

## 高耐熱性三元触媒

小澤正邦, 木村希夫, 曾布川英夫, 横田幸治

## Highly Thermal-resistant Three-way Catalyst

Masakuni Ozawa, Mareo Kimura, Hideo Sobukawa, Koji Yokota

## 要 旨

環境保全の意識の高まりとともに自動車排ガス浄化用触媒に対して一層の性能向上が望まれている。欧州でのアウトバーン走行等にも耐えうる高性能高耐熱性三元触媒の研究開発をおこなった。実車およびモデル耐久後の種々の触媒を解析した結果、高温劣化の要因には、(1) 貴金属のシンタリング、(2) 担体の熱変化、(3) 助触媒の熱変化があることがわかった。触媒に含まれる重要な成分である貴金属、担体、助触媒のうち、後二者の主成分であるアルミナ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) とセリア ( $\text{CeO}_2$ ) に着目し、これらの耐熱性と触媒性能の

向上効果について検討した。アルミナ担体の耐熱性を向上するためにはアルミナの相転移抑制が重要であり少量のランタン添加が大きな効果を示すことがわかった。一方、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ 系の複合酸化物がセリアに比べ耐熱性と酸素ストレージ能に著しく優れていることを見いだした。これらの結果をもとに試作した三元触媒は900 以上での高温下にさらされても良好な性能を維持し、触媒の耐久性能が大きく高まることが明らかになった。

## Abstract

Thermal resistant automotive (three way) catalysts were developed with particular attention to oxide materials such as supports and promoters.

Various analytical techniques were used to the study of the catalytic materials subjected to durability tests. The study revealed dominant causes for the catalyst degradation under high temperatures, such as sintering of precious metals, surface area reduction of supports and deactivation of promoters. Modification of alumina with small amount of

rare earths resulted in large improvement of thermal stability of catalyst support. The study of promoters revealed that complex oxides in cerium-zirconium-lanthanum systems was useful in providing excellent oxygen storage components in three way catalysts.

Catalyst design concept is described for the development of catalysts suitable for operations under thermally severe conditions at above 900 .

## キーワード

自動車用触媒, 排ガス, 窒素酸化物, 炭化水素, 一酸化炭素, 酸化セリウム, アルミナ担体, 酸素ストレージ能力, 耐熱性

1. はじめに

自動車排ガス浄化用触媒は、エンジンより排出される一酸化炭素 (CO)、窒素酸化物 (NO<sub>x</sub>)、炭化水素 (HC) の有害な三成分の浄化のため、1977年頃より導入され、現在ではほとんどのガソリン車に搭載されている。

三元触媒の研究開発は、これまで鋭意進められ、種々の改善がなされてきた<sup>1)</sup>。その結果、優れた浄化性能と耐久性を備えた触媒成分として、白金 (Pt)、ロジウム (Rh) などの貴金属を主体とする触媒が開発され、現在、Fig.1に示すような三元触媒システムが実用化されている。三元触媒は、化学プロセス用触媒

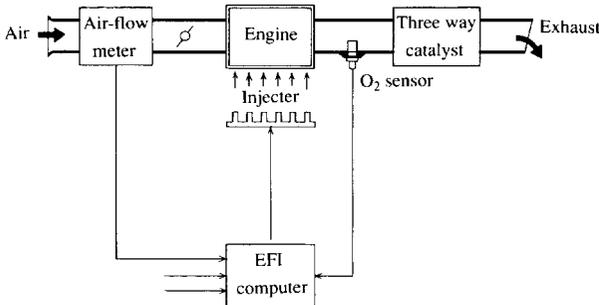


Fig.1 Toyota EFI engine control system.

と異なり、様々なエンジン運転状態で用いられるので、反応ガスの成分、温度、流量の変動が著しく大きい条件下で働くことが必要とされる。また、その設計に対して、触媒自身の性能の高度化はもちろん、トータルなエンジンシステムへの適合が強く要求される。多くの三元触媒は、セラミックや金属のハニカム状モノリス基体上に、アルミナ系担体、貴金属触媒成分および卑金属酸化物助触媒成分を含むコート層が形成された構成となっている。触媒には車の一生の間の性能を保証するほどの高度の耐久性が必要とされるので、浄化反応の設計に加えて材料面からもより高度な触媒設計が求められている。

近年のエンジンの高性能化また排ガス規制の強化によりさらに一層の性能向上が望まれている。Fig.2に近年の規制値の推移を示すが<sup>2)</sup>、将来とも規制強化の傾向にある。地球規模の環境保全の意識の高まりに応じるため解決すべき技術的課題は排ガス浄化用触媒においても山積しているといえる。ここに紹介する高耐熱性三元触媒の研究開発もそのひとつである。例えば、最近排ガス規制が実施された欧州ではアウトバーン走行時にも劣化しない高性能高耐熱触媒が必要である。

本報告では、三元触媒の研究において特に高温下での耐久性向上に関する内容を紹介します。われわれは、触媒の熱的な劣化現象を解明し、触媒材料の最適化を行った。この研究を基にして、実際に耐熱性に優れた三元触媒が実用化されている。

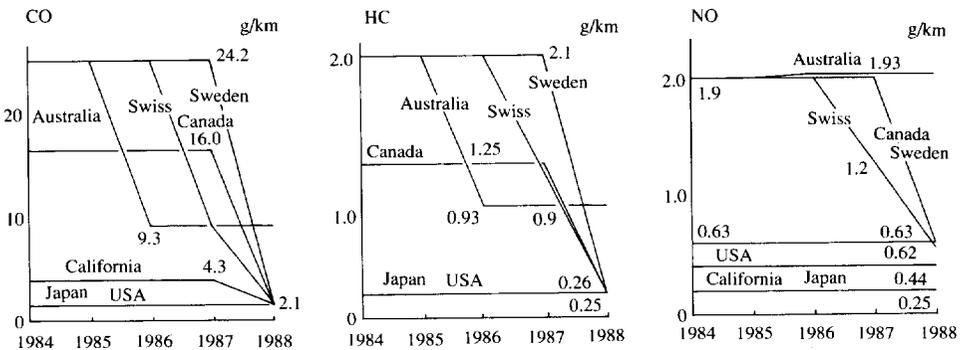


Fig.2 Government regulation for automotive emissions.

## 2. 三元触媒の耐久性におよぼす熱的影響

### 2.1 劣化現象の解析

自動車部品としての触媒を構成する材料は多岐にわたりそれぞれ重要な役割を持っているが、実際に触媒反応に寄与しその劣化特性が重大な性能低下を引き起こすのは、その心臓部であるコート層部分の変化である。Fig.3に八ニカム基体上のコート層を電子顕微鏡で観察した写真を示す。コート層の典型的な成分としては、触媒本体の貴金属成分、アルミナ担体および助触媒であるセリア ( $\text{CeO}_2$ ) が含まれるのが通例である。

触媒の性能低下は、これらの成分の変化が触媒反応に影響するために起こる。三元触媒の劣化は、浄化反応、材料の変化いずれの側面からもきわめて複雑な現象であるが、その要因には大別して次のようなものがある<sup>3, 4, 5)</sup>。

- (1) ガソリンおよびオイル中の鉛、イオウ、リン等、および反応成分による貴金属表面の化学的被毒
- (2) 貴金属のシンタリング (粒成長)
- (3) 貴金属と担体とのSMSI効果

第一の現象は主として低温での化学的な相互作用、第二のものは高温で著しいと考えられ、また第三の現象は固体 - 固体系の化学的相互作用 (Strong Metal Support Interaction) である。

Pt, Rhなどの貴金属は本来優れた三元浄化作用を有している。それらは下地である担体あるいは添加物の性質によっていくぶんかはその性能が変化することが

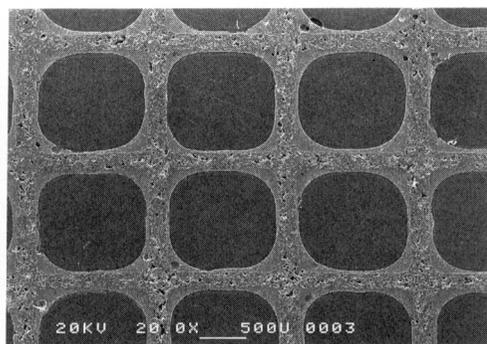


Fig.3 Scanning electron microscopic observation of the cross-section of three way catalyst. The white bar indicate a length of 0.5 mm.

知られているが、高い浄化活性を示すためにはまず貴金属成分が担体上で高分散状態を維持し、反応にあずかる表面がより多く露出していることが必要である。実際の触媒の劣化現象においてはコート層に多くの添加物が含まれている上、実エンジンの運転条件は温度、雰囲気ともに激しく変化するため、モデル系では把握できない様々な現象が複合して起こることが予想される。まず欧州等の地域で遭遇すると想定される高温排ガスによる触媒の劣化現象について、各材料成分の変化の観点から研究した。劣化現象の解明は、モデルガスおよびエンジン排ガスをを用いた耐久試験に供した多くの劣化触媒を用いて行った。さらに、市場での長期使用回収触媒をはじめ、実エンジンに装着した触媒の経時変化についても検討した。

エンジン排気系に触媒コンバータを装着し、運転条件の制御によって、排気温度を750 から950 に調整し、50時間から250時間の耐久試験を行った。触媒の活性評価は、排ガス組成に対応するモデル混合ガスを用い、固定床流通式の評価装置にて昇温しながら、CO, NO<sub>x</sub>, HCの浄化率を測定した。触媒の材料の状態を調べるため、BET法で比表面積を測定するほか、SEM, XRD, EPMA, TEM等の分析装置で触媒を解析した。貴金属成分の粒子径測定のためにはアルミナ等を除去する処理操作を行った。

Pt-Rh触媒の初期性能と耐久後の性能を昇温データと比較すると、耐久触媒では三元成分のいずれも浄化率曲線が高温側へ移動し、触媒が劣化してもはや初期の性能を維持していないことがわかる。Table1に、触媒のNO<sub>x</sub>浄化率が50%の温度 T<sub>50%</sub>、コート層の比表面積、貴金属とセリアの粒子径が耐久条件によってどのように変化したかをまとめて示した。担体の比表面積、貴金属、セリアの粒子径、触媒活性の間には互いに相関があることがわかる。この触媒の場合、特に850 付近以上で熱的な劣化が著しい。

種々の解析により触媒の高温での劣化要因を材料の側面から見ると次のような点が重要であることが明らかとなった<sup>5)</sup>。

- (1) 触媒活性低下は主として貴金属のシンタリングによる。
- (2) アルミナ担体 (コート層) の比表面積低下によって貴金属のシンタリングが起こりやすくなる。
- (3) 高温でセリアのシンタリングと状態変化がある。

Table1 Characterization of three way catalysts subjected to durability tests.

Durability condition						
Temperature ( °C )	750	800	850	900	950	950
Aging period ( h )	50	50	50	50	50	250
T <sub>50%</sub> for NO <sub>x</sub> ( °C )	249	250	265	262	264	282
Remaining fraction of surface area of support ( % )	73	74	52	59	52	41
Particle size of precious metals ( nm )	4.5	5.3	8.8	9.3	10.2	16.8
Particle size of ceria ( nm )	6.5	7.5	8.5	9.9	12.1	15.0

## 2.2 耐熱性向上のための材料設計

貴金属の状態は排ガスの雰囲気によって変化して浄化性能に影響する。例えば、酸化性雰囲気でのRhとアルミナ担体の相互作用<sup>4)</sup>や、Pt-Rh、Pd-Rh合金系の表面濃化現象<sup>6)</sup>などの報告がある。しかし、900以上といった触媒にとってきわめて高い温度で長期間使用される場合には、貴金属粒子の不可逆的なシタリングの影響が著しく大きくなる。触媒性能の劣化度を緩和するには貴金属の量を多くするのが最も簡単であるが、量の増加は資源面コスト面いずれにおいても望ましくなく、またシタリング抑制に対しても適当でないこともある。

触媒担体は貴金属粒子を固定しそのシタリングを防止する役割を持っている。したがって、高温耐久性を高めるにはアルミナ等の酸化物担体の耐熱性を高めることが必要である。セリアは後述するような排ガスの雰囲気変動を抑制する効果（酸素ストレージ能）を持つとされているが、高温耐久後でその変化が大きいことが明らかとなったので、耐熱性を高めるための研究をする必要がある。

貴金属についての従来の研究成果を踏まえ、その量を増やすことなく、高温耐久性の優れた触媒を開発するためには、アルミナ担体と助触媒CeO<sub>2</sub>といった酸化物材料の設計、最適化に着目することが必要であると考えられる。次節以下に、これらについて詳細に述べる。

## 3 触媒担体の耐熱性向上

### 3.1 アルミナ担体の熱的变化

アルミナは触媒担体として最も広く用いられており、自動車触媒でもほとんどの触媒に利用されている。アルミナは比較的安価でありかつ性状も多様性に富んでいる。従来から三元触媒に適した担体の開発も行われており、鉛、イオウ、リン等の成分による被毒劣化を緩和するための検討がなされている。触媒の高温下での挙動解明により、貴金属のシタリングが大きな劣化要因であることが明らかとなった。このシタリング現象は、金属と担体の化学的な相互作用によるといふより、担体の著しいシタリングのため引き起こされると考えられるので、アルミナ自身の熱的变化を解明しそれを抑えることが必要である。

自動車用触媒担体には、適当な比表面積と細孔分布を持つ必要があることから、ガンマ(γ)型やデルタ(δ)型の転移性アルミナが用いられることが多い。これらのアルミナはその製造条件に依存して性状が異なっている。Fig.4に、結晶子の形状に特徴のある2種のアルミナの透過型電子顕微鏡写真を示す。耐熱性には、結晶子の集合状態などの高次構造も影響すると考えられるが、本質的には、結晶子の合体、粒成長をともしシタリングを防止することが必要である。

1000 でのシタリング挙動を調べるため、熱処理時間を変えたγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>について、比表面積を測定した。

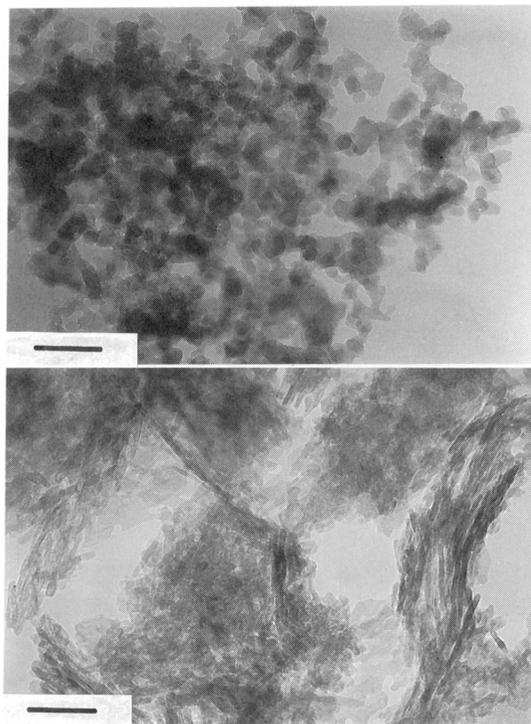


Fig.4 Transmission electron microscopic observation of alumina powders with high surface area. The black bars indicate a length of 50 nm.

Fig.5から次の関係が得られた。

$$(S_0 - S) / S_0 = k \cdot t^{1/n} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 $S_0$ 、 $S$ はそれぞれ初期及び時間 $t$ 後の比表面積、 $k$ は反応速度定数、 $n$ は反応機構によって決まる定数である。このアルミナの場合、 $n = 2.4$ であり、シンタリングが体積拡散に律速されて起こることを示している。X線回折からこのときのアルミナの構造は、加熱時間とともに $\gamma$   $\delta$   $\theta$ と変化することが示され、構造相転移を伴いながらシンタリングを起こすことがわかった<sup>7)</sup>。

アルミナの構造は、熱処理温度の上昇とともに $\gamma$   $\delta$   $\theta$   $\alpha$ と変化し、同時に比表面積が低下する(Fig.6)。また、アルミナの性状により変化の温度領域が異なることもわかった。すなわち、アルミナのシンタリングは、相変化と密接に関連しており、その耐熱性の向上には結晶構造にかかわる改善が必要である。また耐熱担体に適するアルミナの選択も重要であると考えられ

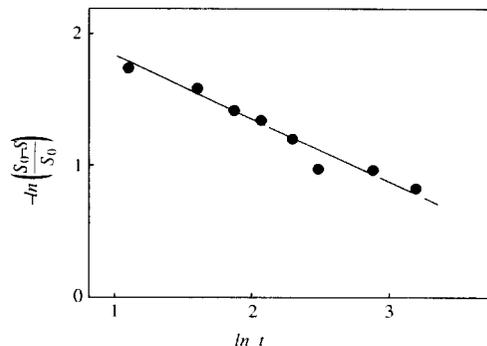


Fig.5 The relation of  $-\ln \{(S_0 - S) / S_0\}$  vs.  $\ln t$  for isothermal sintering of  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  at 1000 .  $t$  is time (second),  $S$  and  $S_0$  are specific surface area at  $t$  and  $t = 0$ , respectively.

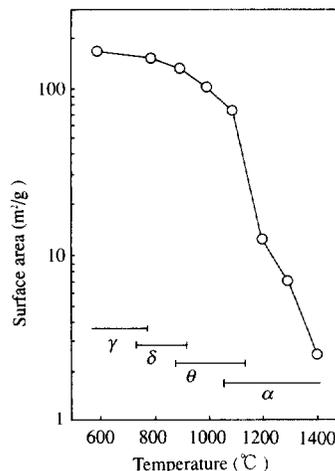


Fig.6 Surface area of alumina support subjected to heat treatment at various temperatures for 5 hours.

る。

### 3.2 修飾効果による耐熱性向上

アルミナ担体の耐熱性を高めるためアルカリ土類や希土類などの元素を添加したアルミナについての研究がなされている<sup>8)</sup>。従来の自動車触媒の製造技術を生かしながら耐熱性の向上策を考えた場合、(1)従来のアルミナに対する制御された添加物修飾による耐熱性向上方法、さらに(2)耐熱性向上に適したアルミナの性状把握に関する研究が必要であると考えられる。

アルミナに異種元素を添加してその修飾効果を期待する場合、その添加物が触媒浄化反応を阻害するものであってはならない。また、逆に触媒反応にとって有利であっても、高温下で材料特性を低下させる元素は使用できない。セリウム (Ce) は酸素ストレージ能などの効果を有する自動車触媒に必要な成分である。また、ランタン (La) は、 $\text{NO}_x$  の浄化反応を促進し低温活性を高める<sup>5)</sup>。また、希土類元素は、パラジウム触媒への添加効果についての系統的な研究から<sup>9)</sup>、浄化反応に対し悪影響がないことが予想される。そこでこれらの成分のアルミナの熱安定性への影響を調べた<sup>10)</sup>。

比表面積  $170\text{m}^2/\text{g}$  の  $\gamma$ -アルミナ粉末に、硝酸塩水溶液を用いた含浸法によって、種々の量の Ce, La 等の希土類元素を添加した。粉末を水溶液に入れ十分攪拌後乾燥しさらに  $600^\circ\text{C}$  で3時間加熱した。その後、 $800\sim 1300^\circ\text{C}$  で加熱し、相変化、比表面積の変化を調べた。

Fig.7にCe, Laおよびその他の希土類を添加したアルミナの  $1200^\circ\text{C}$ 、5時間加熱後の比表面積を示す。無添加のアルミナは  $12\text{m}^2/\text{g}$  であるのに対し、Ce, La等を添加すると3倍以上の高い比表面積を維持している。イオン半径に対してプロットすると、その効果はCeのみがやや劣るが、他はイオン半径とともにわずかに高くなる。Fig.8に、 $1200^\circ\text{C}$ 、5時間で加熱後のアルミナの比表面積とCe, Laの添加量の関係を示す。その効果はCeよりLaにおいて大きく、 $1\text{mol}\%$ 付近の最大の効果を

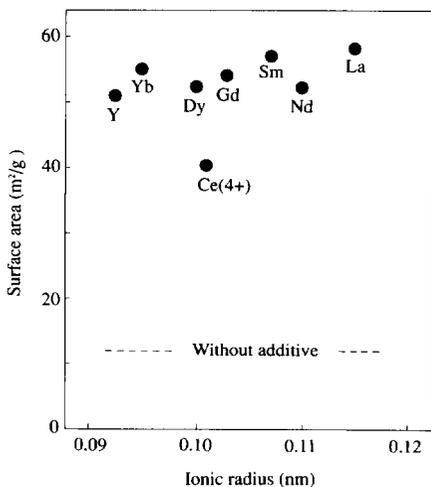


Fig.7 Surface area of alumina modified with rare earths (1mol%) heated in air at  $1200^\circ\text{C}$  for 5 hours.

を示した。このときの比表面積はCe添加で  $40\text{m}^2/\text{g}$ 、La添加で  $58\text{m}^2/\text{g}$  であった。X線回折によれば、無添加アルミナは  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  に相転移しているのに対し、Ce添加の場合は少量の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  はあるが主に  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  であり相変化が抑制されていた。La添加の場合にはすべて  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  であり、 $\alpha$ 化 ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  への相転移) が起こっていなかった。添加量が多くなると、Ce添加では  $\text{CeO}_2$  相が、La添加では  $\text{LaAlO}_3$  相がそれぞれいずれも粗大粒子の状態と生成しており、これらが比表面積を低下させていると考えられる。

実用触媒では常時  $1200^\circ\text{C}$  のような高温にさらされることはないが、使用条件によって触媒上の発熱などもあり極端な温度上昇が起こることが想定される。長期間の使用中に累積された熱履歴はアルミナ担体の熱的变化を引き起こすと考えられる。アルミナの熱分析のデータからも、Ce, La添加が  $\alpha$ 化の温度を引き上げる効果をもたらすことがわかった。昇温速度と転移温度の関係から求められる  $\alpha$ 化の活性化エネルギーは、無添加およびCe添加に比べLa添加アルミナの方が高かった。これは、 $\alpha$ 化のような構造相転移に対してLa添加がCe添加の場合とは異なる構造安定化の効果を与えることを示唆している。ガドリニウム (Gd) をプローブに用いた電子スピン共鳴の解析によれば、Ceはアルミナ上に  $\text{CeO}_2$  として存在するのに対し、Laは  $\text{La}_2\text{O}_3$  や  $\text{LaAlO}_3$  ではなくアルミナに固溶していると考えられる。すなわち、Ceの効果はアルミナの表面に限られ、アルミナ結晶子の粒子間の合体を阻害するなどの外因的なものであるの比べ、Laではアルミナの構造に直接影響を与えることで、より優れた耐熱性向

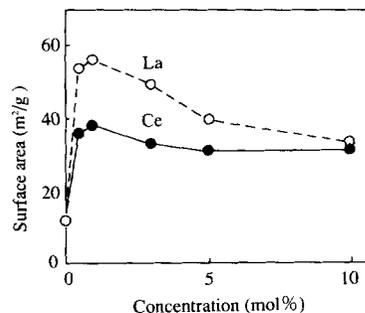


Fig.8 Surface area of alumina with different concentrations of La and Ce, heated in air at  $1200^\circ\text{C}$  for 5 hours.

上効果をもたらしている。したがって、La添加では、使用するアルミナに対して添加量と修飾プロセスの制御をすることによってその効果を最適化するような配慮が重要であると考えられる。

#### 4 助触媒成分 (CeO<sub>2</sub>) の耐熱性と活性向上

##### 4.1 三元触媒におけるCeO<sub>2</sub>と役割

三元触媒にセリウムを添加すると次のような利点がある<sup>11, 12, 13</sup>。

- (1) 貴金属の分散性向上
- (2) 水性ガスシフト反応の促進
- (3) 酸素ストレージ効果

第一の点は、前記のアルミナ担体の耐熱性向上効果と密接な関係がある。同時に、SMSI効果による各種貴金属との相互作用も考えられる。第二の水性ガスシフト反応は、 $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ で示される浄化反応に寄与する素反応である。第三の酸素ストレージ作用は、実用上重要であるばかりでなく酸化物の非化学量論性にかかわる性質として興味深いものである。

酸素ストレージ能 (Oxygen Storage Capacity; OSC) は、三元触媒の研究の中でFord自動車のGandhiらによって最初に提案され<sup>11</sup>、その後も貴金属による浄化反応と並んで浄化性能にかかわる重要な研究課題となっている。エンジンから放出される排ガスは、エンジンの運転条件によってその成分が大きく変動する。触媒浄化性能は排ガス中の空気 (Air) と燃料 (Fuel) の重量比である空燃比 (A/F) に依存して、模式的にFig.9のように変化し、理論空燃比 (A/F=14.6) で三元成分の最大浄化活性を示す。Fig.1のシステムにおいて、酸素センサーを用いて酸素量を測定し、フィードバック制御によって流入する燃料あるいは空気量を変化させることで、A/Fの最適値が維持されている。しかし、フィードバックの特性上、A/Fには時間的な変動が生じている。したがって、A/F条件は理想的でなく、この組成変動は触媒自身によって抑制することが望ましい。セリア (CeO<sub>2</sub>) は、次のような反応によって、気相中の酸素の吸蔵、気相への酸素の放出に関与し、個々の触媒の近傍での雰囲気変動を抑制し、全体として三元浄化活性を高く保つ役割をしている。



高温での長期使用による材料の変化は、貴金属、アルミナ担体ばかりでなく、助触媒として添加されている

CeO<sub>2</sub>にもおよび。したがって、三元触媒の高耐熱化には、酸素ストレージ能をもつCeO<sub>2</sub>についても熱安定性の向上を図る必要がある。

##### 4.2 CeO<sub>2</sub>系複合酸化物助触媒の開発

CeO<sub>2</sub>の物性の側面から酸素ストレージ能の向上にかかわる性質を考えると次の二つの点があげられる。

- (1) 非化学量論性制御による酸素の放出吸蔵量の拡大
- (2) 高温下での安定性の向上

CeO<sub>2</sub>は、還元雰囲気さらされると、式(2)の反応によって結晶格子から酸素を失うが、さらに還元が進むとこれ以上酸素を放出できない状態にいたる。比較的低い温度域では雰囲気依存してCeO<sub>2-x</sub>のような非化学量論組成にあるので、利用できる酸素量はこのxの範囲に依存すると考えられる。したがってxの拡大によってストレージの容量を増大することが重要である。さらに高温下での活性低下の原因として、CeO<sub>2</sub>のシタリングや他成分との反応などが考えられ、これを防止することも必要である。

上記(1),(2)の問題に対し、以下のような対策が適当であると考えた。(1)の点に対しては、結晶構造中に酸素欠陥を導入することにより非化学量論組成を拡大しかつ酸素の放出吸蔵を促進する。(2)の点に対しては、CeO<sub>2</sub>の固溶体や複合酸化物を形成して、耐熱性の向上を図る。結晶構造中を混合陽イオン状態とすることによって、シタリングの原因となる陽イオンの拡散が抑制されると考えられる。また、これは高温下でのその他の添加成分との反応防止にも役立つ。

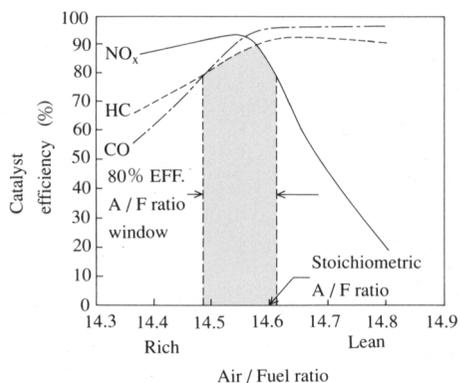


Fig.9 The relation of three way (CO, NO<sub>x</sub> and HC) efficiency vs. the ratio of air/fuel (A/F).

浄化反応にも有利となることを考慮して、CeO<sub>2</sub>に添加する元素を選定し、とくにランタン (La) とジルコニウム (Zr) が優れた効果を有すると判断されたので、CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の複合酸化物について検討した<sup>14)</sup>。

複合酸化物をCe, LaおよびZr塩の熱分解により作製した。1000℃, 5時間熱処理後の生成相についてX線回折で調べた結果をTable2に示す。CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系, CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>系いずれの系でも, CeO<sub>2</sub>側で固溶領域があることがわかった。さらに, La, Zrの添加によってCeO<sub>2</sub>の粒成長が抑制され, 耐熱性向上に有効である可能性が見いだされた。

CeO<sub>2</sub>の酸素放出と酸化性能および非化学量論性の関係を調べるため, CeO<sub>2</sub>とCOの反応をX線回折法によりその場観察する実験を行った。雰囲気酸素(O<sub>2</sub>), 窒素(N<sub>2</sub>), COなどとし, CeO<sub>2</sub>の変化を調べた。Fig.10に, CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>0.8</sub>La<sub>0.2</sub>O<sub>1.9</sub>を700℃に保持し, 雰囲気酸素を4%

O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> = N<sub>2</sub> = 8%CO/N<sub>2</sub>と切り替えた時のCeO<sub>2</sub>(311)回折線の角度変化を示す。この結果はCeO<sub>2</sub>の格子定数がCO雰囲気中にさらされた時間とともに増大したことを示している。その変化はセリウムイオンの価数変化をも考慮した次の反応式に対応している。

$$\text{Ce}^{4+}\text{O}_2 + x\text{CO} \rightarrow \text{Ce}^{4+}_{1-2x}\text{Ce}^{3+}_{2x}\text{O}_{2-x} + x\text{CO}_2 \quad (3)$$

Ce<sup>4+</sup>とCe<sup>3+</sup>のイオン半径はそれぞれ0.097nm, 0.102nmであるので, COとの反応後のCeO<sub>2</sub>の格子定数の増加は, セリウムイオンの一部が4価から3価に変化したことによって説明できる。反応率xの時間変化からCOの酸化反応の律速段階がCeO<sub>2</sub>中の酸素の拡散に支配されていると推論でき, またLaを添加したCeO<sub>2</sub>上でこの反応が促進されることがわかった<sup>15)</sup>。

CeO<sub>2</sub>の活性酸素の評価をパルス反応法を用いて行った。試料をO<sub>2</sub>中800℃で前処理後, ヘリウムガス中で昇温しながら, COをパルス状で導入しCO<sub>2</sub>への反応率を測定した。Fig.11に, 1000℃, 5時間熱処理後

Table2 Phase formed in CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system.

(a) CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> system ((Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>)O<sub>2</sub>)

x	Phase	Lattice constant (nm)	Crystallite size (nm)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
0	CeO <sub>2</sub>	0.5412	110	2.9
0.1	CeO <sub>2</sub> s.s.	0.5391	22	9.1
0.15	CeO <sub>2</sub> s.s.	0.5385	16	-
0.2	CeO <sub>2</sub> s.s.	0.5379	12	9.5
0.25	CeO <sub>2</sub> s.s.	0.5381	11	-
0.3	CeO <sub>2</sub> s.s. + C <sub>1</sub>	0.5381	9	12.5
0.4	CeO <sub>2</sub> s.s. + C <sub>1</sub>	-	-	-

ss.:solid solution, C<sub>1</sub>:cubic fluorite-type oxide

(b) CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system ((Ce<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>)O<sub>2-x/2</sub>)

x	Phase	Lattice constant (nm)	Crystallite size (nm)	Surface area (m <sup>2</sup> /g)
0	CeO <sub>2</sub>	0.5412	110	2.9
0.05	CeO <sub>2</sub> s.s.	0.5418	44	-
0.1	CeO <sub>2</sub> s.s.	0.5432	19	8.2
0.15	CeO <sub>2</sub> s.s.	0.5450	13	-
0.2	CeO <sub>2</sub> s.s. + C <sub>2</sub>	0.5450	13	-
0.3	CeO <sub>2</sub> s.s. + C <sub>2</sub>	-	-	-
0.5	CeO <sub>2</sub> s.s. + C <sub>2</sub>	-	-	-

ss.:solid solution, C<sub>2</sub>:cubic fluorite-type oxide

の $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ 、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ についての結果を示す。活性は



の順に高いことがわかる。この結果は、1000 での熱安定性をも含むものであり、Ce - LaおよびCe - Zr系酸化物が高耐熱性を持つ酸素ストレージ能物質として $\text{CeO}_2$ よりも優れることを示している。さらに、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ をアルミナ担体に担持後1000 で熱処理した状態でCOパルス反応を行った結果をFig.12に示す。 $\text{CeO}_2$ が比較的早く失活するのにに対し $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$ では活性は保たれ、アルミナ担持状態でも複合酸化物形成による $\text{CeO}_2$ 活性向上効果があらわれることがわかる。

三元触媒の浄化性能に対する複合酸化物の効果を調べるため、物理的な混合によりPtモデル触媒を作製し

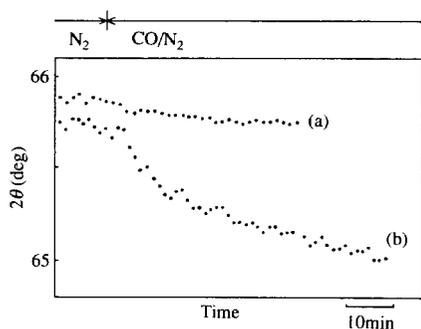


Fig.10 Variation of diffraction angle  $2\theta$  of (311) diffraction lines for (a) $\text{CeO}_2$  and (b) $\text{Ce}_{0.8}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ . Flowing gas of  $\text{N}_2$  was changed to 8%  $\text{CO}/\text{N}_2$  at 700 .

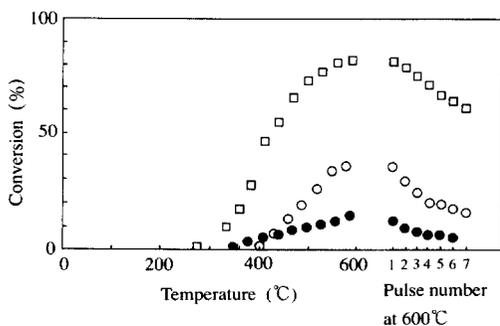


Fig.11 The oxidation conversion of CO pulsed for  $\text{CeO}_2$  ( ),  $\text{Ce}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  ( ) and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  ( ).

た。Fig.13に浄化性能のCOとNOの平均浄化率で比較した結果を示す。これらの触媒では、PtとCe等の酸化物が分離してアルミナに担持されているので、酸化物自身の酸素ストレージ能を比較できる。Pt触媒の動的条件下での浄化率は $\text{CeO}_2$ 添加によって向上するが、 $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ 系の固溶体および複合酸化物を形成して添加した場合にはその効果はさらに大きいことがわかる。 $\text{CeO}_2$ と $\text{ZrO}_2$ が分離状態の場合には $\text{CeO}_2$ のみの性能と

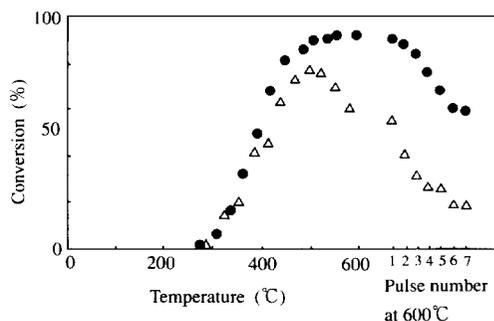


Fig.12 The oxidation conversion of CO pulsed for alumina-supported  $\text{CeO}_2$  ( ) and  $\text{Ce}_{0.8}\text{Zr}_{0.2}\text{O}_2$  ( ).

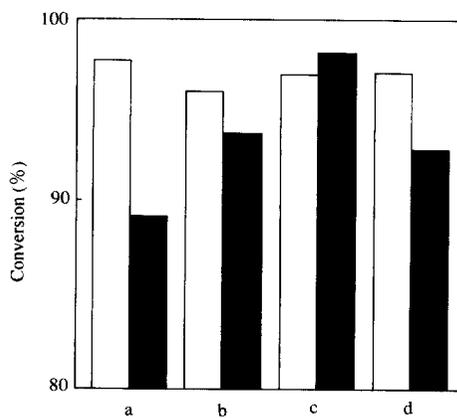


Fig.13 The average conversion of CO and NO under static ( ) and dynamic ( ) condition at 550 for model Pt catalysts, (a)Pt, (b)Pt and  $\text{CeO}_2$ , (c)Pt and Ce-Zr complex oxide and (d)Pt,  $\text{CeO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$ . All components were supported by alumina powder.

大差がなく、固溶体および複合酸化物を形成することが、活性向上に重要であることを示している。

## 5 開発触媒の性能

以上のような検討結果を基に、高耐熱性三元触媒の設計を行った。担体にLaによる修飾効果を最適化した転移性アルミナを用い、酸素ストレージ能を持つ助触媒成分としてCe-Zr系複合酸化物を用いた。触媒の調製は、従来の工業的方法にしたがって行った。このように、貴金属成分に変更をほどこすことなく、酸化物の検討によって、900 以上の排ガスに長期間さらされても良好な性能を維持する高耐熱性を実現できた。Fig.14に触媒性能の比較結果を示す。耐久性は大きく向上し、使用条件の厳しい欧州・米国市場においても適する高耐熱触媒が開発された<sup>16)</sup>。

## 6 まとめ

自動車排ガス浄化用触媒は、1970年代以降多くの技術者の努力によって自動車に不可欠なものとして定着してきた。高耐熱性能の向上は、従来の貴金属成分の研究成果の上にさらに酸化物材料の最適化を図ることによって達成することができたものである。しかしながら、新しいエンジンシステムへの適合に対応するために、システム自身の設計、また触媒のコンバーターとしての設計から触媒反応のより詳細なメカニズムの研究、さらに新しい触媒反応をめざした触媒表面の設計制御とそこでの反応の基礎研究にいたる、広範囲の

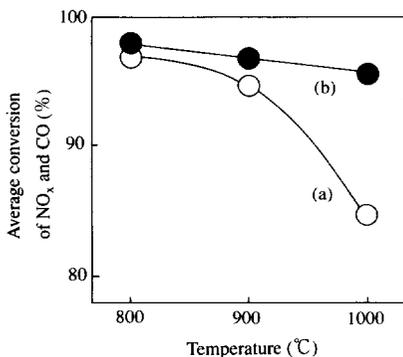


Fig.14 The average conversion of CO and NO<sub>x</sub> for (a) reference catalyst (○) and (b) developed catalyst (●), subjected to thermal durability tests.

研究を援用してより優れた触媒を開発することが必要になってきている。また、近年の地球規模での環境保全の意識の高まりのなかで様々な制約を受けつつ解決すべき課題が山積しているのが現状である<sup>17)</sup>。今後の環境触媒の開発にあたっては従来にもまして多角的なアプローチにより、問題解決に向けて努力することが必要になると考えられる。

最後に、本研究の遂行にあたり、トヨタ自動車㈱とキャタラー工業㈱の関係各位に多大なご協力をいただいたことを感謝します。

## 参考文献

- 1) 大橋正昭：触媒, 29(1987), 598
- 2) 自動車産業の概況1991(トヨタ自動車㈱,1991), 36
- 3) Miyoshi, N. : SAE Tech. Pap. Ser., No.852219, (1985), 5p.
- 4) Yao, H. C., Japer, S. and Shelef, M. : J. Catal., 50(1977), 407
- 5) Miyoshi, N., Matsumoto, S., Ozawa, M. and Kimura, M. : SAE Tech. Pap. Ser., No.891970, (1989), 8p.
- 6) Muraki, H., Sobukawa, H., Kimura, M. and Isogai, A.: SAE Tech. Pap. Ser., No.900610, (1990), 7p.
- 7) 小澤正邦, 木村希夫：粉体および粉末冶金, 37(1990), 466
- 8) a)大内日出夫, 堀尾友一, 八巻直臣：石油誌, 19(1976) 857  
b)Schaper, H., Doesburg, E. G. M. and Delesh, R. G. : Appl. Catal., 7(1983), 211  
c)Machida, M., Eguchi, K. and Arai, H. : J. Catal., 103(1987) 385  
d)Kato, A., Yamashita, H., Kawagoshi, H. and Matsuta, S. : J. Am. Ceram. Soc., 70(1987), C157  
e)Oudet, F., Coutine, P. and Vejux, A. : J. Catal., 114 (1988) 112
- 9) a)Muraki, H., Shinjoh, H., Sobukawa, H., and Yokota, K. : Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25(1986), 202  
b)Muraki, H. : SAE Tech. Pap. Ser., No.910842, (1991), 10p.
- 10) Ozawa, M. Kimura, M. and Isogai, A. : J. Less-Common Met., 162(1990), 297
- 11) Gandhi, H. S., Piken, A. G., Shelef, M., Delosh, R. G. : SAE Tech. Pap. Ser., No.760201, (1976), 11p.
- 12) Yao, H. C. and Yao, Y. F. Yu. : J. Catal., 86(1984), 254
- 13) Schlatter, J. C., Mitchell, P. J. : Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 19(1980), 288
- 14) Matsumoto, S., Miyoshi, N., Kanazawa, T., Kimura, M. and Ozawa, M. : Catalytic Science and Technology vol.1, Ed. by Yoshida, S., Tabezawa, N. and Ono, T., (1991), 335, Kodansha-VCH
- 15) Ozawa, M., Kimura, M. and Isogai, A. : J. Mater. Sci., 26 (1991), 4818
- 16) 木村希夫, 小澤正邦, 松本伸一：第3回機能性不定比金

属酸化物研究会予稿, 触媒学会, (1990), 5

- 17) 横田幸治, 第11回表面科学セミナー予稿集, 表面科学会, (1991), 149

## 著者紹介



小澤正邦 Masakuni Ozawa

生年：1957年。

所属：物性研究室。

分野：無機化学（触媒材料の開発，材料  
キャラクタリゼーション，格子欠  
陥物性の研究）。

学会等：日本化学会，応用物理学会，日  
本セラミックス協会会員。  
工学博士。



木村希夫 Mareo Kimura

生年：1941年。

所属：ミクロ解析研究室。

分野：機器分析に関する研究。

学会等：金属学会，触媒学会会員。



曾布川英夫 Hideo Sobukawa

生年：1953年。

所属：触媒開発研究室。

分野：自動車用触媒に関する研究開発。

学会等：触媒学会，石油学会会員



横田幸治 Koji Yokota

生年：1953年。

所属：触媒反応研究室。

分野：排気浄化触媒に関する研究。

学会等：日本化学会，触媒学会，石油学  
会会員