自動車触媒分野における無機材料と元素戦略

熊本大学大学院自然科学研究科
町 田　正 人

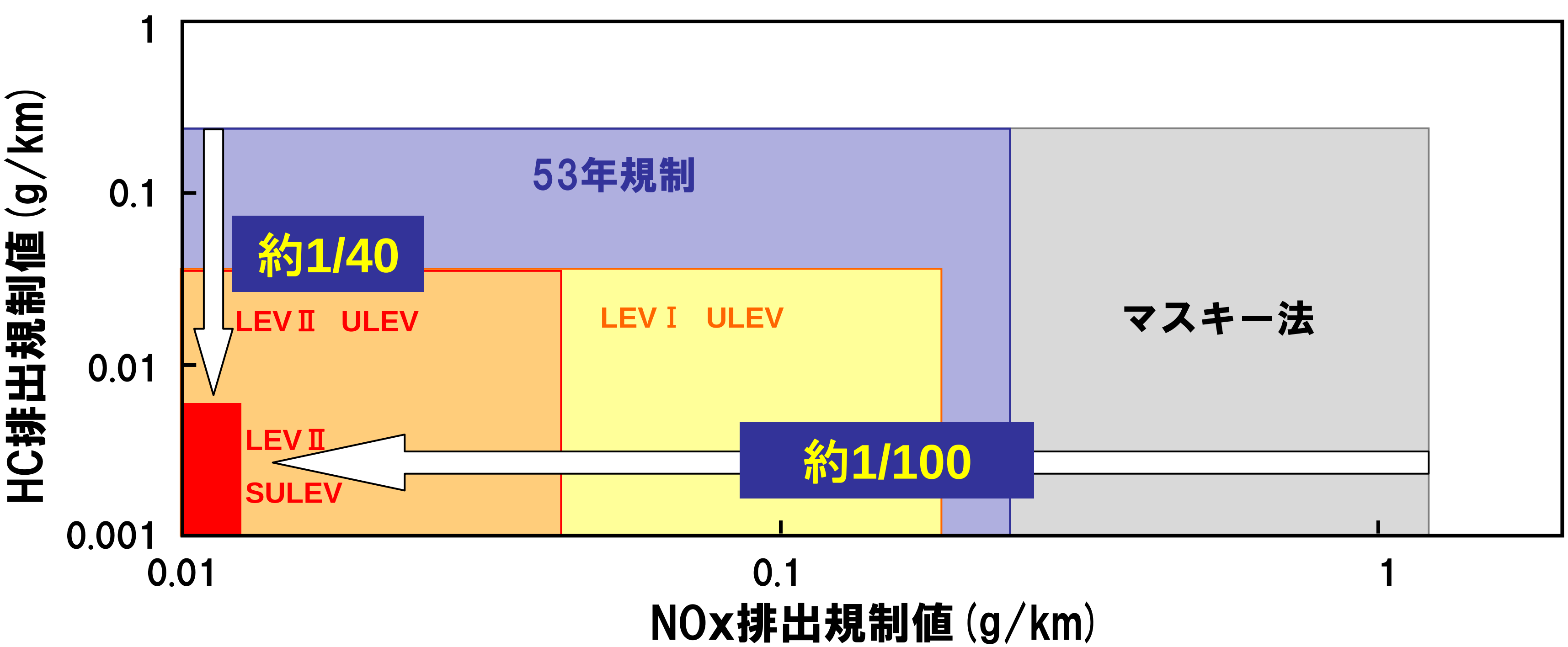
Kumamoto University

自動車触媒分野における無機材料と元素戦略

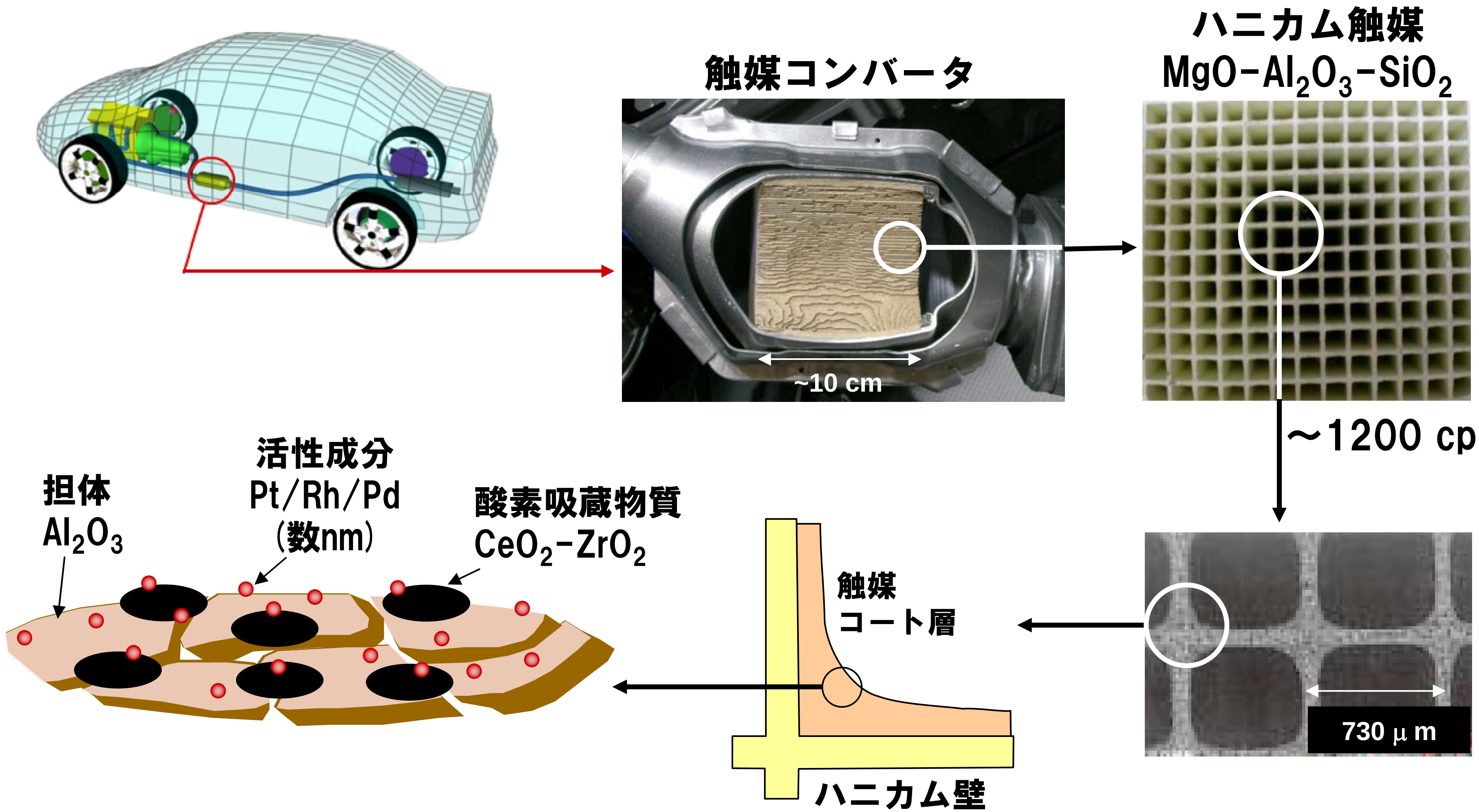
- 自動車触媒における無機材料の重要性
- 酸素吸蔵物質
- 貴金属ミニマム化担体

自動車排ガス規制の推移

	1960	1970	1980	1990	2000	2010	Future
カ州	◆ 排ガス規制を制定（CO,HC）	◆ 窒素酸化物(NOx)規制の追加導入		◆ LEV-1規制	◆ LEV-2規制		
全米		◆ 全米で大気浄化法改正法(マスキー法)が制定		◆ Tier-1規制制定	◆ Tier-2規制制定		
日本			◆ 53年規制の実施(日本版マスキー法)		◆ 新短期規制(平成12年規制) ◆ 新長期規制(平成17年規制)		

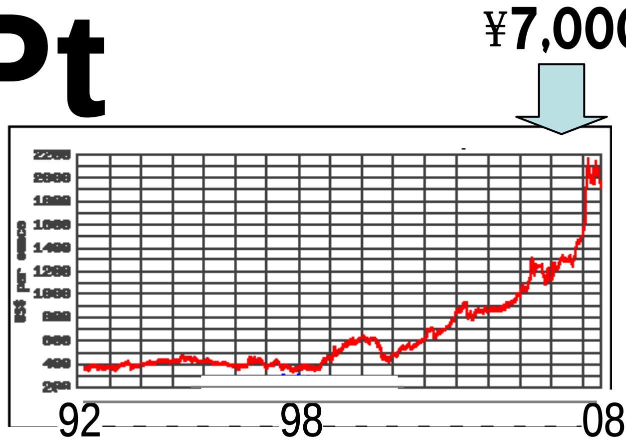


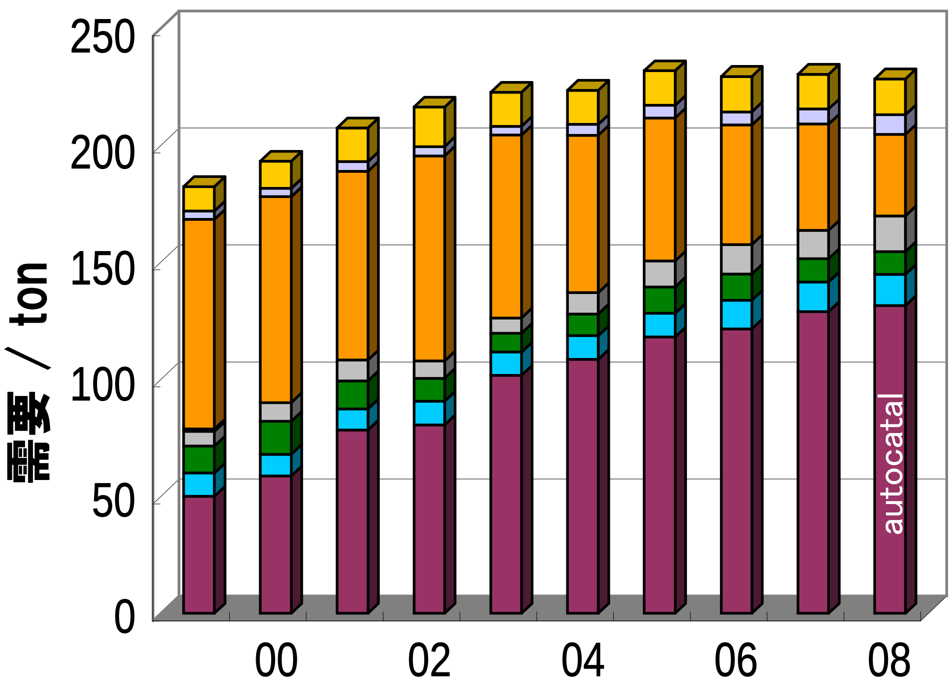
自動車三元触媒の構造


触媒コンバータ
~10 cm
ハニカム触媒
$MgO-Al_2O_3-SiO_2$
～1200 cpi
730 μm
触媒
コート層
ハニカム壁
担体
Al_2O_3
活性成分
Pt/Rh/Pd
(数nm)
酸素吸蔵物質
CeO_2-ZrO_2

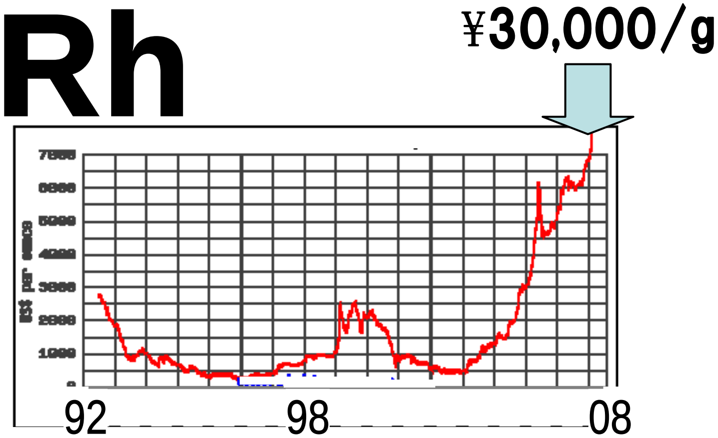
貴金属の需要と価格

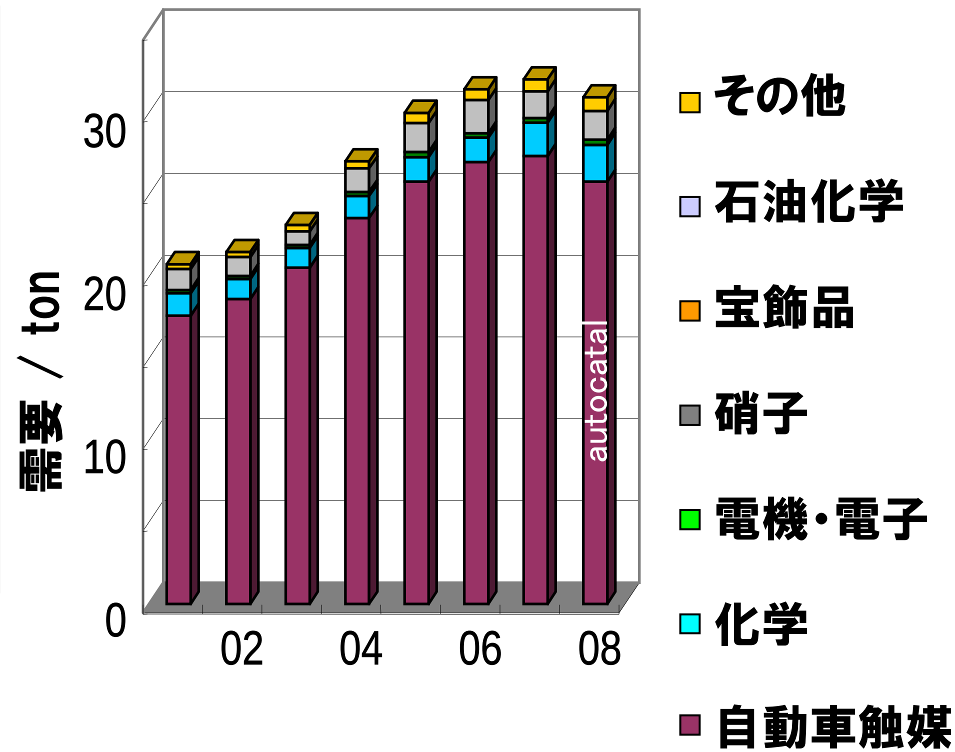
Pt





Rh

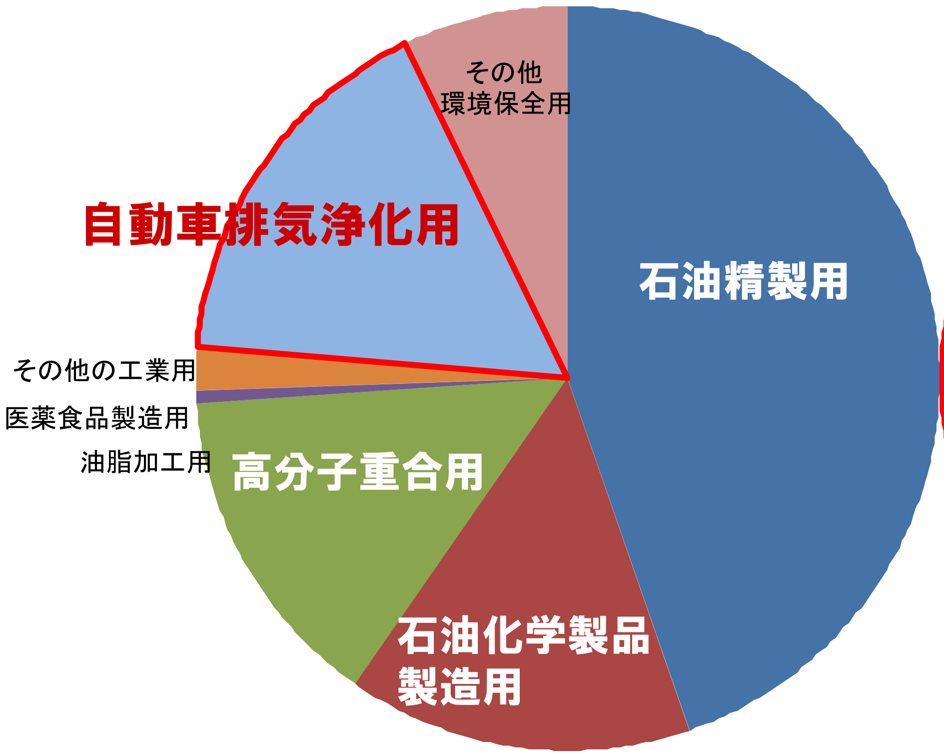




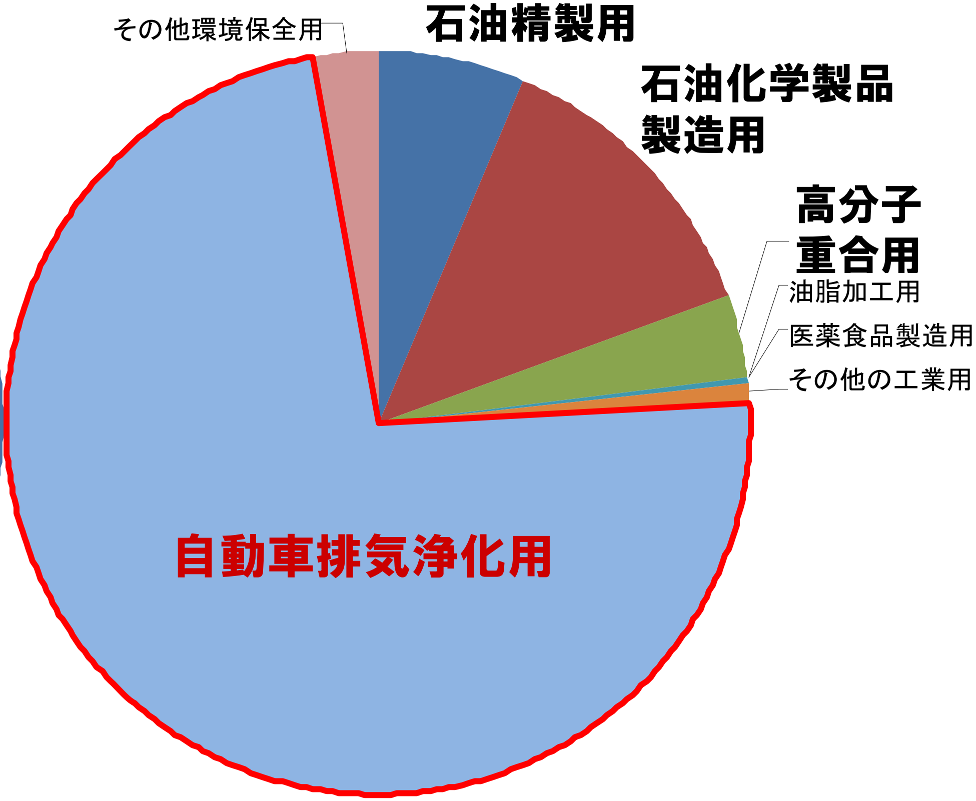
Source: JM Platinum Today

触媒統計（2008）

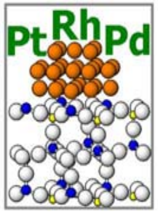
出荷量



出荷額



出典：触媒工業協会HP



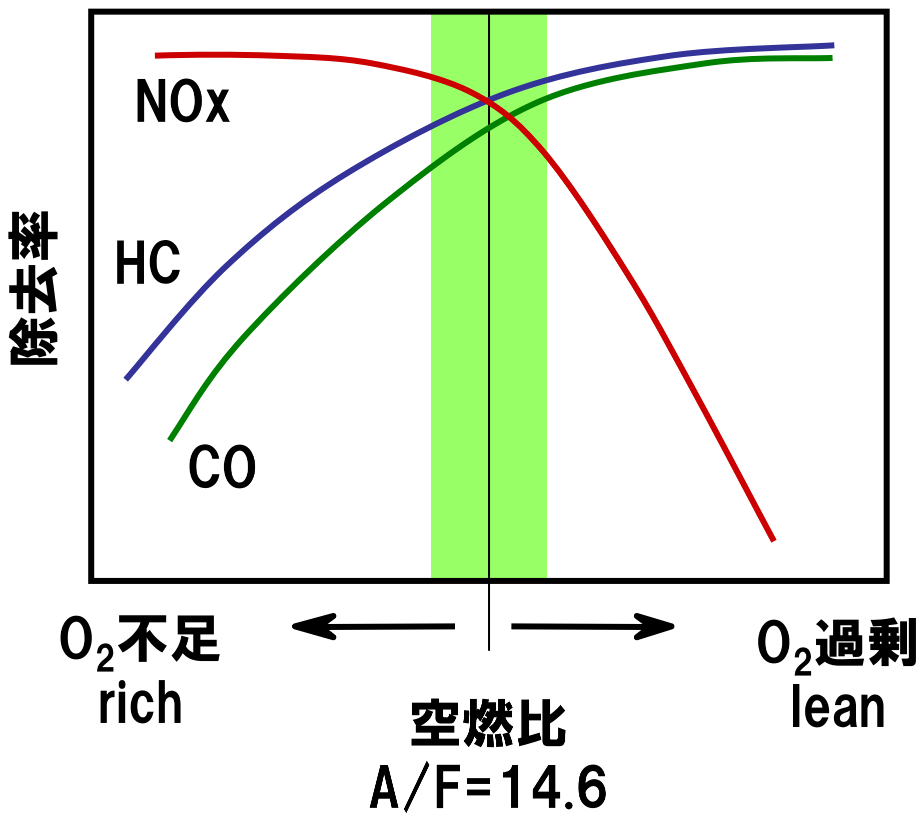
三元触媒の原理

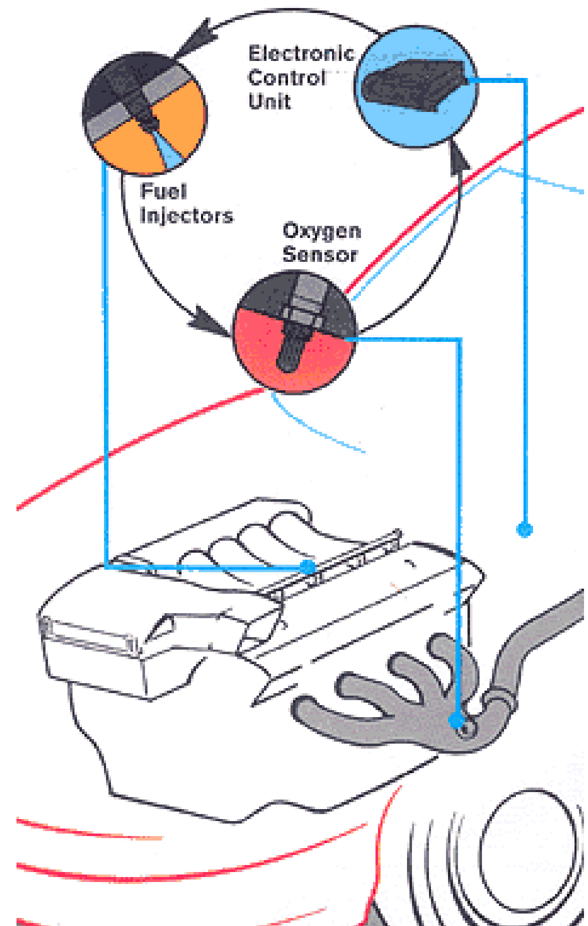
Pt/Rh/Pd

$$NOx + HC + CO \rightarrow N_2 + CO_2 + H_2O$$

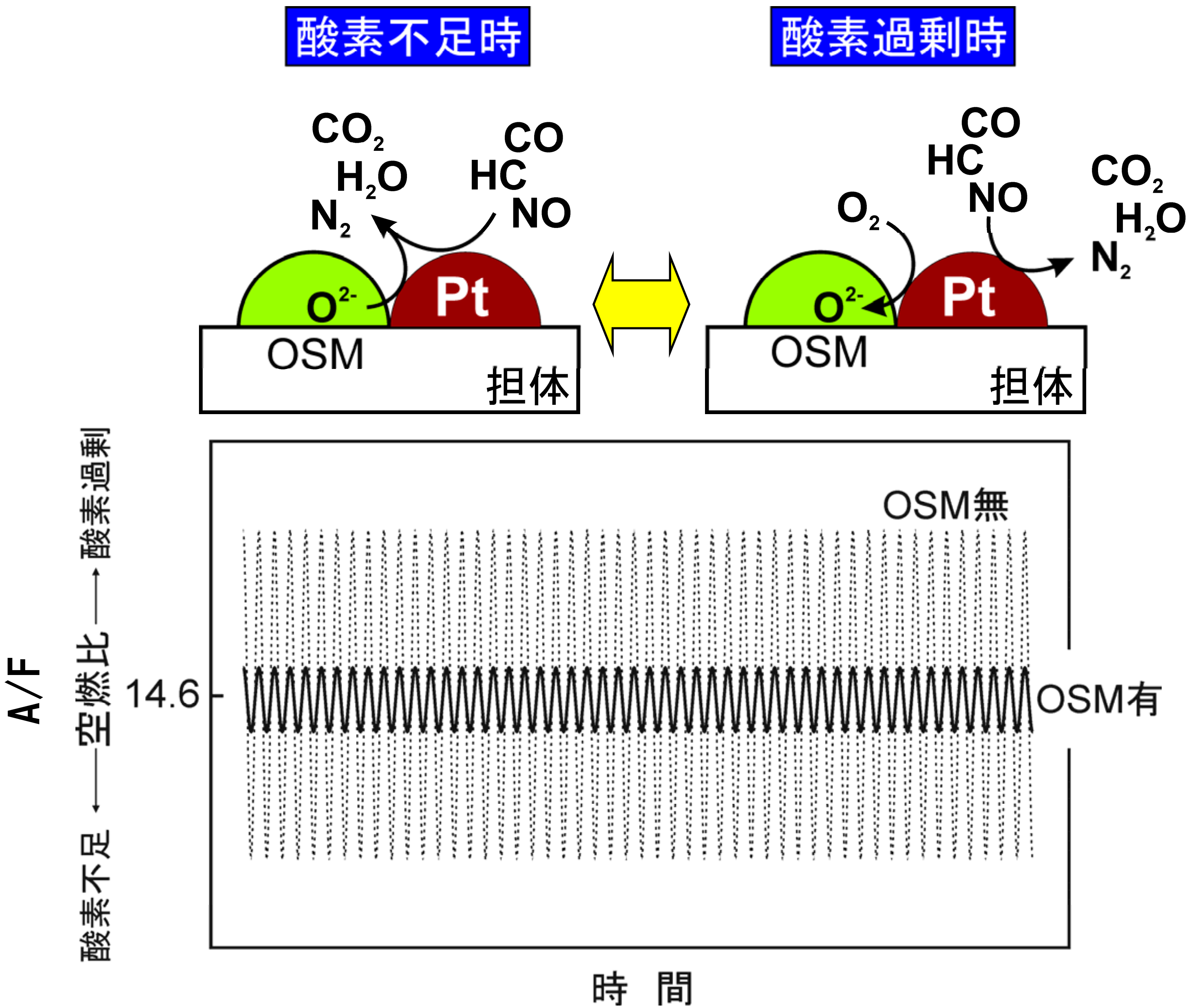
還元

酸化

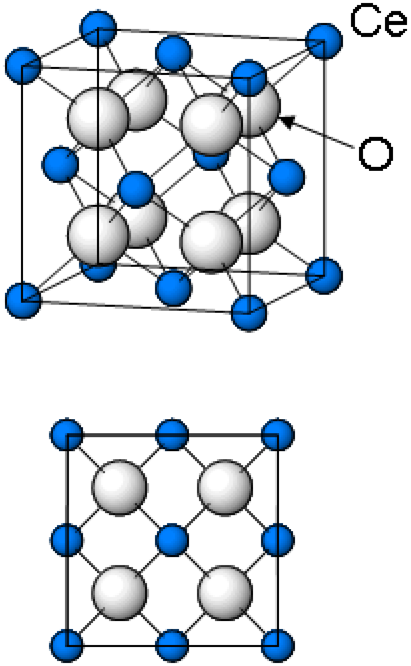




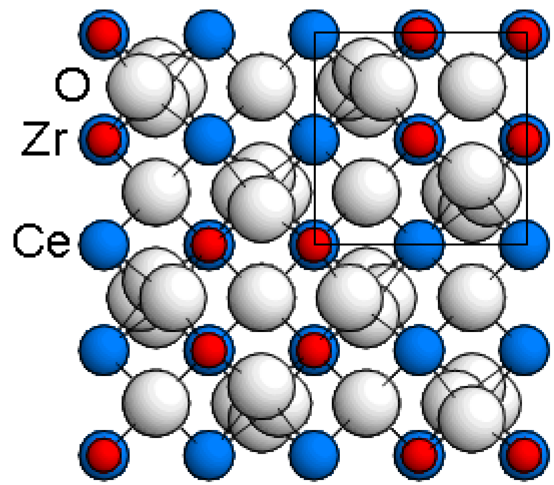
酸素吸蔵物質（OSM）の機能



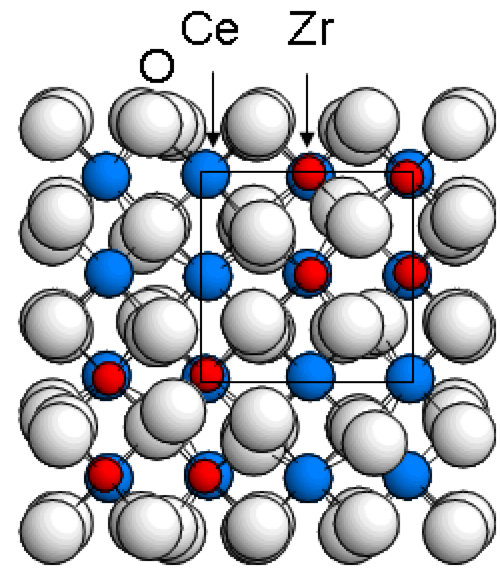
酸素吸蔵物質　CeO_2-ZrO_2



CeO_2
fluorite型



$Ce_2Zr_2O_7$
pyrochlore型

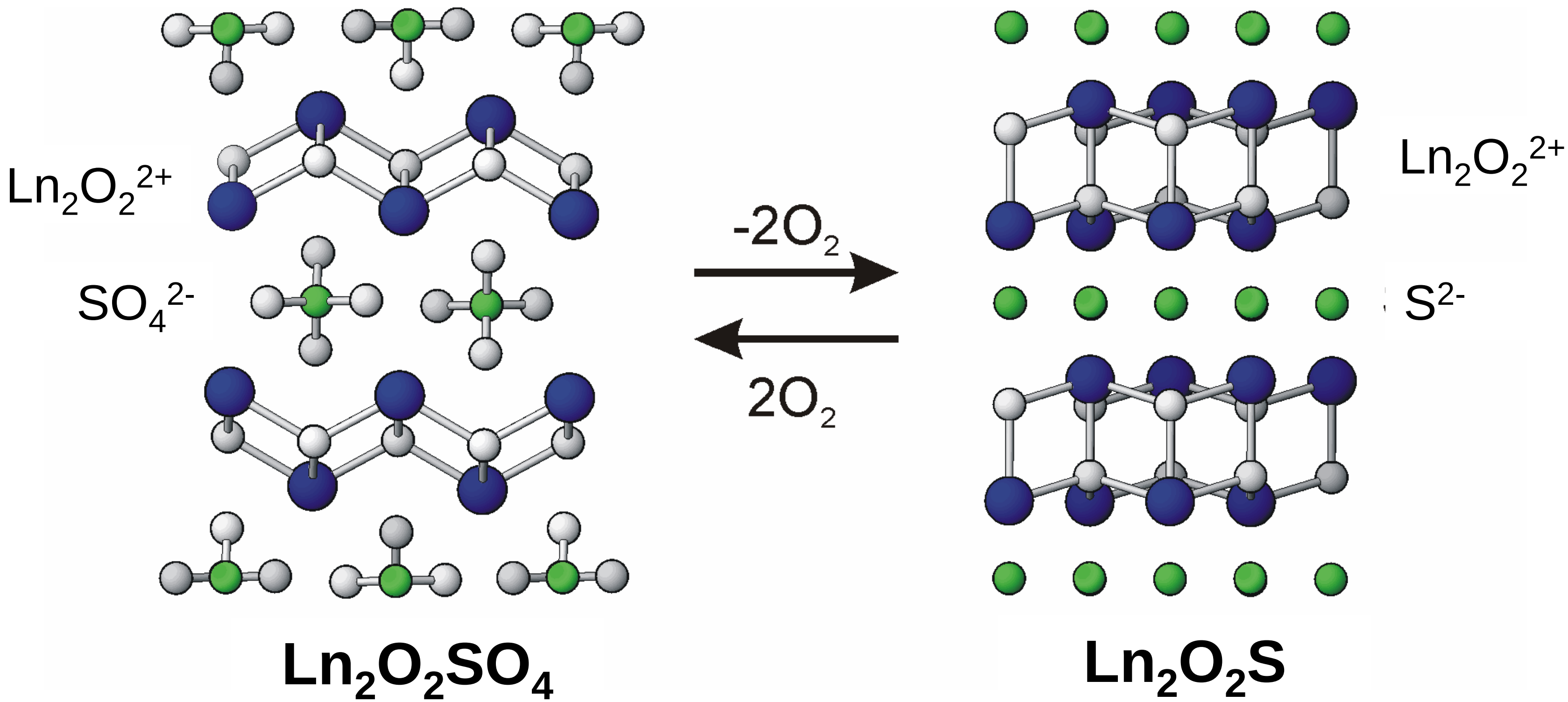


$\kappa\text{-}Ce_2Zr_2O_8$

$$Ce^{4+} + 1/2O^{2-} = Ce^{3+} + 1/4O_2$$

OSC = 1 / 4 mol-O_2 / mol-Ce

酸素吸蔵物質　$Ln_2O_2SO_4$



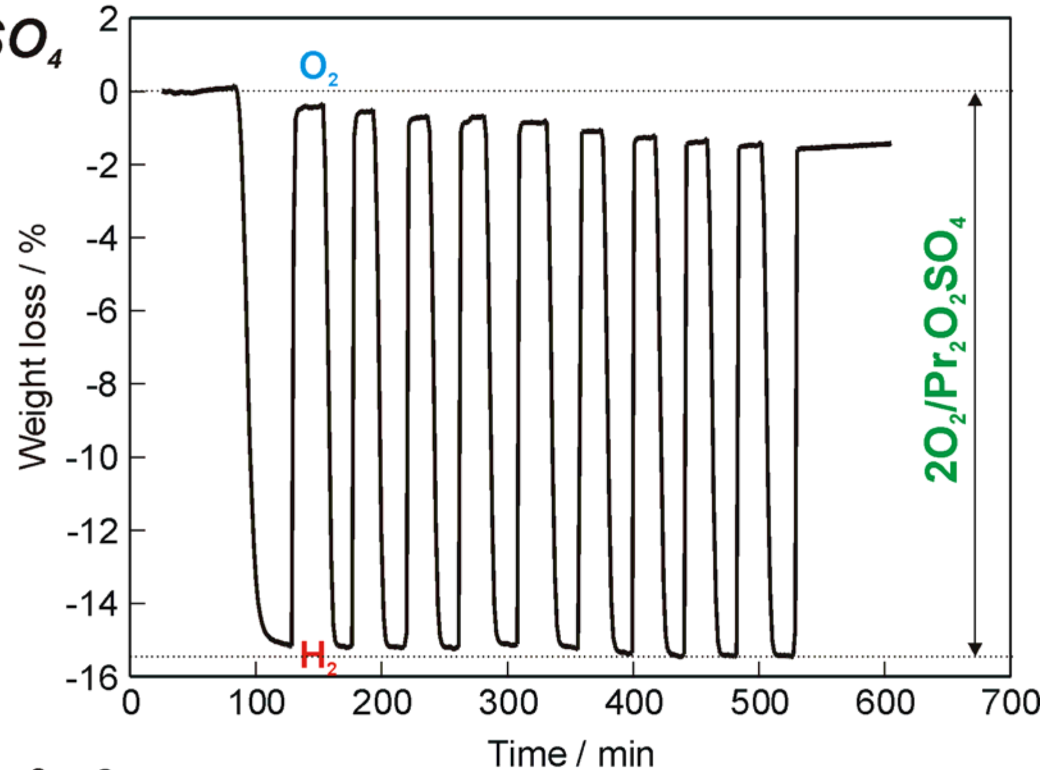
OSC＝2 mol-O_2 / mol-S

非金属種の酸化還元を利用した初めての酸素吸蔵
既存物質CeO_2-ZrO_2の10倍近い大容量

酸素吸蔵放出特性

1wt%Pd/$Pr_2O_2SO_4$

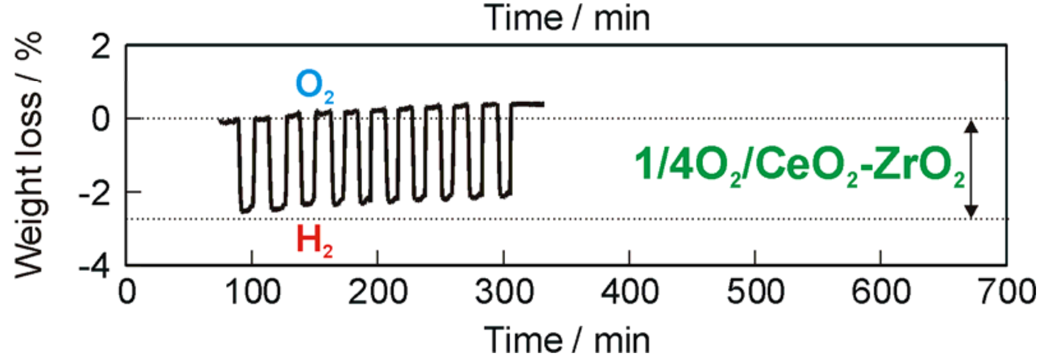
大容量化
高速作動化
達成



酸素吸蔵

酸素放出

1wt%Pt/CeO_2-ZrO_2

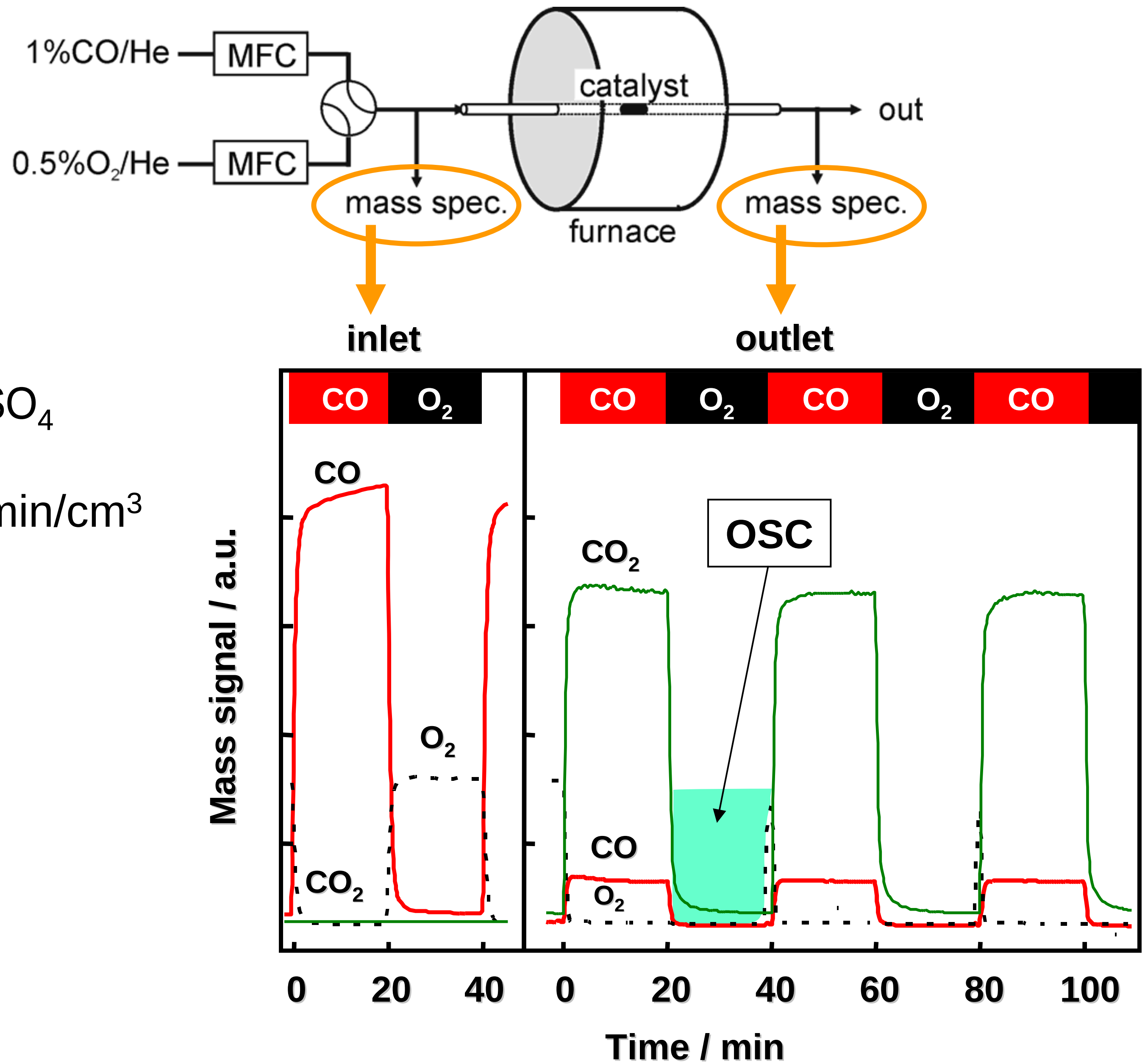


CO/O_2サイクル反応

1wt% $Pd/Pr_2O_2SO_4$

W/F: 4 × 10^{-3} g min/cm^3

Temp.: 700 C



貴金属ミニマム化の二律背反問題

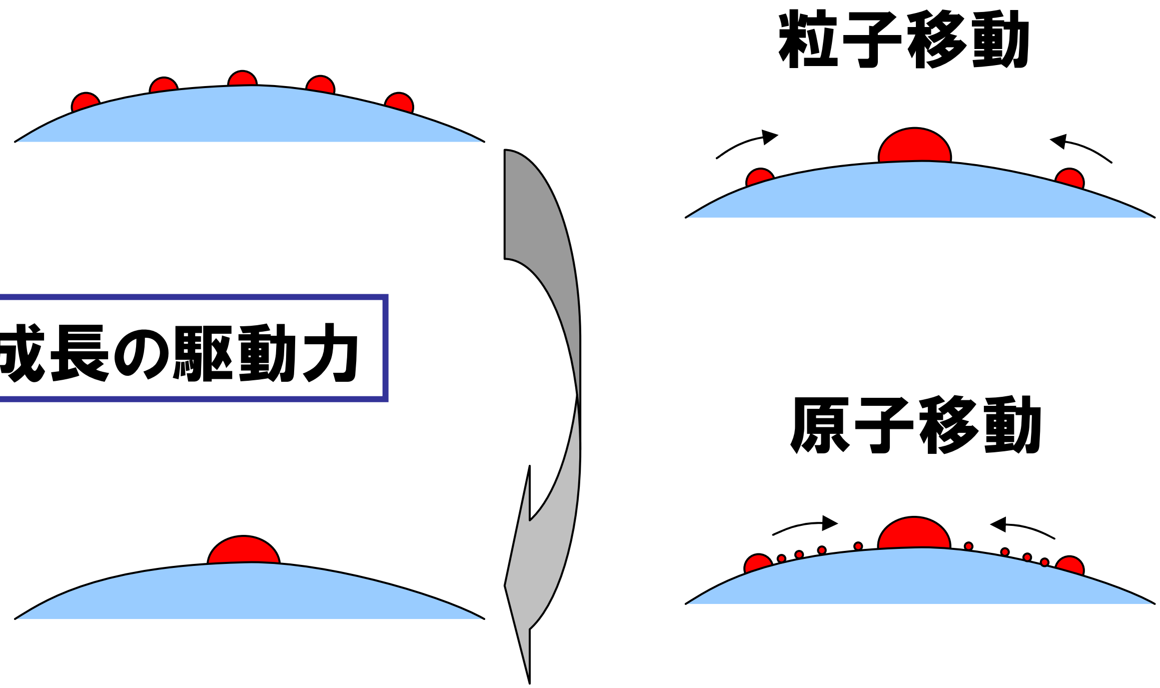
単位質量あたりの触媒活性の向上

高分散化(微粒子化)

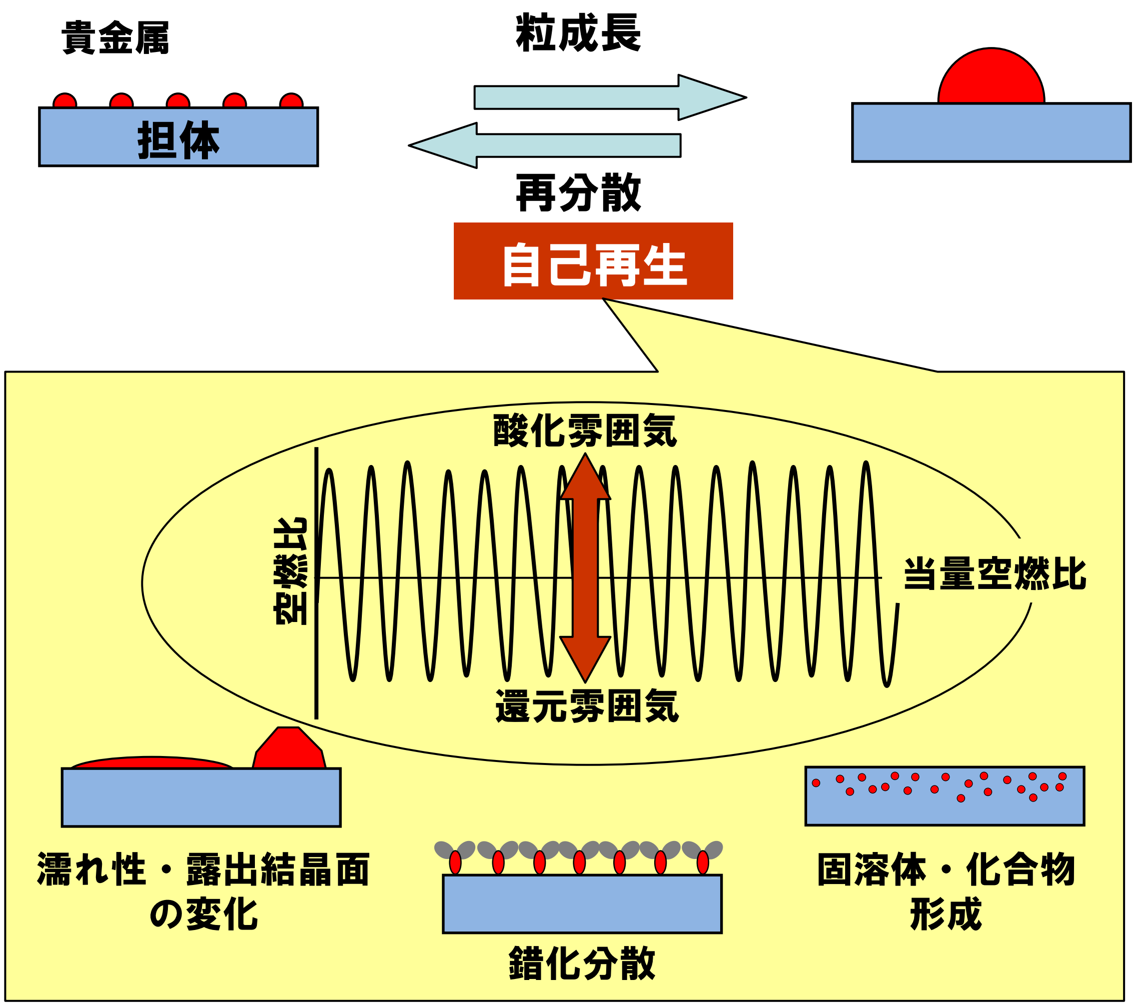
表面エネルギー増大＝粒成長の駆動力

熱安定性低下(劣化)

高温耐久性の向上
(長寿命)

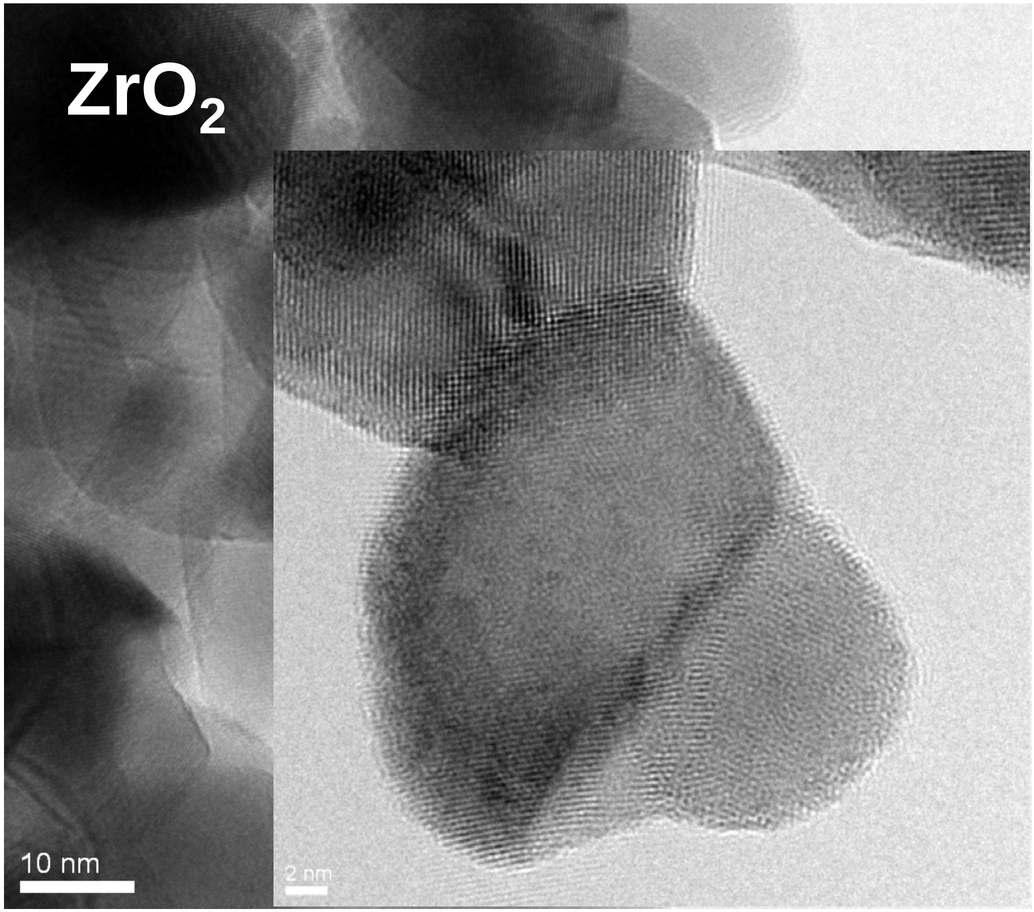


貴金属／担体相互作用による自己再生

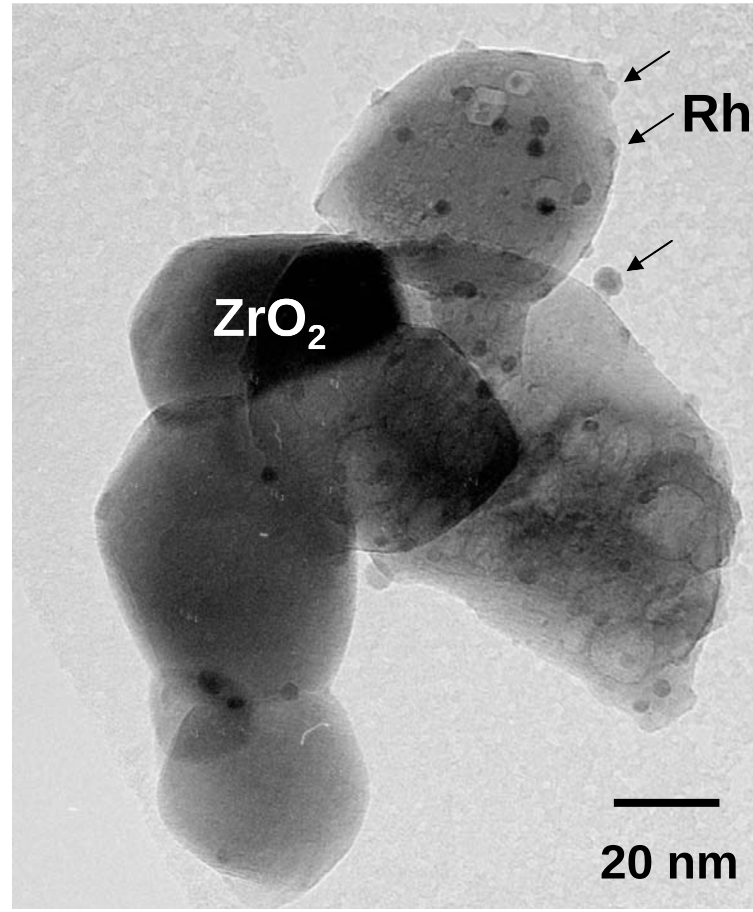


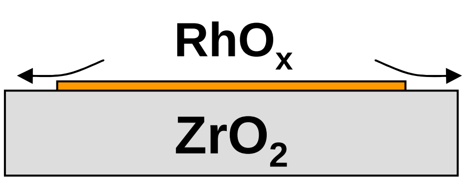
酸化物担体上のRhの形態変化　0.4 wt% Rh/ZrO_2

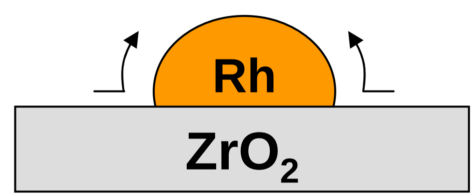
air-aged



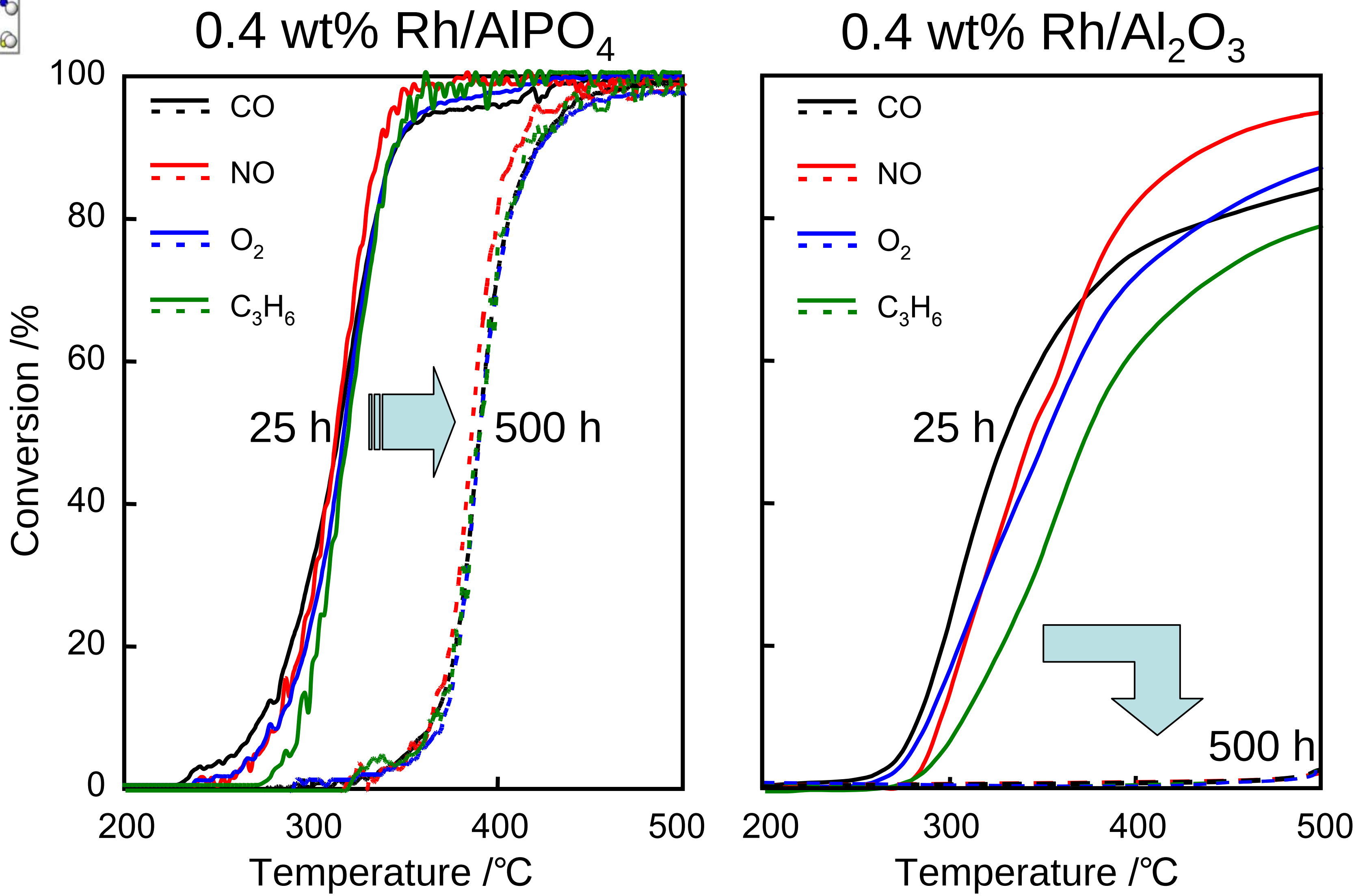
H_2/He-aged







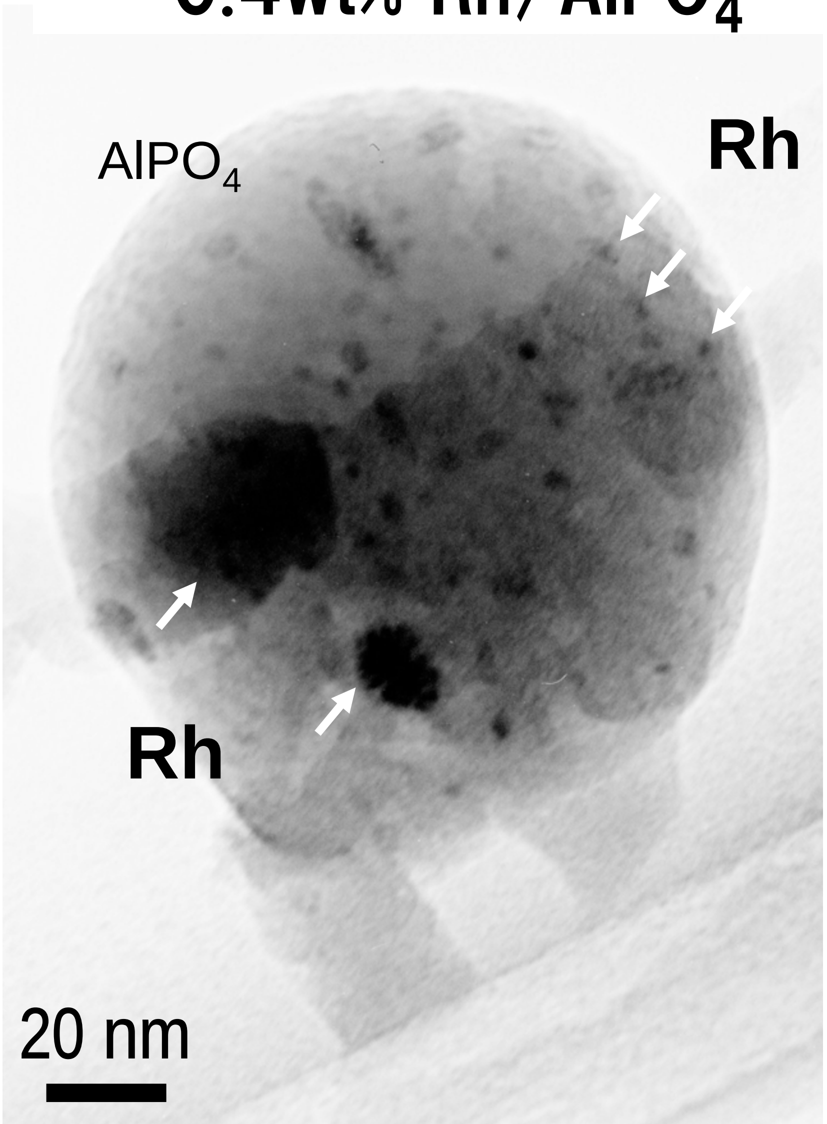
熱処理 (H_2O/air, 900℃, 500h) による活性変化



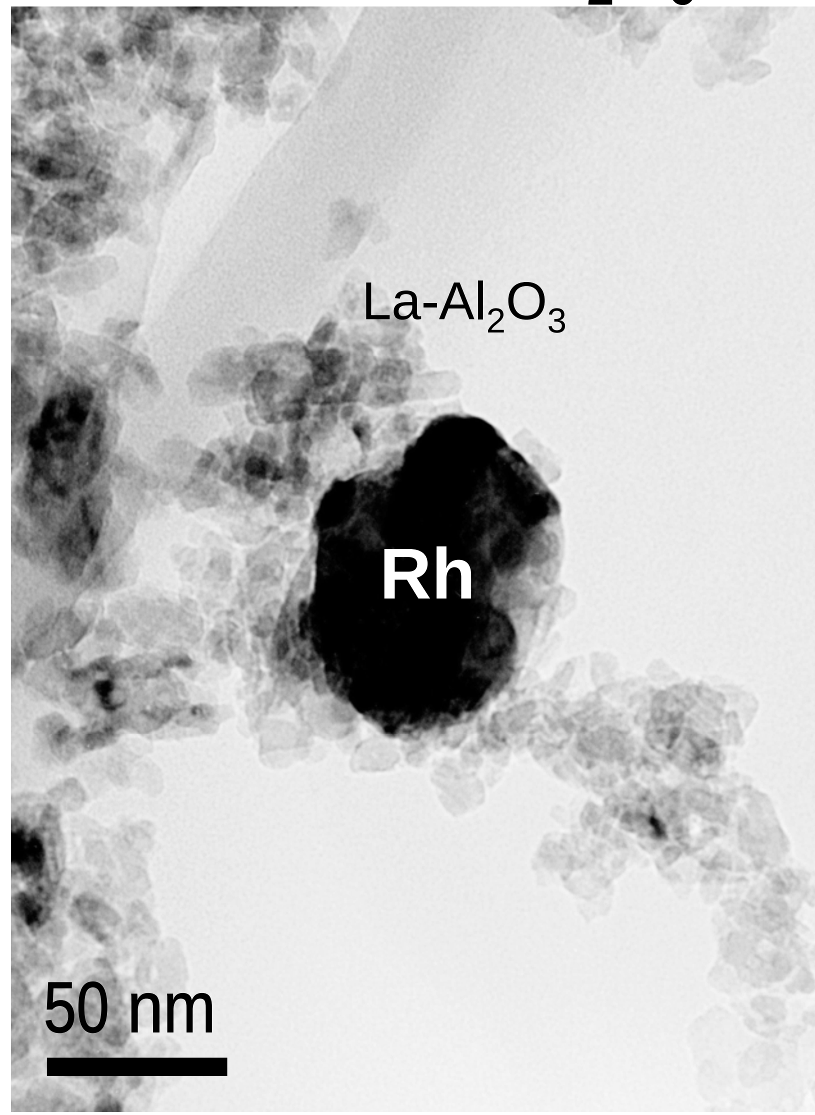
前処理：10% H_2O/air at 900 ℃, 25 h or 500 h
反応条件：0.05% NO, 0.51% CO, 0.039% C_3H_6, 0.4% O_2/He (A/F=14.6),
W/F=5.0×10^{-4} g·min·cm^{-3}, 10 ℃min^{-1}

熱処理 (H_2O/air, 900℃, 500h) による構造変化

0.4wt% Rh/$AlPO_4$



0.4wt% Rh/Al_2O_3



まとめ
自動車触媒の元素戦略

排気浄化機能

NOx、CO、HC浄化
高SV対応 (>1×10^5 h^{-1})
高温耐熱性 (～1000℃)
低温light-off活性
酸化還元変動雰囲気

耐久性・信頼性保証

長期浄化性能維持　20万km以上
P・S被毒耐性
高温下での振動や急激な温度変化

PGM

高活性
長期耐久性
毒性なし

使用量を**徹底的に節減**
した上で有効利用

貴金属ミニマム化
触媒物質設計

＋

リサイクル技術