

自動車触媒における耐熱性向上技術の系譜

赤間 弘

1. はじめに

自動車触媒、燃焼触媒及び改質触媒などの高温条件下で使用される触媒は、活性成分および担体となる基材(自動車用触媒ではハニカムを担体と呼ぶため、以下、本論では慣用的に「担体基材」と称する)の熱劣化抑制が重要な課題である。特に、自動車触媒は、車両の様々な走行条件に伴う排気雰囲気、ガス流量等の排気条件の目まぐるしい変動、さらにはエンジン冷間始動時の外気温から 1,000°C 程度の高温条件に曝されることになる。触媒の長寿命化を図るには、排気中の、燃料・潤滑油由来の硫黄(S)やリン(P)などの成分による被毒抑制も重要な課題ではあるが、熱化学反応を扱う触媒としては、耐熱性の向上は本質的な課題である。さらには、近年の自動車市場のグローバル化に伴い、現状必須とされる典型的希少資源材料、すなわち、貴金属(以下、PGM ; Precious Group Metal と称す)の有効利用及びその使用量低減を図ることは、自動車触媒にとって最重要課題の一つになっているといえる。本論では、自動車触媒の耐熱性向上技術に関して、その研究開発が顕著になった 1970 年代の終わりから現在までの技術

の概要を俯瞰し、技術の系譜として整理を試みた。これにより、高性能・高耐久性触媒の開発指針の幾ばくかを示すことができれば幸いである

2. 触媒の耐熱性向上技術の系譜

図 1 は、これまでの触媒の耐熱性向上技術の流れを大括りでまとめたものである。自動車触媒における主流技術は三元触媒技術であり、PGM と担体基材との化学的相互作用の理解が、触媒の耐熱性を高める上での重要な基盤となっている。そこに関連して影響を与えた技術として、燃焼触媒技術があり、そこには高耐熱性担体基材技術及び構造を有するペロブスカイト型担体基材の格子への PGM のドーピング効果の活用などが含まれる。材料面の流れとして、その先にペロブスカイト系のインテリジェント触媒を位置付けることもできよう。同様に構造をもった触媒材料としては、現在、ディーゼル用の SCR 触媒に用いられているゼオライトがあげられる。ゼオライト系触媒の重要な課題の一つは耐水熱性の向上であるが、リン(P)による修飾効果が、最近再び注目されている。さらには、この P に関連しては、2009 年頃から、金属リン酸塩を担体基材と

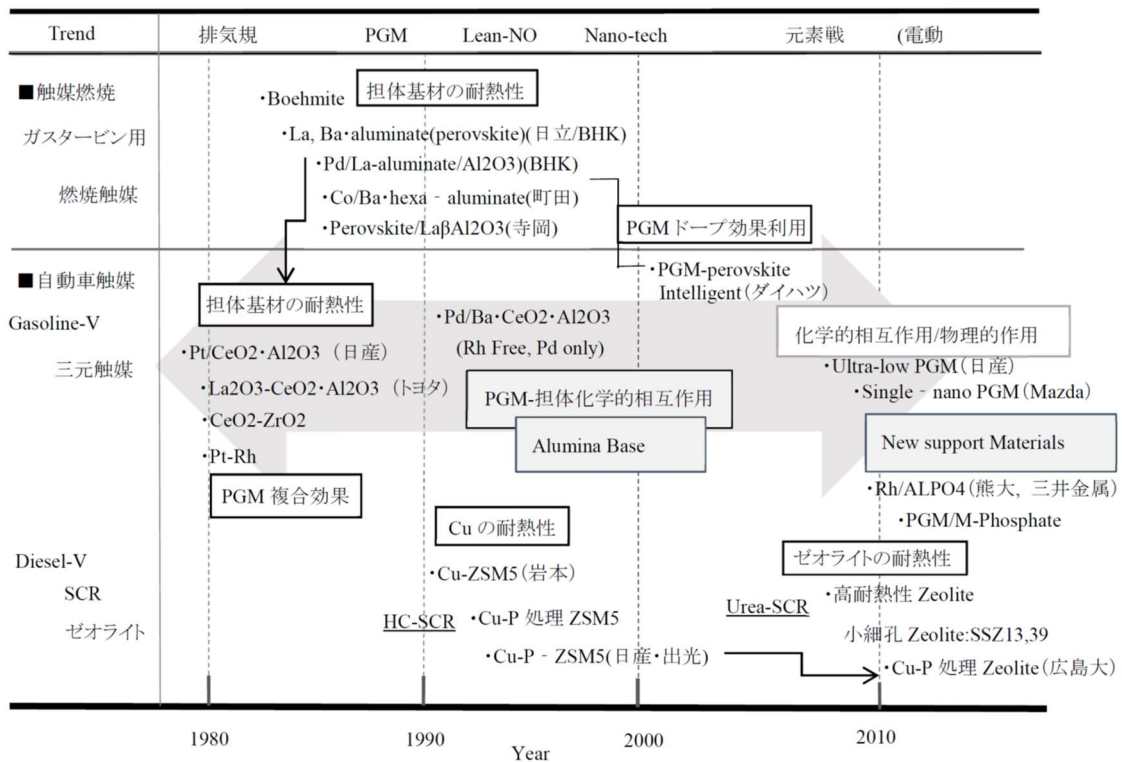


図1. 触媒の耐熱性向上技術の系譜(自動車触媒, 燃焼触媒)

して用いる担持 PGM 触媒の技術が報告されており、三元触媒技術において新たな潮流を形成しつつある。以下に、それぞれの技術を振り返り、それらの流れと相互の関連性を考察する。

2.1 三元触媒における耐熱性向上技術

自動車触媒は、1970年代の排気規制の導入に端を発して三元触媒として発展してきた。規制の強化に伴って、触媒の高性能化のための努力が絶え間なく為され、改良が加えられてきた。三元触媒以外にも、エンジン効率を高めるためのリーン・バーンエンジン、さらにはディーゼルエンジンの乗用車への適用拡大などに伴って、新たな機能を備えた触媒及び触媒システムの開発にも力が注がれてきた訳だが、その何れの場合にあっても耐熱性の確保は不可欠な要件であ

った。

三元触媒のベースとなったのは、Pt/アルミナ触媒だが、酸素ストレージ能を有するCeO₂の添加、さらにはNO_x浄化能の強化のためのRhの活用などにより、大幅な性能向上がなされてきた。CeO₂は、Ptを強く保持する化学的特性(アンカー効果)を有し、いわゆるアンカー材として触媒の耐熱性向上にも寄与してきた。また、RhはPtとの複合化効果により触媒の耐熱性向上に効果を有するとの報告もある。すなわち、これらの材料は、三元性能の向上に寄与するだけにとどまらず、触媒の耐熱性向上にも効果を発してきた。

三元触媒の耐久性、すなわち長期間使用後の性能を確保するにあたっては、性能劣化分をPGMの担持量で補うという量的対

策が採られた時期もあったが、触媒材料の多くは貴重な希少資源であり、特に PGM は高価であるため、資源消費のミニマム化並びに低コスト化の面からも、その有効利用率を高めるための本質的な技術の研究開発が為されてきた。

1980年代は、三元触媒の技術が発展した時期でもあるが、日本、米国の経済成長が著しい時期にあつて、環境とエネルギー問題の社会要請に基づき、触媒についても様々な技術開発が行われた。触媒燃焼もその一つである。当時は、ガスタービンへの適用などが考えられ、1,000°C以上の高温にも耐え得る高耐熱性触媒担体の開発を狙って、例えば、担体基材の出発材料として耐熱性の高いアルミナ材料を用い、これにアルカリ

土類、希土類等の添加により、一部あるいは全てを高耐熱性の担体基材に転換する方法が開発された (Laβ アルミナ, Ba ヘキサアルミネート等)¹⁾。また、希土類とアルミナからなるペロブスカイト型化合物も注目され、アルミナ表面に微細ペロブスカイト層を形成させてアルミナ表面の安定化による高比表面積維持を図るなどの試みが為された²⁾。

燃焼触媒の開発を狙って、ペロブスカイト化合物の担体基材としての有効性を検討した研究例を図 2a, 図 2b に示す³⁾。図 2a は La アルミネート (LaAlO₃) 担持 Pt 触媒の耐熱性を評価した結果である。また、図 2b には、その XRD プロフィールを示す。

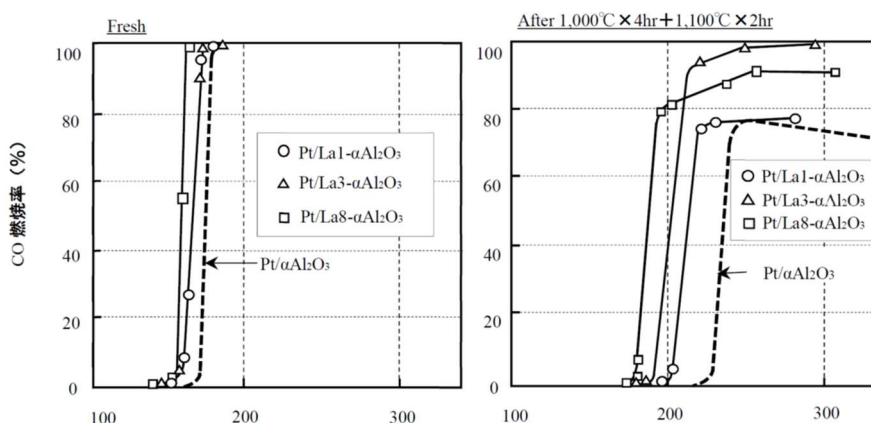


図 2a Pt/LaAlO₃/αAl₂O₃ 触媒の性能

Reaction Gas; CO 3,800ppm, O₂ 17%, N₂ Balance

SV=105,000h⁻¹

※赤間, 第7回触媒燃焼に関するシンポジウム(1989)

ここでは、LaAlO₃ の Pt に対する担体基材としての有効性をみるために、Al₂O₃ 源として熱安定性の高い α Al₂O₃ を用い、さらに LaAlO₃ 生成量の影響をみるために La の添加量を 1~8 モル%まで変えた。La を添加した触媒では、1,000°C4hr 及び 1,100°C2hr の高温熱処理による CO 燃焼性能の低下は明

らかに抑制されており、La 添加量の影響も明確である。さらには、XRD ピーク高さ及びその変化からも Pt の分散性への La 添加の有効性が分かる。触媒性能向上の狙いに加えて、この検討におけるペロブスカイト型化合物 ABO₃ を用いるモチベーションの一つは、B サイトへの PGM の同型置換の可

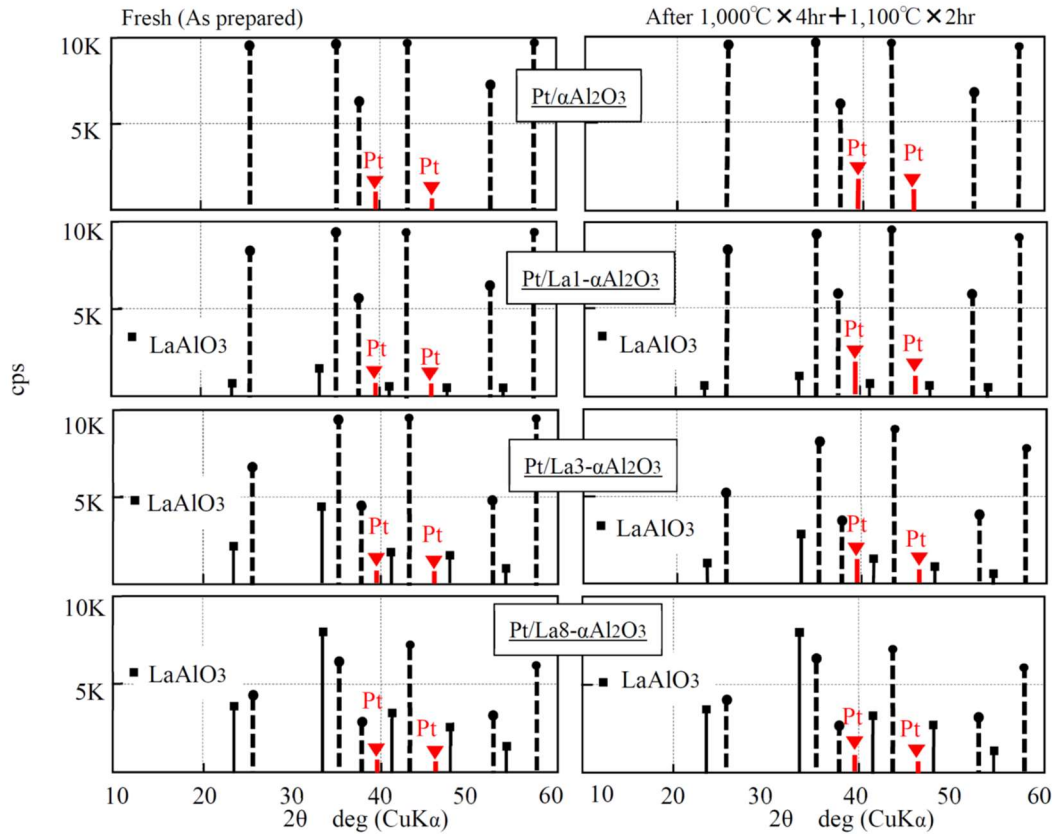


図 2b Pt/LaAlO₃/αAl₂O₃ 触媒の熱処理に伴う構造変化

※赤間, 第 7 回触媒燃焼に関するシンポジウム(1989)

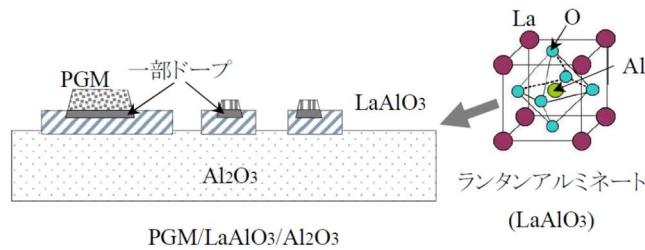


図 3 燃焼触媒における“構造”の活用

能性であった。すなわち、図 3 に示したモデルのように、PGM と LaAlO₃ との界面において同型置換層を形成することで、PGM をより強固に保持するコンセプトである。

La 添加量 3 モル%と 8 モル%の熱処理後の触媒性能を比較すると、CO 燃焼活性がより低温から立ち上がるのは La 添加量が多

い触媒であるが、完全燃焼率は La 量の少ない触媒の方が有利である。図 3 のモデルにおいて、PGM の LaAlO₃ 界面への同型置換(埋没)を仮定すると、PGM の分散性と埋没量のトレードオフにより有効な PGM 露出表面積が決まるはずであり、これら 2 種の触媒の活性特性は同型置換現象を間接的に

示唆するものと考えられた。

ただし、当時の検討では、残念ながら、この同型置換モデルの実証には至っていない。

ペロブスカイト化合物については、La アルミネート以外にも、各種の化合物が試され、さらには、ペロブスカイトとアルミナあるいは Laβ アルミナとの組み合わせなども提案された⁴⁾。これらの技術は、後に三元触媒の改良技術としても発展していくことになる。

上述のように、三元触媒において、CeO₂ は、酸素ストレージ材として必須の成分であるが、Pt に対しては、いわゆるアンカー効果による耐熱性確保の面でも有効である。さらには、CeO₂ の機能強化や一層の耐熱性向上を図るために、La₂O₃ や ZrO₂ との複合化が提案された⁵⁾。また、Ba は Pd オンリー触媒にとって重要な成分であるが、耐熱性向上にも寄与する⁶⁾。PGM の複合化効果もまた触媒の耐熱性向上に有効に作用する。例えば、Rh は NO_x 浄化能に優れるため Pt 触媒に添加されるが、Pt-Rh 複合化は、三元性能の性能向上のみならず、耐熱性向上に対しても有効である⁷⁾。

1980～2000 年時期の三元触媒に関する耐熱性向上技術を振り返ると、PGM と担体基材との化学的な相互作用の理解と活用という流れがみてとれる。2000 年以降は、ナノテクブームの後押しもあり、これまでの PGM-担体基材の相互作用に関する理解がさらに進んだといえる。Pt-CeO₂ に関しては、Pt-O-Ce の比較的強い結合力を利用することで、Pt が一旦シタリングしても、還元雰囲気処理により Pt の再分散することができる⁸⁾、一方で、900℃の高温条件で還元雰囲気に曝されると、Rh 粒子表面が CeO₂ で

被覆される現象も認められている⁹⁾。

ナノテクブームによって、PGM を微粒化する技術、ナノレベルで微細化した担体基材と添加物粒子の混合をナノサイズレベルで制御する技術などが導入され、その結果として、耐熱性を高めて PGM 量を減らすための技術が推し進められた。例えば、複合酸化物 Ce-Zr-M-Ox 表面にシングルナノサイズの PGM を埋め込んで高分散させる技術があげられる¹⁰⁾。

以上の PGM と担体基材との化学的相互作用に着目した取り組みは、主として PGM の側に視点を置いたアプローチといえる。PGM 粒子は担体基材となる金属酸化物粒子よりも小さく、凝集エネルギーも大きいので、担体基材上に PGM を、その活性を損なわずして如何にして強固に高分散状態で固定させるかが争点となる。

一方、触媒がより過酷な温度条件に曝される場合には、担体基材の熱安定性にも十分考慮する必要が生じる。この視点から、担体基材の凝集防止にナノテクのアプローチを取り入れた技術が開発された¹¹⁾。この技術は、Pt に対してアンカー効果の高い担体基材とされる CeO₂ を用いた Pt/CeO₂ 触媒の耐熱性検討実験から得られたものである。図 4 に Pt/ CeO₂ 触媒における初期及び高温熱処理後の Pt 粒子径を Pt/ Al₂O₃ 触媒のそれと比較して示す。電気炉による大気中 900℃ 30hr 後においては、Pt/ CeO₂ 触媒の Pt 粒子径がより小さいことから、CeO₂ がアンカー材の役割を果たしていることがわかる。ところが、同様の温度条件(900℃30hr)で実エンジン排気による高温熱処理を行うと、むしろ Pt/ CeO₂ 触媒の Pt 粒子径の方が著しく成長する結果となった。

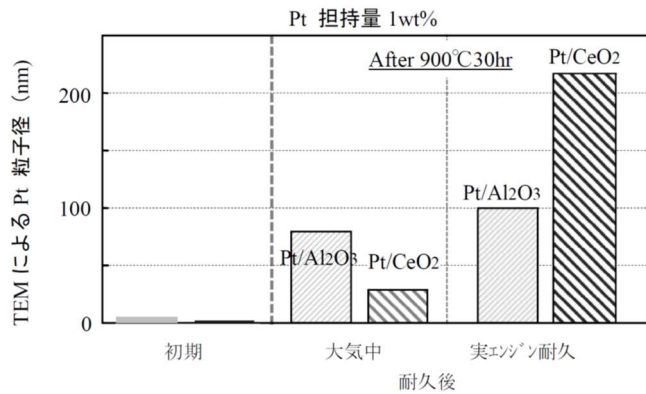


図4 異なる耐久条件下における PGM (Pt) のシタリング挙動

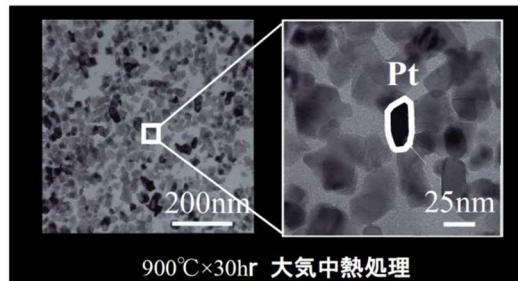


図5a 大気中熱処理後の CeO₂ 及び Pt の状態

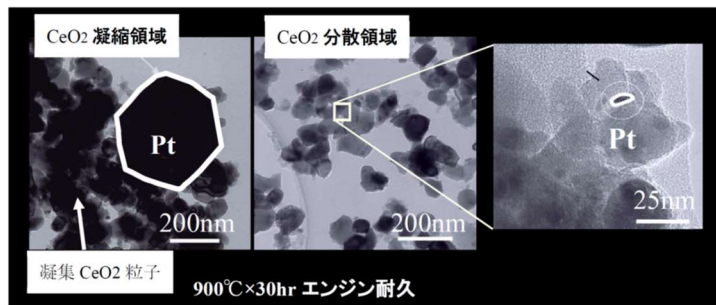


図5b 実エンジンによる耐久後の CeO₂ 粒子及び Pt の状態

Pt/Al₂O₃ 触媒に比べて、むしろ Pt/CeO₂ 触媒において Pt 粒子が著しく粒子成長を起こした原因はどこにあるのだろうか。このときの Pt/CeO₂ 触媒における CeO₂ 粒子と Pt 粒子の TEM 観察像を図 5a 及び図 5b に示す。図 5a に示した大気中高温熱処理後の TEM 像には、比較的良く分散した CeO₂ 粒子と、さらには 20nm 程度の Pt 粒子がみられる。これに対して、図 5b に示した実エンジン排

気による高温熱処理後の TEM 像には、著しく凝集した CeO₂ 粒子と、その粒子間に 200nm を超えるサイズにまで成長した Pt 粒子がみられた。実エンジン排気中では、アンカー材である CeO₂ 粒子がシタリングを起こして著しく凝集し、それが引き金になって Pt 粒子のシタリングを促進したと解釈された。これは、いわゆる Earthquake effect が顕著に現れた例といえる。実エンジン排

気のように、より過酷な条件においては、 CeO_2 粒子の方が Al_2O_3 粒子よりも凝集し易い。すなわち、 CeO_2 は、Pt をサポートする効果が高いものの、 CeO_2 粒子同士はむしろ凝集し易く、その凝集によって Pt に対するアンカー効果が損なわれたと考えられる。PGM-担体基材間のアンカー効果という化学的相互作用を活かすためには、担体基材の粒子同士の凝集を防止するための手段を講じる必要がある。実際、この触媒の TEM 像を詳細に観察した結果、図 5b に示したように、 CeO_2 粒子が凝集せずに比較的良く分散している部分もあり、その部分においては Pt 粒子が 20nm 程度以下に保持されてい

ることが分かる。すなわち、 CeO_2 粒子が凝集せずに分散してさえいればアンカー効果が発揮でき、Pt 粒子のシンタリングは抑制されるとの仮説が立てられる。そこで、担体基材である CeO_2 粒子間に反応し難い別の化合物を“仕切り材”として挿入し物理的に引き離すというコンセプトが適用された¹¹⁾。具体的手段は、図 6 の TEM 像にみられるように、Pt/ CeO_2 粒子の周りを Al_2O_3 粒子で囲む構造を触媒中に形成することである。図 6 から分かるように、この構造は、実エンジン排気による高温熱処理(900°C30hr)後にも保たれており、確かに Pt/ CeO_2 粒子の凝集、Pt 粒子のシンタリングも抑制されている。

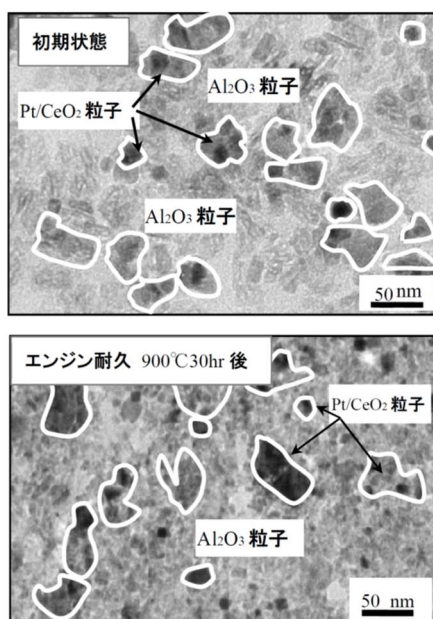


図 6 化学的相互作用と物理的効果の活用による耐熱性向上

この技術は、PGM-担体基材間の化学的相互作用(アンカー効果)を活かすために、担体基材粒子間の化学的相互作用を弱めるべく物理的障壁となる材料を導入したものであり、これにより担持 PGM 使用量の大幅低減が実現された。

以上のアモルファス系の担体基材をベー

スにした流れと並行して、構造を有するペロブスカイト型化合物の格子を活用する技術も実用化されている。

インテリジェント触媒と称される技術では、 $\text{LaFe}_{0.57}\text{Co}_{0.38}\text{Pd}_{0.05}\text{O}_3$ 系のペロブスカイト型触媒における B サイト格子への雰囲気変動に伴う Pd の出し入れを利用して凝集

を防ぐことにより、Pdのシンタリングを防ぎ、活性を維持させる¹²⁾。この技術は、その流れを遡ると、燃焼触媒におけるペロブスカイト型化合物の構造利用技術とも繋がるが、リーン～リッチの雰囲気変動に伴う結晶格子へのPGMの固溶と格子からの放出による再分散現象を実証し、かつそれを活用して実用化を果たしたものである。

2.2 Cu-ゼオライト系触媒；HC-SCR 触媒から尿素-SCR 触媒へ

構造材料を用いた典型的な触媒として、現在SCR触媒として主流であるゼオライト系触媒（Fe-, Cu-ゼオライト）の耐熱性向上技術についてとりあげる。

Cu-ゼオライトは、1990年代にHC-SCR触媒として注目されたが、結局のところ実用化は限定されたものに留まった。その原因はゼオライト自体の低い耐熱性にあった。しかしながら、近年はディーゼル車用の尿素-SCR触媒として実用化されている。これは、エンジン効率の改善により、ディーゼル排気がより低温化したこと、尿素-SCRの高い反応性、さらには耐熱性に優れたゼオライトが開発されてきたことなどによる。しかし、現在もなおゼオライト系触媒の耐熱性は必ずしも十分とは言えず、さらなる耐熱性向上を目指した研究開発が行われている。以下、HC-SCR触媒の研究開発時代に遡って研究を振り返る。

1990年の岩本ら¹³⁾やHeldら¹⁴⁾によるCu-ZSM5のHC-SCRに関する発表を契機として、'90年代はLean NOx触媒の研究開発が世界的な一大ブームとなった。HC-SCR触媒として多くの材料が候補に挙げられたが、自動車触媒として、比較的多くの水分やCO₂なども含んだ排気ガス中で、かつ高SV

といった実用的な条件下でも性能を発揮できたのはCu-ZSM5のみであった。しかし、そもそもゼオライトは、水が共存し、例えば、500°Cを超える温度条件になると、いわゆる脱アルミニウムを起こし始め、次第に構造破壊へと至る。

図7は、Cu-ZSM5触媒を電気炉中で熱処理した場合のゼオライト構造、構造中Al及びCu²⁺の残存率をNOx転化率と共に比較して熱処理温度に対してプロットしたものである。なお、ここで用いたゼオライト、ZSM5は、95年当時としては既に結晶性を高めるなどの改良を施し、また、Cuイオン交換の条件も最適化して、当時のCu-ZSM5触媒としては最高性能を有する部類の触媒であった。図7によると、NOx転化率は550°Cを超えると急激に低下した。XRDによると、ゼオライトの構造自体は処理温度750°Cまでは90%以上保たれたが、850°C処理では急激な構造崩壊を起こした。一方、Cu²⁺残存率と構造中Alの残存率は、650°C処理で既に低下は顕著である。このことから、Cu-ZSM5触媒の耐熱性向上のための課題は、まずはCuとAlの安定化にあると考えた。一方で、当時ゼオライトの耐水熱性向上に対してP処理の有効性は既に知られていたことから、P処理ZSM5にCuを担持したCu-P処理ZSM5触媒も試作して、その耐熱性を評価した。その結果、P処理効果は必ずしも十分とは言えないものの、触媒としての耐熱性の向上効果は確認された。そこで、Pをもっと積極的にCu及びゼオライト骨格のAlと相互作用させることで、ZSM5ゼオライトの構造自体のみならず、AlとCuの同時安定性を図るというコンセプトを考え、Pの添加方法の改良検討を重ねた。

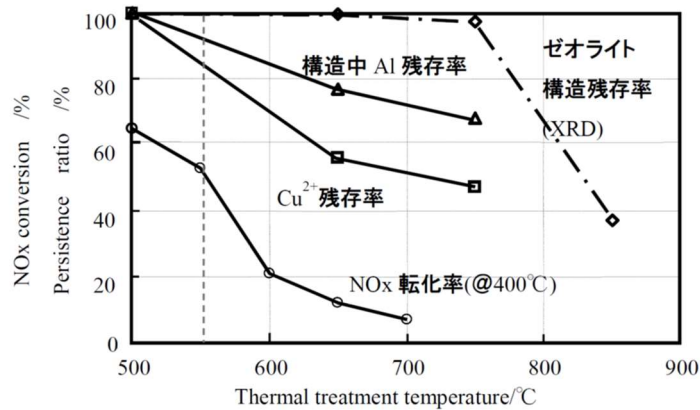


図 7 Cu-ZSM5 触媒の熱処理による特性変化

Catalyst : Cu(3.2%)-ZSM5, Si/2Al ratio ≒ 30

Reaction Condition ; NO=500ppm, HC=2500ppm(C1,C3H6:C3H8=2:1) HC/NOx=5

O₂=6%, CO=2000ppm, H₂O=10%, CO₂=14%

GHSV=20,000h⁻¹

Thermal treatment ; 4hrs heating by electric furnace

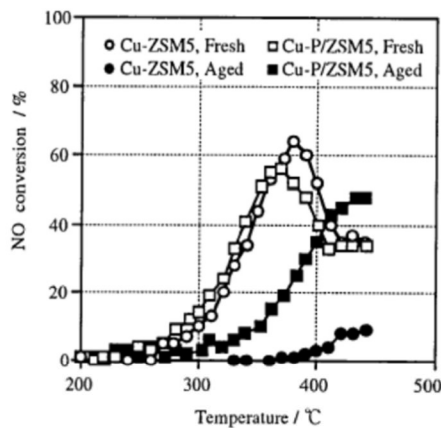


図 8 P 添加 Cu-ZSM5 < Cu-P-ZSM5 > 触媒の耐熱性

NOx conversions of Fresh(open symbols) and 650deg.C for 50hrs aged(closed symbols) catalysts as a function of temperature.

Reaction condition ; NO=1000ppm,HC=2500ppm(C1,C3H6:C3H8=2:

1),O₂=6%,CO=2000ppm,H₂O=10%,CO₂=14%,N₂ balance

GHSV=20,000h⁻¹

Heating rate of catalyst bed=10deg.C/min.

※ 赤間, 上久保, 栗原, 河島, 触媒, 39(2) 120(1997)

その結果として開発されたのが Cu-P-ZSM5 触媒であり、650°C50hr の実エンジン耐久試験によって、その耐熱性が極めて優れたものであることが実証された¹⁵⁾。図 8

にその NOx 転化性能を示すが、この Cu-P-ZSM5 触媒の耐熱性は当時としては驚くべきものであった。

本触媒調製に際しては、P-Cu-Al が互いに

作用を及ぼし合うための構造形成が必要なため、細やかな触媒調製条件の設定が不可欠であった。図 9a は Cu-ZSM5 及び Cu-P-ZSM5 触媒を電気炉中で 650°C 及び 750°C で熱処理した場合のゼオライト構造中の Al 残存率を熱処理時間に対してプロットしたものであるが、P 添加により Al の残存率は高く保たれることがわかる。また、XPS 分析によれば、P 添加が Cu^{2+} の安定化に寄与することもわかった。図 9b には、そのサ

イト構造の推定概念モデルを示した。実際、Cu-P-ZSM5 における Cu イオン交換担持量は Cu-ZSM5 のほぼ倍量となっており、P と Al が Cu と相互作用を及ぼし合うことにより、格子 Al を含む活性サイトを安定化する $\langle \text{Cu} \cdot \text{P} \cdot \text{Al} \rangle$ の構造によって耐熱性が向上したものと推定した¹⁶⁾。しかしながら、この Cu-P-ZSM5 触媒を以てしても直ちに当時の要求性能を満たすことはできなかった。

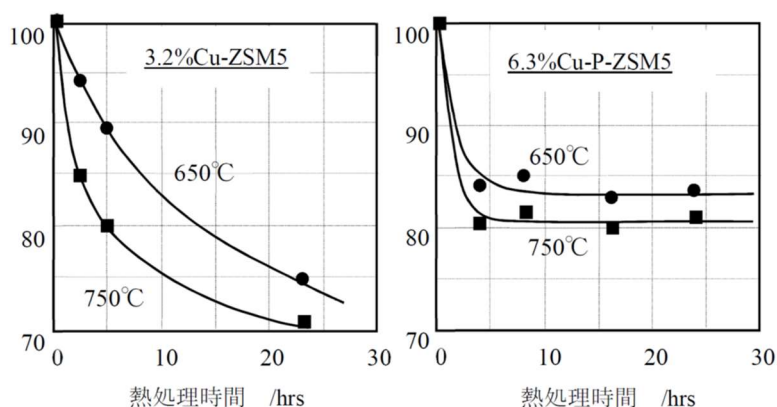


図 9a Cu-ZSM5 への P 添加の効果 <構造中残存 Al 定量 (NMR) >

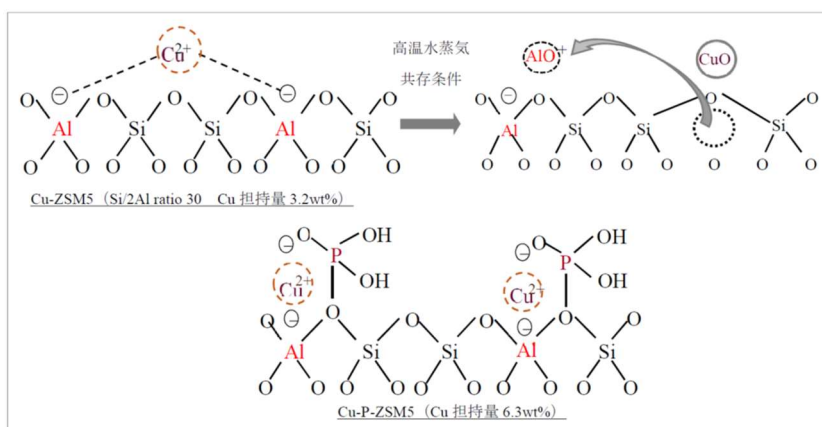


図 9b Cu-ZSM5 及び Cu-P-ZSM5 の活性サイト構造 <推定概念モデル>

その後、この Cu-P-ZSM5 触媒と PGM 触媒との多層組み合わせ技術を駆使することで、特に、耐久後 300~400°C 温度域の NOx 性能を高めることができ、実用レベルの触

媒を開発したが、HC-SCR 触媒としては実用化されなかった。

あれから、約 20 年の時を経て、最近、再び“Cu-P 処理 Zeolite 触媒”の研究が注目を

浴びている。P含有のOSDAを用いるP修飾法として、CHA、AEIといった小細孔Zeoliteを合成し、Cu担持して得られたCu-P処理Zeolite触媒は、水分10%を含むN₂気流中で900℃にて熱処理を施した後も高いNO転化率を維持することが広島大から報告されている¹⁷⁾。この方法で得られたCu-P処理Zeolite触媒は、上記Cu-P-ZSM5における「P添加」とは違って、P含有OSDAを

用いる“Pre処理”を採っているため、耐熱性向上のメカニズムが異なることも考えられる。しかし、サイト構造を簡単なモデルによって表わしてみると、図10に示すような類似の<Cu・P・Al>構造となり得ないだろうか。今後、サイト構造が解明され、より一層の高耐熱性を有するゼオライト触媒が開発されることに期待したい。

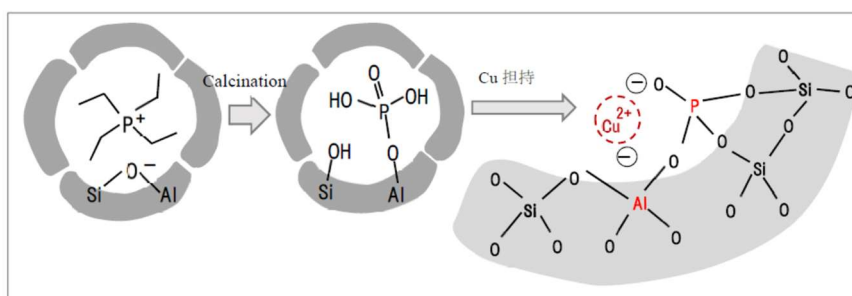


図10 Cu-P処理ゼオライト：活性点構造＜推定概念モデル＞

※津野地、佐野、ゼオライト誌、Vol.35、No.3、92(2018)を基に作成

2.3 新規な担体基材；金属リン酸塩

2009年に熊本大学と三井金属から、三元触媒用の新規高耐熱性担体基材として金属リン酸塩が有効であることが発表された¹⁸⁾。それによると、AlPO₄を担体基材とした担持Rh触媒(Rh/AlPO₄)とRh/La-Al₂O₃触媒とを10%の水分を含む空気中にて900℃25時間と500時間の耐久処理を施した後の三元性能を比較することにより、その耐熱性を評価している。900℃500時間後にはRh/La-Al₂O₃が三元性能をほぼ失うのに対して、Rh/AlPO₄は比較的高い性能を維持しており、高耐熱性担体基材としてのAlPO₄のポテンシャルが示されている¹⁸⁾。

AlPO₄は低結晶性のトリジマイト構造をとっていること、さらにはEXAFSによってRh-O-P結合の存在が確認されている。一方、Rh-O-Al結合はほとんど定量されておらず、

Rh-O-P結合が優れた耐熱性発揮の要因と考えられている。この表面サイトの構造は如何なのだろうか。AlPO₄の同形として、他にベルリナイト及びクリストバライト構造もとり得るが、これらの表面上ではRhの分散性は低いとの結果も併せて、Rh₂O₃(菱面体)とトリジマイト(六方晶)結晶との構造類似性が重要な要因であると指摘されている。さらに、AlPO₄以外の金属リン酸塩として、LaPO₄、ZrP₂O₇なども見出している。

金属リン酸塩M-PO₄の結晶構造は、共有結合した四面体型PO₄イオンと金属イオンMから構成され、MとPO₄間はイオン結合的であって酸素架橋がないモデルが妥当とされ、局所的な共有結合とイオン結合とが共存するとしたうえで、この構造がRhOxの易還元性を犠牲にしないアンカー効果を実現する¹⁹⁾、と指摘されている。

この系のサイト構造を推定して簡単なモデルとして表したのが図 11 である。Rh は O を介して P と結合しているものの、 PO_4 と Al とのイオン結合的な結びつきが重要な要素であるとすれば、 $\langle \text{Rh-O-P-O-Al} \rangle$ の関係

がサイト形成の骨格を成すこととなる。

新規の担体基材は複合リン酸塩、さらには別の材料系にも広がりを見せられており¹⁹⁾、今後の進展に大いに期待したい。

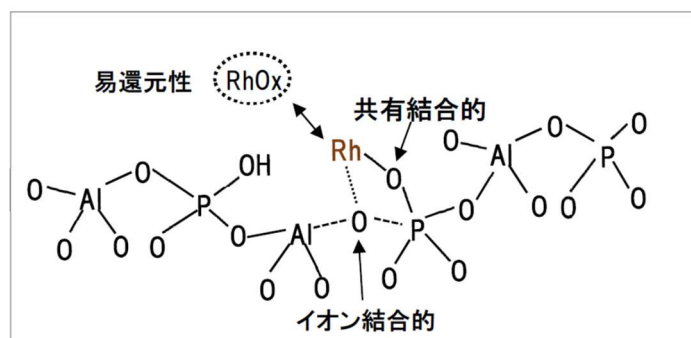


図 11 Rh/ALPO₄ のサイト構造<推定概念モデル>

※ 町田,永尾,佐藤,中原,触媒,54(3),160(2012)を参考に作成

2.4 P を介するサイト構造について

上記の Rh/AlPO₄ 触媒の活性サイトに絡む $\langle \text{Rh-O-P-O-Al} \rangle$ の関係について、Cu-P-Zeolite や Cu-P 処理 Zeolite において推定されたサイト構造 $\langle \text{Cu} \cdot \text{P} \cdot \text{Al} \rangle$ との対比を考える。

Cu-P-Zeolite においては、Cu はイオン交換によって Zeolite に担持されるが、Cu-O-P 結合が共有結合的になっているのであれば、この結合は Cu の安定化に作用するだろう。一方、Al は Cu 及び P とは、イオン結合的に結び付くと考えられる (図 9b 参照)。すなわち、この構図は、Rh/AlPO₄ における $\langle \text{Rh-O-P-O-Al} \rangle$ の関係と類似してくると思える。

Rh/AlPO₄ と Cu-P-Zeolite では、ベースとなる担体基材の構造及び触媒成分 (Rh と Cu) が違うため、単純に P が同様の役割を果たすとは言い難い。しかし、敢えてこれらの 2 つのサイト構造の類似性を前提とするならば、P を中心とする局所構造においては、

P が共有結合性とイオン結合性の両面性の要素を以て Rh 乃至 Cu, 及び Al と結び付くことにより、熱安定性と活性の両立を実現している可能性はないだろうか。すなわち、ベースとなる担体基材が“構造”を持つということ、さらには、P の介在によって活性サイトの局所構造に“共有結合性とイオン結合性の両面性”をもたらしたことが、安定と活性のトレードオフ克服につながったと考えることはできまいか。

これまでの触媒の耐熱性向上技術の流においては、主として PGM 等触媒成分と担体基材との間の化学的相互作用に着目して触媒改良が為されてきた。また、担体基材については、それ自体を耐熱性の高い材料にする、或いは担体基材粒子同士のシンタリングによる凝集を如何に抑制するかといった観点からの改良に力が注がれてきた。これに対して、上記の P を活用した技術では、①担体基材の“構造”を活用し、さらには②その担体基材と触媒成分の間に“第三成分

P”を介入させたことによる“化学的相互作用の改質”が触媒の耐熱性向上のキーファクターであると考えられる。

3. まとめ

自動車用触媒における耐熱性向上技術について、関連する燃焼触媒技術の流れも参照してその系譜を辿り、以下の4つの系列として技術を整理した。

- (1) PGM (貴金属)担体基材間の化学的相互作用の制御; CeO_2 を含む Al_2O_3 担体基材をベースとした担持 PGM 触媒に各種の材料を、助触媒あるいは基材粒子サイズのレベルで添加し担体基材と PGM の安定化を図る、これは従来の主流技術である。
- (2) 構造を利用した PGM サイト制御; 構造を持つペロブスカイト材の格子と PGM との相互作用を活用し、更には酸化還元雰囲気変動を活用して PGM のシタリングを抑制する技術である。
- (3) ゼオライト系触媒への P 導入; P による格子 Al と触媒活性種 Cu を含むサイト構造 $\langle \text{Cu} \cdot \text{P} \cdot \text{Al} \rangle$ 形成によるゼオライト骨格と活性サイトを同時に安定化する技術である。
- (4) 新規担体基材(金属リン酸塩); 高温かつ雰囲気変動下でも PGM の活性を確保すると共にアンカー効果(安定化)も損なわないでトレードオフ関係の両立を実現する。P を介入させてイオン結合性と共有結合性が共存するヘテロ型サイト構造 $\langle \text{PGM-O-P-O-Al} \rangle$ を形成する技術である。

以上、主に自動車触媒の耐熱性向上に関わるこれまでの技術を辿って系譜としてみ

てくると、従来技術の潮流における一つの統合形として金属リン酸塩 M-PO_4 を活用する技術が捉えられる。本稿では、概念の推定モデルを提起したに過ぎないが、活性サイト構造及びメカニズムの更なる解明により、新たなステージの高耐熱性触媒が開発されることを期待したい。

謝辞

本稿は、2018年10月19日(金)に開催された第12回触媒劣化セミナー(平成30年度)(化学工学会「反応工学部会触媒反応工学分科会」主催)にて「自動車用触媒における耐熱性向上技術の系譜」と題して行った講演を基に内容を再吟味して書き起こしたものである。このような機会を与えてくださった静岡大学福原教授、東京工業大学多湖教授をはじめとする幹事の皆様に感謝致します。また、原稿内容に関して有益なコメント、御指導頂いた熊本大学町田教授に感謝致します。

参考文献

- 1) 加藤他, 触媒, 27(2), 109(1985); 山下他, 日本化学会誌(9), 1169(1986); 町田他, 第14回触媒燃焼に関するシンポジウム前刷集, 9(1992) など
- 2) F.Oudet, et al., J.Catal., 114, 112-120(1987)
- 3) 特許第2930975号; 赤間他, 第7回触媒燃焼に関するシンポジウム前刷集, 8(1989) など
- 4) 寺岡他, 表面科学, 11, 83(1990)
- 5) N.Miyoshi, et al., SAE Paper 891970; M.Ozawa, et al., J. Alloys and Comp., 193, 73(1993)
- 6) M.Funabiki, et al., SAE Paper 881684

- 7) 曾布川他, まてりあ (Materia Japan), 35, 881(1996)
- 8) T.Suzuki, et al., R&D Review of Toyota CRDL, Vol.37, No.4, p.28-33(2002); 畑中他, 触媒, 51 (2), 132(2009)
- 9) S.Bernal et al., Catal. Today, **23**,219(1995), Catal. Today, **50**,175(1999)
- 10) 高見他, 自動車技術,63(11)34(2009) ; H.Iwakuni, et al., SAE technical papers,2009-01-1079(2009)
- 11) M.Nakamura, et al., SAE technical papers, 2009-01-1069(2009)
- 12) 上西他, 触媒, 45(4)282(2003); 田中他, 自動車技術, 59(1)42(2005)
- 13) 岩本他, 触媒, 32(6),430(1990)
- 14) W. Held et al., SEA Paper 900496
- 15) 気仙他, 触媒, 39(2), 119(1997) ; 赤間他, 触媒, 39(2), 120(1997)
- 16) 赤間, 第11回ゼオライトフォーラム「温故知新」講演予稿, (2011)
- 17) 津野地, 佐野, ゼオライト誌, 35, 92(2018)
- 18) 池上他, 触媒, 51(6), 383(2009)
- 19) 町田他, 触媒,54(3),160(2012)