

赤穂 夏来 茂木 卓也 原田 久

Abstract

In recent years, there have been on-going demands to reduce the amount of harmful substances in the atmosphere from the viewpoints of atmospheric environmental protection and health hazard prevention. Consequently, high environmental performance demands are also made of motorcycles. In order to clean up the regulated substances in exhaust emissions, there is now an urgent need to improve the performance of three-way catalysts used in motorcycles. Emission regulations have become stricter even in the ASEAN region - where unit sales of motorcycles are concentrated - driving an increase in the usage level of three-way catalysts. However, this has led to the reduction of the amount of precious metals and rare earths used becoming a critical issue.

When three-way catalysts are exposed to exhaust emissions at high temperatures for extended periods, deterioration by heat of the catalyst material occurs. The cleaning performance of the catalyst is significantly decreased due to sintering of the precious metal and the co-catalyst due to this heat. It is important to prevent this sintering in order to reduce the amount of precious metals and rare earths used.

We have therefore developed a co-catalyst material for improved heat resistance, and started the mass-production of a new three-way catalyst.

1 はじめに

近年、大気環境保護や健康被害防止の観点から、大気中の有害物質の削減が求められている。そのため、二輪車においても、高い環境性能が求められており、排出ガス中の規制物質を浄化するための三元触媒の性能向上が急務になっている。二輪車の販売台数が集中しているアセアン地域においても、排出ガス規制が強化されたため、三元触媒の使用量が増大しており、貴金属やレアアース使用量の削減が重要な課題になっている。

三元触媒は高温の排出ガスに長期間さらされると、熱による触媒材料の劣化が生じる。熱による貴金属や助触媒のシンタリングが生じることにより、触媒の浄化性能が著しく低下する。貴金属やレアアースの使用量を削減するためには、このようなシンタリングを防止することが重要である。

そこで、耐熱性向上のための助触媒材料の開発を行い、三元触媒の量産を開始した。

2 助触媒開発の方策

二輪車用触媒の構造を図1に示す。メタルハニカムの箔の表面に浄化成分である触媒膜を塗布したものであり、触媒膜は Al_2O_3 や CeO_2 等のセラミックス系助触媒材料に Pt・Rh・Pd 等の貴金属を担持した粉末で構成される。排出ガス成分の浄化反応は貴金属の表面で起こるため、高い触媒活性を得て、長期にわたりその活性を発揮するには、貴金属

を微細化しその状態を保持する必要がある。つまり、シンタリングによる表面積低下を抑制する必要がある。

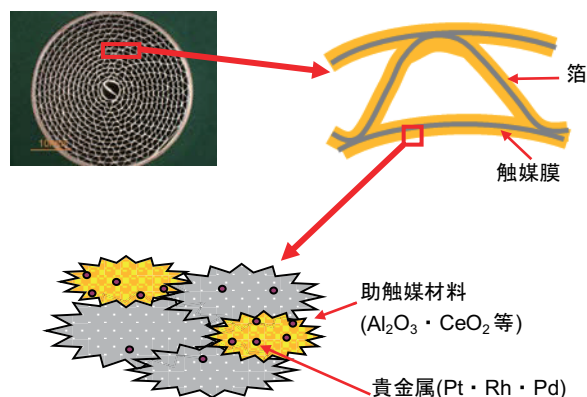


図1 三元触媒の構成

Nagai ら^[1]は、貴金属と助触媒の間の相互作用を強化することにより化学的に貴金属が動きにくくする方法でシンタリングの防止ができることを報告している。一方、赤峰ら^[2]は、助触媒中に貴金属を埋め込むことにより、物理的に貴金属が動きにくくする方法でシンタリングの防止ができることを報告している。

また、助触媒材料のうち、 CeO_2 は酸素貯蔵能（Oxygen Storage Capacity、以下、OSCと略する）を担い、排出ガス浄化触媒には必要不可欠である。酸素貯蔵反応も浄化反応と同様に表面で起こるため、 CeO_2 のシンタリングによる表面積低下を抑制する必要がある。Matsumoto ら^[3]は、

CeO₂ の耐熱性を向上させるには ZrO₂ や La₂O₃ を添加することが効果的であることを報告し、須田ら^[4] は、CeO₂ と ZrO₂ の組成比によって OSC が変化することを報告している。

本報告では、貴金属のシタリング防止と OSC の両立を目的として、CeO₂-ZrO₂ を耐熱性の高い Al₂O₃ 材料で包みこんだ助触媒材料を作製し、そのシタリング特性と OSC 特性および排ガス浄化特性を評価した結果について述べる。

3 助触媒材料選定

はじめに、試験に用いる助触媒の化学組成を検討した。

まず、CeO₂ と ZrO₂ の割合を変えたときの OSC の評価を行い、OSC が最大となる組成比を求めた。

次に、選定した組成比の CeO₂-ZrO₂ 固溶体を核として、熱劣化試験後の粒子の比表面積が 60m²/g 以上になるように Al₂O₃ の添加量を決定した。

比較対象として、市販の CeO₂-ZrO₂ 固溶体を用いた。

4 試験方法

4-1. 助触媒の比表面積測定

助触媒材料の比表面積は、ガス吸着法による BET 一点法 (JISZ8830) により評価した。用いた装置はマイクロメリティックス製 流動式比表面積自動測定装置 フローソープ II 2300 である。

4-2. 貴金属の分散度測定

貴金属分散度は、CO ガス吸着法により評価した。測定は、日本ベル (現マイクロトラック・ベル) 製 BELCAT-A を用い、触媒学会参照触媒部会の条件を準用して行った。

4-3. OSC評価

評価サンプルとして、径 30mm・長さ 30mm・セル数 300 セルのメタルハニカムに、触媒材料を塗布したものを用意し、評価は堀場製作所製 触媒評価装置で行った。リッチガス (CO 2%・N₂ 98%) と、リーンガス (O₂ 1%・N₂ 99%) を、流量 23.3L/min で 10s ずつ交互に流通させ、このときの、触媒に流入するガスと触媒から排出されるガスの酸素量の差を OSC とした。反応ガスは、堀場製作所製 自動車排ガス測定装置 MEXA7170H で測定した。

4-4. 実車評価

Euro3 規制対応の 125cc 強制空冷エンジンの車両を用

い、UDC モードで走行し、EU3 モード排出量を測定した。測定は、小野測器製シャシダイナモメーター (37kW) によって行い、排出ガスは堀場製作所製自動車排ガス測定装置 MEXA-7200 で測定した。

4-5. 熱劣化試験

熱劣化特性を評価するために、堀場製作所製 触媒高速寿命試験機を用いて、台上での熱劣化試験を行った。これは実車の排ガスを模擬したガスを触媒に流通させながら電気炉にて加熱する設備である。熱劣化試験は表 1 に示す 3 水準で行った。

表1 熱劣化試験条件

水準	温度	時間	雰囲気 ^{※1}	
			リッチガス	リーンガス
1	800℃	1h	リッチガス	CO 5%, H ₂ O 20%, N ₂ 76%
			リーンガス	CO 5%, O ₂ 7%, H ₂ O 20%, N ₂ 69%
2	925℃	2h	リッチガス	CO 2%, H ₂ O 27%, N ₂ 71%
			リーンガス	CO 2%, O ₂ 2%, H ₂ O 26%, N ₂ 26%
3	925℃	5h	リッチガス	CO 2%, H ₂ O 27%, N ₂ 71%
			リーンガス	CO 2%, O ₂ 2%, H ₂ O 26%, N ₂ 26%

※1 リッチガス、リーンガスは 5 分ごとに切り替える

5 結果

5-1. 比表面積評価

まず、Al₂O₃、CeO₂-ZrO₂、Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ の温度に対する比表面積の変化を調査した。熱劣化試験は空气中、電気炉加熱で行い、任意の温度で 2 時間保持した。図 2 に熱劣化試験温度ごとの比表面積を示す。高耐熱性の序列は Al₂O₃、Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂、CeO₂-ZrO₂ の順であり、いずれの材料も比表面積は 800℃付近で急激に低下した。また、比較対象の CeO₂-ZrO₂ は 30m²/g まで低下することがわかった。

この結果を元に、表 1 で最も厳しい条件である水準 3 での熱劣化試験後の比表面積が CeO₂-ZrO₂ の 2 倍の 60m²/g になるように、Al₂O₃-CeO₂-ZrO₂ 中の Al₂O₃ 添加量の検討を行うことにした。

5-2. 材料選定

図 2 に示すように、Al₂O₃ は CeO₂-ZrO₂ に対して耐熱性が高いが、OSC は有さない。一方、CeO₂-ZrO₂ は OSC を有するが、Al₂O₃ に対して耐熱性が低い。

排出ガス浄化触媒にとって、OSC は必要な機能であるため、まず、Al₂O₃ 含有割合を 50% に固定し、CeO₂ と ZrO₂

の比を変えることにより、OSC が最大になる $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 比を選定した。図 3 に、 CeO_2 と ZrO_2 の比を変えたときの、新品および表 1 に示す水準 3 で熱劣化試験後の 300℃における OSC の変化を示す。 $\text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2$ 比が 50 : 50 のときに OSC は最大となり、須田ら^[4]の報告と傾向が一致していた。

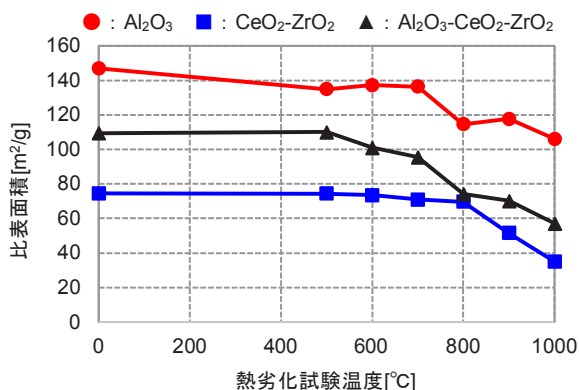


図2 熱劣化試験温度上昇に伴う比表面積の変化

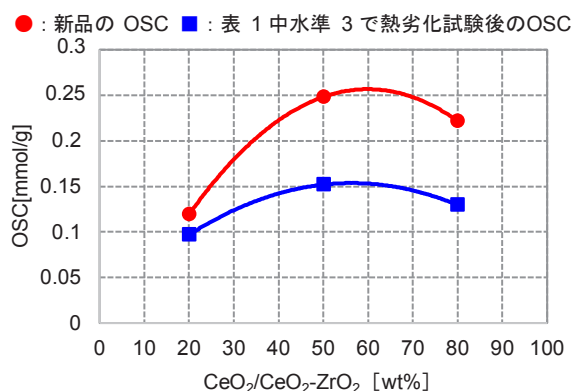


図3 CeO_2 濃度とOSCの関係

次に、 $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ 比を 50 : 50 に固定し、 Al_2O_3 と CeO_2 - ZrO_2 の比を変え、表 1 に示す水準 3 での熱劣化試験後の比表面積値により組成を選定した。図 4 に Al_2O_3 添加量を変えたときの比表面積および OSC の変化を示す。 Al_2O_3 添加量が 45%以上の範囲で比表面積が $60\text{m}^2/\text{g}$ 以上を保持することがわかった。

以上の結果より、熱劣化試験後の比表面積が $60\text{m}^2/\text{g}$ 以上となる組成の中で、OSC が最大となる組成として、 $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{CeO}_2 : \text{ZrO}_2 = 50 : 25 : 25$ の組成比を選定した。

さらに、材料の耐熱性を向上させるために^{[5][6]}、 Al_2O_3 に La_2O_3 、 CeO_2 - ZrO_2 に La_2O_3 、 Nd_2O_3 を添加した。この材料と比較対象の CeO_2 - ZrO_2 材の評価を実施した。

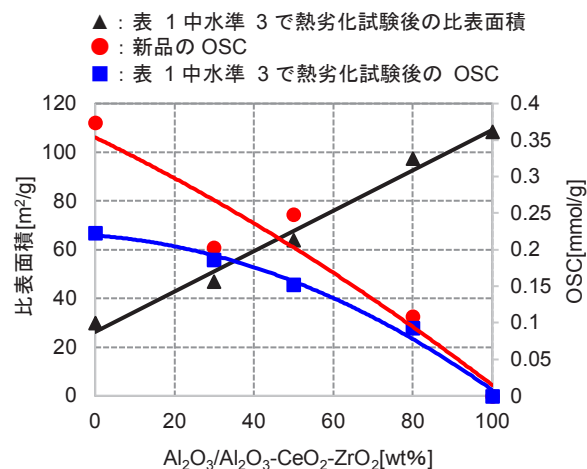


図4 Al_2O_3 添加量に対する比表面積およびOSCの変化

5-3. 金属分散度評価

評価サンプルは、ジニトロジアミン白金硝酸溶液を用い、含浸法にて、助触媒粉末に対し0.6wt%担持させて調整した。Pt 担持材料は、表 1 に示す水準 1 と水準 2 で劣化させた。図 5 に Pt 分散度の変化を示す。いずれの状態でも Al_2O_3 - CeO_2 - ZrO_2 に担持した材料が、 CeO_2 - ZrO_2 に担持した材料に対し、分散度が高かった。

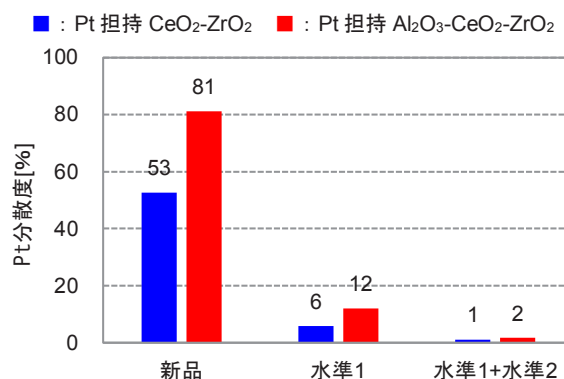


図5 Ptの分散度

5-4. 実車評価

開発した助触媒材料を用いて Pt・Rh 2成分系の触媒を調整し、実車評価を行った。Rh は ZrO_2 系酸化物に担持したほうが良好な活性が得られることが知られているため^[7]、今回は Al_2O_3 - ZrO_2 - Nd_2O_3 に担持した材料を使用した。また、比較対象は現行仕様とし、貴金属担持量は比較対象に対し、Rh は同等、Pt は 40%削減した量とした。

図 6 ~ 8 に、現行仕様および開発仕様の「新品」および「水準 1」、「水準 1 と水準 2」で熱劣化試験を行った触媒のモード走行時の CO、THC、NO_x の排出量を示す。新品触媒

の排出量は同等であったが、水準1と水準2で熱劣化試験を行った後で排出量に顕著な差が見られ、比較対象に対し、排出量を10～30%削減することができた。

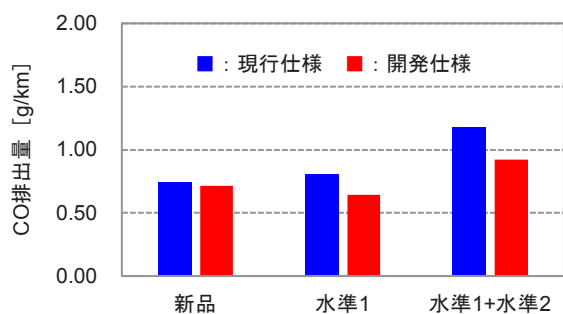


図6 モード走行時のCOガス排出量

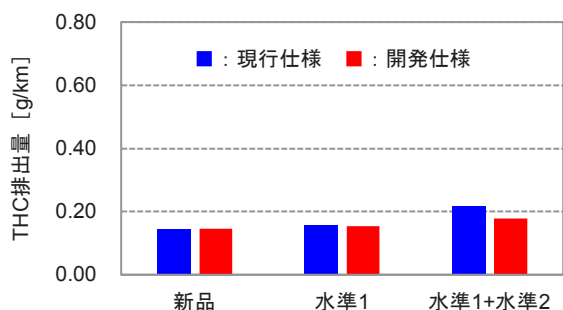


図7 EU3モード走行時のTHCガス排出量

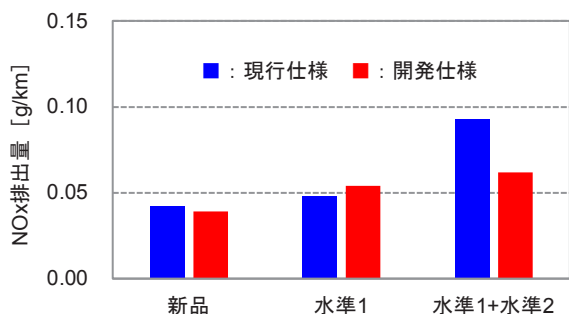
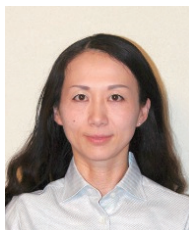


図8 EU3モード走行時のNOxガス排出量

参考文献

- [1] Y. Nagai, T. Hirabayashi, K. Dohmae, N. Takagi, T. Minami, H. Shinjoh, S. Matsumoto, J. Catal., 2006, 242, 103-109
- [2] 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, マツダ技報, 2012, 30, 224-228
- [3] S. Matsumoto, N. Miyoshi, T. Kanazawa, M. Kimura, M. Ozawa, Catalytic Science and Technology vol.1, Ed. by S. Yoshida, N. Tabezawa, T. Ono, 1991, 335, Kodansha-VCH
- [4] 須田明彦, 曾布川英夫, 鈴木正, 神取利男, 右京良雄, 杉浦正治, 豊田中央研究所R&Dレビュー, 1998, 33, 3-12
- [5] 村木秀明, 触媒, 1992, 34, 225-231
- [6] 小澤正邦, 木村希夫, 曾布川英夫, 横田幸治, 豊田中央研究所R&Dレビュー, 1992, 27, 43-53
- [7] 新庄博文, R&D Review of Toyota CRDL, 2011, 42, 1-8

著者



赤穂 夏来

Natsuki Ako
エンジンユニット
コンポーネント統括部
材料技術部



茂木 卓也

Takuya Motegi
エンジンユニット
コンポーネント統括部
材料技術部



原田 久

Hisashi Harada
エンジンユニット
コンポーネント統括部
材料技術部

6 おわりに

今回開発した、耐熱性を向上させた助触媒材料を用いた触媒は、現行仕様に対し耐久性能を向上させることができ、貴金属使用量を削減できる見込みを得た。本仕様の触媒はインドネシアにおいて量産を開始した。

排出ガス規制は今後も強化し続ける。触媒のさらなる性能向上を目指し、地球環境の保全および貴金属等の資源の枯渇防止に貢献したいと考える。