

《解説》

トヨタにおける最近の自動車排ガス触媒技術

松本伸一

トヨタ自動車株式会社第1材料技術部触媒設計室

トヨタにおいて最近開発された自動車排ガス触媒について概説する。(1)触媒浄化特性を高める薄壁基材。(2)低エミッション車用に開発した耐熱性の高いスタートアップ触媒と酸素貯蔵能力の高い床下触媒との組み合わせシステム。(3)新しいコンセプトに基づいてリーンバーンエンジン用に開発した酸化雰囲気中で窒素酸化物を吸蔵し、還元雰囲気中で還元する機能を持つ触媒。(4)ディーゼルエンジン用に開発した低温活性の高い触媒。

1. はじめに

米国、日本で'70年代に非常に厳しい車のエミッション規制が実施され、触媒が車の排ガス浄化手段として実用化された。それ以来20年以上が経過した現在では、車にとって無くてはならない存在になっている。21世紀を間近に控えた今、地球規模の環境問題が注目される中で自動車触媒にも新たな課題が山積している。ここではその様な課題に対応してトヨタで開発された最近の自動車触媒技術を概説する。

2. 触媒構造

自動車触媒の構造は、実用化当初はペレットタイプが主流であったが、'80年代前半以来、モノリスタイプが主流となっている。モノリスタイプはハニカム形状の基材の表面に触媒成分をコーティングした構造をしている(図1)。基材の材質はセラミックスが主流であるが、'90年代からはメタルが使われだしている('96年の使用量は全基材の約5%)。メタルは圧力損失、搭載性に有利であり、エンジン近傍に小形の触媒として使われる場合が多い。

セラミックス、メタル共、開発は触媒性能上有利なセル壁厚を薄くする方向に進んでおり、前者は最近の開発で0.1mmのものが'96年初に実用化され¹⁾、後者は0.03mmのものが'97夏実用化されている²⁾。それぞれの物性値を表1に示す。セル壁厚を薄くする程幾何表面積が増加し、質量が減少する。その結果として触媒性能が向上する。一方、壁厚を薄くすると一般的には機械強度は低下する方向である。セラミックスでは特にその克服が開発のポイントである。

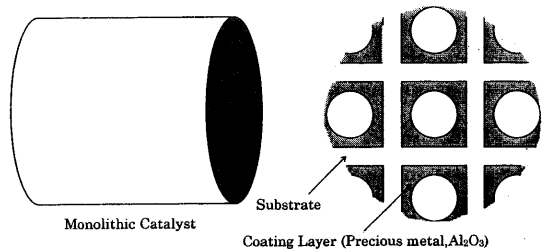


Fig. 1 The schematic structure of monolithic catalyst.

Table 1 Typical properties of substrates for automotive catalyst.

substrate	ceramics		metal	
material	cordierite		Fe-Cr-Al alloy	
<i>t</i> /mm	0.17	0.10	0.05	0.03
<i>c</i> /inch ²	400	400	400	400
<i>d</i> g·cm ⁻³	0.43	0.32	0.68	0.41
<i>S</i> /cm ²	27.3	28.3	29.6	30.4

t: wall thickness, *c*: cell pitch, *d*: bulk density, *S*: geometric surface area

3. 低エミッション車の為の触媒³⁾

米国を始めとする局地的な環境改善の観点から、車のエミッションをさらに低減する事が大きな課題である。低温からエンジンを始動した場合には触媒が活性温度に達するまでの時間は、ガスは浄化されずに排出される。炭化水素(HC)エミッションは特に始動直後の排出割合が多い。したがって、HCを低減するには触媒が早く暖まる必要がある。このた

めには小さい触媒をエンジン近くに配置する事が有効である。一方、窒素酸化物(NO_x)は触媒が暖まって活性化した後でも触媒容積が小さい場合には十分浄化されずに排出される。従って、両者を満足するには図2に示す様に小さなウォームアップ触媒と大きな触媒を組み合わせた触媒システムが有効となる。

3.1 ウォームアップ触媒

パラジウムの担持量を増加させると触媒の低温活性は向上するがコストパフォーマンスの観点からは限界がある。そこで、図3のような構造の触媒で通常の白金・ロジウム触媒の上流部分にパラジウムを高密度で担持し、その担持長さや活性との関係性を調べた。触媒がウォームアップの途中段階ではパラジウムが多い程 HC 活性は高いが、触媒が十分暖まった後ではパラジウムの効果は少ない。一方、 NO_x はパラジウムを前端の一部分に高密度に担持した触媒の場合に最も活性が高かった。パラジウムを過剰に付けても HC の活性はほとんど向上せず、逆に NO_x の活性は低下する。

又、ウォームアップ触媒は特に熱容量の大きさによって触媒性能が左右され、前項で紹介したような担体の壁厚を薄くする技術は有効である^{1,2)}。

3.2 床下触媒

前段部にウォームアップ触媒を配置したこの触媒システムの場合には床下触媒の主な役割は NO_x を浄化する事である。床下触媒を通過した後の排ガスを高速度で分析すると、 NO_x はリーン空燃比(空気過剰)の場合に多く排出されている。したがって、床下触媒の場合には空燃比の変動を緩和する酸素貯蔵能力が重要である。

白金・ロジウム触媒の酸素貯蔵能力は二酸化セリウムが担っている。酸素貯蔵能力は触媒が耐久されると低下するが、その程度は酸化雰囲気中で極端に大きい(図4)。二酸化セリウムの表面積は耐久温度と共に低下するが、晒される雰囲気にはほとんど依存しない。一方、白金・ロジウムの粒成長は酸化雰囲気中で著しく、還元雰囲気中ではほとんど見られない。この事は酸素貯蔵能力は二酸化セリウムと白金・ロジウムの界面で発現する現象であり、それを改善するには白金・ロジウムの粒成長を抑える事が重要である事を示している。

前段部にウォームアップ触媒がある場合にはそこで反応成分がある程度消費されるので後段に位置する床下触媒の温度は比較的低温に抑えられる。したがって、この触媒システムの場合には床下触媒の白金・

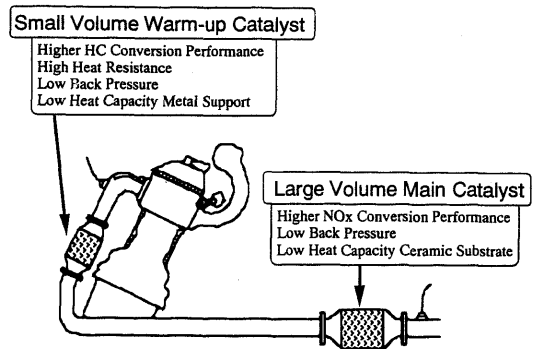


Fig. 2 Basic layout of the catalyst system composed of the small volume warm-up catalyst and the large volume main catalyst.

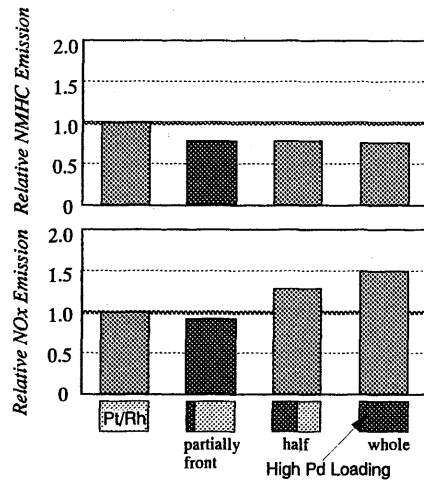


Fig. 3 System conversion performance for four types of warm-up catalyst after 50 hours aging test at 1173K.

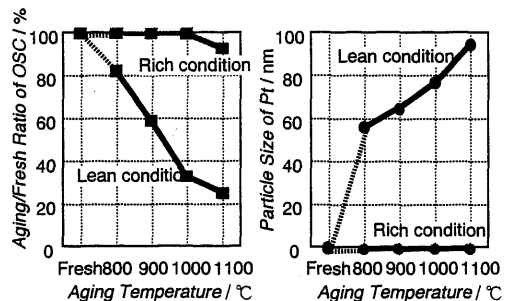


Fig. 4 Oxygen storage capacity and particle size of Pt/Rh catalyst after 5 hours aging test under rich and lean condition.

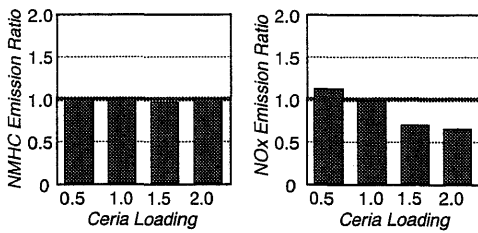


Fig. 5 Improvement of NO_x conversion by increasing ceria loading.

ロジウムは粒成長が抑えられるので、含まれている二酸化セリウムを増加させると酸素貯蔵能力が大幅に改善される。その結果白金・ロジウムの担持量を増加させることなく、NO_xエミッションを下げる事ができた(図5)。

4. 希薄燃焼エンジン用NO_x吸蔵還元型触媒

地球規模の環境問題の中で二酸化炭素低減は車にとって大きな課題であり、燃費向上は二酸化炭素排出抑制に有効な一手段である。現在ガソリン車の主流となっている三元触媒システムは排ガス浄化の面では非常に優れているが、燃費の観点からは改善の余地がある。燃費率とNO_x排出量との関係からは空燃比が空気過剰側(希薄燃焼領域)である方が有利であるが、円滑なエンジン燃焼を行わせるには限界がある。空気が過剰な状態でも燃料と空気が均一に混合されるようにスワールコントロールバルブ等種々の手法により燃焼改善が行われ、'84年にリーンバーンエンジン車(トヨタカーリーナ)が市場に導入された。その後、各社からも市場導入がされている。いずれの車も三元触媒を用いており、酸素過剰領域ではNO_xの浄化ができないので、NO_xの排出量を少なくするためには希薄燃焼で運転できる領域を限られたものにせざるを得なかった。

しかしながら、NO_xと二酸化炭素とのさらなる削減という社会の要請に対応するにはエンジン技術の開発だけでは無く触媒技術の開発、即ち酸素過剰雰囲気でもNO_xを浄化できる触媒が待ち望まれてきた。

4.1 NO_x吸蔵還元型触媒発見までの経緯

Cu/ZSM-5が一酸化窒素分解触媒として高い活性を示すことが報告され⁴⁾その後さらに酸素過剰雰囲気でも炭化水素存在下では非常に高いNO_x浄化活性を示すことが報告された^{5~7)}。これらの報告が契機となり、その後多くの研究例が報告されている。我々も自動車への応用の観点から研究に着手し、東

ソー(株)と共同開発したCu/ZSM-5がリーンバーンエンジンで50%程度のNO_x浄化率を得る事を確認した⁸⁾。しかしながら、自動車用触媒として必要な耐熱性が不足している等の問題が解決できず、Cu/ZSM-5の実用化は困難と判断した。

そのような実験の中で、希薄燃焼エンジンに、現在量産されている三元触媒を装着して運転した場合、定常条件で運転する場合より車両で市街地走行する時の様に加減速を繰り返す条件の方がNO_x浄化率が明らかに高くなるという現象を発見した。それを契機として、新しいメカニズムの触媒開発に着手した。

4.2 新しいコンセプトの触媒とその反応メカニズム—NO_x吸蔵還元型触媒の開発^{8,10)}

触媒成分としては塩基性の物質を含む場合に上記の現象がより顕著に現れた。そこで、加減速を繰り返す条件をモデル化し、酸素過剰の空燃比(A/F=21)と理論空燃比(A/F=14.5)を2分間隔で交互に繰り返す実験を行った。定常的に酸素過剰の空燃比で運転する場合にはほとんど浄化されないNO_xが、この場合には、高い浄化率を示すことが解った(図6)。

4.2.1 NO_x吸蔵メカニズム

触媒として白金・バリウム/三酸化二アルミニウム(活性アルミナ)を用いてNO_x吸蔵に対する共存酸

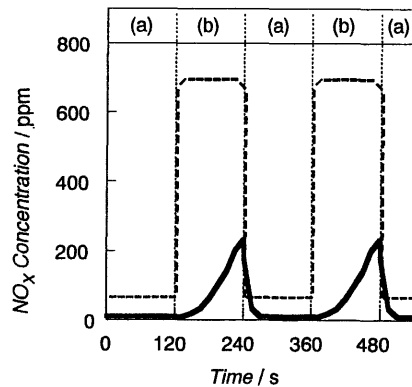


Fig. 6 NO_x purification behavior of NSR Catalyst.

--- Inlet gas, — Outlet gas, Inlet gases were fed alternately at every 120s under reducing and oxidizing conditions. Catalyst: Pt/Ba/Al₂O₃, Temp.: 573K, Gas composition: Under Reducing condition (a) [NO]=70ppm, [O₂]=0.6%, [C₃H₆]=2000ppm, [CO]=0.5%, [H₂O]=10%, [CO₂]=14.5%, N₂ balance. Under oxidizing condition (b) [NO]=700ppm, [O₂]=4%, [C₃H₆]=800ppm, [CO]=0.1%, [H₂O]=10%, [CO₂]=12.7%, N₂ balance.

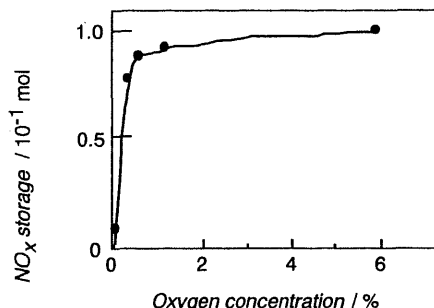


Fig. 7 Effect of oxygen concentration on NO_x storage.

Gas composition: $\text{NO}=250\text{ppm}$, $\text{O}_2=0$ to 6%, N_2 balance, Temp.: 673K, Catalyst: Pt/Ba/ Al_2O_3 .

素濃度の影響を測定した。酸素が存在しない場合はほとんど NO_x 吸蔵は観測されないが、酸素濃度が増加するに伴い急激に吸蔵量が増加し、1%以上の濃度ではほぼ一定の吸蔵量になった(図7)。 NO_x 吸蔵した触媒を拡散反射型FT-IRで赤外吸収スペクトルを測定すると、 1350 cm^{-1} 付近に硝酸イオンに同定できる吸収線が観測された。又、実験後の触媒の化学分析では、吸蔵された二酸化窒素と触媒中のバリウムのモル比は約2であった。

以上の実験事実から、酸化雰囲気では排ガス中の一酸化窒素は触媒上で酸素により酸化され、触媒中に含まれるバリウムと反応して硝酸バリウムとして吸蔵されるものと推察できる。

4.2.2 NO_x 還元メカニズム

触媒通過後の窒素化合物を同定するために模擬実験を行った。酸素過剰雰囲気として一酸化窒素・酸素・ヘリウム系、還元雰囲気として酸素・水素・ヘリウム系のガスを用いてマスマスペクトル分析を行った。酸化雰囲気では一酸化窒素と二酸化窒素のみが観測され、かつその合計量は触媒に導入した一酸化窒素量より少ない値となり、触媒に吸蔵されている事を示唆した。還元雰囲気では窒素のみが観測され吸蔵された NO_x が還元されている事がわかった(図8)。又、還元活性に対する還元ガス組成の影響を調べるとその種類には影響を受けず、酸化ガスと還元ガスの量論比にのみ依存する事が解った。

以上の実験事実から還元雰囲気中では、酸化雰囲気中で硝酸塩として触媒中に吸蔵された NO_x は還元成分(炭化水素、一酸化炭素、水素等)で分解され、貴金属上で窒素に還元され脱離していくものと推察される。

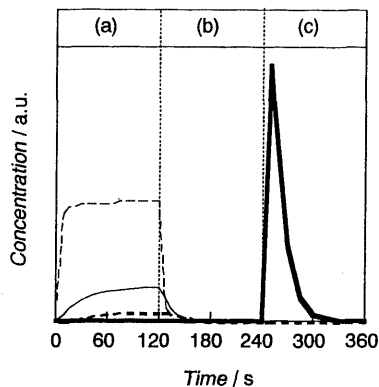


Fig. 8 N-compounds behavior on NSR Catalyst.

--- NO in inlet gas, — NO in outlet gas,
 --- NO_2 in outlet gas, — N_2 in outlet gas,
 Catalyst: Pt/Ba/ Al_2O_3 , Temp.: 573K, Gas composition: Under oxidizing (a) $[\text{NO}]=0.2\%$, $[\text{O}_2]=5\%$, He balance, (b) $[\text{He}]=100\%$ and Under reducing condition (c) $[\text{O}_2]=5\%$, $[\text{H}_2]=10\%$, He balance.

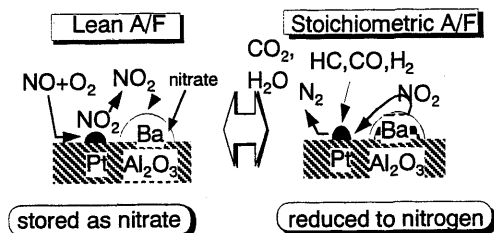


Fig. 9 NO_x storage reduction mechanism on NSR catalyst.

4.2.3 NO_x 吸蔵還元メカニズム

前述した実験事実を基に推察する NO_x 吸蔵還元メカニズムを模式図で表す(図9)。排ガス中の NO_x は酸化雰囲気では貴金属上で酸化され、それに隣接する NO_x 吸蔵物質と結合して硝酸塩を形成して吸蔵される。還元雰囲気および当量点では硝酸塩が分解し、貴金属上で還元ガスと反応して窒素に還元される。この過程で吸蔵物質は NO_x を吸蔵する前の状態に戻る。実際の車では、触媒はこの NO_x 吸蔵と還元を繰り返して NO_x を浄化すると考えられる。

4.2.4 NO_x 吸蔵還元型触媒の開発

NO_x 吸蔵還元メカニズムから考察すると NO_x の酸化、吸蔵物質への NO_x の移動、還元剤の活性化が NO_x の浄化にとって重要な要素であると考えられる。実際、 NO_x 浄化率は白金粒子径に依存し、粒子径が小さい程浄化率が高い。これは白金粒子径が小さく

なる程白金の表面積が大きくなり、NO_xの酸化及び還元剤の活性化サイトが増加する事を意味している。又、白金粒子径が小さくなると吸蔵物質との接触界面も増加するのでNO_xの移動も促進される。この2点が白金粒子径がNO_x浄化率に影響を与えた原因と推察する。

次に重要な要素は吸蔵物質の選択である。NO_xの吸蔵量は吸蔵物質の塩基性と強い相関関係があり、塩基性が強くなる程NO_xの吸蔵量が増加する(図10)。塩基性の強い吸蔵物質ほど安定な硝酸塩を形成する事に対応している様に思える。一方、一般的に塩基性物質は貴金属の活性に影響し、HCの酸化活性を

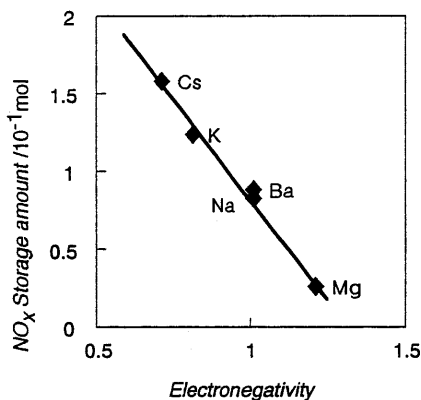


Fig. 10 Influence of basicity of NO_x storage compounds on NO_x storage amount.

Catalyst: Pt/NO_x storage compound/Al₂O₃, Temp.: 523K. Gas composition: [NO]=700ppm, [O₂]=4%, [C₃H₆]=800ppm, [CO]=0.1%, [H₂O]=10%, [CO₂]=12.7%, N₂ balance.

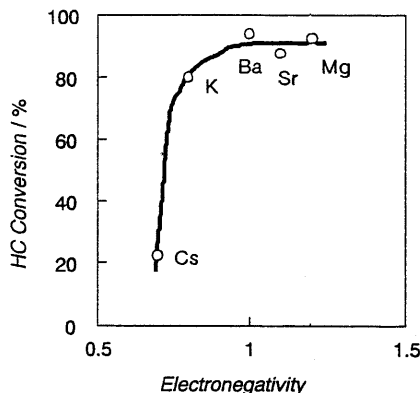


Fig. 11 Influence of basicity of NO_x storage compound on HC conversion.

Catalyst: Pt/NO_x storage compound/Al₂O₃. HC conversion was measured in the Japanese 10-15 mode emission test.

低下させる(図11)。NO_x吸蔵還元触媒もセシウム、カリウム等塩基性の強すぎる吸蔵物質を使用するとHC浄化率が極端に低下する。NO_x吸蔵還元触媒には酸化雰囲気でのNO_x活性だけでなく、還元雰囲気および当量点での三元活性も必要である。従って、NO_x吸蔵物質の塩基性を適当に選択する事が重要である。

最後に、触媒の耐久性は実用上からは最も重要な性能であり、今回の開発でも最も苦労した要素である。実際の乗用車の場合100,000km程度の走行後も十分な活性を維持している必要がある。NO_x吸蔵還元型触媒の主な劣化要因は従来の三元触媒と同様熱と被毒であるが、この触媒特有の問題は硫黄による被毒現象が顕著に現れる事である。図12に硫黄付着量と触媒活性の関係を示す。

触媒への硫黄付着は燃料中に含まれる硫黄がエンジンで燃焼し、二酸化硫黄として排ガス中に排出されたものが触媒上にトラップされる現象である。耐久試験を実施した触媒の表面には硫酸イオンが観測されるので、触媒の被毒機構は排ガス中の二酸化硫黄が貴金属上で酸化されて、吸蔵物質と化合して硫酸塩を形成し、NO_xを吸蔵できなくなったものと考えられる。一方、耐久後の触媒では、貴金属近傍の硫酸塩は理論空燃比、あるいは還元雰囲気下で徐々に還元、分解する現象が観測され、硫酸塩の粒子径が小さい程分解し易い。この知見を基に硫酸塩の粒子が成長しにくい吸蔵物質及び、添加物質を選択した。この様に開発した触媒は実用上十分な耐久性を有する事が確認できた。

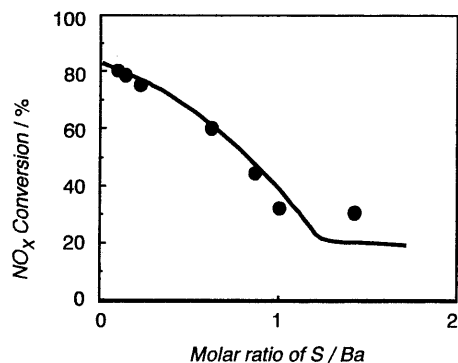


Fig. 12 Influence of sulfur deposit on NO_x conversion.

Catalyst: Pt/Ba/Al₂O₃. NO_x conversion was measured in the Japanese 10-15 mode emission test.

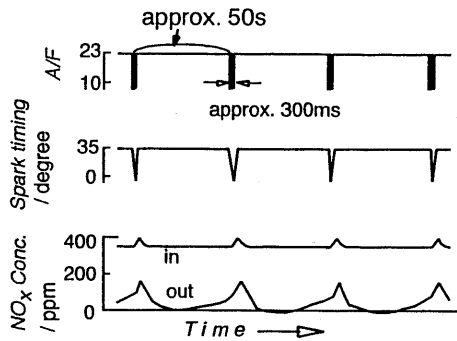


Fig. 13 Rich mixture control method during constant cruising.

4.2.5 エンジンシステムの開発

エンジンが連続して希薄混合気で運転された場合、 NO_x 吸蔵還元型触媒に NO_x が飽和してしまい、 NO_x を吸蔵できなくなる事がある。この課題を解決する為に新しく空燃比制御システムが開発された。

図13に80 km/hで巡航した際の燃料添加制御（触媒に吸蔵された NO_x を燃料過剰空燃比にして還元除去する）の一例を示す。この制御により、連続して希薄混合気で運転された場合にも高い NO_x 浄化率が得られた。

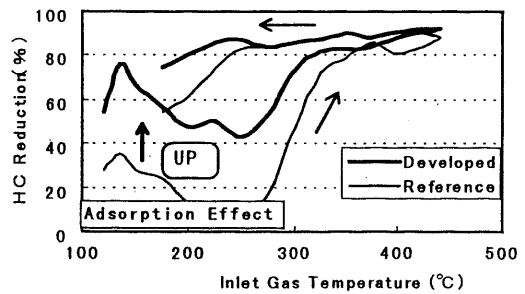
5. ディーゼルエンジン用触媒

ディーゼルエンジンは燃費の面では優れており、二酸化炭素低減には有力なエンジンであるが、微粒子（パーティキュレート）の排出や、排ガス温度が低く、触媒が有効に働かない等、有害物質の低減技術の開発が大きな課題である。過去、 NO_x と微粒子はエンジンの燃焼改善、EGR等で低減努力がなされて来たが、環境問題に関するますます強くなる社会的要請に対応するにはディーゼルエンジンにも適用可能な触媒技術が必須の状況になってきた。

5.1 ディーゼルエンジン特有の触媒への課題

ディーゼルエンジンの排ガスはガソリンエンジンと比べて以下の特徴がある。

- ①排ガス温度が低い（通常使用域で100～200℃低い）。
- ②燃料中の硫黄含有量が多い（日本市場では軽油はガソリンの10倍程度）。
- ③すす、SOF（可溶有機成分）等の粒子状物質が多い。
- ①の問題に関しては触媒には低温活性が要求され、



< Conditions >
 ・Engine; IDI, 3.6 L ・Fuel S; 0.05 wt%
 ・Catalyst Volume; 1.7 L ・PGM; Pt=0.5g/L
 ・Temp. Rate; 40°C/min

Fig. 14 HC conversion efficiency of developed catalyst.

②、③に関しては二酸化硫黄の酸化の抑制とともに被毒劣化の抑制が要求される。

5.2 触媒の低温活性向上—吸着材料の活用¹¹⁾

ディーゼルエンジンの通常運転領域で頻繁に出現する300℃以下では触媒機能を十分に発揮させることは非常に困難である。そこで我々は「低温では炭化水素と可溶有機成分を吸着し、高温になった時に酸化浄化する触媒」という新しいコンセプトの触媒を開発した。

炭化水素の吸着材料としてゼオライトを数種類検討し、吸着力、耐久性の観点からケイ素/アルミニウム比100程度のハイシリカゼオライトを選択した。図14に排気量3.6 dm³のディーゼルエンジンを用いて排ガス温度を連続的に昇温、あるいは降温して炭化水素の浄化率を測定した結果を示す。従来ガソリンエンジンに使用されている触媒と比較して低温での炭化水素の浄化率が大幅に向上した。

5.3 二酸化硫黄の酸化、及び被毒劣化の抑制

二酸化硫黄の酸化については触媒反応による連続的な硫酸塩（粒子状物質）の排出と、触媒上へのトラップの問題がある。

前者については貴金属の種類、担持量、空間速度の影響を受ける。炭化水素、可溶有機成分に対する低温での酸化活性促進と二酸化硫黄に対する高温での酸化活性抑制を両立する技術として2ステージ触媒（排ガス上流部は白金/三酸化二アルミニウム、下流部はパラジウム・ロジウム/二酸化ケイ素からなる触媒）を実用化した¹²⁾。

後者については二酸化ケイ素や二酸化チタン、二酸化ジルコニウムが硫酸塩をトラップし難い材料である。一方、貴金属の分散性も保持することが要求

されるので、前項のゼオライトとの組み合わせでは二酸化チタンが最適であるとの結論を得た¹¹⁾。

6. 今後の研究開発課題

世界的な排ガス規制強化や二酸化炭素問題等、自動車排ガス触媒への課題はますます大きく、且つ困難なものになってくる。本報で概説した三元触媒やディーゼルエンジン用触媒のさらなるレベルアップ等が必要である。中でも最大の課題はやはり酸素過剰下でNO_xを除去する技術であろう。現在はNO_x吸蔵還元型触媒の実用化によって一歩踏み出せた段階であろう。触媒の材料探索、反応研究をますます幅広く行っていくことはもとより、前項で紹介した開発例にあるように触媒が使われる条件を良く考えたダイナミックな反応現象、劣化現象の研究、さらには車というシステム全体を考えた総合的な技術開発がますます重要になって来ると考える。

参考文献

- 1) N. Tamura, S. Matsumoto, M. Kawabata, M. Kojima and M. Machida, *SAE Paper* 960557

- (1996).
 2) 三治史雄, 高田登志広, 自動車技術会学術講演会前刷集, 9739471 (1997).
 3) T. Takada, H. Hirayama, T. Itoh and T. Yaegashi, *SAE Paper* 960797 (1996).
 4) M. Iwamoto, H. Yahiro, Y. Mine and S. Kagawa, *Chem. Lett.*, (1989) 213.
 5) M. Iwamoto, H. Yahiro, S. Shudo, Y. Yu-u and N. Mizuno, *Appl. Catal.*, **69** (1991) L15.
 6) W. Held, A. Konig, T. Richter and L. Puppe, *SAE Paper* 900496 (1990).
 7) 村木秀昭, 特開昭 63-100919 (1988).
 8) S. Matsumoto, K. Yokota, H. Doi, M. Kimura, K. Sekizawa, S. Kasahara, *Catal. Today*, **22**, 127 (1994).
 9) N. Miyoshi, S. Matsumoto, K. Katoh, et al., *SAE Paper* 950809 (1995).
 10) N. Takahashi, H. Shinjyoh, T. Iijima, et al., *Catalysis Today*, **27**, 63 (1996).
 11) 植野秀章, 古谷寿伸, 永見哲夫, 青野紀彦, 五嶋秀之, 笠原光一, 自動車技術会学術講演会前刷集, 9739101 (1997).
 12) Y. Ogura, K. Kibe, S. Kaneko, Y. Ito and N. Aono, *SAE Paper* 940240 (1994).

Recent Technology of Automotive Exhaust Catalyst in TOYOTA

Shin-ichi MATSUMOTO

Catalyst Design Department, Material Engineering Division 1,
 Toyota Motor Corporation, 1, Toyota-cho, Toyota, Aichi, 471-71 Japan

Catalysts that were recently developed by Toyota for automobile exhaust are reviewed. (1) A thin wall substrates were developed for better catalyst performance. (2) A system combining a close-coupled catalyst with high heat resistance and an under-floor catalyst with high oxygen capacity were developed for low emission vehicles. (3) Based on a new concept, a three-way catalyst having the ability to store NO_x at oxidizing atmosphere and to reduce stored NO_x at reducing atmosphere was developed for automotive lean burn engines. (4) An oxidizing catalyst with low light off temperature was developed for automotive diesel engines. Key words: Automobile catalyst, Thin wall substrate, Close-coupled catalyst, Oxygen storage capacity, Low emission vehicle, NO_x storage-reduction catalyst, Diesel oxidizing catalyst.