

【ポスター発表】モーターサイクル用排ガス浄化触媒の劣化機構の解明 BL16B2

川崎重工業株式会社 清瀧 元

二輪車(モーターサイクル)の排出ガス規制は、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/Pd系について三元触媒の構成成分である $\text{CeO}_2 \cdot \text{ZrO}_2 \cdot \text{CZ}$ (CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物) 各酸化物触媒の浄化活性を調べた。次にその触媒の X 線吸収微細構造(XAFS)分析を含む各種キャラクタリゼーションを行い、浄化活性差異の発現理由について考察を行った。

浄化活性評価の結果、Pt/Pd/CZ 触媒が、Pt/Pd/ CeO_2 触媒及び Pt/Pd/ ZrO_2 触媒よりも、特に酸素不足なリッチ雰囲気(還元雰囲気)で高活性を示した。同触媒の Pd-K 吸収端 XAFS 分析結果から、Pd-Pd 結合が主体ではあるが、Pt/Pd/CZ 触媒のみに Pd-O 結合が多く存在していた。つまりリッチ雰囲気においても、 CeO_2 や ZrO_2 よりも CZ 上で酸化 Pd 状態を保持し易い事が、高活性発現に影響した可能性が考えられる。

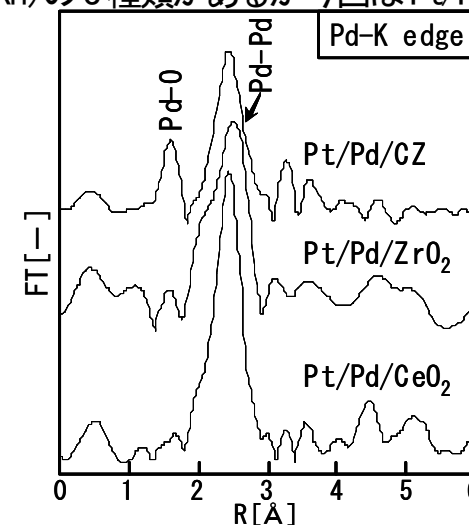


図 Pt/Pd 担持各酸化物触媒の XAFS フーリエ変換後スペクトル

モーターサイクル用排ガス 浄化触媒の劣化機構の解明

2010年11月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：2010A5310 「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) が強化される見通し

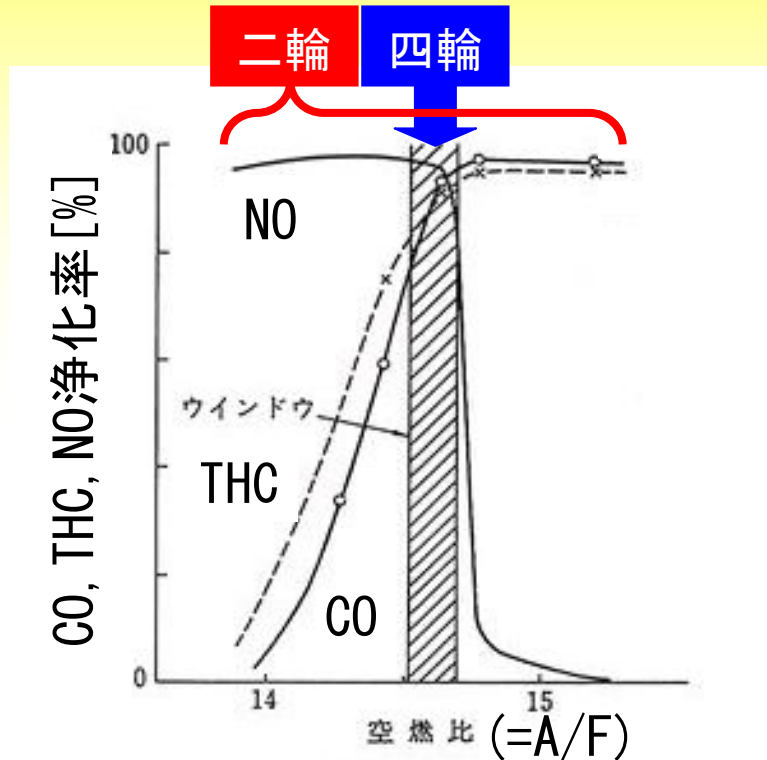
●二輪特有の触媒使用環境

- ・ 排ガス中の酸素濃度変動幅が比較的広い
- ・ 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 (O_2F/B & 2次エア) は一般的な四輪 (O_2F/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

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

燃料リッチ
(還元雰囲気)

燃料リーン
(酸化雰囲気)

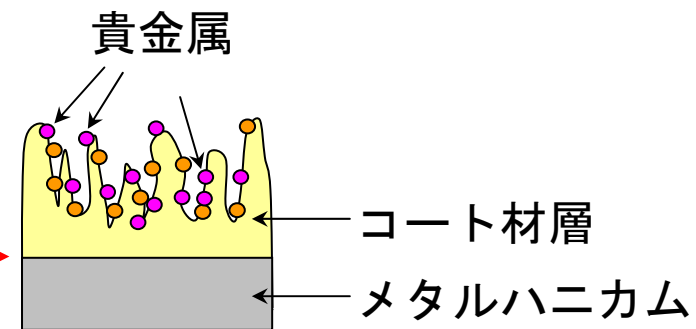
※ O_2F/B ... O_2 フィードバック制御 (左上図斜線部分(ストイ)にガス雰囲気を制御すること)

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 ₂ O 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



<排ガス触媒の構成>



今回の報告

触媒系

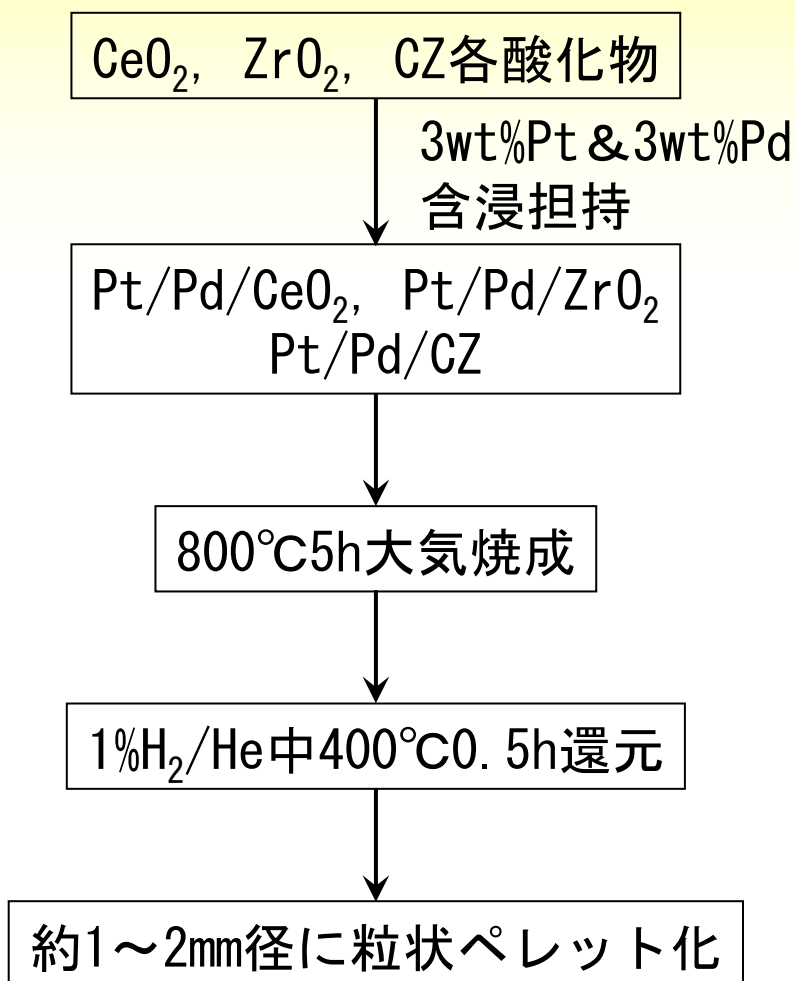
- Pt/Pd/CeO₂
- Pt/Pd/ZrO₂
- Pt/Pd/CZ (CeO₂-ZrO₂複合酸化物)

◎上記触媒の浄化活性モデルガス評価を実施した

◎その活性差異の発現理由を、キャラクタリゼーションにより明らかにすることを試みた

触媒調製及び実験方法

触媒調製

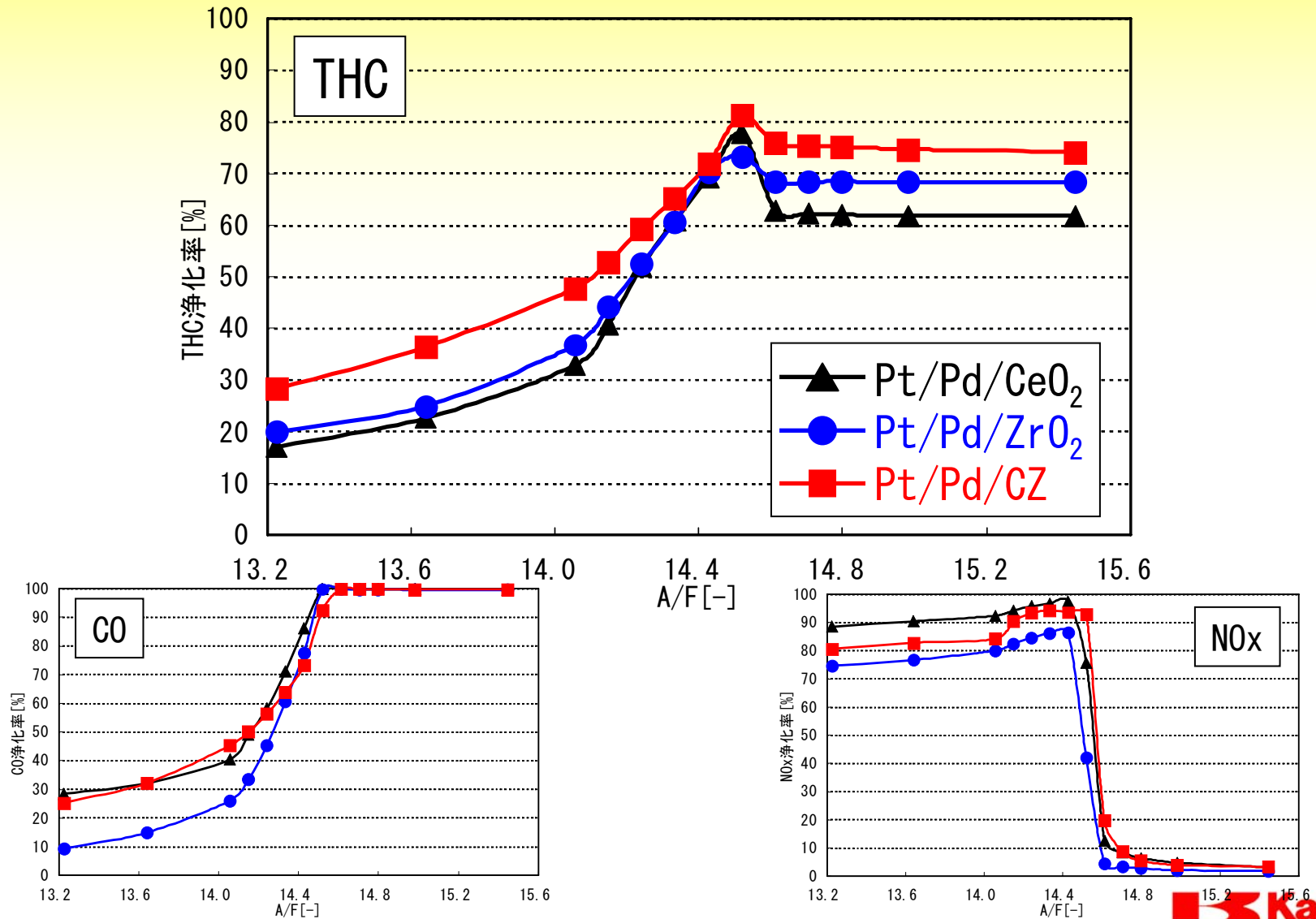


モデルガス実験

- ・ 常圧流通式固定床反応器によるモデルガス実験
- ・ ガス種類：
CO, THC, NO, H₂O, CO₂, O₂, N₂
- ・ 触媒入口温度：
400°C
- ・ 触媒前後ガス濃度により浄化率算出
CO浄化率、THC浄化率、NO_x浄化率

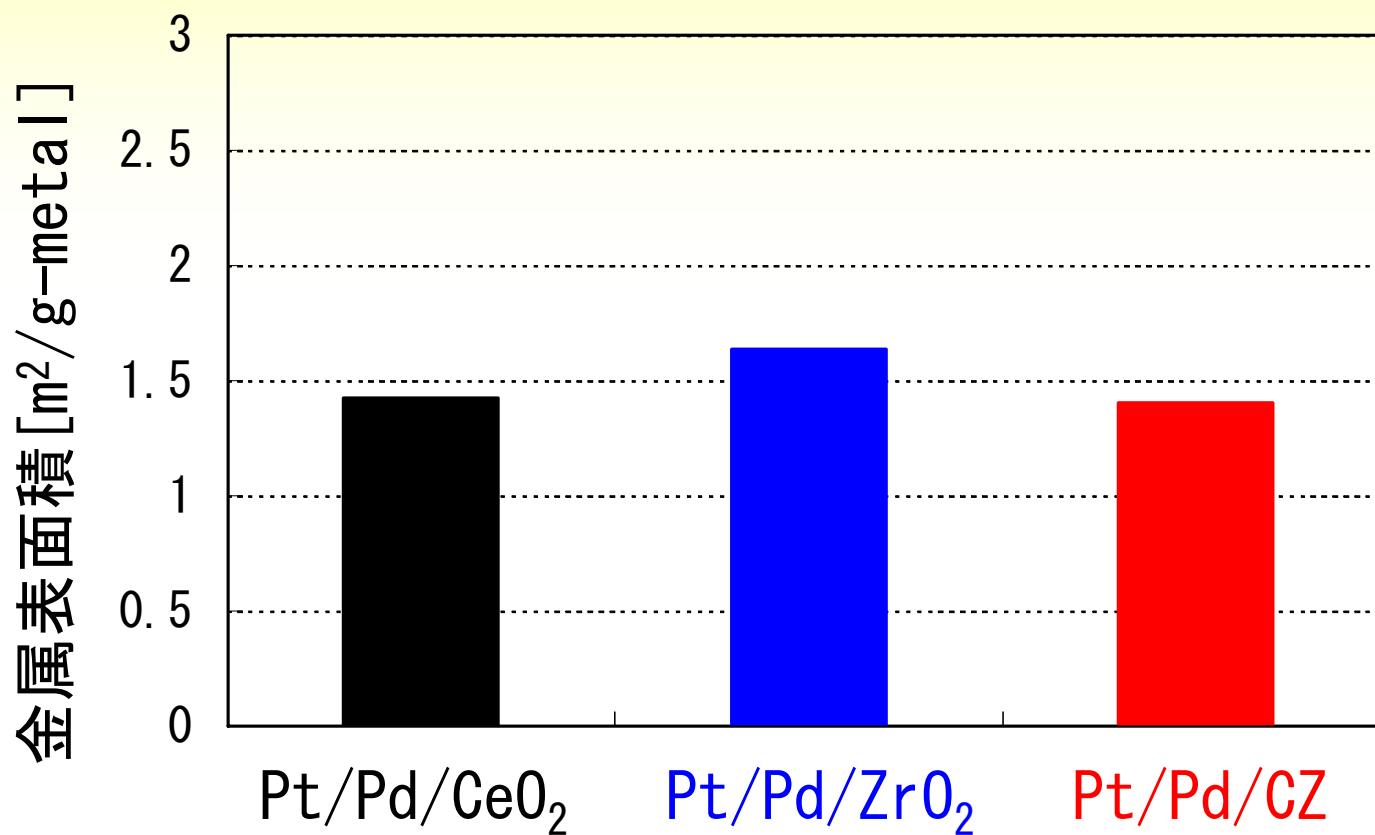
触媒浄化活性試験結果

Pt/Pd/CZはリッチ域で高いTHC活性を示した

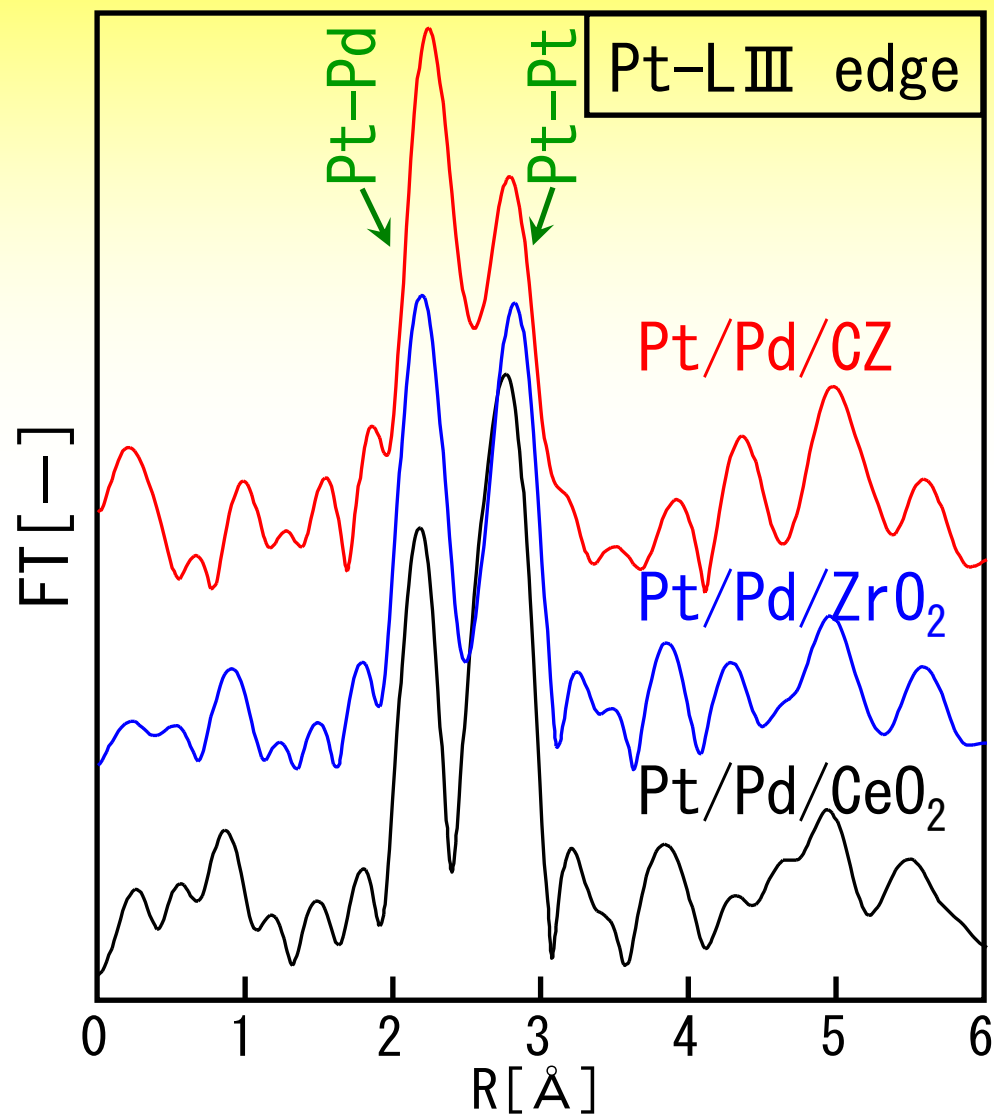


金属表面積分析結果

COパルス法による金属表面積には、
三者に大きな違いは認められなかった

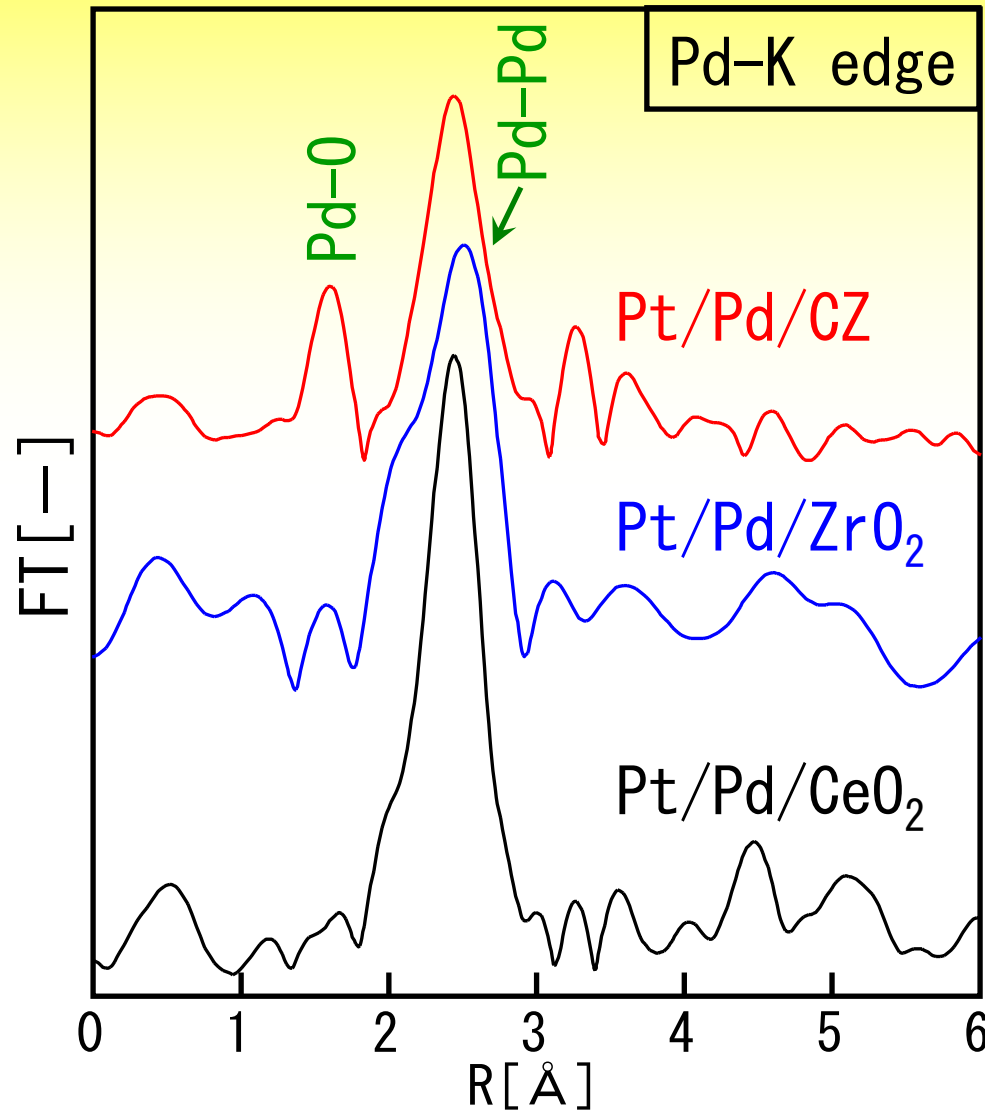


Pt-L III 吸収端XAFS分析結果



- ・ Pt-Pd結合とPt-Pt結合に帰属されるピークが見られた

Pd-K吸収端XAFS分析結果



- ・ Pd-Pd結合とPd-O結合 (CZのみ)に帰属されるピークが見られた
- ・ Pd側からはPd-Pt結合に帰属されるピークは見られなかった

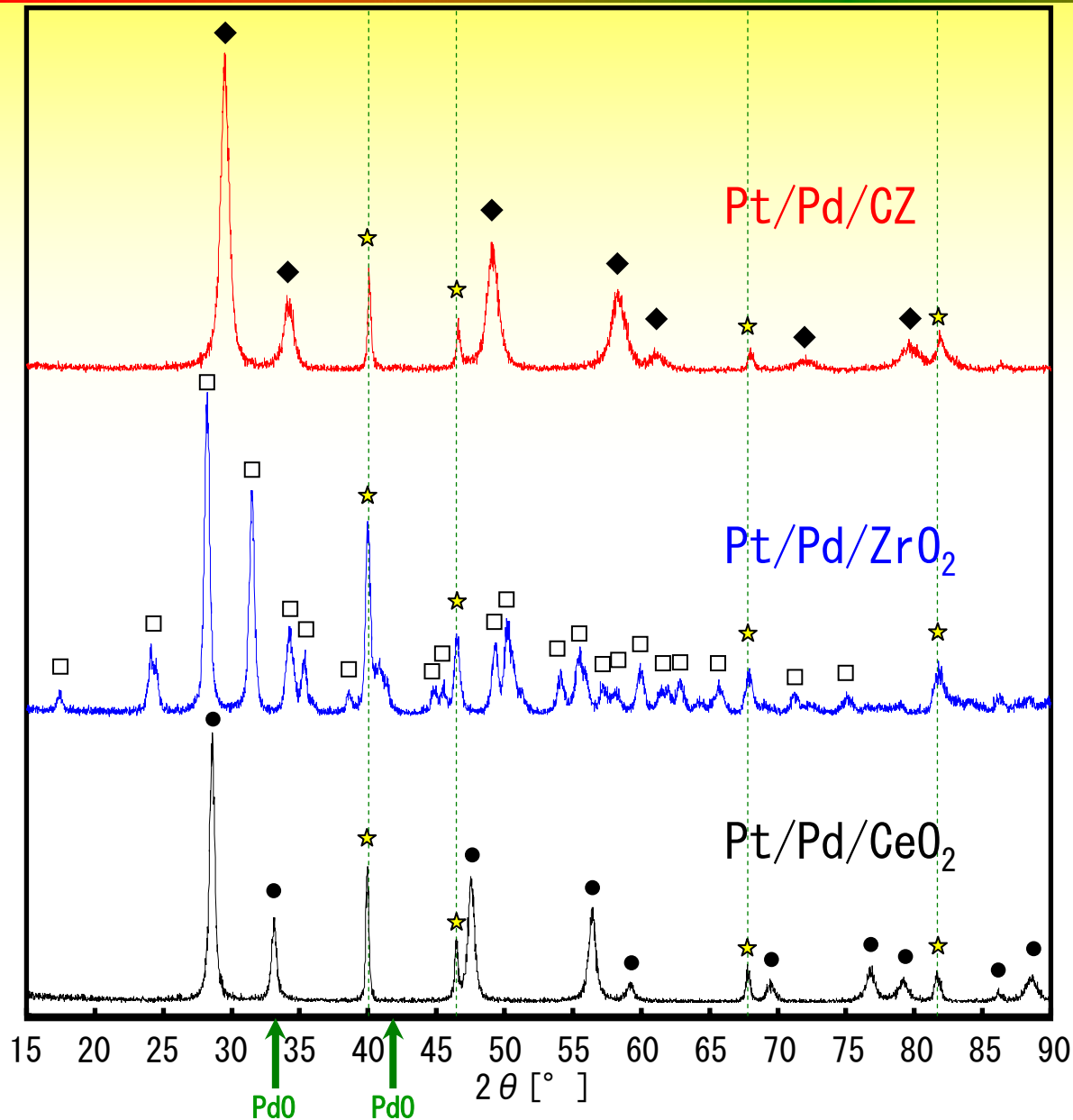
パラメーターフィッティング結果

Pt/Pd/CZは還元後でもPd酸化状態
(Pd-O結合)を保持していることを示唆

	Pt-L III				Pd-K			
	結合	R	N	σ	結合	R	N	σ
Pt/Pd/CeO ₂	Pt-Pd	2.50	5.58	0.11	<u>Pd-O</u>	2.08	<u>0.60</u>	0.06
	Pt-Pt	2.93	8.79	0.09	<u>Pd-Pd</u>	2.74	<u>7.67</u>	0.08
Pt/Pd/ZrO ₂	Pt-Pd	2.46	5.37	0.10	<u>Pd-O</u>	—	—	—
	Pt-Pt	2.92	5.35	0.08	<u>Pd-Pd</u>	2.74	<u>5.10</u>	0.06
Pt/Pd/CZ	Pt-Pd	2.47	5.34	0.09	<u>Pd-O</u>	2.01	<u>1.61</u>	0.04
	Pt-Pt	2.91	5.22	0.08	<u>Pd-Pd</u>	2.73	<u>4.38</u>	0.08

R : Interatomic distance N : Coordination number σ : Debye-Waller factor 12

粉末X線回折分析結果



◆ : CeZrO_4 (tetragonal)

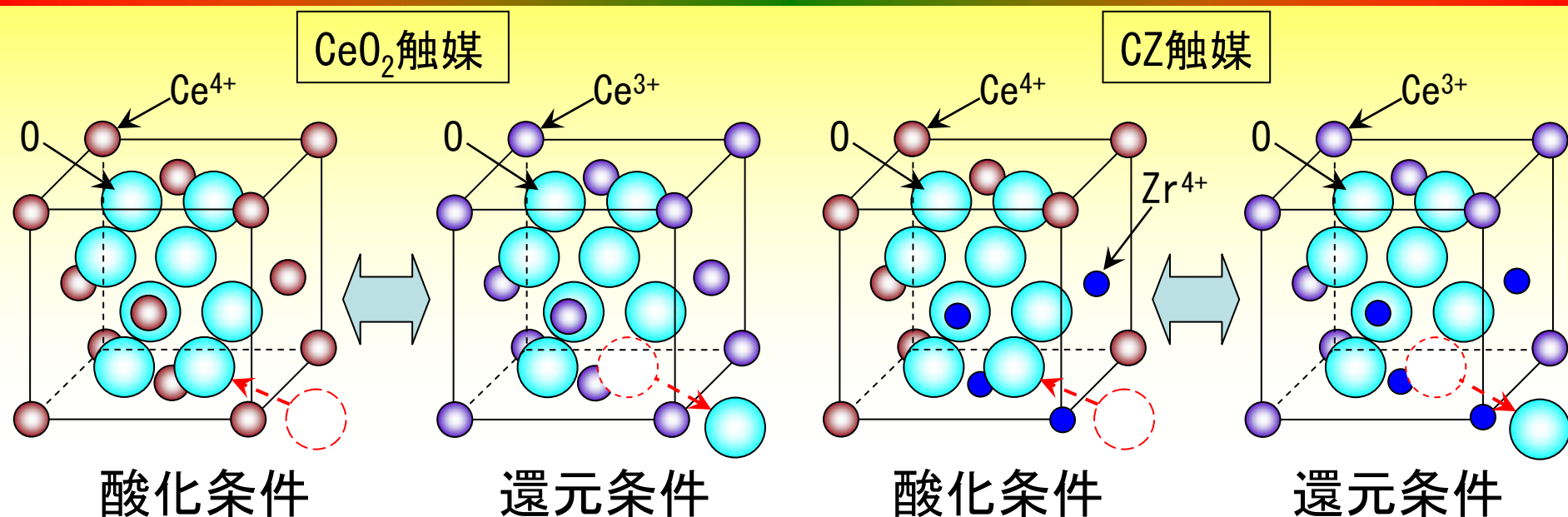
□ : ZrO_2 (monoclinic)

● : CeO_2 (Cubic)

☆ : Pd & Pt

粉末X線回折分析結果からPdOは、量的に少ないか、結晶形態として存在していないことが判明した

触媒中の酸素吸蔵放出能

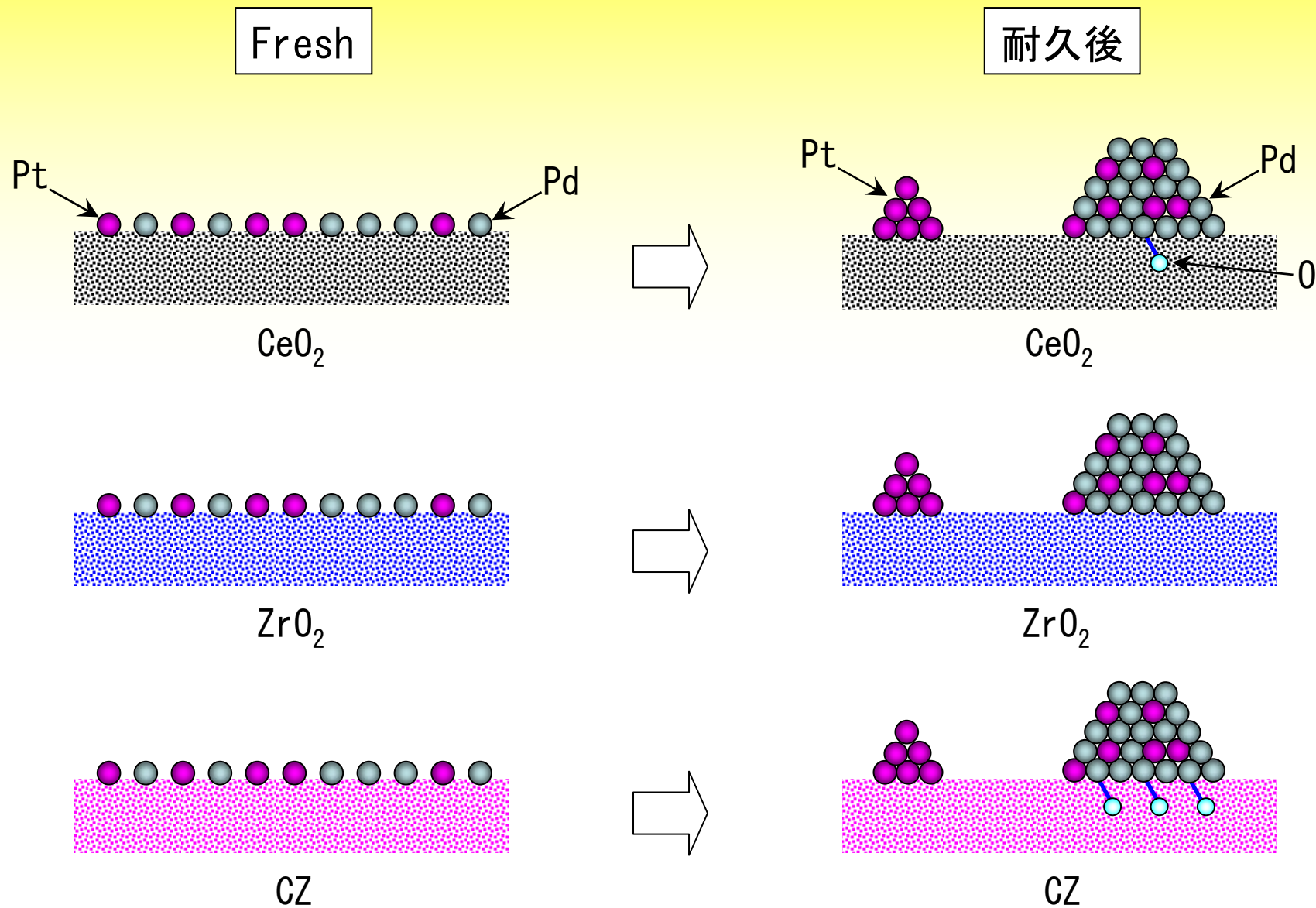


A. Morikawa et. al.

CeO₂の結晶格子にイオン半径の小さいZrが一部置換されたCZ触媒では、CeO₂のみよりも体積増加が抑制され、酸化還元反応でのCeの価数変化 (Ce⁴⁺→Ce³⁺)、すなわち酸素吸蔵放出を容易にする

Pt/Pd/CZ触媒でのPd-O結合の生成、並びに活性向上に寄与したのではないかと推察

触媒中の貴金属存在形態に関する考察



まとめ

- ・ Pt/Pd担持各種酸化物触媒の内、 CeO_2 触媒や ZrO_2 触媒よりもCZ触媒の方が特にリッチ域でのTHC活性に優れた。
- ・ Pt/Pd/CZ触媒のリッチ域高活性発現理由として、還元雰囲気においても、 CeO_2 や ZrO_2 よりもCZ上でPd-O結合状態を保持し易い事が影響した可能性が示唆された。