

報告番号 乙第 5416 号

# 塩基性物質により機能複合化した 自動車排気浄化触媒に関する研究

新 庄 博 文



①

塩基性物質により機能複合化した  
自動車排気浄化触媒に関する研究

1998年

新庄博文

# 目次

第1章 序論	1
1章-1節 はじめに	1
1章-2節 自動車排気浄化触媒の歴史	2
1章-3節 自動車排気浄化触媒の特徴と触媒構成	3
1章-4節 自動車排気浄化触媒の既往の研究	6
1章-5節 現状の課題と本研究の意義およびねらい	9
1章-6節 本研究の目的および概要	12
参考文献	14
第2章 2成分ガス反応系における雰囲気変動下での貴金属触媒の反応挙動	19
2章-1節 緒言	19
2章-2節 炭化水素-酸素反応系における雰囲気変動下での白金、 パラジウムおよびロジウム触媒の反応挙動	20
2.2.1 はじめに	20
2.2.2 実験方法	20
2.2.3 結果と考察	23
2.2.4 まとめ	28
2章-3節 一酸化窒素-水素反応系における雰囲気変動下での白金、 パラジウムおよびロジウム触媒の反応挙動	29
2.3.1 はじめに	29
2.3.2 実験方法	29
2.3.3 結果と考察	30
2.3.4 まとめ	34
2章-4節 貴金属触媒の各種2成分反応系での触媒活性と雰囲気 変動効果	35
2章-5節 総括	37
参考文献	38

第3章 貴金属触媒の高温熱劣化に及ぼす雰囲気の影響	41
3章-1節 緒言	41
3章-2節 実験方法	42
3章-3節 結果と考察	44
3章-4節 総括	55
参考文献	56
第4章 パラジウム三元触媒への塩基性成分添加効果	59
4章-1節 緒言	59
4章-2節 パラジウム三元触媒の窒素酸化物 (NO <sub>x</sub> ) 還元活性に及ぼすバリウム添加効果	60
4.2.1 はじめに	60
4.2.2 実験方法	60
4.2.3 結果と考察	63
4.2.4 まとめ	71
4章-3節 パラジウム三元触媒の炭化水素酸化活性への塩基性成分添加効果	72
4.3.1 はじめに	72
4.3.2 実験方法	72
4.3.3 結果と考察	74
4.3.4 まとめ	79
4章-4節 ランタンおよびバリウム添加パラジウム三元触媒の耐久性	80
4.4.1 はじめに	80
4.4.2 実験方法	80
4.4.3 結果と考察	82
4.4.4 まとめ考察	91
4章-5節 総括	93
参考文献	95

第5章 酸化雰囲気下での白金触媒への雰囲気変動効果	97
5章-1節 緒言	97
5章-2節 実験方法	97
5章-3節 結果と考察	100
5章-4節 総括	108
参考文献	109
第6章 結論	111
6章-1節 本研究の概要	111
6章-2節 結果総括	112
6章-3節 パラジウム三元触媒の実用例	114
6章-4節 NO <sub>x</sub> 吸蔵還元型三元触媒の実用例	115
6章-5節 今後の課題	116
参考文献	118
本論分に係わる論文	119
その他の関係論文	121
共同研究者一覧	123
謝辞	124

# 第1章 序論

## 1章-1節 はじめに

今日、自動車は我々の暮らしに無くてはならないものである。毎年世界で、約5000万台の自動車が新たに生産され、地球上には6億台以上の自動車を使用されている [1]。一方、地球環境保全の観点から、自動車の排気に含まれる一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC)、窒素酸化物 (NOx) などの大気汚染物質を低減するために、自動車排気浄化触媒は必要不可欠なものになっている。図1-1に日本の触媒出荷額を示す。触媒出荷の半分以上が自動車排気浄化触媒であり、自動車排気浄化触媒は触媒産業の中心的な製品である。

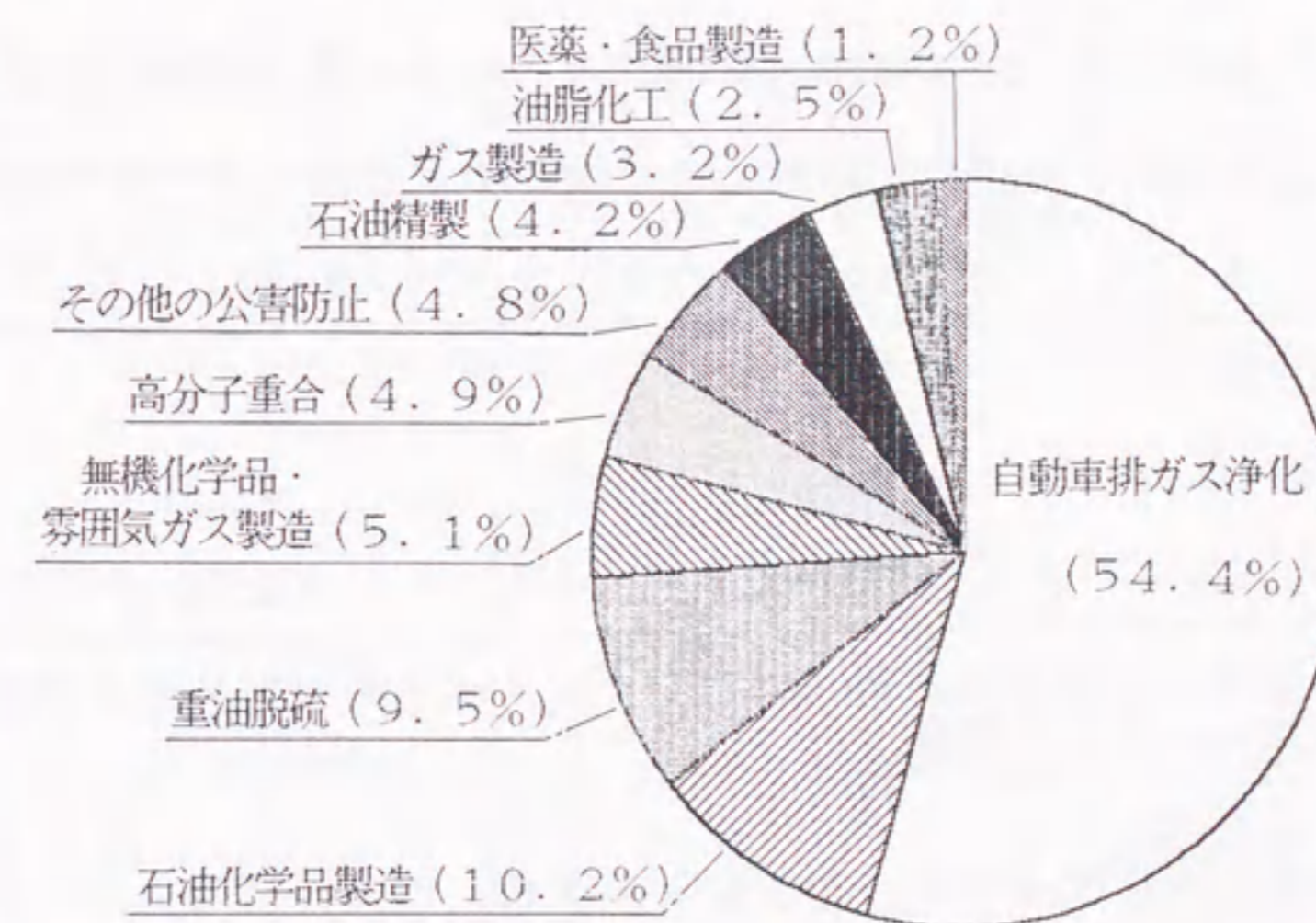


Fig.1-1. The gross proceeds of catalysts in Japan(1987) [2].

本触媒は、自動車排気中の数ppmから数%の濃度域にあり、かつ有害成分であるCO、HC、およびNOxを無害な二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>)、水 (H<sub>2</sub>O) と窒素 (N<sub>2</sub>) に浄化するために使用されている。自動車排気は運転条件により、流量、組成および温度が大幅に変化する。流量は数0/min~数100/min、組成は酸化から還元雰囲気、温度は室温から1000℃付近にまで至る。また、自動車排気中には、ガソリンや潤滑油に由来する硫黄、リン、そして鉛などの触媒にとっての被毒物質が含まれている。自動車排気浄化触媒は

これらの条件下で10万Km以上の走行に対応する長時間の使用に耐えなければならない。この点、化学工場で使用されている触媒に比べ、著しく過酷な条件下で使用されると言える。

本章では、まず、自動車排気浄化触媒の歴史、特徴と触媒構成、既往の研究について述べ、現状の課題と本研究の意義、目的および概要を示す。

### 1章-2節 自動車排気浄化触媒の歴史

1970年代当初、アメリカ西海岸、ロサンゼルス市の光化学スモッグに端を発した大気汚染防止の動きは、その後、日米両国において厳しい自動車排気規制をもたらした。表1-1に米国のマスキー値と日本の53年規制値を示す。規制値は当時の自動車排出エミッションの約90%を減少させる値に相当した。

Table 1-1. Emission regulations in US and Japan

	米国 (マスキー値) <sup>1)</sup> [g/mile]	日本 (53年規制) <sup>2)</sup> [g/km]
HC	0.41	0.25
CO	3.4	2.1
NOx	0.4	0.25

<sup>1)</sup>: 米国LA#4モード走行試験 (ロサンゼルス市内の走行条件を模擬したもの)  
<sup>2)</sup>: 日本10モード走行試験

これらの規制値に対応するため、エンジンの改良、排気再循環システム、マニフールドリアクタ、燃料改質、および触媒コンバータなど様々な排気対策が検討された。これらのうち、適切な触媒開発の進展とともに触媒を利用した排気浄化システムが最も有効な手段であることが認められ採用された。1974年には酸化触媒、1977年にはCO、HC、およびNOxの三成分を同時に除去する三元触媒システムが実用化された [3]。ここに、自動車排気浄化触媒の基本技術が確立され、それ以降、三元触媒はほとんどのガソリンエンジン車に搭載されている。

### 1章-3節 自動車排気浄化触媒の特徴と触媒構成

自動車排気は、エンジン内におけるガソリンなどの燃料の燃焼により生成するCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>OおよびN<sub>2</sub>が主成分であるが、不完全燃焼による未燃のHC、COおよび水素 (H<sub>2</sub>) などの還元性ガス、高温燃焼のため生成するNOxや酸素 (O<sub>2</sub>) などの酸化性ガスを含む。また、燃料中の硫黄などに由来する二酸化イオウや硫化水素、亜酸化窒素、アンモニアなどが含まれる場合もある。これらの成分の排気中の組成は、自動車の運転条件により大きく変化する。通常ガソリンエンジン排気中のHC、CO、およびNOxの規制対象ガスとO<sub>2</sub>およびCO<sub>2</sub>組成を図1-2に示す。横軸は空気と燃料の重量比 (空燃比: A/F) を示しており、空燃比が14.6の化学当量点 (または理論空燃比) を境に、空燃比がそれより小さい場合は燃料過剰の還元雰囲気、大きな場合は燃料不足の酸化雰囲気となる。

自動車排気浄化用の三元触媒の空燃比に対する浄化特性を図1-3に示す。CO、HCは酸素過剰雰囲気、NOxは還元雰囲気下で浄化され易く、3成分とも高い浄化率が得られるのは化学当量点の理論空燃比近傍のみである。理論空燃比では排気中の酸化性ガスと還元性ガスとが化学的に当量存在するため、触媒上で酸化・還元反応が過不足なく起こり、すべて、H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>およびN<sub>2</sub>のいずれかになる。

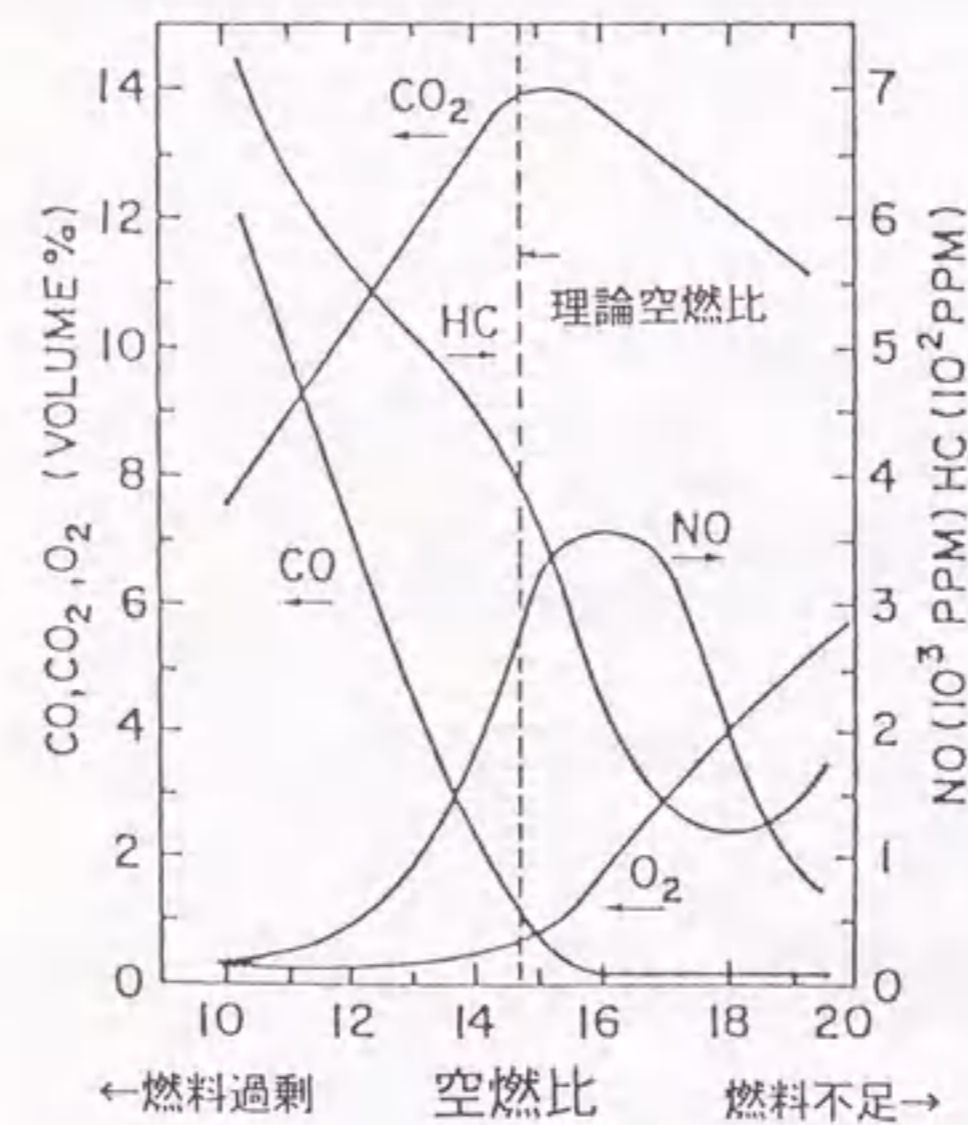


Fig.1-2. Concentration of CO, NO and HC (as hexane) emitted by a spark-ignited i.c. engine as a function of the intake air to fuel ratio [4].

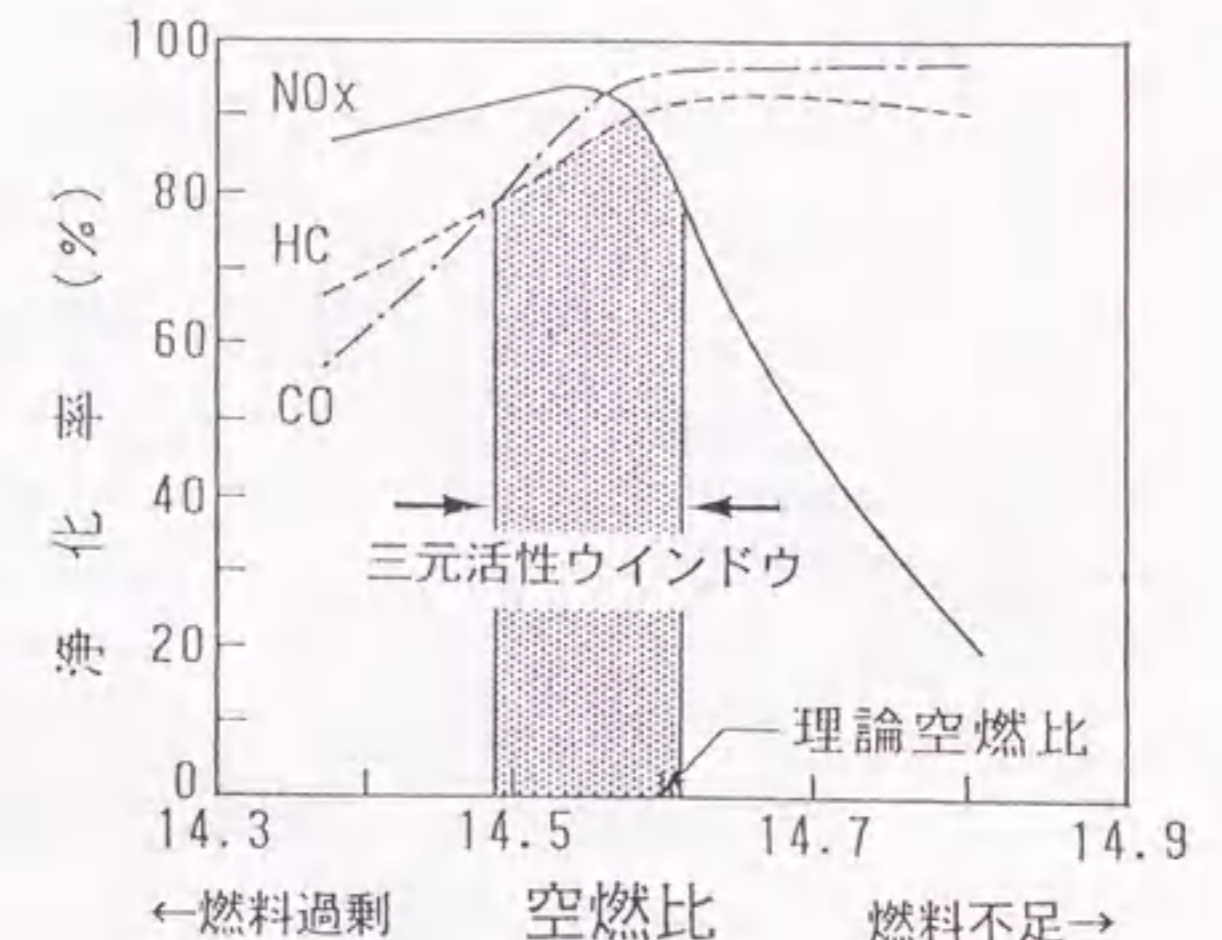


Fig.1-3. Performance of 3-way catalyst as a function of air to fuel ratio.

先に述べた三元触媒システムの構成を図1-4に示す。このシステムは酸素センサーを用い、その信号を燃料供給側にフィードバックして燃料供給量を制御することで、エンジン排気の空燃比を常に理論空燃比近傍に制御し、3成分とも高い浄化率を得るものである。このため自動車排気は化学当量点を中心に酸化雰囲気と還元雰囲気とを繰り返す雰囲気変動流となる。

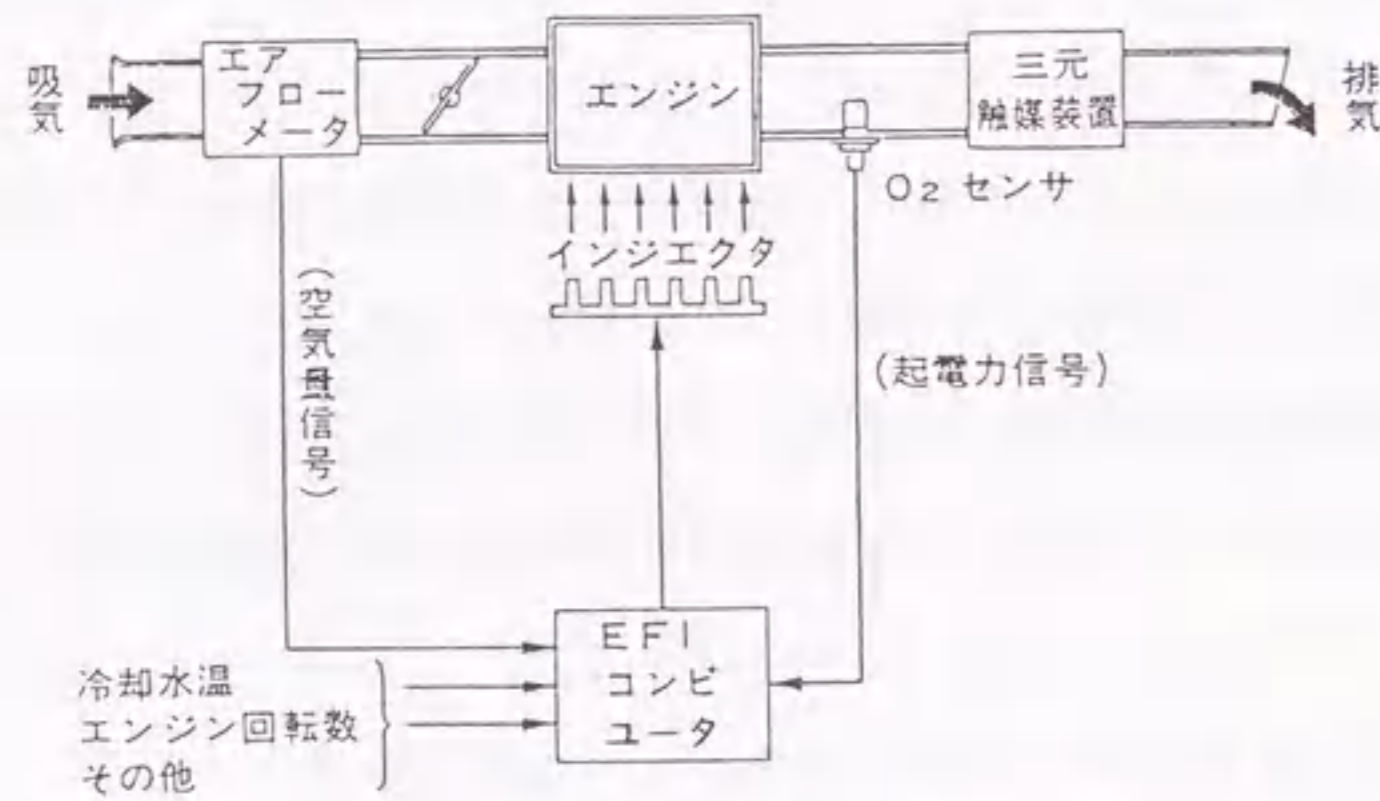


Fig.1-4. TOYOTA EFI engine control system.

自動車排気浄化触媒は、活性種を貴金属とし、それを高分散に担持する担体、および触媒性能の向上や機能付与のための助触媒から構成されている。図1-5に一般的に用いられているモノリス触媒の概略を示す。

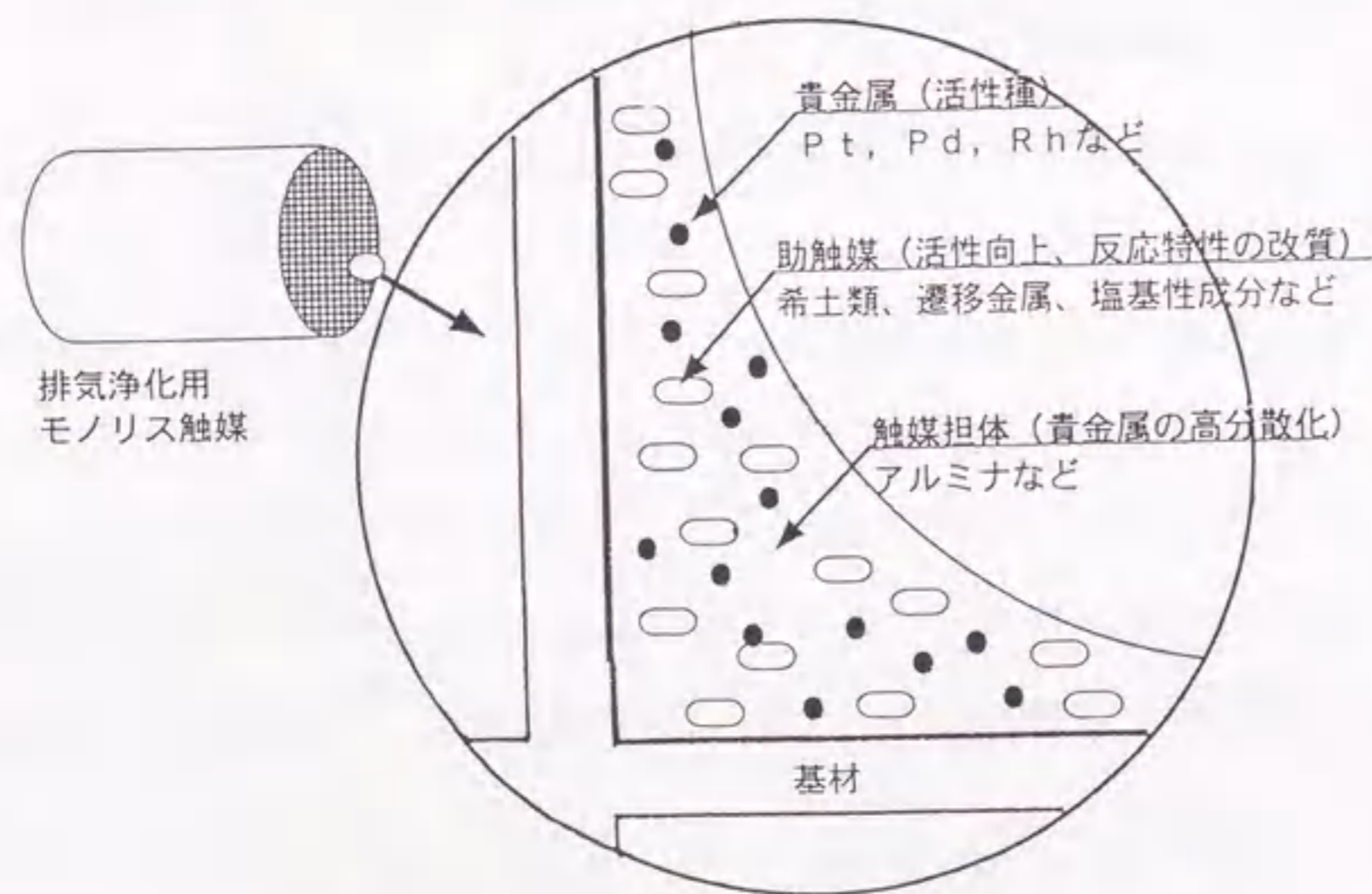


Fig.1-5. Automotive exhaust monolithic catalyst.

触媒は主に $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ の組成からなるコーゼライト製のモノリス基材上に数 $100\mu m$ の厚さで担持されている。貴金属としては主に白金 (Pt) とロジウム (Rh) であり、これらを補うものとして、PtやRhの一部をパラジウム (Pd) とする場合がある。触媒担体としては、比表面積が高く、かつ高い耐熱性を有するアルミナなどの酸化物が主に用いられている。助触媒には様々なものが用いられているが、酸化セリウムは必須な助触媒の一つである。自動車排気は化学当量点を中心に酸化雰囲気と還元雰囲気とを繰り返す変動流であり、三元触媒では化学当量点からはずれるとCO、HCもしくはNOxのいずれかが浄化されなくなる。酸化セリウムを添加すれば、酸化セリウムの”酸素ストアレージ能”により、雰囲気変動が緩和される [5-13]。なお、”酸素ストアレージ能”とは、4価の $CeO_2$ が還元雰囲気では容易に還元されて3価の $Ce_2O_3$ となり、見掛け上酸素を供給し、また、逆に酸化雰囲気となった場合、4価となり、酸素を見掛け上、貯蔵することを意味する。助触媒としては、酸化セリウム以外に、触媒活性向上や硫化水素のスカルベンジャとしての酸化ニッケルやNOxの低温活性向上用に酸化ランタンなどが用いられている [14-18]。

自動車排気浄化触媒の形態と構造を図1-6に示す。1970年代の導入当初の触媒はペレットタイプのものであったが、現在では、エンジン出力への影響を考慮して、圧力損失の小さなモノリスタイプが主流である。また、さらに圧力損失の低下と暖気性の良さを考慮したメタルモノリスタイプのものも使われるようになってきた。

形態	構造		
	基材・担体	マクロ構造	
ペレット	球状アルミナ	貴金属担持層 アルミナ 2~4 mm	活性成分 細孔 貴金属担持層 (10~400 μm) アルミナ
モノリス	セラミックス	コーディエライト 厚さ t t=150 ~300 μm	アルミナコート層 (10~50 μm) 活性成分 コーディエライト
	メタル	メタル	アルミナコート層 (10~50 μm) 活性成分 メタル

Fig.1-6. Structure and morphology of automotive exhaust catalyst [19].

車両中に組み込まれた触媒コンバータの一例を図1-7に示す。車種によって異なるが、触媒コンバータはエンジン直下あるいは図1-7に示したような車両フロア下に設置されるのが一般的である。

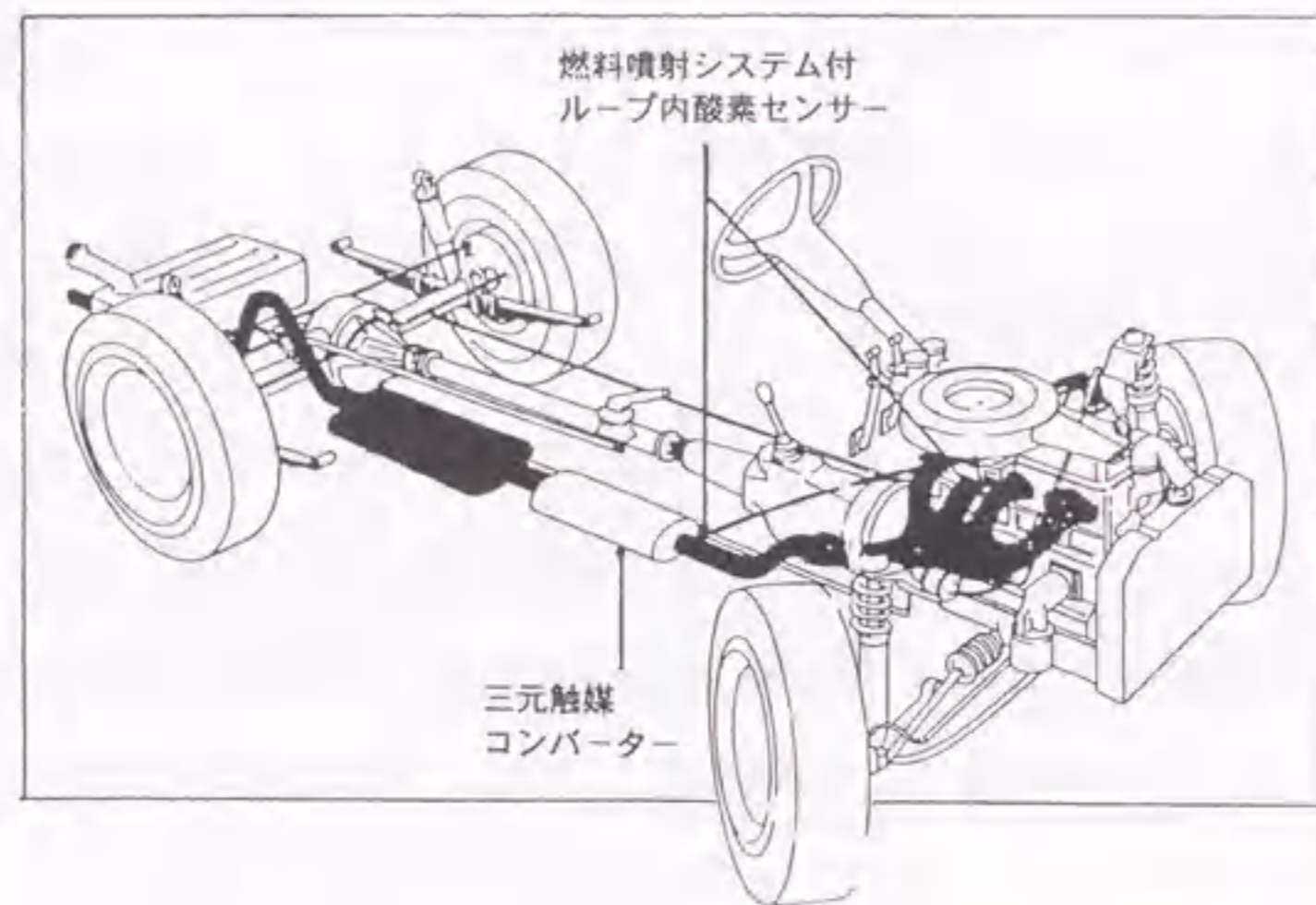


Fig.1-7. Catalytic converter in automobile.

#### 1章-4節 自動車排気浄化触媒の既往の研究

自動車排気浄化触媒に関しては、それを構成する活性種、助触媒、および担体毎に様々な検討がなされており、数多くの報告や総説が出されている [20-25]。しかし、自動車排気に特有の雰囲気変動下での触媒反応挙動や活性種である貴金属の熱劣化などの自動車排気浄化触媒としての基本特性に関する研究は十分であるとは言えない。

エンジン排気の雰囲気変動については、Canale, Seiter, Enghらが雰囲気変動周期が1秒前後であることを報告している [26-28]。Gandhiらは、自動車排気浄化触媒に酸化セリウムを添加すれば、雰囲気変動が緩和されることを示した [5]。Schlatter, Herz, Hegedus, Adaviらは、エンジン排気を用いた自動車排気浄化触媒の雰囲気変動下での特性について調べ、雰囲気変動が小さいほど高い触媒活性を示すことを報告している [13, 29-31]。雰囲気変動下での研究は、エンジン実験以外にも、排気を模擬した排気モデルガスやCO-O<sub>2</sub>反応などの単純な反応系についても検討されている。

Taylorらは非対称に空燃比を変動させた排気モデルガスを用い、アルミナ担持Pt/Rh触媒の反応特性について報告している [32]。Hegedusらは、アルミナ担持Pt触媒のCO-O<sub>2</sub>-NO反応について研究し、雰囲気変動周期が短いほど触媒活性は高くなると述べてい

る [33]。Schlatterらは、雰囲気変動下でCO転化率が向上する理由として水性ガスシフト反応の活性が向上すること、および酸化セリウムの添加でさらにこの反応が促進されることを挙げている [11]。一方、Herzらはこの現象に対して水性ガスシフト反応よりはむしろCOとO<sub>2</sub>との酸化反応の向上によるものと考えている [34]。村木と著者らは、エンジン排気および排気を模擬した排気モデルガスを用い、アルミナ担持貴金属触媒の雰囲気変動下での反応特性を調べ、雰囲気変動のない定常条件下と比較して、雰囲気変動下では触媒活性が向上する場合があります、特に、PtやPd触媒ではその傾向が顕著であること、および触媒活性は雰囲気変動の周期や振幅およびガス組成に依存することを見出した [35]。また、村木らは排気ガス成分中のCOに着目し、CO-O<sub>2</sub>やCO-NOの2成分ガス反応系を用いて、貴金属触媒の雰囲気変動下での反応挙動を調べ、排気モデルガスで見られたのと同様の雰囲気変動効果があることを明らかにした [36]。自動車排気中にはCO以外にも種々のガス成分が含まれており、排気浄化反応を把握するためには、各種2成分ガス反応系での雰囲気変動下の反応特性や反応機構について明らかにする必要がある。

自動車排気浄化触媒の劣化の主因として、高温下での熱劣化がある。触媒担体のアルミナの耐熱性向上は、アルカリ土類や希土類化合物の添加が有効であり、特に、酸化ランタンの添加が最も効果的であることが報告されている [37-40]。また、助触媒である酸化セリウムは酸化ジルコニウム、酸化ランタンなどの添加で耐熱性が向上することが報告されている [18, 41-43]。活性種の貴金属については、そのシンタリング速度に影響する因子について、主に、貴金属が担持されている担体や触媒構成成分の種類、およびその純度、担体や基材の形態、触媒が使用される雰囲気、温度、時間などがあることが報告され、総説も出されている [44-47]。しかし、自動車排気浄化触媒のシンタリング挙動については、十分に明らかにされておらず、また、貴金属シンタリングの触媒活性への影響も明確ではない。

ところで、自動車排気浄化触媒の性能向上に関しては、本触媒の導入以来、絶えず改良が行われてきている。これまで、既に述べたペレットタイプからモノリスタイプへの形状の変化以外に、主として、担持する貴金属の高分散化や耐熱性の向上が図られてきた [18, 48-55]。前者は省資源かつ低コスト化を目指して行われたもので、触媒担体や貴金属担持法の改良により進められてきた [48-52]。また、後者は、1000℃付近の温度に曝されても耐えられるように、触媒担体であるアルミナや助触媒である



酸化セリウムの耐熱性向上などが図られてきた [18, 53-55]。

PtやRhを使用しない自動車排気浄化触媒については、Pd、イリジウム (Ir) およびルテニウム (Ru) などの貴金属や各種遷移金属を用いた触媒での検討が行われてきた。Pd触媒は自動車排気特有の雰囲気変動下で高い触媒活性を示すが、NOx浄化活性が低いという問題点が指摘されている [56-59]。また、Gandhiら、Adamsらは、Pd触媒にモリブデンやタングステンなどの成分を添加し触媒活性の向上を検討している [60, 61]。村木と著者らは、Pd触媒にランタン (La) などの希土類成分を添加すると、NOx浄化活性がPt/Rh触媒並に向上することを見出した [62, 63]。ただし、Laを添加したPd触媒では、自動車排気浄化触媒としての耐久性が乏しいという問題点がある。一方、Ir、Ruおよび遷移金属を活性種として用いた触媒は、ある条件下では高い活性を示すものの、Ir、Ruは高温、酸化雰囲気下で飛散する問題があり、また遷移金属は硫黄被毒や耐熱性に乏しい [64-76]。

一方、酸素過剰下でNOxを還元する触媒としては、銅イオン交換ゼオライト (Cu/ゼオライト)、Pt担持触媒、アルミナや各種酸性酸化物触媒などが報告されている [77-85]。Cu/ゼオライトは酸素過剰下でHCによりNOxを還元する触媒として高性能を示すことが知られているが、自動車排気浄化触媒としての耐久性に乏しく、実用は困難である。Pt担持触媒はCu/ゼオライトに比べ、耐久性に優れると考えられるが、NOx還元活性、N<sub>2</sub>への選択性は劣るという問題点がある。また、アルミナや各種酸性酸化物触媒は自動車排気浄化触媒としてのNOx還元性能をほとんど示さない。以上のように、希薄燃焼エンジン用触媒として適用可能な酸素過剰下で活性な触媒は、これまでのところ見い出されていない。

### 1章-5節 現状の課題と本研究の意義およびねらい

近年、地球環境保全の観点から、排気規制のより一層の強化が進められている。米国カリフォルニア州ではLEV規制 (Low Emission Vehicle) が設定され、求められている規制値はマスキー法の規制値の1/10、すなわち、未規制値の1/100以下にあたる。また、排気規制が日・米・欧以外のアジア、中南米、オセアニアなど全世界的に展開される動きがあり、自動車に装着される排気浄化触媒の需要も増加している。しかしながら、自動車排気浄化触媒の活性種であるPtやRhは資源的に希少であるため、現在の触媒のまま、この需要に応じることがきわめて困難である。表1-2に貴金属資源の埋蔵量とその比率、図1-8にPt、PdおよびRhの用途を示す。PtやRh、特にRhは量的にも少なく、かつ、現状では、その大部分が自動車排気浄化触媒に用いられている。自動車排気浄化触媒の全世界的な普及のために、PtやRhを用いない触媒、例えば埋蔵量の比較的多く、資源的に余裕のあるPdを主成分とする触媒の開発が求められている。

Table 1-2. Various mines of platinum group metals and the mine ratio of them [86].

	南ア Bushveld Complex		カナダ	ロシア	コロンビア	米国
	Merensky Reel	UG2	Plat Reef	Sudbury	Norilsk	Stillwater
埋蔵量 (千トン)	17*	32*	12*	0.3	6	1*
Pt	59	42	42	38	25	93
Pd	25	35	46	40	71	1
Ru	8	12	4	2.9	1	4.0
Rh	3	8	3	3.3	3	2
Ir	1	2.3	0.8	1.2		3
Os	0.8		0.6	1.2		1
Au	3.2	0.7	3.4	13.5		0.5

\*: 垂直深度1200mまで計算

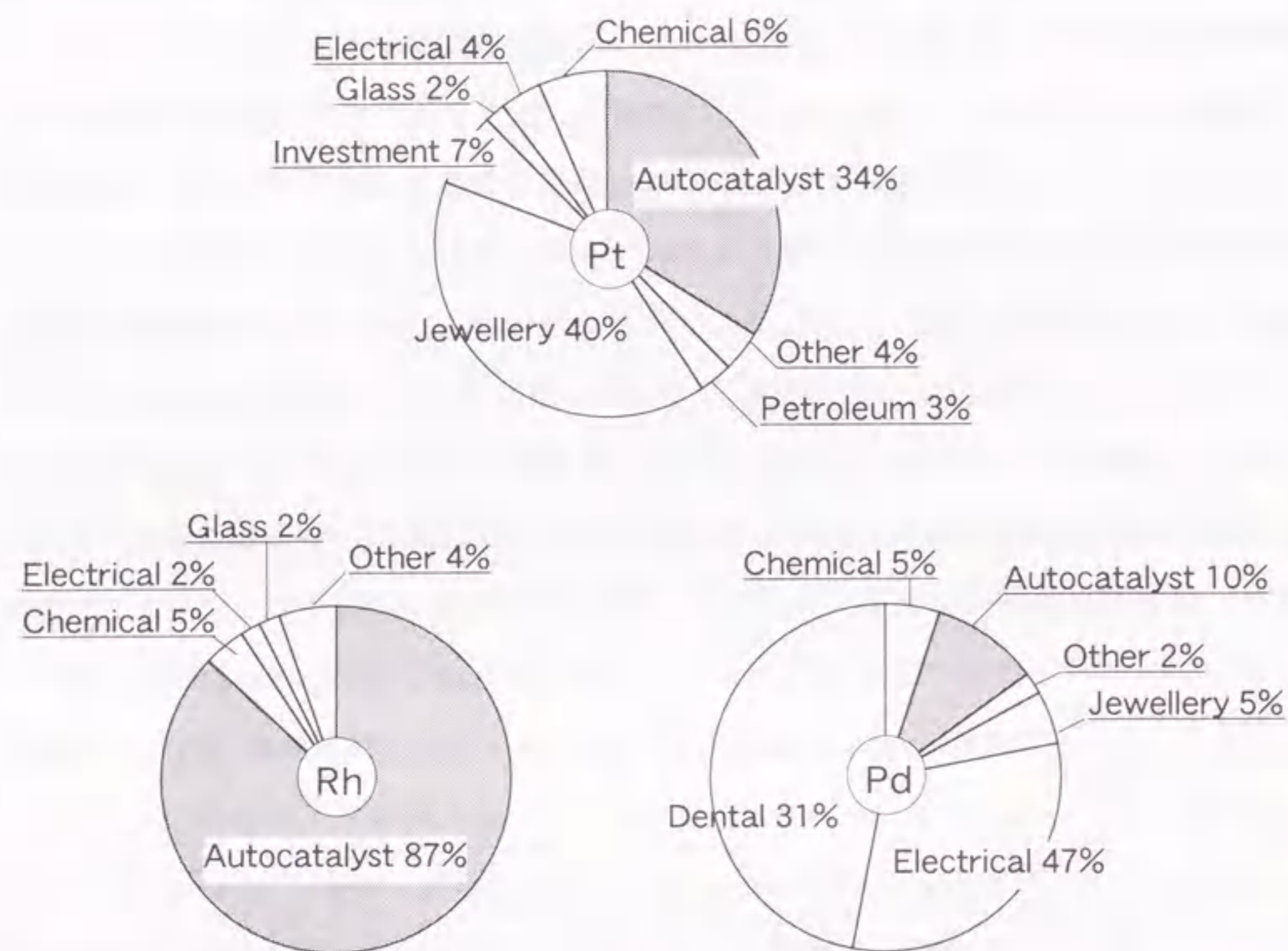


Fig.1-8. Platinum metals demand in the world (1972) [87].

一方、もうひとつの環境問題として地球温暖化がある。自動車としては、CO<sub>2</sub>排出を低減することで対応する必要がある。すなわち、従来の自動車に比べて、より燃費の良い希薄燃焼エンジンを用いた自動車であるガソリン・リーンバーン車やディーゼル車などが好ましいと考えられている。ただし、これらの排気は過剰のO<sub>2</sub>を含む酸化雰囲気であるため、従来の三元触媒は酸化触媒として働くだけで、NO<sub>x</sub>を浄化することが出来ない。以上のような理由により、酸化雰囲気下でNO<sub>x</sub>を浄化する触媒の開発が強く望まれている。

本研究の意義は、これらの要求に応じて、新規な自動車排気浄化触媒を開発し、かつ、それらの作用や反応機構を明らかにすることにある。

一般に実用触媒は、活性種である主触媒成分以外に担体や助触媒などの第2成分が添加されている。これらの第2成分を添加すると、次に述べるような様々な複合触媒機能が発現し、触媒活性、反応選択性および耐久性が改善されることが知られている [5-19, 88-90]。

- (1) 分散効果：触媒成分を分離させてシンタリングを防止する。
- (2) 粒子径制御：触媒成分を反応や耐久性に適した粒子径に制御する。
- (3) 希釈効果：触媒成分の密度を調節することで反応選択性を変化させる。局所的な加熱の防止効果もある。
- (4) 結晶構造の制御：触媒成分の結晶構造を安定化させ、耐久性を向上させる。
- (5) 幾何学的配置の制御：触媒成分を反応や耐被毒性に優れた配置で安定化する。
- (6) 化合物の生成：主触媒成分と第2成分とが化合物を形成し、新たな活性点となる。
- (7) 金属触媒の電子密度の制御：添加物から主触媒成分の金属に電子が供給され、触媒活性や反応選択性が変化する。
- (8) スピルオーバー作用：触媒成分からあふれた活性化された物質をため、活性向上に寄与する。
- (9) 雰囲気制御：雰囲気や温度などの反応条件の変化に伴い、酸素などを吸放出し、触媒成分近傍の雰囲気を調整する。
- (10) 複数活性点の共同作用：異なる複数の触媒成分の各機能を逐次あるいは並列的に利用して反応を促進する。
- (11) 副反応の活性点の阻害：副反応を起こす活性サイトに被毒物質として第2成分を吸着させると反応選択性が向上する。
- (12) 反応物分子の姿勢制御：主触媒成分の金属触媒表面に光学活性物質などをのせ修飾すると、反応物分子の姿勢が制御され反応選択性が向上する。
- (13) 成型性(主に担体)：触媒を望ましい形状にし、機械的強度を高める。
- (14) 形状選択性(主に担体)：ゼオライト、層間化合物を担体に用いると、分子篩効果によって特定サイズの分子のみを選択して反応させることができる。
- (15) 比表面積の拡大(主に担体)：比表面積の大きな担体では触媒成分の比表面積が増大する。

ところで、自動車排気浄化触媒は1章-1節で示したように、流量、組成、温度が大幅に変化する条件下で、高温かつ長時間の使用に耐えなければならない。そのため、主

触媒成分はPt、Rhなどの貴金属、担体は比表面積が大きくかつ高い耐熱性を有するアルミナなどの酸化物に限定される。すなわち、先に述べた課題に対応する新規な自動車排気浄化触媒の開発に対しては、助触媒成分の添加によって、上記(7)、(9)、(10)などの新しい機能を自動車排気浄化触媒に付与し、それらを複合化して、触媒の活性や反応選択性を向上させることが好ましい。

これらの機能を付与するものとして塩基性物質が考えられる。塩基性物質の塩基点は、反応物から水素イオンを引き抜いたり、電子対を与えたりする作用を示すと考えられており、有機合成反応での、二重結合異性化、アミノ化や水素化などの付加反応、および、アルコールの脱水素と脱水反応などに利用されている[91]。また、塩基性の付与により、活性や反応選択性が変化することが、ブテン酸化のピスマス・モリブデン複合酸化物触媒の組成比を変化させた場合、あるいは、COの水素化における貴金属触媒用担体の塩基性の影響などの反応で報告されている[92]。ただし、これまで、自動車排気浄化触媒への塩基性物質の添加は、触媒活性を低下させるため好ましくないと考えられており、報告例も少ない[93-95]。

本研究では、塩基性物質を添加して、活性点である貴金属へ電子的な作用を及ぼし、排気浄化反応の特性を改質させること、並びに、塩基性特有の酸性物質との親和性を利用し、酸性ガスであるNO<sub>x</sub>を触媒活性点近傍に吸着させることなどをねらいとした。

#### 1章-6節 本研究の目的および概要

本研究は、自動車排気浄化触媒に求められる1章-5節で示した2つの課題、すなわち、PtやRhを用いない三元触媒の開発、および希薄燃焼エンジン用のNO<sub>x</sub>浄化触媒の開発を目的とした。

そのために、まず、活性種であるPt、Pd、およびRhをアルミナに担持した触媒(Pt、PdおよびRh触媒)の、従来、明確でなかった自動車排気浄化触媒としての基本特性、すなわち、自動車排気特有の雰囲気変動下での反応特性や触媒耐久性に関係する活性種のシタリング挙動などを明らかにする。次に、それらを基に、前者の課題に関しては、資源的に余裕のあるPdに着目し、Pd触媒の三元触媒としての欠点の克服、すなわち、化学当量点や還元雰囲気下でのNO<sub>x</sub>還元活性の向上、また、後者の課題に関しては、Pt触媒の希薄燃焼エンジン排気モデルガス、雰囲気変動下でのNO<sub>x</sub>浄化活性の向上に対して、それらの触媒に塩基性物質を助触媒として添加し、新しい機能を付与すること

で解決を図った。

本論文は7章よりなり、2章以下の内容は次のとおりである。

第2章においては、自動車排気に特徴的な雰囲気変動条件下でのPt、RhおよびPd触媒の反応挙動を、酸化性ガスと還元性ガスとからなる各種2成分ガス反応系で調べるとともに雰囲気変動下で触媒活性が向上する原因を明らかにする。

第3章においては、自動車排気を模擬した排気モデルガス中の酸素濃度を0から20%まで変化させて、1000または1100℃の高温下で耐久試験したPt、Pd、Rh、Pt/RhおよびPd/Rh触媒の触媒活性と貴金属のシタリングとの関係を調べ、貴金属触媒の熱劣化に関する基本特性を明らかにする。

第4章においては、Pd触媒の欠点であるNO<sub>x</sub>還元活性がバリウム成分(Ba)の添加で向上する原因を明らかにするとともに、同様の添加効果が他のアルカリ金属やアルカリ土類金属でもみられるかどうかを調べる。また、実用の際に問題となる耐久性について、既知の助触媒成分であるLaとBaの添加効果について比較し、Ba添加の方が優れている原因について明らかにする。

第5章においては、希薄燃焼エンジン排気を模擬した排気モデルガスでの、PtとPt/Ba触媒のNO<sub>x</sub>還元活性を雰囲気変動下で調べ、Pt/Ba触媒でのNO<sub>x</sub>還元活性が高い原因について明らかにする。

第6章においては、第1章から第6章までの総括を行った後、上記のPd/Ba触媒とPt/Ba触媒の実用化検討について述べ、本論文の結論とする。

参考文献

1. 野田文好、Toyota Tech. Rev., 44(2), 4(1994).
2. 通産省「化学工業統計月報」(1987).
3. 大橋正昭：触媒、29、598(1987).
4. J.C.Kummer, Prog. Energy Combust. Sci., 6, 177(1980).
5. H.S.Gandhi, A.G.Piken, M.Shelef, and R.G.Delosh, SAE paper No.760201(1976).
6. R.K.Herz, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 20, 451(1981).
7. H.C.Yao and Y.F.Yu Yao, J. Catal., 86, 254(1984).
8. E.C.Su, C.N.Montreuil, and W.G.Rothchild, Appl. Catal., 17, 75(1985).
9. Y.F. Yu Yao and J.T.Kummer, J. Catal., 106, 307(1987).
10. J.Z.Shyu, K.Otto, L.H.Watkins, G.W.Graham, R.K.Belitz, and H.S.Gandhi, J. Catal., 114, 23(1988).
11. J.C.Schlatter and P.J.Mitchell, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19, 288(1980).
12. J.C.Summers, S.A.Ausen, J.Catal., 58, 131(1979).
13. L.C.Hegedus, J.C.Summers, J.C.Schlatter, and K.Baron, J. Catal., 56, 321(1979).
14. R.L.Klimisch, K.C.Taylor, Environ. Sci. Technol., 7, 127(1973).
15. B.J.Cooper, L.Keck, SAE paper No.800461(1980).
16. M.G.Heck, J.J.White, G.W.Denison, SAE paper No.872134(1987).
17. J.S.Rieck, W.Suarez, and J.E.Kubsh, SAE paper No.892095(1985).
18. N.Miyoshi, S.Matsumoto, M.Ozawa, and M.Kimura, SAE paper No.891970(1989).
19. 松本伸一、化学と工業、46、1813(1993).
20. J.Wei, Adv. Catal., 24, 57(1975).
21. F.G.Dwyer, Catal. Rev., 6, 261(1972).
22. M.Shelef, K.Otto, and N.C.Otto, Adv. Catal., 27, 311(1978).
23. K.C.Taylor, Catal. Sci. Tech., 5, 119(1984).
24. W.S.Briggs, Appl. Ind. Catal., 3, 241(1984).
25. 触媒学会編、小野哲嗣、"触媒講座9"、講談社(1985)、p189.

26. R.P.Canale, S.R.Winegarden, C.R.Carlson, and D.L.Miles. SAE paper No.780205(1978).
27. R.E.Seiter and R.J.Clark, SAE paper No.780203(1978).
28. G.T.Engl and S.Wallman, SAE paper No.770295(1977).
29. J.C.Schlatter, R.M.Sinkevitch, and P.J.Mitchell, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, 51(1983).
30. R.K.Herz, ACS Symp. Ser., 178, 59(1982).
31. M.K.Adawi, A.D.Briggs, R.G.Delosh, and C.S.Smith, US Patent 4024706(1977).
32. K.C.Taylor and R.M.Sinkevitch, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 22, 45(1983).
33. L.L.Hegedus, C.C.Chang, D.J.McEwen and E.M.Sloan, Ind. Eng. Chem., Fundam., 22, 410(1983).
34. R.K.Herz and J.A.Sell, J.Catal., 94, 166(1985).
35. H.Muraki, H.Shinjoh, H.Sobukawa, K.Yokota, and Y.Fujitani, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24, 43(1985).
36. 村木秀昭, 曾布川英夫, 藤谷義保, 日化, 1985(2), 176.
37. H.Schaper and L.L.Van Reijen, in "Proceeding 5th International Round Table Conference on Sintering", Elsevier, Amsterdam, (1982), P173.
38. H.Schaper, E.B.M.Doesburg and L.L.Van Reijen, Appl. Catal., 7, 211(1983).
39. H.Schaper, E.B.M.Doesburg, P.H.M.De Korte and L.L.Van Reijen, Solid State Ionics, 16, 261(1985).
40. M.Bettman, R.E.Chase, K.Otto, and W.H.Weber, J.Catal., 117, 447(1989).
41. 木村希夫、小澤正邦、松本伸一、第3回機能性不定比酸化物研究会予稿集(1990).
42. M.Ozawa and M.Kimura, et al., J.Alloys and Comp., 193, 73(1993).
43. M.Funabiki and T.Yamada, SAE paper No.881684(1988).
44. R.Burch in "Catalysis", ed. G.C.Bond and G.Webb, the Royal Society of Chemistry, London, vol 7, p175(1985).
45. 荒井弘通、表面, 17, 675(1979).
46. S.E.Wanke, in "Sintering and Heterogeneous Catalysts", G.C.Kuczynski, A.E. Miller, G.A.Sargent, (eds.), Plenum, New York & London(1984), p223.

47. R. M. J. Fiedorow, B. S. Chahar, S. E. Wanke, *J. Catal.*, 51, 193(1978).
48. 荒井弘通、表面、17、746(1979).
49. J. C. Summers, L. L. Hegedus, *J. Catal.*, 51, 185(1978).
50. 大原隆、小野哲嗣、市原昭一、斎藤浩一、特公昭51-27、437(1976).
51. 中島史登、竹内将人、下河辺伊久夫、特公昭46-25、369(1971).
52. J. C. Summers, A. S. Ausen, *J. Catal.*, 52, 445(1978).
53. A. Kato, H. Yamashita et al.: *J. Am. Cera. Soc.*, 70(1987), C157.
54. M. Machida, K. Eguchi, et al.: *J. Catal.*, 103, 385(1987).
55. S. Matsumoto, N. Miyoshi, T. Kanazawa, M. Kimura, and M. Ozawa, *Catalytic Science and Technology*, Vol. 1, Kodansha Ltd., Tokyo(1991), p335.
56. K. Yokota, H. Muraki, Y. Fujitani, SAE paper, No. 850129(1985).
57. 村木秀昭, 新庄博文, 藤谷義保, 日化, 1985(9), 1682.
58. J. C. Summers, W. B. Williamson, M. G. Henk, SAE paper, No. 880281(1988).
59. J. C. Summers, J. J. White, W. B. Williamson, SAE paper, No. 890794(1989).
60. H. S. Gandhi and K. M. Adams, US Patent 284762, 284763(1981).
61. K. M. Adams and H. S. Gandhi, US Patent 284759(1981).
62. H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota, Y. Fujitani, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 25, 202(1986).
63. H. Muraki, H. Shinjoh, Y. Fujitani, *Appl. Catal.*, 325, 22(1986).
64. K. C. Taylor and J. C. Schlatter, *J. Catal.*, 63, 53(1980).
65. S. J. Tauster, L. L. Murrell, *J. Catal.*, 41, 192(1976).
66. G. R. Lester, G. C. Joy, J. F. Brennan, SAE paper No. 780202(1978).
67. T. P. Kobylinski, B. W. Taylor, *J. Catal.*, 33, 376(1974).
68. K. C. Taylor, R. L. Klimisch, *J. Catal.*, 30, 478(1973).
69. K. C. Taylor, R. M. Sinkevitch, and R. L. Klimisch, *J. Catal.*, 35, 34(1974).
70. R. L. Klimisch and K. C. Taylor, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 14, 26(1975).
71. M. Shelef and H. S. Gandhi, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 11, 393(1972).
72. M. Shelef and H. S. Gandhi, *Platinum Met. Rev.*, 18, 2(1974).
73. T. P. Kobylinski, B. W. Taylor, and J. E. Young, SAE paper No. 740250(1974).

74. H. S. Gandhi, H. K. Stepien, and M. Shelef, SAE paper No. 750177(1975).
75. J. T. Kummer, *J. Catal.*, 38, 166(1975).
76. C. M. Fu, M. Deeba, and W. K. Hall, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 19, 299(1980).
77. W. Held, A. Koenig, T. Richter, L. Puppe, SAE paper No. 900496(1990).
78. M. Iwamoto and H. Hamada, *Catal. Today*, 10, 51(1991).
79. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, *Appl. Catal.*, 64, L1(1990).
80. Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki, and T. Ito, *Catal. Lett.*, 6, 239(1990).
81. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, and T. Ito, *Appl. Catal.*, 75, L1(1991).
82. G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami and T. Suzuki, *Appl. Catal. B: Environ.*, 1, L15(1992).
83. A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno and H. Obuchi, *Appl. Catal., B: Environ.*, 2, 71(1993).
84. M. Iwamoto, M. Yahiro, H. -K. Shin, M. Watanabe, J. Guo, M. Konno, T. Chikahisa and T. Murayama, *Appl. Catal., B: Environ.*, 4, 65(1994).
85. R. Burch, P. I. Millington and A. P. Walker, *Appl. Catal., B: Environ.*, 4, 65(1994).
86. D. L. Buchanan, 「Bushveld complexからのプラチナ族金属生産とその世界市場」(1979).
87. Johnson Matthey, "Platinum 1993"(1993).
88. 菊池英一、瀬川幸一、多田旭男、射水雄三、服部英、新しい触媒化学、三共出版(1997)、P. 166.
89. D. L. Trimm, *Design of Industrial Catalysts*, Elsevier(1980), P. 75.
90. 触媒学会編、諸岡良彦、上田涉、"触媒講座2", 講談社(1985), p166.
91. 触媒学会編、服部英、"触媒講座2", 講談社(1985), p156.
92. M. Ichikawa, K. Shikakura, "Proc. 7th Intern. Cong. Catalysis", (ed. T. Seiyama, K. Tanabe), Kodansha(1981), p. 925.
93. A. Ogawa, A. Obuchi, K. Mizuno, A. Ohi, H. Aoyama, H. Obuchi, *Applied Catal.*,

65. L11(1990).

94. B.R.Powell, Appl. Catal., 53, 233(1989).

95. S.Kim, M.J.Daniello, Appl. Catal., 56, 23(1989).

## 第2章 2成分ガス反応系における雰囲気変動下での貴金属触媒の反応挙動

### 2章-1節 緒言

自動車排気は、その雰囲気が化学当量点を中心に酸化と還元とを周期的に変動するガス流であり、このような雰囲気変動下で、NO<sub>x</sub>、CO、およびHCを低減するため自動車排気浄化触媒が用いられている。TaylorとSinkevitchは、実験室レベルで排気モデルガスの雰囲気を対称あるいは非対称に変動させた場合の、自動車排気浄化触媒の反応特性について研究した [1]。また、SchlatterとMitchellおよびHerzらは、自動車排気浄化触媒の雰囲気変動下での反応特性について、酸化セリウムの添加効果を中心に報告している [2-6]。また、村木と著者らは、エンジン排気および排気を模擬した排気モデルガスを用い、アルミナ担持貴金属触媒の雰囲気変動下での反応特性を調べた [7]。エンジン排気および排気モデルガスのいずれにおいても、雰囲気変動のない定常条件下と比較して、雰囲気変動下では触媒活性が向上する場合があります、特に、PtやPd触媒ではその傾向が顕著であること、および、触媒活性は雰囲気変動の周期や振幅およびガス組成に依存することを見出した。すなわち、適当な変動雰囲気を選んで用いれば、触媒活性は向上することがわかった。

自動車排気は、非常に多くの種類のガスを含んでいるが、雰囲気変動に係わるガス成分は還元性と酸化性ガスである。代表的な還元性ガス成分としては、HC、CO、およびH<sub>2</sub>があり、また、酸化性ガス成分としては、NOとO<sub>2</sub>がある。村木らは、排気中に含まれるこれらガス成分のうち、COに着目し、CO-O<sub>2</sub>やCO-NOの2成分ガス反応系を用いて、貴金属触媒の雰囲気変動下での反応挙動を調べた。その結果、CO-O<sub>2</sub>やCO-NO反応系では、排気モデルガスで見られたのと同様の雰囲気変動効果があること、すなわち、定常条件下に比べて、雰囲気変動下で触媒活性が向上する場合があります、また、触媒活性を示す転化率は変動周期に依存し、転化率が最大となる最適な周期が存在することを明らかにした [8]。

本章では、自動車排気に特有の雰囲気変動下での触媒反応挙動を調べるとともに、雰囲気変動下で触媒活性が向上する原因を明らかにすることを目的とし、排気規制対象ガスであるHCやNOに着目し、HC-O<sub>2</sub>反応やNO-H<sub>2</sub>反応における雰囲気変動下での貴金

属触媒の反応挙動を調べた。また、さらに、各種2成分ガス反応系での貴金属触媒の触媒活性と雰囲気変動による効果についてまとめ、雰囲気変動下で触媒活性が向上する原因について考察した。

2章-2節 炭化水素-酸素反応系における雰囲気変動下での白金、パラジウムおよびロジウム触媒の反応挙動

### 2.2.1 はじめに

HCとO<sub>2</sub>との反応は自動車排気浄化反応の主反応の一つであり、定常条件下でのHC-O<sub>2</sub>反応については、多数の研究がなされている[9-13]。一般に、プロペン(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)などのオレフィンの酸化では、反応中のHC分圧が高いほど反応速度が低下することが知られている。PattersonとKemballはPt膜を用いたC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>酸化において、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>分圧に対しての反応次数は-0.2、O<sub>2</sub>分圧に対しては0.5であったと報告している[9]。同様の結果はSchwartzらによっても報告されている[10]。Vultzらは、アルミナ担持Pt触媒でのH<sub>2</sub>O共存下のCOとC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>酸化反応について研究し、HC反応速度はO<sub>2</sub>濃度の増加とともに増大し、COやC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>では2分子吸着型の反応機構であることを報告している[11]。Yaoは貴金属触媒の、CO、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、1-ヘキサン、および、トルエンなどの各種HC酸化反応について、酸素過剰下で系統的に調べている[12、13]。

しかし、自動車排気に特有の雰囲気変動下でこれらの反応を検討した報告はほとんどない。

本節では、貴金属種の触媒活性の比較を目的として、 $\alpha$ -アルミナに担持したPt、PdおよびRh触媒を用い、HC-O<sub>2</sub>反応系における雰囲気変動下での触媒反応挙動を、定常条件下でのそれと比較して調べた。

### 2.2.2 実験方法

#### (1) 触媒調製

触媒担体は化学的活性の乏しい2~3mm $\phi$ の $\alpha$ -アルミナペレット(BET表面積:10 m<sup>2</sup>/g、見掛け密度:0.79g/cm<sup>3</sup>)を用いた。 $\alpha$ -アルミナペレットは、 $\delta$ -アルミナ(Rhone Poulence社製SCS79M)を1200 $^{\circ}$ Cで3時間、大気中で焼成して得た。この $\alpha$ -アルミナペレットを所定濃度のジニトロジアンミン白金水溶液(田中貴金属製)に含浸し、110 $^{\circ}$ Cで乾燥後、600 $^{\circ}$ Cで3時間焼成してアルミナ担持Ptペレット触媒を得た。以下、これをPt触媒と記す。上記の白金塩水溶液に代えて、硝酸パラジウムあるいは硝酸ロジ

ウム水溶液(田中貴金属製)を用いて、同様の方法でアルミナ担持PdあるいはRhペレット触媒を調製した。以下、これをPd触媒およびRh触媒と記す。各触媒のPt、PdおよびRhの担持量は担体10あたり0.05gと2.0gの2種類とした。

#### (2) 触媒活性試験

触媒活性測定装置を図2-1に示す。本装置は通常の固定床流通型反応装置である。ただし、触媒床へ流入するガス流の組成を周期的に変化させることができるという特徴がある。周期的なガス組成の変化は、2種類のガスを高速ソレノイドバルブを用いて、交互かつ周期的にN<sub>2</sub>(あるいはHe)キャリアガスに注入させることで作り、また、注入ガス量や変動周期を変えることで、様々な雰囲気変動条件が得られる。触媒床流入ガスのサンプリングラインとは別に、バランスラインを設け、流入ガス切り替え時の圧力変動を、圧力センサとバックプレッシャバルブとにより最少となるよう調整した。この調整によって、交互に注入するガスの濃度は矩形波状で変化させることができた。

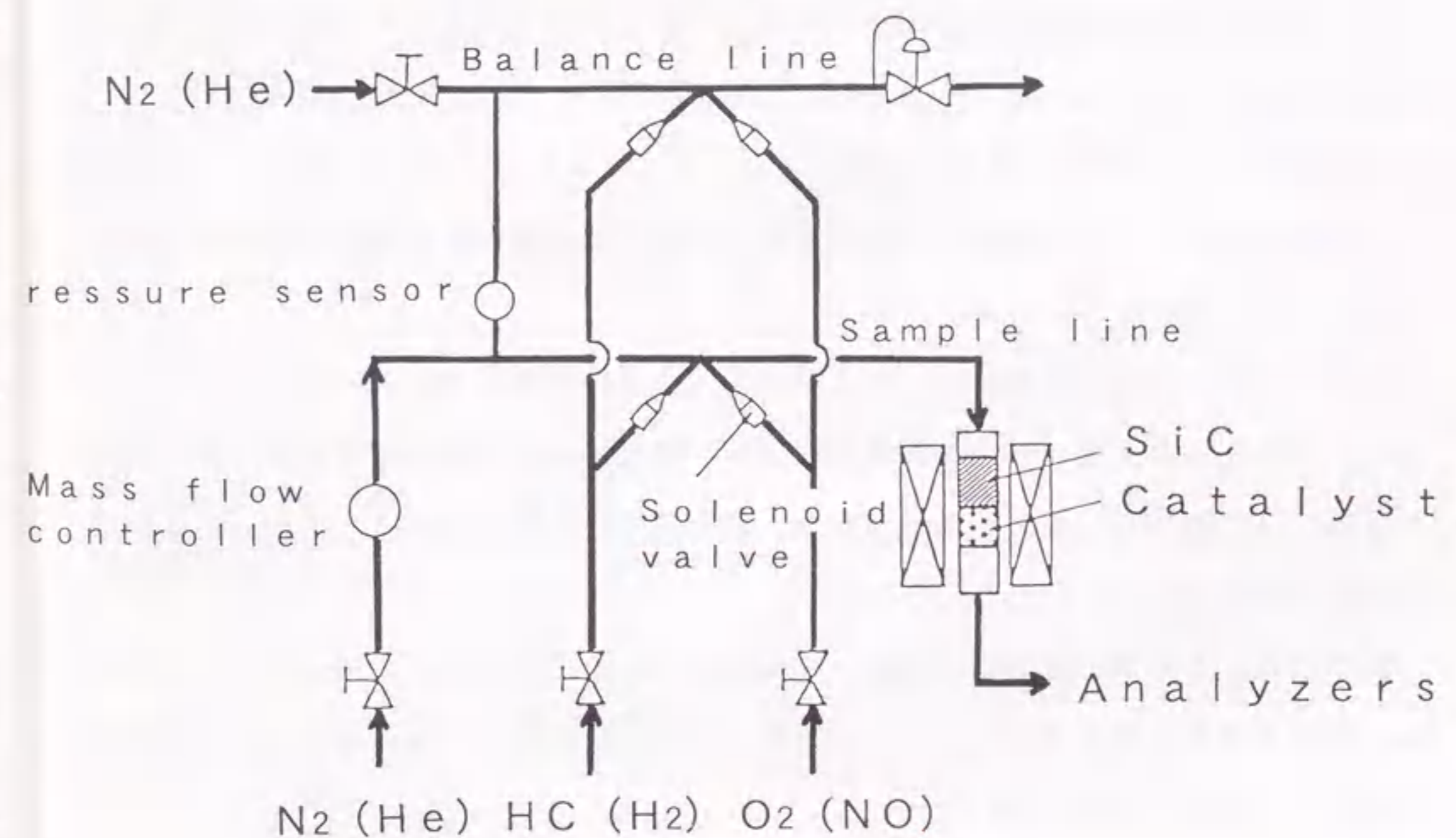


Fig. 2-1. Schematic diagram of apparatus.

触媒活性試験は、直径20mmφの石英反応管を用いて行った。触媒は7cm<sup>3</sup>充填し、予熱のため、触媒上部に2~3mmφの窒化珪素ペレットを充填した。なお、窒化珪素ペレットは以下に示す反応の活性がないことを予め確認した。

触媒活性の測定は、定常条件下での触媒活性試験、雰囲気変動下での触媒活性試験、雰囲気変動下での波形解析および定常条件下での反応速度測定により行った。HCとしては、自動車排気中に含まれるHCを代表するものとしてC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>とプロパン(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)を用いた。

定常条件下での触媒活性試験は、担持量が0.05g/lのPt、PdおよびRh触媒を用いて、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>およびC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>反応を入りガス濃度が一定のもと、電気炉により触媒入りガス温度を100~600℃の範囲で変化させて行った。HCやO<sub>2</sub>の入りガス濃度は、0.05vol% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-0.225vol% O<sub>2</sub>、および、0.05vol% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-0.25vol% O<sub>2</sub>と化学当量点に設定し、N<sub>2</sub>をキャリアガスとした。空間速度は30,000/h(標準温度、圧力基準)とした。実験には、日本酸素(株)や高千穂化学(株)の高純度ガスを用いた。触媒活性は、触媒床入りガスと出ガスとを自動車用排気分析計(堀場製作所製、MEXA8120)で分析し、HCやO<sub>2</sub>転化率で示した。

雰囲気変動下での触媒活性試験は、HCとO<sub>2</sub>とをキャリアガスであるN<sub>2</sub>に交互かつ周期的に供給して行った。HCやO<sub>2</sub>濃度は、各々、0.01~0.4vol%、および、0.1~2.0vol%の範囲で変化させた。これらの濃度範囲はエンジン排気での濃度に対応するものである。変動周期は、0.2~2.0秒の範囲で変化させた。その他の条件は、上記定常条件と同じとした。

雰囲気変動下での波形解析は、担持量が2.0g/lのPt触媒を用いて、Heキャリアガス中にC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>とを交互に流入する実験を行い、触媒通過直後のガス波形を四極子質量分析計(日本真空製)を用いて測定した。変動周期は20秒とした。その他の実験条件は上記雰囲気変動試験と同じとした。

定常条件下での反応速度の測定は、一定温度のもと、HCおよびO<sub>2</sub>濃度の一方を固定し、他方の濃度を変化させて行った。定常条件下でのHC酸化反応速度は、CO<sub>2</sub>生成の速度をVとして次の式で定義できる。

$$V = k \cdot P(\text{HC})^m \cdot P(\text{O}_2)^n \cdot \exp(-\Delta E/RT) \quad (2-1)$$

(2-1)式中のP(HC)、P(O<sub>2</sub>)はHC、O<sub>2</sub>の分圧、m、nはHCとO<sub>2</sub>の反応次数を各々示し、30%以下の低い転化率で求めたデータを用いて、反応次数の算出を行った。本実験条件下

では、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>系では210℃、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>系では370℃近傍の測定データを用いた。なお、その他の試験条件は、上記、定常条件の触媒活性試験と同じとした。

### 2.2.3. 結果と考察

#### (1) 定常条件下での触媒活性

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>およびC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>反応系での定常条件下における各触媒のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>とC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>転化率曲線を図2-2および図2-3に示す。いずれの触媒においても、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>に比べてC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の方が酸化され易かった。Pd触媒は3種類の触媒のうち、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>酸化活性が最も高く、また、Pt触媒はC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>酸化活性が最も高かった。触媒に担持した貴金属種のHC酸化活性の序列は以下の順であった。

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応: Pd > Pt > Rh

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>反応: Pt > Rh > Pd

なお、HCは、ほとんどの実験条件で完全酸化され、酸化による生成物はCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oであった。ただし、500℃以上で不完全酸化反応となりCOが生成する場合も一部あった。

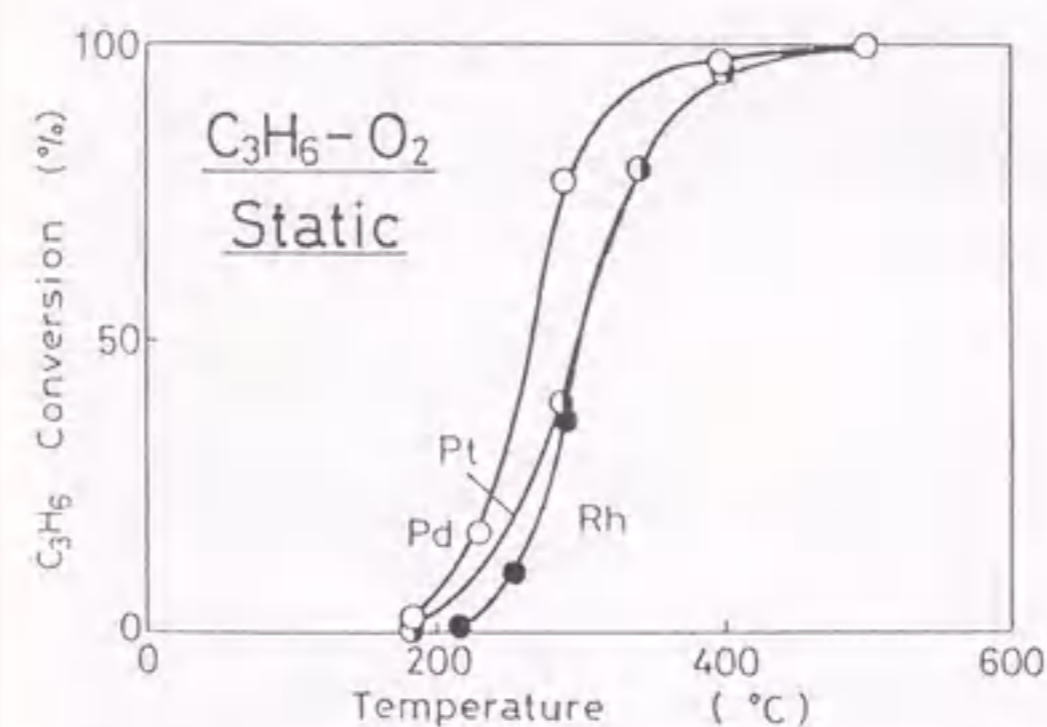


Fig. 2-2. C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion on Pt, Pd, and Rh catalysts in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> reaction system under static condition.

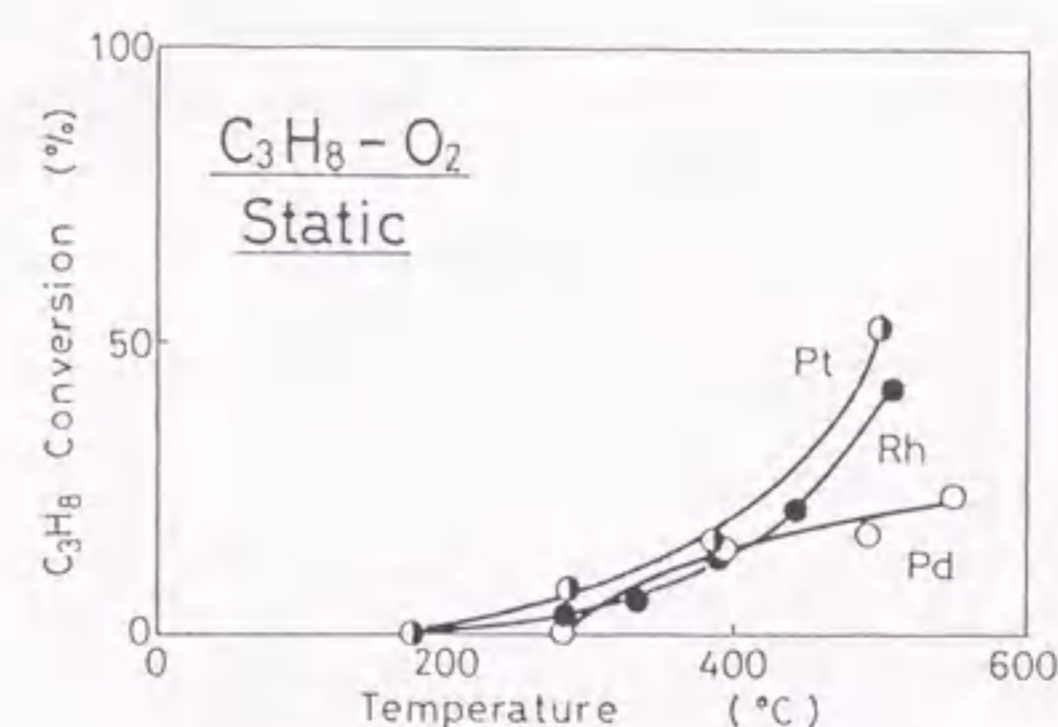


Fig. 2-3. C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> conversion on Pt, Pd, and Rh catalysts in C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub> reaction system under static condition.



(2) 雰囲気変動下での触媒活性

雰囲気変動下での触媒活性の比較を上記と同様の試験条件で行った。各種触媒のHC転化率を図2-4~2-7に示す。図中、比較のため、雰囲気変動なしの定常条件での結果を破線で示した。各触媒とも、定常条件に比べて、雰囲気変動下で高いHC転化率を示す場合があることがわかった。Pt触媒では、 $C_3H_6$  (図2-4) と  $C_3H_8$  (図2-5) の両方で、Rh触媒では  $C_3H_6$  (図2-7) において、雰囲気変動による活性向上が顕著であった。

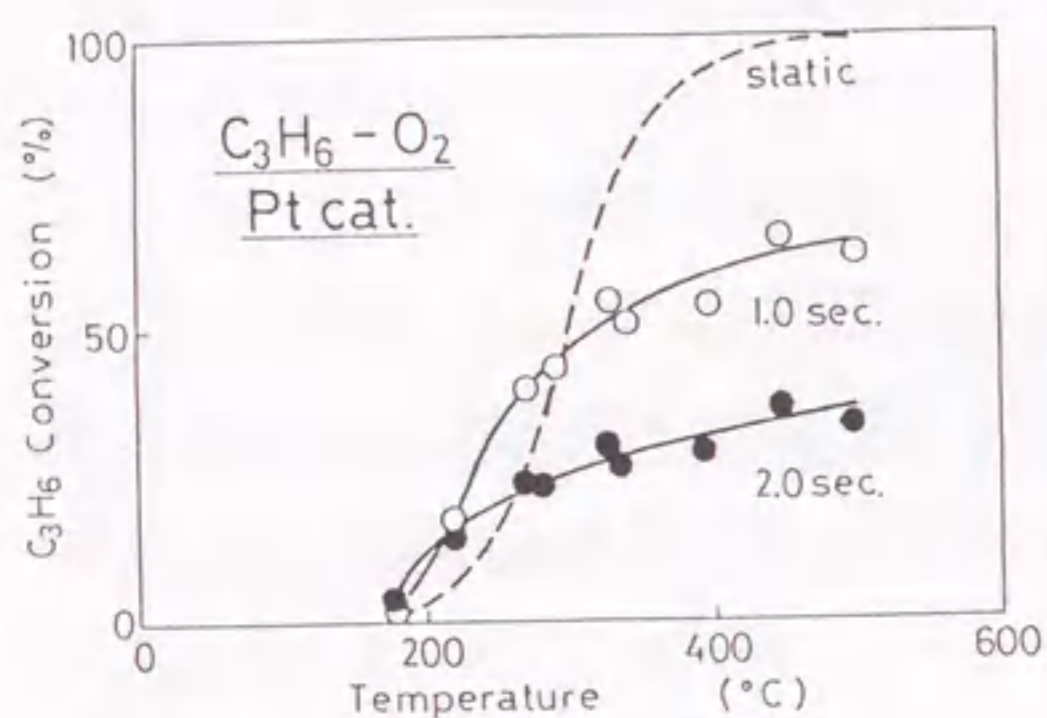


Fig. 2-4.  $C_3H_6$  conversion on Pt catalyst in  $C_3H_6-O_2$  reaction system under cycling condition.

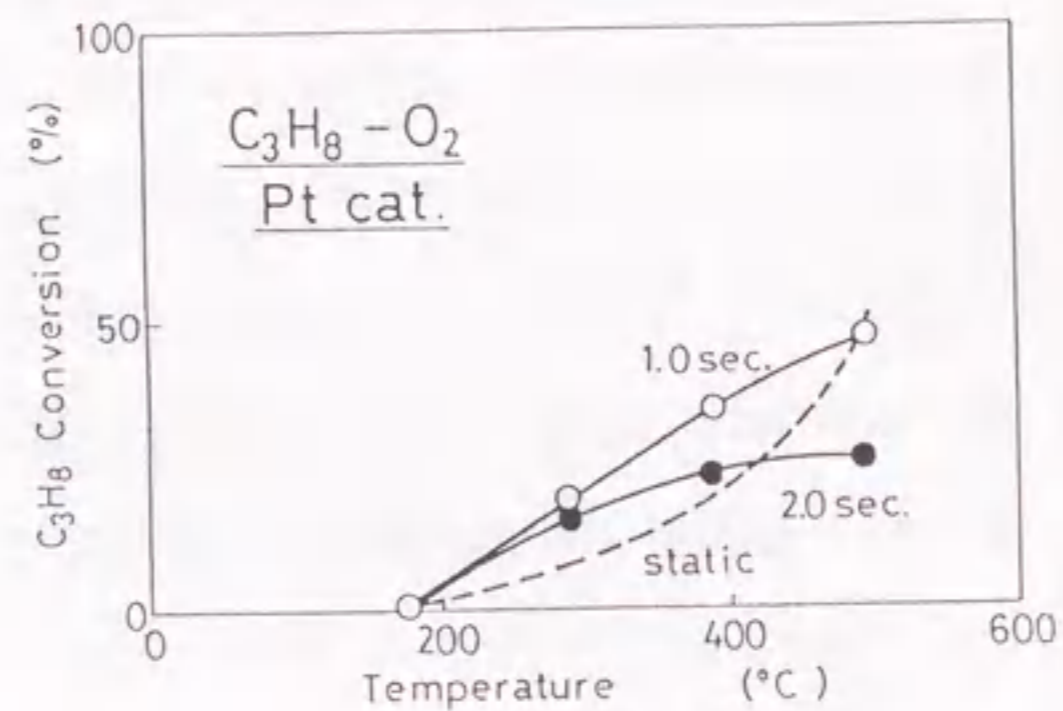


Fig. 2-5.  $C_3H_8$  conversion on Pt catalyst in  $C_3H_8-O_2$  reaction system under cycling condition.

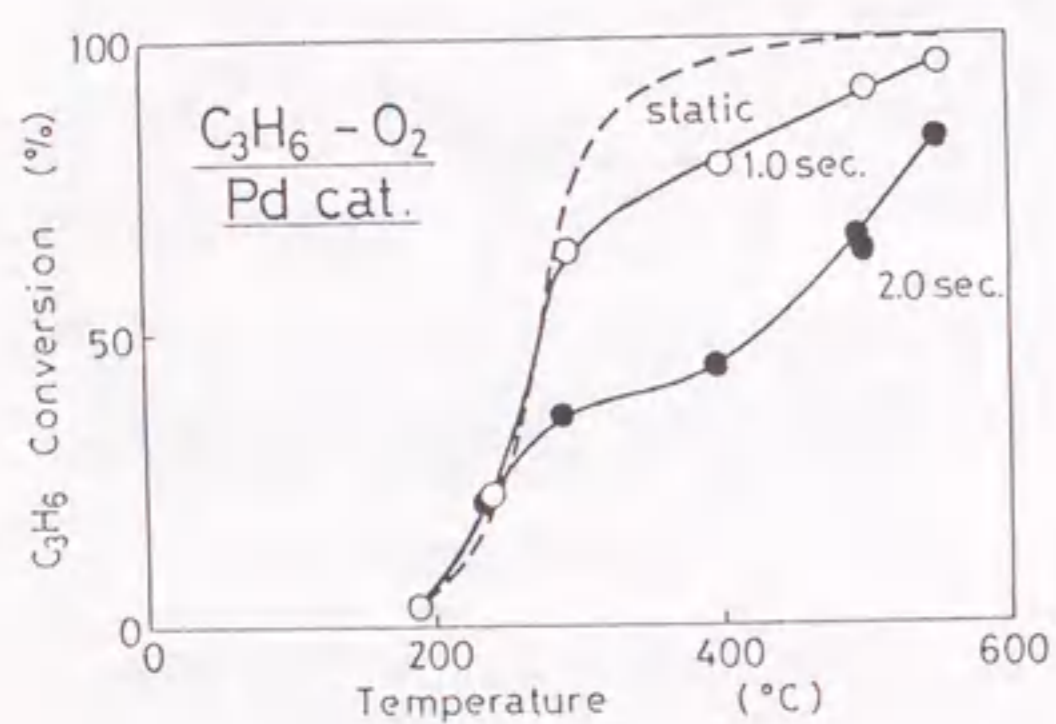


Fig. 2-6.  $C_3H_6$  conversion on Pd catalyst in  $C_3H_6-O_2$  reaction system under cycling condition.

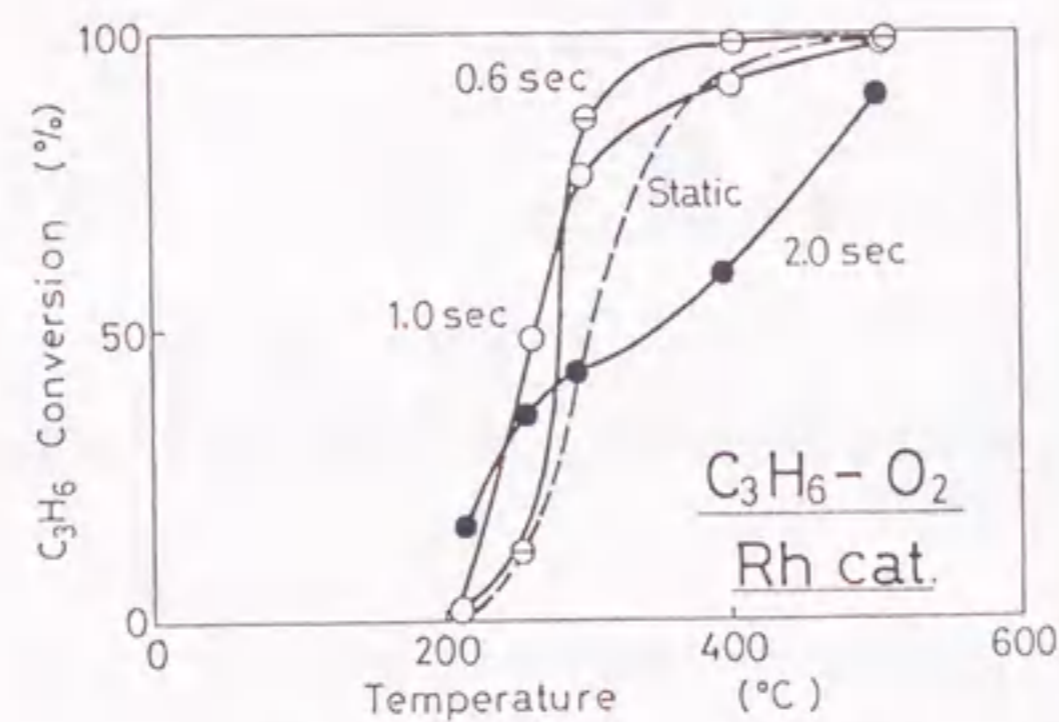


Fig. 2-7.  $C_3H_6$  conversion on Rh catalyst in  $C_3H_6-O_2$  reaction system under cycling condition.

図2-8はPt触媒の $C_3H_6-O_2$ 反応での $C_3H_6$ 転化率に対する変動周期の影響を示す。各温度ごとに最高転化率となる最適な変動周期があり、最適な周期は温度の上昇とともに小さい値に移行する傾向を示した。同様な現象は $CO-O_2$ 反応においても認められている[8]。

HC- $O_2$ 反応の反応生成物は、 $CO$ 、 $CO_2$ および $H_2O$ であり、図2-9および2-10に示す $CO$ 生成挙動から、部分酸化反応は温度と変動周期が増加するほど進行したことがわかる。特に、その傾向はPd触媒(図2-10)やRh触媒で著しかった。なお、Pt触媒はHC完全酸化触媒として最も高活性であった。

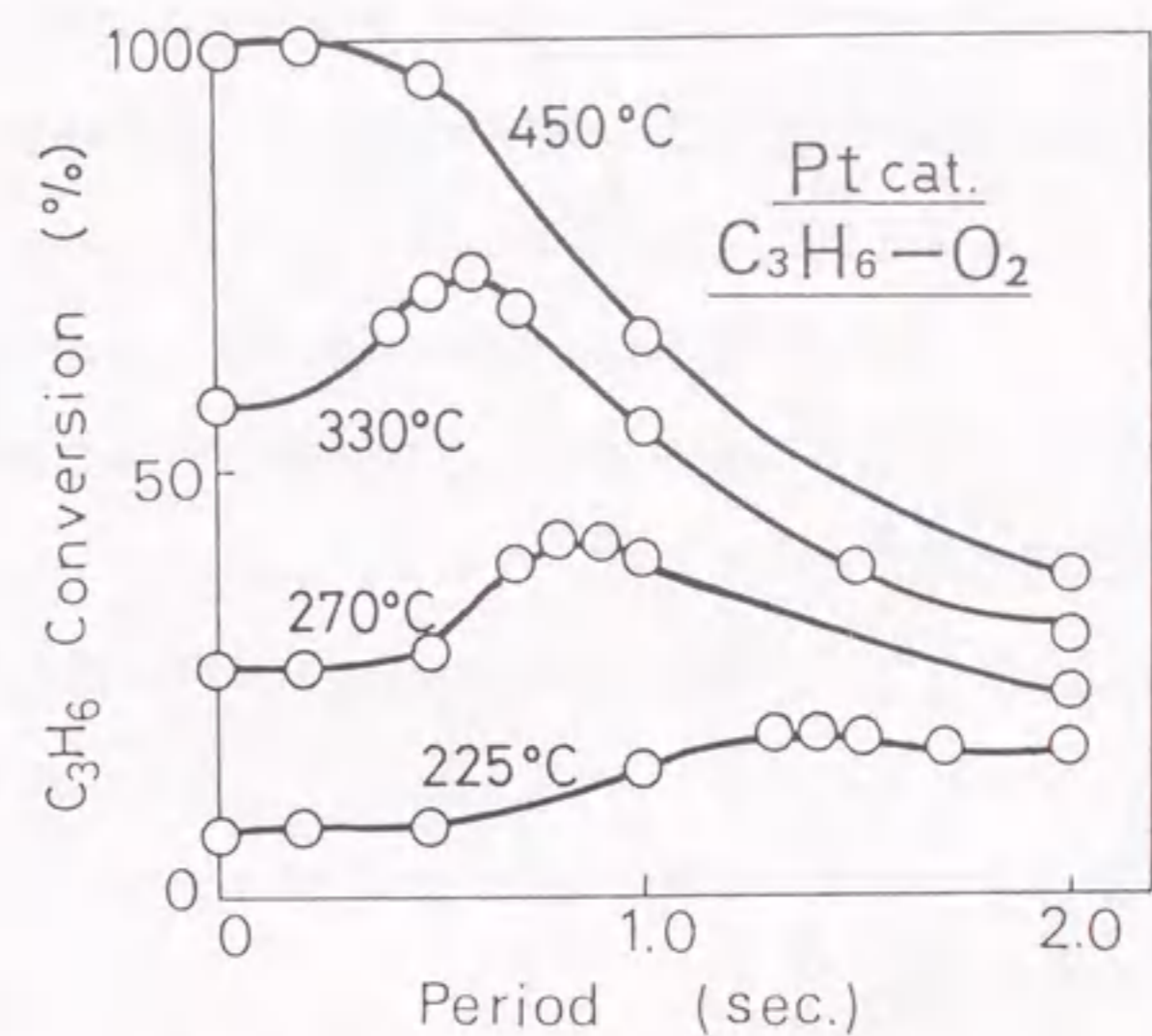


Fig. 2-8. The effect of cycling period on  $C_3H_6$  conversion for Pt catalyst.

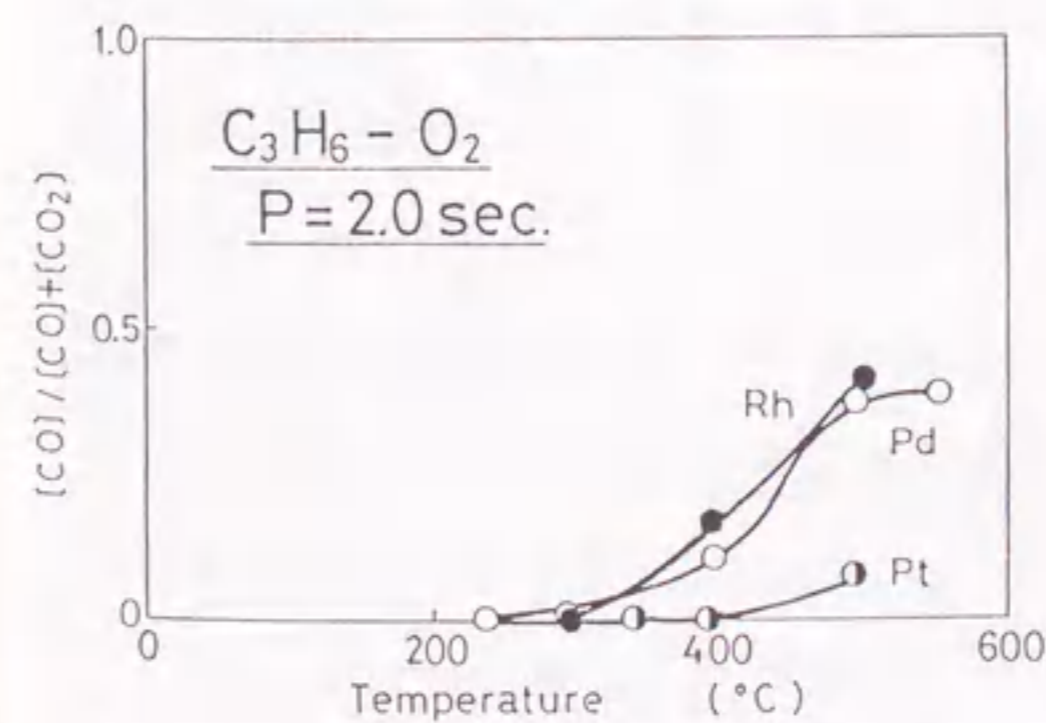


Fig. 2-9. Products on Pt, Pd, and Rh catalysts in  $C_3H_6-O_2$  reaction at period of 2.0 sec.

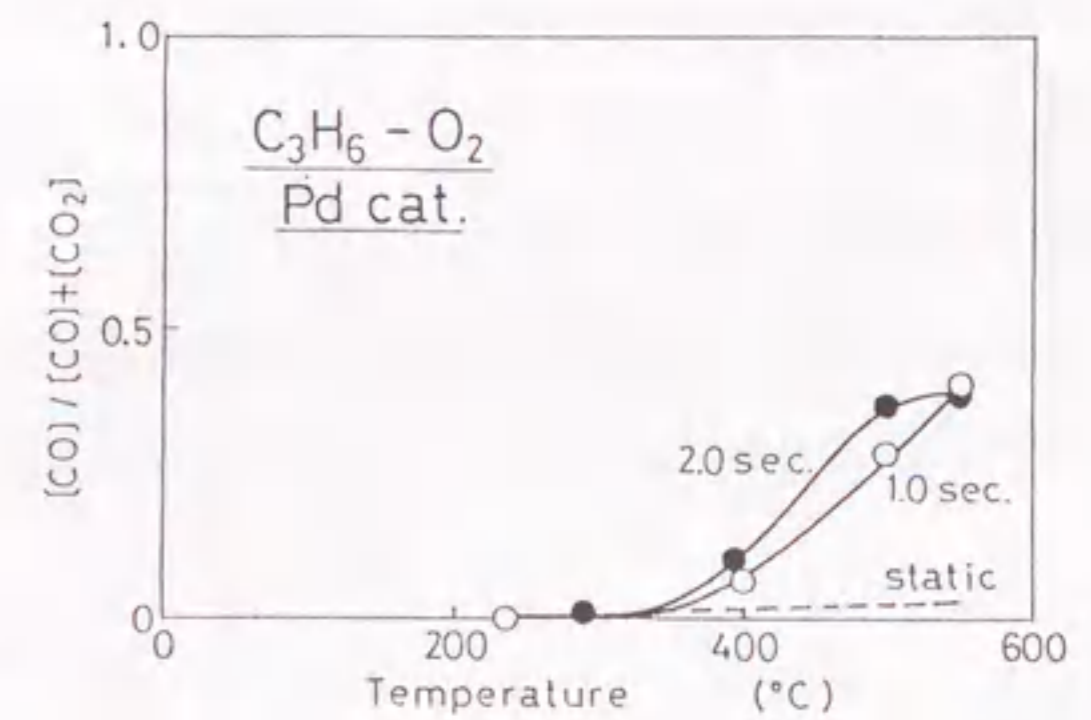


Fig. 2-10. Products on Pd catalyst in  $C_3H_6-O_2$  reaction under cycling condition.

(3) 波形解析

Pt触媒を用いたC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応での160℃における結果を図2-11に示す。反応生成物であるCO<sub>2</sub>の排出波形はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>注入時では著しく異なった。O<sub>2</sub>注入時、CO<sub>2</sub>生成は徐々に増加し、O<sub>2</sub>注入2秒後で最大値を示し、その後、減少した。一方、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>注入時には、注入後にCO<sub>2</sub>生成曲線はただちに立ち上がり、その後、徐々に減少した。また、O<sub>2</sub>の波形は注入2秒後に極小値を示した。このことは、O<sub>2</sub>注入後にC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を注入した場合に比べて、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>注入後にO<sub>2</sub>を注入した場合、反応が進行しにくいこと、すなわち、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>はO<sub>2</sub>に比べてPt触媒により強く吸着し、反応を抑制したことを示している。村木らは、CO-O<sub>2</sub>反応系において同様な検討を行い、CO吸着後にO<sub>2</sub>を注入した場合、CO<sub>2</sub>生成までに誘導期間があり、この誘導期間はPt表面上からCOが脱離し、O<sub>2</sub>が吸着するまでの時間であることを明らかにしている [8]。本研究のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応系でのO<sub>2</sub>やCO<sub>2</sub>波形で2秒に極値が見られたことは、CO-O<sub>2</sub>反応系での誘導期間の存在に対応する現象であり、強く吸着したC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>が脱離しO<sub>2</sub>が吸着するまである程度の時間が必要であり、このため雰囲気変動下では最適変動周期が存在すると考えられる。

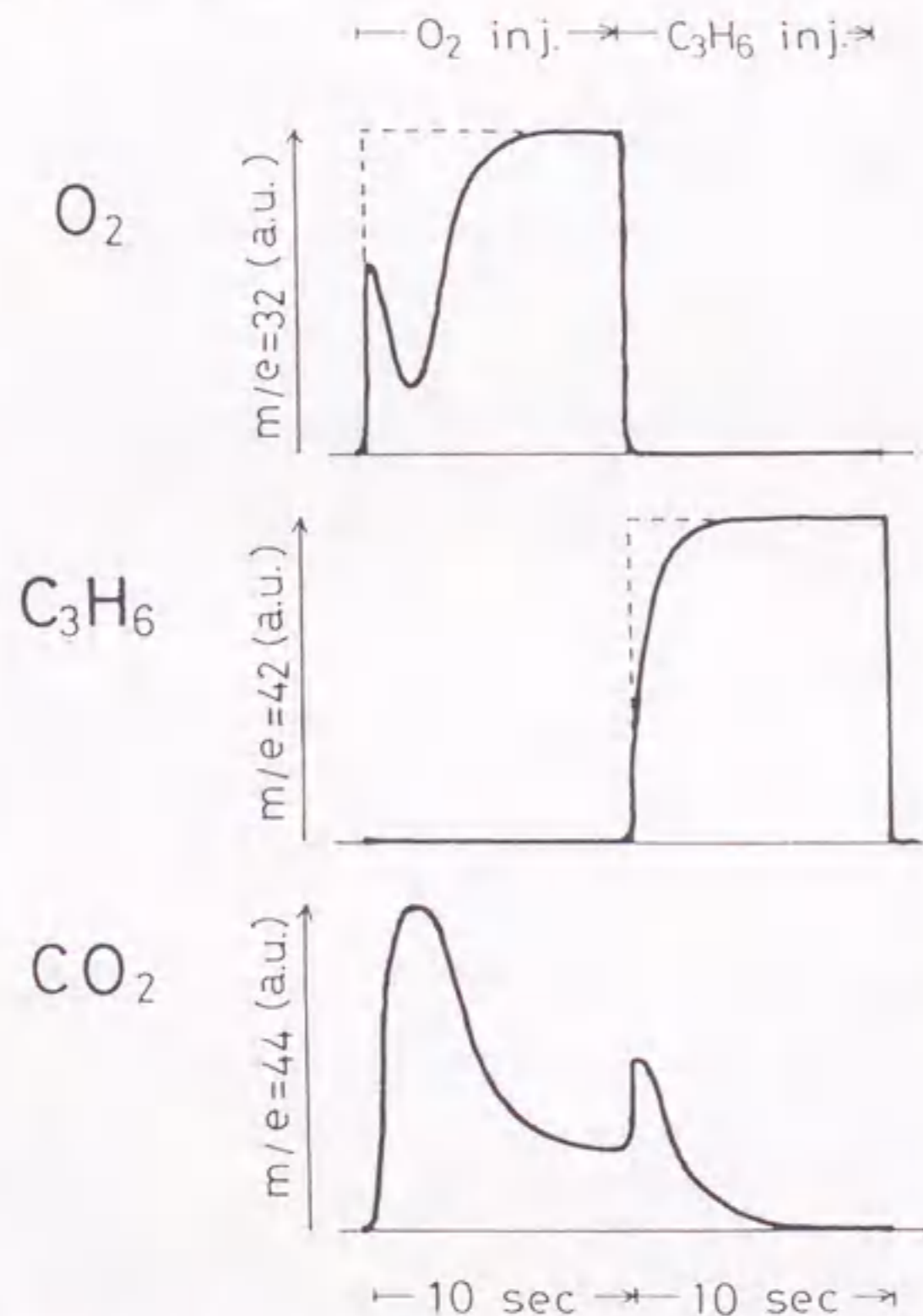


Fig. 2-11. Evolution pattern analysis in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub> reaction for Pt catalyst at 160℃.

(4) 速度論的検討

表2-1に、Pt、PdおよびRh触媒を用いたときのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>およびC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>系における反応次数m、nの値を示す。3種類の触媒ごとに反応次数は大きく異なった。

Table 2-1. Partial reaction orders in HC oxidation over noble metal catalysts.  
 $\{V = k \cdot P(\text{HC})^m \cdot P(\text{O}_2)^n \cdot \exp(-\Delta E/RT)\}$

	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -O <sub>2</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -O <sub>2</sub>	
	m	n	m	n
Pt	-0.7	1.0	7.1	-2.5
Pd	-0.4(1.0)	0.6	-0.3(0.8)	1.6
Rh	0.3	-0.2	0.8	0.1

( ) :  $P(\text{HC})/P(\text{O}_2) \ll 1$

Pt触媒を用いたC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>酸化において、O<sub>2</sub>分圧に対する反応次数は1.0、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>分圧に対する反応次数は-0.7であった。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>に対する負の反応次数はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、あるいは、その部分酸化反応で生成する中間体がPt表面に強く吸着し、自己被毒を引き起こしていることを示している。

Rh触媒のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>酸化では、酸素分圧に対して-0.2と負の値、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>に対して0.3と正の値を示し、Pt触媒とは全く逆の傾向を示した。これらの結果は、Yaoらの結果と一致している [13]。Yaoは、Pt触媒とRh触媒の結果の違いは、Ptに比べてRhのイオン化ポテンシャルが低いことによるものと結論づけている。すなわち、Rh触媒の表面は、酸化雰囲気ではRh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>となっており、表面上の酸素の吸着が強く、HCが吸着しにくくなったと考えている [13]。Kimらは、多結晶Rh膜を用いたCO酸化反応において、550K以上の温度では、反応が酸素によって抑制され、それは吸着した酸素がCO吸着を阻害したためと推測している [17]。なお、彼らの実験においても、PtやPdではRhでみられたような反応抑制は認められていない。

Pd触媒でのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>酸化の反応次数はO<sub>2</sub>分圧に対して0.6であった。一方、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>分圧に対してはO<sub>2</sub>とC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>との分圧の比で異なり、 $(P(\text{HC})/P(\text{O}_2)) \ll 1.0$ の場合は正の値、 $(P(\text{HC})/P(\text{O}_2)) > 1.0$ の場合は負の値となった。Pd触媒では、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸着はPt触媒ほど

強くなく、吸着されたHCは酸素過剰下の雰囲気中で、脱離し易くなるものと考えられる。

見掛けの活性化エネルギー( $\Delta E$ )を200~280℃での実験結果から求めた。 $C_3H_6$ 酸化においては、Pt、Pd、およびRh触媒の活性化エネルギーは各々、18、17および24 kcal/molであった。これらの値はこれまで報告されている結果とほぼ一致した[10、13]。

一方、 $C_3H_8$ 酸化での反応次数の結果(表2-1)は、 $C_3H_6$ 酸化の場合と大きく異なった。Yaoは貴金属触媒でのアルカン酸化について研究し、PdやRh触媒では、 $C_3H_8$ 分圧に対しては分数の値、 $O_2$ 分圧に対しては零次となること、また、Pt触媒では $C_3H_8$ 分圧に対しては正の値、 $O_2$ 分圧に対しては負の値になることを報告している[12]。Pd触媒での結果を除くと、本実験結果はYaoの結果と同様であった。

300~440℃の実験結果から求めた $C_3H_8$ 酸化の見掛けの活性化エネルギーは3種類の触媒とも8~9 kcal/molとなった。この値は従来報告結果の15~25 kcal/molに比べて低い値であった[12]。従来結果との違いは実験条件の違いによるものと考えられる。

Yaoは $C_3H_8$ 酸化反応での3種類の触媒の反応性の違いについて、アルカンの吸着は解離吸着であり、酸素と同じサイトに競争吸着することが原因ではないかと推測している[12]。 $C_3H_8$ 酸化の反応機構については必ずしも明らかにされておらず、貴金属種やHCの種類に対する反応機構を明確にすることが必要であると考えられる。

#### 2.2.4 まとめ

$\alpha$ -アルミナに担持したPt、PdおよびRh触媒を用いて、 $C_3H_6-O_2$ および $C_3H_8-O_2$ 反応系における定常条件下および雰囲気変動下での触媒反応挙動を調べた結果、以下のことがわかった。

(1) 定常条件下での3種類の触媒の活性序列は以下の順となった。

$C_3H_6-O_2$ : Pd > Pt > Rh,  $C_3H_8-O_2$ : Pt > Rh > Pd

(2) PtやRh触媒での $C_3H_6$ 酸化とPt触媒での $C_3H_8$ 酸化において、雰囲気変動下で触媒活性が著しく向上した。

(3) 変動周期に対して触媒活性が最大となる最適周期は高温になればなるほど、低周期側移行した。

(4) 雰囲気変動下で触媒活性が向上した場合、HCと $O_2$ に対する反応次数のいずれかが負の値を示した。すなわち、HCあるいは $O_2$ が貴金属触媒上の酸化反応を自己被毒し、自己被毒の強さが雰囲気変動下での活性向上の序列に関係するものと推測できた。

2章-3節 一酸化窒素-水素反応系における雰囲気変動下での白金、パラジウムおよびロジウム触媒の反応挙動

#### 2.3.1 はじめに

$NO$ と $H_2$ との反応は、自動車排気浄化反応の主反応の一つであるが、 $H_2-NO$ 反応に関する研究例は $HC-O_2$ 反応に比べると少ない。Koblinskiらは貴金属触媒上での $H_2$ と $CO$ による $NO$ 還元について研究しており、 $H_2$ は $CO$ に比べて、より効果的な還元剤であると報告している[14]。Yaoらは、 $H_2-NO$ 反応に対する、貴金属種や貴金属担持量の影響について研究している[15、16]。

本節では、 $\alpha$ -アルミナに担持したPt、Pd、Rh触媒を用い、 $NO-H_2$ 反応系における雰囲気変動下での触媒反応挙動を、定常条件下でのそれと比較して調べた。

#### 2.3.2 実験方法

##### (1) 触媒調製

2.2.2.(1)項で示した $\alpha$ -アルミナに担持したPt、PdおよびRh触媒のうち、貴金属の担持量が0.05g/lのものを用いた。

##### (2) 触媒活性試験

2.2.2.(2)項に示した触媒活性測定装置を用いて、 $NO-H_2$ 反応を行った。触媒活性試験は、定常条件下での触媒活性試験、雰囲気変動下での触媒活性試験および定常条件下での反応速度測定を行った。

定常条件下での触媒活性試験は、 $NO$ や $H_2$ の入りガス濃度を $NO$ が $N_2$ に還元される反応における化学当量点、すなわち、 $NO$ と $H_2$ 濃度0.3vol%を用いて行った。その他の実験条件は $HC-O_2$ 反応系の場合と同じとした。なお、 $H_2$ の分析は、ガスクロマトグラフ(島津製作所製GC3BT)を用いて行った。

雰囲気変動下での触媒活性試験は、 $NO$ と $H_2$ とをキャリアガスである $N_2$ に交互かつ周期的に供給して行った。 $NO$ や $H_2$ の濃度は、各々、0.1~0.6vol%、および、0.1~3.0 vol%の範囲で変化させた。測定方法や条件は、 $HC-O_2$ 反応のそれと同じとした。

定常条件下での反応速度の測定は、一定温度のもと、 $NO$ および $H_2$ 濃度の一方を固定し、他方の濃度を変化させて行った。反応速度 $V$ は(2-2)式で定義できる。

$$V = k \cdot P(H_2)^m \cdot P(NO)^n \cdot \exp(-\Delta E/RT) \quad (2-2)$$

なお、(2-2)式中の、 $P(H_2)$ 、 $P(NO)$ は $H_2$ 、 $NO$ の分圧、 $m$ 、 $n$ は $H_2$ や $NO$ に対する反応次数を、各々示す。反応速度 $V$ は、 $H_2$ と $NO$ のうち、固定したガス種の転化量から算出し、また、

反応速度および反応次数 $m$ 、 $n$ は、30%以下の低い転化率のデータを用いて算出した。なお、その他の試験条件は、上記、定常条件の触媒活性試験と同じとした。

### 2. 3. 3. 結果と考察

#### (1) 定常条件下での触媒活性

図2-12に3種類の貴金属触媒の触媒活性を示す。触媒活性の目安として、NOが50%転化される温度を用いると、各触媒活性の序列は、Pt>Pd>Rhの順となった。

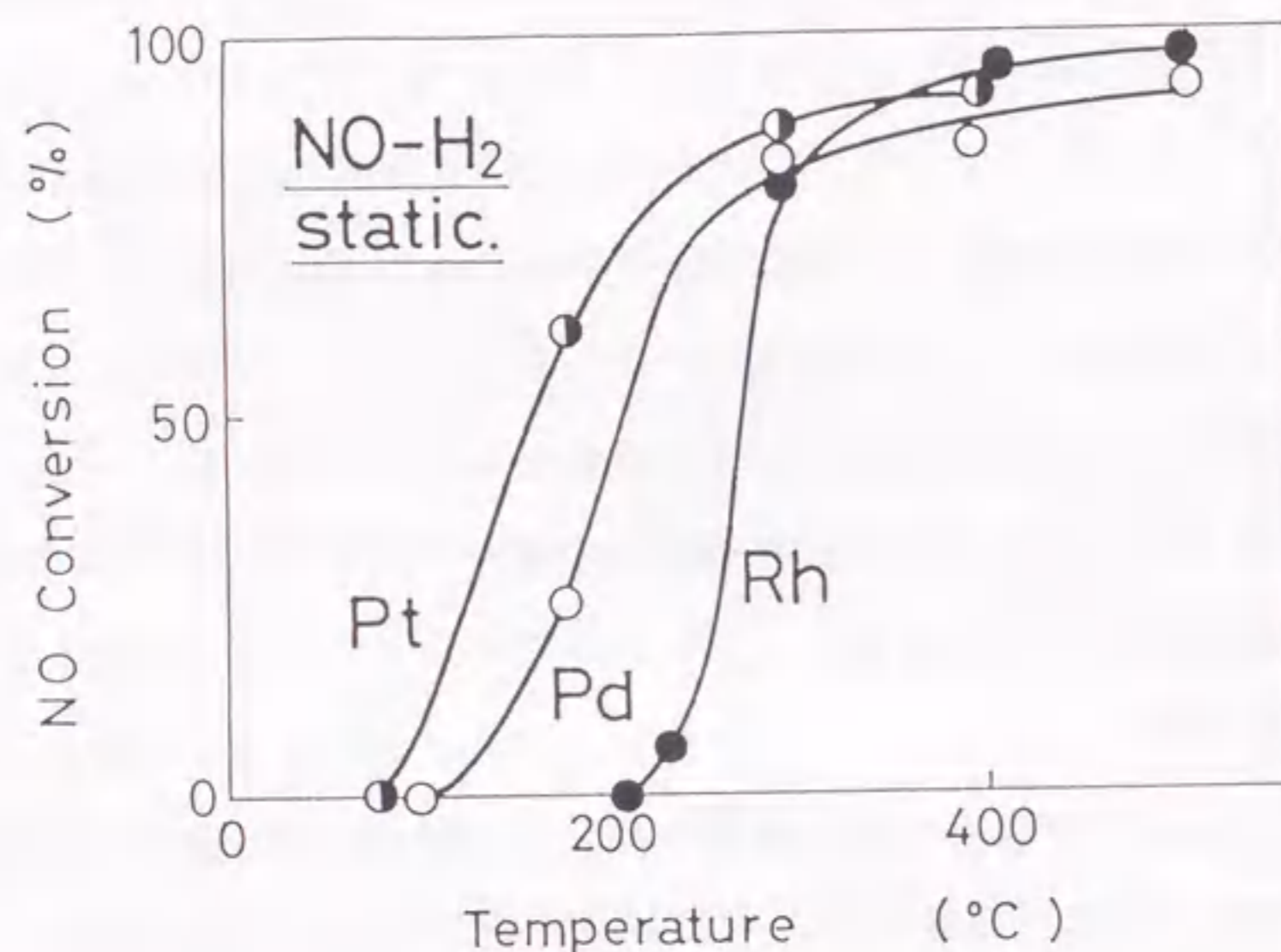


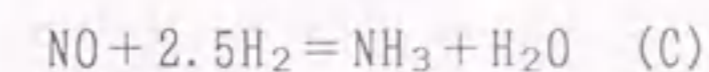
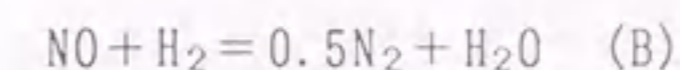
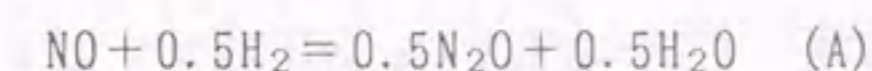
Fig. 2-12. NO conversion on Pt, Pd, and Rh catalysts in NO-H<sub>2</sub> reaction system under static condition.

Koblinskiらは同様な触媒反応を行い、触媒活性の序列として、Pd>Pt>Rh>Ru となることを報告している [14]。本研究結果との違いは明確ではないが、用いた触媒の担体の違いなどによるものと考えられる。Ottoらは、PtやPd触媒上でのNO-H<sub>2</sub>反応について研究し、活性点当たりの反応速度がPt触媒ではRh触媒に比べて、2桁も高くなる条件があることを報告している [16]。この原因は、RhとPt触媒の表面状態の違い、すなわち、測定条件下でRhの大部分は酸化物の状態で存在し、活性点と考えられるRh金属がPtに比べて非常に少ないためと推測している [16]。また、酸化されたRhのNO吸着量が還元されたRhのそれに比べて少ないことなどから、Rhが酸素と強い相互作用を持つことが報告されている [15、16、18、19]。

以上の従来報告から、NO-H<sub>2</sub>反応において、Rh触媒の活性がPt触媒に比べて低かった

のは、Rhと酸素との強い相互作用が原因と考えた。また、Pd触媒の活性がPt触媒とRh触媒との中間であったのは、PdはPtに比べて酸化状態で存在し易いが、Rhほど酸素と強く相互作用しないためと推測した。

NO-H<sub>2</sub>反応で確認された反応生成物は、N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>およびH<sub>2</sub>Oであった。NO-H<sub>2</sub>反応としては、次に示す3つの反応経路が考えられる。



反応経路は、消費された反応ガス量の割合 $R$  ( $R = \Delta C(\text{H}_2) / \Delta C(\text{NO})$ ) から推測できる。すなわち、反応(A)だけが起こったとすると、 $R = 0.5$ 、同様に、(B)、(C)では、各々、1.0および2.5となる。

図2-13は反応ガスの消費量の割合 $R$ を温度の関数としてプロットしたものである。3種類の触媒の反応挙動は各々異なった。PtやPd触媒では、 $R$ は温度に依存したが、Rh触媒では温度依存性はほとんどなかった。PtやPd触媒では、200°C以下で $R$ は1.0より小さい値を示し、それ以上の温度では $R$ は1.0より大きな値となった。すなわち、200°C以下での主生成物はN<sub>2</sub>OとN<sub>2</sub>であり、それ以上の温度ではNH<sub>3</sub>とN<sub>2</sub>であると予想された。PtやPd触媒では、温度の上昇に伴い、反応経路は(A)から(B)さらに(C)と変化するものと推測される。

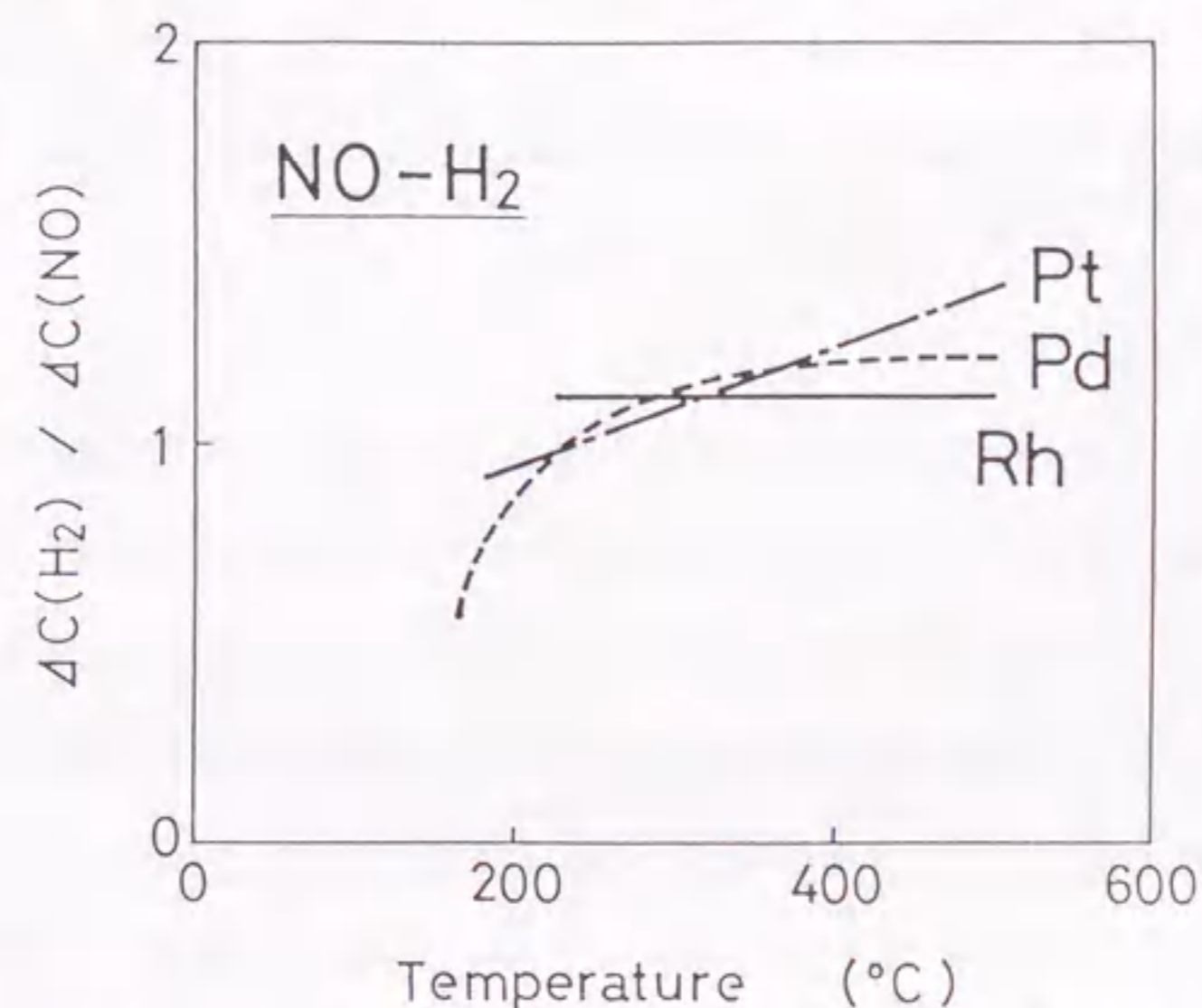


Fig. 2-13. The relationship between  $R [= \Delta C(\text{H}_2) / \Delta C(\text{NO})]$  and temperature on Pt, Pd, and Rh catalysts in NO-H<sub>2</sub> reaction.

(2) 雰囲気変動下での触媒活性

雰囲気変動下では、Rh触媒の活性向上が大きく、PtやPd触媒の活性向上は小さかった。Rh触媒での各温度におけるNO転化率に対する変動周期の影響を図2-14に示す。300℃以下の低温領域において、雰囲気変動による活性向上効果が見られた。また、温度の上昇にともなって、最大転化率を示す周期は短くなった。同様の現象は、CO-O<sub>2</sub>、CO-NO、および、2章-2節で示したHC-O<sub>2</sub>反応系などにおいても見られている [8, 20]。

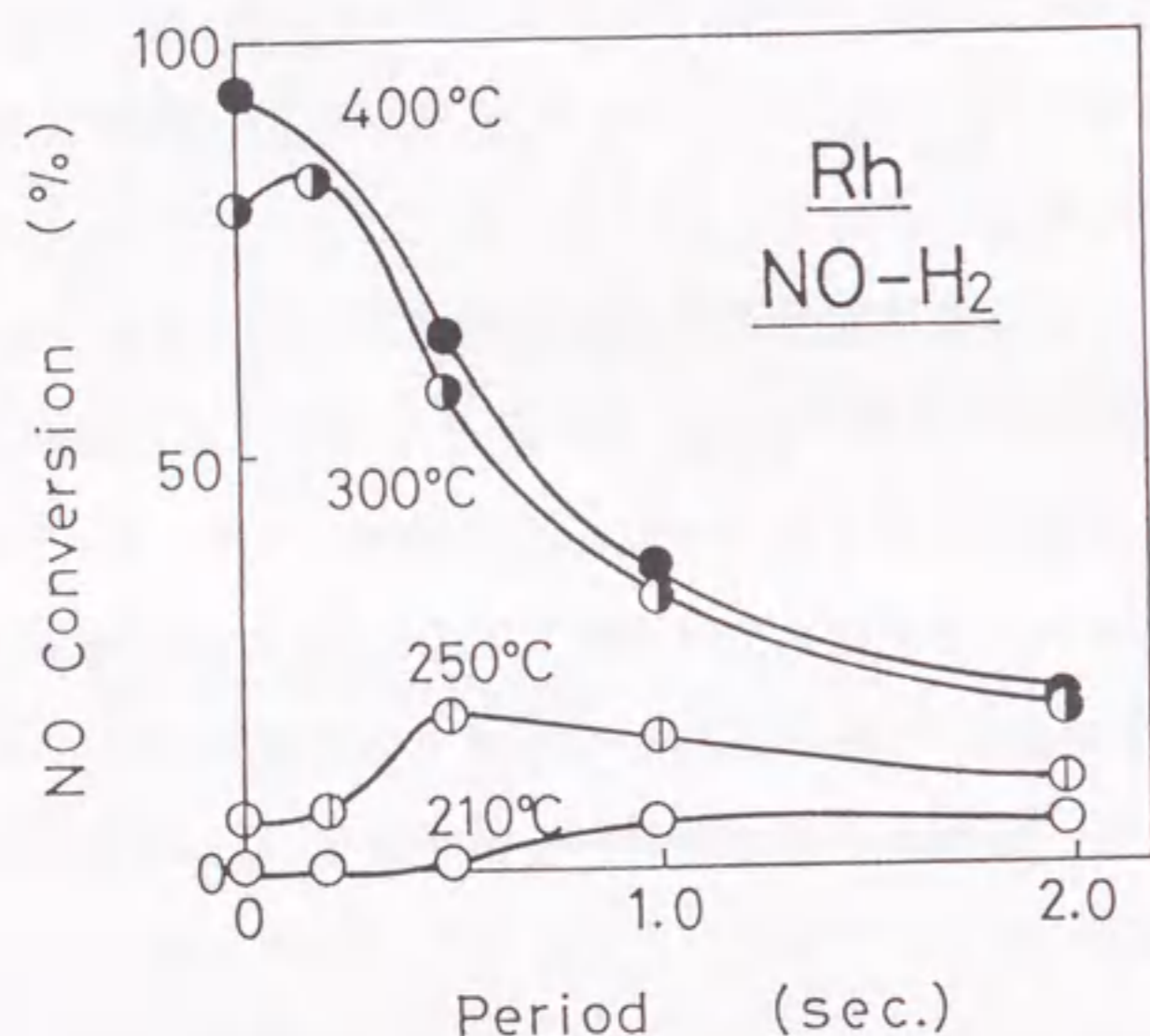


Fig.2-14. The effect of cycling period on NO conversion for Rh catalyst.

(3) 速度論的検討

Rh触媒を用いたときの、NO-H<sub>2</sub>反応系における反応速度の結果を図2-15に示す。また、各触媒の反応次数をまとめて表2に示す。Rh触媒でのNOのH<sub>2</sub>による還元速度はNO分圧に対して-1.4、H<sub>2</sub>分圧に対して6.0であった。一方、PtやPd触媒の活性はNO分圧にはほとんど依存せず、H<sub>2</sub>分圧に対してはPt触媒では1.0、Pd触媒では0.7であった。

貴金属触媒上のH<sub>2</sub>解離はNOの解離よりも起こり易く、NO-H<sub>2</sub>反応系での律速段階はNOの解離であることが知られている [16]。PirugらはPt触媒上でのH<sub>2</sub>によるNO還元反応について検討し、反応速度はH<sub>2</sub>とNOとの分圧の割合 (P(H<sub>2</sub>)/P(NO)) に依存することを見い出した。高い (P(H<sub>2</sub>)/P(NO)) 値の条件下では、H<sub>2</sub>とNOの競争吸着で触媒表面の

H<sub>2</sub>濃度が増加するため、NO解離やNO-H<sub>2</sub>反応は低温領域で起こり易くなると報告している [21]。また、貴金属触媒上でのNO分解反応速度は酸化雰囲気になるほど低下するとの報告がある [22]。

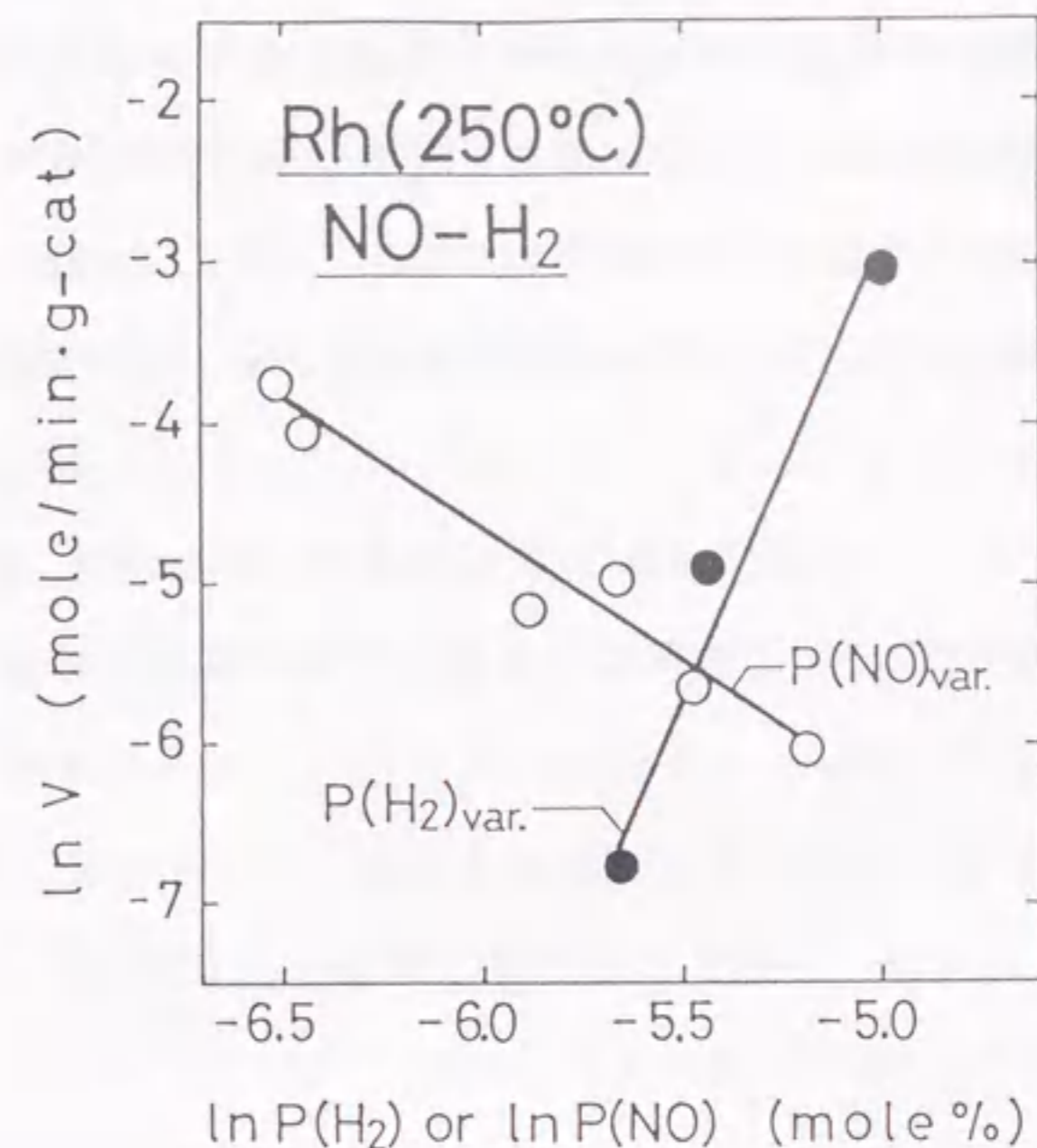


Fig.2-15. Partial pressure dependencies on reaction rate at 250°C for Rh catalyst.

(e.g., P(NO)<sub>var.</sub>: NO partial pressure is variable and H<sub>2</sub> partial pressure is constant, P(H<sub>2</sub>)<sub>var.</sub>: H<sub>2</sub> partial pressure is variable and NO partial pressure is constant).

Table 2-2. Partial reaction orders in NO-H<sub>2</sub> reaction over noble metal catalysts.

$$\{V = k \cdot P(H_2)^m \cdot P(NO)^n \cdot \exp(-\Delta E/RT)\}$$

	m	n
Pt	1.0	0
Pd	0.7	0
Rh	6.0	-1.4

本実験結果は、Rh触媒のNO-H<sub>2</sub>反応がH<sub>2</sub>分圧に対して正の次数、NO分圧に対して負の次数であり、上記報告と同様の結果であった。すなわち、NO-H<sub>2</sub>反応では、NOが解離して生成した酸素に起因する吸着被毒（おそらく酸素）が反応抑制を招くことがわかった。

#### 2. 3. 4 まとめ

α-アルミナに担持したPt、PdおよびRh触媒を用いて、NO-H<sub>2</sub>反応系における定常条件下および雰囲気変動下での触媒反応挙動を調べた結果、以下のことがわかった。

- (1) 定常条件下での3種類の触媒の活性序列は、Pt>Pd>Rhの順となった。
- (2) Rh触媒において、雰囲気変動下で触媒活性が著しく向上した。
- (3) 変動周期に対して触媒活性が最大となる最適周期は高温になればなるほど、低周期側に移行した。
- (4) Rh触媒では、NOに関する反応次数は負の値を示した。すなわち、NOが触媒上の反応を自己被毒し、雰囲気変動下で自己被毒による反応抑制が緩和されるため、触媒活性が向上したものと結論した。

#### 2章-4節 貴金属触媒の各種2成分反応系での触媒活性と雰囲気変動効果

自動車排気に含まれる各種ガスの2成分反応系、すなわち、CO-NO、CO-O<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>、およびNO-H<sub>2</sub>反応系で貴金属触媒の触媒活性と雰囲気変動効果についてまとめ、雰囲気変動下で触媒活性が向上する原因について、以下に考察する。

まず最初に、変動なしの定常条件下での触媒活性の序列を表2-3に示す。

CO-O<sub>2</sub>反応とCO-NO反応では、Pt、PdおよびRh触媒間の活性序列は同じであった。このことは、CO酸化に関する両反応において、COが反応の律速に関係していること、すなわち、COが触媒表面に強く吸着し反応を抑制するものと推測される。一方、COによるNO還元反応でのPt、PdおよびRh触媒間の序列が、H<sub>2</sub>によるNO還元反応の序列とは逆であった。NO還元反応では、反応の律速が還元性ガスの種類で異なるためと考えられる。一般に、自動車排気中では、COの強い吸着による反応抑制が三元触媒上の律速段階となっている場合が多いと考えられている [11]。

上記の触媒活性序列において明らかなように、Rh触媒はCO酸化に対して優れた触媒であり、Pt触媒はH<sub>2</sub>によるNO還元やC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>酸化、Pd触媒はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>酸化に適した触媒である。

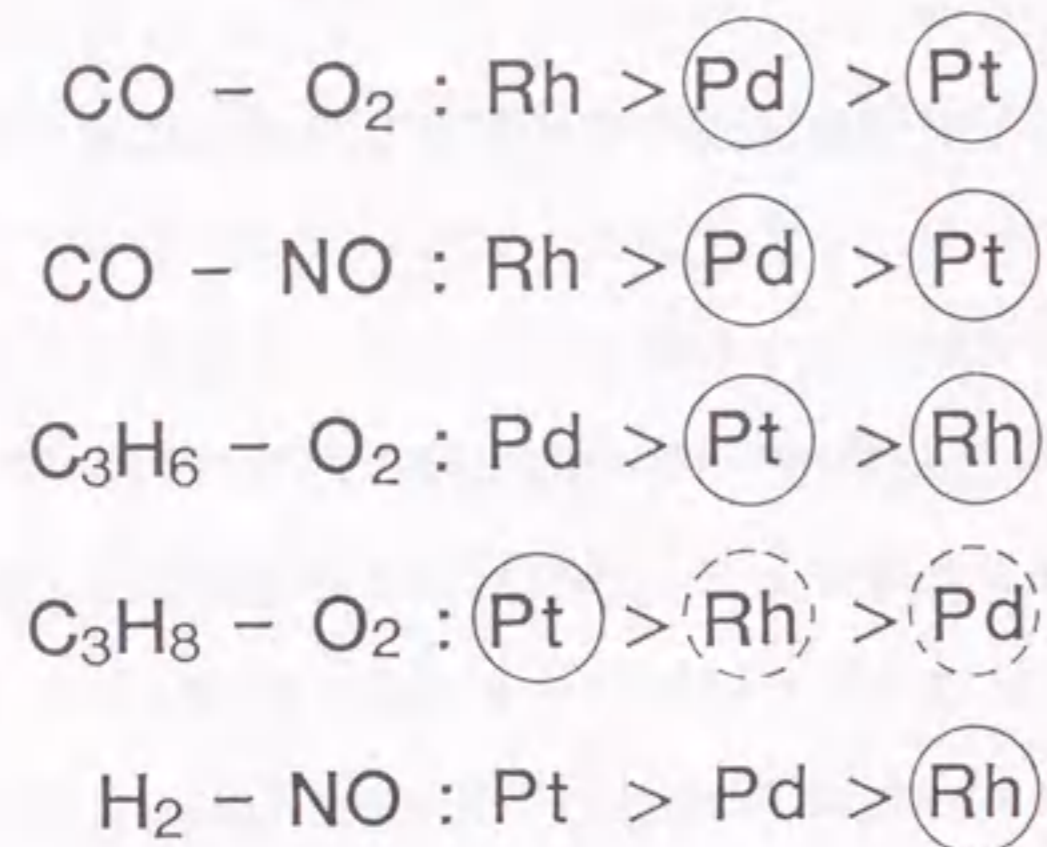
一方、雰囲気変動下では、雰囲気変動による活性向上がすべての2成分ガス反応において見られた。各2成分ガス反応系の雰囲気変動下で活性が向上した触媒を表2-3中に丸印で示す。O<sub>2</sub>やNOでのCO酸化に関してはPtやPd触媒（特にPt触媒）、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>酸化ではPtやRh触媒、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>酸化ではPt触媒、また、NO-H<sub>2</sub>反応ではRh触媒において雰囲気変動下での活性向上が顕著であった。

定常および雰囲気変動下での結果を比較すると、定常条件下で活性の低いものほど、雰囲気変動下での活性向上は顕著であった。また、低温領域での活性向上が顕著であった。このことから、触媒活性が低かったり、低温下での反応の場合に、雰囲気変動操作によって触媒活性を向上する可能性があることがわかった。

自動車排気浄化触媒においても、適当な雰囲気変動操作を行うことで触媒活性が向上し、特に、運転始動時などの低温度領域で雰囲気変動操作を行うと効果が大きいものと推測できる。

表2-4は、貴金属触媒上での2成分ガス反応において、触媒活性が各反応ガス分圧に対して、正の次数を示すかあるいは負の次数を示すかを表したものである。すなわち、反応の成分ガスによって、反応が促進されるか抑制されるかを示している。たとえば、CO-O<sub>2</sub>反応では、O<sub>2</sub>は反応を促進し、COは抑制する。各2成分ガス系と3種類の触媒との

Table 2-3. Catalytic activity under static condition.



$\textcircled{\quad}$ : Periodic operation effect was observed remarkably.

$\textcircled{\quad}$ : Expected in higher temperature.

Table 2-4. Partial reaction orders in the binary gas systems on Pt, Pd, and Rh catalysts.  $V = k \cdot P(\text{reductant})^m \cdot P(\text{oxidant})^n \cdot \exp(-\Delta E/RT)$

	CO-O <sub>2</sub>		CO-NO		H <sub>2</sub> -NO		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> -O <sub>2</sub>		C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> -O <sub>2</sub>	
	m	n	m	n	m	n	m	n	m	n
Pt	-	+	--	+	+	0	-	+	++	--
Pd	-	+	-	+	+	0	-+	+	-+	+
Rh	-	+	0	-	++	-	+	-	-	0

++: highly positive, +: positive, 0: independent, -: negative, --: highly negative, -+: partly negative (higher partial pressure of HC).

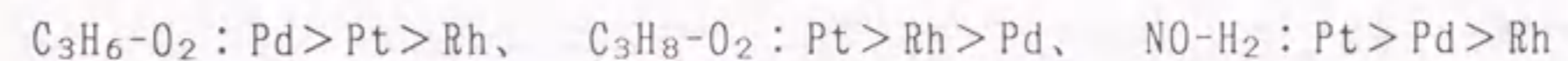
組み合わせにおいて、反応次数の値は著しく異なった。

ただし、雰囲気変動の効果が顕著な場合は、反応や触媒の種類によらず反応次数のいずれかが負の値となった。反応次数が負の値であるということは、反応成分のどちらかが貴金属触媒上で自己被毒し反応を抑制することを意味する。すなわち、自己被毒の強さが大きいほど、雰囲気変動の効果も大きくなるものと推定した。雰囲気変動による活性向上効果は温度、周期および触媒の種類に依存する。触媒活性を向上させるためには、各温度で最適な周期を用いることが大切であると考えられる。

#### 2章-5節 総括

本章では、自動車排気に特有の雰囲気変動条件を酸化性ガスと還元性ガスの2成分反応系で設定し、雰囲気変動下での貴金属触媒反応挙動および雰囲気変動下で触媒活性が向上する原因を明らかにすることを目的として、 $\alpha$ -アルミナに担持したPt、PdおよびRh触媒を用い、排気規制対象ガスであるHCやNOに着目し、HC-O<sub>2</sub>反応やNO-H<sub>2</sub>反応における雰囲気変動下での貴金属触媒の反応挙動を雰囲気変動のない定常条件下のそれと比較して調べた。また、さらに、本研究結果と従来報告結果から、各種2成分ガス反応系での貴金属触媒の触媒活性と雰囲気変動による効果についてまとめ、雰囲気変動下で触媒活性が向上する原因について考察した。

検討の結果、定常条件下でのHC-O<sub>2</sub>、NO-H<sub>2</sub>反応での3種類の触媒活性序列は以下の順となった。



PtやRh触媒でのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応とPt触媒でのC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>反応およびRh触媒でのNO-H<sub>2</sub>反応において、雰囲気変動下で触媒活性が著しく向上した。

また、各種2成分ガス反応系をまとめた結果から、雰囲気変動による触媒活性の向上は、反応ガスの触媒上への吸着強さの違いに起因し、あらゆる反応において起こる現象であると推測できた。定常条件下では、ある反応ガスが触媒表面上に強く吸着し反応の進行を抑制するが、適当な雰囲気変動を与えれば、強く吸着したガス成分は脱離し反応が促進される。

参考文献

1. K.C.Taylor and R.M.Sinkevitch, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 22, 45(1983).
2. J.C.Schlatter and P.J.Mitchell, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 19, 288(1980).
3. R.K.Herz, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 20, 451(1981).
4. R.K.Herz, J.B.Kiele and J.A.Sell., *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 22, 387(1983).
5. R.K.Herz and J.A.Sell, *J.Catal.*, 94, 166(1985).
6. R.K.Herz and E.J.Shinouskis, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 24, 285(1985).
7. H.Muraki, H.Shinjoh, H.Sobukawa, K.Yokota and Y.Fujitani, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 24, 43(1985).
8. 村木秀昭, 曾布川英夫, 藤谷義保, 日化, 1985(2), 176.
9. W.R.Patterson and L.L.Holbrook and E.B.Prestridge, *J.Catal.*, 57, 41(1979).
10. A.Schwartz, L.L.Holbrook and E.B.Prestridge, *J.Catal.*, 2, 465(1979).
11. S.E.Voltz, C.R.Morgan, D.Liederman and S.Jacob, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 12, 294(1973).
12. Y.F.Yu Yao, *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 19, 293(1980).
13. Y.F.Yu Yao, *J.Catal.*, 87, 152(1984).
14. T.P.Koblinski, and B.W.Taylor, *J.Catal.*, 33, 376(1974).
15. H.C.Yao, Y.F. Yu Yao and K.Otto, *J.Catal.*, 56, 21(1979).
16. K.Otto, and H.C.Yao, *J.Catal.*, 66, 229(1980).
17. Y.Kim, S.-K. Shi and J.H.White, *J.Catal.*, 61, 374(1980).
18. H.C.Yao, M.Sieg, H.K.Plummer Jr, *J.Catal.*, 59, 365(1979).
19. M.Chen, T.Wang and L.D.Schmidt, *J.Catal.*, 60, 356(1979).
20. H. Muraki, and Y.Fujitani, *Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev.*, 25, 414(1986).
21. G.Pirug and H.P.Bonzel, *J.Catal.*, 50, 64(1977).

22. A. Amirnazmi and M.Boundari, *J.Catal.*, 39, 383(1975).



## 第3章 貴金属触媒の高温熱劣化に及ぼす 雰囲気の影響

### 3章-1節 緒言

自動車排気浄化触媒の劣化の主因として、高温下での熱劣化がある。例えば、欧州においては、アウトバーンなどの高速走行により、触媒床温度が局部的に1000℃を越える厳しい高温条件に曝される。このような高温下では、触媒を構成する担体や助触媒の熱収縮、変態および相互の固相反応により、活性金属である貴金属のシンタリングが進行し、触媒活性が低下する。

1984年から欧州に排気規制が導入されるに当たって、まず第一に、触媒担体として広く用いられているアルミナの耐熱性向上が図られた。従来のアルミナ担体では、高温下での熱収縮により、担持された貴金属がシンタリングし易くなったり、極端な場合はモノリス基材上から剝離・脱落するため、触媒活性の低下が顕著であった。アルミナ担体の耐熱性を向上する手段としては、アルカリ土類や希土類化合物の添加が効果的であり、特に、酸化ランタンの添加が最も効果的であった[1-4]。

一方、活性種である貴金属については、シンタリングの抑制やシンタリングし難い貴金属種の使用が必要である。

貴金属、特にPtのシンタリング挙動に関しては、多くの報告や総説がある[5-8]。貴金属のシンタリング速度に影響する因子は、主に、貴金属が担持されている担体や触媒構成成分の種類、およびその純度、担体や基材の形態、触媒が使用される雰囲気、温度、時間などがある。これまでの経験から、自動車排気浄化触媒は理論空燃比や還元雰囲気下に比べて、酸化雰囲気の方が劣化し易いと考えられる。しかし、自動車排気浄化触媒のシンタリング挙動については、十分に明らかにされておらず、また、貴金属シンタリングの触媒活性への影響も明確ではない。

この章では、1100℃または1000℃の高温下に、自動車排気を模擬した排気モデルガス中の酸素濃度を0から20vol%まで変化させて耐久試験した5種の貴金属触媒、すなわち、単成分系のPt、PdおよびRhと2成分系のPtとRh、およびPdとRhをアルミナに担持した触媒に対する、排気モデルガス中の、CO、HC、およびNOの転化率で表す触媒活性、および、酸化性ガスであるO<sub>2</sub>とNOとの反応選択性について検討した。また、上記触媒

上の貴金属粒子径を測定して、触媒活性に及ぼす貴金属シタリング挙動について考察した。

### 3章-2節 実験方法

#### 3.2.1 触媒調製

触媒担体として、1モル%の酸化ランタンを含む2~4mmφのθ-アルミナペレット (BET比表面積: 100m<sup>2</sup>/g、見掛け密度: 0.4g/ml) を用いた。この担体は市販のγ-アルミナペレットに硝酸ランタン水溶液を含浸させ、空气中、1000℃で20時間の熱処理をして得た。Pt、PdおよびRh単成分系触媒は、上記θ-アルミナペレット担体を所定濃度のPt、PdおよびRh塩水溶液に含浸後、110℃で一昼夜乾燥し、水素気流中、450℃で3時間の還元処理をして得た。Pt、PdおよびRh塩水溶液は、それぞれ田中貴金属製のジニトロジアンミン白金、硝酸パラジウム、および硝酸ロジウム水溶液を用いた。貴金属の担持量は、すべて担体10あたり0.5g、すなわち0.14wt%とした。2成分系Pt/RhおよびPd/Rh触媒は、Rh担持後、PtおよびPdを逐次含浸担持し、上記と同様の乾燥、水素還元処理をして得た。2成分系触媒の担持量は、担体10あたりPtとRh、あるいはPdとRhの合計で0.5g、重量比で9:1とした。ここに調製した触媒を、以下、Pt、Pd、Rh、Pt/Rh、およびPd/Rh触媒と記す。

COパルス法 [9, 10] による、Pt、Pd、Rh、Pt/Rh、およびPd/Rh触媒の貴金属分散度は、それぞれ、0.21、0.63、0.17、0.32、および0.38であった。

#### 3.2.2 耐久試験

酸素濃度0、3、5、および20vol%のガス気流下で、触媒を1100℃、あるいは1000℃で5時間の熱処理をし耐久試験とした。酸素濃度0vol%はN<sub>2</sub>ガス、3および5vol%は自動車排気を模擬した排気モデルガス、および20vol%は空気を用いた。すべての耐久試験ガスは3vol%の水分を含んでおり、また、排気モデルガスの酸素以外の組成は、容積基準で0.25vol%H<sub>2</sub>、0.70vol%CO、1600ppmCC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、3vol%H<sub>2</sub>O、10vol%CO<sub>2</sub>、およびN<sub>2</sub>バランスとした。本研究で行った耐久試験を、以下、それぞれ、N<sub>2</sub>、3%O<sub>2</sub>、5%O<sub>2</sub>、およびAir耐久試験と記す。

#### 3.2.3 触媒活性試験

触媒活性試験装置を図3-1に示す [11]。本装置は固定床流通型の反応装置であり、8つのマスフローコントローラーにより、様々な条件の自動車排気を模擬した排気モデル

ルガスを供給するとともに、2.2.2.(2)項で示したような雰囲気変動ガスの調整も可能である。

本研究では、理論空燃比の排気モデルガスを用いて、排気モデルガス中の、CO、HC、およびNO<sub>x</sub>の転化率を12℃/minの昇温速度で100から500℃までの範囲で測定した。排気モデルガスの空間速度 (SV) は30,000/hとした。排気モデルガスの組成は、0.23vol%H<sub>2</sub>、0.70vol%CO、1600ppmCC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、0.12vol%NO、0.65vol%O<sub>2</sub>、3vol%H<sub>2</sub>O、10vol%CO<sub>2</sub>、およびN<sub>2</sub>バランスとした。なお、その他の触媒活性試験方法は2.2.2.(2)項と同じとした。

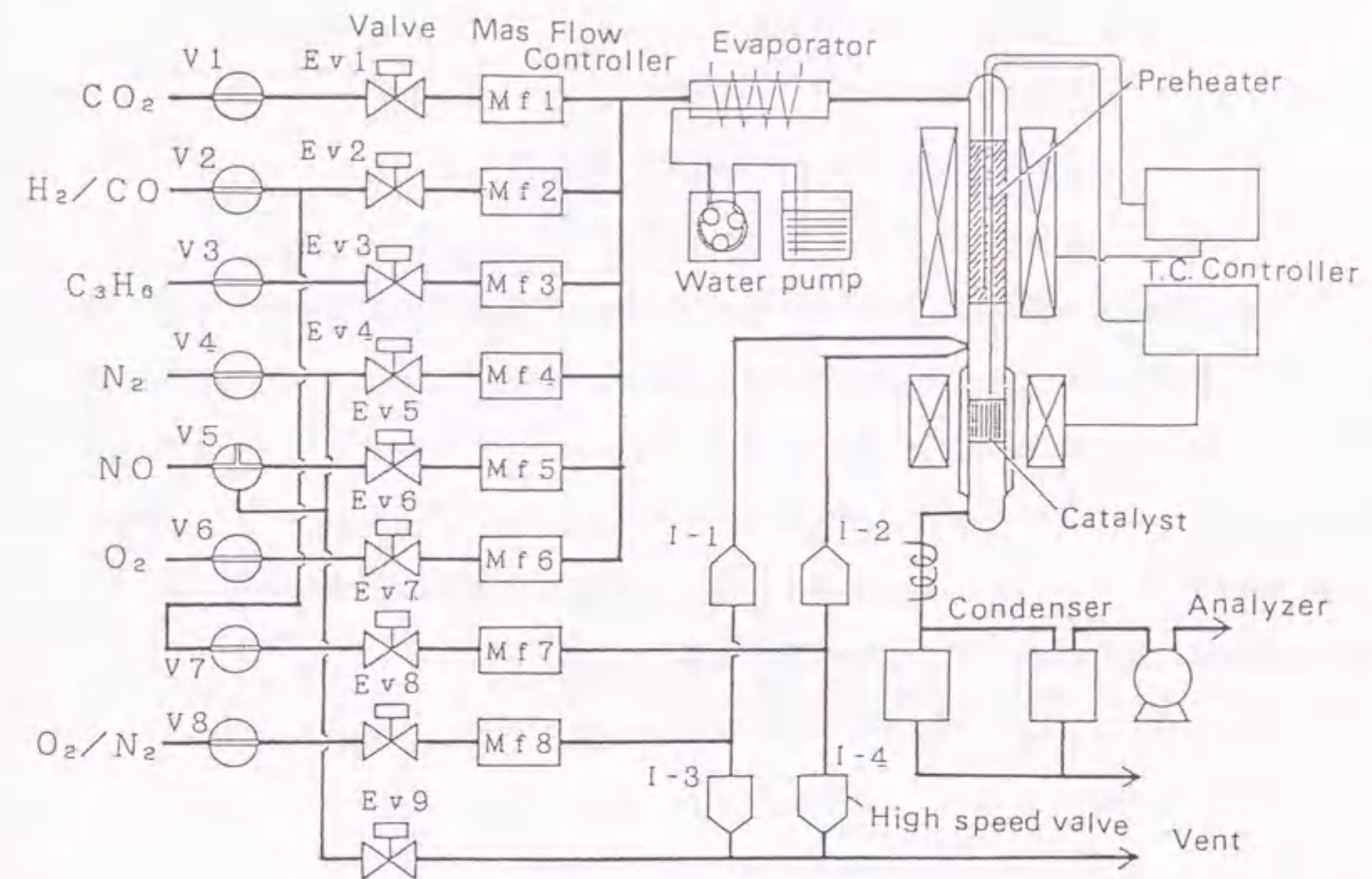


Fig.3-1. Schematic diagram of apparatus.

#### 3.2.4 X線回折測定

耐久試験後、触媒上の貴金属の粒子径をX線回折 (XRD) 測定により求めた。XRD測定に先立ち、触媒中のアルミナは濃沸化水素酸と濃硫酸との混合溶液を用いて溶解した後、ろ過して測定試料を得た。貴金属の粒子径はScherer式を用いて、(1,1,1)面の回折ピークから算出した。また、2成分系触媒のうち主体となるPtあるいはPdの格子定数を内部標準法で算出し、PtやPdに対するRhの合金化の度合いを調べた [12]。なお、耐久試験後触媒の定性分析もXRD測定により行った。

3章-3節 結果と考察

3.3.1 単成分系触媒

1100℃、5時間の5%O<sub>2</sub>耐久試験を行った、Pt、Pd、およびRh触媒のNO、CO、およびHC転化率を、それぞれ、図3-2、3-3および3-4に示す。図中の細線は新品時の転化率を示す。耐久試験によって、いずれの触媒も程度の大小はあるものの触媒活性は低下した。特に、図3-2に示すようにPt触媒の活性低下は著しかった。Pt、PdおよびRh触媒のNOx転化率に及ぼす耐久試験雰囲気の影響を、図3-5、3-6および3-7に示す。Pt、PdおよびRh触媒の、耐久条件に関する活性序列は以下ようになった。なお、5%O<sub>2</sub>(1000℃)は、1000℃での耐久試験を示し、それ以外は1100℃での耐久試験を示す。

Pt触媒：N<sub>2</sub>>5%O<sub>2</sub>(1000℃)>3%O<sub>2</sub>>5%O<sub>2</sub>>Air

Pd触媒：Air>5%O<sub>2</sub>>3%O<sub>2</sub>>5%O<sub>2</sub>(1000℃)>N<sub>2</sub>

Rh触媒：N<sub>2</sub>>3%O<sub>2</sub>>5%O<sub>2</sub>(1000℃)>5%O<sub>2</sub>>Air

PtおよびRh触媒の活性は、耐久雰囲気中の酸素濃度が増加するに伴い低下した。表3-1はXRD測定で求めた耐久試験後におけるPt触媒のPt粒子径を示す。Pt粒子径は耐久試験中の酸素濃度の増加に伴い著しく増大した。アルミナ担体上のPtは酸化雰囲気下で容易にシンタリングすることが知られている[13、14]。図3-5と表3-1の結果から、触媒上のPtのシンタリングは、耐久試験中の酸素濃度の増加とともに加速され、その結果、触媒活性が低下することがわかった。

Table 3-1. Pt particle size on the aged catalysts

Aging condition		Pt particle size [nm]
Temperature [℃]	Atmosphere	
1100	N <sub>2</sub>	11.6
1000	5%O <sub>2</sub> *	36.6
1100	5%O <sub>2</sub> *	49.5
1100	Air	54.5

\*: Simulated exhaust gas

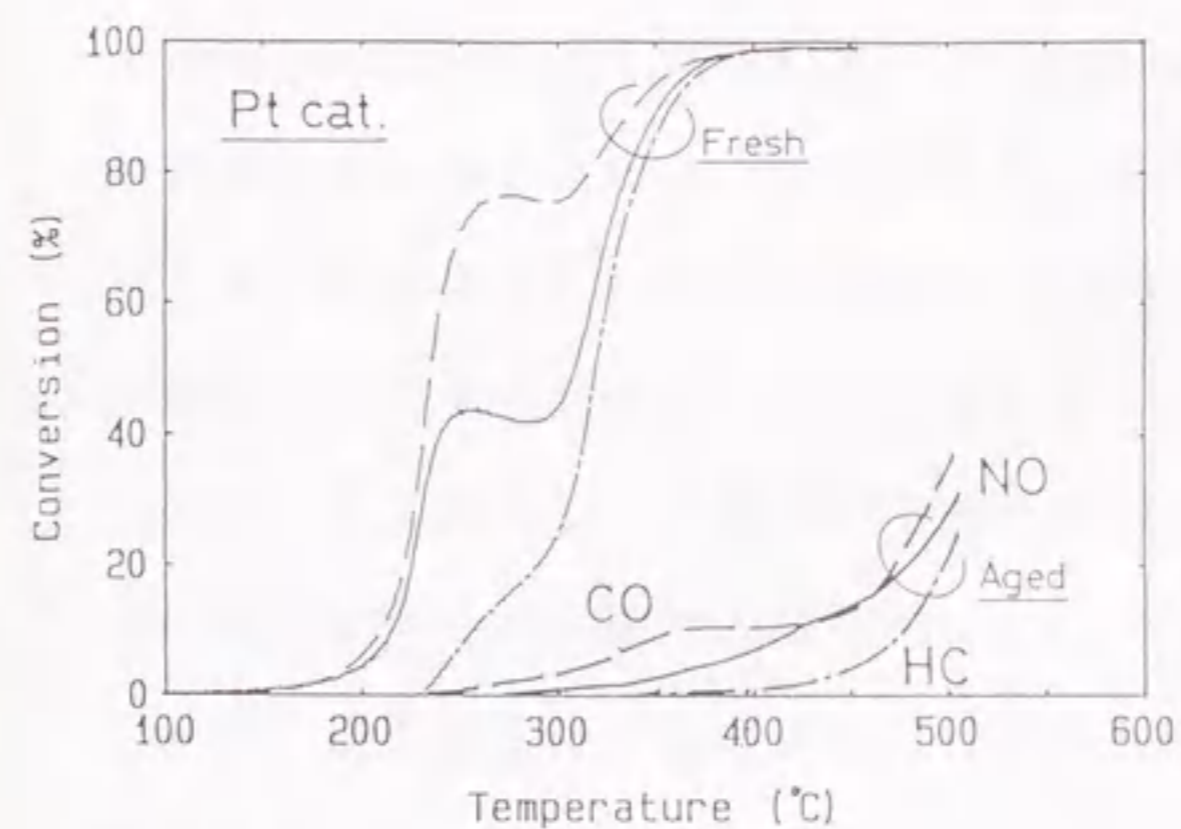


Fig.3-2. Light-off performance on a fresh Pt catalyst and an aged one in 5%O<sub>2</sub> exhaust model gas at 1100℃ for 5h.

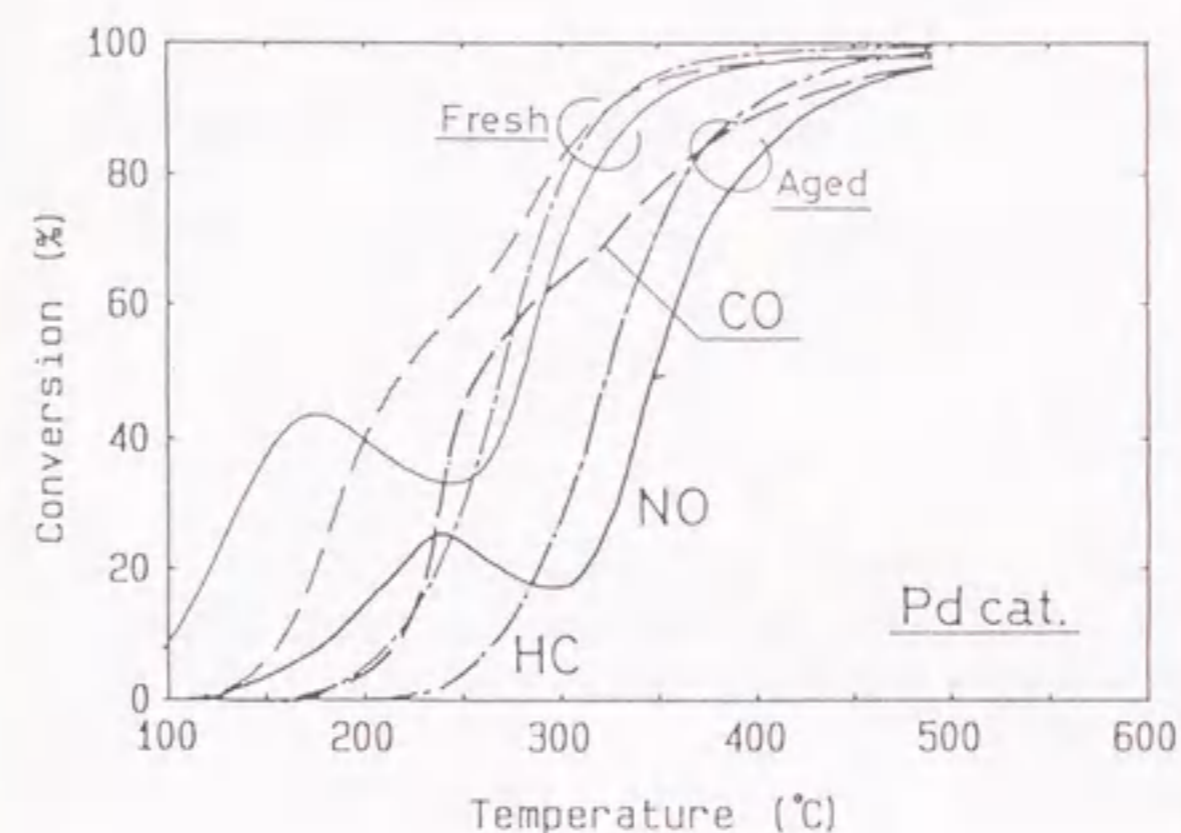


Fig.3-2. Light-off performance on a fresh Pd catalyst and an aged one in 5%O<sub>2</sub> exhaust model gas at 1100℃ for 5h.

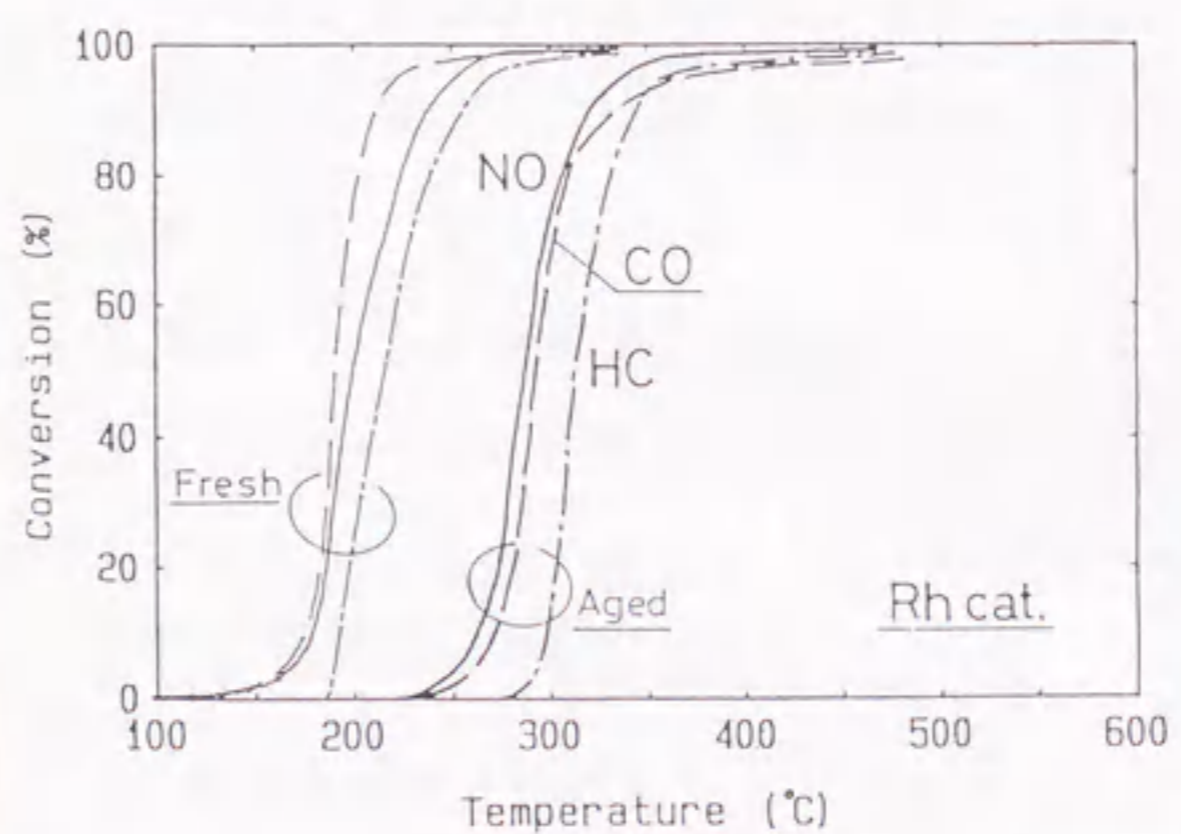


Fig.3-4. Light-off performance on a fresh Rh catalyst and an aged one in 5%O<sub>2</sub> exhaust model gas at 1100℃ for 5h.

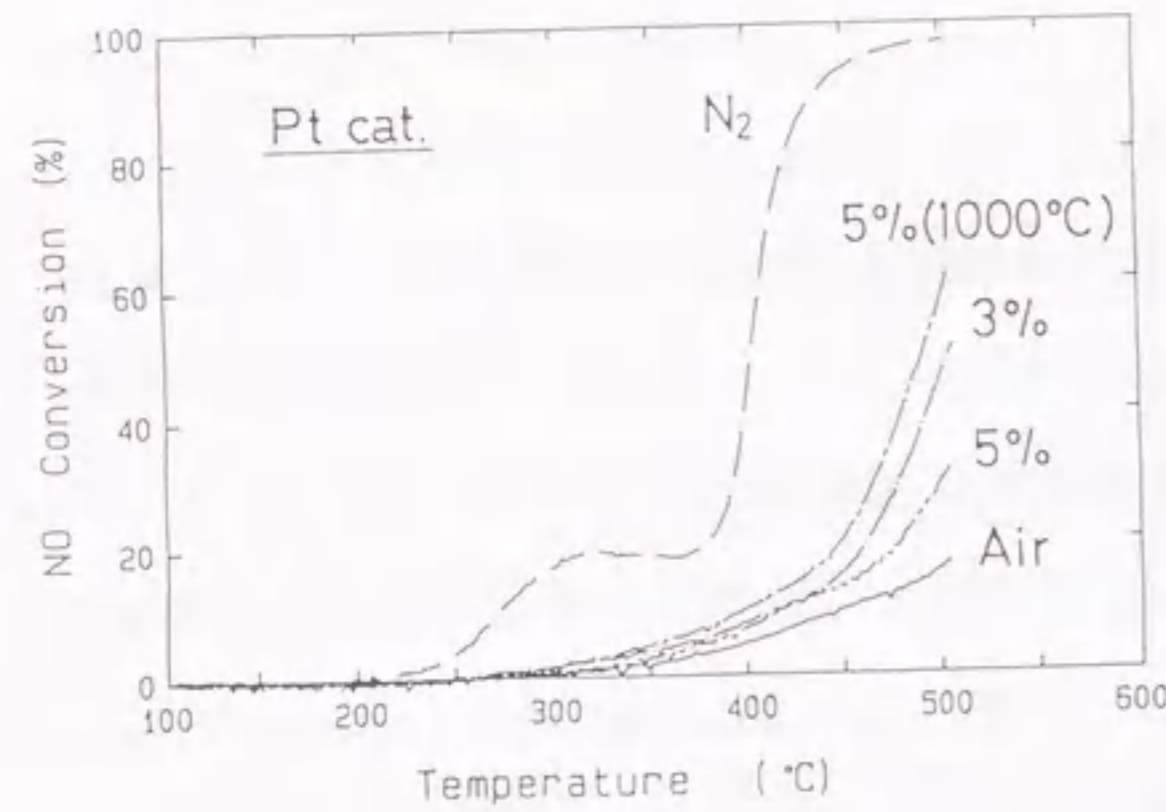


Fig. 3-5. NO conversion profiles of aged Pt catalysts.

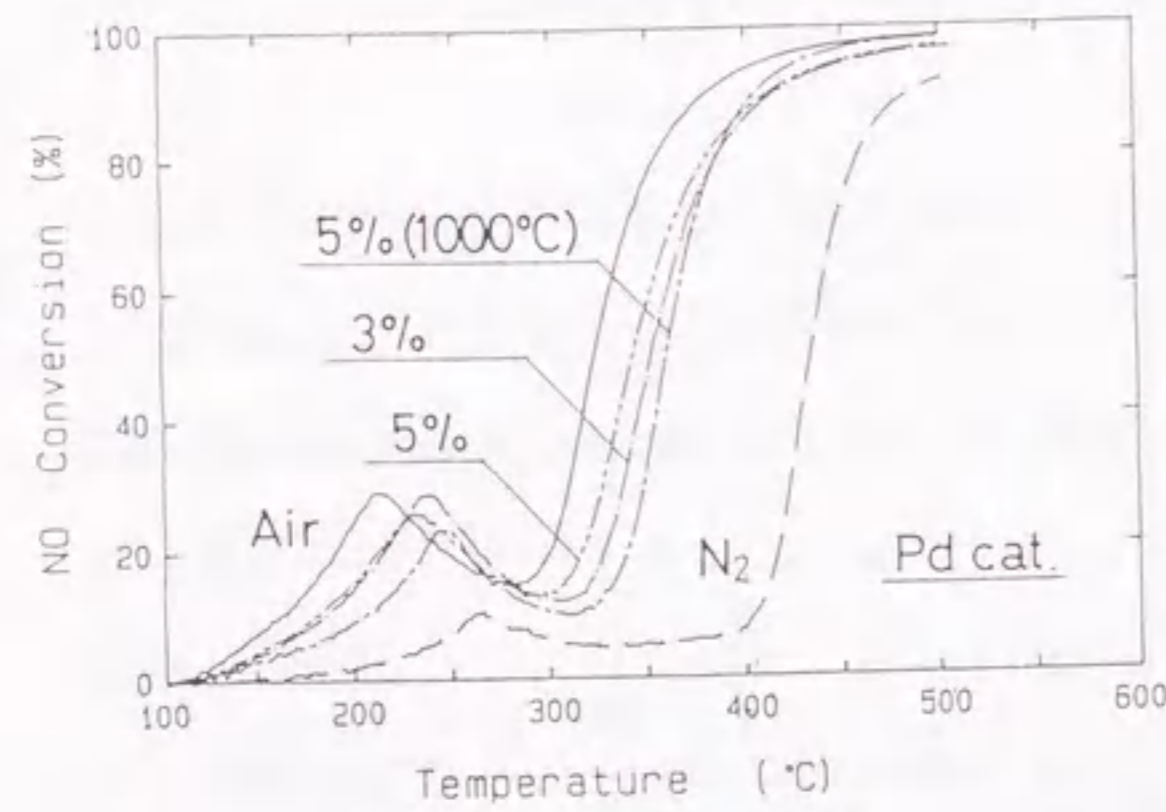


Fig. 3-6. NO conversion profiles of aged Pd catalysts.

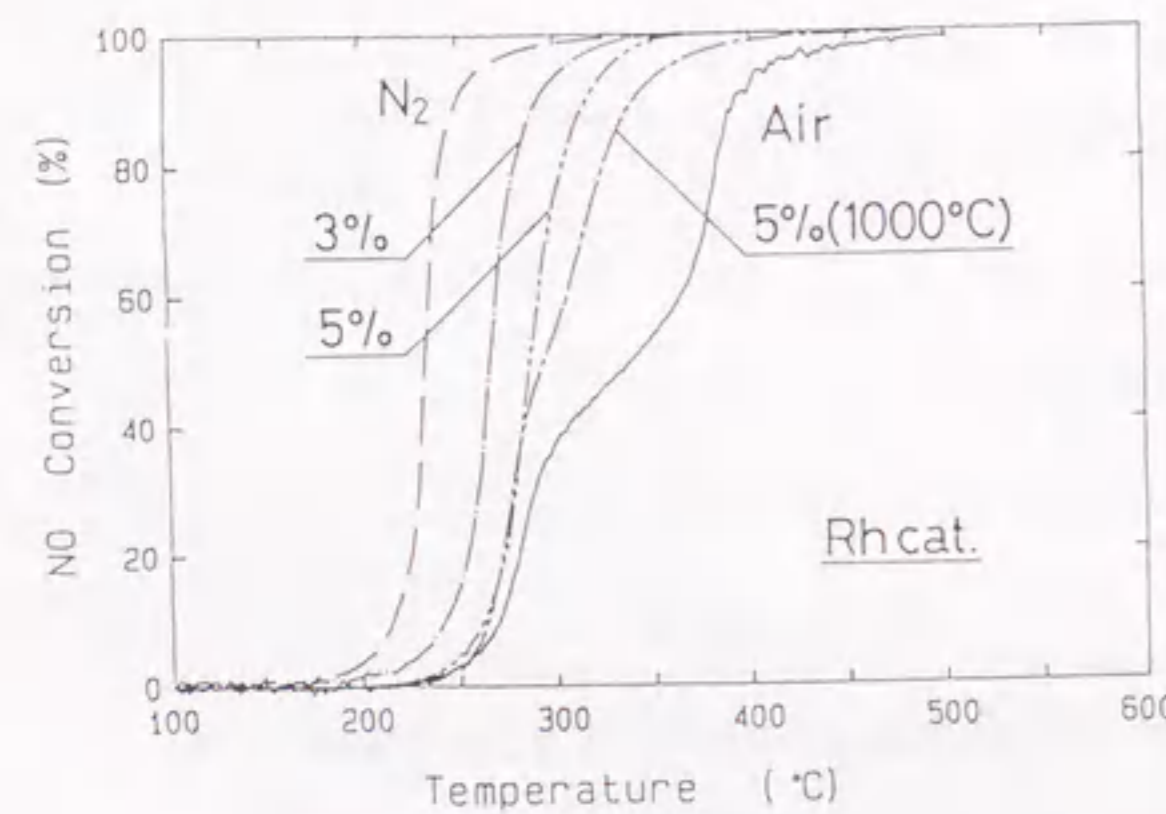


Fig. 3-7. NO conversion profiles of aged Rh catalysts.

表3-2はN<sub>2</sub>および5%O<sub>2</sub>耐久試験後における触媒のPt、PdおよびRh粒子径を示す。表3-2に示すように、耐久試験中の酸素濃度が高いほど、Rh粒子径は増大し、図3-7に示すようにRh触媒の活性も低下した。XRD測定結果から、N<sub>2</sub>耐久試験後では、触媒上のRhは金属状態のもののみであったのに対し、それ以外の酸化雰囲気下での耐久試験後の触媒では、Rh金属以外にRh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が混在していることがわかった。Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成割合は、耐久試験中の酸素濃度が高いほど、大きかった。Carolらは、自動車排気浄化触媒の高温劣化について研究し、高温での触媒劣化の主因はRhの酸化であり、貴金属シンタリングの寄与は小さいと述べている [15]。

一方、耐久試験中の酸素濃度に対するPd触媒の活性は、PtやRh触媒のそれとは逆の傾向を示した。すなわち、表3-2に示すように耐久試験中の酸素濃度が低いほど、Pd粒子径は大きくなり、その結果、図3-6に示すように触媒活性も低下した。

Table 3-2. Particle size of noble metals on the aged catalysts at 1100°C.

	Particle size [nm]	
	N <sub>2</sub> aging	5%O <sub>2</sub> aging*
Pt	21	78
Pd	97	68
Rh	14	88**

\*: Simulated exhaust gas  
 \*\*: Rh<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

一般に、担体上の金属のシンタリングは、(a)原子や分子上の金属（および酸化物）が担体上を移動し、大きな粒子にのみこまれる、(b)金属（および酸化物）粒子が担体上を移動し、粒子同士が衝突し合体する、あるいは、(c)金属（および酸化物）粒子から金属（および酸化物）原子がガス状で移動し、別の粒子に捕獲されることにより進行することが知られている [6]。これらの3つの機構でシンタリングは進行すると考えられるが、温度、雰囲気、および触媒の種類などにより、これらの機構のうち、どれが主として起こるかが異なってくる。上記の(a)と(b)は比較的低温領域で起こり、(c)は高温領域で起こるものと予想される。

Chenによる貴金属および貴金属酸化物の800℃における飽和蒸気圧を表3-3に示す。Chenらは、貴金属および貴金属酸化物の飽和蒸気圧の序列は以下の順であると報告している [16]。この序列は温度に依存しない。

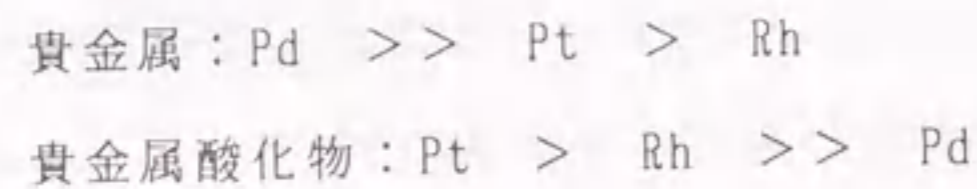


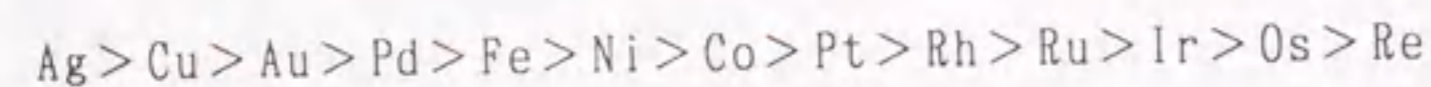
Table 3-3. Vapour pressures of noble metals and its oxides at 800℃.

	Metal [Torr]	Oxide [Torr]
Pt	$9.1 \times 10^{-17}$	$1.2 \times 10^{-5}$
Pd	$1.2 \times 10^{-9}$	negligible
Rh	$2.9 \times 10^{-17}$	$5.8 \times 10^{-6}$

この章での結果、すなわち、PtとRh触媒では酸化雰囲気での耐久試験により、また、Pd触媒ではN<sub>2</sub>耐久試験により、貴金属がシンタリングしやすかったことは、PtとRhでは酸化物の、Pdでは金属の飽和蒸気圧が高いという傾向と一致した。

Ptは1000℃以上の高温酸化雰囲気下で、PtO<sub>2</sub>となり気相移動することが知られている [17]。またアルミナなどの酸化物上に担持されたPtは、Ptバルクに比べて酸化物になり易く、いっそう気相移動し易いものと予想されることから、本耐久試験中のPtのシンタリングの主因は前記(c)のPt酸化物の気相移動であると推測した。

RhとPdのシンタリング機構は明らかではないが、1100℃でのPtO<sub>2</sub>と同じ飽和蒸気圧となるロジウム酸化物の温度は約1200℃であり [18]、1200℃では本実験のPtと同程度の気相移動が起こることが予想される。一方、Pdの場合、酸化物の気相移動はほとんど起こらず、そのシンタリングは前記(b)のPd金属粒子の担体上における移動が主因と考えられる。金属の粒子移動によるシンタリングのし易さは、金属の融点によって決まり、その序列は以下の順になることが報告されている [5]。



なお、貴金属のシンタリング抑制の方法としては、前記(a)と(b)に対しては、金属と相互作用の大きな担体を用いること、金属に界面活性剤を加え担体とのぬれ性を大きくすること、および表面積が大きくミクロ孔の多い担体を用いることなどがあり

[5]、また、前記(c)に対しては、融点の大きな金属、あるいは酸化物を形成し易い金属を添加することによる合金化などが考えられる。自動車排気浄化触媒は車両性能に合わせてPt、PdおよびRhを選択して用いるため、これら貴金属のシンタリング機構を明確にし、触媒の種類に合った耐熱性向上検討を行う必要がある。

図3-8、3-9および3-10は、触媒活性試験で得られたPt、PdおよびRh触媒のNOとO<sub>2</sub>の転化率を、それぞれ縦軸と横軸にプロットした結果である。このプロットは、酸化性ガスであるNOとO<sub>2</sub>とが触媒活性試験において、どのような割合で選択的に反応したかを示す。この酸化性ガスの反応選択性カーブは貴金属の種類で特有の形となった。Pt触媒では、NOとO<sub>2</sub>の反応選択性はPtのシンタリング程度によらず、ほとんど同じ傾向を示した。Pd触媒では、NOの反応選択性は、低転化率条件ではO<sub>2</sub>に比べて高く、逆に、高転化率の場合、低くなった。低転化率の場合、NO-H<sub>2</sub>反応がO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>反応に比べて高くなることが上記の原因である [19]。Rh触媒ではNOの反応選択性が3種類の触媒中で最も高く、特に、O<sub>2</sub>濃度の低い耐久試験条件の場合に顕著であった。この結果は、Rh金属がO<sub>2</sub>に比べてNOを転化し易いことを示している。

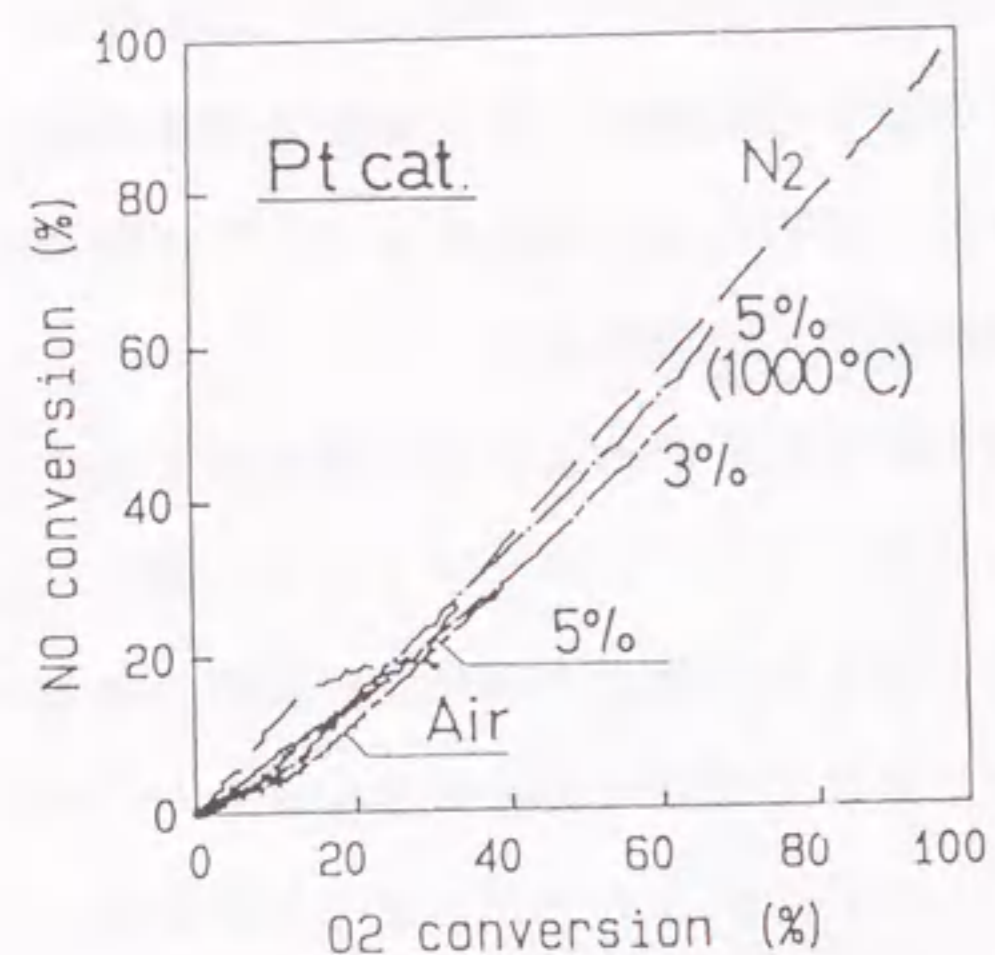


Fig. 3-8. Selectivity on the aged Pt catalysts for converting NO and O<sub>2</sub> in the simulated exhaust gas at elevated temperature.

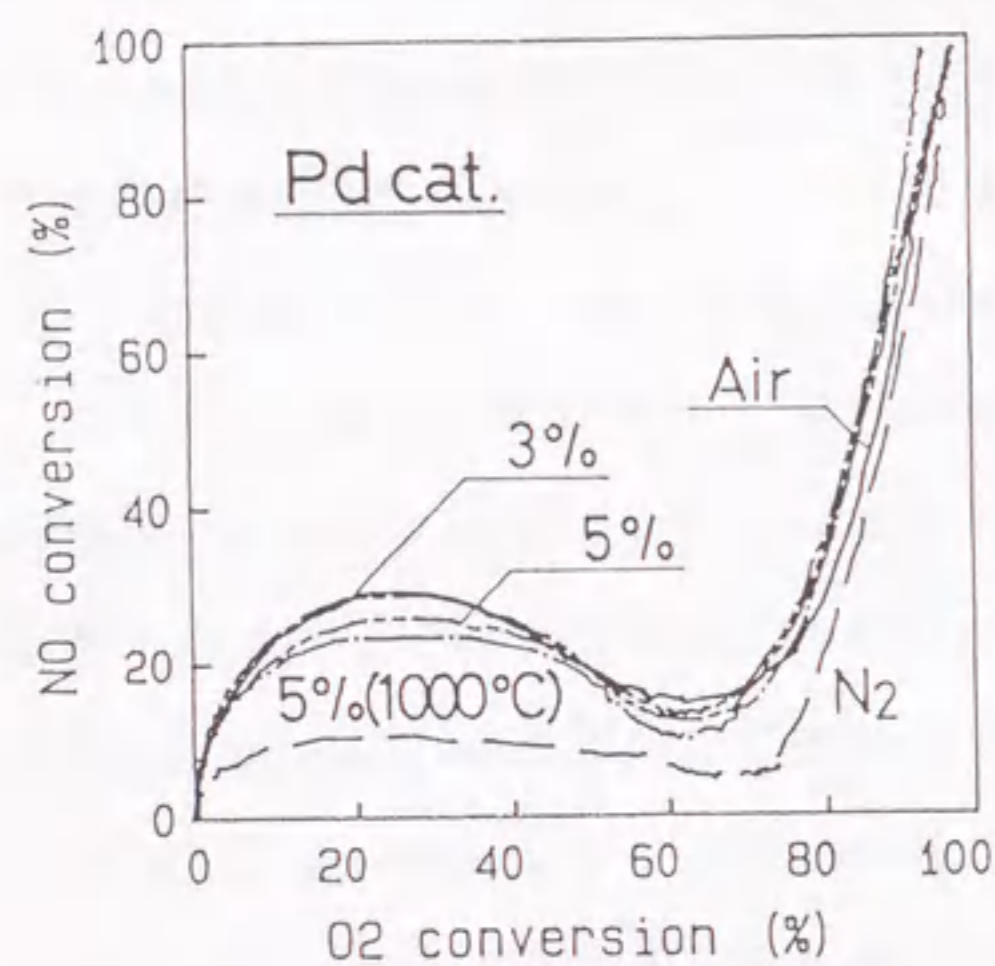


Fig. 3-9. Selectivity on the aged Pd catalysts for converting NO and O<sub>2</sub> in the simulated exhaust gas at elevated temperature.

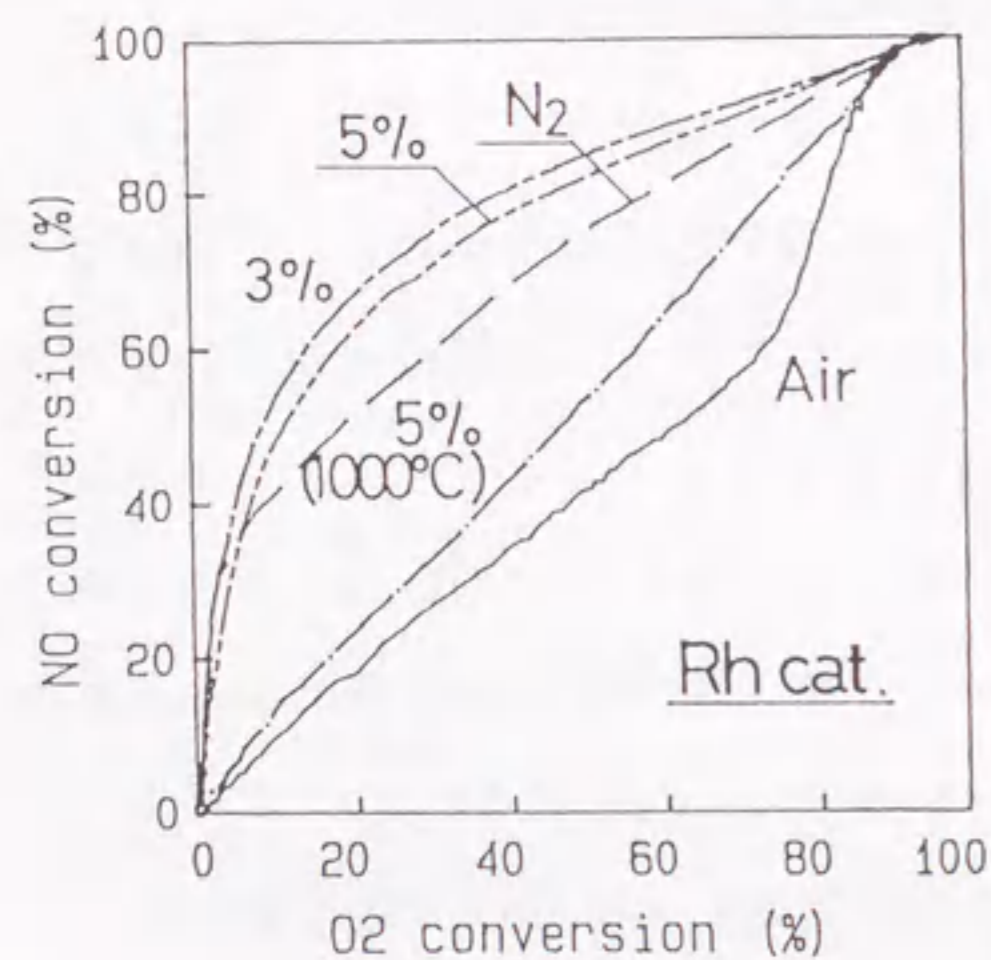


Fig. 3-10. Selectivity on the aged Rh catalysts for converting NO and O<sub>2</sub> in the simulated exhaust gas at elevated temperature.

### 3. 3. 2 2成分系触媒

5%O<sub>2</sub>耐久試験後のPt/Rh触媒の活性を新品時と比較して、図3-11に示す。また、各種雰囲気での耐久試験を行った触媒の活性をNO転化率でまとめて図3-12に示す。耐久試験後の触媒活性は、耐久試験雰囲気中の酸素濃度に依存し、酸素濃度が高くなるに従って、触媒活性は低下した。表3-4にXRD測定により求めたPt粒子径、およびPtへのRh固溶量を示す。Pt粒子径は耐久試験中の酸素濃度が高いほど大きかった。Pt/Rh触媒での耐久試験中の酸素濃度の影響は、Pt触媒やRh触媒と同様の傾向を示した。すなわち、酸素濃度が高くなるに従って、貴金属がシンタリングし易くなり、触媒活性は低下した。酸素濃度が5%以下での耐久試験の場合、Rhの大部分がPtに固溶し、Pt-Rh合金となっていることがわかった。一方、Air耐久試験では、Pt-Rh合金の生成は不十分であった。

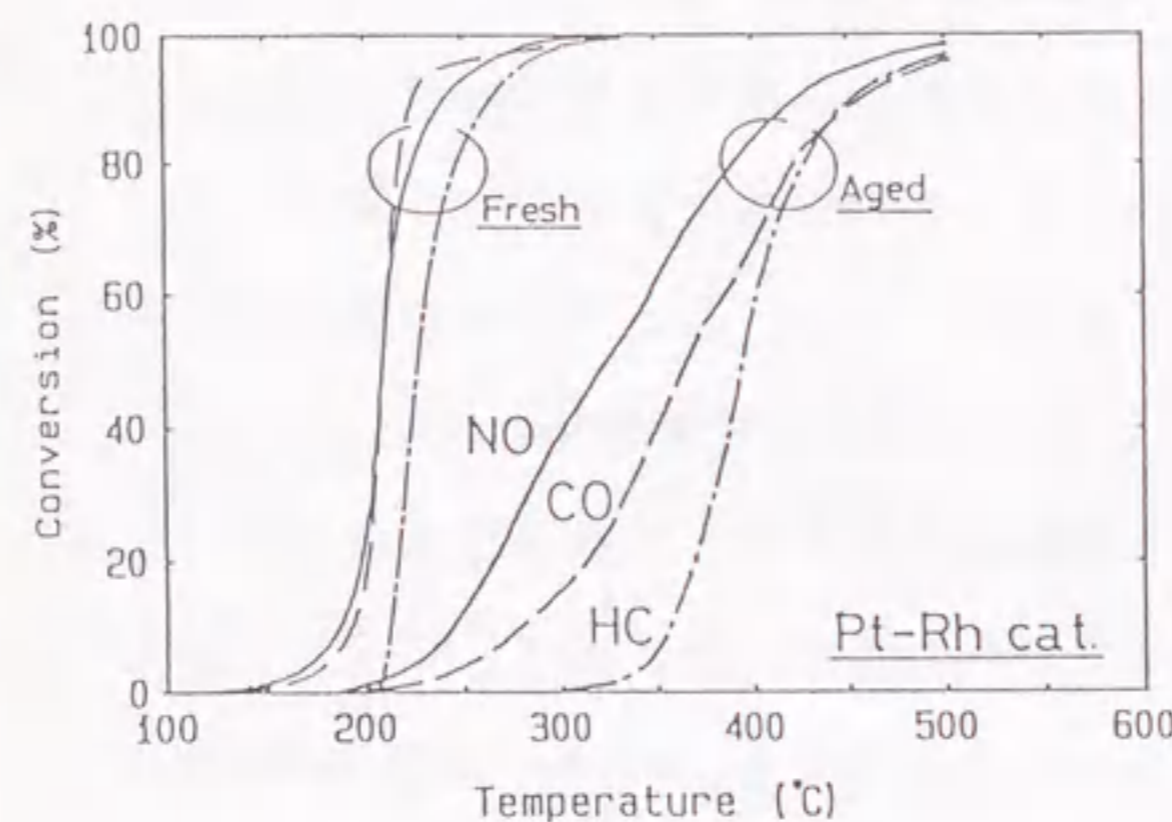


Fig. 3-11. Light-off performance on a fresh Pt/Rh catalyst and an aged one in 5%O<sub>2</sub> exhaust model gas at 1100°C for 5h.

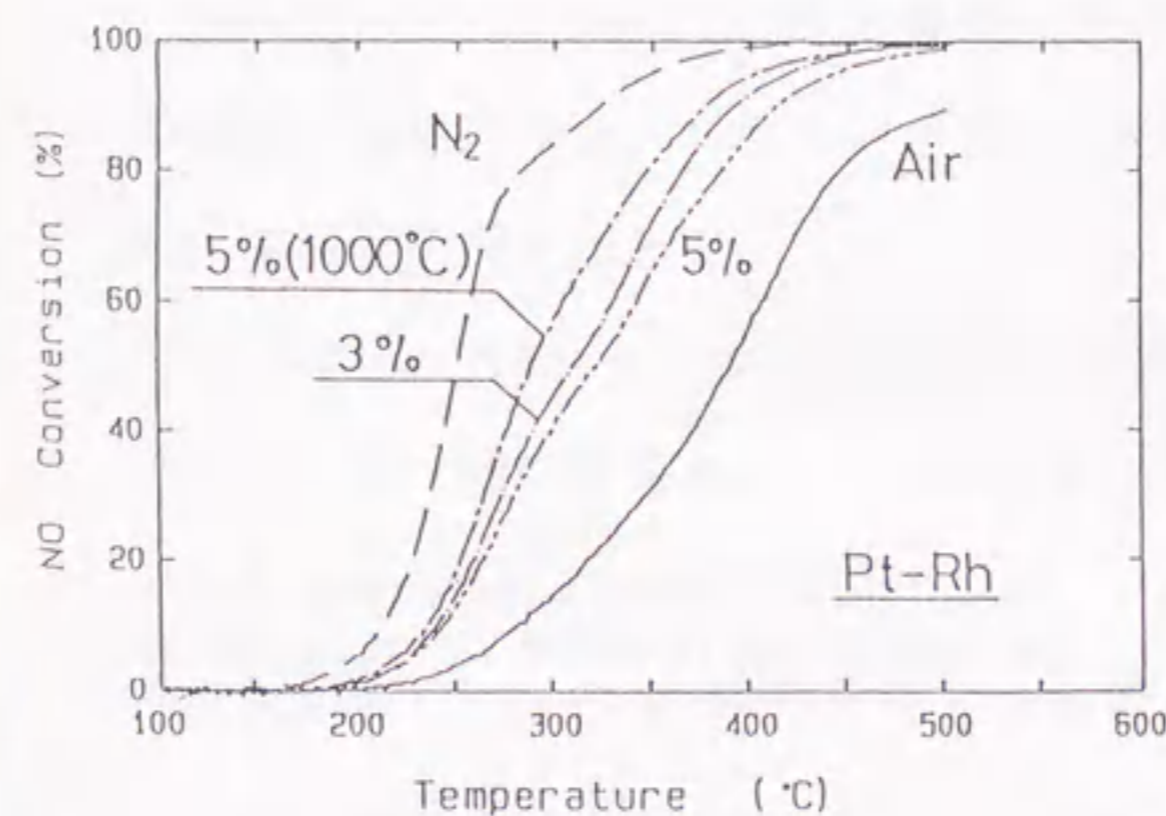


Fig. 3-12. NO conversion profiles of aged Pt/Rh catalysts.

Table 3-4. Pt particle size and Rh amount in Pt-Rh alloy on the aged catalysts.

Aging conditions		Pt particle size [nm]	Rh amount in Pt-Rh alloy [at%]
Temperature [°C]	Atmosphere		
1100	N <sub>2</sub>	8.5	13
1000	5%O <sub>2</sub> *	27.6	10
1100	5%O <sub>2</sub> *	34.4	11
1100	Air	49.6	6

\*: Simulated exhaust gas

ロジウム酸化物は酸化雰囲気において、転移性アルミナに固溶することが知られている [20]。そこで、酸化ランタン添加アルミナ担体を用い、Pt/Rh触媒中のRh担持量と同じ0.05g/lと低担持のRh触媒の高温劣化挙動を以下に調べた。図3-13に、低担持Rh触媒の耐久試験後のNO転化率を示す。3%O<sub>2</sub>耐久試験後の触媒活性はN<sub>2</sub>耐久試験後に比べて、著しく低下した。この結果は、アルミナ上のRhが酸化雰囲気中で酸化ロジウムとなり、アルミナバルク中に移動したことを示している。図3-13中の破線は3%O<sub>2</sub>耐久試験後の触媒を、H<sub>2</sub>気流中、1000°Cで3時間還元処理した後の触媒活性を示している。このH<sub>2</sub>での高温還元処理によって、3%O<sub>2</sub>耐久試験により失活した触媒活性が回復した。すなわち、この現象は、アルミナ中に固溶したRhがH<sub>2</sub>還元処理により、アルミナ表面上に広く再分散されたことを示している。これらの結果から、Air耐久試験後のPt/Rh触媒の活性低下は貴金属のシンタリングだけではなく、アルミナへのRhの固溶による失活も原因であることが確かめられた。

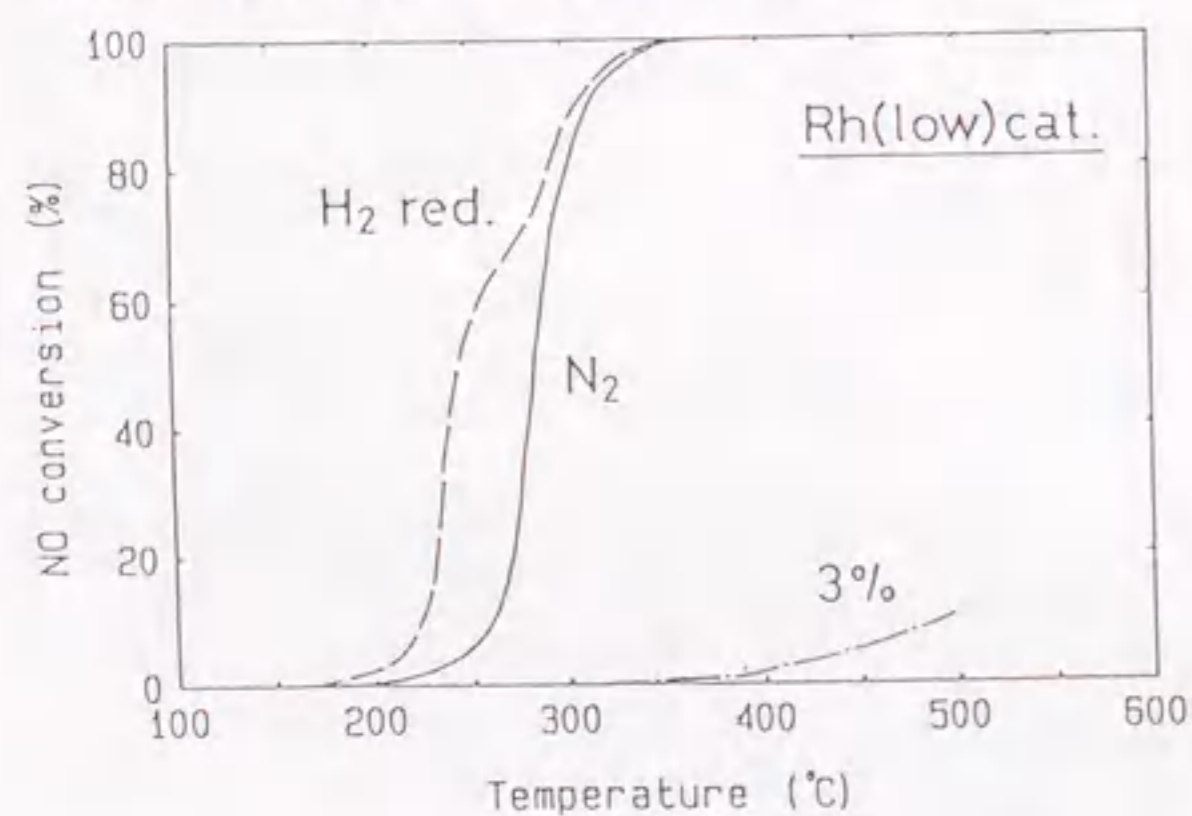


Fig.3-13. NO conversion profiles of aged low loading Rh catalysts.

図3-14と3-15にPd/Rh触媒の耐久試験後の触媒活性を示す。Pd/Rh触媒の劣化挙動はN<sub>2</sub>耐久試験を除いてはPd触媒と同様の傾向を示した。

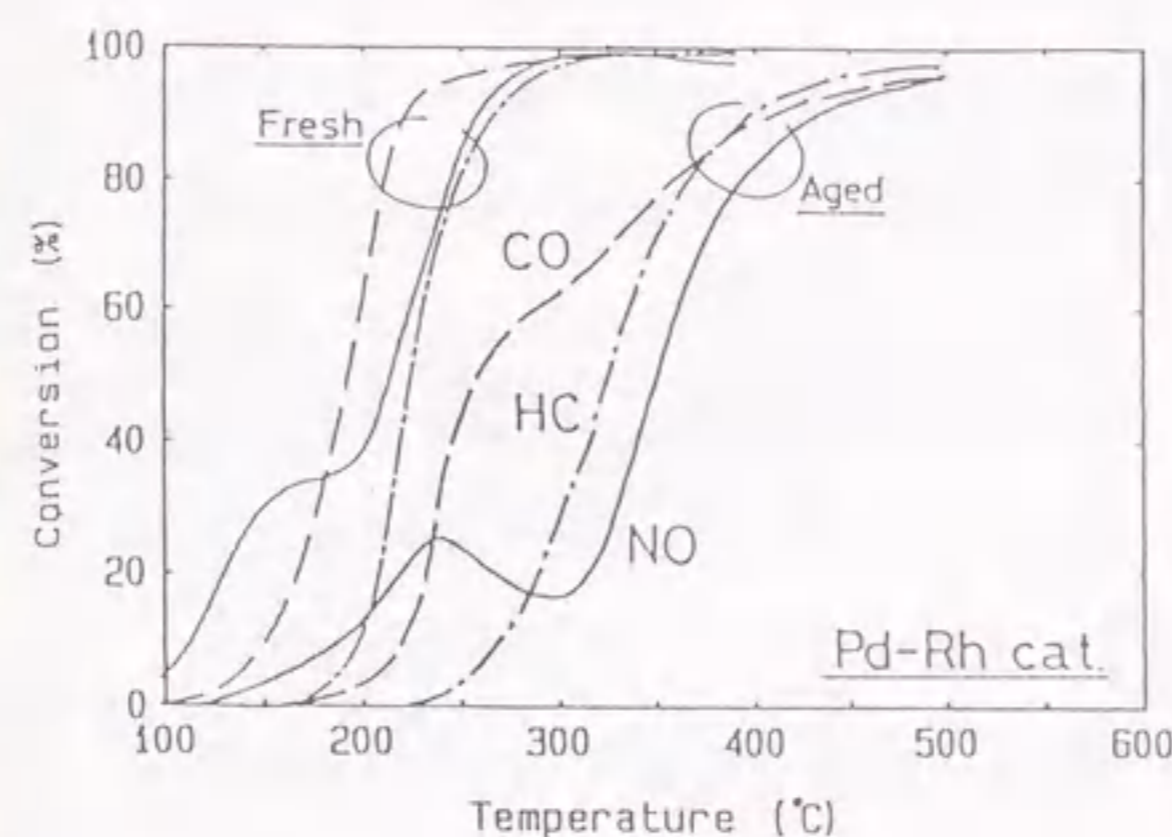


Fig.3-14. Light-off performance on a fresh Pd/Rh catalyst and an aged one in 5%O<sub>2</sub> exhaust model gas at 1100°C for 5h.

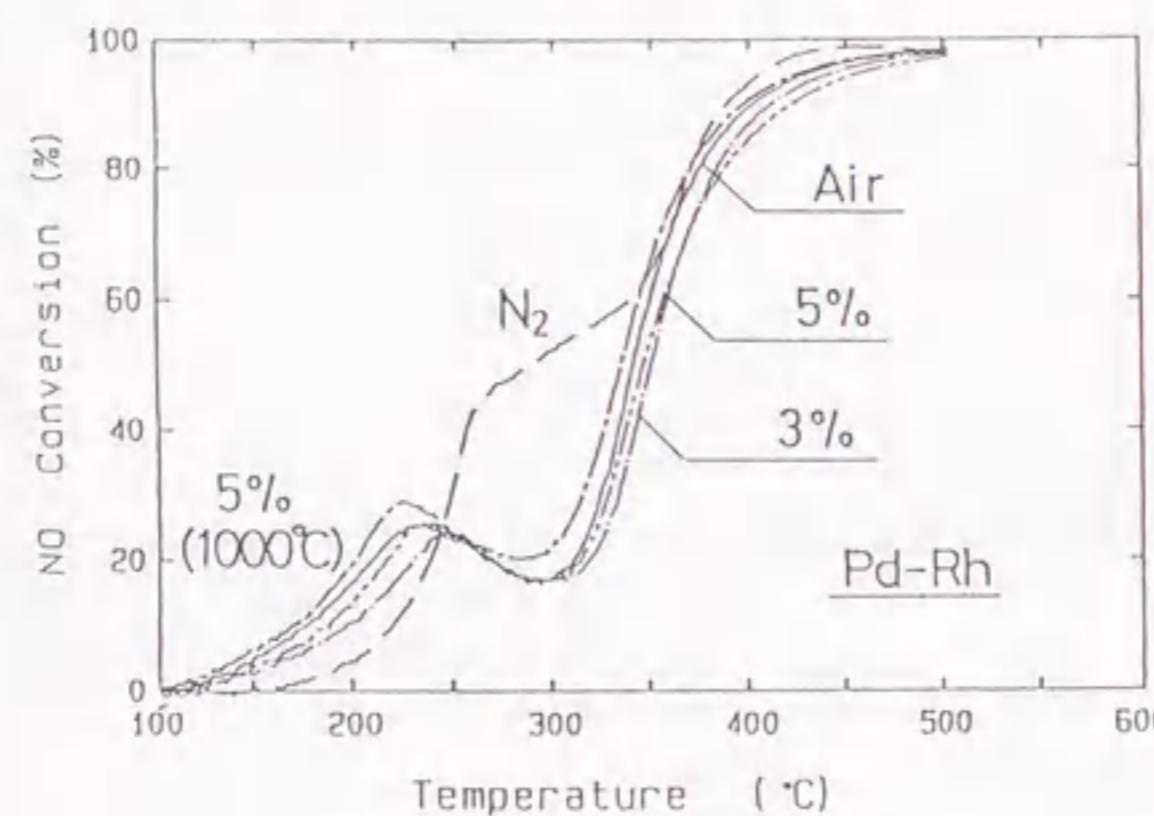


Fig.3-15. NO conversion profiles of aged Pd/Rh catalysts.

図3-16と3-17にPt/RhとPd/Rh触媒のNOとO<sub>2</sub>との反応選択性を示す。Pt/Rh触媒では、Rh触媒と同様の傾向を示した。一方、Pd/Rh触媒では、N<sub>2</sub>耐久試験を除くと、ほぼPd触媒と同様の傾向を示した。

Chanらは、Pt/RhおよびPd/Rh触媒上の貴金属は、還元雰囲気中では均質な合金となるのに対し、酸化雰囲気中、Pt/Rh触媒ではRhが、Pd/Rh触媒ではPdが合金表面で濃化することを報告している [9, 21, 22]。上記、反応選択性の結果は、酸化雰囲気中の耐久試験により、Pt/Rh触媒の貴金属表面はRhが、Pd/Rh触媒の貴金属表面はPdが濃化したことを示している。

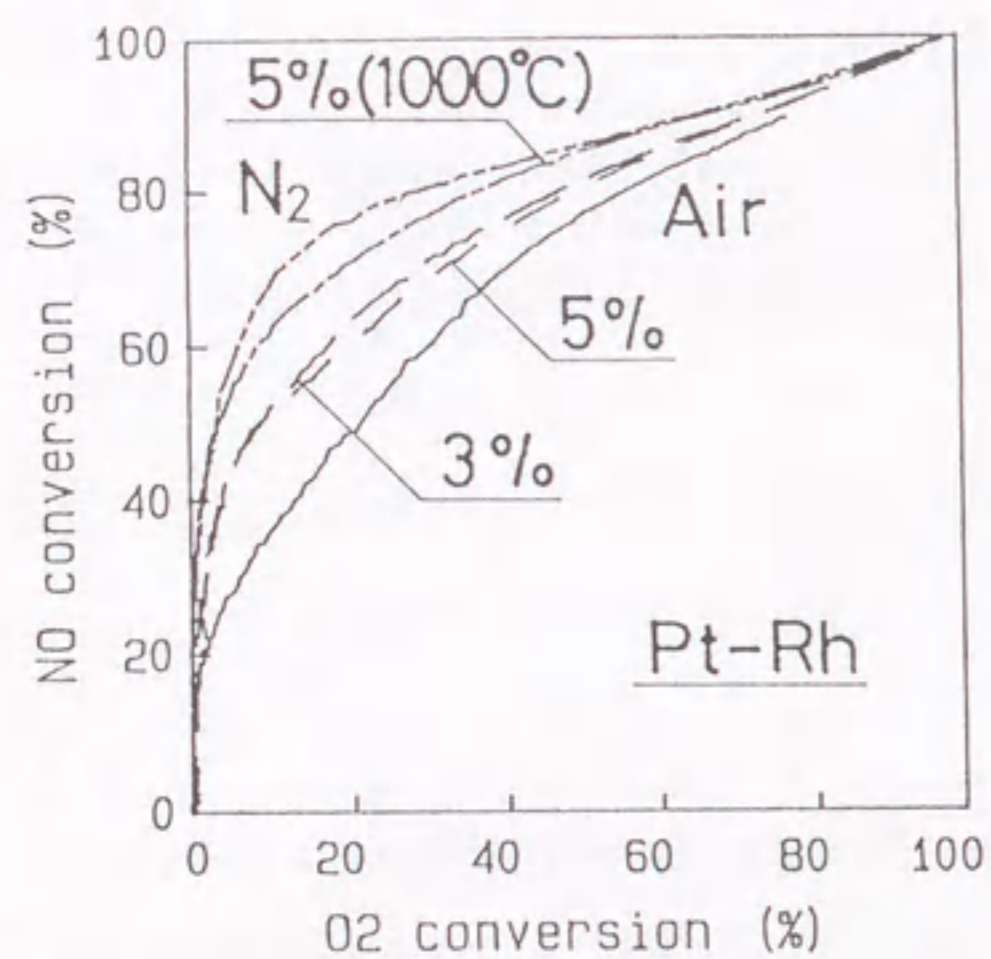


Fig.3-16. Selectivity on the aged Pt/Rh catalysts for converting NO and O<sub>2</sub> in the simulated exhaust gas at elevated temperature.

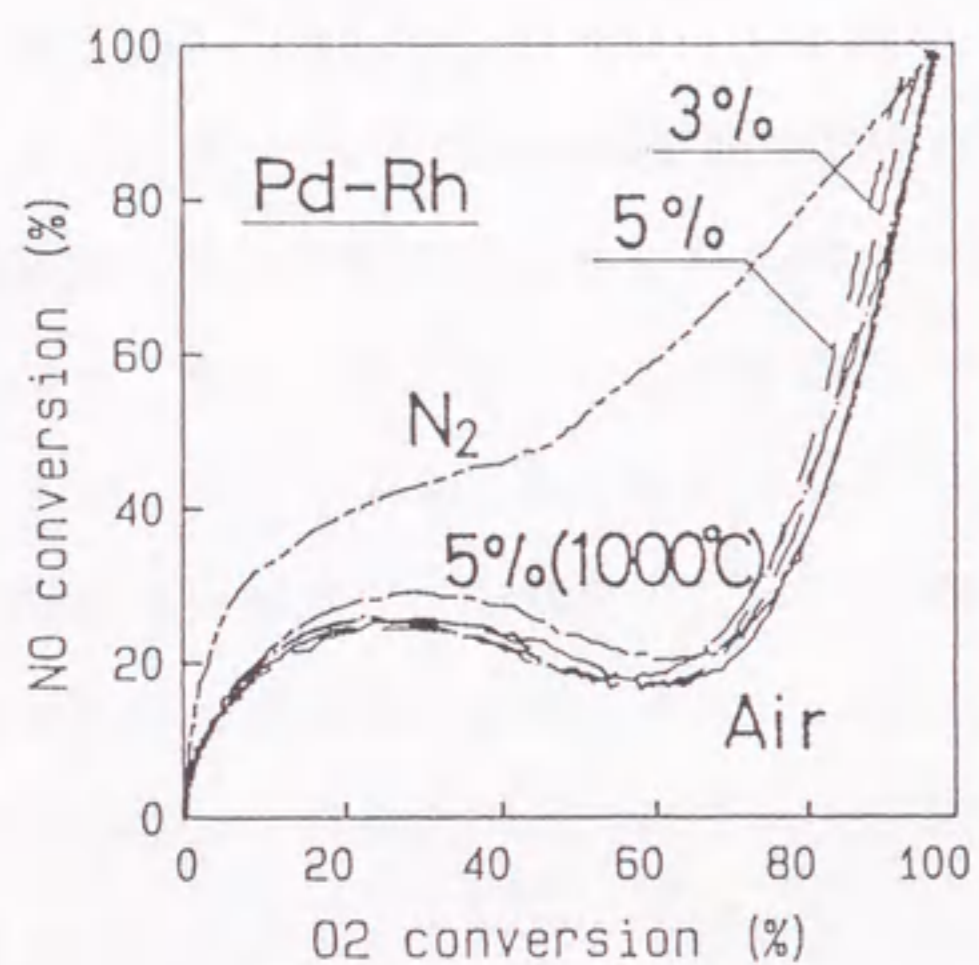


Fig.3-17. Selectivity on the aged Pd/Rh catalysts for converting NO and O<sub>2</sub> in the simulated exhaust gas at elevated temperature.

実用触媒の貴金属担持量は2g/l以下と概して低く、現状の表面観察手法では触媒表面状態の解析は困難な場合が多いという問題点があった。しかし、ここで示した反応選択性が、貴金属表面状態の化学的なキャラクタリゼーション手法として活用できることが明らかとなった。

### 3章-4節 総括

酸化ランタン添加で耐熱性を向上させたアルミナ担体に、自動車排気浄化触媒に用いられるPt、Pd、Rh、Pt/Rh、およびPd/Rhを担持した触媒の高温下での劣化挙動を明らかにすることを目的として、1100および1000℃における耐久試験雰囲気酸素濃度に着目し、耐久試験後の、自動車排気を模擬した排気モデルガスによる触媒活性や貴金属のシンタリングについて系統的に調べた。その結果、耐久試験雰囲気の酸素濃度が0から20%まで増加するに従い、Pt、Rh、およびPt/Rh触媒の触媒活性は低下するのに対して、PdおよびPd/Rh触媒では逆に触媒活性が高くなった。触媒上の貴金属のシンタリングの序列は触媒活性の序列に一致し、また、貴金属や貴金属酸化物の飽和蒸気圧の序列とも関係することがわかった。各種触媒のNOとO<sub>2</sub>の転化率から求めた酸化性ガスの選択性カーブは各貴金属毎に特徴的であり、これらを基に多成分系貴金属触媒の表面組成の予測が可能であることが明らかになった。



参考文献

1. H. Schaper and L.L. Van Reijen, in "Proceeding 5th International Round Table Conference on Sintering, Elsevier, Amsterdam, (1982), P173.
2. H. Schaper, E.B.M. Doesburg and L.L. Van Reijen, Appl. Catal., 7, 211(1983).
3. H. Schaper, E.B.M. Doesburg, P.H.M. De Korte and L.L. Van Reijen, Solid State Ionics, 16, 261(1985).
4. M. Bettman, R.E. Chase, K. Otto, and W.H. Weber, J. Catal., 117, 447(1989).
5. R. Burch in "Catalysis", ed. G.C. Bond and G. Webb, the Royal Society of Chemistry, London, vol 7, p175(1985).
6. 荒井弘通、表面, 17, 675(1979).
7. S.E. Wanke, in "Sintering and Heterogeneous Catalysts", G.C. Kuczynski, A.E. Miller, G.A. Sargent, (eds.), Plenum, New York & London(1984), p223.
8. R.M.J. Fiedorow, B.S. Chahar, S.E. Wanke, J. Catal., 51, 193(1978).
9. T. Hattori, H. Matsumoto, Y. Murakami, in "Preparation of Catalyst 4", B. Delmon, P. Grange, P.A. Jacobs, G. Poncelet, (eds.), Elsevier, Amsterdam, (1987), p815.
10. 妻木尚武、新庄博文、日本化学会誌、1989(12)、1991.
11. H. Muraki, H. Sobukawa, M. Kimura and A. Isogai, SAE paper No. 900610(1990).
12. A.S. Darling, Platinum Metals Rev. 5, 58(1961).
13. P.J.F. Harris, J. Catal., 97, 527(1986).
14. R.M.J. Fiedrow, S.E. Wanke, J. Catal., 43, 34(1976).
15. L.A. Carol, N.E. Newman and G.S. Mann, SAE paper No. 892040(1989).
16. M. Chen, T. Wang, and L.D. Schmidt, J. Catal., 60, 356(1979).
17. H. Jehn, J. Less-Common Met., 100, 321(1984).
18. C.B. Alcock and G.W. Hooper, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 254, 551(1960).
19. H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota and Y. Fujitani, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 2(1986).
20. H.C. Yao, J. Catal., 50, 407(1977).
21. M. Chan, J. Catal., 60, 356(1979).

22. T. Wang, J. Catal., 71, 411(1981).

## 第4章 パラジウム三元触媒への塩基性成分添加効果

### 4章-1節 緒言

自動車排気浄化触媒はアルミナなどの担体に活性種であるPtやRhなどを担持したものであることは既に1章-2節に記したが、これら貴金属のPtとRh、特に、Rhは資源的に希少である。自動車排気浄化触媒が今後、全世界に普及することを考えると、PtとRhを需給量のバランスから有効に使用していかねばならない。そのため、PtとRh以外の活性種を用いた自動車排気浄化触媒の開発が必要とされてきた。

PdはPtとRhに比べて資源的に余裕がある。また、Pd触媒はPtおよびRh触媒に匹敵する触媒活性や耐久性を示すことを第2章と第3章で明らかにした。特に、HC酸化活性や酸化雰囲気下での耐久性が高いという特長があった。すなわち、Pdは三元触媒の活性種として、十分にPtやRhの代わりとなるものと考えられる。Pd触媒が自動車排気特有の雰囲気変動下で高い触媒活性を示し、三元触媒の機能があることは、他にも報告されている[1-7]。ただし、Pd触媒は通常のPt/Rh触媒に比べて、NO<sub>x</sub>還元活性が低いという問題点があった。

村木と著者らは、Pd触媒にLaなどの希土類成分を添加すると、NO<sub>x</sub>還元活性がPt/Rh触媒並に向上することを見出した[8-11]。La添加によるNO<sub>x</sub>還元活性向上の原因は、H<sub>2</sub>生成反応やNO-H<sub>2</sub>反応が促進されること、およびLaが還元雰囲気下でPd上へのHC吸着被毒を弱めることである。さらに著者らは、触媒開発を進める過程で、Pd触媒にBaを添加すると触媒活性、特に、NO<sub>x</sub>還元活性が向上することを見出した。これまで、Ba添加によるNO<sub>x</sub>還元活性向上やその原因についての報告例はない。

第4章は、5節からなり、2節以下の内容は次の通りである。2節においては、Pd触媒、およびこれにBaを添加した触媒を用いて、自動車排気を模擬した排気モデルガス中のNO<sub>x</sub>還元反応挙動について検討し、さらに、Pd触媒のNO<sub>x</sub>還元活性におよぼすBa添加効果を調べる。3節においては、Pd触媒にBa以外の塩基性成分を添加した触媒を用いて2節と同様の排気モデルガス浄化反応について検討する。4節においては、実用を考える上で重要な、BaとLaを添加したPd触媒の耐久性について、比較検討する。5節においては、1節から4節までを総括する。

#### 4章-2節 バラジウム三元触媒の窒素酸化物(N<sub>2</sub>O<sub>x</sub>)浄化活性に及ぼすバリウム添加効果

##### 4.2.1 はじめに

4章-1節に述べたように、三元触媒の活性成分としてPdを用いた場合の問題点である低いNO<sub>x</sub>還元活性は、LaやBaの添加で向上することを見出した。La添加によるNO<sub>x</sub>還元活性向上の原因は、H<sub>2</sub>生成反応やNO-H<sub>2</sub>反応が促進されること、およびLaが還元雰囲気下でPd上へのHC吸着被毒を弱めることである[8-11]。しかし、Ba添加による活性向上原因は明らかになっていない。

この節は、自動車排気を模擬した排気モデルガス中での、Pdをγ-アルミナに担持したPd触媒、およびこれにBaを添加した触媒のNO<sub>x</sub>還元反応挙動とパルス法による各種ガス吸着量の測定、さらにこれらの結果を基に、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>系などの反応系による排気モデルガス浄化反応を解析して、その結果を基にPd触媒へのBa添加効果について考察する。

##### 4.2.2 実験方法

###### (1) 触媒調製

γ-アルミナ粉末(BET表面積:205m<sup>2</sup>/g、見かけ密度:0.25g/cc)[12]を所定濃度の硝酸バラジウム(田中貴金属製)水溶液に含浸し、110℃で一昼夜乾燥後、大気中、600℃で3時間焼成してアルミナ担持Pd粉末を得た。次に、アルミナ担持Pd粉末を圧粉成形した後、粉碎・分級して、直径0.5~1.0mmのペレット触媒を得た。ここに得られたペレット触媒を以下、Pd触媒と記す。上記のアルミナ担持Pd粉末を酢酸バリウム(和光純薬工業(株)製特級試薬)水溶液に含浸し、その後、アルミナ担持Pd粉末の調製と同様の方法で乾燥・焼成して、Baを担持した粉末を得た。得られた粉末をPd触媒と同様の方法で0.5~1.0mmのペレットに成形し、PdとBaを担持したペレット触媒を得た。以下、これをPd/Ba触媒と記す。Pd/Ba触媒のX線回折の結果から、Baに由来するピークは炭酸バリウム(BaCO<sub>3</sub>)のみであり、触媒中の大部分のBaは炭酸塩の形で存在しているものと考えられる。なお、PdおよびPd/Ba触媒のPdおよびBaの担持量はγ-アルミナ1モルに対して、それぞれ2.4×10<sup>-2</sup>モルおよび0.17モルとした。また、比較のため、上記と類似の方法でPdを担持しないγ-アルミナ担持Ba触媒を調製し、これをBa触媒と記す。なお、Ba触媒のBa担持量はPd/Ba触媒と同量とした。

###### (2) 触媒活性試験

触媒活性を試験する装置は3.2.2項と同じ固定床流通式反応装置を使用した。触媒に

供給する反応ガス(以下入りガスという)は自動車排気を模擬した排気モデルガスを用いた。自動車排気は自動車の運転条件により、その温度や排気組成が大きく変化するため、これらの広い範囲で高い活性を示す触媒が望まれている。そこで、触媒活性試験は、温度を因子とした降温測定および排気組成を変化させる空燃比測定で行った。

降温測定は、容積基準でCO:0.70vol%、H<sub>2</sub>:0.23vol%、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:1600ppmC、NO:0.12vol%、O<sub>2</sub>:0.65vol%、H<sub>2</sub>O:3vol%、CO<sub>2</sub>:10vol%およびN<sub>2</sub>バランスからなる理論空燃比(空気/燃料比=14.6)の排気モデルガスを用いて次のように行った。予熱材と触媒を充填した反応管[2]に排気モデルガスを供給し、電気炉で反応管を加熱し触媒床直前の予熱部の温度(入りガス温度)が所定の500℃に達した後、入りガス温度を500℃から-12℃/minの速度で100℃まで変化させた。排気モデルガスの空間速度(SV)はすべて250,000/hとし、触媒床通過前後のガスを自動車用排気分析計(堀場製作所製、MEXA8120)で分析し、CO、HCおよびNO転化率を求めた。なお、本実験条件下では、同一の触媒を用いて降温測定を繰り返した場合、測定結果の変化はほとんどみられなかった。

空燃比測定は上記と同様のSVで入りガス温度が300あるいは400℃の一定の条件の下に、排気モデルガス組成を理論空燃比を中心に還元雰囲気から酸化雰囲気までの23条件で行い、触媒床前後のガス組成からCO、HCおよびNO<sub>x</sub>転化率を求めたものである。空燃比測定の酸化雰囲気の条件の下では、NOが酸化されてNO<sub>2</sub>となる場合があるため、空燃比測定での触媒活性試験の結果には還元されるNOの転化率をNO<sub>x</sub>転化率として示した。空燃比測定に用いた排気モデルガス組成を表4-1に示す。表中のλ値は各種排気モデルガスの空燃比を理論空燃比で除した値で、排気モデルガスの雰囲気を示す。すなわち、λ値が1の場合は排気モデルガスが理論空燃比になっており、1より小さい場合は排気モデルガスが還元雰囲気、また、1より大きい場合は酸化雰囲気である。

Table 4-1. Compositions of simulated exhaust gases (N<sub>2</sub> balance).

λ	H <sub>2</sub> /CO※	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	NO	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O
	[vol%]					
0.960	2.00	0.062	0.12	0.41	10.0	3
0.967	1.73	0.060	↑	↑	↑	↑
0.974	1.49	0.058	↑	0.43	↑	↑
0.980	1.33	0.057	↑	0.46	↑	↑
0.985	1.20	0.056	↑	0.49	↑	↑
0.990	1.09	0.055	↑	0.54	↑	↑
0.992	1.05	↑	↑	0.56	↑	↑
0.994	1.01	0.054	↑	0.57	↑	↑
0.996	0.99	↑	↑	0.60	↑	↑
0.998	0.96	↑	↑	0.62	↑	↑
0.999	0.95	0.053	↑	0.63	↑	↑
1.000	0.93	↑	↑	0.65	↑	↑
1.001	0.92	↑	↑	0.66	↑	↑
1.002	0.91	↑	↑	0.67	↑	↑
1.004	0.88	↑	↑	0.70	↑	↑
1.006	0.85	0.052	↑	0.72	↑	↑
1.008	0.84	↑	↑	0.75	↑	↑
1.010	0.83	↑	↑	0.78	↑	↑
1.015	0.77	0.051	↑	0.85	↑	↑
1.020	0.73	0.050	↑	0.92	↑	↑
1.027	0.69	↑	↑	1.03	↑	↑
1.034	0.65	0.049	↑	1.13	↑	↑
1.040	0.60	↑	↑	1.21	↑	↑

※: [H<sub>2</sub>/CO] = 1/3

次に、各触媒の上記排気モデルガスでの測定結果の違いを解析するため、次の四つの測定を行った。①排気モデルガス中のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>共存の影響を調べる目的で排気モデルガス中のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を同じ化学当量のCOとH<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>/COモル比=1/3)で置き換えて上記の空燃比測定を行った。②排気モデルガス中のH<sub>2</sub>O共存の影響を調べる目的で排気モデルガスからH<sub>2</sub>Oを除いて上記の空燃比測定を入りガス温度400℃で行った。③還元雰囲気下におけるH<sub>2</sub>の生成を調べるために、水性ガスシフト反応(CO-H<sub>2</sub>O反応)および水蒸気改質反応(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-H<sub>2</sub>O反応)が起こるかどうかを上記と同様のSVで、入りガス温度が100℃から500℃までの範囲で確かめた。なお、水蒸気改質反応を上記の降温測定と同様の手法で行った予備実験の結果、入りガス温度が500℃以上になった場合、炭化水素の不均化により生成した炭素質が触媒上を被覆し、活性が低下する現象がみられた。そこで、水性ガスシフト反応および水蒸気改質反応系では、炭化水素の不均化の影響を避けるため、100℃から12℃/minの速度で500℃まで入りガス温度を昇温した。ガス濃度は理論空燃比の排気モデルガス中の濃度と同じにし、水性ガスシフト反応系においては、CO:0.70vol%、H<sub>2</sub>O:3vol%とし、水蒸気改質反応系においては、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:1600ppmC、H<sub>2</sub>O:3vol%とした。④C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>による反応抑制効果を調べる目的で、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応系において、上記と同様のSVで触媒床温度を300℃、O<sub>2</sub>濃度を0.0825vol%と固定して、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>濃度を850~3600ppmCの範囲で変化させたときのO<sub>2</sub>転化率を求めた。

### (3) 吸着量測定

Pt分散度測定法 [13] に準じて、各触媒を400℃で酸化・水素還元前処理後、室温でパルス法によりCO、NO、O<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>の吸着量を調べた。測定装置と測定条件は既報 [8] に従った。

## 4. 2. 3 結果と考察

### (1) 排気モデルガスでのPd触媒のNO<sub>x</sub>還元活性に及ぼすBa添加効果

理論空燃比の排気モデルガスを用いた500℃から100℃までの降温測定における入りガス温度とPdおよびPd/Ba触媒のCO、HCおよびNO転化率との関係を図4-1と4-2に示す。各触媒の3成分の転化率は温度が高いほど高く、Pd/Ba触媒ではこれらの転化率がいずれの温度においてもPd触媒に比べて高かった。300℃の温度でλが0.96から1.04の範囲の空燃比測定によるPdおよびPd/Ba触媒のCO、HCおよびNO転化率をλ値に対してプロットした結果を図4-3と4-4に示す。PdおよびPd/Ba触媒のCOとHC転化率はλが大きくなるほど高くなり、NO<sub>x</sub>転化率はλが小さいほど高かった。ただし、どのλ値においても、

Pd/Ba触媒はPd触媒に比べて高い活性を示した。

Pd/Ba触媒の触媒活性は、降温および空燃比測定の際の結果においてもPd触媒のそれに比べて高く、特に、NOx還元活性は、降温測定および空燃比測定における還元雰囲気領域 ( $\lambda < 1$ ) で著しく高かった。

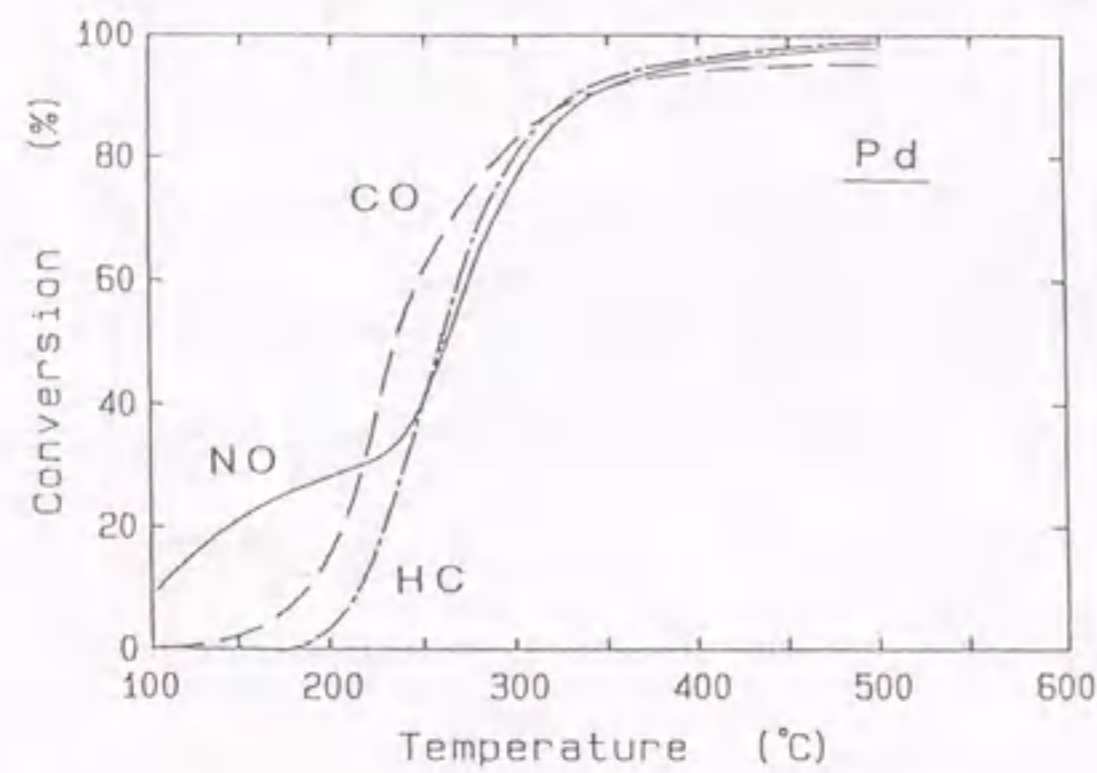


Fig. 4-1. Conversion efficiencies as a function of temperature in simulated exhaust gas for Pd catalyst.

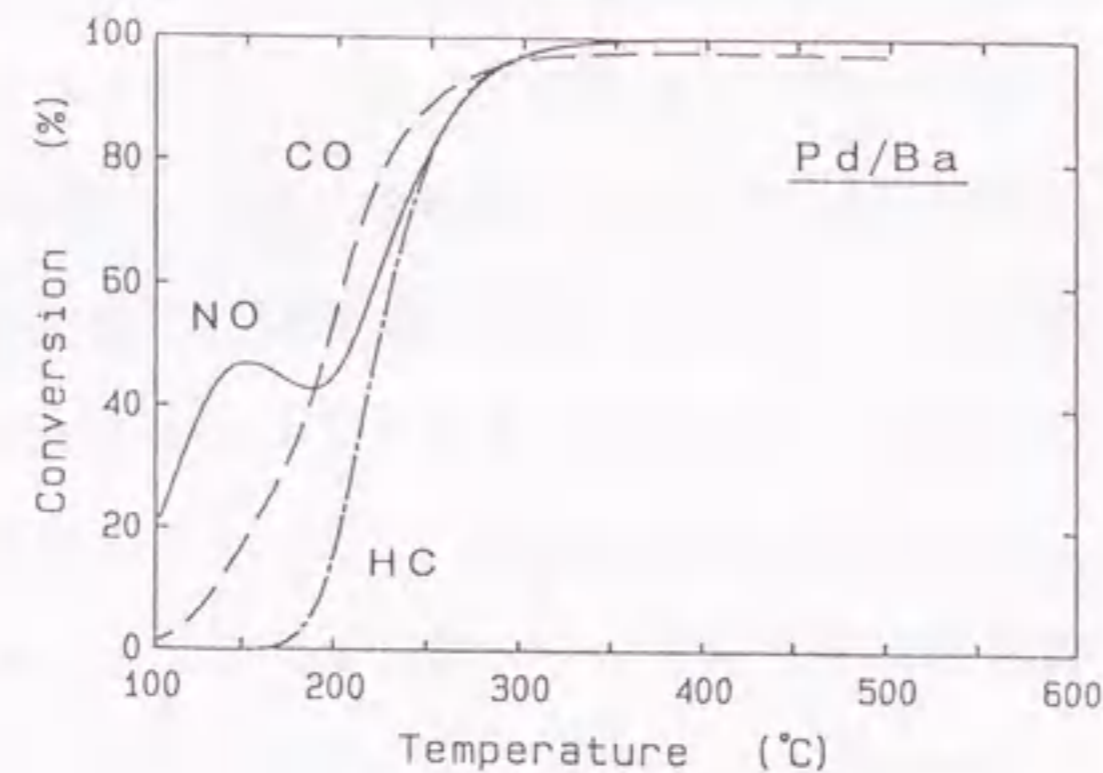


Fig. 4-2. Conversion efficiencies as a function of temperature in simulated exhaust gas for Pd/Ba catalyst.

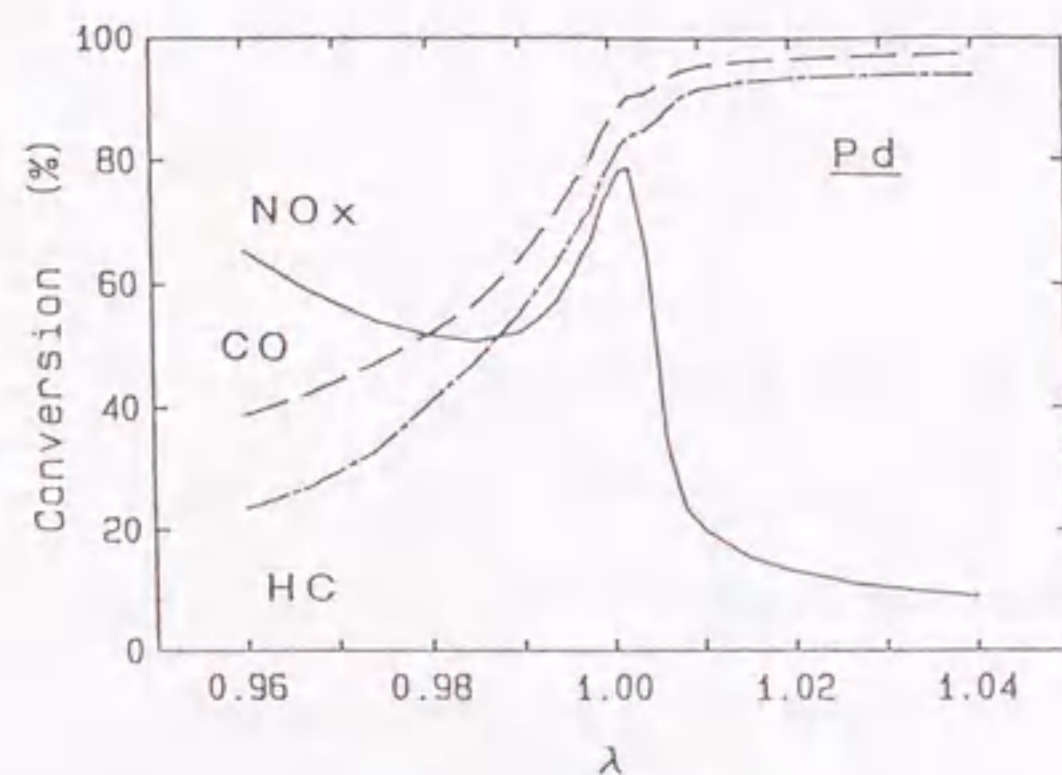


Fig. 4-3. Conversion efficiencies as a function of  $\lambda$  which is a normalized value of A/F by a stoichiometric A/F in simulated exhaust gas at 300°C for Pd catalyst.

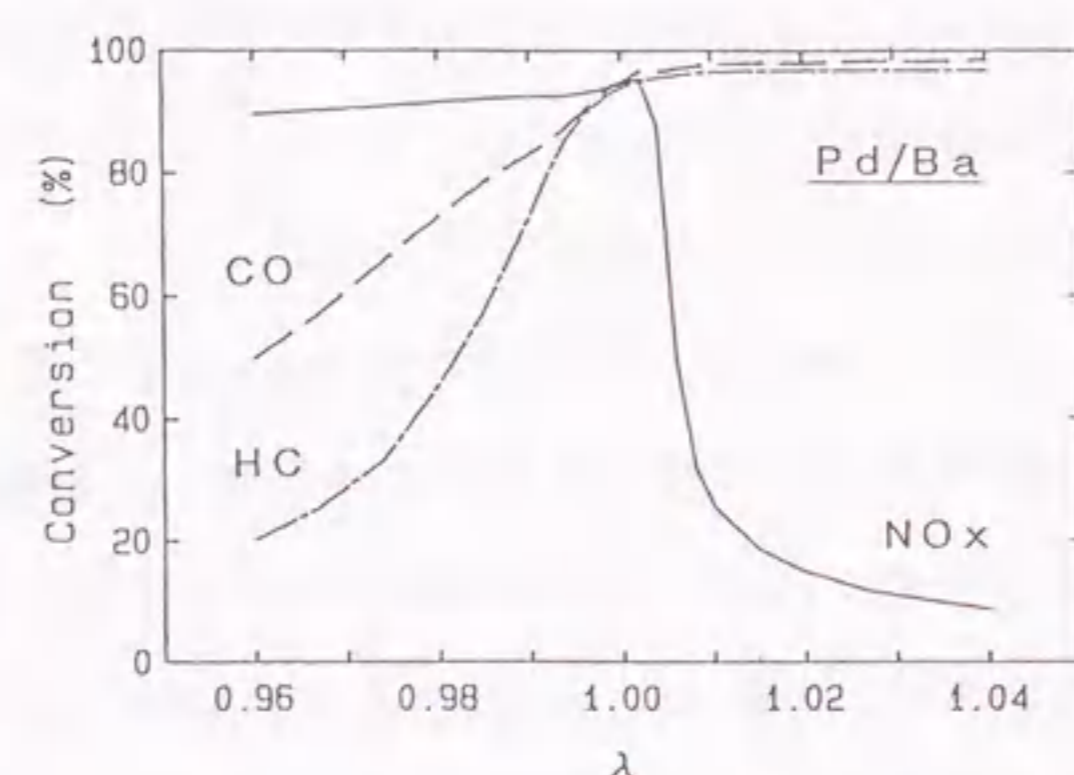


Fig. 4-4. Conversion efficiencies as a function of  $\lambda$  which is a normalized value of A/F by a stoichiometric A/F in simulated exhaust gas at 300°C for Pd/Ba catalyst.

## (2) 理論空燃比でのNO還元活性向上の原因

前項で示した降温測定での、排気モデルガスに含まれる酸化性ガスであるO<sub>2</sub>とNOの転化率をそれぞれ縦軸と横軸にプロットした結果を図4-5に示す。図から、Pd触媒のプロットの大部分が対角線上部であったこと、すなわち、NOの反応選択性がO<sub>2</sub>のそれより低い場合が多いことが明らかになった。Pd触媒のNO浄化活性がPtとRh触媒のそれに比べて低かったのは、NOの反応選択性がO<sub>2</sub>のそれに比べて低かったからである [7]。図4-5において、Pd/Ba触媒のプロットはPd触媒のそれに比べて図中のNO転化率側に位置したことから、Pd/Ba触媒はPd触媒に比べてNOの反応選択性が高いことがわかった。同様な現象は $\alpha$ -アルミナを担体としたPd触媒にLaなどの希土類を添加した触媒においてもみられる [8]。

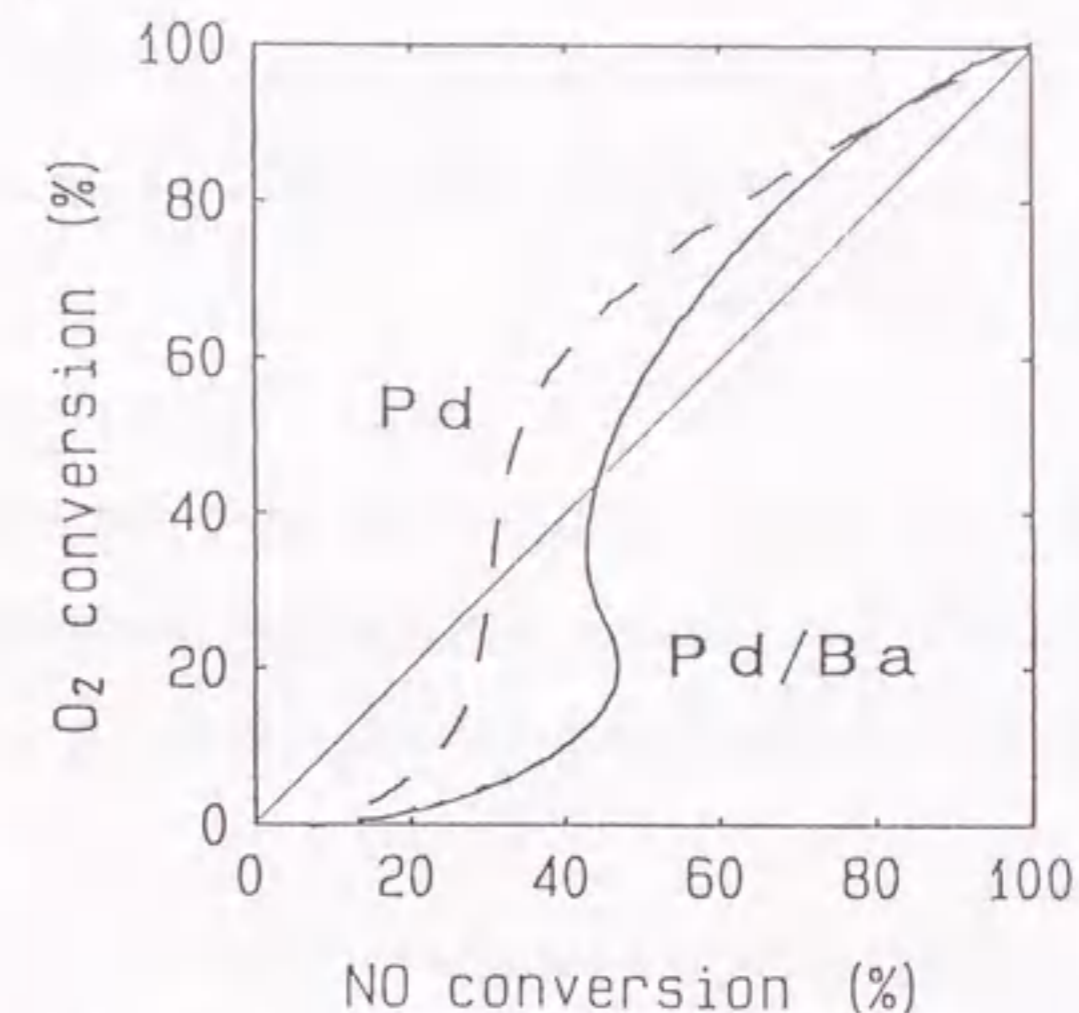


Fig. 4-5. Selectivity for converting NO and O<sub>2</sub> in simulated exhaust gas of Pd and Pd/Ba catalysts.

次に、Pd、Pd/BaおよびBa触媒上のCO、NO、O<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>吸着量の測定結果を表4-2に示す。吸着量 [ $\mu\text{mol/g}$ ] とともに [吸着ガス/Pd] (Pd1原子に対する吸着ガス分子あるいは原子の割合; H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>は解離吸着すると考えられるため2倍して算出し、この割合はPd分散度に相当すると考えられる)を示した。Pd触媒の [吸着ガス/Pd] 値は吸着ガスの種類によらず  $17 \pm 4\%$  とほぼ一定値を示した。Pd/Ba触媒上のCO、O<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>吸着量はPd触媒のそれらとほぼ同じであったが、NO吸着量は他のガス吸着量の約1.5倍と多かった。一方、Ba触媒上のNO吸着量は  $0.6 \mu\text{mol/g}$  と微小であった。これらのことから、Pd/Ba触媒でのNO吸着量の増加はPd分散度の増加やアルミナ上のBaへの吸着によるものではなく、Pd

とBaとの界面などに新たに形成された吸着サイトへの吸着によるものと考えられる。触媒上のBaは炭酸塩として存在しているが、Pdに近接するBaCO<sub>3</sub>は排気ガス中で容易に分解されBaOとなり、これがNO吸着サイトとなると予想される。

Table 4-2. Chemisorption data of the gases on catalysts [ $\mu\text{mol/g}$ , (%) \*]

	CO	NO	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Pd	38.2 (16.7)	37.0 (16.1)	16.0 (14.0)	23.7 (20.7)
Pd/Ba	25.4 (14.6)	43.2 (24.8)	13.8 (15.9)	13.8 (15.9)
Ba	—	0.6	—	—

\*(D): D is molar ratio of the chemisorbed gases to Pd. The amount of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> is regarded twice for dissociated O and H atoms.  
—: It was not measured.

以上の結果から、理論空燃比の条件下でPd/Ba触媒のNO還元活性が向上するのは、Ba添加により、触媒上へのNO吸着量が増加し、活性点であるPd近傍のNO濃度が高められ排気ガス浄化反応中に使われるNOの反応選択性がO<sub>2</sub>のそれに比べて高くなるためと考えられる。

### (3) 還元雰囲気下でのNOx還元活性向上の原因

4.2.3.(1)項で示したように、Pd触媒のNOx還元活性は還元雰囲気下では低いが、Ba添加により向上することがわかった。一方、 $\alpha$ -アルミナ担持Pd触媒にLaが添加されると、還元雰囲気下で過剰に存在するHCやCOが水蒸気と反応してH<sub>2</sub>を生成する水蒸気改質反応 ( $\text{C}_3\text{H}_6 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CO}_2 + 9\text{H}_2$ ) および水性ガスシフト反応 ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) が促進され、生成したH<sub>2</sub>がNOxと反応することにより、NOx還元活性が向上すること、およびPd上へのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の吸着被毒が弱められ、部分酸化反応の活性が向上することが報告されている [8, 9]。したがって、Ba添加により還元雰囲気下でNOx還元活性が向上する原因として、La添加と同様、①還元雰囲気下では還元性ガスがH<sub>2</sub>Oと反応して高活性なH<sub>2</sub>になる反応を促進すること、および②反応ガス中のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>によるNOx還元反応の抑制を緩和することの二つが考えられる。そこで、上記の①と②の仮説を確かめるため以下の実験を行った。

### A. H<sub>2</sub>生成反応とNOx還元活性

昇温法により測定した水性ガスシフト反応および水蒸気改質反応におけるPdとPd/Ba触媒のCOとC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>転化率をそれぞれ、図4-6と4-7に示す。これらの図に示すように、COとC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の転化は入りガス温度250℃以上で起こった。また、Ba添加により、これらの反応に対する活性が向上することがわかった。

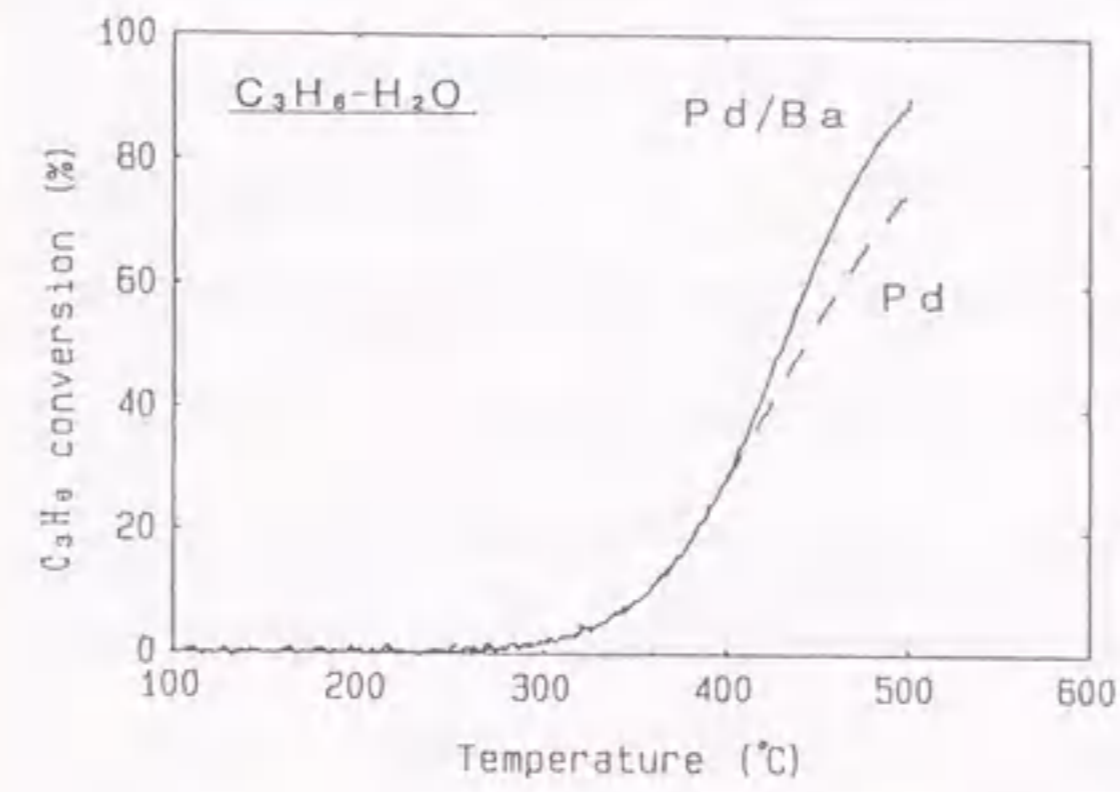


Fig. 4-6. Steam reforming activity of the catalysts in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and H<sub>2</sub>O with an increase in temperature.

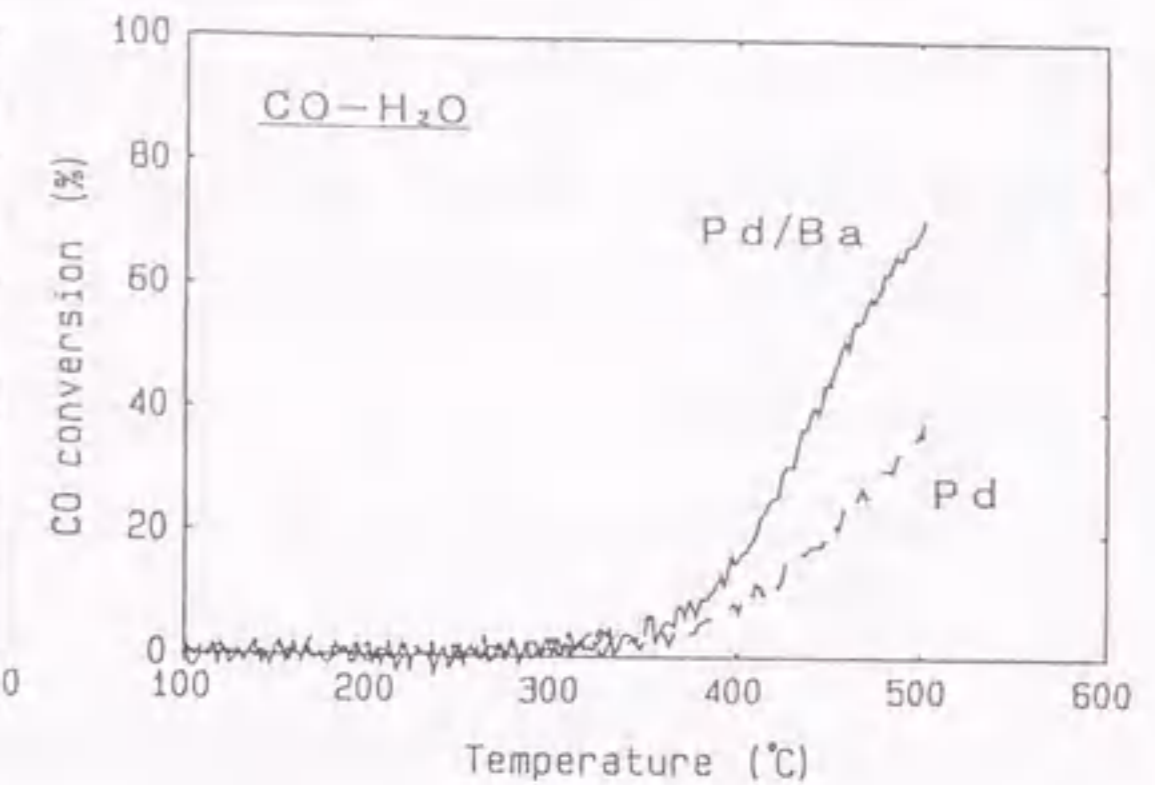


Fig. 4-7. Water gas shift activity of the catalysts in CO and H<sub>2</sub>O with an increase in temperature.

次に、H<sub>2</sub>Oを含まない系を用いた場合、水性ガスシフト反応および水蒸気改質反応は起こりにくくなるため、上記①の仮説が正しければ、Pd/Ba触媒のNOx還元活性は低下し、Pd触媒のそれと同様になるはずである。そこで $\lambda$ が0.96から1.04の範囲の空燃比測定においてH<sub>2</sub>Oを含まない排気モデルガスを用いて、水性ガスシフト反応および水蒸気改質反応が顕著にみられた入りガス温度400℃の条件で実験を行った。H<sub>2</sub>Oを含む排気モデルガスと含まないガスを用いたときの空燃比測定によるPdとPd/Ba触媒のCO、HCおよびNOx転化率を $\lambda$ との関係でそれぞれ図4-8～4-11に示す。図4-8と4-9から、H<sub>2</sub>Oが存在することにより、Pd触媒のCO、HC酸化およびNOx還元活性は還元雰囲気下で向上した。これに対して、図4-10と4-11から、H<sub>2</sub>Oが存在しなくてもPd/Ba触媒のNOx還元活性はPd触媒のそれよりも高かった。したがって、Ba添加による水性ガスシフト反応および水蒸気改質反応の向上が還元雰囲気下でのNOx還元向上の主因ではないと言える。

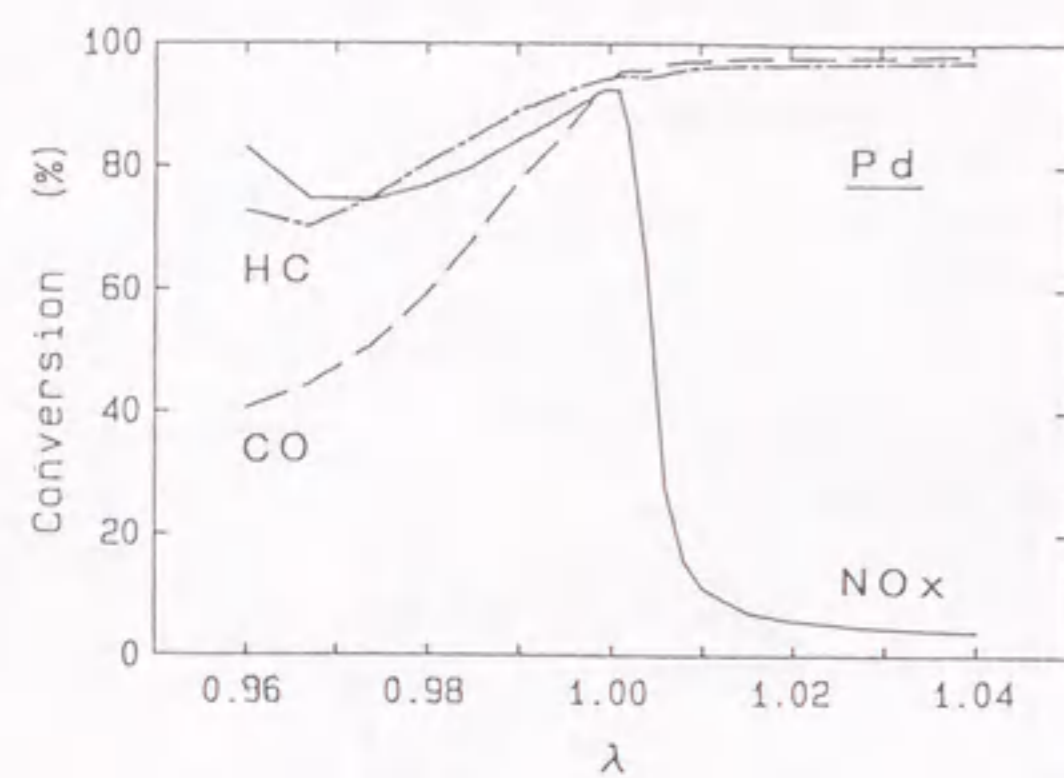


Fig. 4-8. Conversion efficiencies as a function of  $\lambda$  in simulated exhaust gas at 400°C for Pd catalyst.

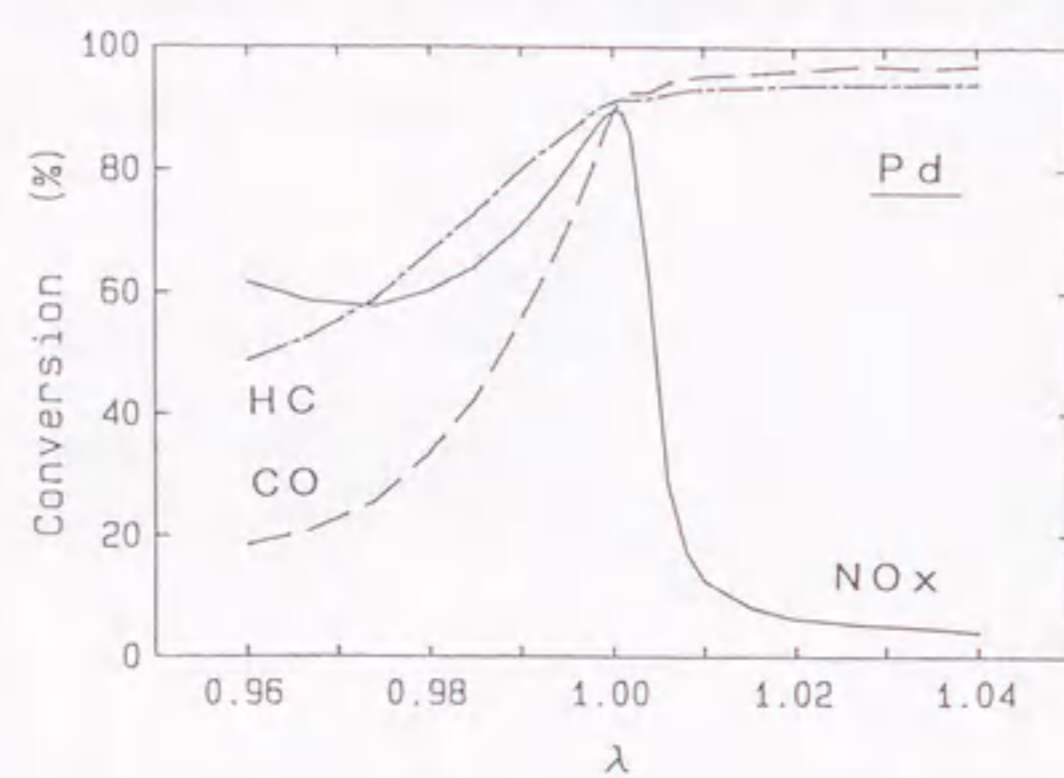


Fig. 4-9. Conversion efficiencies as a function of  $\lambda$  in simulated exhaust gas without  $H_2O$  at 400°C for Pd catalyst.

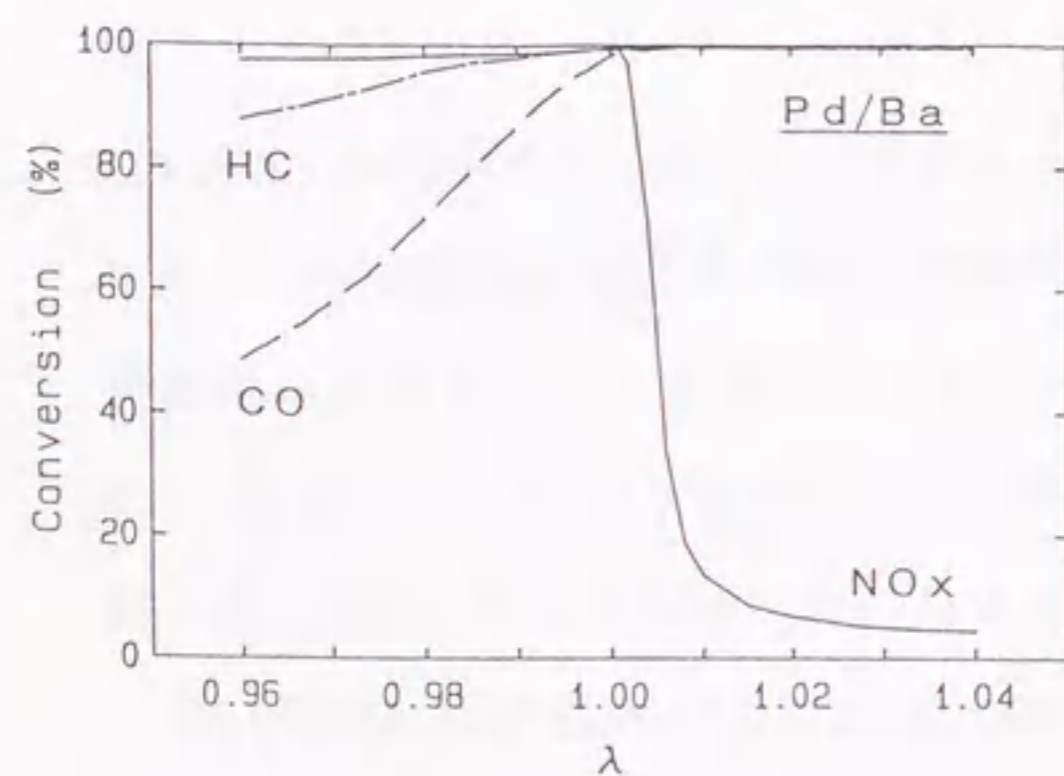


Fig. 4-10. Conversion efficiencies as a function of  $\lambda$  in simulated exhaust gas at 400°C for Pd/Ba catalyst.

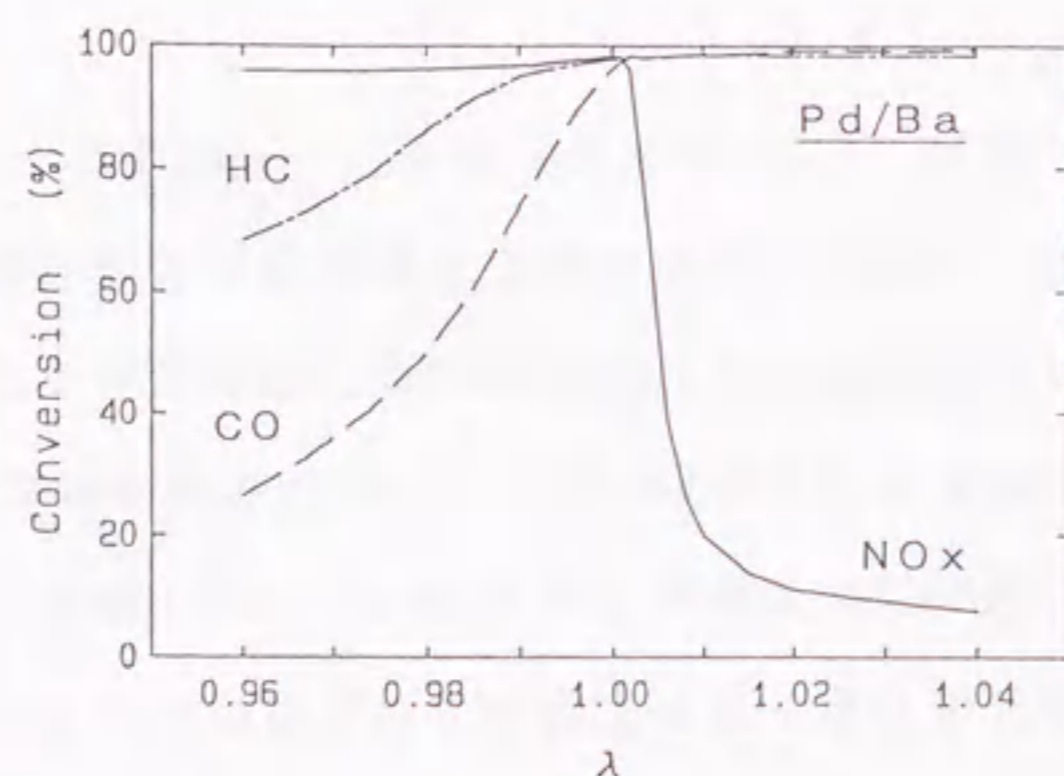


Fig. 4-11. Conversion efficiencies as a function of  $\lambda$  in simulated exhaust gas without  $H_2O$  at 400°C for Pd/Ba catalyst.

### B. $C_3H_6$ による反応抑制

空燃比測定の際に、排気モデルガス中の $C_3H_6$ の代わりに $H_2/CO$ を用いたときのPdおよびPd/Ba触媒のCOとNOx転化率を図4-12と4-13にそれぞれ示す。Pd触媒のNOx還元活性は還元雰囲気( $\lambda < 1$ )下において、 $C_3H_6$ を含まない排気モデルガスを用いたときの方が $C_3H_6$ を含むガスを用いたとき(図4-3)に比べて著しく向上した。また、CO転化率も同様に向上した。このことから、Pd触媒上の排気浄化反応は、還元雰囲気の条件下で $C_3H_6$ により抑制されていることが確かめられた。そこで、 $C_3H_6$ の反応抑制に対するBa添加効果を明らかにする目的で、 $C_3H_6-O_2$ 反応における $C_3H_6$ 濃度の影響を、 $O_2$ 濃度一定、 $C_3H_6$ 過剰の還元雰囲気下、触媒層温度300°Cで調べた。PdとPd/Ba触媒上での各 $C_3H_6$ 濃度における $O_2$ 転化の速度 $[\mu mol/s \cdot g]$ を図4-14に示す。図に示すようにPd触媒では $O_2$ 転化の速度は $C_3H_6$ 濃度に比例して減少した。一方、Pd/Ba触媒では、 $C_3H_6$ 濃度によらず $O_2$ 転化の速度はほぼ一定であった。すなわち、Pd触媒上では、 $C_3H_6$ は還元雰囲気下で $C_3H_6-O_2$ 反応を抑制するのに対し、Pd/Ba触媒上では $C_3H_6$ は $C_3H_6-O_2$ 反応を抑制せず、 $C_3H_6$ による $C_3H_6-O_2$ 反応の抑制がBa添加により緩和されることがわかった。

以上のことから、Pd触媒の場合、還元雰囲気下ではPd上に過剰なHCが強く吸着し、排気浄化反応は抑制される。一方、Pd触媒へBaを添加した場合、Pd上のHCの吸着が弱められ排気浄化反応の抑制が緩和されるため、NOx還元活性も含めて触媒活性が向上すると考えられる。

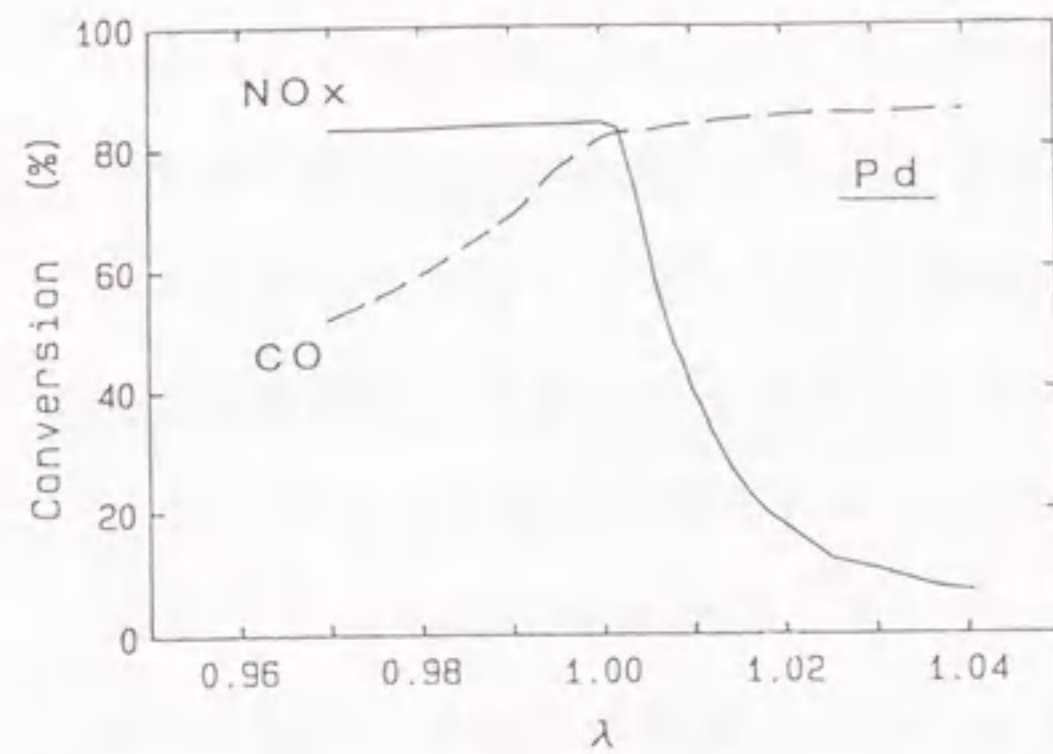


Fig. 4-12. Conversion efficiencies as a function of  $\lambda$  in simulated exhaust gas without  $C_3H_6$  at  $300^\circ C$  for Pd catalyst.

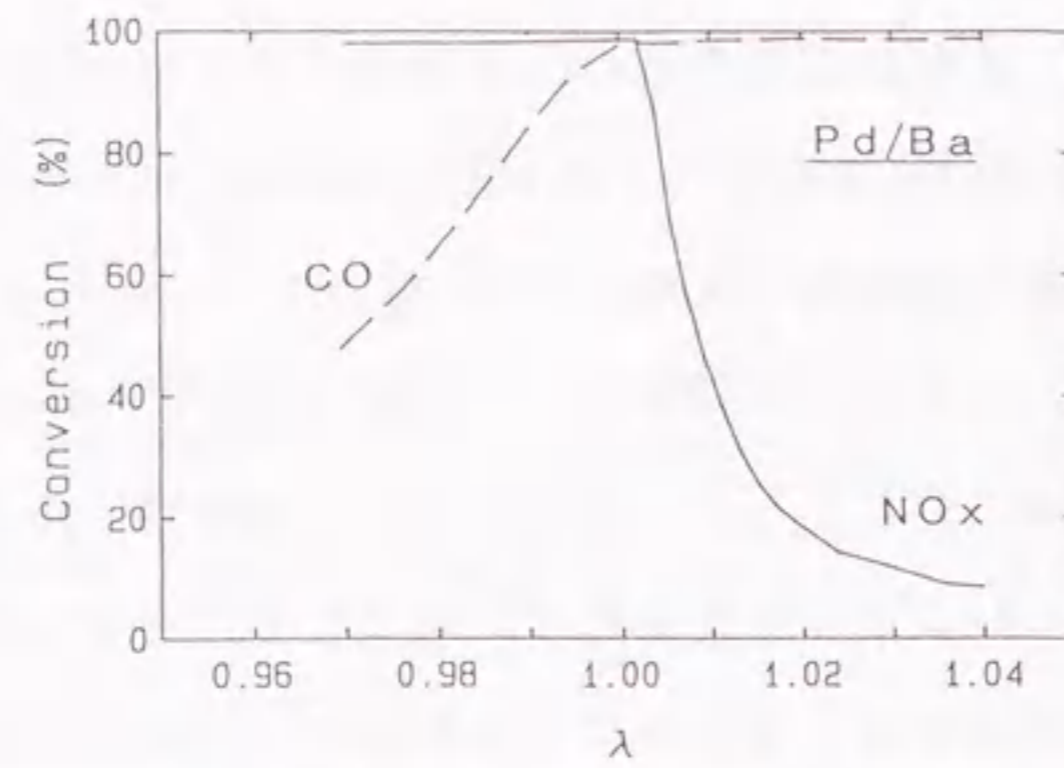


Fig. 4-13. Conversion efficiencies as a function of  $\lambda$  in simulated exhaust gas without  $C_3H_6$  at  $300^\circ C$  for Pd/Ba catalyst.

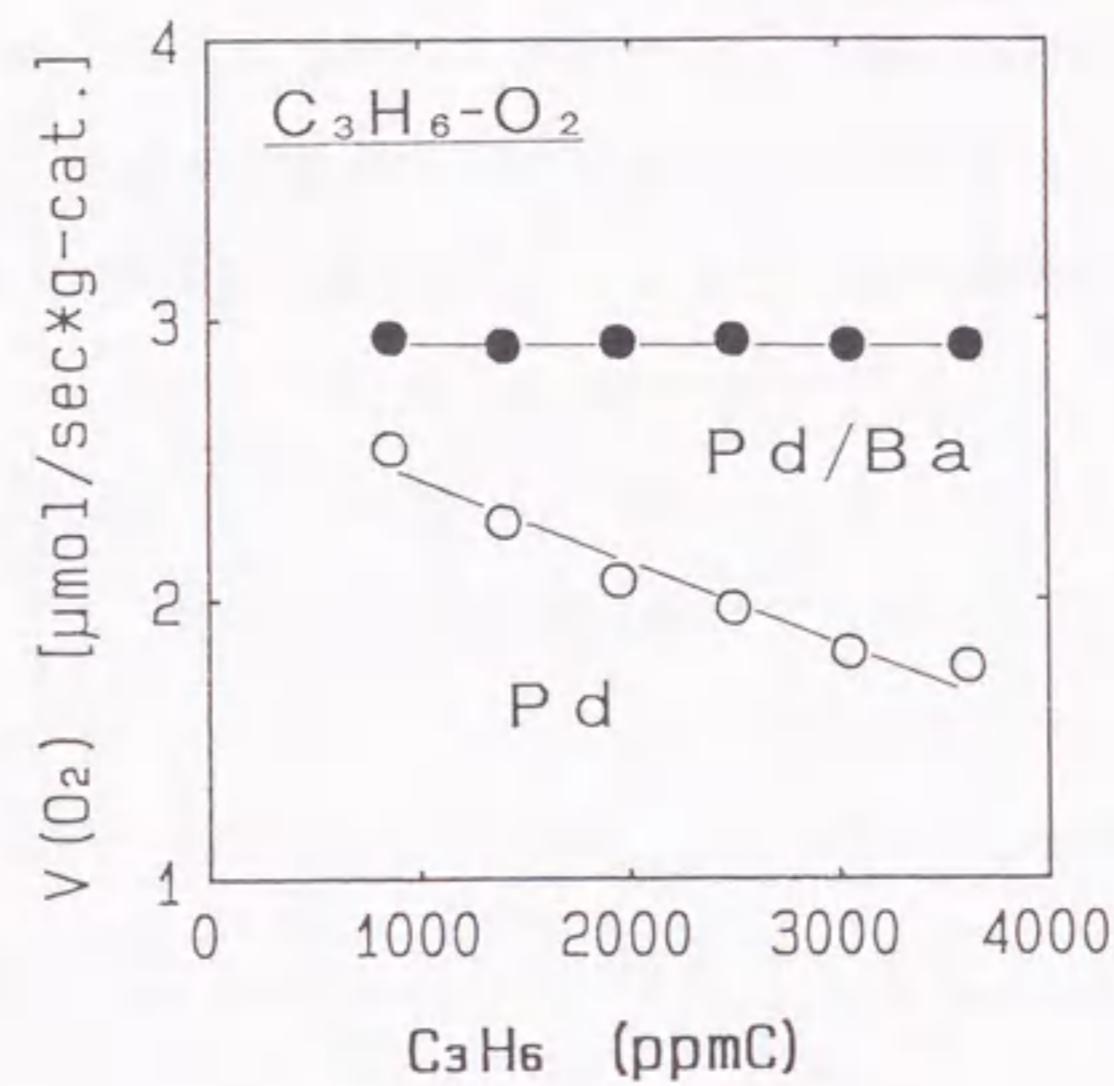


Fig. 4-14. Effect of  $C_3H_6$  concentrations for  $C_3H_6$  oxidation rate on the catalysts.

Pd触媒へのBa添加によるHCの吸着被毒の緩和は、還元雰囲気下で塩基性物質であるBaからPdへ電子供与が起こるためと予想される。一方、Pd/La/ $\alpha$ -アルミナ触媒では、La添加によりPdと酸素との相互作用が強くなり、還元雰囲気下で触媒活性が向上することが報告されている [11]。Pd/Ba触媒中のBaはPd/La/ $\alpha$ -アルミナ触媒のLaと同じ役割をするものと考えられる。

この節で得られた結果とPd/La/ $\alpha$ -アルミナ触媒の結果 [8, 9] をもとにPd触媒のNO還元活性向上に対するBaとLaの添加効果を比較すると、温度を因子とした測定ではLa添加触媒が、また、空燃比を因子とした測定ではBa添加触媒が高い活性向上効果を示した。ただし、両者で用いた担体、担持量および測定条件が異なるため、添加効果の定量的な比較はできない。両者の最も大きな相違はLa添加触媒ではNOと $H_2$ との反応が促進されるため、Ba添加触媒に比べて低温領域でのNOx還元活性が高いことにあると考えられる。

#### 4. 2. 4 まとめ

自動車用Pd三元触媒の問題点であった低いNOx還元活性がBaの添加により向上することを見出した。Pd三元触媒のNOx還元活性向上におけるBa添加効果を解明する目的で、 $\gamma$ -アルミナ担持Pd触媒およびBa添加Pd触媒を用いて排気モデルガスによる反応挙動を調べた。同時に、各種ガスの吸着量測定、水性ガスシフト反応、水蒸気改質反応および $C_3H_6$ 酸化反応も行った。その結果、(1)100~500°Cでの理論空燃比の排気モデルガスによる浄化反応時、(2)空燃比が還元雰囲気の排気モデルガスによる浄化反応時に、Ba添加による顕著な活性向上がみられた。Ba添加による活性向上の原因は、(1)Ba添加によるNO吸着量の増加が、理論空燃比での酸素に対するNOの還元ガスへの反応選択性を向上させることと、(2)還元雰囲気下での $C_3H_6$ などの炭化水素によるPdの被毒がBa添加により緩和され、活性が維持されることであると結論した。



#### 4章-3節 パラジウム三元触媒の炭化水素酸化活性への塩基性成分添加効果

##### 4.3.1 はじめに

近年、BaやLaなどの塩基性成分が、助触媒として自動車排気浄化触媒に添加されている[12、14、15]。また、酸化マグネシウム添加が触媒活性を向上させることも報告されている[16]。このように、塩基性成分は自動車排気浄化触媒の触媒活性の向上に有効であると考えられるが、塩基性成分の触媒活性への添加効果は必ずしも明確ではなく、系統的な研究はなされていない。

4章-2節では、Pd三元触媒へのBaの添加が、還元雰囲気下での触媒活性の向上に効果的であることを見出した。この原因は、触媒上に強く吸着して触媒反応を抑制するHCの吸着被毒が、Baの添加によって緩和されるためである。Ba添加によるHC吸着被毒の緩和はバリウム化合物からPdへの電子供与によるものと予想される。

本節では、上記の添加効果がBa以外の塩基性成分に拡張できるかどうかを調べることを目的として、自動車排気モデルガスを用いて、Pd三元触媒のHC酸化反応におよぼすアルカリ金属やアルカリ土類金属添加の効果について系統的に検討する。また、X線光電子分光測定により、塩基性成分からPdへの電子供与の有無を調べ、HC吸着被毒との関係についても検討する。

##### 4.3.2 実験方法

###### (1) 触媒調製

4.2.2.(1)項のPd触媒をそのまま用いた。また、4.2.2.(1)項の $\gamma$ -アルミナ担持Pd粉末を用いて、同様の手法により各種塩基性成分担持Pd触媒を調製した。すなわち、各種塩基性成分の硝酸塩(和光純薬工業(株)製特級試薬)水溶液にその粉末を含浸し、その後、乾燥、焼成して、塩基性成分を担持し、さらに、圧粉成型後、粉碎・分級して、直径0.5~1.0mmのペレットに成形し、触媒を得た。なお、塩基性成分のうち、Baのみは酢酸塩(和光純薬工業(株)製特級試薬)水溶液を使用した。塩基性成分としては、アルカリ金属のLi、Na、KとCs、アルカリ土類金属のMg、Ca、SrとBaを用いた。これらの成分を担持した触媒は以下、Pd/Li、Pd/Na、Pd/K、Pd/Cs、Pd/Mg、Pd/Ca、Pd/Sr、Pd/Ba触媒と記す。なお、各触媒のPdや塩基性成分の担持量は $\gamma$ -アルミナ1モルに対して、それぞれ、0.024モルおよび0.17モルとした。

###### (2) 触媒活性試験

触媒活性を測定する装置は4.2.2.(2)項で示した固定床流通型の反応装置を用いて行

った。また、触媒活性試験は4.2.2.(2)項で行った自動車排気モデルガスの排気組成を変化させる空燃比測定により行った。実験条件としては、排気モデルガスの空間速度(SV)はすべて420,000/hとし、入りガス温度は300℃で行った。なお、炭化水素として、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を用いた。

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>酸化反応挙動を詳細に調べることを目的として、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応を行った。上記と同様のSVにおいて、微分反応条件に近づけるため、転化率が30%以下の発熱量の小さい温度領域として触媒床温度200℃の条件を選び、触媒床温度一定の条件下で、O<sub>2</sub>濃度は0.24vol%と固定して、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>濃度を500~4000ppmCに変化させた測定、および、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>濃度は1600ppmCと固定して、O<sub>2</sub>濃度を0.1から1.3vol%の範囲で変化させた測定を行った。反応生成物はほとんどがCO<sub>2</sub>であったので、2.3.2項で行ったのと同様に、CO<sub>2</sub>生成速度から、反応速度式(4-3)の反応次数mおよびnを、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>やO<sub>2</sub>濃度とCO<sub>2</sub>生成速度の対数値をもとに最少自乗法により計算し求めた。

$$V(\text{CO}_2) = k \cdot P(\text{C}_3\text{H}_6)^m \cdot P(\text{O}_2)^n \cdot \exp(-\Delta E/RT) \quad (4-3)$$

なお、(4-3)式中の、V(CO<sub>2</sub>)はCO<sub>2</sub>生成速度、P(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)、P(O<sub>2</sub>)は、それぞれ、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>のガス濃度、mとnは、それぞれC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>に関する反応次数を示す。

###### (3) H<sub>2</sub>による昇温還元(TPR)測定

2.2.2.(2)項で述べた固定床流通型反応装置を用いて、H<sub>2</sub>による昇温還元測定を行った。測定は、O<sub>2</sub>(0.3%)/N<sub>2</sub>流通下で500℃、30分、触媒を酸化処理した後、その雰囲気下で-30℃の冷メタノール槽中に反応管を浸し、触媒を冷却する。次に、その温度で、H<sub>2</sub>(5vol%)/N<sub>2</sub>に切り替えた後、-30~500℃の範囲を50℃/minの速度で昇温し、昇温過程のH<sub>2</sub>減少量をガスクロマトグラフ(TCD)と四極子質量分析計を用いて測定した。なお、SVは7,000/hの条件下で行った。

###### (4) X線光電子分光(XPS)測定

各触媒上のPd電子状態を比較するため、還元処理後のPd3dのピーク位置を測定した。XPS装置はPHI-5500MC、X線源はMgK $\alpha$  400Wを用いた。測定は、XPSチャンバに接続された前処理用の反応容器内で触媒を還元処理した後、外気に曝すことなく、XPSチャンバに触媒を移動させて行った。還元処理は、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(10.41vol%)/N<sub>2</sub>バランスの還元性ガスを用い、10Torrの条件下、400℃で10分間、行った。なお、チャージアップ補正は、 $\gamma$ -アルミナのAl2Pのピーク位置(74.2eV)を基準とした[17]。

### 4.3.3. 結果と考察

#### (1) 触媒活性

300°Cの温度で、 $\lambda$ が0.96から1.04の範囲の空燃比測定によるPd触媒およびPd/Sr触媒のCO、HCおよびNO<sub>x</sub>転化率を $\lambda$ 値に対してプロットした結果をそれぞれ図4-15および4-16に示す。Pd/Sr触媒の還元雰囲気下での活性はPd触媒に比べて高かった。空燃比測定による各種アルカリ土類金属およびアルカリ金属を添加した触媒のHC酸化活性を $\lambda$ 値に対してプロットした結果を、それぞれ、図4-17および4-18に示す。図中には塩基性成分添加なしのPd触媒の結果も比較のため合わせて示した。排気モデルガス中でのHC酸化活性に対する各種塩基性成分の添加効果の序列は以下の順となった。

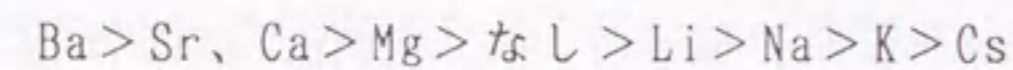


図4-17に示したように、Pd触媒へのアルカリ土類金属添加はHC酸化活性を向上させた。同様な現象は、Pd/La触媒において観測されている[9]。一方、図4-18に示したアルカリ金属添加の場合、HC酸化活性の大幅な低下がみられ、特に、K、Cs添加触媒でその傾向は顕著であった。

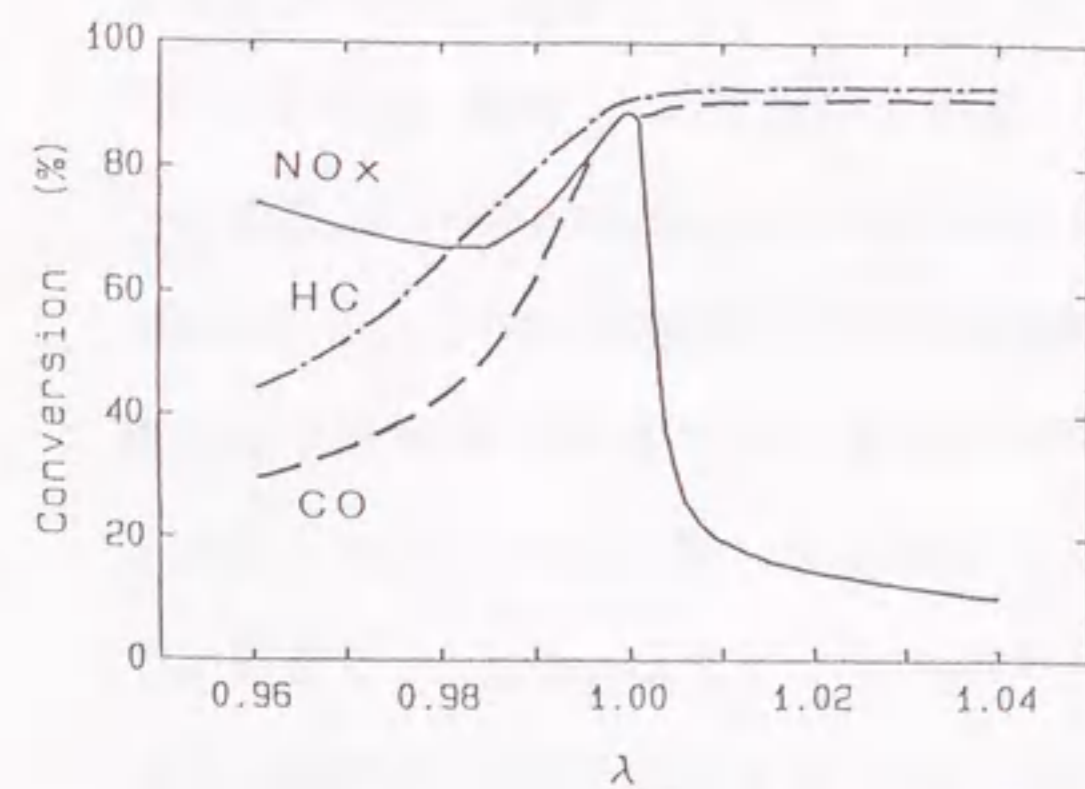


Fig.4-15. Conversion efficiencies as a function of  $\lambda$  in simulated exhaust gases at 300°C for Pd catalyst.

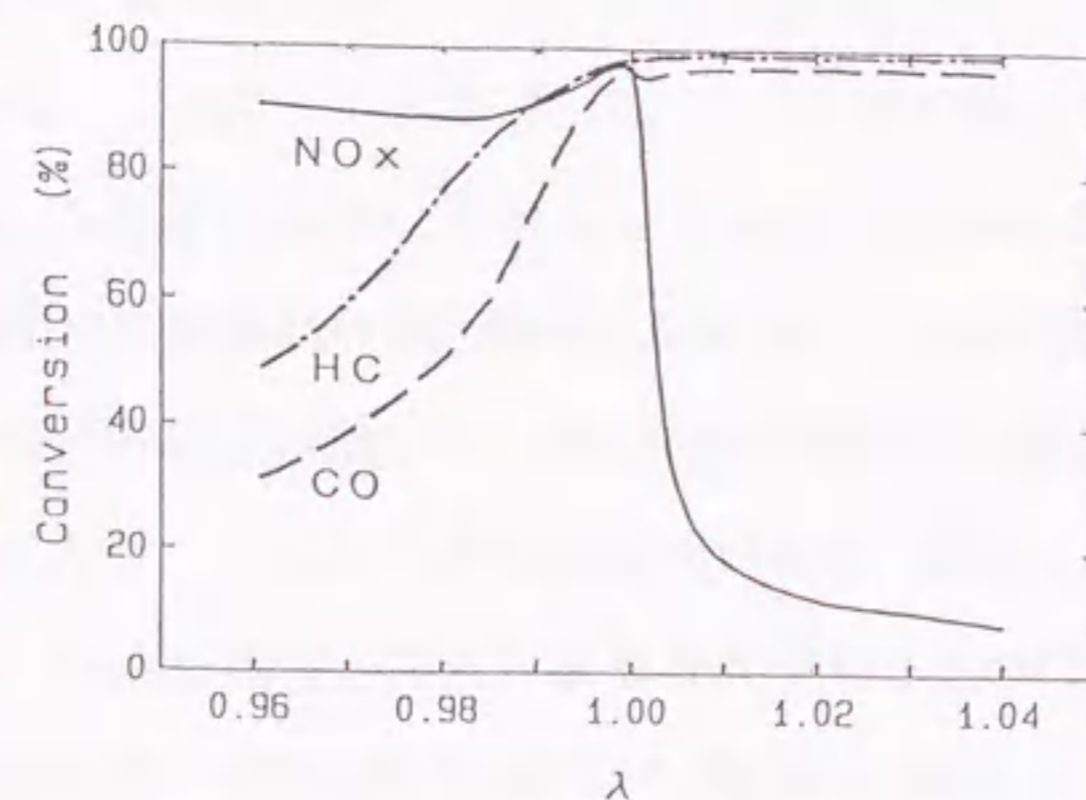


Fig.4-16. Conversion efficiencies as a function of  $\lambda$  in simulated exhaust gases at 300°C for Pd/Sr catalyst.

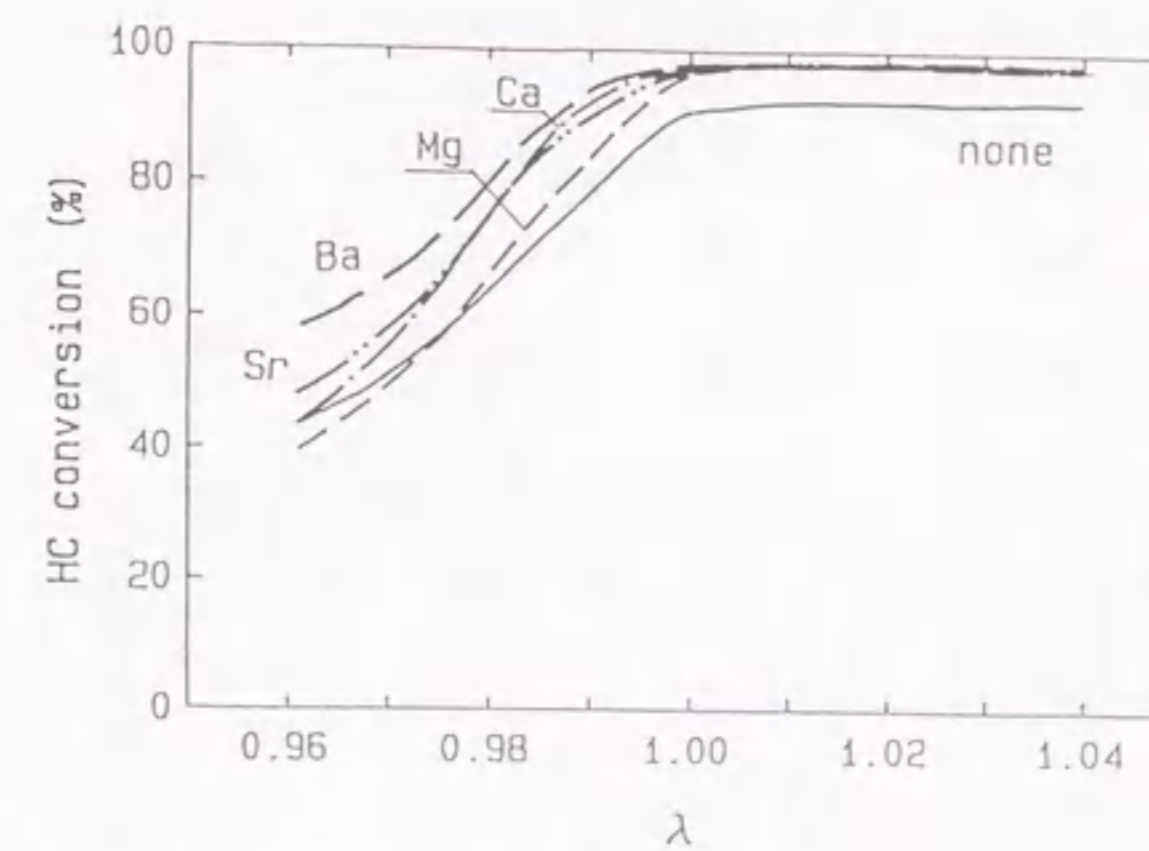


Fig.4-17. The effect of alkaline earth metal addition: HC conversion as a function of  $\lambda$  in simulated exhaust gases at 300°C on the Pd catalyst.

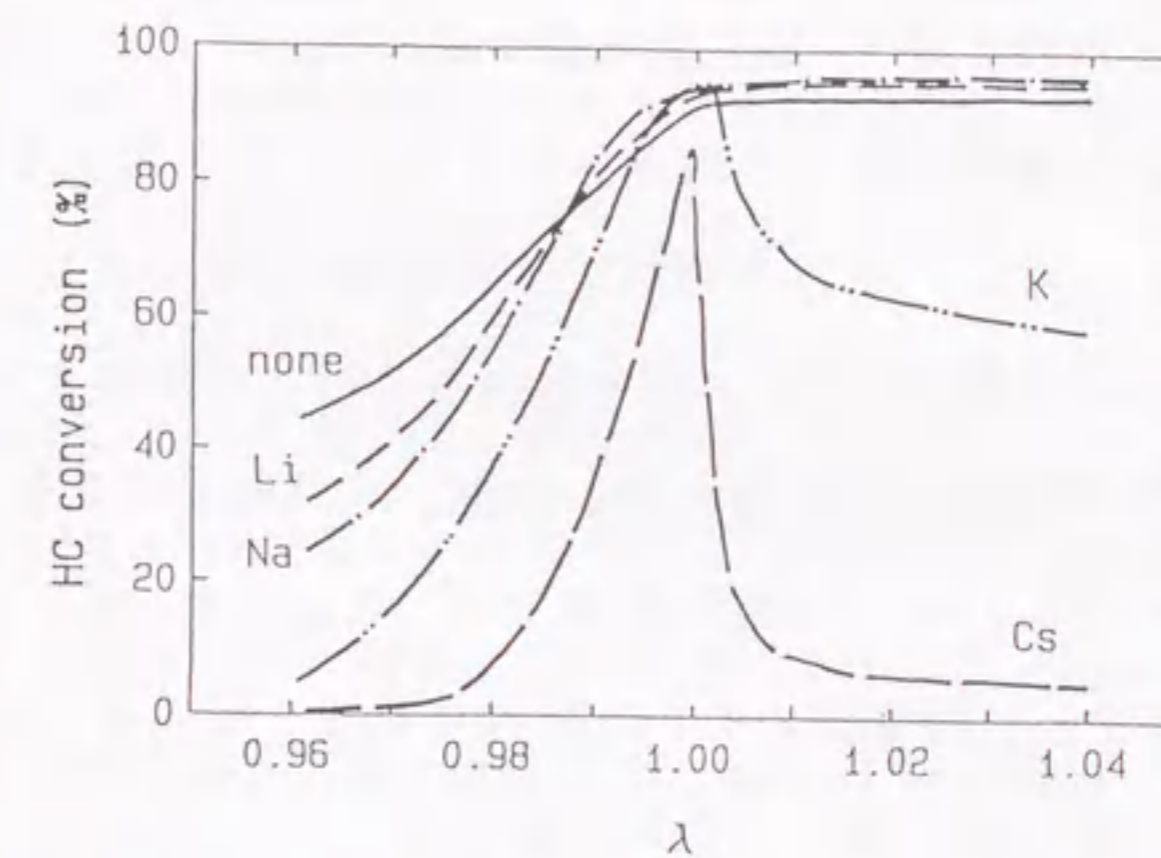


Fig.4-18. The effect of alkaline metal addition: HC conversion as a function of  $\lambda$  in simulated exhaust gases at 300°C on the Pd catalyst.

#### (2) C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応での反応次数の決定

Pd触媒のHC酸化反応に及ぼす塩基性成分添加効果についてさらなる知見を得るため単純なC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応における速度論的検討を行い、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>やO<sub>2</sub>に対する反応次数を求め各触媒の結果を表4-3に示す。

Table 4-3. Partial reaction orders in C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidation on Pd catalysts.  
 $[V(\text{CO}_2) = k \cdot P(\text{C}_3\text{H}_6)^m \cdot P(\text{O}_2)^n \cdot \exp(-\Delta E/RT)]$

	m	n
Pd	-1.39	1.10
Pd/Li	-0.46	0.71
Pd/Na	0.00	0.45
Pd/K	1.21	-0.70
Pd/Cs	3.64	0.01
Pd/Mg	-0.81	0.85
Pd/Ca	-0.45	0.91
Pd/Sr	-0.93	0.96
Pd/Ba	-0.73	0.61

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の反応次数mは、Pd触媒では-1.39と負の値であった。一方、各種塩基性成分を添加した触媒では、m値はPd触媒に比べて大きな値となり、アルカリ土類金属添加触媒のm値は、-0.5~-0.9、また、アルカリ金属添加触媒のm値は、それ以上の値となった。特に、Na、KおよびCs添加触媒では、m値がゼロあるいは正の値を示した。

O<sub>2</sub>の反応次数nは大部分の触媒で正の値を示したが、Pd/K触媒では負の値、Pd/Cs触媒ではゼロに近い値となった。Pd/KやPd/Cs触媒では、反応次数mおよびnの正負がPd触媒と逆転しており、見掛け上、Rh触媒のそれと同様の結果となった[6]。すなわちPd/KやPd/Cs触媒では、反応中、吸着したC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の除去が反応の律速ではなく、酸素除去が律速となることがわかった。

### (3) HC酸化活性と反応次数との関係

空燃比測定による各種触媒の還元雰囲気下でのHC酸化活性を比較する指標として、λ=0.98でのHC転化率を用いて、Pd、Pd/Li、Pd/Na、Pd/K、Pd/Cs、Pd/Mg、Pd/Ca、Pd/SrおよびPd/Ba触媒のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応系におけるC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>酸化活性とC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>反応次数mとの関係を図4-19に示す。両者には高い相関があり、Pd触媒を基準にすると、m値が大きくなるに従いHC転化率は向上したが、m=-0.6付近でピークとなり、それ以上、大きくなるにしたがって逆に減少した。m値は反応中のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>の吸着強さに相関する値であり、m値

が小さいほど強く吸着することを示しており、Pd触媒に比べて、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸着が多少弱められた触媒では活性が向上するが、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸着が必要以上に弱められた場合、PdへのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸着が起こりにくくなり、触媒活性が低下するものと考えられる。

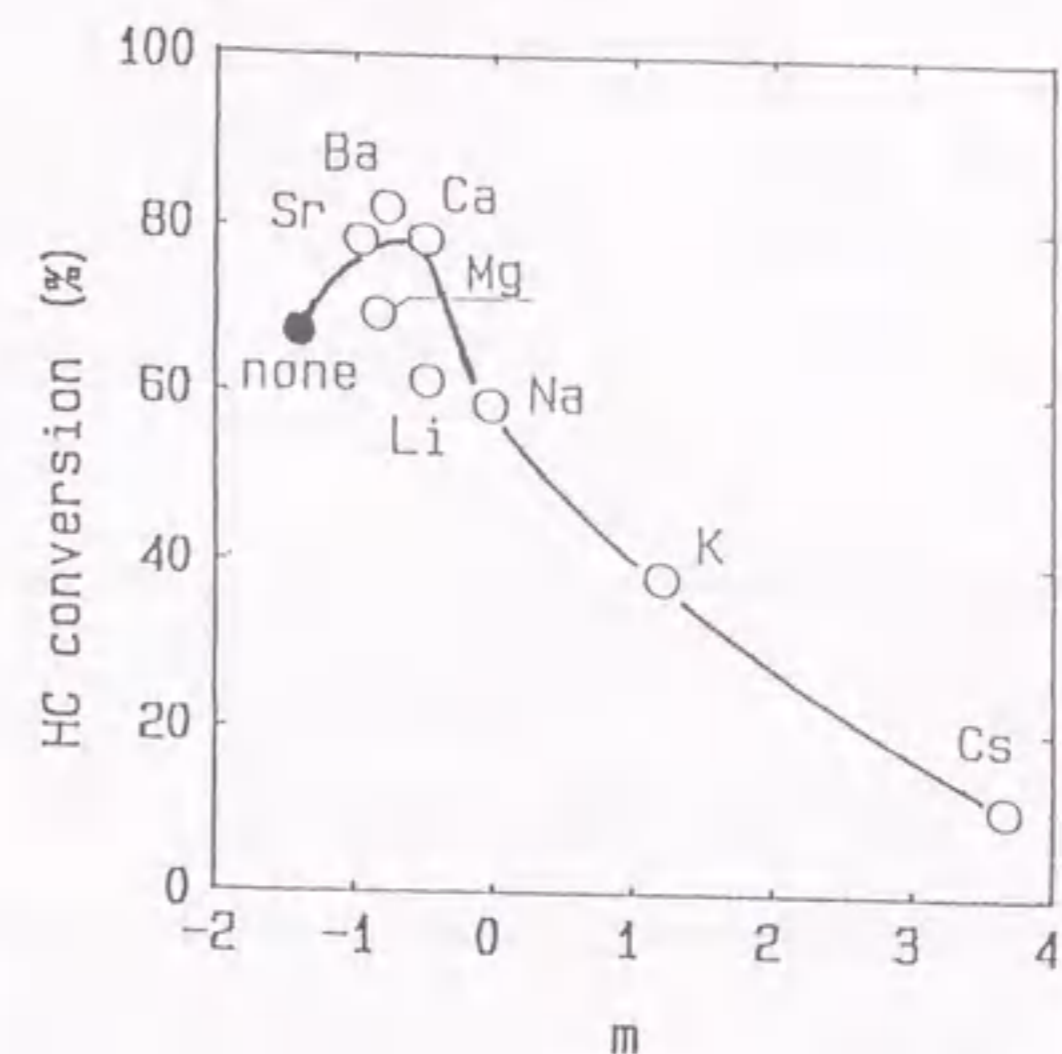


Fig.4-19. The relationship between m, as the partial reaction order with respect to C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, and the HC conversion for λ=0.98 in simulated exhaust gases at 300°C for the Pd catalysts with alkaline compounds.

### (4) XPS測定

10.41vol% C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>/N<sub>2</sub>ガスを用いて、還元処理した後のPd、Pd/KおよびPd/Ba触媒のXPS測定結果を図4-20に示す。図中の破線は335.0eVのPd3d<sub>5/2</sub>ピーク位置を示しており、この値はこれまで報告された結果と良い一致を示した[17、18]。Pd3dピーク位置をPd触媒のそれと比較すると、Pd/Ba触媒のPd3d<sub>5/2</sub>ピークの位置は334.8eVであり、0.2eVの低エネルギー側へのピークシフトがみられた。また、Pd/K触媒のPd3dピークはより低エネルギー側にシフトした。Pd/α-アルミナに酸化ジルコニウムを添加した触媒および酸化ランタンにPdを担持した触媒において、Pd3dピークが低エネルギー側にシフトすることが報告されており、これはPdに電子が供与されたためと考えられている[17、19]。一方、ピークシフトに影響を与えるその他の主因子として、Pd粒子径があげられる。本実験で用いた触媒上のPd粒子径はパルス法によるCO吸着量測定や透過型電子顕微鏡観察による結果から、ほぼ同等であることが確かめられている[20]。すなわち、これらの触媒上では、還元雰囲気下で、Pdに電子が供与されることを示している。各種アルカリ土類添加触媒のPd3dピークシフトはPd/Ba触媒と同程度であった。また、

Pd/NaやPd/Cs触媒のアルカリ金属添加触媒ではアルカリ土類添加触媒よりもピークシフトが顕著であった。

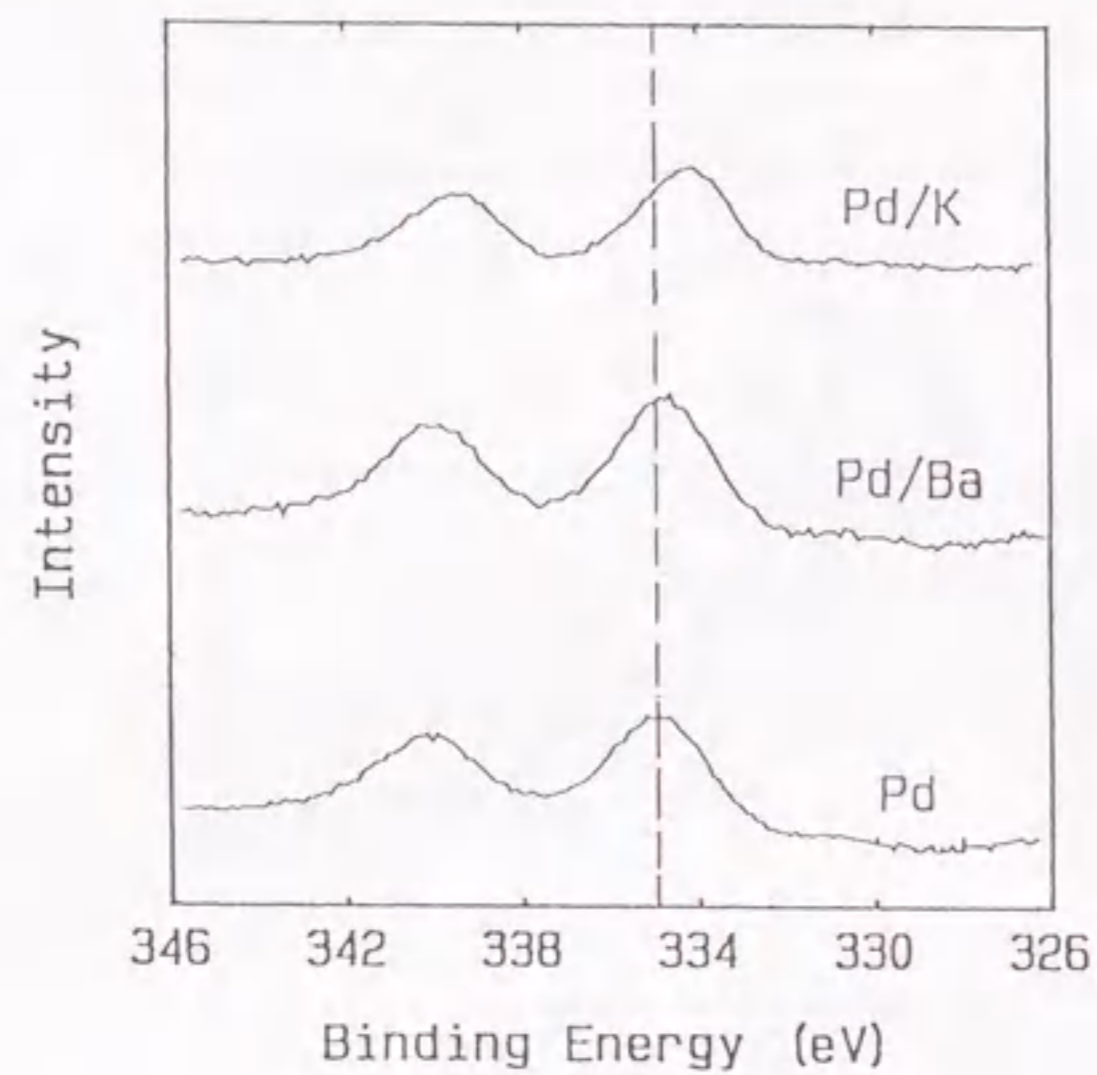


Fig.4-20. XPS spectra of Pd 3d for Pd, Pd/Ba, and Pd/K catalysts. The dashed line shows the position of Pd 3d<sub>5/2</sub> peak at 335.0V.

XPS測定と触媒活性試験の結果から、Pd触媒では、反応中、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>などのHCが触媒上に強く吸着し反応の進行を抑制するが、アルカリ土類成分を添加すると、Pdに適度な電子供与が起こり、HCの強い吸着が弱められ、吸着被毒による反応抑制が緩和されるため触媒活性が向上する。一方、アルカリ金属添加の場合、Pdへの電子供与が過大となり、HC吸着被毒は除去されるものの、逆に、酸素がPd上に強く吸着するため、酸素吸着被毒が起こり、HC酸化反応は低下するものと推測される。

#### (5) H<sub>2</sub>による昇温還元(TPR)測定

4.3.3.(3)項の結果、Pd触媒にKを添加すると、酸素による反応抑制がみられたことから、Kを添加すると酸素がPdに強く吸着することが予想される。そこで、H<sub>2</sub>消費量をTPR法により測定して、酸化処理した後のPdとPd/K触媒の還元され易さを調べ、上記仮説の確認を試みた。Pd触媒とPd/K触媒のTPR測定結果を図4-21に示す。Pd触媒のTPRパターンは50℃にH<sub>2</sub>消費ピーク(以下ピーク)を持つものであった。一方、Pd/K触媒では、150℃付近にピークを持つ幅広いパターンを示し、予想通り、Pd/K触媒ではPdは還元され難かった。Pd触媒のH<sub>2</sub>消費量がPdモル数の0.5倍であったのに対し、Pd/K触媒ではPdモル数の2倍となった。これは、炭酸塩と予想されるカリウム化合物の還元でH<sub>2</sub>が消

費されたためと考えられる。

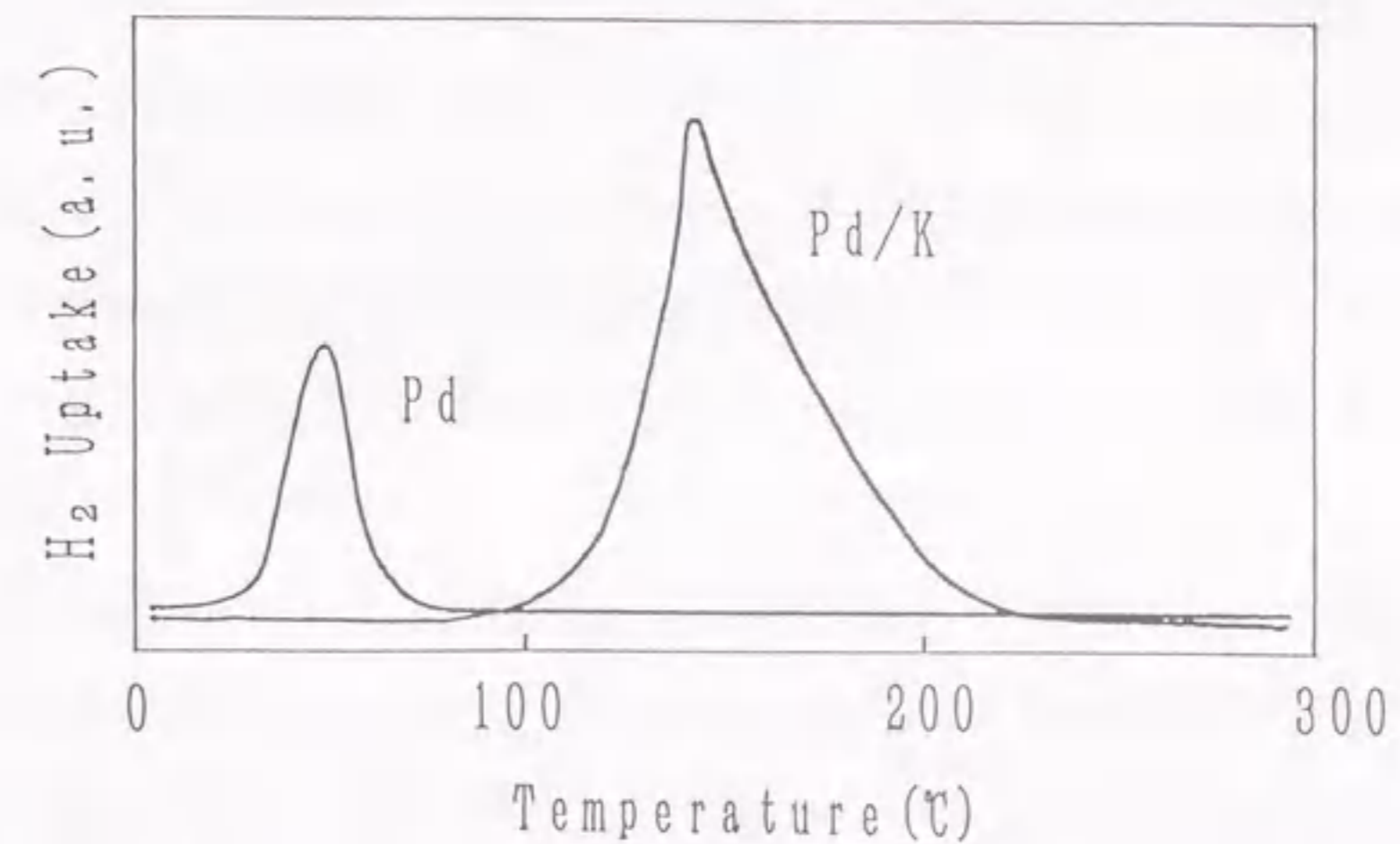


Fig.4-21. H<sub>2</sub> uptake on the Pd and Pd/K catalysts obtained by TPR measurement.

#### 4.3.4 まとめ

γ-アルミナ担持Pd触媒の自動車排気モデルガス中でのHC酸化活性に対する塩基性成分添加の効果、炭化水素種としてC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を用い、塩基性成分としてアルカリ土類金属、アルカリ金属を用いて調べた。Mg、Ca、SrおよびBaのアルカリ土類金属添加によりPd触媒のHC酸化活性は向上した。一方、アルカリ金属、特に、KやCs添加でHC酸化活性は低下した。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応における反応次数、XPS測定からのPd電子状態およびH<sub>2</sub>によるTPR測定の結果、Pd触媒への塩基性成分添加はPdの電子密度を増加させ、Pd上のHC吸着を弱めるものと推測した。すなわち、アルカリ土類金属添加では、HCのPd上の吸着被毒を適度に緩和し、酸化反応を促進する。一方、アルカリ金属添加では、Pdへの電子供与が過大となり、逆に、酸素がPd上に強く吸着し、HC酸化反応を阻害すると結論した。

#### 4章-4節 ランタンおよびバリウム添加パラジウム三元触媒の耐久性

##### 4.4.1 はじめに

これまで、Pd触媒の問題点である低いNO<sub>x</sub>還元活性がBaを添加することで向上することを述べてきた。一方、Pd担持α-アルミナにLaを添加した触媒においても同様に、化学当量点近傍と還元雰囲気での排気条件下でのNO<sub>x</sub>還元活性が向上することが報告されている[8, 9]。両触媒の最も大きな相違は、La添加触媒では低温領域からNOとH<sub>2</sub>の反応が促進されるため、Ba添加触媒に比べて低温領域でのNO<sub>x</sub>還元活性が高いことにある[8]。

一方、触媒開発を行う過程で、Pd/Ba触媒はPd/La触媒に比べて耐久性が高いことを見出した。耐久性の相違は、高温領域で使用した後のNO<sub>x</sub>還元活性で顕著にみられた。自動車排気浄化触媒は10年以上の長い寿命が必要とされることから、触媒の耐久性は触媒開発の際に考慮しなければならない最も重要な因子である。自動車排気浄化触媒の劣化は、活性成分である貴金属のシンタリングや触媒担体と助触媒との反応などの高温下での熱劣化とリン、鉛、硫黄成分などによる被毒劣化の二つに大別される[7, 20-24]。Pd触媒へBaを添加した触媒の耐久性がLa添加触媒に比べて向上することは被毒成分が存在しない場合においてもみられたことから、耐久性向上の原因としては、熱劣化に対する性能の向上、すなわち、活性点であるPdのシンタリングの抑制、あるいは、助触媒の耐熱性の違いであると予想される。

本節では、γ-アルミナ担持Pd触媒、および、これにLaやBaを添加した触媒を用いて、自動車排気を模擬した排気モデルガス中、各種温度で耐久試験した後の触媒活性を、排気モデルガスを用いて測定する。さらに、耐久試験品の状態を調べ、その解析を基に、Pd触媒にBaを添加した触媒がLaを添加したものに比べて高い耐久性を示す原因について考察する。

##### 4.4.2 実験方法

###### (1) 触媒調製

触媒調製は4.2.2.(2)項と同様の手法で行った。すなわち、触媒担体としてはγ-アルミナ粉末を用い、触媒成分の担持は硝酸パラジウム水溶液、酢酸バリウム水溶液、硝酸ランタン(和光純薬工業(株)製特級試薬)水溶液を用いた含浸法により行い、焼成後、圧粉成型した後、粉碎・分級して、0.5~1.0mmのペレット触媒を得た。なお、Pd、LaおよびBa担持量はアルミナ1モルに対して、Pdは $1.6 \times 10^{-2}$ モル、BaおよびLaは

$8.5 \times 10^{-2}$ モルの割合とした。以下、Pd担持γ-アルミナ触媒をPd触媒、さらに、これにBaやLa成分を担持したものをPd/BaおよびPd/La触媒と記す。なお、COパルス法[13]で測定したPd、Pd/LaおよびPd/Ba触媒の貴金属分散度はそれぞれ0.12、0.08および0.10とほぼ同じ値であった。

###### (2) 触媒活性試験

触媒活性を測定する固定床流通型の反応装置および排気モデルガス組成は4.2.2.(2)項と同じとした。また、触媒活性測定は4.2.2.(2)項で記した降温測定および空燃比測定で行い、測定条件も同じとした。

###### (3) 耐久試験

自動車排気は理論空燃比を中心に酸化と還元を繰り返すガス流であるため、理論空燃比の排気モデルガスにO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>/CO(モル比が3/1)とを交互に周期的に注入した排気モデルガスを用いて耐久試験を行った。耐久試験に用いた排気モデルガス組成は、容積基準で、CO:0.1vol%、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:700ppmC、NO:770ppm、O<sub>2</sub>:0.17vol%、H<sub>2</sub>O:3vol%、CO<sub>2</sub>:9vol%およびN<sub>2</sub>バランスとした。なお、酸化および還元時に注入するO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>/COはその当量を同じくするため、それぞれの濃度が理論空燃比の排気モデルガスに5%および10%上乘せられるように設定した。また、酸化と還元の変動周期は10分とした。排気モデルガスによる耐久試験は流通式の石英反応管に所定量の触媒を充填し、上述のように設定した排気モデルガス流通下、室温から所定温度まで1時間で昇温させ、所定温度で5時間処理後、室温付近まで冷却した。耐久試験温度は600、700、800および900℃の4条件で行い、SVは160,000/hとした。

###### (4) 耐久試験品のキャラクタリゼーション

耐久試験前後の各種触媒について、比表面積測定(大倉理研製AMS8000)、X線回折(XRD)測定、電子顕微鏡(TEM)観察および拡散反射法による赤外吸収スペクトル(IR)測定を行った。

XRD測定は理学電機製RU-200Zを用いて、X線源にCo-Kα線を使用し、電圧40kV、電流180mAの条件下で、耐久試験品の同定とPd粒子径を調べた。Pd粒子径はPd(111)回折線ピークの半値幅からScherer式を用いて算出した。

TEM観察は透過型日本電子製JEM-2000EXを用いて、印加電圧200kVで行った。

拡散反射法によるIR測定は、触媒上のLaやBaが室温下で炭酸塩として存在することを利用し、これらの助触媒成分の量的比較を目的として、日本分光製の赤外分光計

(FT/IR-8900)、拡散反射測定装置(DR-800/H)およびMCT検出器(MCT-83A)を組み合わせた装置を用いて行った。測定は粉末状の触媒を拡散反射用試料セルに充填し、窒素ガス流通下、室温にて、分解能 $4\text{cm}^{-1}$ 、走査回数500回の条件で行った。透過法によるIR測定において、炭酸イオンに由来する主ピークは $1400\sim 1500\text{cm}^{-1}$ の領域に現れること[25]、および、拡散反射法による測定において、ピークはブロードになりやすいこと[26]が知られている。予備実験として、試薬の炭酸ランタン、炭酸バリウムのIRスペクトルを測定したところ、 $1300\sim 1600\text{cm}^{-1}$ の領域にピークがみられること、並びにPd触媒では炭酸イオンに由来するピークがないことを確認した。各触媒の炭酸塩の量的比較は $1300\sim 1600\text{cm}^{-1}$ の領域の炭酸イオンに由来するピーク積分値を用いて行った。

#### 4.4.3 結果と考察

##### (1) 降温測定

降温測定による、新品および $600\text{C}$ から $900\text{C}$ で耐久試験したPd、Pd/LaおよびPd/Ba触媒の触媒活性を比較する指標として、NOやHCが50%転化した温度を用い、NO50%転化温度およびHC50%転化温度を耐久温度との関係でそれぞれ、図4-22と4-23に示す。いずれの触媒においても、触媒活性は耐久試験温度の上昇とともに低下した。また、触媒の活性序列は耐久試験温度によらず、Pd/BaおよびPd/La触媒がPd触媒に比べて高く、BaとLa添加触媒の耐久試験後の活性差はほとんどみられなかった。

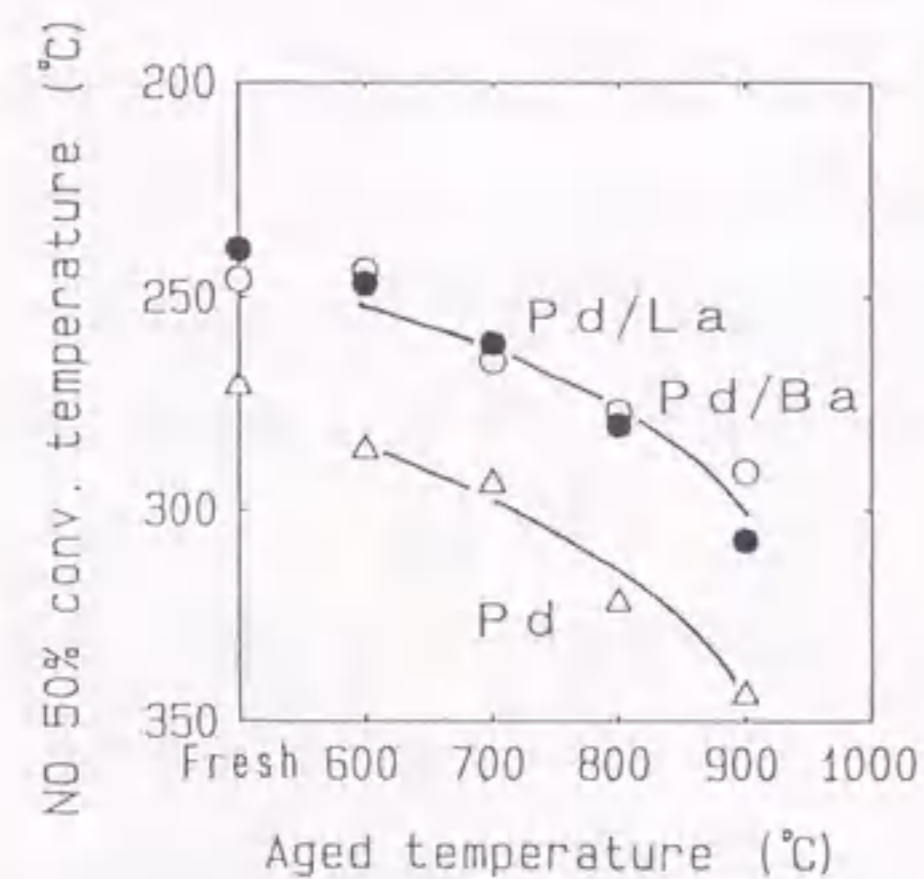


Fig.4-22. Temperatures of 50% NO conversion efficiencies for the aged catalysts at decreasing temperature in the simulated exhaust gas.

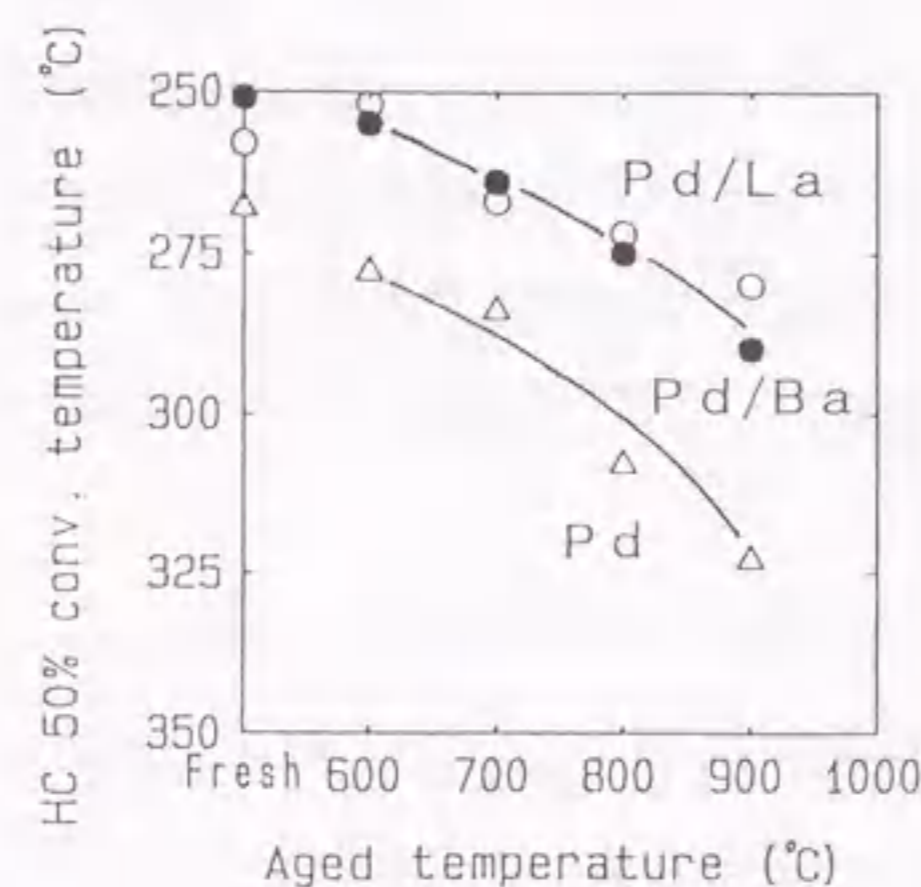


Fig.4-23. Temperatures of 50% HC conversion efficiencies for the aged catalysts at decreasing temperature in the simulated exhaust gas.

図4-24に各温度で耐久試験したPd/La触媒の酸化性ガスNOと $\text{O}_2$ の反応選択性を示す。Pd/La触媒では、耐久試験温度の上昇とともにNO反応選択性が低下することがわかった。Pd触媒やPd/Ba触媒でも同様に耐久試験温度の上昇とともにNO反応選択性が低下した。最も触媒活性の低下した $900\text{C}$ で耐久試験したPd、Pd/LaおよびPd/Ba触媒の酸化性ガスの反応選択性を図4-25に示す。Pd/BaおよびPd/La触媒のNO反応選択性はPd触媒に比べると依然高かった。

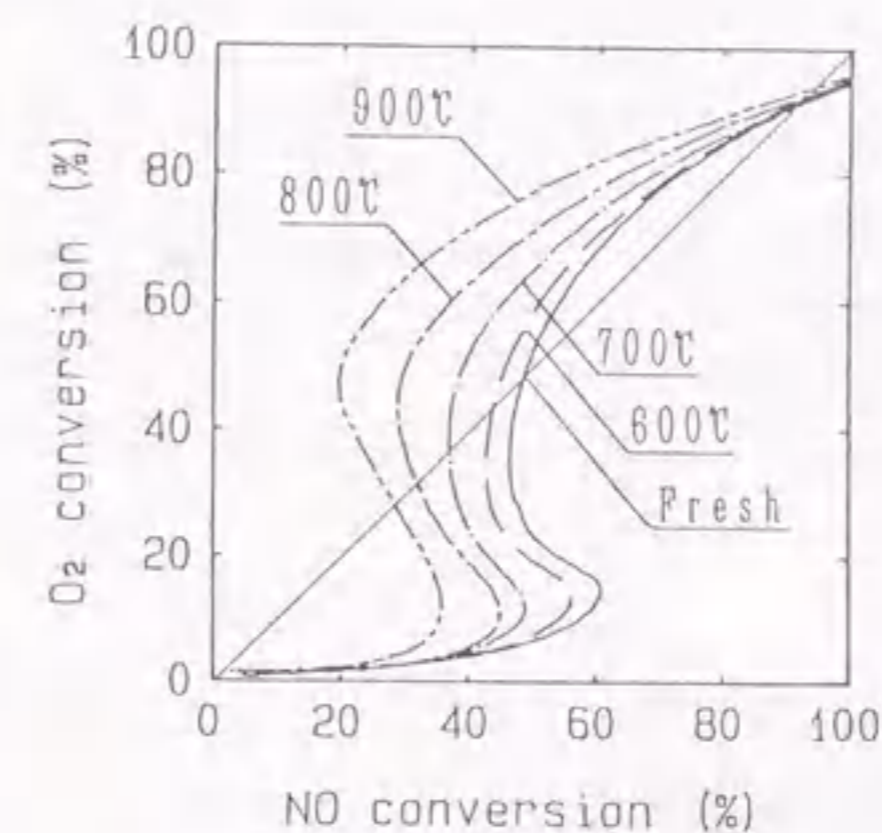


Fig.4-24. Selectivity for converting NO and  $\text{O}_2$  of the aged Pd/La catalysts in a simulated exhaust gas.

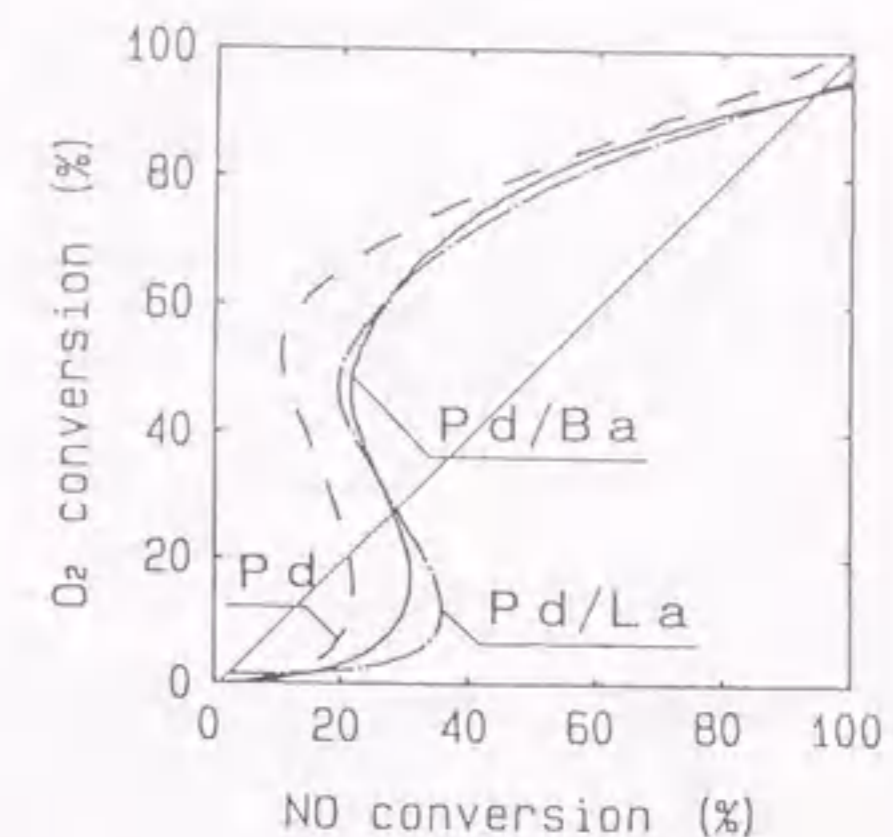


Fig.4-25. Selectivity for converting NO and  $\text{O}_2$  of the catalyst aged at  $900\text{C}$  in a simulated exhaust gas.

##### (2) 空燃比測定

空燃比測定による、耐久試験後のPd、Pd/LaおよびPd/Ba触媒の還元雰囲気下での $\text{NO}_x$ 還元活性を比較する指標として、 $\lambda=0.98$ での $\text{NO}_x$ 転化率を用いて、耐久試験温度と各触媒の $\text{NO}_x$ 転化率との関係を図4-26に示す。Pd/BaとPd/La触媒の還元雰囲気での $\text{NO}_x$ 還元活性は、耐久試験温度にかかわらずPd触媒に比べて高い値を示した。Pd/BaとPd/La触媒の活性を比較すると、 $600$ および $700\text{C}$ での耐久試験後では、Pd/BaとPd/La触媒で大差はなく、新品触媒並の高い値を示した。しかし、 $800\text{C}$ 以上の耐久試験後では、特に、Pd/La触媒の活性低下が著しく、 $900\text{C}$ での耐久試験後ではPd/La触媒の $\text{NO}_x$ 転化率はPd/Ba触媒のそれより約27%低く、Pd触媒の活性に近い値となった。すなわち、還元雰囲気での $\text{NO}_x$ 還元活性においては、Pd/Ba触媒はPd/La触媒に比べて耐久性が著しく高いことがわかった。

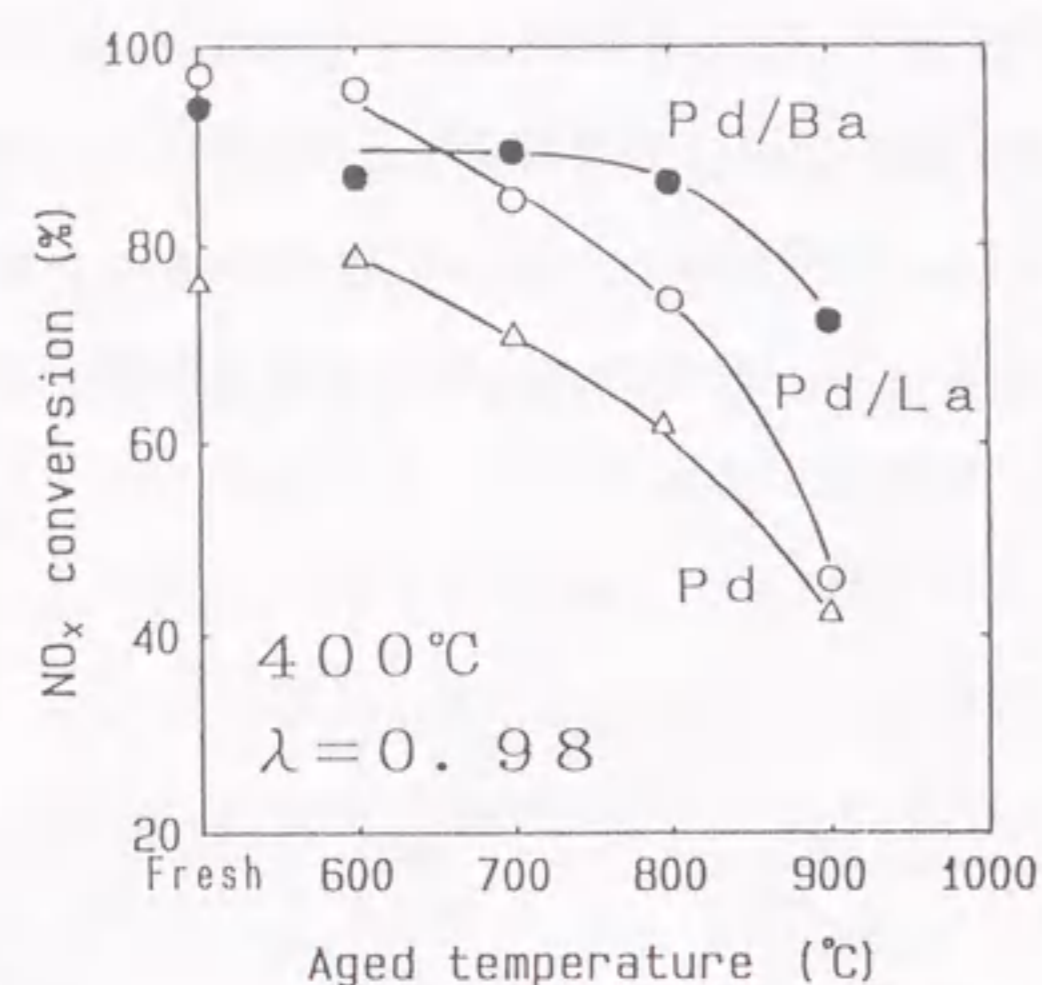


Fig. 4-26.  $\text{NO}_x$  conversion efficiencies at  $\lambda=0.96$ , which is a normalized value of A/F by a stoichiometric A/F in simulated exhaust gas, as a function of aged temperatures for the Pd, Pd/La and Pd/Ba catalyst.

### (3) 耐久試験品のキャラクタリゼーション

(A) 比表面積：各触媒の耐久試験温度と比表面積との関係を表4-4に示す。耐久試験温度が600°Cから800°Cの条件下ではどの触媒の比表面積も大きな変化は見られなかった。一方、耐久試験温度が900°Cの場合、いずれの触媒の比表面積も減少した。ただし、耐久試験温度が600°Cの比表面積の値に対するPd、Pd/BaおよびPd/La触媒の比表面積の低下率はそれぞれ、11、11および9%とほぼ同じ値を示した。

Table 4-4. BET surface area of the aged catalysts.

Catalyst	BET surface area [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]				
	Fresh	Aged temperature [ $^{\circ}\text{C}$ ]			
		600	700	800	900
Pd	173.9	174.9	175.3	168.0	155.5
Pd/Ba	155.6	161.3	156.2	154.6	144.3
Pd/La	141.6	136.0	146.7	139.7	123.1

(B) XRD測定結果：Pd、Pd/LaおよびPd/Ba触媒のXRD測定から求めたPd粒子径と耐久試験温度との関係を図4-27に示す。Pd粒子径は耐久試験温度が高いほど大きくなり、Pd触媒では、600°Cで6.9nm、900°Cで19nmと約2.8倍であった。一方、Pd/LaやPd/Ba触媒でも耐久試験温度によらず、Pd粒子径はPd触媒とほぼ同じ値であった。

Pd、Pd/LaおよびPd/Ba触媒の600°Cと900°C耐久試験品のXRD結果を図4-28および表4-5に示す。Baに由来する物質として、600°C耐久試験後では $\text{BaCO}_3$ 、900°C耐久試験後では $\text{BaCO}_3$ と $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ がみられた。一方、Laに由来するものは、900°C耐久試験品で $\text{LaAlO}_3$ のみがみられた。La添加の場合、触媒調製時に生成したと想定する炭酸ランタンの挙動が、XRD測定では観測されなかった。これは炭酸ランタンが結晶性の低い形で存在しているためと考えられる。

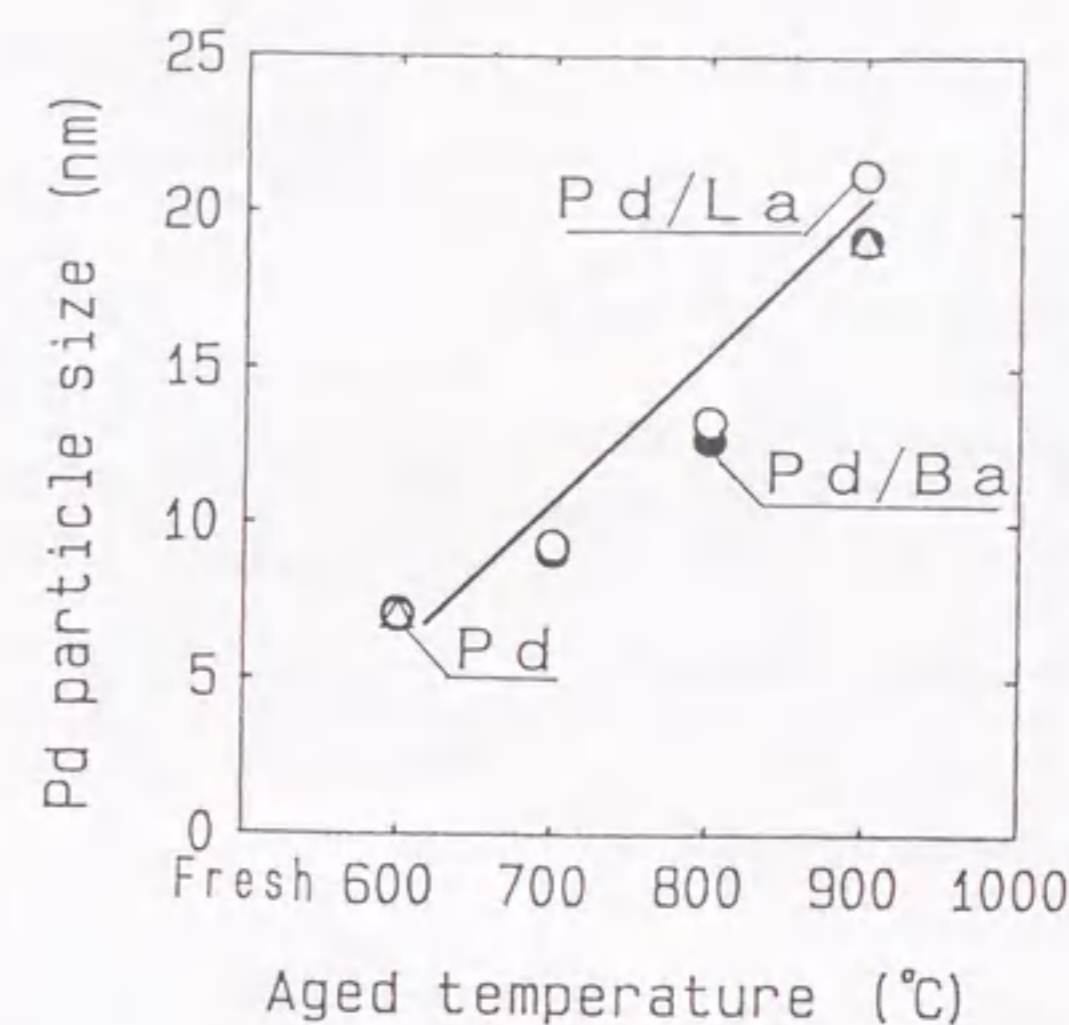


Fig. 4-27. Pd particle size on the catalysts as a function aged temperatures for the Pd, Pd/La and Pd/Ba catalyst.

Table 4-5. XRD results of the aged Pd, Pd/La and Pd/Ba catalysts

Catalyst	Material	
	600°C aging	900°C aging
Pd	Pd, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pd, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Pd/La	Pd, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Pd, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{LaAlO}_3$
Pd/Ba	Pd, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{BaCO}_3$	Pd, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , $\text{BaCO}_3$ , $\text{BaAl}_2\text{O}_4$

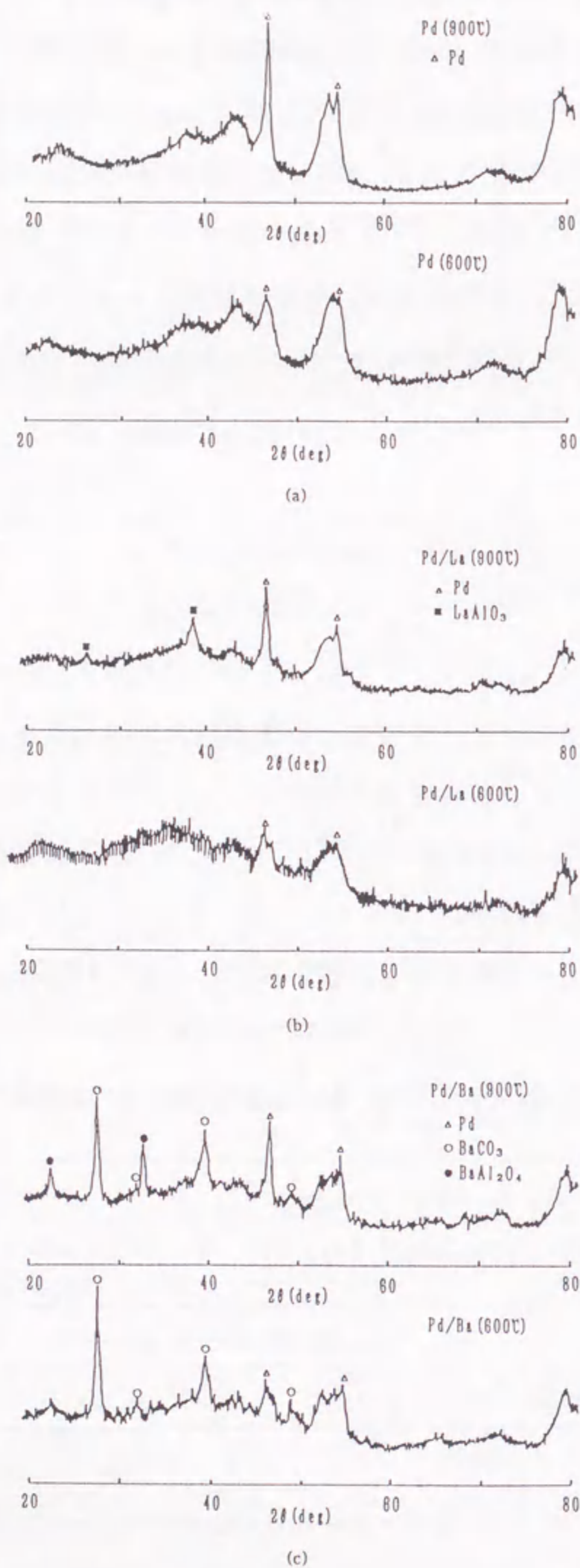


Fig.4-28. XRD patterns of the aged catalysts. (a)Pd, (b)Pd/La and (c)Pd/Ba.

(C) TEM観察結果：Pd、Pd/LaおよびPd/Ba触媒の600°Cと900°C耐久試験品のTEM写真を図4-29に示す。いずれの触媒も、Pd粒子径は600°C耐久試験品では4~12nm、900°C耐久試験品では10~30nmのものが多く、耐久試験温度が高いほどPd粒子径は大きくなった。各触媒のPd粒子100個当たりの平均粒子径を表4-6に示す。Pd触媒では、600°Cで8.6nm、900°Cで22.6nmであり、XRD測定から求めた値に近かった。一方、Pd/LaやPd/Ba触媒でも耐久試験温度によらず、Pd粒子径はPd触媒とほぼ同じ値であった。

Pd/Ba触媒ではPd以外の結晶が観察された。これは炭酸バリウムと考えられるが、耐久試験温度による顕著な相違はみられなかった。また、Pd/La触媒においても耐久試験温度に対するPd粒子径以外の著しい変化は認められなかった。

Table 4-6. Pd average particle size on the aged catalysts by TEM.

Catalyst	Pd particle size [nm]	
	600°C aging	900°C aging
Pd	8.6	22.6
Pd/La	8.8	19.6
Pd/Ba	8.6	21.8



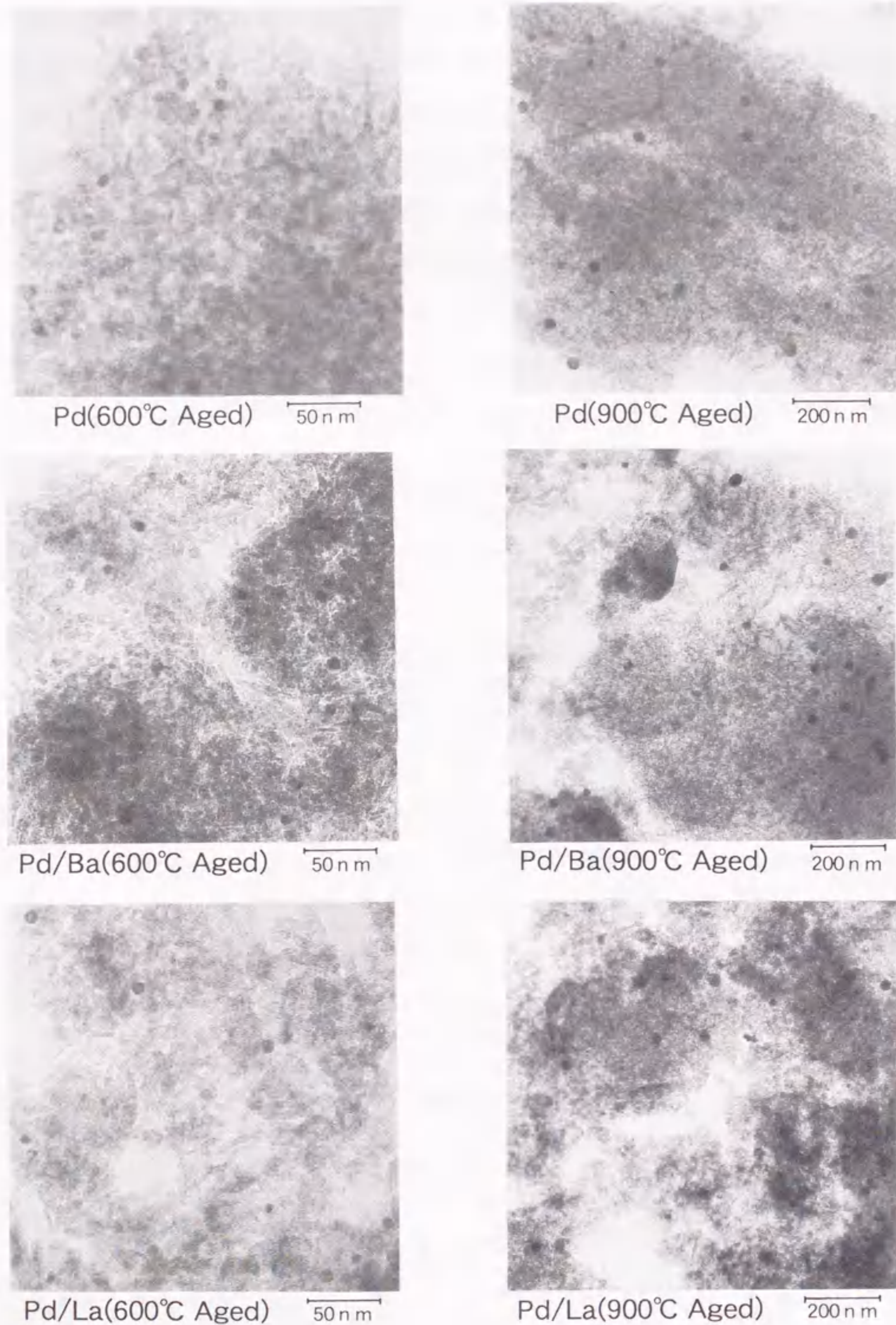


Fig. 4-29. Transmission electron micrographs of the aged catalysts.

(D) IR測定による炭酸塩の量的比較：上記、XRD測定において、600°C耐久試験品ではLaに由来する物質が確認できなかった。これは炭酸ランタンが結晶性の低い形で存在しているためと考えられる。そこで、炭酸塩の確認とその量的な比較を目的として、拡散反射法によるIR測定を行った。

上記と同様のPd/BaとPd/La触媒の600°Cおよび900°C耐久試験品の触媒表面上の炭酸イオンに由来するIRスペクトルを図4-30と4-31に示す。600°C耐久試験品のピーク積分値を比較すると、Pd/Ba触媒に対するPd/La触媒の値は0.96であり、600°C耐久試験後の両者の炭酸塩の量は大きな差がないものと考えられる。一方、耐久試験温度の違いによる炭酸イオンのIRピークは、Pd/Ba触媒では大差なかったが、Pd/La触媒では、600°C耐久試験品に比べて、900°C耐久試験品の炭酸イオンのピークは小さかった。これらの炭酸イオンのピーク積分値を用いて、Pd/Ba触媒とPd/La触媒の、900°C耐久試験品の600°C耐久試験品に対する比率を算出すると、Pd/Ba触媒では0.94であったのに対して、Pd/La触媒では0.77であった。すなわち、IR測定の結果から、Pd/La触媒では900°C耐久試験後においても炭酸ランタンの存在が確認できたが、Pd/Ba触媒に比べて、炭酸塩の消失が大きいことがわかった。このことから、900°Cの耐久試験により、LaはBaに比べて、 $\gamma$ -アルミナと反応してアルミン酸塩を形成しやすいことが示された。

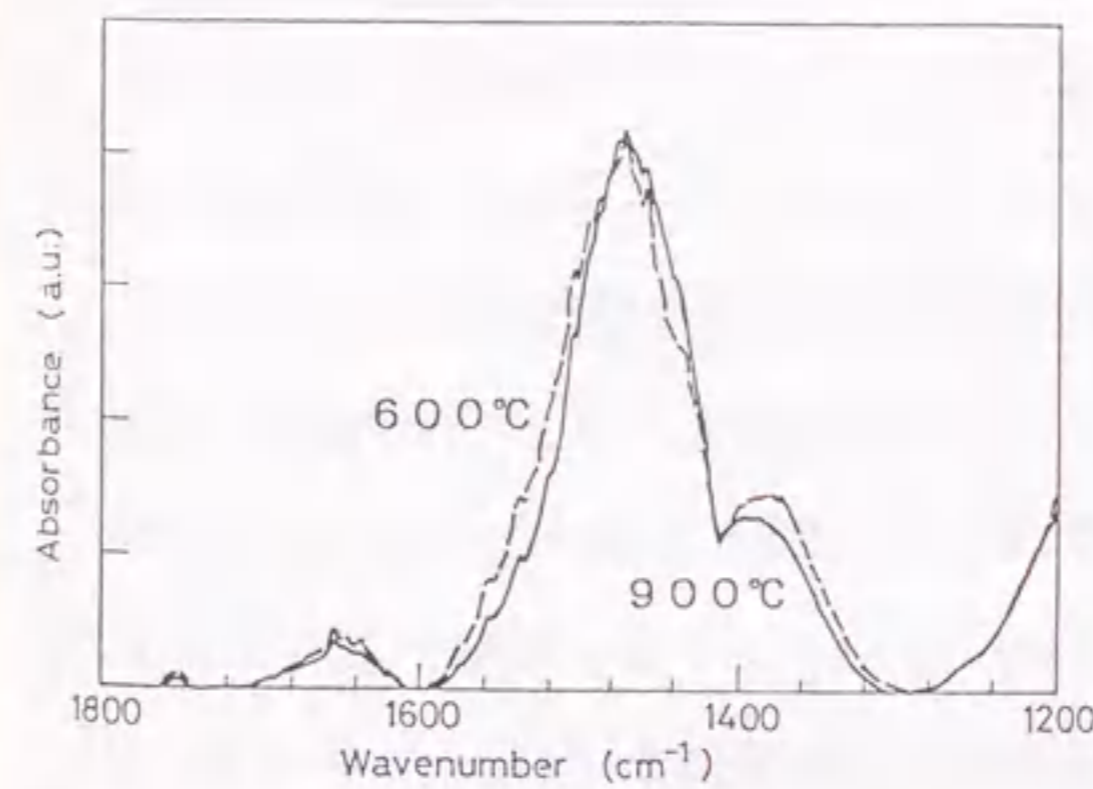


Fig. 4-30. IR spectra of carbonate on the aged Pd/Ba catalysts.

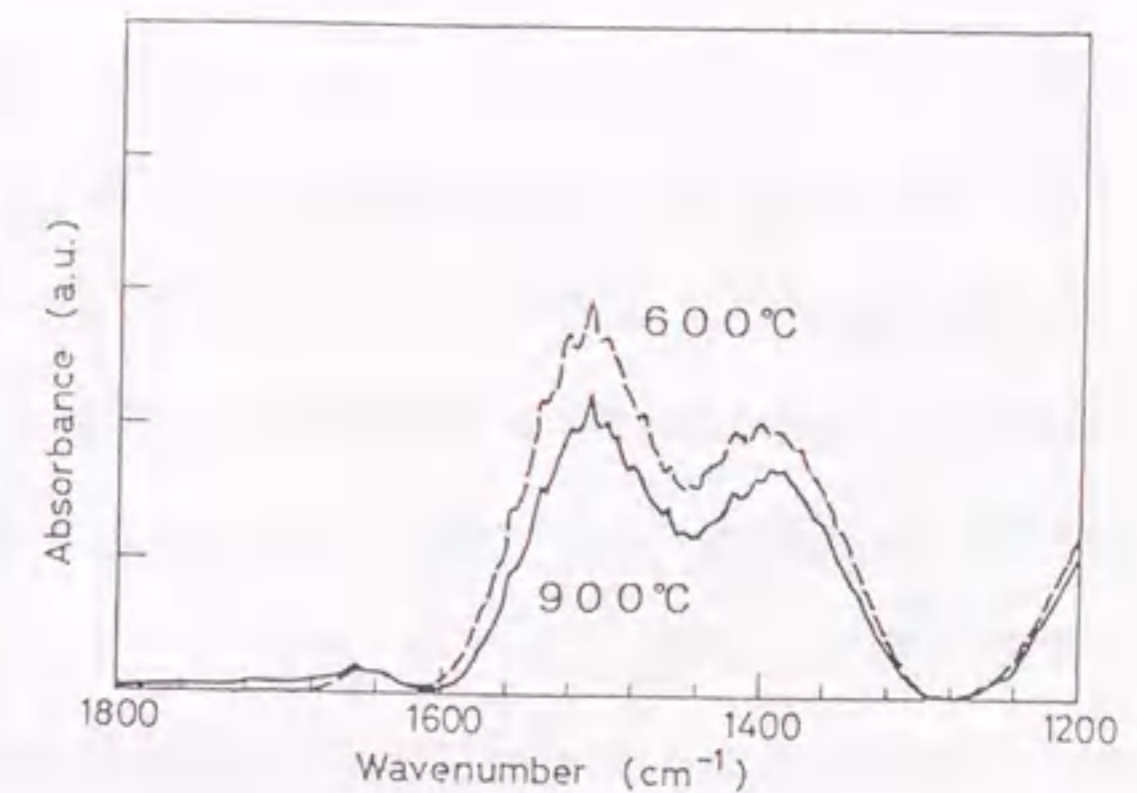


Fig. 4-31. IR spectra of carbonate on the aged Pd/La catalysts.

これまでの結果をもとに、BaおよびLaを添加した触媒の耐久性の違いについて以下に考察する。

BaやLaは少量添加することにより高温下でのアルミナの変態を抑制する効果があるが、多量に添加した場合にはアルミナ担体と反応し、逆に比表面積を低下させることが知られている[27-31]。また、担体上の貴金属も下地である担体の収縮の影響を受け、シンタリングし易くなることが報告されている[32]。すなわち、Pd/La触媒はPd/Ba触媒に比べて、高温下で比表面積が低下し易く、Pdがよりシンタリングし易いため、耐久性が低くなることが考えられた。ただし、本実験結果においては、Pd/BaおよびPd/La触媒の担体の比表面積の低下率やPdの粒子径はほぼ同等であったことから、Ba添加での耐久性向上はPdのシンタリング抑制が主因ではないことがわかった。

一方、Pd/LaとPd/Ba触媒の900℃耐久試験品を比較すると、初期状態では炭酸塩であったBaやLaの一部が、900℃の高温条件下では $\gamma$ -アルミナと反応しアルミン酸塩を形成すること、および、BaはLaに比べてアルミン酸塩をつくり難いことがわかった。20モル%La添加 $\gamma$ -アルミナの1000℃焼成で得たLaAlO<sub>3</sub>(比表面積8m<sup>2</sup>/g)[31]を担体としたPd/LaAlO<sub>3</sub>触媒を、担体の比表面積が同等なPd/ $\alpha$ -アルミナ触媒やこれに20モル%相当のLaを添加したものと触媒活性を比較した結果、Laを添加したPd/ $\alpha$ -アルミナ触媒ではLa添加効果がみられ触媒活性が向上した[8]のに対し、Pd/LaAlO<sub>3</sub>触媒の活性はPd/ $\alpha$ -アルミナ触媒と同等であった実験事実から、アルミン酸塩となったLaやBaは反応にほとんど関与しないものと考えられる。以上のことから、Ba添加触媒がLa添加触媒に比べて耐久性が高いのは、アルミン酸塩形成による失活が小さいためと推定した。触媒開発の際、触媒調製法や担持量を変化させた場合においても、BaとLaとの耐久性の序列は変わらなかったことから、耐久性の差はBaとLa元素の特徴に由来すると考える。BaやLaのアルミン酸塩は $\gamma$ -アルミナとBaOやLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との反応、すなわち、アルミナバルク相へのBa<sup>2+</sup>やLa<sup>3+</sup>の拡散現象であり、Ba<sup>2+</sup>はLa<sup>3+</sup>に比べてイオン半径が大きいため、相対的に $\gamma$ -アルミナバルク中に拡散し難かったものと考えられる。

この節では耐久試験後のNO<sub>x</sub>還元活性を降温測定と空燃比測定の種類の手法で測定したが、両者の結果は異なった。すなわち、降温測定ではPd/BaとPd/La触媒の活性はほぼ同等であったのに対し、空燃比測定ではPd/Ba触媒の方が高活性であった。BaとLa添加によりNO<sub>x</sub>還元活性が向上するのは、(1)Pd/BaやPd/La触媒においては、Pd近傍のNO濃度がPd触媒のそれに比べて高くなり、排気モデルガスの酸化性ガスのうち反応

に使われるNOの反応選択性が向上するためであり、(2)Pd触媒で生じる炭化水素による吸着被毒がBaやLaなどの助触媒の作用により抑制されるためである。降温測定では前者が、空燃比測定では後者が触媒活性向上の主原因である。また、前者はPdと助触媒との界面などのNO吸着サイトの増加、後者は助触媒による電子供与が原因であると予想される。耐久試験によって、Pd粒子のシンタリング、LaやBaのアルミン酸塩形成による失活のため、NO吸着サイト数は減少するが、900℃の耐久試験後ではPd粒子径が約3倍となったのに対し、BaとLaの炭酸塩の減少割合は23%以下と小さかった。すなわち、NO吸着サイトの減少に対しては、Pdのシンタリングの影響の方がLaやBaの失活に比べて大きく、そのため、降温測定の触媒活性にはPd/BaとPd/La触媒の差がほとんどみられなかったものと考えられる。一方、Pd粒子径と助触媒からの電子的相互作用との相関は明らかではないが、炭化水素の吸着被毒の度合は下地からの影響を受け易く、アルミン酸塩形成によるBaやLaの失活の差異が還元雰囲気下でのLaとBa添加のNO<sub>x</sub>還元活性に大きく影響したものと考えられる。以上の仮説については、今後、XPS測定などで確かめる予定である。

BaとLa添加触媒の耐久性の異なる主原因は添加したLa、Baと $\gamma$ -アルミナとの間の反応性の違いであり、本実験条件下では、空燃比測定の還元雰囲気下でのみ両者の差がみられたが、さらにより高温での耐久処理を行った場合、アルミン酸塩化の進行に伴い比表面積が著しく低下し、Ba添加触媒に比べてLa添加触媒の方が担体の収縮が著しく、そのため、Pdのシンタリングにおいても助触媒の種類で大きな差が見られるようになるものと予想できる。

#### 4. 4. 5 まとめ

自動車排気浄化用のPd三元触媒へのLaおよびBa添加による耐久性への影響を調べる目的で、Pd/ $\gamma$ -アルミナおよびこれにBaあるいはLaを担持した触媒を用い、各触媒の耐久試験温度と触媒活性の関係並びに耐久品のキャラクターゼーションを行った結果、以下のことが明らかになった。

(1)Pd/BaおよびPd/La触媒の耐久試験後の降温測定による触媒活性はほぼ同等であった。

(2)800℃以上の耐久試験後の空燃比測定による還元雰囲気下でのPd/Ba触媒のNO<sub>x</sub>還元活性はPd/La触媒のそれを大きく上回った。

(3)耐久試験後のPd/LaおよびPd/Ba触媒の比表面積の低下率とPd粒子径は同程度であ

った。

(4)耐久後試験後のPd/BaやPd/La触媒ではBaやLaによるアルミン酸塩の形成がみられたが、アルミン酸塩を形成しないで炭酸塩として残存しているBaやLaの割合はPd/Ba触媒の方がPd/La触媒より大きかった。

以上のことから、自動車排気浄化用Pd三元触媒への助触媒成分としては、Baの方がLaに比べて耐久性が高く、その原因はBaがLaに比べて $\gamma$ -アルミナと反応し難く、アルミン酸塩形成による失活が小さいため、Ba添加触媒では耐久試験後も高いNO<sub>x</sub>還元活性を示すことであると推定した。

#### 4章-5節 総括

本章は資源的に希少なPtやRhを使用しない三元触媒として、Pd触媒に着目し、Pd触媒の三元触媒としての問題点であるNO<sub>x</sub>還元活性を向上させることを目的に、Baなどの塩基性成分を助触媒として添加したPd触媒のNO<sub>x</sub>還元活性について検討した。得られた結果を以下に要約する。

(1)Baを助触媒として添加したPd触媒のNO<sub>x</sub>還元活性は、化学当量点および還元雰囲気において、添加しないPd触媒のそれに比べて著しく向上することが明らかとなった。Baの添加による化学当量点近傍でのNO<sub>x</sub>還元活性の向上は、酸化性ガスのO<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>のうち、Ba添加によってNO<sub>x</sub>を活性点近傍に吸着し易くなり、O<sub>2</sub>に対してNO<sub>x</sub>の反応選択性が向上したことによると考えられた。また、還元雰囲気下では、Pd上へのHC吸着被毒による反応の抑制をBaの添加で緩和し、反応を促進させることでNO<sub>x</sub>還元活性が向上することが明らかとなった。前者は活性点近傍のNO<sub>x</sub>濃度を増加させること、後者はバリウム化合物からPdへの電子供与が原因と推論した。

(2)還元雰囲気下でのHC酸化活性はアルカリ土類金属化合物を添加したPd触媒ではPd/Ba触媒と同程度に向上するが、アルカリ金属化合物を添加したPd触媒のそれは逆に低下することを見出した。速度論的に反応次数を求めることにより、アルカリ土類金属化合物を添加したPd触媒の場合、Pd上のHC吸着が弱められHC吸着被毒が緩和されるため活性は向上するが、アルカリ金属化合物を添加したPd触媒の場合、逆に、Pdと酸素との親和性が増加し、酸素の吸着被毒により触媒活性が低下することが明らかとなった。XPS測定の結果から、塩基性物質の添加により、Pdに電子が供与されることを明らかにした。さらに、Pdへの電子供与の度合いはアルカリ土類金属よりもアルカリ金属の方が顕著であることから、上記、反応特性の変化は塩基性成分からPdへの電子供与によるもので、その度合いによって、反応特性も大きく変化するものと推論した。これらの結果から、適当な酸性や塩基性物質を添加することで、Pdなどの貴金属の反応特性を制御できる可能性が示唆された。

(3)Laなどの希土類成分を添加したPd触媒もアルカリ土類金属を添加したPd触媒と同様のNO<sub>x</sub>還元活性向上効果を示すことを明らかにした。さらに耐久試験後において、Baを添加したPd触媒はLaを添加したものに比べて、NO<sub>x</sub>還元活性向上効果を維持することが明らかとなった。この原因は、Laでは担体のアルミナと反応してアルミネートとなり添加効果が失活するのに対し、Baでは担体のアルミナとの反応が起こり難く、バ

リウム炭酸塩として、比較的安定に存在するためと推論した。

以上、Pd触媒への塩基性成分添加で、Pd触媒の三元触媒としての欠点であるNO<sub>x</sub>還元活性が向上すること、および、塩基性成分のなかでは、耐久性も考慮するとBaが最適であることが明らかとなった。

#### 参考文献

1. K. Yokota, H. Muraki, Y. Fujitani, SAE paper, No. 850129(1985).
2. H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota, Y. Fujitani, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 24, 43(1985).
3. 村木秀昭, 新庄博文, 藤谷義保, 日化, 1985(9), 1682.
4. J. C. Summers, W. B. Williamson, M. G. Henk, SAE paper, No. 880281(1988).
5. J. C. Summers, J. J. White, W. B. Williamson, SAE paper, No. 890794(1989).
6. H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani, Appl. Catal., 49, 195(1989).
7. H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani, in Catalysis and Automotive Pollution Control II (A. Crucq, ed.), Vol. 71, Elsevier, Amsterdam, P. 617, (1991).
8. H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota, Y. Fujitani, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev., 25, 202, (1986).
9. H. Muraki, H. Shinjoh, Y. Fujitani, Appl. Catal., 325, 22(1986).
10. 村木秀昭, 福井雅幸, 横田幸治, 藤谷義保, 日化, 1986(2), 130
11. H. Muraki, K. Yokota, Y. Fujitani, Appl. Catal., 93, 48(1989).
12. S. Matsuura, A. Hirai, K. Arimura, H. Shinjoh, SAE paper, No. 950257(1995).
13. 触媒学会参照触媒委員会, 触媒, 28(1), 41(1986).
14. S. Matsuura, A. Hirai, K. Arimura, H. Shinjoh, TOCAT2, I-20(1994).
15. N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, K. Kasahara, Catalysis Today, 27, 63(1996).
16. A. Ogawa, A. Obuchi, K. Mizuno, A. Ohi, H. Aoyama, H. Obuchi, Appl. Catal., 65, L11, (1990).
17. T. H. Fleisch, R. H. Hicks, and A. T. Bell, J. Catal., 87, 398(1984).
18. F. Bozon-Verduraz, A. Omar, J. Escard, and B. Pontvianne, J. Catal., 53, 126 (1978).
19. B. Y. Lee, Y. Inoue and I. Yasumiri, Bull. Chem. Soc. Jpn., 54, 3711(1981).
20. D. R. Monroe, SAE paper No. 800859(1980).
21. F. Caraccio, J. A. Spearot, SAE paper No. 790941(1979).

22. M. Shelef, K. Otto, N.C. Otto, Adv. Catal., 27, 311(1978).
23. W.B. Williamson, H.S. Gandhi, M.E. Heyde, G.A. Zawacki, SAE paper No.790942 (1979).
24. G.C. Joy, G.R. Lester, F.S. Molinaro, SAE paper No.790943(1979).
25. V.C. Farmer, "The Infrared Spectra of Minerals", Mineralogical Society, London(1974), p.227.
26. 触媒学会編, "触媒講座3, 固体触媒のキャラクターゼーション", 講談社 (1985), p.30.
27. H. Schaper, E.B.M. Doesburg, P.H.M. De Korte, L.L. Van Reijen, Solid State Ionics, 16, 261(1985).
28. H. Schaper, E.B.M. Doesburg, L.L. Van Reijen, Appl. Catal., 7, 211(1983).
29. I. Amato, D. Martorana, B. Silengo, "Sintering and Catalysis", ed by G.C. Kuczunski, Plenum Press, New York and London, (1975), p.187.
30. M. Machida, K. Eguchi, H. Arai, J. Catal., 103, 385(1987).
31. 山下寿生、加藤明、渡辺紀子、松田臣平、日化、1986、1169.
32. F. Oudet, A. Vejux, P. Courtine, Appl. Catal., 50, 79(1989).

## 第5章 酸素過剰下でのPt系触媒の雰囲気気変動効果

### 5章-1節 緒言

近年、地球温暖化の観点から、自動車のエンジンから排出される二酸化炭素を低減する要望が強く、希薄燃焼エンジンの導入が好ましいと考えられている。しかし、希薄燃焼エンジンの排気は酸素過剰雰囲気となるため、これまでの三元触媒では、排気中のHCやCOは酸化するが、NO<sub>x</sub>を還元することはできない。

酸素過剰下でNO<sub>x</sub>を還元する触媒としては、Cu/ゼオライト、Pt担持触媒、アルミナや各種酸性酸化物触媒などが報告されている [1-9]。Cu/ゼオライトは酸素過剰下でHCによりNO<sub>x</sub>を還元する触媒として高性能を示すことが知られているが、自動車排気浄化触媒としての耐久性に乏しく、実用は困難である。Pt担持触媒はCu/ゼオライトに比べ、耐久性に優れると考えられるが、NO<sub>x</sub>還元活性、窒素への選択性は劣るという問題点がある。また、アルミナや各種酸性酸化物触媒は自動車排気浄化触媒としてのNO<sub>x</sub>還元性能をほとんど示さない。

著者らは、希薄燃焼エンジン排気でのPt担持触媒の浄化特性を調べる過程で、第2章で報告したのと同様に酸化雰囲気においても雰囲気気変動による触媒活性の向上がみられること、および、特に、Pt担持触媒では、ランタンやバリウム化合物の添加でNO<sub>x</sub>還元活性が定常条件下に比べて著しく向上することを見出した。

本章では、Pt担持触媒で上記現象がモデル的に再現できるかどうかを確かめ、さらに、Ba添加触媒でNO<sub>x</sub>還元活性が向上する原因を明らかにすることを目的として、希薄燃焼エンジン排気を模擬した排気モデルガスを用い、 $\gamma$ -アルミナにPtやPtとBaを担持した触媒のNO<sub>x</sub>還元活性に対する雰囲気気変動効果について調べるとともに、NO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>、および、NO-H<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>反応系でのNO<sub>x</sub>還元に関わる反応の解析を四極子質量分析計を用いて行った内容について述べる。

### 5章-2節 実験方法

#### 5.2.1 触媒調製

Pt触媒は前章に記した $\gamma$ -アルミナ粉末を用い、ジニトロジアンミン白金水溶液(田

中貴金属製)による含浸法により、4.2.2.(1)項と同様の方法で調製した。Ptを含浸担持させた粉末は、110℃、大気中で一昼夜乾燥し、600℃、大気中で5時間焼成した。その後、150kg/cm<sup>2</sup>の条件下で圧粉成型、粉碎・分級後、0.5~1.0mmφのものを測定に用いた。Pt/Ba触媒は上記のPt担持アルミナ粉末を所定濃度の酢酸バリウム水溶液に含浸し、乾燥、焼成、圧粉成型、粉碎、分級を上記と同様の手法で行い調製した。PtおよびBa担持量はγ-アルミナ1モル当たり、Ptが8.7×10<sup>-3</sup>モル、Baが0.1モルとした。γ-アルミナも同様に成型し、0.5~1.0mmの粒子とした。Pt、およびPt/Ba触媒のPt分散度を、後に示す触媒活性試験後のものを用いて、COパルス法 [10] により測定した結果、Pt1原子当たり1個のCOが吸着すると仮定して、各々、0.11および、0.13であった。また、X線回折測定結果から、Pt/Ba触媒中のBaは大気中の焼成により、二酸化炭素と反応して炭酸バリウムとなっていた。

### 5.2.2 触媒活性試験

3.2.3項に示した固定床流通型の反応装置を用いて触媒活性を測定した。本研究では、希薄燃焼エンジン排気を模擬した、空燃比が15.2の排気モデルガスを用いて、雰囲気の変動しない定常条件と、これにH<sub>2</sub>とCOとの混合ガス(3CO+H<sub>2</sub>)およびO<sub>2</sub>を交互に周期的に注入した雰囲気変動条件での触媒活性を調べた。空燃比が15.2の定常条件の排気モデルガス組成は、0.150vol%H<sub>2</sub>、0.450vol%CO、0.049vol%C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、0.120vol%NO、1.11vol%O<sub>2</sub>、3vol%H<sub>2</sub>O、10vol%CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>バランスとした。炭化水素はC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を代表させて用いた。雰囲気変動測定は、変動周期4秒と一定の条件下で、変動の振幅を1、4、8%と変化させて行った。なお、振幅の値(%)は、注入するO<sub>2</sub>と(3CO+H<sub>2</sub>)のガス量により変化させ、100{ΔA/F} / {A/F} と定義した。振幅1%に相当する組成は、0.187vol% O<sub>2</sub>および0.374vol%(3CO+H<sub>2</sub>)が定常ガス組成に上乘せされる値である。CO、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、および、NO<sub>x</sub>転化率は、12℃/minの降温速度で、500℃から100℃の範囲で測定した。空間速度は420,000/hで行った。なお、時間平均のガス組成、変動周期、振幅はコンピュータプログラムにより制御した。

化学当量比S [= {2(O<sub>2</sub>) + (NO)} / {(H<sub>2</sub>) + (CO) + 9(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>

S < 1.0、= 1.0、> 1.0の場合の排気ガスの雰囲気は、各々、還元雰囲気、化学当量点、および、酸化雰囲気である。雰囲気変動条件の振幅1%の場合は常に酸化雰囲気であり、変動振幅、4%および5%では、酸化雰囲気と還元雰囲気を交互に周期的

に変動するガス流となる。

Table 5-1. Stoichiometry number(S) of the inlet gas under the cycling and the static conditions.  
 $S = \{2(O_2) + (NO)\} / \{(H_2) + (CO) + 9(C_3H_6)\}$

Amplitude(%)	S	
	O <sub>2</sub> injected	CO/H <sub>2</sub> injected
1	2.60	1.64
4	3.68	0.92
8	5.12	0.58
Static	2.24	

### 5.2.3 波形解析測定 ~反応ガスと生成ガスの濃度測定~

2.2.2.(2)項に示した固定床流通型の反応装置を用いて、NO-O<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>およびNO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>反応での雰囲気変動下での各ガス濃度変化を四極子質量分析計を用いて連続的に測定した。

NO-O<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>系では、化学当量点(St)と酸化雰囲気(Ox)を30秒ごとに交互に繰り返した。化学当量点のガス組成は0.12vol%NO、0.08vol%C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、0.3vol%O<sub>2</sub>、Heバランスとし、酸化雰囲気のガス組成は、0.12vol%NO、0.08vol%C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、4.0vol%O<sub>2</sub>、Heバランスとした。変動周期は60秒、空間速度は95,000/hとし、100から500℃の温度範囲での測定を行った。

NO-O<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>系において、還元性ガスと酸化性ガスを30秒周期で交互に変動させる測定も行った。還元雰囲気ガスの組成は0.08vol%C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、4.0vol%O<sub>2</sub>、Heバランスガスとした。その他の条件は上記測定条件と同様である。

NO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>反応系では、酸化雰囲気のNO-O<sub>2</sub>、Heおよび、化学当量点のH<sub>2</sub>-O<sub>2</sub>を各々120秒毎に交互に変動させた。本実験においては、酸化雰囲気と化学当量点のガスの混合を避けるため、酸化雰囲気後にHeガスを流し、その後、化学当量点のガスを流した。酸化雰囲気のガス組成は5.0vol%O<sub>2</sub>、0.2vol%NO、Heバランスガス、化学当量点のガス組成は5.0vol%O<sub>2</sub>、10.0vol%H<sub>2</sub>、Heバランスとした。変動周期は360秒、空間速度は32,000/hとした。その他の実験条件は上記と同じとした。

5章-3節 結果と考察

5.3.1 酸化雰囲気下での雰囲気変動効果

振幅を1から8%の範囲で変化させた、雰囲気気を中心が空燃比15.2の酸化雰囲気下における雰囲気変動条件、および雰囲気変動のない空燃比が15.2の定常条件下でのPt触媒のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>転化率を図5-1に示す。雰囲気変動下でのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>転化率は、380℃以下の場合、定常条件下でのそれに比べて高かった。C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>転化率に対する振幅の関係を温度で整理すると、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>転化率は250℃以下では振幅の増加にともない向上し、250から380℃では振幅4%で最大値を示し、380℃以上では振幅の増加にともない低下した。これらの結果から、各温度毎にC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>転化率が最大となるのに適した振幅があるものと考えられる。同様の現象は化学当量点での排気モデルガスにおいても観測されている [11-14]。定常条件と雰囲気変動下での触媒反応挙動の違いは触媒表面状態の違いによるものと考えられる。すなわち、定常条件において、相対的に低温領域での触媒表面は大部分がC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>などの強く吸着するガス成分に被われ、そのため反応は著しく抑制される。一方、適当な雰囲気変動下では、これらの吸着分子はほどよく除去され、触媒表面組成は反応が進行するに適したものとなり反応速度も最大となる。

上述と同じ雰囲気変動条件でのPt触媒のNO<sub>x</sub>転化率を図5-2に示す。NO<sub>x</sub>転化率は100から500℃の温度範囲で振幅の増加にともなって向上した。これまで、化学当量点での測定においては、NO<sub>x</sub>転化率は適当な振幅で最大値を示しており [11-14]、酸化雰囲気、雰囲気変動下でのPt触媒のNO<sub>x</sub>還元挙動は化学当量点での挙動と異なることがわかった。

上述と同じ雰囲気変動条件でのPt/Ba触媒のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>およびNO<sub>x</sub>転化率をそれぞれ、図5-3、5-4に示す。Pt/Ba触媒の触媒反応挙動はPt触媒と同様であった。すなわち、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>転化率は100から500℃の範囲で最大値を示す最適な振幅があり、NO<sub>x</sub>転化率は温度と無関係に振幅の増加にともなって向上した。また、Pt/Ba触媒のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>、NO<sub>x</sub>転化率はいずれも、Pt触媒に比べて高かった。著者らは、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>はPt触媒表面に強く吸着し自己被毒を引き起こすが、Pt触媒にBaを添加すると、HCの強い吸着が抑制されNO<sub>x</sub>還元活性が向上することを見い出しており、これがBa添加による活性向上原因と考える [15]。

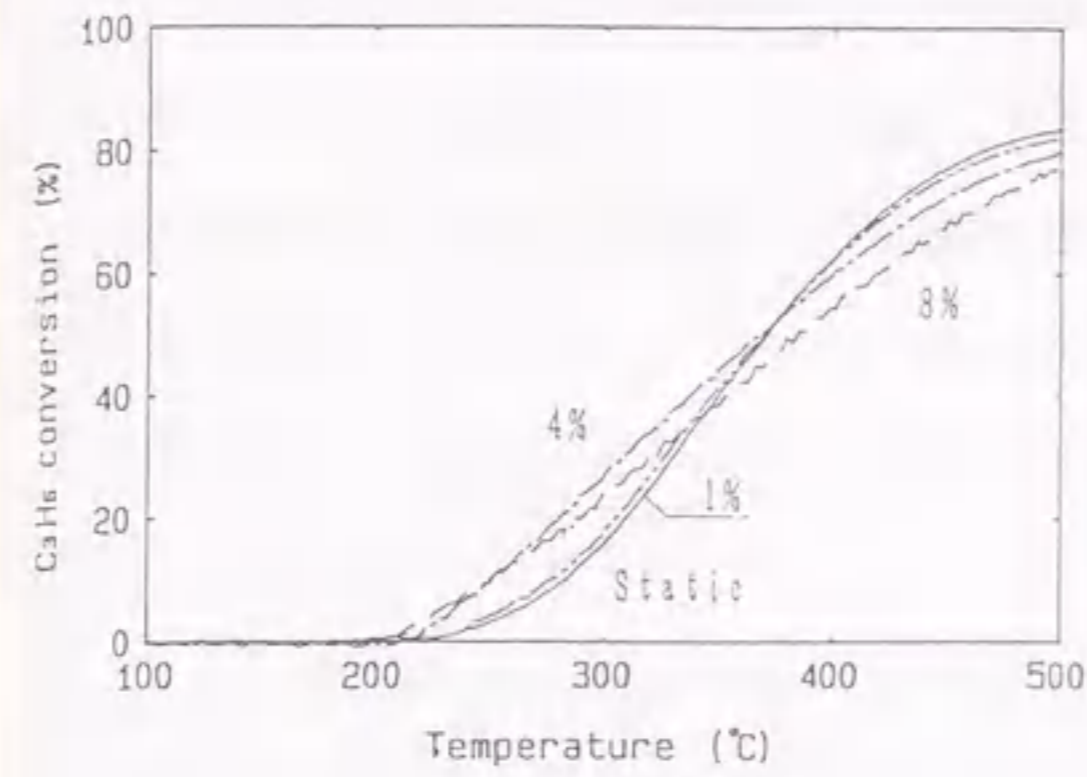


Fig. 5-1. Conversions of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over Pt catalyst under static and cycling conditions in the simulated oxidizing gas.

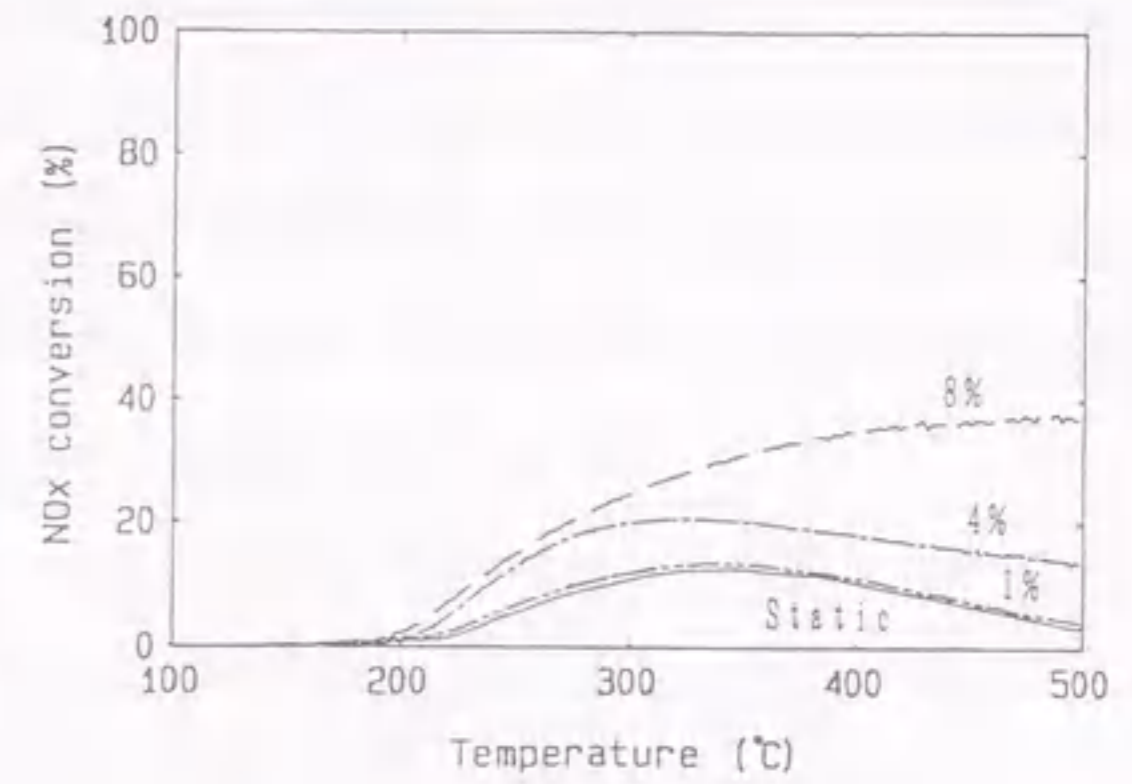


Fig. 5-2. Conversions of NO<sub>x</sub> over Pt catalyst under static and cycling conditions in the simulated oxidizing gas.

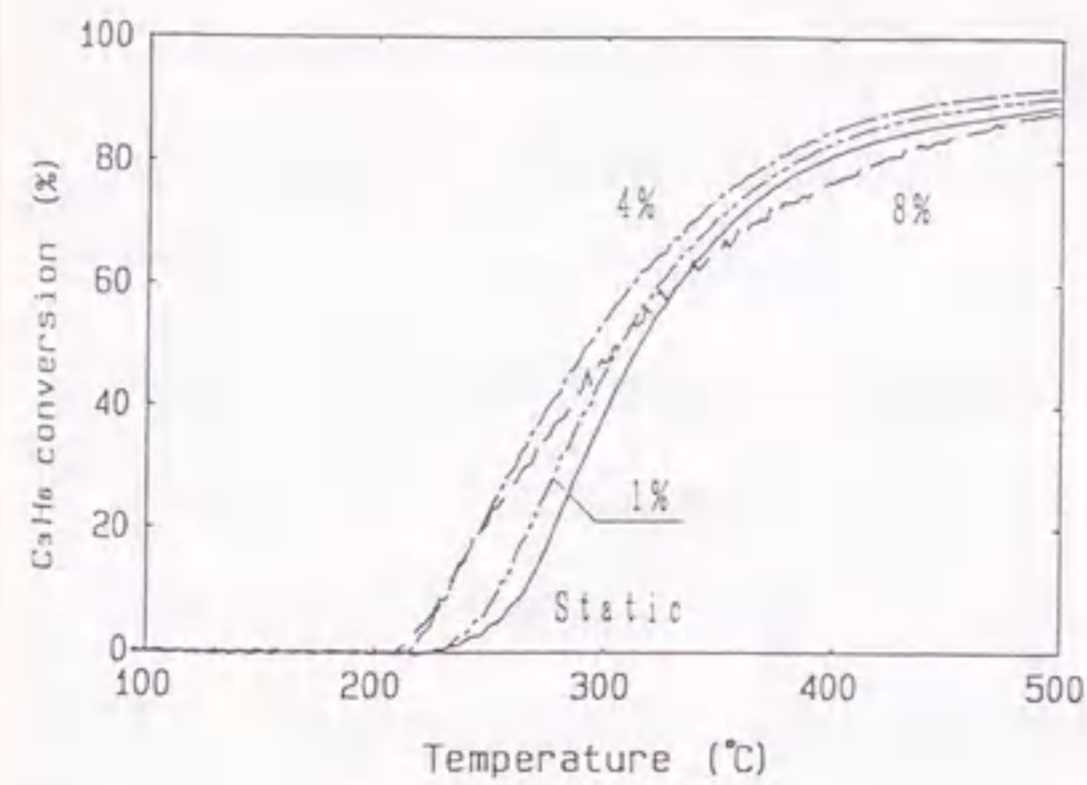


Fig. 5-3. Conversions of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> over Pt/Ba catalyst under static and cycling conditions in the simulated oxidizing gas.

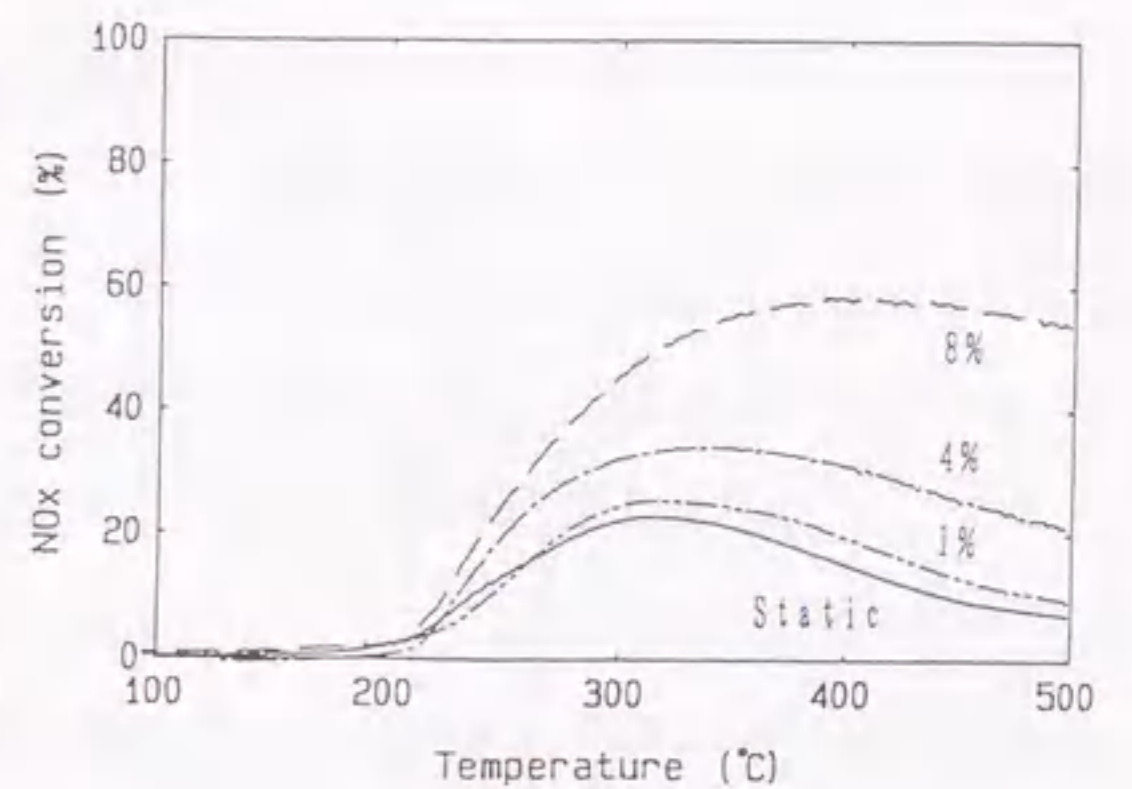


Fig. 5-4. Conversions of NO<sub>x</sub> over Pt/Ba catalyst under static and cycling conditions in the simulated oxidizing gas.

図5-1のPt触媒と図5-3のPt/Ba触媒の結果から、定常条件下でのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>転化率に対する、振幅4%の雰囲気変動条件のC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>転化率での割合を算出し、その割合を温度の関数として図5-5に示す。図5-5から、300℃以下では、Baの有無によらず雰囲気変動下の方が高い活性を示すことがわかった。次に、図5-2、5-4の結果から、同様に定常条件下のNO<sub>x</sub>転化率に対する、振幅4%変動条件下でのNO<sub>x</sub>転化率をPt、Pt/Ba触媒の両者について、図5-6に示す。Pt/Ba触媒はPt触媒に比べて、雰囲気変動下で顕著なNO<sub>x</sub>還元活性の向上を示し、特に、350℃以上でその傾向が顕著であった。

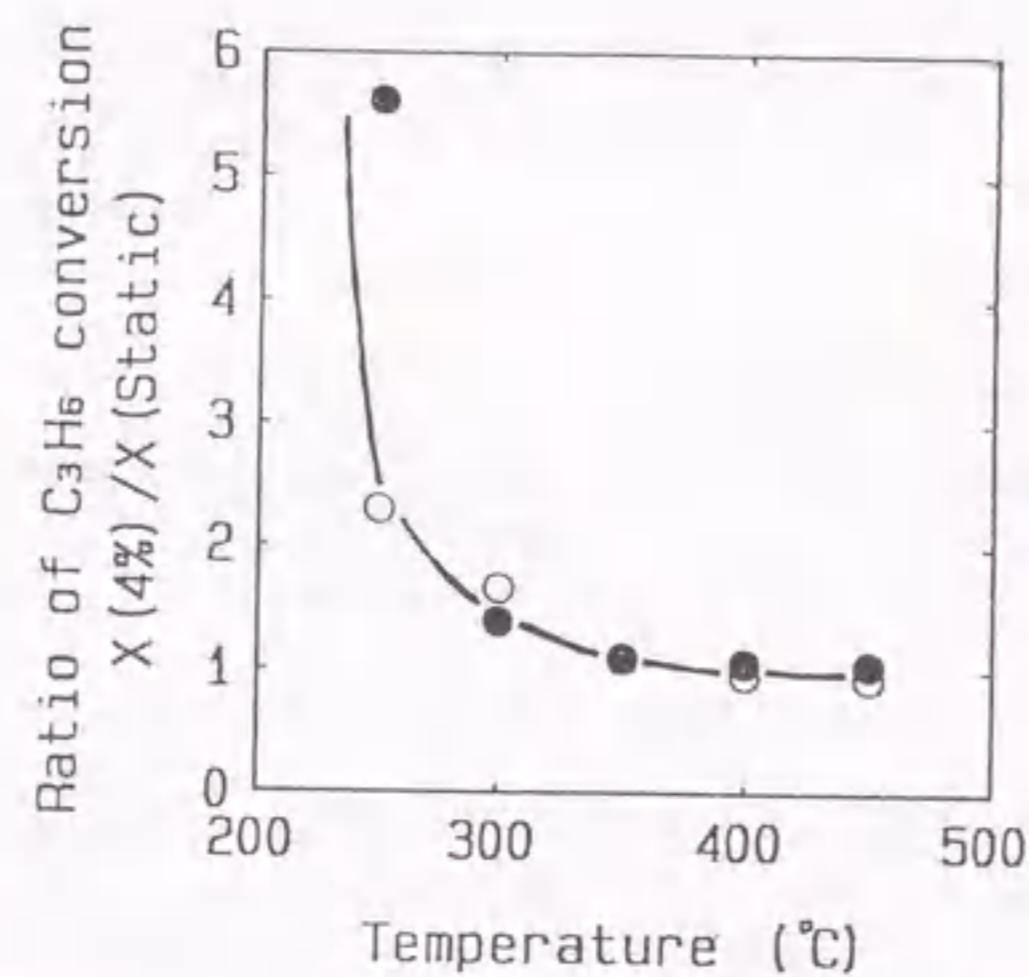


Fig.5-5. The ratio of C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> conversion under cycling condition at the 4% amplitude {X(4%)} to that under the static one {X(static)} .  
○Pt catalyst, ●Pt/Ba catalyst

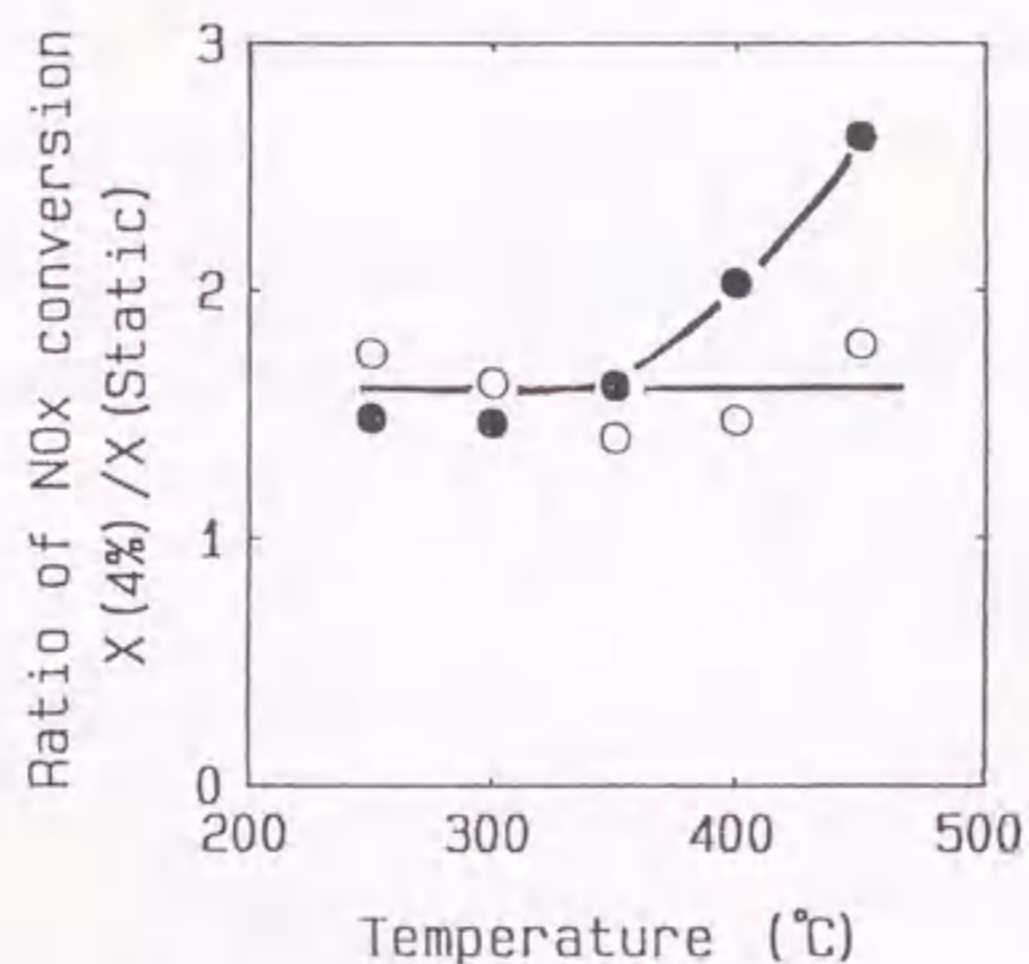


Fig.5-6. The ratio of NO<sub>x</sub> conversion under cycling condition at the 4% amplitude {X(4%)} to that under the static one {X(static)} .  
○Pt catalyst, ●Pt/Ba catalyst

以上のPtとPt/Ba触媒の酸化雰囲気下、定常と雰囲気変動下での触媒活性の比較により、(1)雰囲気変動下での触媒活性向上が酸化雰囲気でも起こること、および、(2)雰囲気変動下でのNO<sub>x</sub>還元活性はPt触媒に比べてPt/Ba触媒で向上することがわかった。

表5-1に示すように、試験ガスの雰囲気は変動の振幅が4%以上の場合、CO/H<sub>2</sub>注入時に還元雰囲気となる。還元雰囲気下では、貴金属触媒上でNO<sub>x</sub>還元反応が起こることはよく知られており、4%以上の振幅では、振幅が大きくなるほどCO/H<sub>2</sub>注入時の還元雰囲気の割合が増すため、NO<sub>x</sub>還元活性が向上することは明らかである。しかし、雰囲気変動下で、Ba添加によりNO<sub>x</sub>還元活性が向上する原因は明らかではない。

バリウム化合物の働きは、NO<sub>x</sub>、あるいは、HCなどの還元性ガスを触媒中に吸蔵することと考えられる。前者に関しては、NOは酸化雰囲気下、Pt上でNO<sub>2</sub>に酸化され、Pt/Ba触媒中に蓄えられる。蓄えられたNO<sub>x</sub>は還元雰囲気下で還元性ガスと反応する。一方、後者に関しては、還元雰囲気下で還元性ガスが触媒中に吸着され、酸化雰囲気下でNO<sub>x</sub>と反応する。そこで、これらの仮説を明らかにするため、四極子質量分析計を用いた反応生成物の波形解析を次に行った。

### 5.3.2 波形解析 ～反応ガスと生成ガスの濃度測定～

酸化雰囲気と化学当量点との雰囲気変動下での、Ba添加によるNO還元活性の向上原因を明らかにするため、単純な反応系であるNO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>/He系で酸素濃度の変化により、酸化雰囲気と化学当量点が周期的に交互に変化するガス流をつくり、四極子質量分析計により各ガスの波形解析を行った。変動周期は60秒とした。図5-7にアルミナ担体、260℃での四極子質量分析計で得られた各質量数の波形を示す。図中、m/e=28はN<sub>2</sub>あるいはCO、m/e=30はNO、m/e=44はN<sub>2</sub>OあるいはCO<sub>2</sub>、m/e=46はNO<sub>2</sub>の波形を示す。各ガスの波形はO<sub>2</sub>注入時初期に鋭いピークを持つ形となった。これは電磁弁切り替え時の圧力変化によるものであり、以降の波形解析の際、この影響を差し引いて考えた。アルミナ担体の場合、100から500℃の温度範囲においてはすべて図5-7と同様の結果となった。

図5-8にPt触媒の、260℃での結果を示す。本温度条件では、酸化雰囲気でのみNO還元反応が進行し、化学当量点ではほとんどNO還元が起こらなかった。また、同様に、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>は酸化雰囲気でのみ酸化され、化学当量点で酸化反応は進行しなかった。酸化雰囲気でのみ反応が進行するのは、低温領域では還元性ガスの吸着が強く、化学当量点ではC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>吸着被毒が起こるためである。酸化雰囲気でのNO還元がHC酸化と関連することはBurchらによって報告されている[9]。彼らは酸化雰囲気でのPt触媒によるNO還



元反応機構は、(1)炭化水素によるPt表面の還元、および、(2)Pt金属表面でのNO分解により進行するものと考えている[9]。

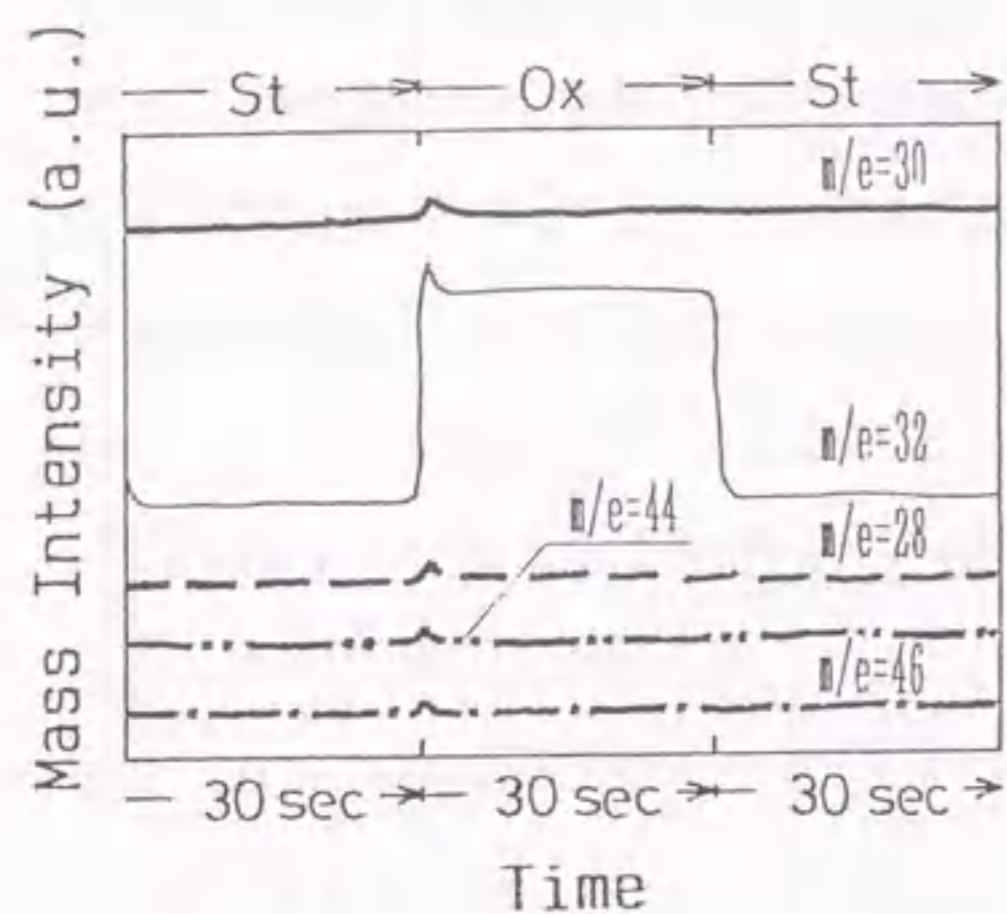


Fig. 5-7. Evolution pattern of inlet feedstream in NO-O<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> reaction gas system. St:stoichiometric condition, Ox:oxidizing condition

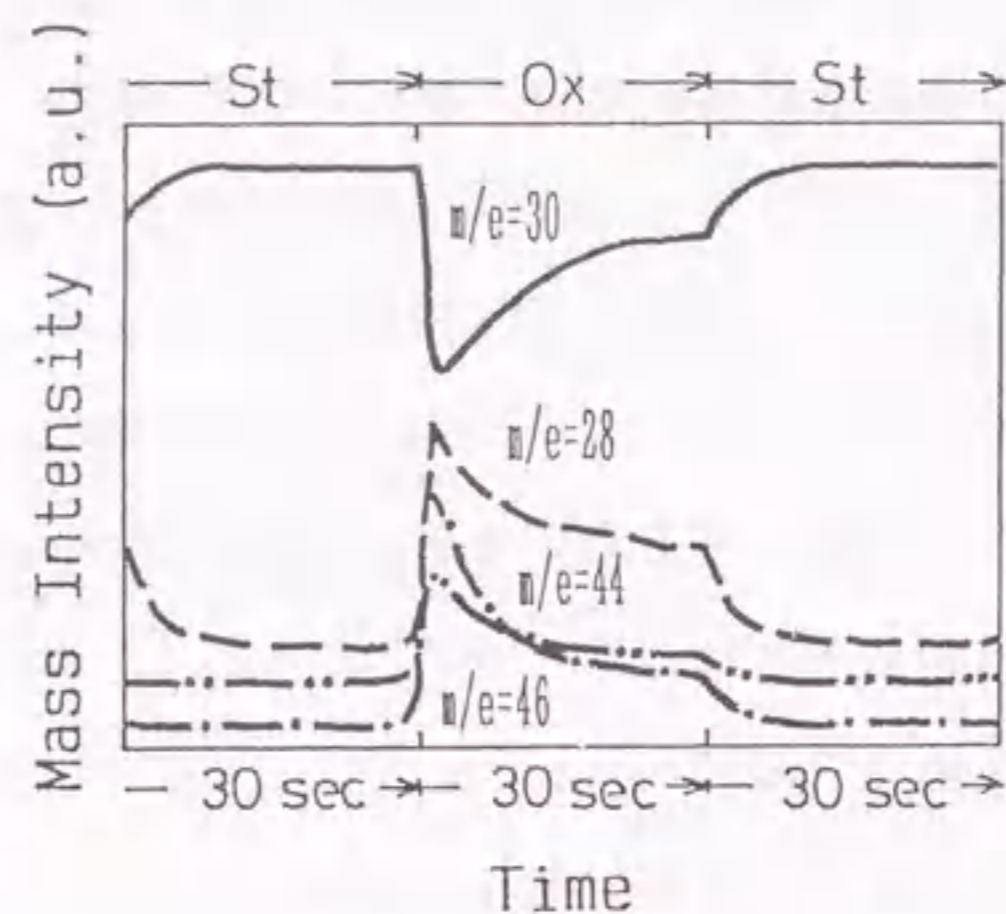


Fig. 5-8. Evolution pattern of Pt catalyst at 260°C in NO-O<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> reaction gas system. St:stoichiometric condition, Ox:oxidizing condition

260°C以上の温度では化学当量点でもNO還元が進行し、化学当量点でのNO還元反応速度は温度の上昇とともに増大した。一方、酸化雰囲気でのNO還元反応速度は260°C以上で逆に低下した。

次に、Pt/Ba触媒でのNO還元活性がPt触媒に比べて高くなる400°Cの条件での、PtおよびPt/Ba触媒の結果をそれぞれ図5-9および図5-10に示す。Pt触媒においては、図5-9に示すように、酸化雰囲気が化学当量点に切り替わったとき、NO(m/e=30)、NO<sub>2</sub>(m/e=46)およびCO<sub>2</sub>(m/e=44)が急激に減少し、同時にN<sub>2</sub>(m/e=28)が急激に増加した。その後、これら4つの質量強度は一定値となった。m/e=12、14、22などの他の質量強度結果から、m/e=28、44は各々CO<sub>2</sub>とN<sub>2</sub>に対応することがわかった。一方、化学当量点から酸化雰囲気に切り替わった時、NO(m/e=30)、NO<sub>2</sub>(m/e=46)およびCO<sub>2</sub>(m/e=44)の質量強度は急激に増加、N<sub>2</sub>(m/e=28)は急激に減少した。これら4つの質量強度は酸化雰囲気が次の化学当量点に替わるまで一定値を示した。また、Pt/Ba触媒においては、図5-10に示すように、図5-9のPt触媒の結果と比較するとNO(m/e=30)の挙動が大きく異なった。すなわち、酸化雰囲気から化学当量点に切り替えた時には、NOは、一

旦急激に増加し、最大値を示し、以後、なだらかに減少し、一定値となった。一方、化学当量点から酸化雰囲気に切り替えた時にNOは著しく減少し、最小値を示した後、なだらかに増加した。N<sub>2</sub>とCO<sub>2</sub>の波形はPt触媒と同様であった。上記で観測された酸化雰囲気への切り替え時のNOの著しい減少が、雰囲気変動下でのNO転化率の向上に対応し、また、Ba添加による効果であると考えられる。この現象がみられた酸化雰囲気ではNOの減少に相当する窒素化合物(N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O、NO<sub>2</sub>)の生成は見られなかった。すなわち、酸化雰囲気下で減少したNOの大部分は触媒への吸着によるものであることがわかった。酸化雰囲気では、NOが酸化されNO<sub>2</sub>が生成する。バリウム化合物(酸化物もしくは炭酸塩)は塩基性物質であり、酸性ガスであるNO<sub>2</sub>の吸着は容易である。化学当量点へ切り替えた時に一旦NOが増加する現象は、吸着していたNO<sub>x</sub>がNOに還元され、排出されることを示している。ただし、化学当量点で吸着NO<sub>x</sub>が十分に還元されなかったため、N<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oの生成ではなく、NOの増加現象がみられたものと考えられる。

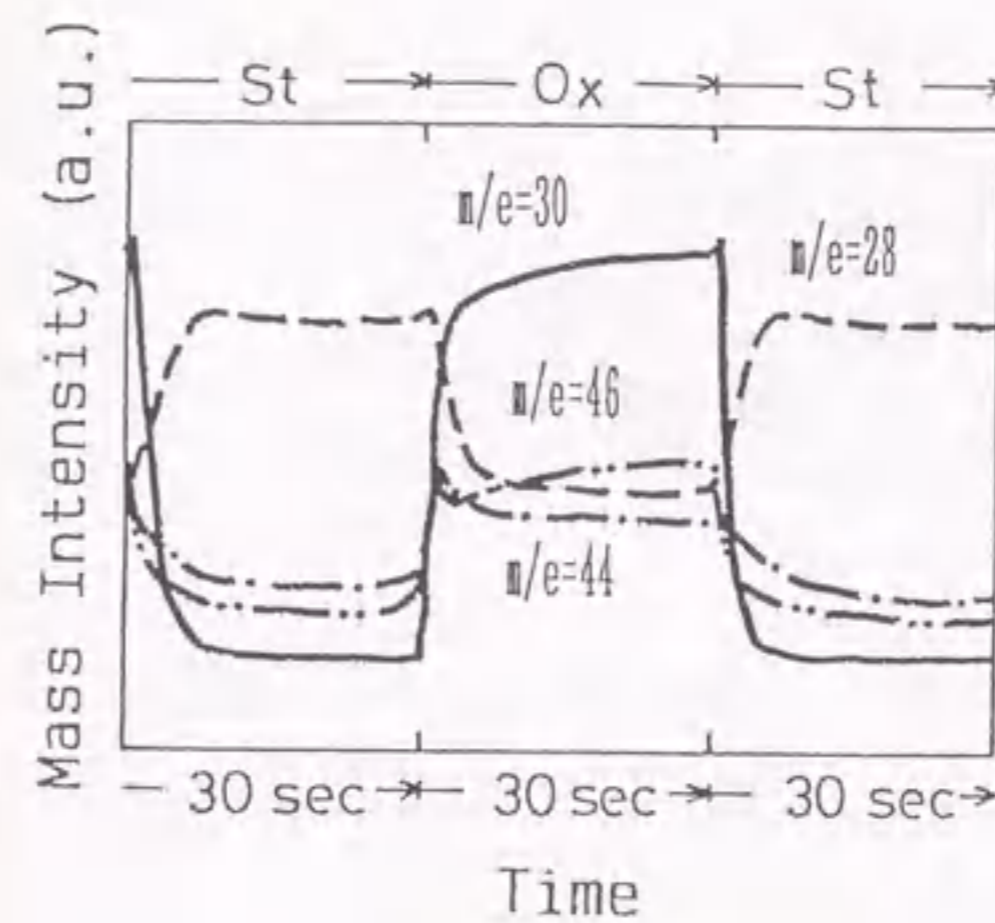


Fig. 5-9. Evolution pattern of Pt catalyst at 400°C in NO-O<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> reaction gas system. St:stoichiometric condition, Ox:oxidizing condition

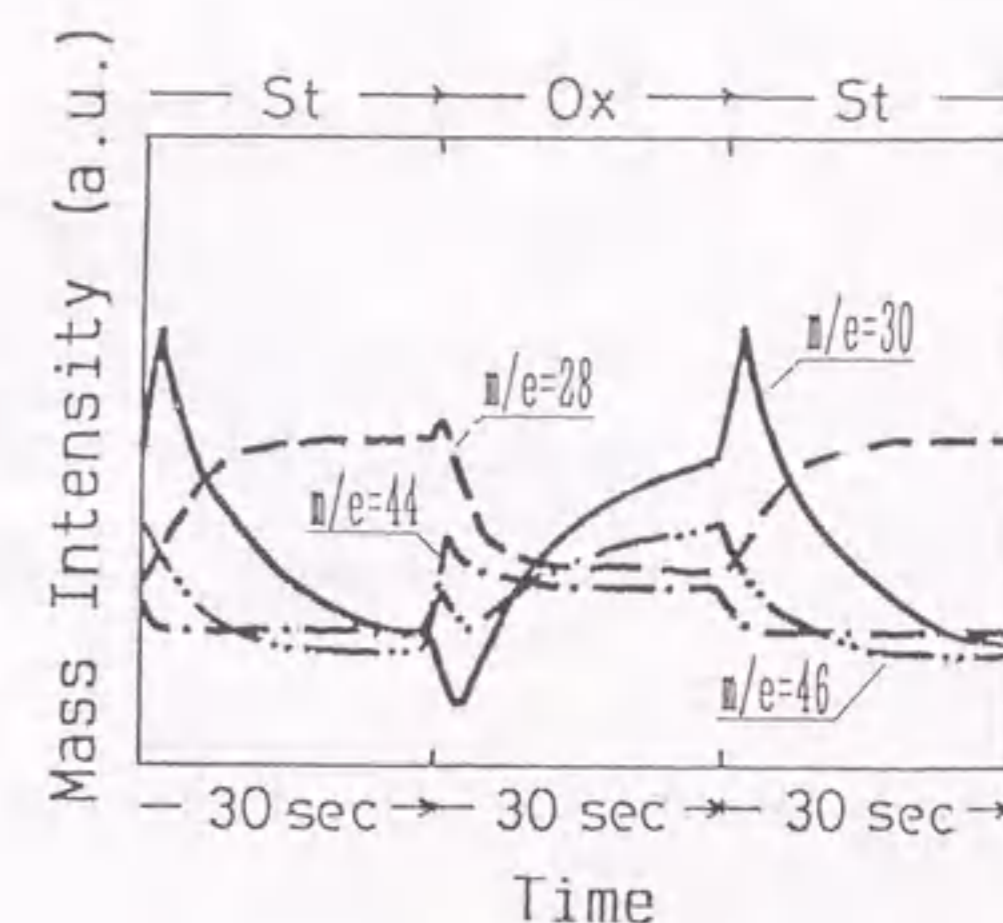


Fig. 5-10. Evolution pattern of Pt/Ba catalyst at 400°C in NO-O<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> reaction gas system. St:stoichiometric condition, Ox:oxidizing condition

なお、酸化雰囲気では、NOがPt/Ba触媒に硝酸根(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)として吸着されることが赤外分光測定の結果から確かめられている[16]。

一方、酸化雰囲気下、還元性ガスの吸着によって引き起こされるN<sub>2</sub>生成は観測されなかった。

次に、上記の波形解析測定条件のうち、化学当量点でのNO注入を止めることにより、化学当量点の雰囲気気を多少還元雰囲気に変更し、酸化と還元との雰囲気変動試験を行った。本実験条件下、還元雰囲気で見られる窒素分はすべて吸着NO<sub>x</sub>に由来するとみなせる。400℃、Pt/Ba触媒を用いた測定の結果を図5-11に示す。酸化雰囲気でのNOの波形は図5-10と同様であった。一方、還元雰囲気に切り替わった時に、NOは急激に増加するが、直ちに減少し、排出量ゼロを示すベースラインに落ちついた。その際、N<sub>2</sub> (m/e=28) が急激に生成し、なだらかに減少した。

本実験においても、酸化雰囲気下、還元性ガスの吸着によって引き起こされるN<sub>2</sub>生成は観測されなかった。

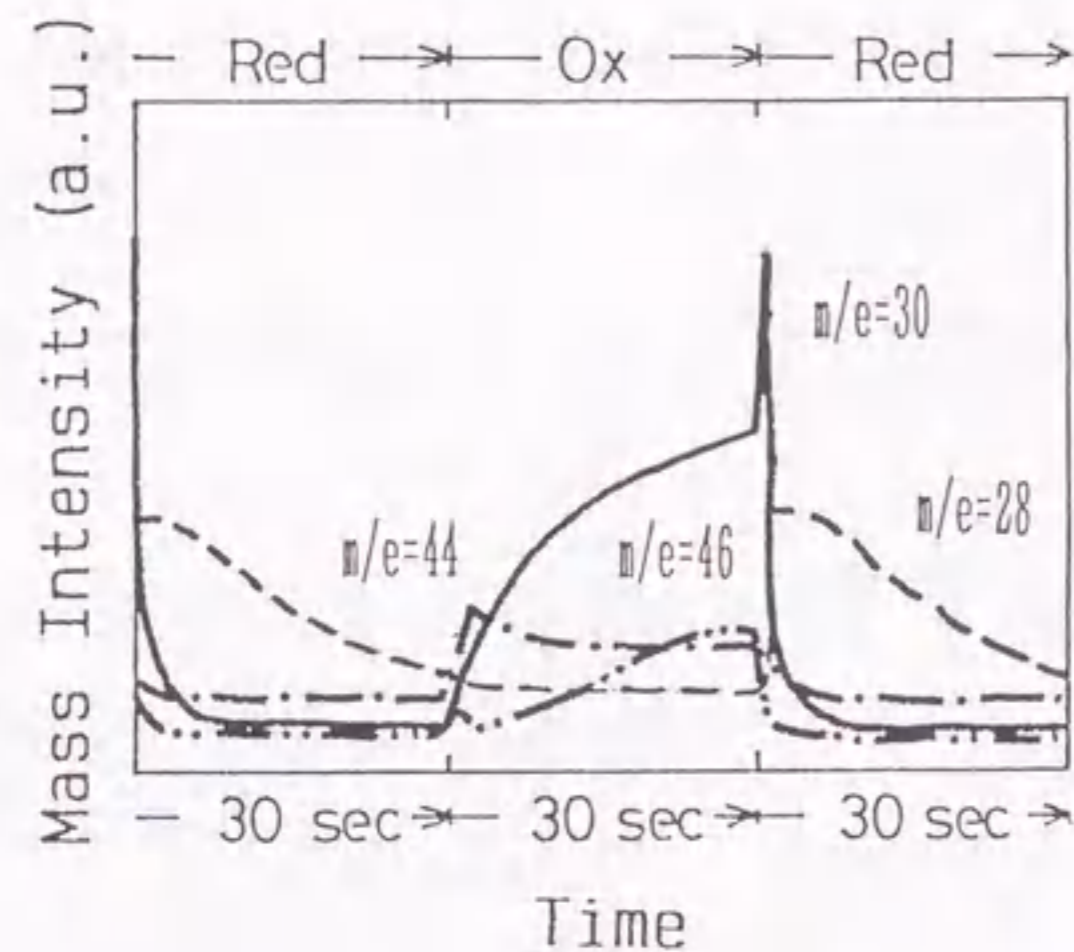


Fig.5-11. Evolution pattern of Pt/Ba catalyst at 400℃ in NO-O<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> reaction gas system.  
Rd:reducing condition, Ox:oxidizing condition

以上の結果、Pt/Baに吸着したNO<sub>x</sub>がNO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>/He系の雰囲気変動下の還元雰囲気において、N<sub>2</sub>に還元されることが明らかになった。

これまで、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>を用いた測定では、NO還元反応で生成するN<sub>2</sub>やN<sub>2</sub>Oの質量数はCOやCO<sub>2</sub>と同じであること、および、雰囲気変動下では雰囲気が切り替わる際に両者のガス混合が起こることがあり、NO<sub>x</sub>分解挙動は必ずしも明らかではなかった。そこで、次に、吸着NO<sub>x</sub>の分解挙動を詳細に調べるため、還元性ガスとしてH<sub>2</sub>を用い、NO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>/He系の波形解析測定を行った。測定ガスの雰囲気は酸化雰囲気(NOとO<sub>2</sub>)とHeガス、およ

び、化学当量点(H<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>)の3つの雰囲気気を交互に周期的に変動させた。図5-12は200℃でのPt/Ba触媒の波形解析結果を示す。化学当量点が酸化雰囲気に切り替わった時、NOとNO<sub>2</sub>がベースラインから次第に増加した。次に酸化雰囲気からHeガスに切り替わった時、NOとNO<sub>2</sub>は徐々に減少し、ベースラインに落ち着いた。さらに、Heガスから化学当量点に切り替わった時、N<sub>2</sub>の急激な生成が見られ、その後、なだらかに減少し、ベースラインに落ち着いた。Heガスから化学当量点に切り替わった時、NOとN<sub>2</sub>Oは少々増加したものの、その変化は小さかった。また、NH<sub>3</sub>生成はほとんど観測されなかった。すなわち、吸蔵されたNO<sub>x</sub>のほとんどがN<sub>2</sub>に還元されることが確かめられた。

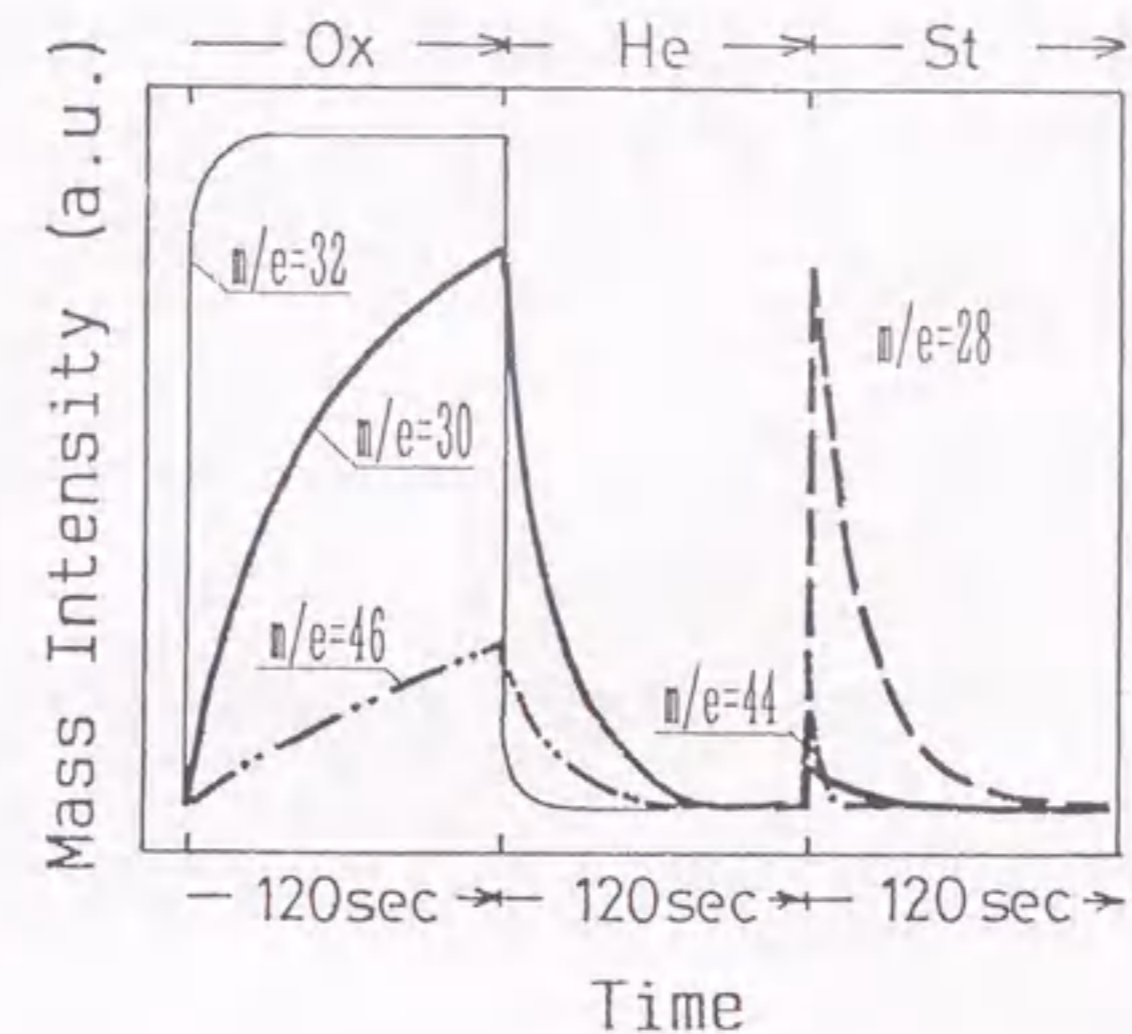


Fig.5-12. Evolution pattern of Pt/Ba catalyst at 200℃ in NO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> reaction gas system.  
St:stoichiometric condition, He:herium gas, Ox:oxidizing condition

図5-10、5-11および5-12の比較から、NO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>系でPt/Ba触媒に吸蔵されたNO<sub>x</sub>はNO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>系の場合に比べて、より還元され易かった。これは、還元性ガスの還元能力に起因すると考えられる。酸素過剰排気モデルガスでのNO<sub>x</sub>還元反応ではH<sub>2</sub>の方がC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>に比べてより低温から反応が進行することが報告されている [17]。

以上の結果、Pt/Ba触媒を用い、化学当量点(あるいは還元雰囲気)と酸化雰囲気との雰囲気変動下においてNO還元活性が向上することが確かめられた。NO<sub>x</sub>還元活性向上の機構としては、酸化雰囲気中で生成するNO<sub>2</sub>がBaに吸着、吸蔵され、それが化学当量点や還元雰囲気中で還元されるためであることが明らかになった。この概念は希薄燃焼型

エンジン排気に適用でき、Pt/Ba系触媒と適当な還元雰囲気との供給によって、NO<sub>x</sub>還元が可能であるものと予想される。

#### 5章-4節 総括

希薄燃焼エンジン排気を模擬した排気モデルガスを用いて、雰囲気変動下での、PtおよびPtとBaを $\gamma$ -アルミナに担持した触媒のNO<sub>x</sub>還元反応挙動について研究した。定常条件と雰囲気変動条件において、これらの触媒の、炭化水素とNO<sub>x</sub>還元活性を調べた結果、平均雰囲気は酸化雰囲気でも、酸化雰囲気と還元雰囲気との変動の場合に触媒活性は向上した。特に、雰囲気変動下でのPt/Ba触媒のNO<sub>x</sub>還元活性は、Pt触媒に比べて大きく向上した。NO-O<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>やNO-O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>反応系での波形解析から、酸化雰囲気では、NOは酸化されPt/Ba触媒中に吸蔵され、還元雰囲気において、吸蔵されたNO<sub>x</sub>がN<sub>2</sub>に転化されることを見出した。

#### 参考文献

1. W. Held, A. Koenig, T. Richter, L. Puppe, SAE paper, No. 900496(1990).
2. M. Iwamoto and H. Hamada, Catal. Today, 10, 51(1991).
3. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, T. Ito and M. Tabata, Appl. Catal., 64, L1(1990).
4. Y. Kintaichi, H. Hamada, M. Tabata, M. Sasaki, and T. Ito, Catal. Lett., 6, 239(1990).
5. H. Hamada, Y. Kintaichi, M. Sasaki, and T. Ito, Appl. Catal., 75, L1(1991).
6. G. Zhang, T. Yamaguchi, H. Kawakami and T. Suzuki, Appl. Catal. B: Environ., 1, L15(1992).
7. A. Obuchi, A. Ohi, M. Nakamura, A. Ogata, K. Mizuno and H. Obuchi, Appl. Catal., B: Environ., 2, 71(1993).
8. M. Iwamoto, M. Yahiro, H.-K. Shin, M. Watanabe, J. Guo, M. Konno, T. Chikahisa and T. Murayama, Appl. Catal., B: Environ., 4, 65(1994).
9. R. Burch, P. I. Millington and A. P. Walker, Appl. Catal., B: Environ., 4, 65(1994).
10. T. Hattori, H. Matsumoto, Y. Murakami, in: B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs, G. Poncelet(Eds.), "Preparation of Catalyst", Elsevier, Amsterdam, P. 815, (1987).
11. H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Yokota and Y. Fujitani, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24, 43(1985).
12. H. Muraki, K. Yokota and Y. Fujitani, Appl. Catal., 48, 93(1989).
13. H. Muraki, H. Sobukawa, M. Kimura, A. Isogai, SAE paper, No. 900610(1990).
14. H. Shinjoh, H. Muraki and Y. Fujitani, Appl. Catal., 49, 195(1989).
15. H. Shinjoh, H. Sobukawa, M. Sugiura, Appl. Catal., in preparation.
16. N. Takahashi, H. Shinjoh, T. Iijima, T. Suzuki, K. Yamazaki, K. Yokota, H. Suzuki, N. Miyoshi, S. Matsumoto, T. Tanizawa, T. Tanaka, S. Tateishi, and K. Kasahara, Catal. Today, 27, 63(1996).
17. M. Fukui and K. Yokota, Shokubai, 36, 160(1994).

## 第6章 結論

### 6章-1節 本研究の概要

本研究は、地球環境保全の観点から、現状の自動車排気浄化触媒に関する次の2つの課題に答える新規な触媒の開発を目的とした。すなわち、(1)自動車排気中のCO、HCおよびNO<sub>x</sub>に対する排出規制の全世界的な普及に対応するために、資源的に希少なPtやRhを使用しないPdのみを用いた三元触媒の開発、および(2)地球温暖化に対応する希薄燃焼エンジン排気で問題となるNO<sub>x</sub>浄化性能を向上させた自動車排気浄化触媒の開発である。

そのためにまず、活性種であるPt、RhおよびPdをアルミナに担持した触媒(Pt、RhおよびPd触媒)の活性や耐久性などの自動車排気触媒としての基本性能を明らかにした。活性は、自動車排気を模擬した排気モデルガスやこれらを構成する主要成分から選んだ各種2成分ガス系での、定常および雰囲気変動条件下の触媒活性を調べた。また、耐久性は、貴金属のシンタリング挙動と触媒活性との関係を各種耐久試験条件で調べた。これらの知見を基に、上記課題(1)のPd触媒の三元触媒としての欠点の克服、すなわち、化学当量点や還元雰囲気下でのNO<sub>x</sub>還元活性の向上、および、課題(2)のPt触媒の希薄燃焼エンジンの排気モデルガス、雰囲気変動条件下でのNO<sub>x</sub>還元活性の向上を図った。これらの課題(1)、(2)は、各触媒にBaなどの塩基性成分を助触媒として添加し、新しい機能を付与することで解決でき、2つの触媒の実用化に貢献した。

塩基性成分添加の効果は、Pd三元触媒では、①Pdに電子供与し活性点の性質を変化させること、②活性点近傍のNO<sub>x</sub>濃度を増加させることで、これらによりNO<sub>x</sub>還元活性が向上した。また、希薄燃焼エンジン用触媒では、③バリウム化合物のNO<sub>x</sub>吸蔵と酸化還元雰囲気変動の組み合わせにより、酸素過剰雰囲気下でのNO<sub>x</sub>還元活性が向上した。換言すると、塩基性成分添加による新しい機能は、①触媒活性点の改質、②活性点近傍の雰囲気調整、③反応成分の濃縮と反応環境の強制的な変化であり、これらの付与によって、触媒反応の反応選択性を変化させることができた。

上記のように、自動車排気浄化反応の反応選択性を変化させることに着目し、塩基性成分の添加により機能複合化した触媒を始めて自動車排気浄化触媒に適用した。自動車排気浄化触媒の反応選択性を塩基性成分添加により変化させる研究例は、従来、

ほとんどなく、塩基性の付与による貴金属触媒の改質という概念を自動車排気浄化触媒に導入できたと考える。

#### 6章-2節 結果総括

本研究で得られた結果は以下の通りである。

第2章においては、排気規制対象ガスであるHCやNOに着目し、HC-O<sub>2</sub>やNO-H<sub>2</sub>反応系におけるPt、PdおよびRh触媒の定常および雰囲気変動下での反応挙動を調べた。また、本章での結果と従来の報告結果から、各種2成分ガス反応系でのPt、PdおよびRh触媒の活性と雰囲気変動効果についてまとめ、雰囲気変動下で触媒活性が向上する原因について考察した。

定常条件下、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>、およびNO-H<sub>2</sub>反応系でのPt、PdおよびRh触媒の活性序列は以下の順となった。

C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応系：Pd>Pt>Rh

C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>反応系：Pt>Rh>Pd

NO-H<sub>2</sub>反応系：Pt>Pd>Rh

一方、雰囲気変動下では、Pt触媒やRh触媒でのC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>-O<sub>2</sub>反応とPt触媒でのC<sub>3</sub>H<sub>8</sub>-O<sub>2</sub>反応、およびRh触媒でのNO-H<sub>2</sub>反応において、触媒活性が著しく向上することを見出した。

各種2成分ガス系のすべての反応系において、雰囲気変動下では定常条件下に比べて触媒活性が高くなる場合があり、雰囲気変動下での活性向上は定常条件下での活性が低いものほど顕著であることがわかった。この原因は、定常条件下では、2種類のガスのどちらかが活性点に強く吸着し触媒反応を抑制するが、適当な雰囲気変動下では、活性点に吸着した成分を強制的に脱離させ、いわゆる吸着被毒を除去するためであると推測した。

第3章においては、1100および1000℃における自動車排気を模擬した排気モデルガスでの耐久試験雰囲気の酸素濃度に着目し、Pt、Pd、Rh、Pt/RhおよびPd/Rh触媒の耐久試験後の触媒活性や貴金属のシンタリングについて系統的に調べた。

耐久試験中の酸素濃度が0から20%まで増加するに従い、Pt、RhやPt/Rh触媒では、活性が低下するのに対して、PdやPd/Rh触媒では、逆に活性が高くなった。触媒上の貴金属のシンタリングの序列は触媒活性の序列に対応し、これらの貴金属触媒のシンタ

リング挙動は、Pt、RhおよびPdの各種貴金属や貴金属酸化物の飽和蒸気圧の序列、すなわち、金属ではPd>>Pt>Rh、酸化物ではPt>Rh>>Pdの順と高い相関性があることを見出した。各種耐久品の触媒活性データを基にした、O<sub>2</sub>とNOの転化率をそれぞれX、Y軸とする酸化性ガスの反応選択性曲線から、Pt、RhおよびPd触媒では各々特有の曲線を有し、Pt/RhおよびPd/Rh触媒では、それぞれRhおよびPd触媒と類似した曲線を示したことから、それらが表面濃化していることが示唆された。

第4章では、Pd触媒へのBaなどの塩基性成分を助触媒として添加した効果を調べた。

まず、Baを助触媒として添加したPd触媒のNO<sub>x</sub>還元活性が、化学当量点および還元雰囲気において、添加しないPd触媒のそれに比べて著しく向上することを見出した。Ba添加による化学当量点近傍でのNO<sub>x</sub>還元活性の向上は、酸化性ガスのO<sub>2</sub>とNO<sub>x</sub>のうち、Ba添加によってNO<sub>x</sub>を活性点近傍に吸着し易くなり、O<sub>2</sub>に対してNO<sub>x</sub>の反応選択性が向上したことによる。また、還元雰囲気下では、Pd上へのHC吸着被毒による反応の抑制をBa添加で緩和し、反応を促進させることでNO<sub>x</sub>活性を向上させることを明らかにした。前者は活性点近傍のNO<sub>x</sub>濃度を増加させること、後者はバリウム化合物からPdへの電子供与が原因と推論した。

次に、アルカリ土類金属化合物を添加したPd触媒の還元雰囲気下でのHC酸化活性は向上するが、アルカリ金属化合物を添加したPd触媒のそれは逆に低下することを見出した。速度論的に反応次数を求めた結果から、その理由は、アルカリ土類金属化合物を添加したPd触媒においては、Pd上のHC吸着が弱められHC吸着被毒が緩和される。一方、アルカリ金属化合物を添加したPd触媒においては、逆にPdと酸素との親和性が増加し酸素の吸着被毒が起こるためであることを明らかにした。また、X線光電子分光測定の結果から、塩基性物質の添加によりPdに電子が供与されることを明らかにした。さらに、Pdへの電子供与の度合いはアルカリ土類金属よりもアルカリ金属の方が顕著であることから、上記、反応特性の変化は塩基性成分からPdへの電子供与によるもので、その度合いによって、反応特性も大きく変化するものと推論した。

またさらに、Ba添加したPd触媒は、特に、900℃などの比較的高温で耐久試験した後においても、高いNO<sub>x</sub>還元活性を維持することがわかった。Laを助触媒として添加した場合もBa添加と同様のNO<sub>x</sub>還元活性の向上効果を示すが、Ba添加はLa添加に比べて耐久試験後においてもNO<sub>x</sub>還元活性向上効果を維持することを見出した。この原因は、Laでは担体のアルミナと反応してアルミネートとなり添加効果が失活するのに対し、

Baでは担体のアルミナとの反応が起こり難く、バリウム炭酸塩として、比較的安定に存在するためであることを明らかにした。

第5章では、希薄燃焼エンジン排気を模擬した酸素過剰排気モデルガスを用いて、酸化性ガスと還元性ガスの濃度を周期的に変化させる雰囲気変動条件下でのPtおよびPt/Ba触媒のNOx還元性能について調べた。

雰囲気変動のない定常条件下に比べて、雰囲気変動下でのPtやPt/Ba触媒のNOx還元活性は向上し、特に、変動の振幅を大きくし、平均雰囲気は酸化雰囲気でも片方を還元雰囲気とし、酸化と還元を繰り返す変動を与えた場合に、活性が著しく向上することを見出した。また、雰囲気変動下でのNOx還元活性の向上はPt/Ba触媒において顕著であることを見出した。この原因は、Pt/Ba触媒において、酸化雰囲気下ではNOの酸化により生成した二酸化窒素(NO<sub>2</sub>)をバリウム化合物中に吸蔵し、還元雰囲気下では吸蔵したNOxをN<sub>2</sub>にまで還元・分解するNOx吸蔵・還元機構によることを四極子質量分析計を用いる波形解析により明らかにした。

これらの第2章から第5章までの結果を基に、Pd三元触媒と希薄燃焼エンジン用触媒の実用化を以下に検討した。

#### 6章-3節 バラジウム三元触媒の実用例

近年、地球環境保全の観点から、自動車排気規制が強化され、また、排気規制が世界各地へ拡大されようとしている。これに対応するためには、触媒容量を大きくしたり、貴金属担持量を増やす、あるいは、複数個の触媒を使用する等の手段が考えられている。しかし、上記手段では貴金属使用量が増加し、資源的に希少なPtやRhなどの供給不足に陥ることが予想される。こういった状況の中、偏った需要関係を改善するため、自動車排気浄化触媒として、資源的に比較的余裕のあるPdを用い、PtやRhを全く使用しない実用性のある三元触媒の開発が望まれていた。従来、Pdは酸化触媒として、あるいは、PtやRhと組み合わせた3成分系の三元触媒として実績はあるが、Pdのみ三元触媒としては、NOx浄化活性の不足や耐久性が乏しいことなど解決されなければならない問題点があった。酸化ランタンなど希土類添加による検討などをこれまで行ってきたが、実用には到らなかった[1-4]。

本開発は、上記問題点を解決する手段として、第4章で示したバリウム化合物を助触媒として添加するとともに、Pd触媒に適した排気空燃比の制御を図り、三元触媒とし

て実用レベルの性能を確保することを目指した[5]。

実用化検討の結果、開発したPd/Ba触媒は、800℃、100時間までのエンジンテストではPt/Rh触媒とほぼ同等の触媒性能を示すことが確かめられた。ただし、900℃、100時間のエンジンテストでは失活が著しかった[5]。この原因はPdのシントリングによるものであり、Pt/RhとPdの熱的安定性の違いによるものと考えられる。また、開発したPd/Ba触媒では空燃比の制御中心を多少還元雰囲気にずらして設定することが好ましいことがわかった。これは、開発したPd/Ba触媒において高いNOx浄化活性を示す空燃比の範囲がPt/Rh触媒に比べて、酸化雰囲気側で多少狭いことに起因する[5]。

以上の結果を勘案し、本Pd/Ba触媒は、1994年1月から国内の一部の車種に搭載、実用化され、自動車排気のクリーン化に役立っている。

#### 6章-4節 NOx吸蔵還元型三元触媒の実用例

地球温暖化への対応には、二酸化炭素の低減が重要であり、自動車には燃費向上が大きな課題である。希薄燃焼エンジンは低燃費化に有効な手段であるが、従来の三元触媒では、酸素過剰の希薄燃焼排気ガス中でNOxが還元できず、また、その他のNOx還元触媒においてもNOxを十分に還元できなかった。ところで、第5章で示したようにBaなどの塩基性成分を添加したPt系触媒(以下、NOx吸蔵還元型三元触媒と称す)では、酸化雰囲気下、雰囲気が変動する条件下で、NOxの吸蔵と還元が起こり、NOx還元活性が向上することがわかった。このことは、希薄燃焼エンジンにおいてもNOx吸蔵還元型三元触媒と雰囲気変動操作の組み合わせで高いNOx還元性能が得られる可能性を示している。

希薄燃焼エンジンにおいて、NOx吸蔵還元型三元触媒のNOx還元性能を最大限に発揮させる空燃比制御法を検討した結果、空燃比が18の酸化雰囲気下、空燃比が11程度の還元雰囲気を短時間、パルス状で供給するような空燃比制御によって、燃費損失がほとんどなく、NOxを効果的に還元できることがわかった[6、7]。本システムを国内試験法である10-15モードテストにより性能評価した結果、NOx転化率は新品触媒では約90%、耐久後では60%と高い値を示した。すなわち、Baなどの塩基性成分を添加したNOx吸蔵還元型三元触媒は、短時間、パルス状に還元雰囲気を挿入する空燃比制御を行うことで燃費の低下もなく、高いNOx還元性能を実現できた。

本触媒は1994年8月から希薄燃焼エンジン車に搭載、実用化され、希薄燃焼エンジン

車排気のクリーン化に役立っている。

#### 6章-5節 今後の課題

最後に自動車排気浄化触媒の今後の開発および研究課題について述べる。

エネルギー事情や環境保全の観点から、ガソリンや軽油などの化石燃料を使用する自動車を、電気自動車やそれとのハイブリッド車などに置き換えることが検討されている。しかし、熟成の域にある化石燃料自動車のすべてがなくなることは考えにくい。少なくとも、合成燃料などの使用も含めると、ここ数十年は利用され続けていくものと予想される。ただし、化石燃料自動車が生き残るためには、排気のより一層のクリーン化と燃費向上が必須である。

米国を筆頭に欧州や日本では、自動車排気に対する排出規制が強化され、CO、HCおよびNOxエミッションを現状の1/10、あるいはそれ以下にすることが検討されている。これらの厳しい規制強化に対応するためには、自動車排気浄化触媒のより一層の性能向上が必要である。特に、運転始動時の低温領域での排気浄化性能の向上が望まれる。一方、現在の規制対象成分は、CO、HCおよびNOxのみであるが、その他の排出成分がすべて無害である保証はなく、必要に応じて有害成分のクリーン化に対応して行かなければならない。

CO<sub>2</sub>低減につながる燃費低減については、希薄燃焼エンジン導入の促進が望ましい。本論文では、NOx吸蔵還元型三元触媒と定期的な還元雰囲気導入との組み合わせで希薄燃焼エンジン排気ガス中のNOx還元を実現することに貢献した。今後、さらなる燃費向上のためには、還元雰囲気の導入が困難なディーゼルエンジンなどの排気においても高いNOx還元活性が得られなければならない。

上述の課題に対しては、使用目的に応じて必要な機能を自動車排気浄化触媒に付与することが一つの解決法になると考える。本論文で検討した塩基性付与による新しい機能の付与、すなわち、触媒活性点の改質や活性点近傍の雰囲気調整、および反応成分の濃縮利用によって、触媒反応の特性を変化させることができた。自動車排気浄化触媒への塩基性あるいは酸性の付与は、今後の触媒改良の有効な手段になるものと考えられる。ただし、酸性や塩基性の付与による触媒活性、反応選択性および耐久性などへの影響は貴金属種により異なり、未だ十分に把握されてはいない。また、本論文では、貴金属触媒のシタリング挙動を明らかにしたが、シタリングは貴金属種や

使用条件で大きく異なり、その機構やシタリング抑制策も明確ではない。今後、これらを明らかにするとともに、上記課題に応える触媒が開発されることを信じて本論文の結びとする。

## 参考文献

1. 村木秀昭、福井雅幸、横田幸治、藤谷義保、日化、1986(2)、130.
2. H. Muraki, H. Shinjoh, H. Sobukawa, K. Tokota, Y. Fujitani, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 25, 202(1986).
3. H. Muraki, H. Shinjoh, Y. Fujitani, *Appl. Catal.*, 325, 22(1986).
4. H. Muraki, K. Yokota, Y. Fujitani, *Appl. Catal.*, 93, 48(1989).
5. 平田敏之、有村一孝、菰田孝夫、松浦慎次、新庄博文、*Toyota Tech. Rev.*, 44(2), 36(1994).
6. 加藤健治、木原哲郎、原田淳、井口哲、中西清、自動車技術会学術講演会前刷集、946, 41(1994).
7. 加藤健治、原田淳、三好直人、新庄博文、立石修士、*日本機会学会誌*, 99-930, 332(1996).

## 本研究に関わる論文

1. Periodic Operation Effects on Automotive Noble Metal Catalysts  
-Reaction Analysis of Binary Gas Systems-  
*Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 30, p.187-197, Elsevier, Amsterdam, (1987).  
H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani
2. Periodic Operation Effects in Propane and Propylene Oxidation over Noble Metal Catalysts  
*Applied Catalysis*, 49, 195-204, (1989).  
H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani
3. Effect of Severe Thermal Aging on Noble Metal Catalysts  
*Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 71, p.617-628, Elsevier, Amsterdam, (1991).  
H. Shinjoh, H. Muraki, Y. Fujitani
4. パラジウム三元触媒のNO<sub>x</sub>浄化活性に及ぼすバリウム添加効果  
*日本化学会誌*, 10, 779-788, (1995).  
新庄博文、横田幸治、土井晴夫、杉浦正治、松浦慎次
5. ランタンおよびバリウム添加パラジウム三元触媒の耐久性  
*日本化学会誌*, 5, 433-440, (1996).  
新庄博文、鈴木正、高橋直樹、横田幸治、杉浦正治、松浦慎次
6. Effect of Periodic Operation over Pt catalysts in Simulated Oxidizing Exhaust Gas  
*Applied Catalysis B, Environmental*, 15, 189-201, (1998).



H. Shinjoh, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura

7. Effect of Alkaline Addition on Hydrocarbon Oxidation Activities of Palladium Three-way Catalyst

Studies in Surface Science and Catalysis, in press, (1998).

H. Shinjoh, N. Isomura, H. Sobukawa, M. Sugiura

## その他の関係論文

1. Behavior of Automotive Noble Metal Catalysts in Cycled Feedstreams

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 24, 43-49, (1985).

H. Muraki, H. Shinjoh, K. Yokota, H. Sobukawa, Y. Fujitani

2. Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒上でのNO-CO-O<sub>2</sub>反応

日本化学会誌、9、1682-1688、(1985).

村木秀昭、新庄博文、藤谷義保

3. Reduction of NO by CO over Alumina-Supported Palladium Catalyst.

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 419-424, (1986).

H. Muraki, H. Shinjoh, K. Yokota, H. Sobukawa, Y. Fujitani

4. Palladium-Lanthanum Catalyst for Automotive Emission Control

Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 202-208, (1986).

H. Muraki, H. Shinjoh, K. Yokota, H. Sobukawa, Y. Fujitani

5. Effect of Lanthanum on the NO Reduction over Palladium Catalysts

Applied catalysis, 22, 325-335, (1986).

H. Muraki, H. Shinjoh, Y. Fujitani

6. COパルス法による塩素フリー参照触媒の金属分散度測定

日本化学会誌、12、1991-1998、(1989).

妻木尚武、新庄博文

7. The Effect of Steam and Hydrogen in Promoting the Oxidation of Carbon Monoxide over a Platinum on Alumina Catalyst

J. Chem. Tech. Biotechnol., 52, 415-424, (1991).

H.Muraki, S.Matsunaga, H.Shinjoh, Y.Fujitani

8. パラジウムのみを利用した三元触媒の開発  
Toyota Tech. Rev., 44(2), 36-41, (1994).  
平田敏之、有村一考、弧田孝夫、松浦慎次、新庄博文、
9. Pd Three-way Catalysts for Automotive Emission Control  
Sci. and Technol. in Catal., p.445-448, 1994, (1995).  
S.Matsuura, A.Hirai, K.Arimura, H.Shinjoh
10. Development of Three-Way Catalyst with Using Only Pd as Activator  
SAE Tech. Paper No.950257, (1995).  
S.Matsuura, A.Hirai, K.Arimura, H.Shinjoh
11. The New Concept 3-Way Catalyst for Automotive Lean-Burn Engine: NOx  
Storage and Reduction Catalyst  
Catalysis Today, 27, 63-69, (1996).  
N.Takahashi, H.Shinjoh, T.Iijima, T.Suzuki, K.Yamazaki, K.Yokota,  
H.Suzuki, N.Miyoshi, S.Matsumoto, T.Tanizawa, T.Tanaka, S.Tateishi,  
K.Kasahara
12. NOx 吸蔵還元型三元触媒付リーンバーンシステムの開発  
日本機械学会誌、99-930, 332, (1996).  
加藤健治、原田淳、三好直人、新庄博文、立石修士

## 共同研究者一覧

(五十音順)

- |       |               |
|-------|---------------|
| 磯村典武  | (株) 豊田中央研究所   |
| 杉浦正治  | (株) 豊田中央研究所   |
| 鈴木正   | (株) 豊田中央研究所   |
| 曾布川英夫 | (株) 豊田中央研究所   |
| 高橋直樹  | (株) 豊田中央研究所   |
| 土井晴夫  | (株) 豊田中央研究所   |
| 松浦慎次  | キャタラー工業 (株)   |
| 村木秀昭  | 元 (株) 豊田中央研究所 |
| 藤谷義保  | 元 (株) 豊田中央研究所 |
| 横田幸治  | (株) 豊田中央研究所   |

## 謝 辞

この論文の作成に当って、御親切な御指導を賜った名古屋大学難処理人工物研究センター服部忠教授に心から感謝申し上げます。また、有益なる御討論と御教示を頂いた名古屋大学工学部正嶋宏祐教授、宮崎哲朗教授、ト部和夫助教授、沢邊恭一講師に深く感謝の意を表します。

本研究は（株）豊田中央研究所において行った研究をまとめたものである。

本研究を進めるに際して、終始御指導と激励を賜った当研究所工学博士高橋秀郎取締役および工学博士杉浦正治部長に篤く御礼申し上げます。

また、本研究を実施するのに際し、熱心に御協力頂いた共同研究者の方々、並びに温かい御支援を賜った（株）豊田中央研究所の役員各位をはじめ、研究の各段階において御指導頂いた当研究所の木村希夫、理学博士藤谷義保、および工学博士村木秀昭の各氏をはじめ当研究所触媒部の方々に深く感謝致します。

さらに、貴重な御意見を頂いたトヨタ自動車（株）、キャタラー工業（株）の関係各位に深く感謝致します。

1998年4月

