

論文の内容の要旨

論文題目 自動車排気ガスの吸着材、浄化触媒に関する研究

氏名 金沢孝明

自動車からの排気ガスを浄化するための触媒および吸着材の研究をこれまで進めてきた。自動車の排気ガスはその排出挙動から大きく2種類に分類される。1つはエンジン始動直後、まだ触媒が暖機してないためにそのまま排出される高濃度のガスで、自動車のエミッションの大半を占めている。もう1つは触媒が暖機した後に、完全には浄化しきれずに僅かに漏れ出す低濃度のガスである。自動車の排気エミッションはこの2種の総和からなる。

先ず一つ目のエンジン始動直後に排出される高濃度ガスの内、排出量が多いHCに着目し、一時的に保持させるための吸着材に関する研究を進めた。自動車の排気ガス中のHCは $C_1 \sim C_{11}$ ぐらいまで何百種類も存在し(図1)、それらを触媒が暖機するエンジン始動後30秒間だけ保持し、触媒が暖機した後に少しずつ脱離させて触媒で浄化させる事を考えた。先ず吸着材として排気ガス温度に耐えうる材料としてゼオライトを選定し、そのSi/Alの影響を調査した。Si/Alが低いほどオレフィンの吸着量が多いが、排気ガスの様な H_2O 存在化では逆の現象が見られ、Si/Alが高いほどHCの吸着量が多くなる事がわかった(図2)。細孔径と吸着HC種の大きさの関係を調査したところ、各種HCのサイズ+1Åの細孔径を有するゼオライトが必要であることがわかった(図3)。実際の排気ガスを用いて試験した結果、Y型とZSM-5の1:3の混合により、 C_2 を除く全HCを吸着可能であることが確認できた。さらに C_2 を吸着させるために細孔径が合うフェリエライトへのAgのイオン交換を試みた。Agフェリエライトを用い

ることによりエチレンの吸着も可能になり、それら3種のゼオライトを排出 HC 組成に合わせて混合することにより、車両試験で90%以上もの HC をエンジン始動後40秒間も吸着保持可能であるとの結果を得る事が出来た(図4)。

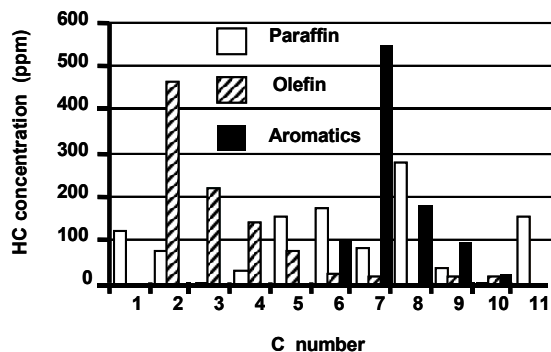


図1. 自動車排ガス中の HC 種

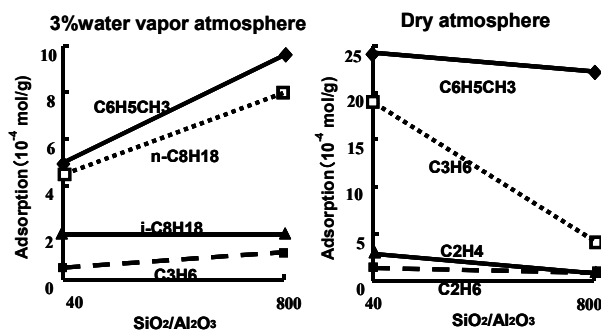


図2. ゼオライトの Si/Al 比と HC 吸着(ZSM5)

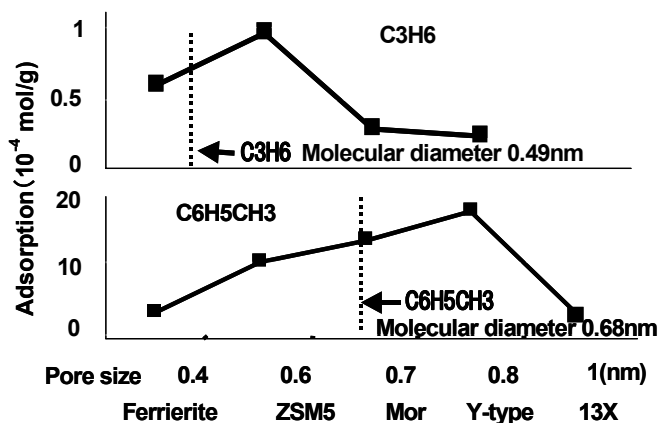


図3. ゼオライト細孔径と吸着量の関係

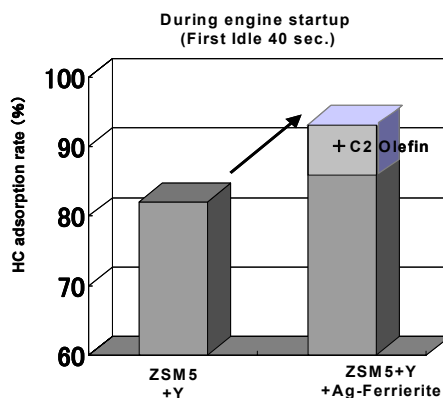


図4. 車両での HC 吸着率

次に排気ガス浄化触媒が暖機された後のエミッション低減の検討を進めた。触媒暖機後に浄化しきれない排気ガスは、HC はほぼ浄化されるのに対し、NO_xが多くを占めている。排出挙動を調査すると車両加速時に一瞬排気ガス雰囲気酸素過剰雰囲気にならずしてNO_xが還元できなくなっていた。三元触媒には雰囲気変動を吸収するための酸素貯蔵能を有する助触媒であるCeO₂が添加されているが、そのCeO₂が熱劣化により酸素貯蔵能が減少していくことが、触媒暖機後にも僅かにNO_xが排出される主要原因である事がわかった。CeO₂の安定化対策として、過去ZrO₂との固溶材料を開発してきたが、ここではそのCe-ZrO₂固溶体の熱安定性をさらに向上する検討を進めた。酸素貯蔵能が耐久後に劣化するのは、Ce-ZrO₂固溶体そのものが焼結して比表面積が低下する事と、それに担持してある貴金属がシンタリングして酸素の出入り口が減少するためである(図5)。Ce-ZrO₂固溶体の焼結を防ぐ手段として「ACZ」と呼ぶAl₂O₃-CeO₂-ZrO₂の複合化酸化物の検討を進めた(図6)。作製したACZ中のCeO₂は狙いどおりZrO₂と固溶体を作成しており、そのCe-ZrO₂固溶体微粒子がAl₂O₃内に分

散している状態であることが確認できた。1000℃耐久後も ZrO_2 単層も見られずに $Ce-ZrO_2$ 固溶体は安定であり、また $Ce-ZrO_2$ 固溶体の焼結も抑えられる事が確認できた。ACZ の酸素貯蔵能を測定した結果、高温では Ce が 3 価と 4 価を行き交う理論値近い値を確保でき、耐久後の低温酸素貯蔵能も向上 (300℃で倍以上) した (図 7)。

ACZ を用いてモノリス触媒化し、実際にエンジンに取り付けて 950℃100 時間耐久試験を行った結果、出ガスの酸化雰囲気になる頻度の減少を確認できた。また $Ce-ZrO_2$ 固溶体の焼結が抑制された他に、貴金属のシンタリングも酸化雰囲気になり難くなったために抑制されている事を確認した (表 1)。助触媒 ACZ を用いた 3 元触媒は車両試験では NO_x エミッションが従来の助触媒を使用した場合と比較し 20%低減し、HC も 10%低減できた。

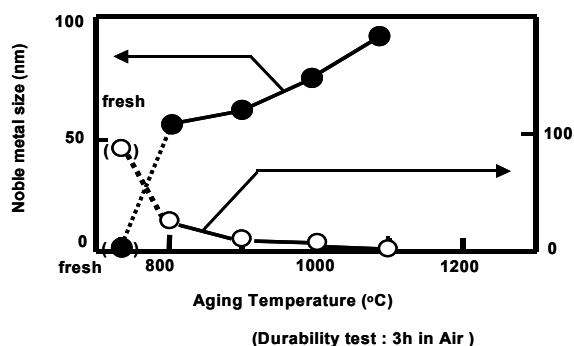


図 5. 耐久温度と CZ の比表面積、Pt 粒径

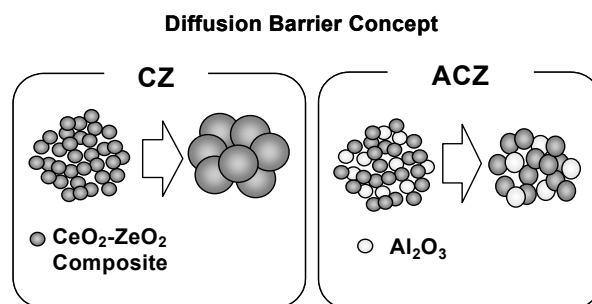


図 6. ACZ コンセプト

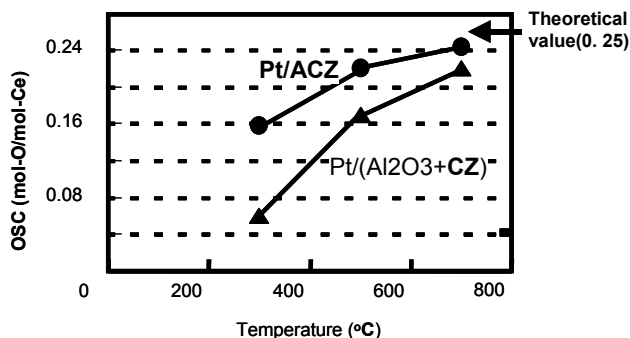


図 7. 耐久後の酸素貯蔵能

表 1. 耐久後の CZ 粒径と Pt 粒径

	Particle size (nm)	
	CZ	Pt
Conventional Cat (CZ added)	17.2	23.7
Developed Cat (ACZ added)	8.7	19.6

さらに貴金属のシンタリングを抑制する手法を検討した。従来は貴金属を担持する担体との相互作用で耐久後のシンタリングを抑える手法が主であった。ここでは貴金属を物理的に担体に固定する手法を試みた。MFI の多結晶体に Pt アンミン塩を用いて担持し、比較として $\gamma-Al_2O_3$ に Pt を担持した触媒を作製し、シンタリング現象が確認しやすい空气中 800℃5 時間耐久試験を行った。初期の 3 元活性は Pt/MFI が僅かに比較触媒に劣っていたが、耐久後の活性は優れていた。CO パルス吸着法にて Pt 粒径を測定したところ比較触媒より Pt/MFI の方が顕著にシンタリングが抑制されている

事が確認できた (図 8)。耐久後の Pt/MFI の表面を SEM で観察したところ、表面に観察される Pt は大きくシンタリングしており、CO パルス吸着法の結果と矛盾していたが (図 9)、耐久後の Pt/MFI の内部を調査するために粉末を樹脂埋めしてスライスし、TEM 観察した所、MFI 多結晶体内の粒界部 (単結晶同士の境界面) に CO パルスで確認された微細な Pt が存在している事がわかった。Pt は粒界の隙間以上の大きさにシンタリングできずにそこに固定化されていた (図 10)。さらに貴金属の物理固定効果が高めるために、MFI 外表面の物理固定できない貴金属の固定や、MFI 多結晶粒界部中の貴金属のさらなる固定化を試みた。Pt/MFI にテトラメトキシシランを含浸させた触媒を作製した。それを耐久して触媒性能調査や状態解析を比較検討した。テトラメトキシシランを用いた Pt/MFI の三元触媒活性は 1000°C 耐久後でも明確に優位性を保っていた。MFI 多結晶粒界部中の貴金属は TEM 観察結果から、見た目は完全に閉塞されており、MFI 結晶外表面の貴金属までも、その貴金属中心にテトラメトキシシランが加水分解したと思われ、1 粒子ごとに SiO₂ でコートされているのが観察された (図 11)。活性測定結果から貴金属はアクティブであり、見た目には完全に閉塞されていても実際には SiO₂ 層がガスを通すことは明らかだった。このテトラメトキシシラン処理により、テトラメトキシシランを用いない場合と比較し、外表面の Pt までもシンタリング抑制することが可能になった。この貴金属の物理固定の研究は、現在もまだ研究途上であり、実際には用いられてないものの、今後は新たな材料にも展開し、いずれは実際に触媒上の貴金属シンタリング抑制手法として貢献できると手法であると考えている。

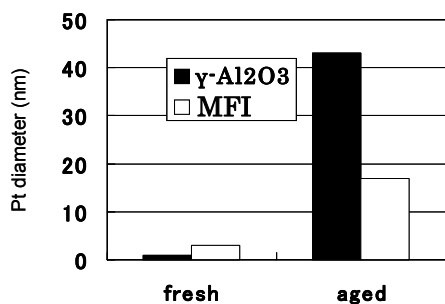


図 8. 耐久後の Pt 粒子径 (CO パルス)

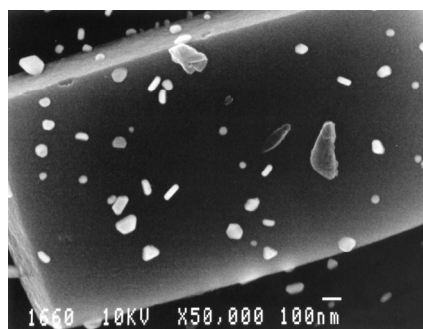


図 9. 外表面の粗大 Pt 粒子

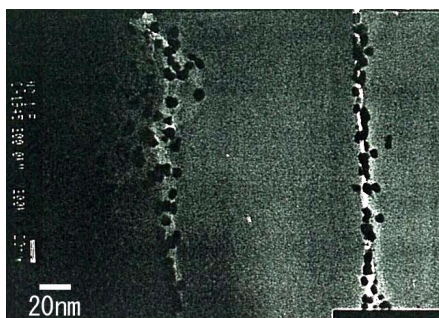


図 10. 結晶粒界に固定された Pt 粒子

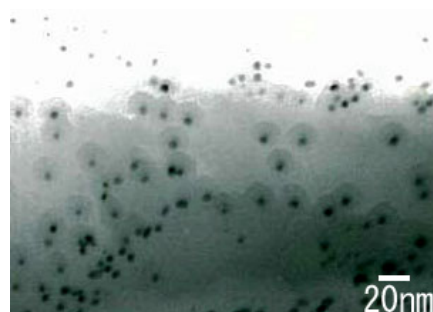


図 11. SiO₂ コートされた外表面の Pt 粒子