

電場印加による低温域での三元触媒性能の向上

(早稲田大学*・トヨタ自動車**) ○成田 優希*・重本 彩香*・大森 裕貴*・
比護 拓馬*・植西 徹**・関根 泰*

1. 緒言

自動車排ガスの低温化に伴い、三元触媒の低温域での活性向上が求められている。本研究では NO_x 還元反応に着目し、0.5wt%Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ について電場印加と非印加で活性試験を行った。また $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NO-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ 雰囲気での活性試験、 O_2 分圧変化試験、*in-situ* DRIFTS 測定を行った。その結果、電場印加により低温域の三元触媒活性が向上した¹⁾。また電場 TWC 反応の主反応は $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 反応で、表面格子酸素による C_3H_6 の部分酸化が促進することで、高い NO 転化活性を示すことが分かった。

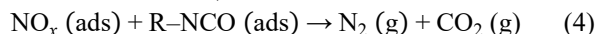
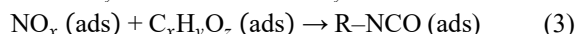
2. 実験

活性試験は固定床常圧流通式反応器を用いた。前処理は、773 K で 5 % O_2 を供給し 15 分間酸化処理した後、5 % H_2 を供給して 15 分間還元処理を行った。その後、電場非印加時と電場印加時に各々 338, 373, 398, 423, 448, 473, 498, 523 K で NO , C_3H_6 , CO の転化率と N_2 選択率を評価した。触媒層の上下に電極を接触させ直流電流を印加することで電場を形成した。また印加電流値は 1–6 mA で、オシロスコープによって応答電圧を測定した。ガスは全流量 200 mL min⁻¹ とし、 $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ (以下 TWC と示す), $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-O}_2\text{-H}_2\text{O}$, $\text{NO-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ の 3 種類の雰囲気中で、それぞれ分圧を変化させて活性試験を行った。また $\text{NO-C}_3\text{H}_6$, NO-CO 雰囲気中で O_2 分圧変化試験を行った。さらに 573 K において全流量 100 mL min⁻¹ で 5 % O_2 で 15 分間酸化処理し、5 % H_2 で 15 分間還元処理した後、3000 ppm C_3H_6 を供給した時の *in-situ* DRIFTS 測定を 0.5wt% Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ について行った。電場印加時は 373 K, 非印加時は 373, 448, 473 K で測定した。

3. 結果および考察

TWC 雰囲気での活性試験結果を Fig. 1 に示す。423–473 K の低温域で電場を印加することで NO , C_3H_6 , CO 転化率及び N_2 選択率が大幅に向上した。次に電場 TWC 反応の主反応を特定するため、電場印加、非印加時の $\text{NO-C}_3\text{H}_6$, NO-CO 雰囲気において活性試験を行った。その結果 $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 雰囲気の電場印加時における NO 転化率と N_2 選択率の挙動が TWC 雰囲気と類似したので、電場 TWC 反応のメインパスは $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 反応だと考えられる。また両雰囲気下で O_2 分圧変化試験を行った。電場非印加時の $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 雰囲気では、 O_2 濃度に対して NO 還元速度が負に依存した。一方電場印加時は O_2 濃度 0–1000 ppm で NO 還元速度は正に

依存した。したがって O_2 濃度 0–1000 ppm では O_2 を有効に用いた $\text{NO-C}_3\text{H}_6$ 反応が進行していると考えられる。このような NO_x 選択還元触媒反応 (HC-SCR) に関して、Burch らは式(1)–(4)のメカニズムで進むことを報告している²⁾。



HC-SCR では NO と炭化水素が O_2 によって酸化され、 NO_2 , NO_3 や $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ が生成する。その後硝酸塩は $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ により酸化され、 R-NCO を介して N_2 が生成する。また HC-SCR において比護らは、Pd ペロブスカイト型触媒について触媒の格子酸素から生成する $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ のおかげで高い NO_x 還元活性を示すと報告している³⁾。そこで電場反応における表面格子酸素の影響を明らかにするため、*in-situ* DRIFTS 測定を行った。電場非印加時には acetates と carbonate のピークが観測された。つまり Pd/Ce_{0.7}Zr_{0.3}O₂ の表面格子酸素により C_3H_6 が酸化されたことが考えられる。一方電場印加時には、これらに加え C=O 振動のピークが観測された。反応雰囲気中に O_2 は存在しないので、電場を印加することで触媒の表面格子酸素による C_3H_6 の部分酸化が促進され、 $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ を形成することで高い NO 還元活性を示したと考える。

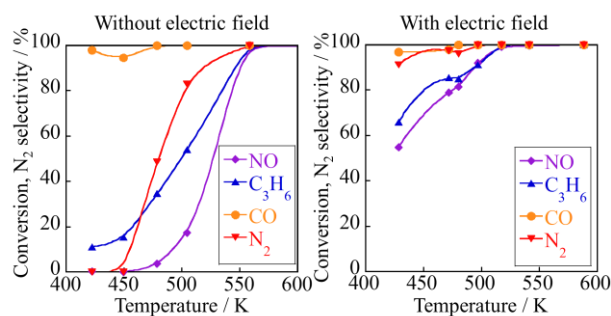


Fig. 1 NO , C_3H_6 and CO conversion and N_2 selectivity under $\text{NO-C}_3\text{H}_6\text{-CO-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ reaction.

- 1) Y. Omori, A. Shigemoto, K. Sugihara, T. Higo, T. Uenishi, Y. Sekine, *Catal. Sci. Technol.*, **11** (2021) 4008–4011.
- 2) R. Burch *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.*, **39** (2002) 283–303.
- 3) T. Higo *et al.*, *RSC Adv.*, **9** (2019), 22721–22728.