

18

EMシステム制御モデル化のための
触媒浄化メカニズムの解明Clarification of Catalyst Reaction Mechanism
for Modeling of Emission System Control

國府田 由紀^{*1} 住田 弘祐^{*2} 兒玉 潤^{*3}
 Yuki Koda Hirosuke Sumida Hiroshi Kodama
 村上 浩^{*4} 竹林 広行^{*5}
 Hiroshi Murakami Hiroyuki Takebayashi

要約

触媒の特性を最大限発揮させるためには、排ガスの吸着点である貴金属表面の状態を最適化する必要がある。それを制御する、より高精度なエミッション制御の構築のため、排ガス環境、NAP XPSのその場分析による貴金属（ロジウム）表面状態及び浄化特性の関係を明らかにすることで、理想とする制御指針を得ることを試みた。その結果、Rh表面が酸化することにより浄化性能が低下することが確認された。更に、酸化した表面を還元することで触媒浄化性能を回復させる制御を実排ガスに近い条件で検討した結果、排ガス中のNOが吸着して表面酸素と相互作用してできたNO₂が吸着点を占有し、COなどの排ガス成分の吸着・浄化反応を阻害していることが分かった。得られた結果を元に、従来よりもNOを低濃度にしたガス組成で処理した結果、浄化性能が従来に比べ20%向上することがエンジンテストで確認でき、本手法による制御の高精度化が可能であることが示された。

Summary

To maximize the performance of catalysts, it is necessary to optimize the precious metal surfaces which are emission's adsorption sites. In order to control the precious metal's surfaces, the precision of the emission control system need to be improved. Accordingly, we developed an ideal control guide line by clarifying the relations between emission conditions, precious metals' surface conditions found by in-situ analyses (NAP XPS), and the catalytic performance, and found that the oxidation of the Rh surface deteriorated the catalytic performance. Also, as a result of the research where an oxidized surface was deoxidized to recover the catalytic performance in an almost-actual emission condition, the NO₂ that was generated by the interaction between the surface oxygen and NO in the emission covered the adsorption sites, preventing the adsorption of emission components such as CO as well as catalytic reactions. Based on the outcome, an engine test was performed with the gas composition of lower concentration NO, showing that the NO emission was reduced by 20%. It was proved that this method improves the precision of the control of the emission system.

1. はじめに

地球温暖化やエネルギーセキュリティーの観点から、自動車の燃費改善が強く求められており、内燃機関の熱効率向上が急務となっている。ガソリンエンジンの熱効率向上のために、オートサイクルでは膨張比を高める

ことやリーンバーンが有効であることが示されており、その研究が進められていることから^{(1), (2)}、今後のエンジン燃焼形態は従来のSI燃焼からリーンバーンへ移行する可能性が高まってきている。一方、環境保護及び健康影響の観点から、自動車の排出ガス規制は世界的に年々厳しくなっており、その規制に適合させるためには、酸素

*1, 2 技術研究所
Technical Research Center

*3~5 パワートレイン開発本部
Powertrain Development Div.

過剰雰囲気下の排ガスに対して高い浄化性能をもつ排ガス浄化用触媒^{(3),(4)}とその性能を使いきるためのエミッション制御技術の開発が必要となる。触媒性能を最大限発揮させるためには、浄化反応の律速となる「吸着」過程において、排ガスの吸着点である貴金属の表面状態を最適化することが重要となる。すなわちこれまでのエミッション制御は排ガス成分の排出量を元に制御している例が多いが、更に高い浄化性能を得るためには、触媒の貴金属表面状態と性能の変化との関連性から、より高精度なエミッション制御を構築する必要がある。

本研究では、NO_x浄化特性に優れるロジウム (Rh) に着目し、排ガス環境、貴金属表面状態及び浄化特性の関係を明らかにすることで、理想とする制御指針を得ることを試みた。貴金属表面状態分析には、その場分析可能な準大気圧X線光電子分光法 (Near Ambient Pressure X-ray Photoelectron Spectroscopy : NAP XPS) を用いた。

2. 実験方法

2.1 評価サンプル

触媒特性評価には、外径25.4mm、長さ22mm、セル密度600cell/inch²のモノリス担体に、Rhを2wt%担持したAl₂O₃粉末をコーティングしたものをを用いた。NAP XPSには、Si自然酸化膜が生成したSi基板上にRhナノ粒子を蒸着したものをを用いた。Rhナノ粒子はガス中蒸着法で作製した。

2.2 触媒特性評価

サンプルを流通式の試験装置内に配置し、Table 1に示す種々混合ガスを流通させながら、室温～500℃まで30℃/分で前処理を行った。λ=1のガス組成は、酸化成分と還元成分のモル比を1に設定した。その後λ=1条件で、30℃/分で昇温させながら、MEXA-7500 (HORIBA製) で触媒前後のガス分析を行い、浄化性能を算出した。

Table 1 Model Gas Composition (Pretreatment)

Condition	Temp.(°C)	Concentration (%)								
		O ₂	CO	H ₂	CO ₂	C ₃ H ₆	NO	H ₂ O	N ₂	
λ=1	500	0.90								
Lean①	200	9.20	0.73	0.66	13.9	0.06	0.100	10.00	Balance	
Lean②	400									
Lean③	200	15.9								
Lean④	400									

SV = 60000 (1/h)

2.3 エンジンによる評価

エンジンを用いた触媒特性の評価には、2.5Lの直噴エンジンを用い、触媒は量産触媒をエンジンから150cm後方へ取り付け付けた。計測は、集合部でA/F、触媒Bed温度、触媒前後のガス組成分析を行い、MEXA-7000

(HORIBA製) を用いた (Fig. 1)。

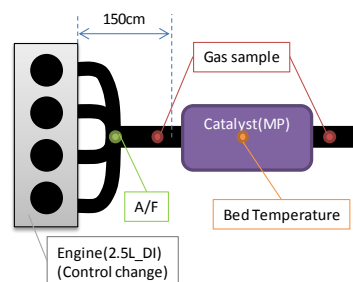


Fig. 1 Schematic of Engine Evaluation Test

2.4 Rh物性評価

(1) Rh構造の分析

Rhの構造は透過電子顕微鏡 (JEM-3000F, JEOL, ひろしま産学連携拠点) で評価した。NAP XPS評価用のRhナノ粒子は、作製時にあらかじめTEM観察用グリッドへも同時に蒸着し、そのグリッドを観察することでRhの構造を評価した。

(2) Rh表面状態の分析 (NAP XPS分析)

NAP XPSの実験は、高エネルギー加速器研究機構・物質構造科学研究所・放射光科学研究施設 (Photon Factory) BL-13Bにおいて、慶應義塾大学との共同研究として行った。ガス組成をTable 2に示す。試料を各初期状態に前処理した後、ガスを流通させ、その後2.5℃/分で昇温しながらNAP XPSによりRh 3dピークを分析した。反応後のガス組成の分析は質量分析計によって計測した。

Table 2 Model Gas Composition (NAP XPS)

Condition	Initial	Concentration (%)		
		CO	NO	O ₂
O ₂	Rh metal	0	0	100
CO	Rh oxide	100	0	0
λ=1		62.5	12.5	25

3. 実験結果

3.1 触媒性能評価結果

Fig. 2にRh触媒の浄化特性評価結果を示す。エミッション性能指標の1つであるライトオフ性能 (NOを50%浄化した時の温度) では、λ=1は164℃であるのに対して、Lean①～④の前処理を行うことでλ=1に比べて19～42℃悪化しており、処理温度が高く、酸素濃度が高いほど性能が低下していることが分かった。

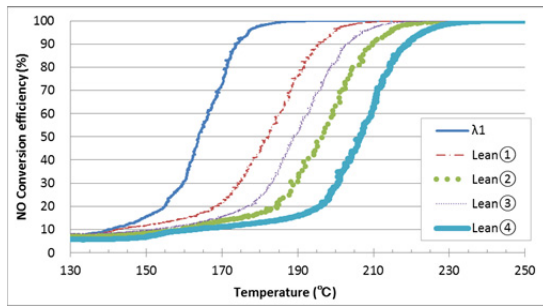


Fig. 2 Result of the Catalytic Performance Evaluation

3.2 Rh構造分析結果

触媒の浄化性能を向上させる手法として活性種である貴金属のナノ粒子化がある。これは、高い表面積と構造的・電子的に高活性なことを利用したものである。Fig. 3(a)にRh担持 Al_2O_3 のTEM観察像を示す。今回評価に用いた触媒もRhナノ粒子であり、球状で平均粒子径は2.0nmであった。このRhナノ粒子におけるガス成分の吸着・脱離・反応現象を正確にとらえるため、Rhナノ粒子をSi基板に蒸着したものを作製した。Fig. 3(b)にTEM観察用にグリッド上に蒸着したRhナノ粒子のTEM観察像を示す。触媒中Rhと同様に球形で平均粒子径は2.7nmであり、Rhナノ粒子としては同様な構造的・電子的性質が得られると考え、NAP XPSのサンプルとした。

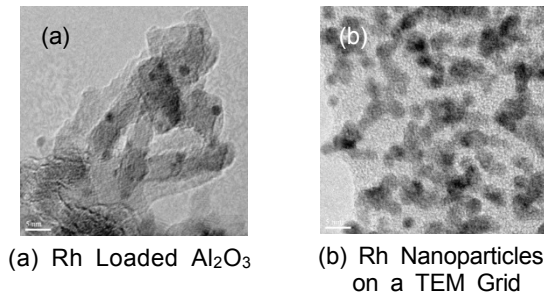


Fig. 3 TEM Images

3.3 Rh表面状態分析結果

(1) 酸化挙動の解析

3.1の結果から、Rh表面酸化状態と浄化特性の相関を明確にするため、Table 2の O_2 の条件下でNAP XPSで行った。

Fig. 4は各温度において得られたRh 3dスペクトルを示す。Fig. 5はそれを等高線で示したもので、ピーク強度を規格化し、図右のカラーバーに示すように存在割合を0~100%で色分けした。室温ではおよそ307.3eVに金属Rhに帰属されるピークのみが見られた。酸素中で昇温していくと、等高線の変化から、150°C付近から270°C付近まで徐々に金属Rhが減少、308.3eVの酸化Rhに帰属されるピークが増加し、酸化Rhの割合が高くなった。その後

400°Cまで変化が見られなかった。この結果から、性能評価の前処理Lean①~④において、Rhの表面が酸化していると考えられる。

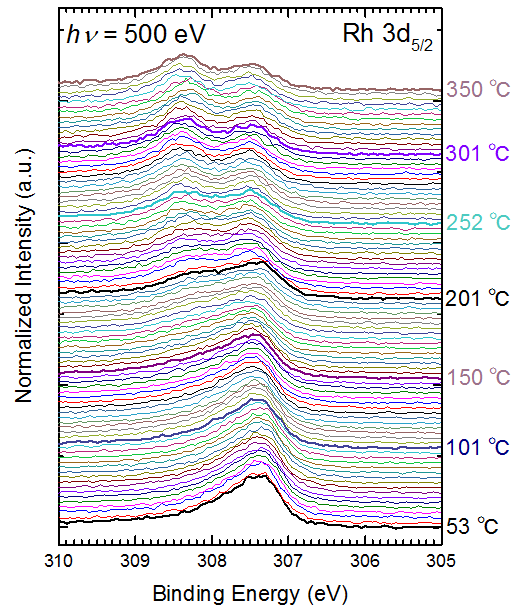


Fig. 4 XPS of Rh 3d Under Oxidation

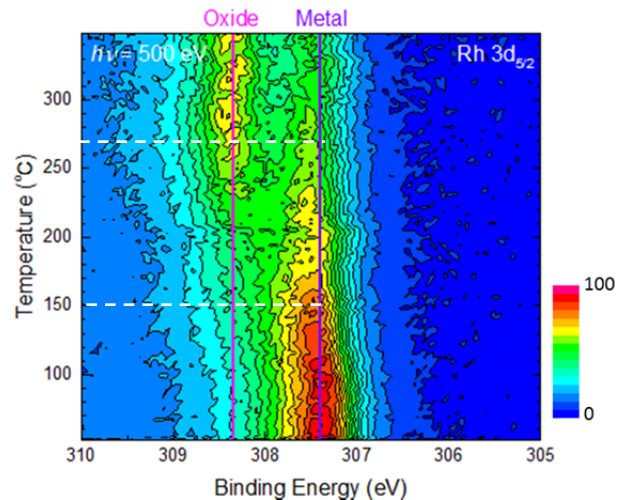


Fig. 5 XPS of Rh 3d with Contour Line Under Oxidation

(2) Rh表面酸化の還元挙動の解析

表面酸化し触媒浄化特性が低下したRhを還元することで性能を回復させる制御を検討するため、Table 2のCOの条件下でRh表面状態分析をNAP XPSで行った。結果をFig. 6に示す。室温では表面酸化状態を示しており、CO中で昇温していくと150°C付近から徐々に金属Rhが増加し、200~230°Cにかけて還元が急速に進行し、250°C付近で完全に金属Rhへ変化した。

次に、酸化成分と還元成分のモル比を1にした $\lambda=1$ の条件下でRh表面状態分析をNAP XPSで行った。結果をFig. 7に示す。室温では表面酸化状態を示しており、 $\lambda=1$ の

ガス中で昇温していくと、等高線の変化から、200℃付近から金属Rhへの変化が始まり、250℃付近で大部分が金属Rhへ変化した。COガス単独での還元と比較すると、還元開始温度は異なるものの金属Rhへ変化する温度は大差なかった。以上のことから、ガス組成の違いによって表面反応過程に違いがあると考えられる。

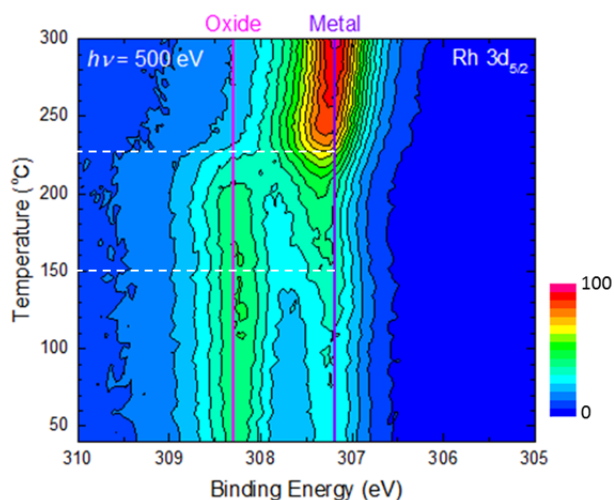


Fig. 6 XPS of Rh 3d Under CO Reduction

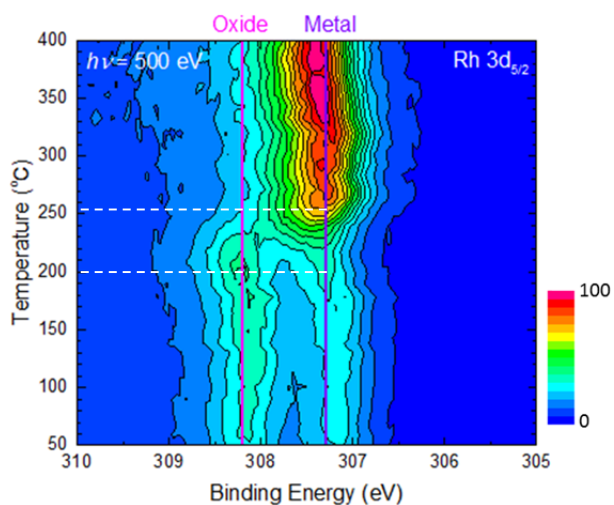


Fig. 7 XPS of Rh 3d Under $\lambda=1$ Condition

更に詳しく反応過程を解析するため、Fig. 8にN 1sスペクトルを、Fig. 9に同時計測した反応後のガス組成分析結果を示す。Fig. 8において、室温で403.5eVにNO₂に帰属されるピークが観測された。これはNOが吸着して表面酸素と相互作用してできたものである。等高線の変化より、NO₂は200℃付近で脱離し、その後230℃付近から397.5eVに原子状Nに帰属されるピーク及び400eVにNOに帰属されるピークが現れた。原子状Nは金属Rh上でNOが解離することによって生じると考えられる⁽⁵⁾。またFig. 9において、CO₂の生成が200℃付近から始まっており、反応中NAP XPSでCOの吸着はほとんど見られな

った。また、250℃付近からN₂強度がわずかに上昇し始め、350℃付近からN₂が明確に生成し始めた。以上のことから、COと酸化剤であるNOとO₂が共存する $\lambda=1$ 条件では、COの吸着サイトをNO₂が占有してしまうため還元が進みにくい。NO₂脱離後CO吸着が可能となりRhの還元が進むとNOの解離吸着や分子吸着が起こり、N₂が生成すると思われる。

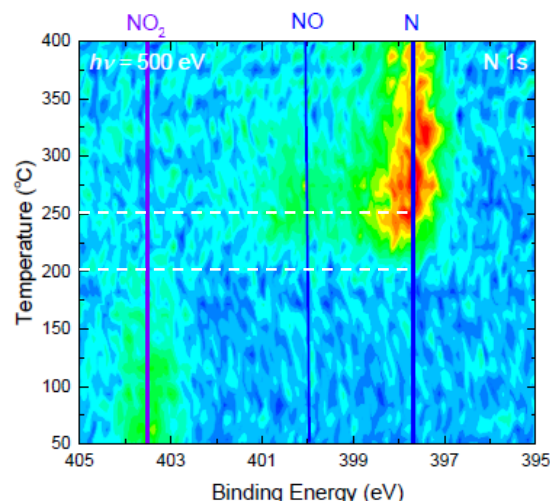


Fig. 8 XPS of N 1s Under $\lambda=1$ Condition

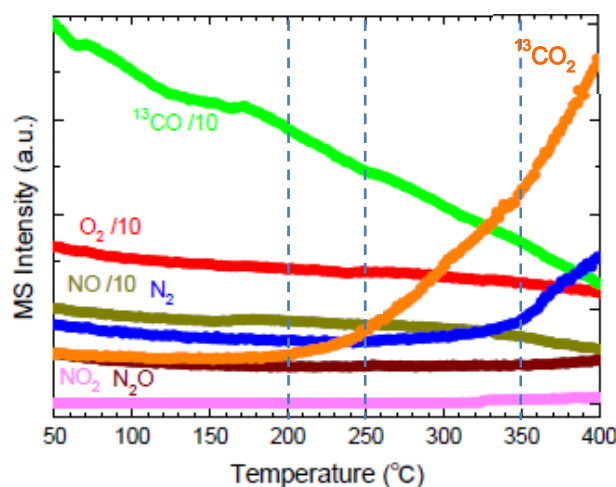


Fig. 9 Profiles of Gas Components

以上の結果から、表面酸化Rhを低温より効果的に還元するには、温度を上げてNO₂を脱離させる、または、含有NOをできるだけ少なくすることが有効であると考えられる。現行主流の三元触媒は400℃以上で使用されていることから、後者が有効であると思われる。

3.4 エンジンを用いた効果の確認

3.3で得られた結果をエンジンを用いて検証した。運転はTable 3に示す条件で行った。安定化前処理、酸化処理の後、還元は従来制御条件：空燃比13.3及び新制御条

件：空燃比14.7+低濃度NO_xで評価を行った。

Fig. 10にNO_x及びO₂の触媒前後の分析連続波形を示す。12.5秒付近の縦線は、通常制御への切り替わりを示している。従来制御では触媒内の酸素は消費するものの、NO_xが浄化できていないのに対し、新制御では触媒内の酸素を消費させつつ、NO_x排出量を低減することができた。通常制御への切り替わりまでのNO_x排出量積分値をFig. 11に示す。新制御では従来制御に比べ約20%のNO_x排出量を低減させることができた。

Table 3 Engine Evaluation Condition

	Pretreatment	Oxidation	Regeneration	
			conventional	trial
Bed temp (degC)	400			
λ	1	1.8	0.9	1
O ₂ conc.(%)	0.56	11.21	0.27	0.44
NO _x conc. (ppm)	2351	1072	926	193
SV (1/h)	65000	94000	65000	65000

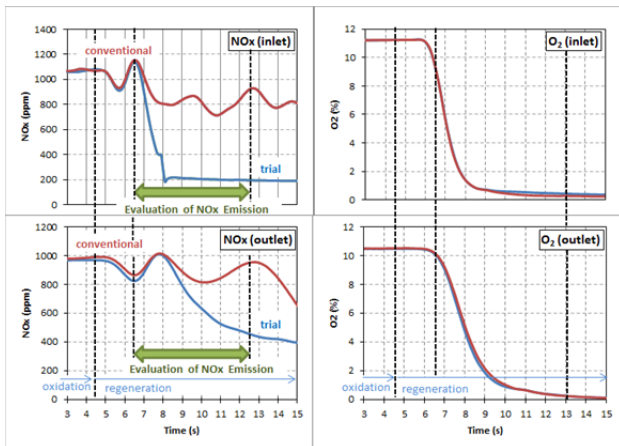


Fig. 10 Profiles of NO_x and O₂ Concentration at Inlet and Outlet

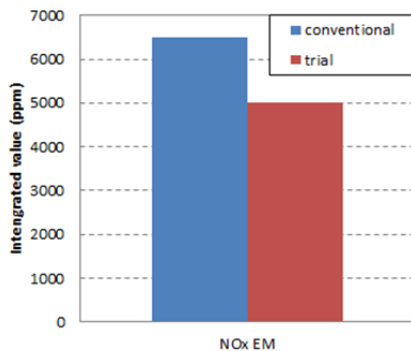


Fig. 11 NO_x Emission at Engine Evaluation

4. まとめ

反応中のRh表面状態をNAP XPSでその場分析することで、性能との関連性が明らかとなり、触媒特性を最大限発揮させる制御条件の提案が可能となることが示唆された。具体的には、従来制御では、酸化したRhの性能回復に $\lambda < 1$ のガスを用いてきたが、ガス中のNO_xを低濃度にする事で $\lambda = 1$ のガスでもRhの性能回復が可能であることを見出した。

今後は更に、得られた結果の定量的解析手法を確立し、エミッション制御モデルの確立に取り組む。

本論文は、慶應義塾大学理工学部 近藤寛教授との共同研究成果を含む。

参考文献

- (1) R. H, Thring : SAE Paper 892068 (1989)
- (2) 畑村耕一：HCCI (予混合圧縮着火) ガソリンエンジンの可能性と課題, Transactions of Society of Automotive Engineers of Japan, 36 (2), 13, 2008-03-15
- (3) 松村益寛ほか：三元触媒における初期還元がRhに及ぼす活性化メカニズム, 第117回触媒討論会, 20160321
- (4) 羽田正明：ロジウム-担体相互作用を利用した省ロジウム三元触媒の開発, Catalyst 54 (3), 167, 2012-04-10
- (5) H. Kondohほか：Surface Science, 615, 33 (2013)

■ 著 者 ■



國府田 由紀



住田 弘祐



兒玉 潤



村上 浩



竹林 広行