

論文の要旨

題目 Active three-way catalysis of rhodium particles on lanthanoid-containing zirconium oxide
(ランタノイド添加ジルコニウム酸化物に担持したロジウムの高活性な三元触媒作用)

氏名 川端 久也

三元触媒による自動車の排気ガス浄化は、その高い浄化性能や耐久性、安全性から、長く世界中で実用化されている。ガソリンエンジンを搭載する自動車は、今後も、輸送の手段として不可欠であると考えられることから、三元触媒による排気ガス浄化は、地球環境の保護に対して非常に重要な研究テーマである。三元触媒反応は、排ガス中の三成分(炭化水素と CO、NO)を同時に浄化する反応である。この反応の浄化活性は、排気ガスの雰囲気が理論空燃比となる組成において、最も高く維持される。しかしながら、三成分の浄化率は、排気ガスの雰囲気が理論空燃比を外れると低下するという課題がある。更に、近年、燃料消費を抑えるために導入されたアイドリングストップ制御によって、運転中における排気ガスの空燃比は大きく変動し、その結果として一時的に O₂ 過剰の排ガス条件となる。今後、燃費を追求したエンジンの開発が進むと、さらに排気ガス中の雰囲気が O₂ 過剰となる可能性がある。

空燃比の変動を抑えることを目的として、三元触媒の構成成分には、セリウム(Ce)の価数変化によって、O₂を吸蔵、放出できる酸素吸蔵材(Oxygen Storage Component、OSC 材と表記)が添加されている。しかしながら、実際の運転状態において、この OSC 材によって緩和できる空燃比の変化は、最大で約 5 秒から 10 秒程度に限られるのが現状である。アイドリングストップに起因する一時的な過渡状態では、10 秒から 30 秒程度の間、O₂ 過剰の状態になることがある。言い換えると、近年の排気ガス中の O₂ 濃度の変動は、OSC 材が緩和できる範囲を超えて変動する。これらの O₂ 過剰を含む排ガス雰囲気は、三元触媒の活性種である貴金属(Pt, Pd, Rh)を酸化することによって、それらの浄化活性を低下させるという課題がある。特に、理論空燃比での三元触媒活性に優れる Rh は、Pt や Pd、その他の貴金属(Ir, Ag)に比べて、O₂ 過剰条件に晒すと、浄化性能が低下することが指摘されている。これらの背景から、今後のエンジンに対応しながら高い浄化活性を維持するためには、排気ガス雰囲気の変動に関わらず高い活性を示す三元触媒の開発が必要である。

本研究では、将来のエンジンに対応して、大きな排ガス雰囲気の変動や一時的な O₂ 過剰雰囲気が存在しても、高い浄化性能を維持できる触媒を設計するために、酸素吸蔵材に代わる新しい方法として、活性種である Rh 触媒自身に、O₂ 濃度の変動に対処できる特性を持たせることを提案する。

Rh の特性を設計するために、Rh との相互作用が比較的少なく、酸素吸蔵性能を持たないジルコニア系複合酸化物を担体として用いた。この理由は、Rh 担体に O₂ 吸蔵放出特性が存在すると、ガス雰囲気の変動によって OSC 材から放出された O₂ が、Rh を酸化し活性を低下させる可能性があるためである。また、ジルコニアは、Rh との相互作用が少ないだけでなく、他の元素(アルカリ土類やランタノイド)を添加することで、その構造を制御しやすいことも、Rh の特性をコントロールする担体として適していると考えた。

この論文の第一の目的は、これからのエンジン技術に対応できる高性能な三元触媒を開発することであり、第二の目的は、Rh の構造と浄化活性の関係、およびそれらに及ぼす担体の効果を明らかにすることである。

各章で用いたジルコニア-ランタノイド(La, Ce, Pr, Nd)複合酸化物(以下、Zr-La-O の様に表記)は、アンモニア共沈法により作成した。ランタノイドの添加量は酸化物換算で 5.0 wt%とした。Rh は硝酸 Rh を

用いて 0.33 wt% を含浸法により担持した。O₂ 雰囲気での浄化性能への影響を明らかにするため、二種の前処理を行って活性評価を行った。一つは、モデル排ガス中で昇温し、773 K にて 5 分間保持し、その後、N₂ 中で温度を下げ、モデル排ガス中で浄化活性を評価した。もう一方は、活性評価の前に 773 K にて 5 % O₂/N₂ を 5 分流通するという酸化前処理を施し、その後モデル排ガスでの評価を行った。

本論文のアウトラインを、以下に示す。

第一章では、新しい反応条件である過渡的な O₂ 過剰雰囲気が、Rh の劣化に及ぼす影響を考察し、これまでの研究例をまとめながら、本研究が提案する新しい触媒設計の有効性について記述する。

第二章では、エージング処理を施さないフレッシュな状態について、Rh 担持ジルコニア-ランタノイド複合酸化物触媒において、ジルコニア構造にランタノイド (La, Pr) を複合化することによる Rh への効果を、Rh 担持 ZrO₂ (以下、Rh/ZrO₂ と表記) と比較し、明らかにした。三元触媒の冷間浄化性能 (浄化開始温度、以下、ライトオフ温度と記述) は、Rh/ZrO₂ では、5 % O₂ 流通後、高温にシフトし、性能が低下した。一方、Rh 担持 ZrO₂-La₂O₃ 複合酸化物 (以下、Rh/Zr-La-O と表記) は、773 K の 5 % O₂ 流通後も、HC, NO_x 共に浄化の開始温度が変わらず、浄化性能が維持されていた。Rh3d XPS スペクトルから、浄化反応中の Rh 状態は、Rh/ZrO₂ と Rh/Zr-La-O のいずれも還元された状態にあった。一方、773 K にて 5 % O₂ を 5 分流通した後の Rh3d XPS スペクトルによると、Rh/ZrO₂ は Rh 表面が Rh₂O₃ として酸化された状態で存在していることが示唆された。一方、Rh/Zr-La-O 上の Rh3d 吸収は、Rh/ZrO₂ の場合よりも低エネルギー側に存在し、Rh₂O₃ とは異なる Rh 酸化物、又は一部酸化されていない Rh 種の存在が示唆された。

これらの結果から、第二章では、ランタノイド元素のうち、La をジルコニアに複合化した担体を用いると、アイドリングストップ時を想定した 5 % O₂ 雰囲気中で酸化した後も、Rh の価数が低く保たれ、実車の過渡的なガス雰囲気下でも、三元触媒活性の低下が少ないことを示す。

第三章では、実車で 80,000 km 走行に相当するエージング処理を行った後の担体効果について報告する。エージング処理後も、Rh/Zr-La-O は、高い三元触媒反応活性を示し、更に、三元触媒反応中に起こるスチームリフォーミング反応が、反応中の Rh を低価数に保つという効果を有することを報告する。

1273 K でのエージング処理を行った後、酸化処理後の Rh/Zr-La-O のライトオフ温度は、Rh/Zr-Pr-O や Rh/Zr-Ce-O、Rh/Zr-Nd-O、Rh/ZrO₂ の場合よりも優れていた。Rh/ZrO₂ は、スチームリフォーミング反応 ($C_nH_m + nH_2O \rightarrow nCO + (m/2 + n) H_2$) 活性を示すことが知られているが、エージング処理後の Rh/Zr-La-O は、この活性が他の Rh 担持ジルコニア複合酸化物触媒に比べて、大幅に優れていた。酸化処理の後、三元触媒反応におけるライトオフ温度域である 600 K までスチームリフォーミング反応を行うと、Rh/ZrO₂、Rh/Zr-La-O 共に、Rh 電子状態が変化し、Rh/Zr-La-O では、酸化処理によって一部酸化されていた Rh が Rh⁰ まで還元された。また、三元触媒反応が進行する時、触媒出口の温度は、入口の温度よりも低くなった。これは吸熱反応が起こっていることを示しており、スチームリフォーミング反応 (吸熱反応) が実際の浄化反応中にも起こっていることを示唆している。これらのことは、三元触媒反応の進行中に、Rh/Zr-La-O 触媒自身が持つ高いスチームリフォーミング活性によって発生した還元剤 (水素) の効果も含め、Rh 還元が進み反応中に Rh が低価数に保たれやすいという、“Self-regeneration” と呼べる効果が存在していることを示している。エージング処理後に Zr-La-O 上の Rh 粒子は、粒成長しているが、発生した水素による Rh 還元効果も寄与し、反応中に低価数に保たれやすいため、高活性を示す。

第四章では、さらなる浄化性能の向上を目的として、ZrO₂-La₂O₃ 複合酸化物の担体構造を Y により安定化した場合の Rh 特性への影響を明らかにする。そして、Rh 担持 Zr-Y-La-O 複合酸化物触媒 (Rh/Zr-Y-La-O) が、第三章で報告した Rh 担持 Zr-La-O 複合酸化物触媒よりも、優れた三元触媒活性を有していることを報告する。CO-TPR と NO 吸着 in-situ IR の結果は、Zr-La-O 酸化物への Y の添加が、

Rh の還元性を高め、酸化雰囲気の後でも、より還元された状態の Rh を表面に多く存在させることを明らかにした。この Rh/Zr-Y-La-O 触媒は、フレッシュとエージング処理後のいずれにおいても、Rh/Zr-La-O 触媒と同様に、優れたスチームリフォーミング活性を有していた。過渡的な O₂ 過剰の雰囲気後に、Rh/Zr-Y-La-O 触媒の活性は低下するが、スチームリフォーミング反応を短時間実施すると、活性が回復することを確認した。Rh/Zr-Y-La-O 触媒は、エージング処理後も、高い比表面積を持つことから、Y による構造安定化によって、Rh の分散が比較的高く維持された。さらに、第三章で報告した Rh/Zr-La-O 触媒と同様に、三元触媒反応の進行中に Rh/Zr-Y-La-O 触媒自身が持つ高いスチームリフォーミング活性によって発生した水素によって、Rh の還元が進み、反応中に Rh が低価数に保たれる結果、高活性を維持していると推定した。これらの結果から、La 添加ジルコニア複合酸化物、Y 安定化 La 添加ジルコニア複合酸化物が持つ“Self-regeneraton”と呼べる担体効果が、新しい三元触媒の設計に有効であることを提示する。

第五章では、各章のまとめと、全体を通じての結論を記述する。