



特集

自動車触媒： 「リーン NOx 還元触媒における材料設計」

名古屋大学 大学院工学研究物質制御工学専攻

教授 薩 摩 篤

電気自動車に熱い視線が集まっています。だからといって、燃料で走る自動車がすぐにはなくなると思えません。ガソリンのエネルギー密度を 100 とすると、燃料電池で 10、電気自動車で 1 に相当します。従って長距離走行のトラックには、まだ電気自動車や燃料電池を使える状況ではありません。また、ガソリンエンジン車の Well-To-Wheel (燃料採掘から給油・走行まで) において排出する CO₂ 排出量を 100% とすると、ディーゼルエンジンは約 70% の CO₂ 排出量ですむため、30% 程度燃費がよいことになります。さらにディーゼルハイブリッドにすると、化石資源由来の水素を使う燃料電池車と同等でガソリン自動車の半以下の CO₂ を排出量に抑えられますので、ディーゼル車は CO₂ 排出量削減の現実的な選択肢です。しかし、ご存じのように古いディーゼル車は NOx、PM を排出します。最近のクリーンディーゼル車の排気ガスはずいぶんときれいになってきましたが、さらなる浄化のためには触媒が必要となります。

現在のクリーンディーゼル車の排ガス浄化装置を説明します。エンジンから排ガスが出ると、最初に DOC と呼ばれる触媒で CO や CH 燃焼を燃焼し、次に DPF というセラミックスフィルターで PM を燃焼、最後に SCR 触媒で NOx を還元するシステムになっています。問題は Pt (白金) を多量に使うことで、ディーゼル車では 1 台あたりの Pt および Pd 使用量はガソリン車の約 7 倍に相当します。Pt や Pd は南アフリカやロシアなどに産地が偏在しており、政変次第で供給不安に陥ることもあります。

●自動車触媒に求められるもの

自動車には燃費のよさが求められています。今後の自動車触媒に求められるのは低燃費であります。ディーゼル車はリーン燃焼といって、少しの燃料に大量の空気を入れて燃焼させる方式だから燃費がいいのです。さらに燃費を良くしようとすると、排ガスが低温化します。温度が下がると触媒の働きも悪

くなるため、低温でも活性を示す高活性な触媒が必要になります。さらに有害物質抑制の観点からは低エミッションが求められ、省資源からは白金代替や触媒寿命向上などが課題となっています。

●本日の話題

これらの課題に呼応した NOx の還元触媒方式として、本日はリーン NOx 還元触媒と炭化水素選択還元 (HC-SCR) 触媒について説明します。また触媒 DPF において低温での PM 燃焼活性と高温耐久性をいかに確保するかについても紹介したいと思います。

皆さんが乗っているガソリン車には三元触媒と呼ばれる触媒が搭載されています。この触媒は排ガス中の有害物質である CO、未燃焼炭化水素 (HC)、NOx を同時に除去します。すなわち触媒上で CO と HC の酸化と、NOx の還元を同時に実現するのです。空気燃料比が 14.7 付近だとそのバランスがとれてよいのですが、リーン燃焼は 20 付近で動作します。ここで酸素濃度が 8 ~ 10% と高く、HC、CO、H₂ が NO を還元する前に大量の酸素により燃焼してしまいます。いかに NO と還元剤をうまく反応させるかという触媒技術が必要になります。ディーゼル車の NOx 浄化装置として実用化されている技術



講師 薩摩 篤 氏



は現在2つの方式であり、1つはトヨタ自動車が開発した吸蔵還元方式です。これ、2003年からヨーロッパ向けの乗用車で実用化されています。もう一つの尿素SCRは、ダイムラーと日産ディーゼルが実用化しており、尿素を加水分解して発生させたアンモニアでNO_xを還元する方式です。さらにもう1つ、研究段階ではありますが炭化水素SCRという方式があります。これは、燃料中の未燃焼HC、あるいは少量の燃料でNO_xを還元するものです。

● NO_x 吸蔵還元 (NSR) 触媒

さきほど空燃比の話をしました、通常のリーン・ガソリンエンジンやディーゼルエンジンでは、空燃比が高いリーン条件で走ります。そうすると排ガスの酸素濃度が高いのでNO_x還元は困難です。NO_x吸蔵還元(NSR)触媒は、リーン条件ではNO_xを還元せずに吸蔵といって、触媒中に貯蔵します。Pt上でNOをNO₂まで酸化して、それを触媒上の塩基性物質(例えばバリウム(Ba)やカリウム)にナイトレイト(硝酸塩)という形で吸蔵されます。溜め込み続けるわけにはいきませんから、時々エンジンを燃料の多いところ、すなわちリッチ条件で運転させます。リッチ条件では酸素濃度が低くなりますので、排ガス中の未燃HC、H₂、COは吸蔵した硝酸塩を効率よく窒素まで還元します。

この方式は実用化されていますが、さらなる活性の向上が求められているため、私たちはこの触媒の改良の方向を検討してみました。複雑な反応であるため、実験ではNO_xの吸蔵とナイトレイトの還元とを別々に測定しました。ナイトレイトが触媒に吸着するので、それを赤外分光で観察します。還元

時にはナイトレイト消失速度を比較し、同時にNO_xアナライザーで気相にNO_xがどの程度出ているかを観察する方法を使いました。赤外分光で表面を観察しますと、このような時間分解スペクトルが得られます。まずNOが多いリーン雰囲気触媒を曝すと、ナイトレイトと呼ばれる硝酸塩の3本のピークが増えてきます。COを含んだガスに切り替えると、ナイトレイトが減少します。スペクトルの積分量からナイトレイトの吸着量がわかりますので、その時間変化をグラフ化します。

NSR触媒は、活性種としてのPt(白金)吸蔵剤としてのBa(バリウム)担体としてのAl₂O₃(アルミナ)から構成されています。先ず担体の効果を調べてみると、吸蔵に対してはMgO、Al₂O₃、ZrO₂、SiO₂の順に有利でした。すなわち担体の塩基性が高いほど吸蔵が容易です。一方、水素中での還元速度を測ってみると、Al₂O₃やZrO₂が速く、SiO₂やMgOは遅いという結果が得られました。吸蔵と還元では担体効果の序列が異なります。ここでもう一度担体の酸塩基性について考えてみました。このグラフは横軸に塩基性の指標として担体のCO₂吸着量をとりました。CO₂吸着量が多ければ多いほど塩基性が強い担体です。触媒重量あたりの速度だけみると山形のプロットになり、アルミナが一番よいという結果になります。しかしNO_xの還元にはPtの分散が影響します。このため表面に露出したPt当たりの活性、ターンオーバー数で比較しました。そうするとターンオーバー数はシリカで高く、マグネシアで低くなり、酸性担体のほうが有利であることとなります。吸蔵では塩基性担体がよく、還元では酸性担体が良いという二律背反の関係があり、この触媒は担体の酸塩基性を変えるだけでは活性の向上は難しいという結論になりました。では、白金の量を変えたらどうか。横軸に白金の量、縦軸に速度をとって、グラムあたりの速度と白金あたりの活性ベースでみると、白金をあまり多く入れないほうが活性によい。少ないと活性の速度は下がってくるが、ちょうどよいところがあるという、ただそれだけの関係です。だから白金の量を変えただけでは、活性はコントロールできません。

ここでBa量を変えると、面白い結果が得られました。Ba添加量を増やすと、Ptあたりの速度であるTOFが急激に上がります。このようなポジティ

ブな効果はこれまで報告されていないので、これについて赤外スペクトルを見直しました。どうもTOFがBaの多い所で増えたのは、ナイトレイトの吸蔵状態の違いに理由がありそうです。Ba上にはナイトレイトはバイデンテイトとイオン性の2種類の吸着種がありますが、Baが多いほどバイデンテイトがなくなり、イオン性吸着種が多くなります。つまりBaの上のナイトレイトはイオン性吸着種が多いと活性が上がる傾向があります。もちろんBaが多いと、PtとBaの接触面が増加するため、これの効果もあるのではないかと考えられます。

高活性触媒のイメージとしては、NO_xの出入り口となるPtと、貯蔵場所となるBaが近ければ近いほどよいようです。では、このような理想的な構造を実現できるかという、それはなかなか難しく、Baが近過ぎるとPtの活性が落ちるという傾向があるため、NSR触媒は難しい触媒だという印象を持っています。

●炭化水素SCR (HC-SCR) 触媒

HC-SCRは炭化水素でNOを選択的に窒素まで還元する方式です。選択的な反応を促進させる触媒が鍵ですが、1990年代に爆発的な勢いで触媒研究がなされました。これまで大きく分けて、白金などの貴金属触媒、イオン交換ゼオライト、アルミナなどの金属酸化物などが研究されました。活性としてはイオン交換ゼオライトがよいのですが、自動車触媒は800程度の水熱条件にさらされるため、ゼオライトの構造が壊れることがあります。耐久性が充分でないことから、未だ実用には至っていません。

これに対して金属酸化物系触媒は耐久性が高く、特に銀(Ag)系触媒は、今も研究が続けられています。例えばボルボ社は、中間添加と呼ばれる少量の燃料を触媒の前段で噴射する方式について実車で試験を行い、銀-アルミナ触媒でまずまずの成果を挙げているようです。この図は私たちの結果で、様々なアルカンを還元剤としてNO_xの還元を行ったときの温度に対するNOの窒素(N₂)への転化率の関係です。メタンではなかなか活性が上がリません。しかし、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ヘキサン、オクタンと炭素数を上げていくと、活性が高くなります。燃焼排ガスにはどうしても水蒸気が含まれますが、水蒸気の多いほうが水蒸気のないときより活性が高いという好ましい結果を与えます。ディーゼル燃料の一部を還元剤として有効に使えることがわかりかと思えます。また銀が目される一つの理由は価格の安さで、白金は1gあたり4,000円前後の値段ですが、これに対し銀は50円。約100分の1の値段で、これは魅力的だといえます。

一方、排ガス中の未燃炭化水素ではエチレンやプロピレンなど鎖長の短い炭化水素が多いのですが、銀触媒はそのままではこれらをNO_xの還元剤として有効に使うことができません。でも、反応ガスに水素(H₂)を少量共存させると劇的に活性が向上することが、成蹊大学の里川先生により見いだされました。興味深いことにNOと水素だけでは反応が進行しないことから、水素は炭化水素とNOとの反応を促進しています。

なぜこのようなことが起こるのか。私たちは分光学が得意なので、UV-Vis可視分光を使って調べま



した。スペクトルを観察すると、水素が入っていない時は約 300 nm 以下に吸収が見られます。これはアルミナ上にイオンの状態で担持された Ag^+ イオンです。ところが水素を入ると、350 nm 周辺に新しい吸収が見られます。これは、4 ~ 8 個程度集まった銀のクラスターの吸収に帰属されます。NO の転化率は水素非共存でクラスターがない時は 0 % や 4 % だったのが、水素を入れてクラスターが形成されると 41 %、55 % とはるかに高くなります。この触媒はナノのクラスターが活性を持つという点で興味深いといえます。クラスターの形成は可逆であり、水素 ON-OFF の時間変化を観察すると、NO 転化率とクラスターの存在は挙動がほぼ一致しており、クラスターが活性に寄与していることが分かります。

では Ag クラスターはどんな構造をしているのでしょうか。EXAFS で構造解析をしました。この図では横軸が銀と隣にある元素の距離を表しています。ピークは Ag の隣にある原子が存在することを示しています。例えば銀のホイルでは、Ag から 0.29 nm の位置に Ag が 12 個配位しています。一方、硫酸銀中の Ag の隣は O ですが、Ag-O の距離は Ag-Ag より短いことが解ります。Ag 触媒中の Ag は通常の反応条件では、 Ag^+ としてイオン状態で分散しています。ところが反応中では、銀のメタルと同じような所にピークがあります。ただしよく見ると Ag-Ag 距離は 0.27 nm と少し短い距離にあります。また Ag-Ag の配位数は、銀メタルでは 12 個ですが、水素共存下の銀触媒では 3.3 でした。3 つの Ag が等距離にあるということは、Ag クラスターは 4 つの Ag が正四面体を形成したシンプルなモデルで現すことができます。このクラスターの電荷を H_2 -TPR で調べてみると、反応温度域では Ag の平均価数は 0.5 価であることが解りました。すなわち Ag クラスターの構造は正四面体型の 4 核 Ag クラスター (Tetrahedral Ag_4^{2+} cluster) だといえます。DFT 計算で Ag 正四面体クラスターモデルを計算で再現するとその Ag-Ag 間距離は 0.279 nm。実験では Ag-Ag 間距離は 0.273 nm でしたから、理論的にも構造の妥当性が確認されました。

Ag クラスターが NO 選択還元の活性種だということは分かりました。でも、クラスターはどのようにして活性種として働くのでしょうか？ 触媒表面の反応中の吸着種について赤外分光を使って観察し



てみました。まず定常状態のスペクトルを水素の On-Off の状態で比較しました。水素を入れない反応条件では触媒表面にはナイトレイト (硝酸塩) のバンドしか見えません。ところが水素を共存させますと、炭化水素が部分酸化されたアセテート (酢酸塩) が見えてきます。またアセテートは、ナイトレイトを還元する反応中間体であることが速度解析から確認できました。つまり、Ag アルミナ触媒が低級炭化水素をうまく NO 還元に使えないのは、炭化水素の部分酸化活性が低いことが原因でした。水素を添加すると Ag クラスターを形成することにより、炭化水素を反応中間体であるアセテートへと部分酸化する速度が著しく促進されます。これにより、ナイトレイトの N_2 への還元が促進されるというわけです。実際に表面種と気相種の反応比較してみると、この表にあるようにアセテートの生成速度と N_2 生成速度はほぼ一致しており、速度論的に証明されました。

では Ag クラスターはどのように部分酸化を促進しているのでしょうか。結論だけを言いますと、活性酸素の形成です。Ag クラスター上に酸素を吸着すると、ESR には O_2^- すなわちスーパーオキシドが観察されます。これはいわゆる活性酸素ですので、炭化水素の部分酸化を促進したのでしょう。DFT 計算で活性酸素種の形成が妥当であるか確かめました。理論的には Ag クラスター上の吸着水素も関与して、最終的には過酸化水素に似たパーオキシド種ができるとするモデルが妥当であるという結論を得ています。

本日は自動車触媒の話をしていますが、同じ触媒は液相の合成反応にも有効です。この触媒は、酸素等の犠牲剤を入れなくてもアルコールのアルデヒド

への選択酸化反応が効率よく進行します。私たちは銀-アルミナ触媒を使って、アルコールのカップリングやアミド合成、アミンのN-アルキル化など様々な反応に適用できることを見いだしています。だから銀のナノクラスターは、単に自動車触媒だけにとどまらない面白い材料だと言えます。

●触媒 DPF 低温燃焼、希少金属代替

同じように燃焼触媒でも銀は有効です。ディーゼルの排ガス中の有害物としてはNO_xの他に粒子状物質であるPMがあります。これは現在DPFと呼ばれるセラミックフィルターで取り除かれていますが、PMを捕集するだけではDPFが目詰まりしますので、現在の技術では燃料を余分に使って排ガス温度を600 程度まで上げてPMを燃焼させています。触媒を使えばもっと低温で燃焼させることが可能となり、燃料を使わなくてすむようになりますので、PM燃焼触媒の開発が盛んに行われています。PM燃焼触媒としても酸化セリウム(CeO₂)に担持した銀のナノ粒子が有効に働きます。ここで用いる銀ナノ粒子は7nm程度であり、先のNO_x還元触媒よりも大きな粒子を使っています。図に示しますように、銀-酸化セリウム触媒は300 という極めて低い温度でPMが燃焼します。ディーゼル排ガスの温度は300 前後ですから、実際の触媒化DPFがこの温度で作動すれば、余分な燃料を使用せずにPMを連続的にDPF上でから燃焼除去できる可能性があります。Ag-CeO₂だけでは高温での焼結による劣化が問題となりますが、アルミナと複合化することにより800 の高温に曝しても活性を維持するようになります。

●高温耐久性の鍵 低温燃焼、省貴金属

DPF触媒でも触れましたが自動車触媒では高温耐久性が要求されます。ディーゼル車では800 、ガソリン車では1000 という高温でも活性が低下しない材料が要求されます。高温による触媒の活性低下は主に貴金属(Pt、Rh、Pd)のシンタリング、つまり焼結による粒子の凝集により引き起こされます。金属粒子が凝集すると、触媒反応に有効な表面積が低下しますから活性が落ちるわけです。これに対して、最近各自動車メーカーから新技術が発表されています。例えば貴金属の担体には通常はアルミナを用いますが、トヨタでは酸化セリウムを使うこ

とで貴金属のシンタリングを抑制しています。酸化セリウムをPtの担体として使うと、いったんPtが凝集しても、高温排ガス下で酸化するとPt-O-Ce結合が形成されて、Ptが再分散します。その後に還元すると高分散な金属Ptに戻るわけです。ダイハツがNatureに発表したインテリジェント触媒という技術でも、高温におけるペロブスカイト担体への貴金属の固溶現象を利用して、凝集した貴金属を再分散させています。このような凝集した貴金属を再分散させる技術がある一方、貴金属の凝集から防ぐ方向として日産の触媒の間にアルミナの壁を作る方法、マツダは担体上に金属粒子を強く固定する方法を開発しています。

前者のトヨタの方式は、熱力学的にPt-O-Ce結合が安定であることを利用しています。いわば「なるようになる！」現象を利用しています。私たちはこれをヒントにして、酸化セリウム担体でいろんな貴金属を担持して高温で処理してみました。金、イリジウム、銀、白金、コバルトの場合は1,000 焼成で燃焼活性が著しく低下しました。しかし、ロジウム(Rh)とパラジウム(Pd)は1,000 焼成後も500 焼成と同じ活性を示します。ロジウムがどんな状態かをEXAFSで観察すると、Rh-O、Rh-O-Ceの結合が見られて、イオン状態で分散していることが解りました。RhはCeO₂上ではイオン状態でも金属状態と同程度の燃焼活性を発揮することができるということです。Pd-CeO₂の場合は面白いことに200 で還元した触媒はCeO₂の表面積が大きいほど活性が低く、小さいほど活性が高いという現象がみられました。ロジウムと異なり、Pdは金属状態が活性種です。表面積が広い場合、PdとCeO₂の相互作用が強く200 という低温還元ではPdの酸



化物が残っていますが、低表面積 CeO_2 では Pd の金属粒子が容易に形成され、高い活性を示します。500 という高温での還元では、低表面積セリア上で Pd は粒子が成長して活性が低下し、高表面積 CeO_2 上では Pd の金属粒子が適度な大きさになって高い活性を示します。Pd と CeO_2 の組み合わせは、温度域をうまく設定することが大事だと言えます。

本日はディーゼル車の排ガス浄化装置として、 NO_x だけでなく DOC、DPF、SCR に使える技術を紹介しました。ご清聴、ありがとうございました。

質疑応答

< 問 > 銀クラスターの生成機構と銀イオンの役割を説明して下さい。

(答) 銀アルミナ触媒上の銀は、最初の状態では Ag^+ のイオン状態にあり、アルミナ表面にある塩基



点との静電的な相互作用で固定されています。水素を導入するとプロトン (H^+) とヒドリド (H^-) にヘテロリティックに解離して、 H^+ は水酸基に、 H^- は Ag^+ と結合して $\text{Ag}^+ \text{H}^-$ を形成します。 $\text{Ag}^+ \text{H}^-$ は形式電荷がゼロですから担体の静電的な相互作用を失って、表面を移動し、凝集することでクラスターが形成します。ただし酸素を還元した後は Ag クラスター自身が酸化されますので、また Ag^+ として再分散します。このように Ag^+ と Ag クラスターは可逆的に生成 - 分解を繰り返しています。

< 問 > NO_x 吸蔵触媒で、バリウムのことについて説明してください。

(答) バリウムの形態は Baiker らにより詳しく検討されており、3 つの形態、すなわち担体に強く相互作用した酸化バリウム、比較的低温で分解する炭酸塩、高温でしか分解しない炭酸塩があることが解っています。このうち NO_x 吸蔵に関与するのは低温で分解する炭酸塩です。ただし、今回の測定では炭酸塩の赤外吸収が硝酸塩の吸収と重なってしまうため、酸化還元処理により炭酸塩に徹底的に除去して、酸化バリウムとなった状態で特性を調べています。

< 問 > ロジウムに関して、セリアに限ってイオン状態、あるいはイオン状態・メタル状態が混在しても活性であるのは、なぜなのでしょう。

(答) おそらく Rh-O-Ce 結合中の酸素が活性化されているのではないかと思います。

