

モーターサイクル用排ガス浄化触媒の劣化機構の解明

川崎重工業(株) 清瀧 元

kiyotaki_g@ati.khi.co.jp

環境問題の高まりから、四輪車だけでなく二輪車(モーターサイクル)の排出ガス規制も年々厳しくなっている。二輪車は四輪車と比べ設置スペースが限られているため小容量かつ高性能な触媒が必要であり、かつ排ガス中酸素濃度が低い領域から高い領域まで、四輪車よりも幅広い雰囲気変動中に曝露されることにより、その使用条件に合致した適切な三元触媒の開発が必要である。二輪車用三元触媒の活性貴金属成分としては、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)の3種類があるが、今回はPtへのPdの相互作用に着目し、セリア-ジルコニア複合酸化物(GZ)担体上での劣化過程におけるPd共存有無によるPt存在状態の違いを、Pt LIII吸収端 XAFS 分析することにより試みた。

その結果、右図のように 800°C大気熱処理&還元後触媒で、Pt/GZはPt-Pt結合が主であるが、Pdが共存したPt/Pd/GZでは、Pt-Pt結合に加えてPt-Pd結合が現れた。また温度履歴について、Pt/Pd/GZにおいて大気熱処理無(室温)ではPt-O結合が主であるが、600°C大気熱処理によってPt-O結合を残しながらPt-Pt結合およびPt-Pd結合も生成し、800°C大気熱処理ではPt-O結合が消えPt-Pt結合およびPt-Pd結合が主となった。つまりGZ担体上での劣化過程は、CeO₂担体上での結果¹⁾とほぼ同様の傾向を示した。

1)第5回SPring-8産業利用報告会ポスター発表H9予稿(2008)

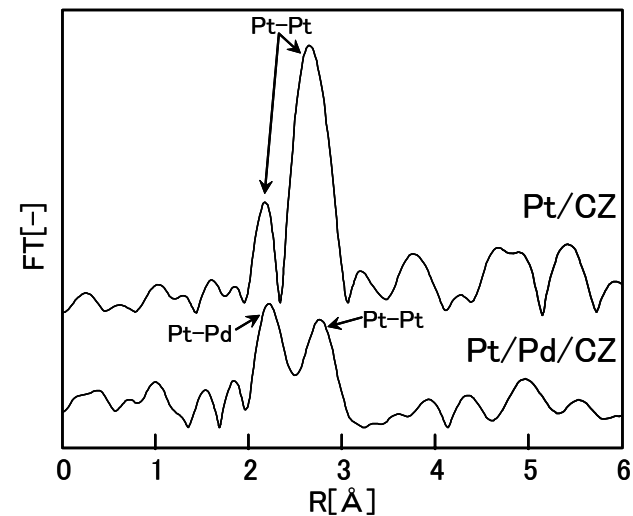


図 GZ系触媒Pt LIII吸収端EXAFSフーリエ変換後スペクトル

モーターサイクル用排ガス 浄化触媒の劣化機構の解明

2009年9月3日～4日

川崎重工業(株) 技術開発本部

技術研究所 清瀧 元

課題番号：2009A5310 「排ガス浄化触媒のXAFS評価」

研究目的

●排ガス規制の強化

- ・ 国内、海外で二輪車用排ガス規制強化の動き
- ・ 将来的に、耐久要件 (=数万km走行後、規制値内) が課せられる見通し

●二輪特有の触媒使用環境

- ・ 四輪とは異なり、排ガス中の酸素濃度変動幅が大きい
- ・ 搭載スペースが限られていることから、小容量かつ高性能触媒が必要



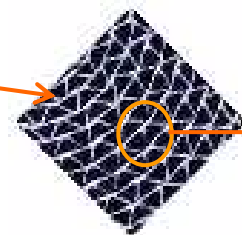
排ガス触媒の二輪車用への適正化、
かつ**高性能・高耐久化**が必要

排ガス触媒の構成

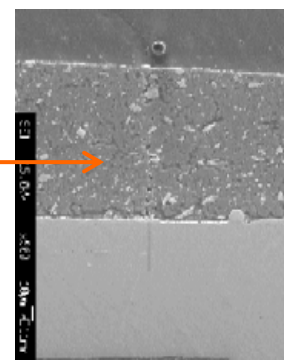
排ガス触媒 (三元触媒)	触媒成分	—— 貴金属粒子 (Pt、Rh、Pd) 白金、ロジウム、パラジウム
	コート材	—— CeO_2 、 ZrO_2 、 Al_2O_3 等 セリア、ジルコニア、アルミナ
	メタル ハニカム	—— ステンレス



触媒外観



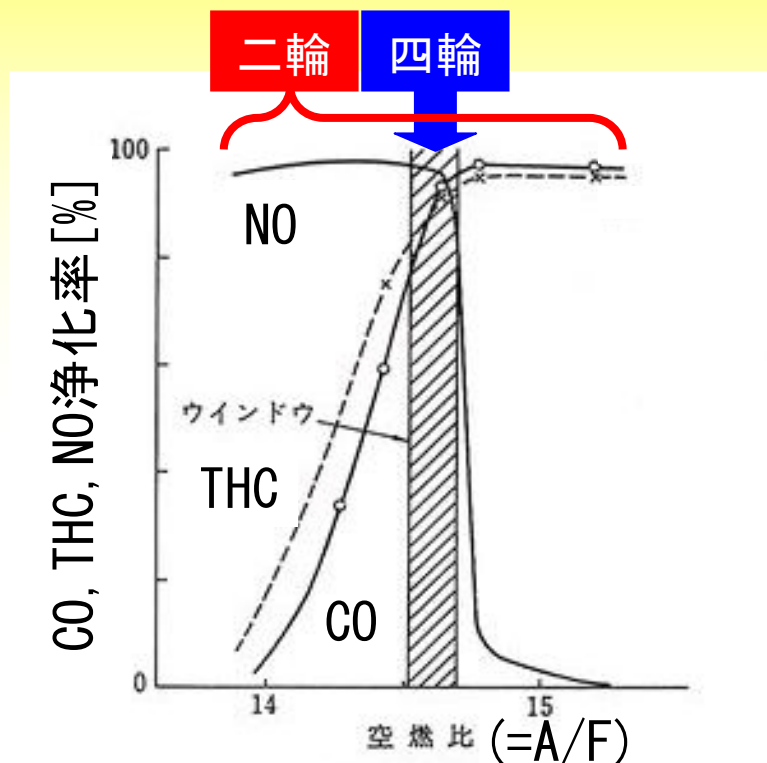
メタルハニカム断面



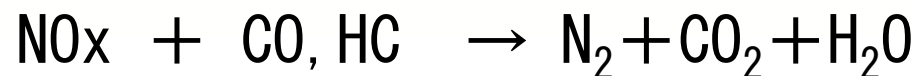
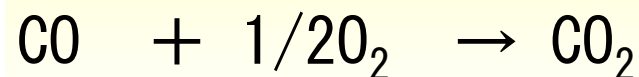
断面SEM写真

↑ コート材中に触媒成分が分散
↓ $10 \sim 100 \mu m$
↑ メタルハニカム
↓ $100 \mu m$

排ガス触媒の浄化性能



理論空燃比 (A/F=14.5) 付近でのみ、3種の排ガス成分を浄化



二輪 (O₂F/B & 2次エア) は四輪 (O₂F/B) との排ガス制御システムの違いから空燃比を幅広くカバーする必要有

燃料リッチ
(還元雰囲気)

燃料リーン
(酸化雰囲気)

特に二輪はリッチ (還元雰囲気) におけるCO/THC活性向上が鍵

※O₂F/B...O₂フィードバック制御 (左上図斜線部分 (ストイ) にガス雰囲気を制御すること)

触媒劣化要因

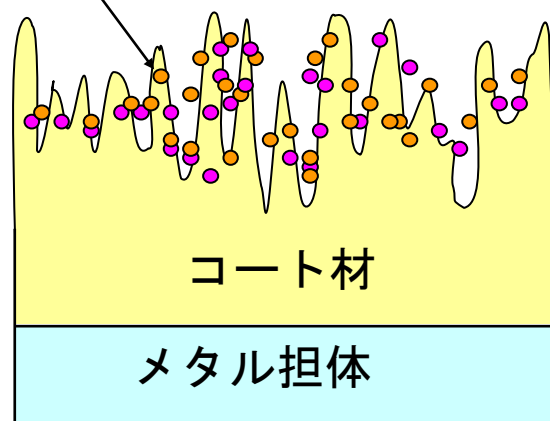
① 貴金属粒子の粗大化・反応表面積の減少：雰囲気劣化・熱劣化

- 貴金属微粒子が凝集して金属表面積が低下・コート材比表面積が低下

② オイル由来物質による物質移動障害：被毒劣化

- リン、亜鉛、カルシウム等（酸化物）による細孔閉塞

直径数nmの貴金属粒子



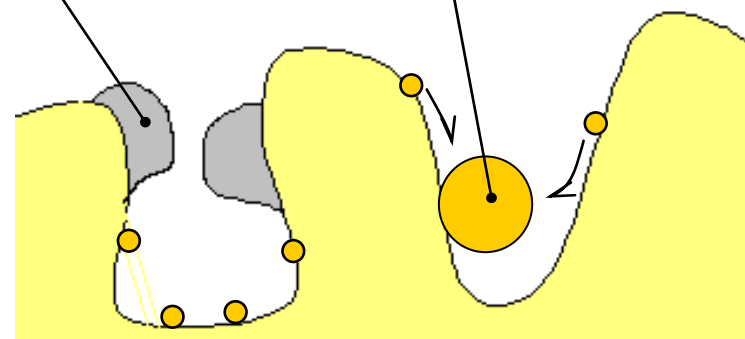
コート材

メタル担体

新品

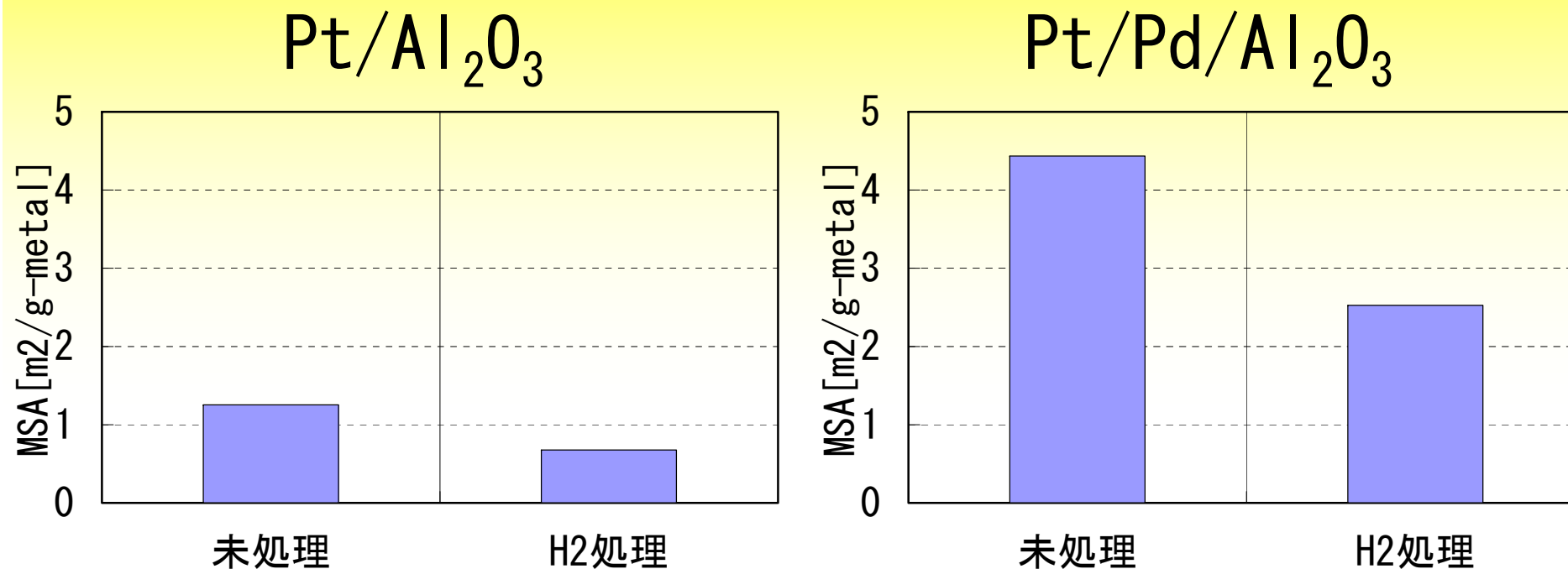
金属表面積に着目

②酸化物等の蓄積 ①貴金属粒子の粗大化



劣化後

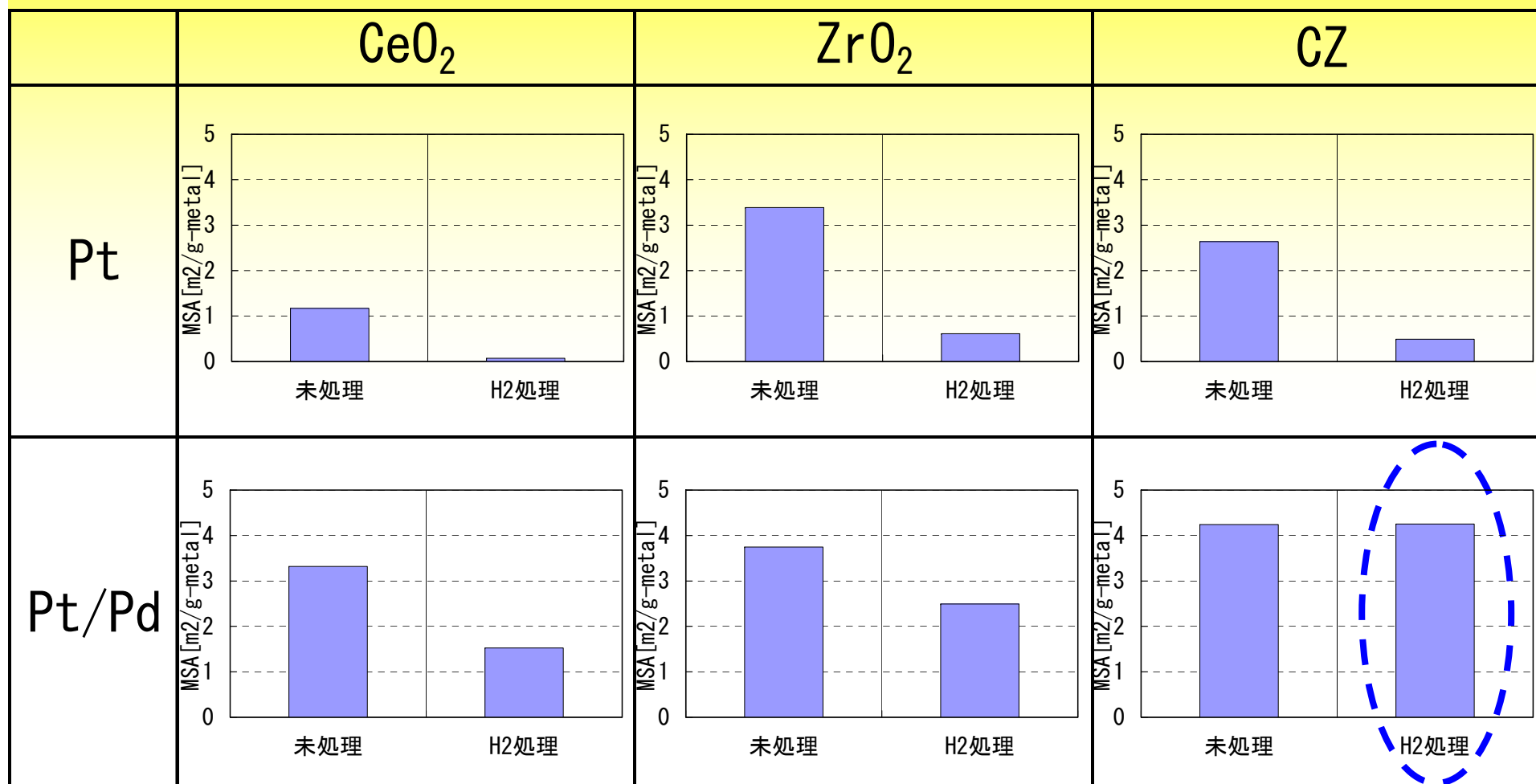
Al₂O₃中の金属表面積劣化傾向



●例えばAl₂O₃触媒において、二輪車のリッチ雰囲気を想定し、還元処理を施した「H₂処理」は「未処理」よりも金属表面積が低下

⇒触媒コート材各種における、H₂処理状態の金属表面積劣化傾向を調査

各コート材中の金属表面積劣化傾向



●Pt/Pd/CZ触媒H₂処理の金属表面積が高く保たれている

⇒この原因を探る為、XAFS実験を実施

これまでの実験内容と今回について

これまで

触媒コート材

{ Al_2O_3
 CeO_2
 ZrO_2

貴金属

{ Pt単独
Pd単独
Pt/Pd共存

触媒コート材としての基本成分3種に対し、Pt・Pd単独及び、Pt/Pd共存の場合の貴金属劣化挙動を、Pt-LIII吸収端及びPd-K吸収端XAFS実験により追跡

今回

触媒コート材

{ CZ

貴金属

{ Pt単独
Pt/Pd共存

CeO₂とZrO₂が複合化したCZ (CeO₂-ZrO₂複合酸化物) について、Pt単独及びPt/Pd共存の場合の貴金属劣化挙動を、Pt-LIII吸収端XAFS実験により追跡

XAFS実験概要

<ビームライン>

BL16B2 (サンビーム)

<XAFS実験方法>

透過法 Pt LIII吸収端

<サンプル触媒種類>

コート材種類 : CZ (CeO₂-ZrO₂複合酸化物)

貴金属種類 : Pt、Pt/Pd の2種類

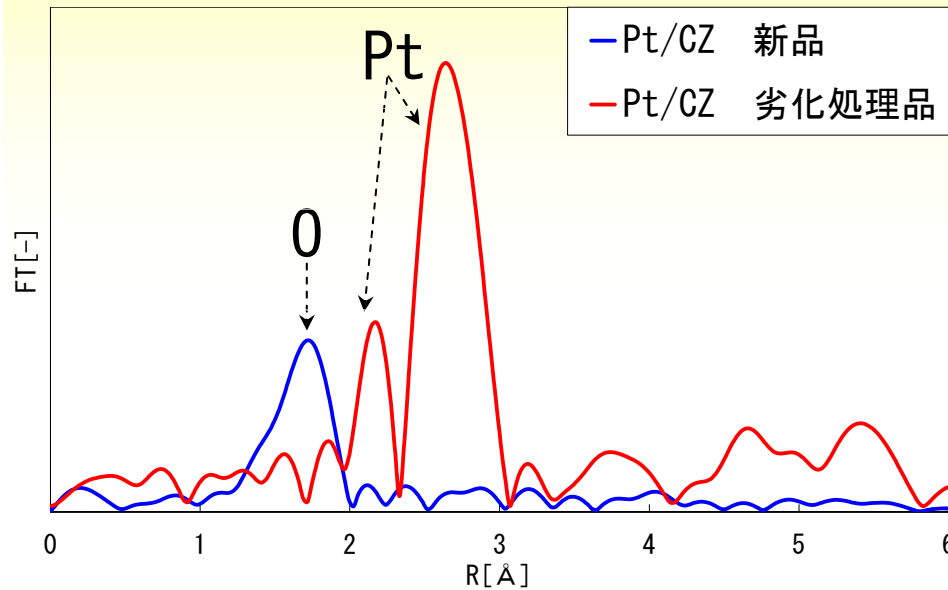
処理条件 : 新品、劣化処理品

※劣化処理品 : H₂気流中400°C0.5hで処理
(排ガス中 リッチ雰囲気変化を模擬)

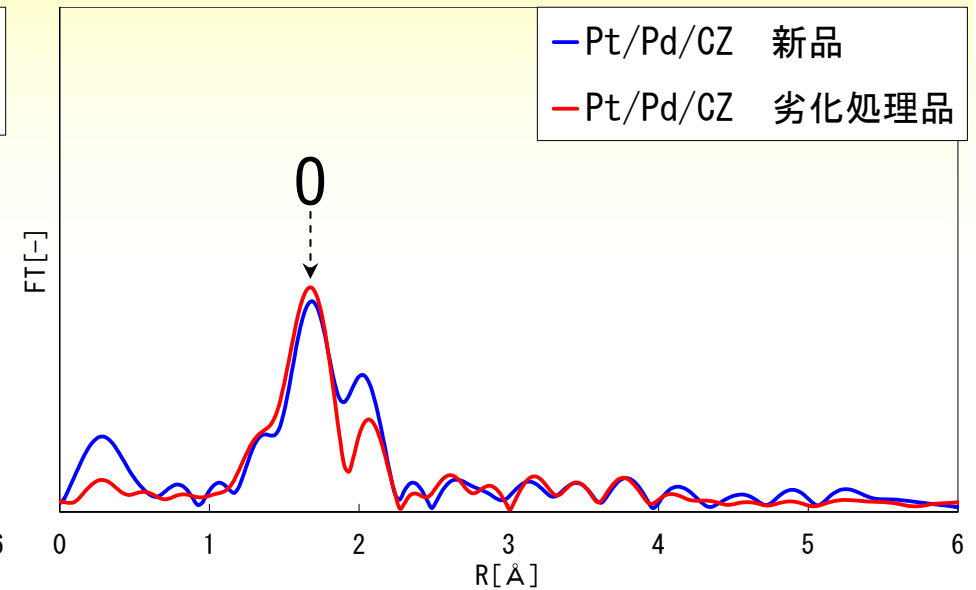
CZ系触媒Pt LIII吸収端XAFSスペクトル

Pt/CZ

Pt/Pd/CZ



- 新品 : Pt-0
- 劣化処理品 : Pt-Pt

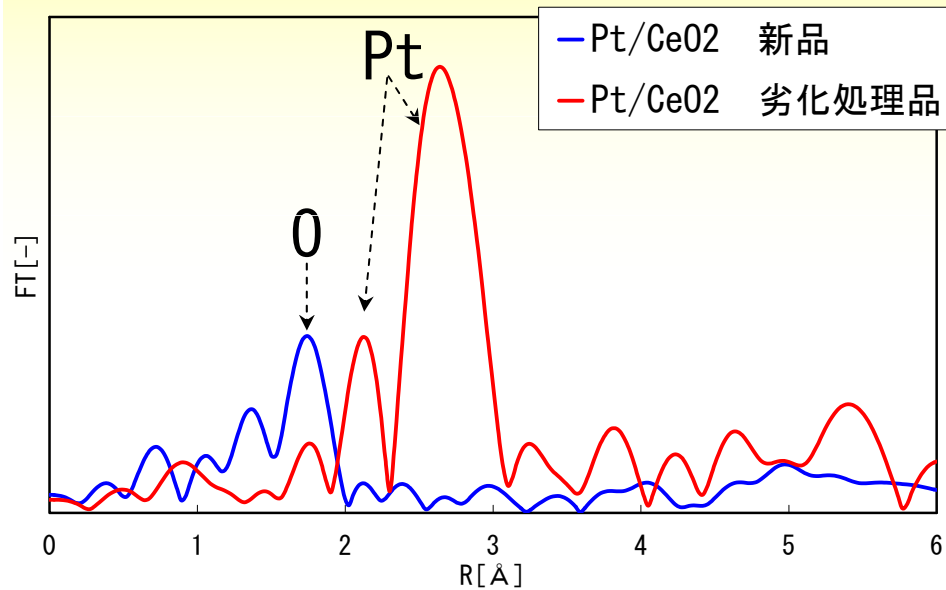


- 新品 : Pt-0
- 劣化処理品 : Pt-0
(劣化処理品でもPt-0のまま維持した)

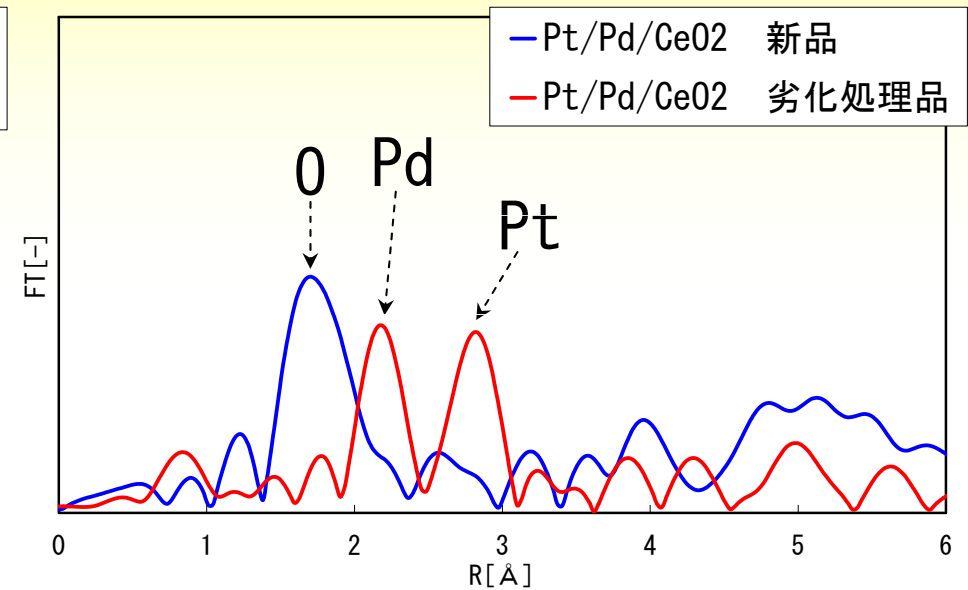
CeO₂系触媒Pt LIII吸収端XAFSスペクトル

Pt/CeO₂

Pt/Pd/CeO₂



- 新品 : Pt-0
- 劣化処理品 : Pt-Pt

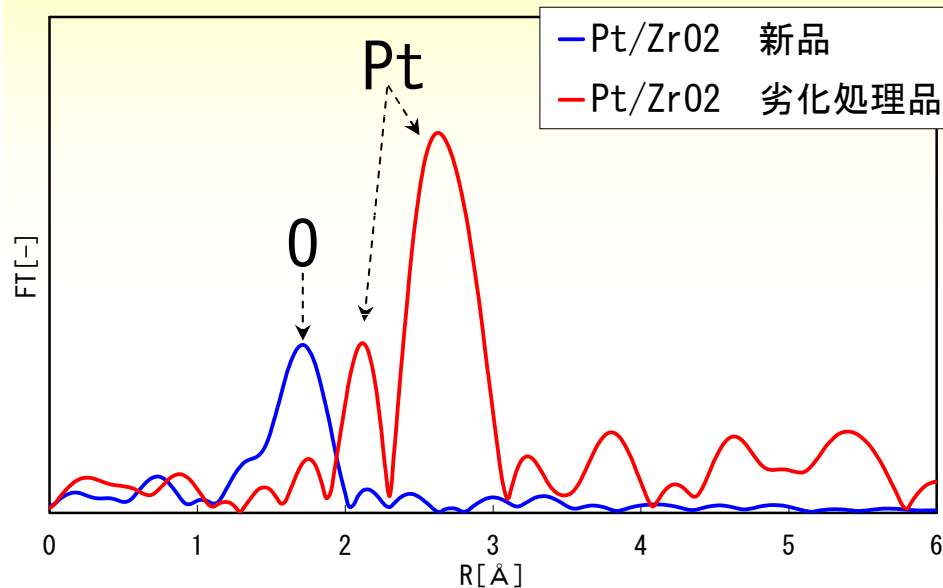


- 新品 : Pt-0
- 劣化処理品 : Pt-Pt、Pt-Pd

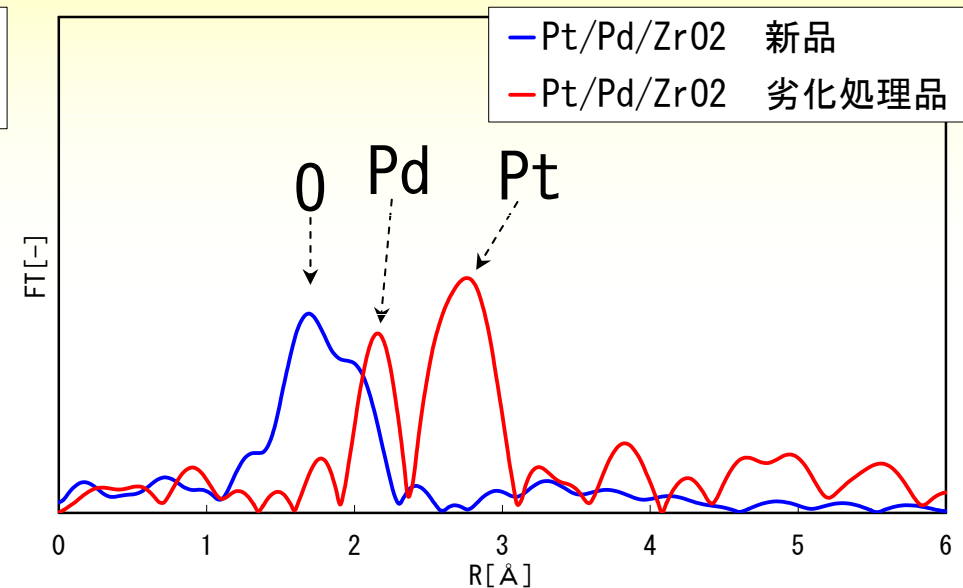
ZrO₂系触媒Pt LIII吸収端XAFSスペクトル

Pt/ZrO₂

Pt/Pd/ZrO₂



- 新品 : Pt-O
- 劣化处理品 : Pt-Pt



- 新品 : Pt-O
- 劣化处理品 : Pt-Pt、Pt-Pd

Pt/Pd触媒劣化モデル

● : Pt粒子 ● : Pd粒子

	新品	劣化処理品
CZ		
CeO ₂ or ZrO ₂		

まとめ

●Pt-LⅢ吸収端XAFS分析結果より、CZコート材中の触媒を比較した場合、Pt触媒は凝集が進行してPt-Pt結合が見られるのに対して、Pt/Pd触媒では劣化処理後も高分散な状態で存在し、Pt-O結合が維持されていることがわかった。

●一方、同じPt/Pd触媒でも、コート材がCeO₂やZrO₂では凝集が進行してPt-Pt結合が見られるのに対して、CZでは劣化処理後も高分散な状態で存在し、Pt-O結合が維持されていることがわかった。

●Pt/Pd/CZ触媒劣化処理品で高分散となった理由は、PtのPdとの相互作用、及び酸素吸蔵能（OSC）を持つCeO₂-ZrO₂複合酸化物（CZ）との関係性にあると考えられる。今後は本研究で明らかとなった劣化機構を触媒改良研究にフィードバックし、より高性能な二輪車用触媒の開発に活かしていく予定である。