

報告番号	乙 第 7203 号
------	------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 **Improved catalytic performances for abatement of NO_x and PM from lean-burn engines**
(希薄燃焼エンジンからの NO_x と PM の低減のための触媒性能の向上)

氏 名 山崎 清

論 文 内 容 の 要 旨

ディーゼルやガソリンリーンバーンエンジン等の希薄燃焼エンジンは、一般的なガソリンエンジンと比べてトルクが大きいこと、CO₂排出量や燃料消費率が 25%程度少ないことから、地球環境にやさしいエンジンとして期待されている。しかしながら、NO_x (NO+NO₂) と PM (Particulate Matter : 粒子状物質) の排出量が多いことが欠点である。

希薄燃焼エンジン用 NO_x 浄化技術として、NO_x 吸蔵還元 (NSR) 触媒がトヨタ自動車により開発された。この触媒は、BaO 等の塩基性金属酸化物からなる NO_x 吸蔵材、Pt 等の貴金属および Al₂O₃ 等の担体から構成される。その作用機構は、酸素過剰となる希薄燃焼 (リーン) 条件で排ガス中の NO_x を吸蔵して除去し、その後、間欠的に導入される還元剤過剰となる過濃燃焼 (リッチ) 条件で NO_x を HC (炭化水素) や CO により N₂ へ還元するものである。しかし、この触媒では硫黄被毒劣化や熱劣化が問題である。硫黄被毒劣化は、排ガス中に含まれる燃料中硫黄由来の SO₂ が付着して、NO_x 吸蔵材が BaSO₄ 等の安定な硫酸塩を生成し、NO_x を吸蔵不能になることが原因である。硫黄被毒した NSR 触媒に対しては、定期的にリッチ条件で HC や CO 等の還元剤により硫酸塩を分解する脱硫黄処理を施し、活性を回復する必要がある。また、熱劣化は、NSR 触媒が最高 850°C 程度の温度に曝されるため、その際の貴金属の粒成長等により活性サイト数が減少することが原因である。

一方、希薄燃焼エンジン用 PM 浄化の基本技術として、DPF (Diesel Particulate Filter) 等の PM 捕集フィルターがある。これは PM 捕集量が増大すると目詰まりを起こすので、再生処理として定期的に昇温して PM を酸化除去する必要がある。その際、余分な燃料消

費が避けられない。そこで、触媒をフィルター表面にコートした C-DPF (Catalyzed DPF) 等の触媒付 PM 捕集フィルターの利用が最も有効と期待される。ただし、この PM 酸化触媒にも、PM との接触性や Ash 堆積対策などの課題が残っている。一般的に PM 酸化触媒は、PM と強く接触している (タイトコンタクト: TC) より、弱く接触している (ルースコンタクト: LC) 状態で活性が低くなる。触媒付 PM 捕集フィルター上では LC 状態に近いので、LC 状態で高活性を発現することが求められる。また、Ash は潤滑油等に由来する不燃性物質である。Ash が触媒付 PM 捕集フィルターに堆積すると、触媒と PM との接触性が弱まるので、Ash が堆積しても活性を保持することが要求される。

本論文では、NSR 触媒や PM 酸化触媒の問題や課題を解決するため、酸素の活性化と酸素活性種の利用に着目した。気相の酸素分子が貴金属等のメタル表面に吸着すると、解離して高い酸化力を有する原子状酸素(O^*)となる。ただし、メタル表面には CO 等の反応物が強く吸着して覆う (被毒する) ため、酸素が吸着できず、反応が阻害される場合がある。一方、酸素分子が金属酸化物上に吸着すると、 O_2 から O_2^- 、 O^- および O^{2-} へと電子を受け取りながら反応に関与することが知られている。なお、遷移金属酸化物では、遷移金属の価数変化により酸素活性種が生成する。また、酸素活性種の注目すべき特徴として、金属酸化物表面を移動する Spillover 現象がある。

NSR 触媒では、リッチ条件での脱硫黄処理や NO_x 還元が、CO や HC の貴金属への被毒により阻害される可能性がある。本論文では、遷移金属酸化物から貴金属への酸素活性種の供給による被毒緩和をねらいとして、NSR 触媒への遷移金属酸化物の添加効果を検討した。一方、PM 酸化触媒の LC 状態での触媒活性や耐 Ash 堆積性に対しては、移動性の酸素活性種の利用により触媒と PM との接触状態を作り出すことを考えた。本論文では、Ag と CeO_2 との形態制御による酸素活性種の生成促進をねらいとして、新奇な微細構造を有する CeO_2 -Ag 触媒の効果を検討した。

第 1 章では、上記の内容を記した。すなわち、本論文の背景、目的、問題や課題およびそれに対するアプローチについて記述した。

第 2 章では、NSR 触媒の耐硫黄被毒性の向上について記した。基準の NSR 触媒に各種遷移金属酸化物 (Fe_2O_3 、 CoO 、 NiO 、 CuO) を添加した触媒に硫黄被毒試験と脱硫黄処理を施した後、 NO_x 浄化活性を調べたところ、 Fe_2O_3 を添加した触媒が基準触媒より高い活性を示した。 Fe_2O_3 添加触媒上の硫黄付着量は、基準触媒と比べて硫黄被毒試験後は同等であったが、脱硫黄処理後では半分以下となった。つまり、 Fe_2O_3 添加は脱硫黄処理時の硫黄脱離性を向上させた。また、 Fe_2O_3 添加触媒に硫黄被毒試験を施した後、 C_3H_6 を用いて硫黄昇温脱離特性を測定したところ、 Fe_2O_3 添加量が増大すると、硫黄脱離性が向上すると共に C_3H_6 転化率も向上した。以上の結果から、 Fe_2O_3 が Pt へ酸素活性種を供与したため、Pt 上の C_3H_6 や S の被毒が緩和され、硫黄脱離性が向上することがわかった。

第 3 章では、NSR 触媒の耐熱性の向上について述べた。基準の NSR 触媒に Fe_2O_3 を添加した触媒を理論空燃比燃焼 (ストイキ) 条件で $850^\circ C$ の耐熱試験を施した後、 NO_x 浄化

活性を調べた。その結果、リッチ条件の際の還元剤が CO の場合は、Fe₂O₃ 添加触媒は基準触媒より高い活性を示し、還元剤が C₃H₆ の場合は、同等の活性であった。CO-O₂ 反応の速度論解析による CO の反応次数の結果から、Fe₂O₃ 添加は CO 被毒を緩和することが示された。また、XRD と XPS 測定の結果、Fe₂O₃ 中の大部分の Fe は 3 価であるが、一部が Pt と反応して Pt-Fe 合金を形成することがわかった。以上の結果から、Fe₂O₃ は Pt と界面を持ち、一部の Fe が Pt との合金を形成して還元される際に生成する原子状酸素 (O*) を Pt 上へ供給し、被毒した CO を酸化除去するため、リッチ条件での NO_x 還元性が向上することが明らかとなった。

第 4 章では、NSR 触媒の三元活性の向上について記述した。第 3 章と同様に Fe₂O₃ は Pt 上の CO 被毒を緩和するため、および、Fe₂O₃ が酸素貯蔵放出性能を示すため、Fe₂O₃ 添加触媒が基準触媒より高い三元活性を示すことがわかった。

第 5 章では、PM 酸化触媒の LC 状態での活性向上について記した。銀粒子の周りをセリア微粒子が覆った新奇な微細構造 (Rice-ball 構造と命名) を有する CeO₂-Ag 触媒の合成に成功し、含浸法による Ag/CeO₂ や粉末混合法による Ag+CeO₂ 触媒と比較した。その結果、TC と LC のいずれも CeO₂-Ag 触媒が最も高い活性を示し、TC から LC になる際の活性低下も最も小さかった。酸素昇温脱離法と ESR 法による解析から、Ag 表面上で生成した原子状酸素 (O*) が、Ag と CeO₂ との界面で超酸化物 (O₂⁻) 種に変わり、CeO₂ 表面を移動しさらに PM へ移動して酸化する反応機構を推定した。また、Ag 粒子には最適な粒子径が存在することと、Ag と CeO₂ の界面を多く形成することが両立するので、Rice-ball 構造は酸素活性種の生成に最適であると考えた。CeO₂-Ag 触媒は酸素活性種を多く生成するので、LC 状態でも高活性を発現すると結論した。

第 6 章では、Ash 堆積による非接触状態での PM 酸化活性の向上について述べた。コーゼライト板上に μm オーダーで触媒、Ash と PM を積層させた多層板状試料を用いて CeO₂-Ag 触媒に Ash が堆積した場合の PM 酸化挙動を測定した。その結果、CeO₂-Ag 触媒は PM と非接触状態でも Ash 堆積厚さ約 100 μm まで活性を発現することを見出した。それは同条件で Ash が堆積した CeO₂ や Ag/CeO₂ 触媒より高かった。CeO₂-Ag 触媒と Ash との混合物の ESR 解析の結果、触媒上で生成した O₂⁻種が Ash 上への移動することが示されたことから、CeO₂-Ag 触媒で生成した酸素活性種が Ash へ移動し、さらに PM へ移動して酸化する反応機構を推定した。CeO₂-Ag 触媒は酸素活性種を多く生成するので、PM と非接触状態でも高活性を発現すると結論した。

第 7 章では、触媒付 PM 捕集フィルターの耐 Ash 堆積性の向上について記述した。CeO₂-Ag をコートした触媒付 PM 捕集フィルターについて、実際の Ash を堆積させた時の PM 酸化活性をモデル活性試験および可視化試験で解析し、現状技術である Pt/Al₂O₃ 触媒付 PM 捕集フィルターと比較した。その結果、CeO₂-Ag 触媒付 PM 捕集フィルターは、Ash 堆積量で約 40 g/L、堆積厚さで約 100 μm まで PM 酸化活性を発現した。一方、後者は PM 酸化活性が低く、Ash が堆積するとすぐに活性を消失した。従って、CeO₂-Ag の適

用による触媒付 PM 捕集フィルターの耐 Ash 堆積性向上効果が明らかとなった。

以上の結果より、酸素の活性化と酸素活性種の利用の観点から、NSR 触媒への Fe_2O_3 添加による耐硫黄被毒性と耐熱性の向上、および、Ag と CeO_2 との形態制御による PM 酸化触媒の LC 状態での活性および耐 Ash 堆積性の向上に関する知見が得られた。 Fe_2O_3 添加 NSR 触媒のコンセプトは、ガソリンリーンバーンエンジン車に世界初の NSR 触媒として実用化された。また、 CeO_2 -Ag 触媒付 PM 捕集フィルターもディーゼル車での実用化に向けて検討中である。ここで得られた酸素活性化と酸素活性種の利用のコンセプトは、NSR 触媒や PM 酸化触媒の更なる性能向上に適用され、さらに、その他の固体触媒反応へ展開されることが期待される。