

NO_x 浄化触媒の耐熱性能向上に関する研究

学位論文内容の要旨

我々の生活, 産業活動において自動車は欠かせない存在となっており, 今後は日米欧といった先進国のみならず, 発展途上国も併せ, 需要がますます伸びると考えられる. その一方で, 自動車から排出される NO_x による大気汚染が顕在化しており, 触媒による高度な浄化が要求されている. 本論文は, 自動車向け NO_x 浄化触媒の研究開発に取り組んだ結果をまとめたものである.

第一章では, 本研究に関する背景と課題を明示し, 本研究の目的を述べた. ガソリン自動車に対しては省資源と地球温暖化への意識の高まりから燃費の改善が求められている. 一方でエンジンから排出される NO_x の排出規制は年々厳しくなっている. これらの要求に対し, 燃費の改善と排ガス規制のクリアを両立できる手段として, NO_x 捕捉型触媒を用いたリーンバーンエンジンシステムの開発が進められている. NO_x 捕捉型触媒は既に実用化されているが, 大排気量車及び欧州車への適用拡大を考えた場合, 排ガス温度が高まる為, 触媒耐熱性能の一層の向上が必須である.

上記の状況を踏まえて, 本研究では NO_x 捕捉型触媒の耐熱性能向上を目的とした. 研究対象とした NO_x 捕捉型触媒はハニカム形状であり, 大きく分けて, NO を酸化する為の貴金属成分, 酸化された NO_x を捕捉する為の塩基成分, 活性成分を高分散させるための担体の三要素から構成されている. 本研究ではそれぞれの構成要素について改良を加えることで, 触媒の耐熱性能向上を試みた.

第二章では貴金属成分の耐熱性能向上を目的とした. 具体的には NO 酸化成分として従来から使用されている Pt のシンタリング防止に取り組んだ. Pt は高い NO 酸化性能を有するが, 800 °C 以上の熱処理により性能が低下する. そこで耐熱性を有する Pd を添加した. その結果, 得られた Pt-Pd 触媒は熱処理後においても高い NO 酸化性能を維持した. Pd は Pt と合金粒子を形成し, Pd 含有量が多い Pt-Pd 粒子ほどシンタリングが抑制されていることを見出した. 一方で, Pd 含有量とともに NO 酸化反応の TOF は減少していた. その結果, 熱処理後の Pt-Pd 触媒の NO 酸化性能に対して, Pt と Pd の添加割合には最適値が生じることを明らかにした.

第三章では NO_x を捕捉する為の塩基成分である Na のシンタリング防止に取り組んだ. Na と他成分との複合酸化物を形成させることで, 熱的安定化を狙った. Na と複合酸化物を形成させる成分選定の指標として, 柳田の固溶体生成理論を用いた. 選定した複数の成分について, NO_x 浄化性能を評価した結果, NaTi 系触媒 (基準触媒) と比較して, Mn 添加により熱処理後の活性が飛躍的に高まることを見出した. 得られた NaMn 系触媒について, XRD 測定から, Na と Mn とが複合酸化物を形成していること, 及び CO₂ 吸着量測定から, 熱処理後においても狙い通り表面塩基量が維持されていることを確認した. 実用車両を使用した評価においても NaMn 系触媒は高い耐熱性能を有していた.

第四章では活性温度域の拡大 (高温化) を狙い, 使用塩基成分を見直した. 複数のアルカリ金属及びアルカリ土類金属を使用することで強い塩基性を有する塩基点の生成を狙った. 塩基成分の選定

法として、清山が提唱した酸塩基強度式を用いた。その結果、Li と K を NO_x 捕捉成分として使用した触媒 (LiK 系触媒) は 500 °C 付近の高温域での活性向上が見られた。そこで、第三章で得られた NaMn 系触媒と LiK 系触媒の成分を同時に使用することで全温度域での活性向上を狙った。第二章で得られた Pd 添加による貴金属シンタリングの抑制に関する知見と併せ、耐 SO_x 性能も考慮した。その結果、Na, K, Li と Mn, Ti からなる NO_x 捕捉成分, Rh, Pt, Pd からなる貴金属成分, 更に Ce 及び Al₂O₃ 担体を含む 4-E 触媒を得た。4-E 触媒は 800 °C で 5 時間の熱処理後においても高い活性を維持した。更に、4-E 触媒について Rh 量低減及び成分添加法の改良により、低コスト化、成分分散状態の均一化を図った触媒 (4-G 触媒) を調製し、長時間の熱処理 (830 °C で 60 時間) を施した場合の活性を評価した。その結果、NaTi 系触媒と比較して、反応温度 300 °C から 400 °C での活性向上は顕著であるものの、500 °C での活性は NaTi 系触媒と同等の性能になった。即ち、長時間熱処理後では活性温度域の拡大 (高温化) が達成できなかった。

そこで第五章では 4-G 触媒の更なる耐熱性能向上に取り組んだ。熱処理後の 4-G 触媒を解析した結果、4-G 触媒の熱劣化の主原因は NO_x の捕捉を担うアルカリ金属と、ハニカム基材として使用したコーゼライトとが反応する、アルカリアタックが生じているためであることが判明した。アルカリ金属が担体中を移動した結果、触媒表面の塩基点量が減少したと推定した。そこで担体の改良によるアルカリアタックの抑制を検討した。アルミナ担体への塩基成分添加によるアルカリ金属移動の防止を狙った結果、MgO 粒子をアルミナ担体中に存在させる (5-A 触媒) ことでアルカリアタックを効果的に抑制でき、熱処理後でも高い活性を示すことを確認した。5-A 触媒は耐 SO_x 性能も有しており、更に車両による評価結果においても高い性能を有することを確認した。

第六章では本研究の総括を示した。本研究の基準とした NaTi 系触媒に対し、Pd 添加による貴金属シンタリング防止、複数のアルカリ成分使用及び Mn 添加によるアルカリ金属のシンタリング防止等を施して得た 4-G 触媒は 400 °C 以下での活性が飛躍的に高まった。しかし反応ガスの温度が高まるとともに両触媒の活性差は小さくなっており、これは表面塩基量の低下に起因していることを見出した。そこで 4-G 触媒について、アルミナ担体へ MgO を添加した。得られた 5-A 触媒は 4-G 触媒と比較して 350 °C 以上の温度域での活性が高まり、表面塩基量を十分維持させることに成功した。NaTi 系触媒と比較すると、5-A 触媒は 300 °C から 500 °C の全温度域で活性向上が見られており、耐熱性能のみならず広い活性温度域を有する優れた触媒である。耐 SO_x 性能も併せ持っており、実用に耐えうる触媒と考えている。

以上の結果、本研究において高い耐熱性能を有する NO_x 捕捉型触媒の開発に成功した。本研究の成果は、燃費の改善と排ガス規制のクリアを両立可能とするものであり、環境・エネルギー両面の問題解決に大きく貢献するものである。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 荒 井 正 彦

副 査 教 授 増 田 隆 夫

副 査 教 授 向 井 紳

副 査 准教授 下川部 雅 英

学 位 論 文 題 名

NO_x 浄化触媒の耐熱性能向上に関する研究

我々の生活、産業活動において自動車は欠かせない存在となっており、今後は日米欧といった先進国のみならず、発展途上国も併せ、需要がますます伸びると考えられる。その一方で、自動車から排出される NO_x による大気汚染が顕在化しており、触媒による高度な浄化が要求されている。第一章に詳述されているように、省資源・地球温暖化対策から燃費の改善と環境対策から NO_x 規制の両立が求められている。これに応えるため NO_x 捕捉型触媒を用いたリーンバーンエンジンシステムの開発が進められているが、より一層の機能向上が課題となっている。

本研究は、このような状況を踏まえ、特に NO_x 捕捉型触媒の耐熱性能の向上に注目して、高機能 NO_x 浄化触媒を開発することを目的とした。研究対象とした NO_x 捕捉型触媒は、ハニカム形状であり大きく分けて、NO を酸化する為の貴金属成分、酸化された NO_x を捕捉する為の塩基成分、活性成分を高分散させるための担体の三要素から構成されている。本研究では、それぞれの構成要素について改良を加えることで、触媒の耐熱性能向上を図っている。

第二章では、貴金属成分の耐熱性能向上を目的として、NO 酸化成分としての Pt のシンタリング防止を検討している。Pt は高い NO 酸化性能を有するが、800 °C 以上の熱処理により性能が低下する。NO 酸化活性は低いが高耐熱性を有する Pd を添加すると、熱処理後においても高い NO 酸化性能が得られた。Pd は Pt と合金粒子を形成し、貴金属微粒子のシンタリングが抑制されることを見出した。しかし、Pd 含有量とともに NO 酸化反応のターンオーバー頻度 (TOF) は減少していた。その結果、添加 Pd 量には最適値があることを示している。

第三章では NO_x 捕捉成分である Na のシンタリング防止を検討している。Na と他成分との複合酸化物を形成させることで、熱的安定化を狙った。NaTi 系触媒 (基準触媒) と比較して、Mn 添加により熱処理後の活性が飛躍的に高まることを見出した。XRD 測定から、Na と Mn とが複合酸化物を形成していること、及び CO₂ 吸着量測定から、熱処理後においても期待通り表面塩基量が維持されていることが示されている。

第四章では活性温度域の高温化を狙い、使用する塩基成分の再検討が行われている。複数のアルカリ金属及びアルカリ土類金属を使用することで強い塩基性を有する塩基点の生成を狙った。Li と K を NO_x 捕捉成分として使用した触媒 (LiK 系触媒) は、500 °C 付近の高温域での活性向上が見られた。前章の結果を踏まえて組成を最適化した結果、高活性な NaMnKLiTi-RhPtPd-Ce/Al₂O₃ 触

媒 (4-E 触媒) を見出した。4-E 触媒は 800 °C で 5 時間の熱処理後においても高い活性を維持していた。更に耐 SO_x 性能も併せ持っており、実用化に耐えることが確認されている。しかし、この 4-E 系触媒は、長時間の熱処理 (830 °C で 60 時間) 後では NaTi 系触媒と比較して、300 °C 400 °C での活性向上は顕著であるものの、500 °C では差は見られなかった。

第五章では、前章で開発した触媒の熱挙動を解析して更なる耐熱性能向上が図られている。熱劣化は、NO_x の捕捉を担うアルカリ金属とハニカム基材として使用したコーゼライトとが反応するアルカリアタックに起因することが分った。アルカリ金属が担体中を移動した結果、触媒表面の塩基点量が減少すると推定された。アルミナ担体中に塩基成分 (MgO 粒子) を共存させることでアルカリアタックを効果的に抑制できることを見出した。得られた触媒は、耐 SO_x 性能も有しており、実用車両による評価結果においても高い性能を有することが確認されている。

第六章では本研究の成果が総括されている。最終的に開発した触媒は、高い耐熱性、広い活性温度域、高い耐 SO_x 性能を有し、実用に十分耐えうる優れた触媒である。

これを要するに、著者は高い耐熱性能を有する自動車向け NO_x 捕捉型触媒の開発に成功し、この触媒は燃費の改善と排ガス規制のクリアを両立可能とするものであり、本研究は環境・エネルギー両面の問題解決に貢献するところ大なるものがある。よって著者は、北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格あるものと認める。