

(5) ポスター発表

Pd/La/Al₂O₃ の三元触媒特性に対する La の役割

P25

Role of La on three-way catalysis of Pd/La/Al₂O₃

清水研一 kshimizu@cat.hokudai.ac.jp

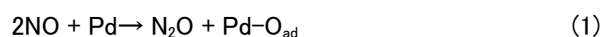
北海道大学 触媒科学研究所

自動車排ガス触媒用の耐熱性担体として、 γ -Al₂O₃ に La を約 5wt%担持した La(5)/Al₂O₃ が実用化されている。La が Al₂O₃ の相転移に伴う表面積低下を防ぐことは古くから知られているが、La の活性に対する影響は意外なほど研究されていない。我々は Pd 担持 La(5)/Al₂O₃(Pd/La(5)/Al₂O₃)が La 非添加 Pd/Al₂O₃ より高い NO-CO 反応活性を示すこと、実用触媒(La=5wt%)よりも多量(15wt%)の La を添加した触媒(Pd/La(15)/Al₂O₃)がエンジンベンチ試験での三元触媒反応に高性能を示すことを見出した。

La(15)/Al₂O₃ 中の La は原子状に分散していることが HAADF-STEM 観察により確認された。La K-edge EXAFS 測定からも導入された La は高分散に存在していることが示唆され、La₂O₃ や LaAlO₃ 等の凝集種の存在は確認できなかった。STEM 観察より見積もった Pd/La(15)/Al₂O₃ 中の Pd 粒子サイズは 3-4 nm 程度であり、CO 吸着実験から求めた平均粒径(3.7 nm)とも良い一致を示した。

H₂還元後の Pd K-edge EXAFS から、いずれの触媒でも Pd-Pd 結合のみ観測されたことから、担持 Pd 種はいずれも 0 価の金属状態で存在している。一方、Pd/Al₂O₃ と比べて Pd/La(15)/Al₂O₃ の XANES スペクトルはわずかに高エネルギー側にシフトしていた。DFT 計算からも、La を有する Al₂O₃ 表面上の Pd 種は、La を有していない表面上のものよりも電子不足状態であることが示された。

NO-CO 反応における速度論検討を行った。La 添加により NO に対する反応次数は 0.83 から 0.43 に減少したことから、La は NO の活性化を促進することがわかる。CO に対する反応次数は、La 添加により負の値(-0.28)から正の値(0.35)に増加したことから、La 添加により CO 被毒が抑制されることがわかった。200 °C で NO を導入した時の in-situ XAFS より、La が NO による表面 Pd の酸化を促進することが示された。出口ガスの on-line 分析により N₂O が観測されたことから、下記反応(1)が提案できる。反応(1)で生じた表面 PdO 種は CO により還元される。



Pd/La(15)/Al₂O₃ および Pd/Al₂O₃ を用いて三元触媒反応を行った。ライトオフ試験における NO、CO、C₃H₆ の転化率を図 1 に示す。Pd/Al₂O₃ に比べて La を添加した触媒は高い NO 転化率を示した。Pd/La(15)/Al₂O₃ は従来型実用触媒である Pd/La(5)/Al₂O₃ よりも高い NO 除去性能を示した。La を 30wt%導入した触媒では性能が低下する。さらに、1000 °C での水熱耐久試験を行った後においても Pd/La(15)/Al₂O₃ が最も高い活性を有することが分かった。

Pd/La(15)/Al₂O₃ 触媒と従来触媒(Pd/La(5)/Al₂O₃)をそれぞれ用いて作製した Pd-Rh 系 2 層三元触媒(下層: Pd 触媒層, 上層: Rh 触媒層)を市販のガソリン自動車(1.5 L)に搭載し、排ガス規制モード(米国カリフォルニア州規制・LA-4)走行試験を行った。排出ガスとしての NO は主に、加速時の空燃比(Air to Fuel Ratio; AFR)がストイキ雰囲気となる際に排出された。一方で CO および炭化水素(HC)は主に、AFR がリッチ雰囲気となる際に排出された。本研究において開発した Pd/La(15)/Al₂O₃ 触媒系は、従来触媒よりも高い NO、CO、HC 浄化率を示した。

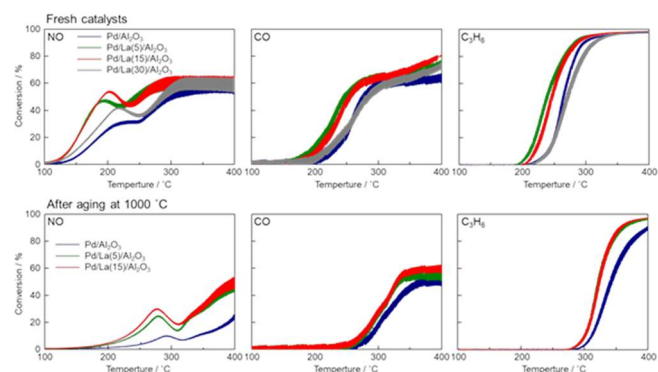


図 1 エージング処理前後の三元触媒活性

[共著者(所属)]

鳥屋尾隆(北海道大学)、長岡 修平(ジョンソン・マッセイ・ジャパン)

[関連プロジェクト]

元素戦略プロジェクト<研究拠点形成型>触媒電池拠点

[参考文献]

- [1] T. Toyao et. al, Chem. Lett. 47, 1036-1039 (2017)
- [2] T. Toyao et. al, ACS Catal., accepted.