

Abstract

In recent years, from the viewpoint of protecting the global environment and preventing health hazards, a reduction of harmful substances in the atmosphere has been called for. Therefore, as higher environmental performance is now also required from motorcycles, emission regulations are being further tightened each year.

Currently, platinum(Pt), palladium(Pd), and rhodium(Rh) are used as active substances in the exhaust gas purification catalysts for automobiles and motorcycles. CO, HC, and NO_x, which are subject to emission regulations, come into contact with these active substances and are converted into harmless H₂O, CO₂, and N₂ by the simultaneous oxidation reaction of CO and HC and the NO_x reduction reaction. Of the active substances Pt, Pd, and Rh, Rh is the only substance that can efficiently promote the reduction reaction, so the use of Rh is indispensable in NO_x purification.

However, the price of Rh has been subject to greater fluctuations than previously, and this therefore has a significant effect on the cost of the catalyst itself. In particular, the price has risen sharply in recent years and as an example, the price of 3,000 to 4,000 yen per gram in 2016 rose to nearly 80,000 yen in June 2021. Therefore, there is an urgent need to develop technology to reduce the amount of Rh used in the exhaust gas purification catalyst.

Due to this, we have placed our focus on the “pseudo-rhodium alloy”^{[1][2]} developed by the ACCEL program of the Japan Science and Technology Agency as an alternative material for Rh, and have evaluated its application as a catalyst for motorcycles.

1 はじめに

近年、地球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、年々排出ガス規制が強化されている。

現在実用化されている四輪車・二輪車向けの排出ガス浄化触媒では、活性物質として白金(Pt)・パラジウム(Pd)・ロジウム(Rh)が使われている。排出ガス規制の対象物質であるCO・HC・NO_xはこれらの活性物質と接触し、COとHCの酸化反応とNO_xの還元反応が同時に起こることで、無害なH₂O、CO₂、N₂に変換される。活性物質のPt・Pd・Rhのうち、効率的に還元反応を進行させることができる物質はRhのみであるため、NO_xを浄化するためにはRhの使用は不可欠である。

一方、Rhは過去より価格の乱高下を繰り返しており触媒のコストへの影響が大きい。特に近年の高騰が著しく、例えば2016年に1gあたり3,000～4,000円であった価格が2021年6月時点では80,000円近くまで高騰している。よって、排出ガス浄化触媒中のRhの使用量を削減する技術開発が急務となっている。

そこで我々は、(国研)科学技術振興機構のACCELプログラムで開発された「擬ロジウム合金」^{[1][2]}をRhの代替材料として着目し、二輪車用触媒としての適用評価を行った。

2 Rh 使用量削減のための方策

排出ガス浄化触媒の活性物質はRhのみならず、PtやPdも高価である。よって、これら貴金属の使用量を削減するための取り組みは、四輪車メーカー・二輪車メーカーにおいて精力的に進められている。

貴金属の使用量を削減するために、従来は、助触媒のOSC(酸素貯蔵能 Oxygen Storage Capacity)や耐熱性を向上させること、ハニカム中の貴金属配置を適切にすることなどの手法で、より少ない貴金属で浄化性能を担保する方策が用いられてきた。その一方で、様々な研究機関において、貴金属の代替となる材料の研究・開発が進められている。

我々は、(国研)科学技術振興機構の戦略的創造研究推進事業のACCELプログラム「元素間融合を基軸とする物質開発と応用展開」で北川、草田らによって開発された擬ロジウム合金をRhの代替材料として着目した。この擬ロジウム合金は、PdとRuを原子レベルで固溶させた「PdRu合金」材料であり、Rhと類似した電子状態を有する。また、この材料は机上評価においてRhより優れるNO_x浄化性能を有することも報告されている^{[1][3]}。

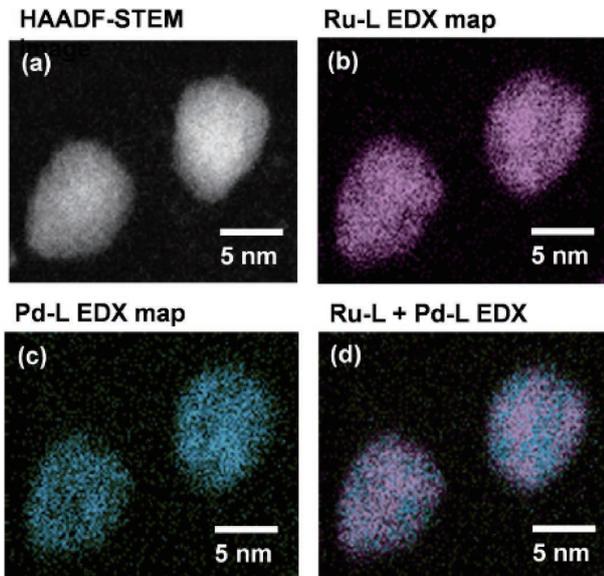


図1 PdRu合金のHAADF-STEM像および元素マップ^[1]
(写真は(大)京都大学提供)

本報告では、二輪車用排出ガス浄化触媒のRhの代替となる材料仕様の狙いを定めるために、ACCELプログラムより擬ロジウム合金材料の提供を受け、その適用評価を行った結果について述べる。

(ACCELプログラムでは、一般企業がユーザーとして材料の提供を受け、評価することが可能である。)

3 評価材料の選定

ACCELプログラムで開発された擬ロジウム合金材料の基本となる「PdRu合金」は、二輪車用排出ガス浄化触媒の使用温度域において、相分離が起こり、活性が低下するといった課題がある。そこで、同プログラムで開発された材料より、使用温度域において熱的に安定で相分離が起こらない「PdRuIr合金」を評価材料として選定した^[4]。評価にはPd、Ru、Irの元素比が等比である合金材料を用いた。助触媒材料には、CeO₂-ZrO₂を用いた。

4 試験方法

4-1. 金属表面積評価

金属表面積はCOパルス吸着法を用いて評価した。測定は日本ベル製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。

4-2. モデルガス浄化性能評価

測定は、(株)堀場製作所製触媒評価装置SIGU-1000を用いた。試料は、触媒粉末をプレス機で圧粉したものを粉碎してペレット状にし、さらに0.5~1.0mmのサイズにふるいわけしたものをを用いた。測定条件を表1に示す。

表1 モデルガス浄化性能評価条件

| | |
|------|--|
| 温度 | 150→600℃ |
| 昇温速度 | 30℃/min |
| ガス組成 | CO 0.92%、C ₃ H ₆ 3360ppmC、C ₃ H ₈ 840ppmC NO 1200ppm、O ₂ 0.92%、CO ₂ 12.12% H ₂ O 10%、N ₂ balance |

4-3. 実車評価

EU3(EURO3)規制対応の125cm³強制空冷エンジンの車両を用い、UDC(Urban Driving Cycle)モードで走行し、EU3モード排出量を測定した。測定は、(株)小野測器製シヤンダイナメーター(37kW)によって行い、排出ガスの分析は、(株)堀場製作所製自動車排ガス測定装置MEXA-7200で行った。

5 試験結果

5-1. 材料調整

供試材料の材料形態・合成方法を表2に示す。

表2 供試材料

| | 材料① | 材料② | 材料③ |
|--------|------------|---|---|
| 材料形態 | PdRuIr合金粉末 | PdRuIr合金担持CeO ₂ -ZrO ₂ 粉末 | PdRuIr合金担持CeO ₂ -ZrO ₂ 粉末 |
| 合成者 | (株)フルヤ金属 | (大)京都大学 | (株)フルヤ金属 |
| 手法・設備等 | 液相還元法 | フローリアクター(ラボ機) | ソルボサーマル連続フロー型製造装置(量産機) |

評価するにあたって、材料①のPdRuIr合金はCeO₂-ZrO₂に担持する必要がある。そこで、PdRuIr合金粉末をイオン交換水に分散させた液とCeO₂-ZrO₂をイオン交換水に分散させた液を混合し室温で12時間攪拌することでPdRuIr合金をCeO₂-ZrO₂の表面に吸着させた。その後、ロータリーエバポレータで水を除去することにより、PdRuIr担持CeO₂-ZrO₂を得た。材料②、③は、液相中で合金の生成とCeO₂-ZrO₂表面への担持を同時に行う手法で合成された材料である。比較対象のRh担持CeO₂-ZrO₂は、量産工程で一般的に用いられている含浸法で、Rh(NO₃)₃溶液をCeO₂-ZrO₂に担持させて調整した。

Evaluation of the applicability for an exhaust gas catalyst for motorcycles made of Rh alternative alloy materials

以下、PdRuIr 合金担持 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末、Rh 担持 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ 粉末をそれぞれ PdRuIr/CZ、Rh/CZ、と略して記述する。

5-2. モデルガス浄化性能評価

合金の粒径の異なる PdRuIr/CZ について、CO パルス吸着法による金属表面積評価とモデルガス浄化性能評価を行った。評価に用いた材料仕様、金属表面積評価結果、モデルガス評価の仕込み重量を表3に示す。

CO パルス吸着法は、金属の表面に化学吸着した CO ガスの量を測定し、金属の表面積や平均粒径を算出する手法である。この CO ガス吸着量は金属表面の活性点の指標となる。CO ガス吸着量から金属の表面積や平均粒径を算出する計算式には、原子量、密度、金属断面積といった元素固有の値を含む。今回は、それらの値が互いに異なる材料が評価対象となるため、CO ガス吸着量の値を用いて比較・検討を進めることとした。

表3 モデルガス浄化性能評価材料
(粒径 TEM データは (大) 京都大学、(株) フルヤ金属提供)

| 項目 | | 単位 | Rh/CZ | PdRuIr/CZ | | |
|-------------------------|--------------------|------------------------------------|-------|-----------|------|------|
| 材料仕様 | 粒径(TEM) | nm | <1 | 4.0 | 1.9 | 1.3 |
| | 金属濃度 | Wt% | 1.12 | 1.12 | 1.12 | 1.06 |
| | 合金材料 | — | — | 材料① | 材料② | 材料③ |
| CO パルス吸着法 測定結果 | CO 吸着量 | mL/g _{metal} | 259 | 70 | 114 | 236 |
| | 金属表面積 | m ² /g _{metal} | 521 | 135 | 221 | 457 |
| | 金属平均粒径 | nm | 0.9 | 3.0 | 1.8 | 0.9 |
| モデルガス 浄化性能評価 仕込み量 | Rh/CZ PdRuIr/CZ | mg | 179 | 170 | 170 | 189 |
| | Rh, PdRuIr | mg | 2 | 2 | 2 | 2 |

モデルガスの入りガス温度に対する浄化率を図2～4に示す。浄化性能が高い触媒は、浄化が開始する温度が低く、また、浄化開始後の浄化率が高い。PdRuIr/CZ は合金粒径が小さくなるほど、より低温で浄化が開始し、Rh/CZ に近づく傾向にあることが分かる。

各材料の CO ガス吸着量と50%浄化温度 T50 の関係を図5に示す。浄化性能が高い触媒は T50 の値が小さい。PdRuIr/CZ の CO ガス吸着量が増える程、T50 は Rh/CZ に近づく傾向にあることが示される。しかし、PdRuIr/CZ の CO ガス吸着量を Rh/CZ と同等にしたとしても、浄化性能は Rh/CZ には及ばないと考えられる。

モデルガス浄化性能評価により、PdRuIr/CZ が Rh/CZ と同等の浄化性能を示すには、Rh/CZ に対し CO ガス吸着量、つまり、活性点を増やす必要があることが分かった。

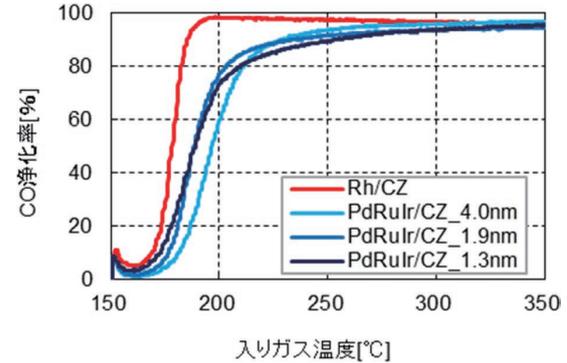


図2 モデルガス浄化率(CO)

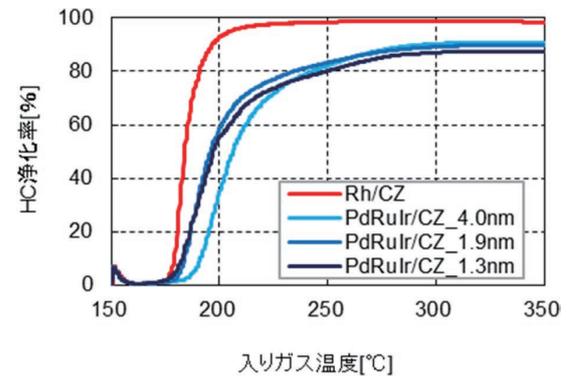


図3 モデルガス浄化率(HC)

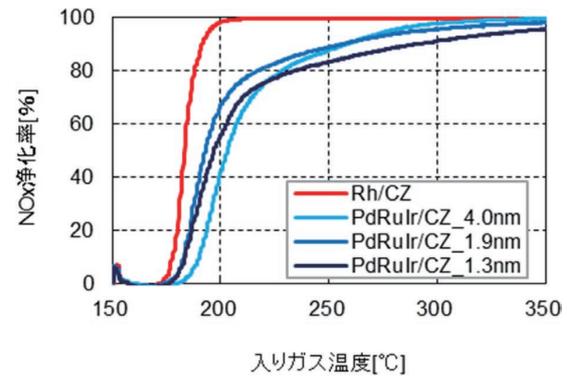


図4 モデルガス浄化率(NOx)

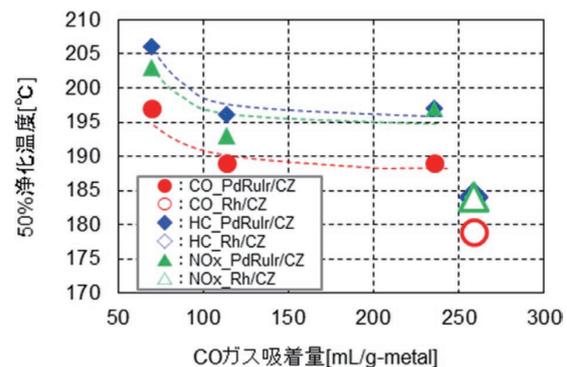


図5 CO ガス吸着量と50%浄化温度の関係

5-3. 実車評価

実車評価は、モデルガス浄化性能評価に対し空間速度(SV)が大きく、また、試験中にガス組成や温度が大きく変化する。そのため、モデルガス評価で互いに同等の性能を示した触媒材料であっても、実車評価で差異が生じる場合がある。今回、PdRuIr/CZの浄化性能がRh/CZと同等になり得るための活性点の狙いについて、実車評価におけるモード排出量の値を用いて検討を行った。

実車評価用のPdRuIr触媒はPdRuIr/CZ、 Al_2O_3 、無機バインダーを混合したスラリーを調整し、メタルハニカムに塗布、焼成して試作した。Rh触媒も同様の手法で試作した。

触媒1個分に換算したCOガス吸着量比とモード排出量の関係を図6～8に示す。PdRuIr触媒のCOガス吸着量がRh触媒と同等である場合、PdRuIr触媒のCO排出量は、Rh触媒のCO排出量のばらつき範囲内に収まることが予想される。一方、THC排出量、NOx排出量はRh触媒と差異がある。PdRuIr触媒のCOガス吸着量と、THC、NOx排出量は凡そ比例関係にあり、Rh触媒の約2倍のCOガス吸着量を有すれば、Rh触媒と同等の浄化性能が得られる可能性がある。

5-4. Rh代替となり得るPdRuIr触媒の仕様検証

検証のために、触媒1個分に換算したCOガス吸着量比がRh触媒に対し2倍となるようにPdRuIr触媒を調整した。PdRuIr/CZは表2の材料③を用いた。この時の金属担持量はRh触媒が0.2g/L、PdRuIr触媒が0.85g/Lである。

EU3モード走行時の排出ガス量、その時の浄化率をそれぞれ、図9、図10に示す。浄化率は、触媒を担持していないハニカムを装着してモード排ガス測定を行ったときの排ガス量を触媒通過前のガスの値として求めた。

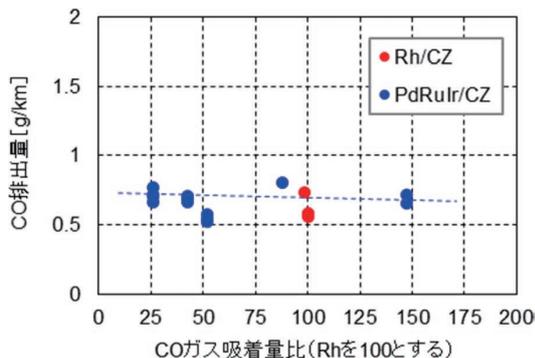


図6 触媒のCOガス吸着量比とCO排出量の関係

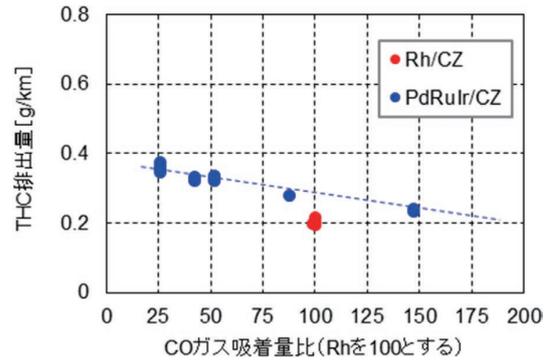


図7 触媒のCOガス吸着量比とTHC排出量の関係

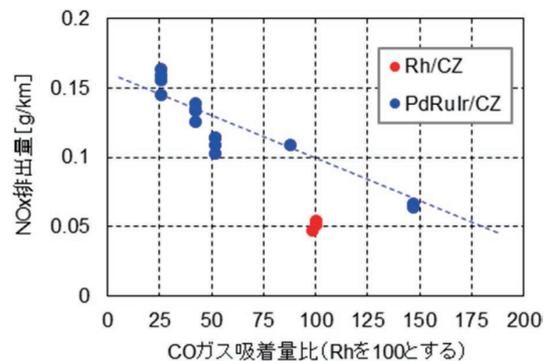


図8 触媒のCOガス吸着量比とNOx排出量の関係

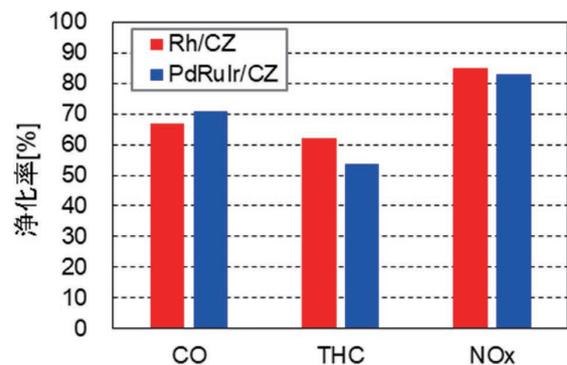


図9 EU3モード排出量

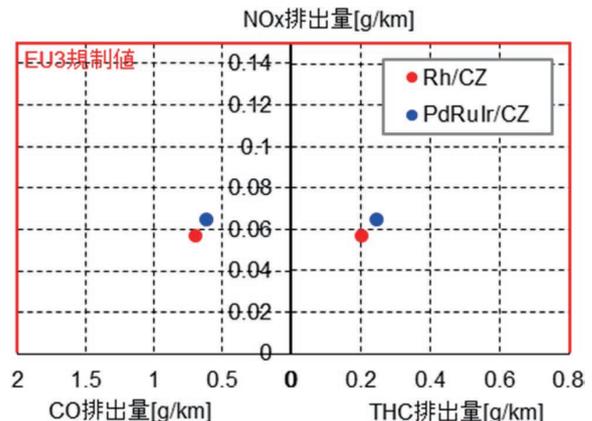


図10 EU3モード排ガス試験における浄化率

排出ガス種類によって、多少の優劣はあるものの、CO ガス吸着量比を Rh 触媒の2倍とした PdRuIr 触媒は、Rh 触媒とほぼ同等の浄化性能が得られることを確認できた。

今回はまず、EU3規制への適用評価を行ったが、地域によっては EU4/EU5規制が施行されている。これらの規制に対応するためには、耐熱性・耐被毒性といった耐久性能の確保が必須となる。今後の課題は、耐久性能の確認およびその強化であると考えている。

6 おわりに

ACCEL プログラムで開発された PdRuIr 合金材料は、二輪車用排出ガス浄化触媒の Rh の代替材料となる可能性を見出すことができ、また、Rh と同等の性能を得るための初期の材料仕様の狙いを定めることができた。

今後は、EU4/EU5向けの触媒をターゲットとし、耐久性能の確保を目標に活動を進めたい。

■謝辞

ACCEL プログラム「元素間融合を基軸とする物質開発と応用展開」の研究代表者の国立大学法人京都大学 北川宏先生、プロジェクトマネージャーの三井化学株式会社 岡部晃博氏、合金材料をご提供いただいた国立大学法人京都大学、株式会社フルヤ金属殿をはじめとする、関係者の皆様に感謝申し上げます。

■参考文献

- [1] K. Kusada, H. Kobayashi, R. Ikeda, Y. Kubota, M. Takata, S. Toh, T. Yamamoto, S. Matsumura, N. Sumi, K. Sato, K. Nagaoka, H. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, 1864, (2014).
- [2] <https://www.jst.go.jp/pr/announce/20140122/>
- [3] K. Sato, H. Tomonaga, T. Yamamoto, S. Matsumura, D. Zulkifli, T. Ishimoto, M. Koyama, K. Kusada, H. Kobayashi, H. Kitagawa, K. Nagaoka, *Sci. Rep.*, 6, 28265, (2016).
- [4] K. Kusada, D. Wu, Y. Nanba, M. Koyama, T. Yamamoto, X. Q. Tran, T. Toriyama, S. Matsumura, A. Ito, K. Sato, K. Nagaoka, O. Seo, C. Song, Y. Chen, N. Palina, L. S. R. Kumara, S. Hiroi, O. Sakata, S. Kawaguchi, Y. Kubota, H. Kitagawa, *Advanced Materials*, 33, 2005206 (2021).

■著者



赤穂 夏来
Natsuki Ako
生産技術本部
材料技術部



多々良 俊哉
Shunya Tataka
生産技術本部
材料技術部