデータも合わせて示した。エージング後における酸素放出量は、低い順に Catalyst C とアルミナの混合品、従来貴金属シングルナノ材料 (Catalyst A) とアルミナの混合品、開発材料 (Catalyst B) のアルミナ上高分散品の序列であり、本開発材料が最も高いことが認められた。これは、微粒子化により材料表面の Rh 粒子数が増加したことに加え、エージング後の微粒子の分散性が維持されたことによって、貴金属を介してサポート材から放出される酸素量が増加したためと考えられる。すなわち、本開発材料は、同じレアアース量で、酸素放出量を 70%向上できることから、要求される酸素放出量が同じであれば、レアアースの使用量を低減できる可能性が示唆された。

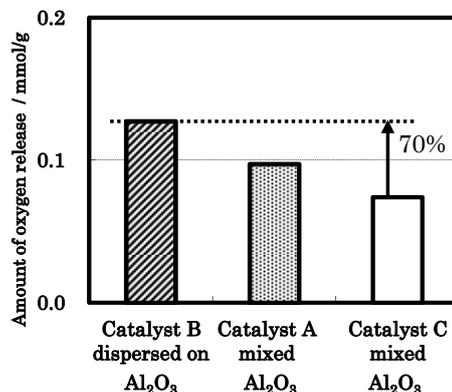


Fig.7 Amount of Oxygen release for TPD After Aging Measurement temp.; r. t.-600

Catalyst A; Before grain refinement, Catalyst B; After grain refinement, Catalyst C; Rh loaded Ce-Zr-X-O  
Ratio of material composition; Catalyst A (B, C): Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:9  
Aging condition; 1000 °C, 24hr, 2%O<sub>2</sub>, 10%H<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> balance

4.5 開発三元触媒の浄化特性及び酸素吸蔵放出特性

現行量産触媒をベースに開発材料を適用したモノリス触媒 (開発三元触媒) を作製し、ガス浄化性能を評価した結果を Fig.8 に示す。開発三元触媒は、現行の三元触媒より、

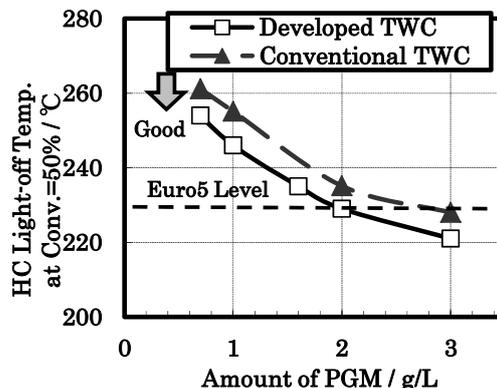


Fig.8 Light-off Performance of Developed TWC After Dynamometer Aging (900°C, 50hr)

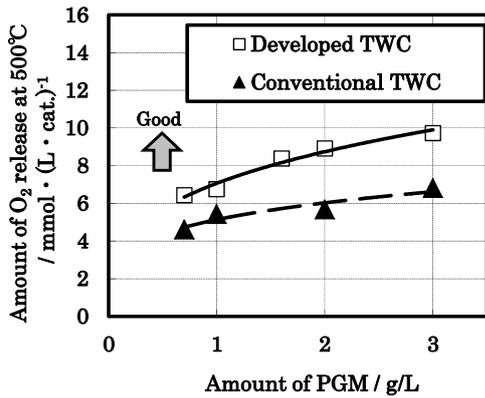


Fig.9 Amount of Oxygen Release of Developed TWC at 500°C After Dynamometer Aging (900°C, 50hr)

Euro5 規制レベルにおいても、約 30%少ない貴金属量で、同等以上の浄化性能を示した。耐久条件、要求浄化特性によっては約 30~50%の貴金属量低減可能な結果を得ている。

同様に、酸素吸蔵放出性能の評価結果を Fig.9 に示すが、開発三元触媒は、現行量産三元触媒と比較して、少ない貴金属担持量で同等以上となった。

4.6 開発三元触媒の実車エミッション性能

Fig.10 に示すように、直列 4 気筒エンジンの直結位置に、加速耐久後の開発三元触媒を取り付け、EU モード走行時の触媒後のエミッション排出量（量産三元触媒の排出量を 100 とする）を Fig.11 に示す。

量産三元触媒と比較した結果、本開発材料を導入した開発三元触媒は、少ない貴金属量でも同等のエミッション浄化性能を有していることが確認できた。

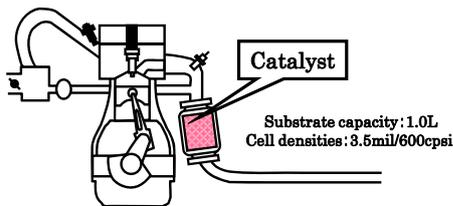


Fig.10 Catalyst Layout in Exhaust System for Emission Test

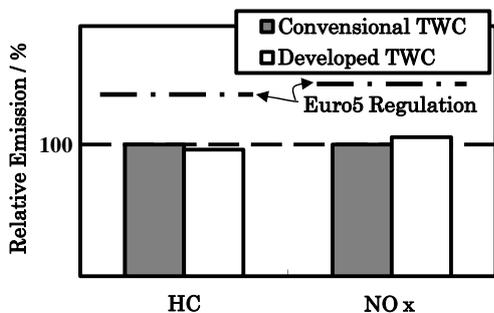


Fig.11 Result of Emission Test on the Vehicle in EU Mode Test  
Amount of PGM; Conventional TWC = 1.0g/L, Developed TWC = 0.7g/L

5. まとめ

本開発の検討結果より、以下の知見が得られた。

- (1) 貴金属シングルナノ触媒技術を適用したサポート材の平均三次粒子径を約 150nm レベルまで微粒子化した結果、材料表面の Rh 粒子数が増加した。
- (2) 貴金属シングルナノ材料の微粒子をアルミナ上に分散担持させることで、微粒子の凝集が抑制できた。
- (3) 開発技術は、セリア材量一定で、酸素吸蔵放出量を従来材料よりも約 70%向上した。
- (4) 開発材料を適用した三元触媒は、量産車種に展開され、従来触媒と比較して約 30~50%の貴金属量低減を達成している。

本開発触媒は、SKYACTIV エンジン搭載のデミオを皮切りに、順次グローバルに導入されている。

参考文献

- (1) 中村雅紀ほか：触媒中の貴金属使用量半減を可能とする超微細貴金属触媒の開発，自動車技術会論文集，Vol. 40, No.4, p. 985-990 (2009)
- (2) Nobuyuki Takagi, et.al : Sintering Mechanism of Platinum Supported on Ceria-Based Oxide for Automotive Catalysts, SAE Paper, No.2006-01-0413 (2006)
- (3) 高見明秀ほか：シングルナノテクノロジーを活用した貴金属微粒子含有三元触媒，自動車技術，Vol. 63, No.11, pp. 54-59 (2009)
- (4) 三好誠治ほか：優れた耐熱性を有する貴金属微量担持三元触媒の開発，自動車技術会論文集，Vol.39, No.5, pp. 139-144 (2008)
- (5) Hideharu Iwakuni, et.al : Development of PGM Single Nano Catalyst Technology, SAE Paper, No.2009-01-1079 (2009)

■ 著 者 ■



赤峰 真明



岩国 秀治



國府田 由紀



住田 弘祐



重津 雅彦



高見 明秀