

自動車用三元触媒の分析

現代社会は、高度成長と共にモータリゼーションの発展において、環境対策が進展してきました。自動車排気ガス浄化触媒は、排気ガス中の有害な物質を人体に無害な物質に浄化します。近年は、排出ガス基準が年々厳しくなり、浄化性能、耐熱性、低温活性、高温耐久性などの高い要求を満たすため研究開発が盛んに行われています。

三元触媒 (TWC: Three-way Catalyst) は、1970 年代に実用化された自動車用触媒で、Pt (白金) と Pd (パラジウム) は、HC (炭化水素) を H<sub>2</sub>O (水) と CO<sub>2</sub> (二酸化炭素) に酸化し、CO (一酸化炭素) を CO<sub>2</sub> に酸化し、Rh (ロジウム) は、NO<sub>x</sub> (窒素酸化物) を N<sub>2</sub> (窒素) に還元する事で排気ガスの有害成分を無害化します。

今回は、電子線マイクロアナライザ EPMA™ (EPMA-8050G) を使用した三元触媒の分析例をご紹介します。

S. Yoshimi, Tongxin Zhao

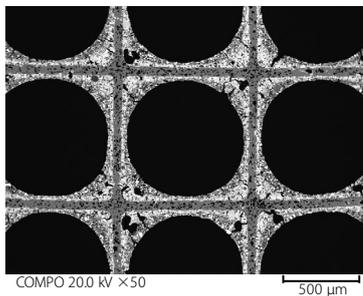


図1 Rh-Pd系三元触媒のCOMPO像

■三元触媒の構造

三元触媒は、セラミック (2MgO・2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・5SiO<sub>2</sub> のコーディエライト) や金属製のハニカム (ハチの巣) 構造のモノリス基材上に、Rh、Pd、Pt などの貴金属触媒、貴金属粒子を分散させるアルミナ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 担体、および触媒反応を促進させる卑金属酸化物助触媒成分からなる貴金属担持層 (コート層) により構成されています。図1のCOMPO像は、セラミックのハニカム構造を示しています。

自動車用触媒は、車の使用期間を通して浄化性能が求められるため、熱劣化と被毒劣化に注目して厳しい耐久試験が行われます。熱劣化では、高温時に微量の Rh、Pd、Pt の貴金属の粒成長を抑制する必要があるため、耐久試験前後で、貴金属の分散具合や担持されている金属に注目しています。被毒劣化では、ガソリンやオイル中に含有する P、S、Ca、Mn、Zn、Pb などの成分による Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 担体の比表面積低下や貴金属表面の被覆に伴い触媒性能が劣化するので、被毒耐久試験では、触媒の入口、内部、出口などで浸透具合の違いなどに注目しています。

図2は、Rh-Pd系三元触媒のマッピング分析結果で、2層のコート層の上層に微量な貴金属の Rh、Pd が分布していることが分かります。CeO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、BaO などの助触媒は、上層と下層の両層に異なる組成比で構成されていることが分かります。

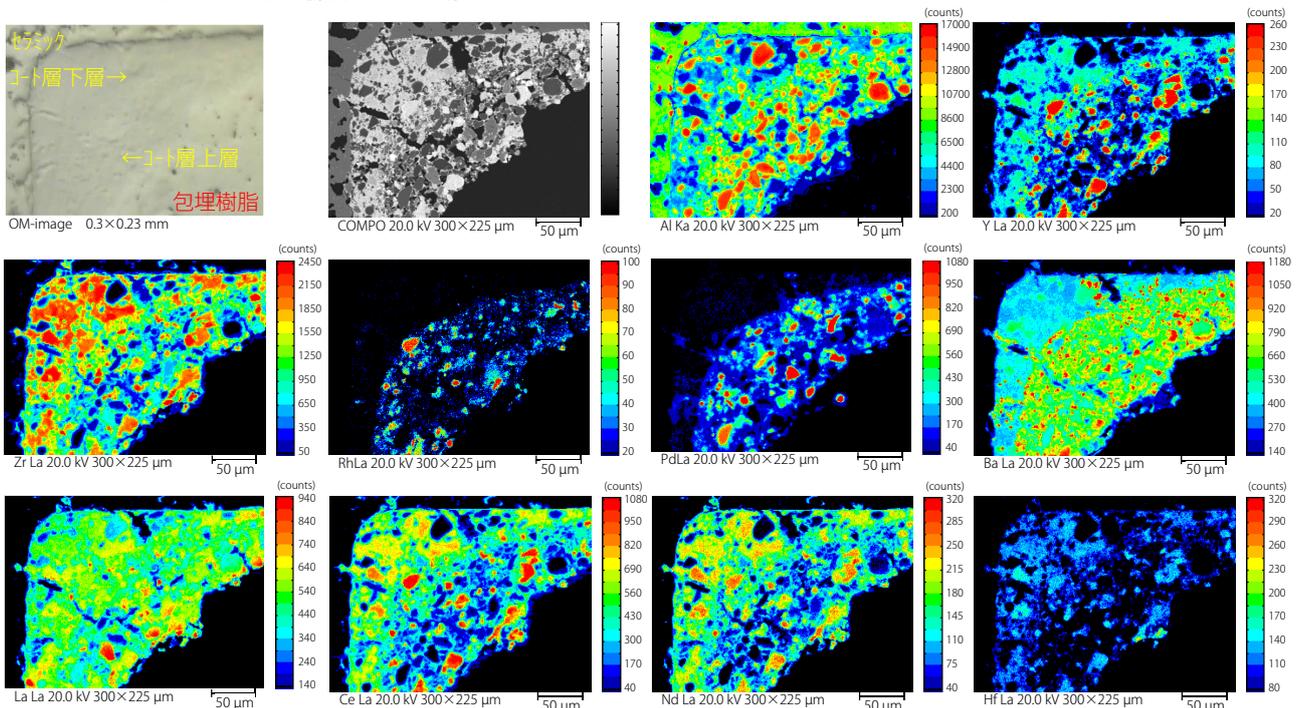


図2 Rh-Pd系三元触媒のマッピング分析

## ■三元触媒の助触媒、担体

助触媒の  $\text{CeO}_2$  は酸素貯蔵・放出機能があります。 $\text{La}_2\text{O}_3$  は低温領域で  $\text{NO}_x$  の浄化活性を促進し、 $\text{BaO}$  は耐久性の向上を、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Nd}_2\text{O}_3$  は  $\text{ZrO}_2$  の安定化を図ります。これらを添加した  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  系複合酸化物助触媒は高温雰囲気下で  $\text{CeO}_2$  の比表面積を維持することで、貴金属の粒成長を抑制します。担体である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は、高浄化活性を示すため貴金属成分が担体上で高分散状態を維持し、高温時に比表面積が保持される必要があります。

図3は、図2の上層を拡大したマッピング分析結果です。La が  $\text{Al}_2\text{O}_3$  担体の構造に影響を及ぼし、耐熱性の向上をもたらしています。また  $\text{Al}_2\text{O}_3$  担体に貴金属の Rh、Pd が分布し、一部の粒子に Rh と Pd の化合物の存在が確認できます。

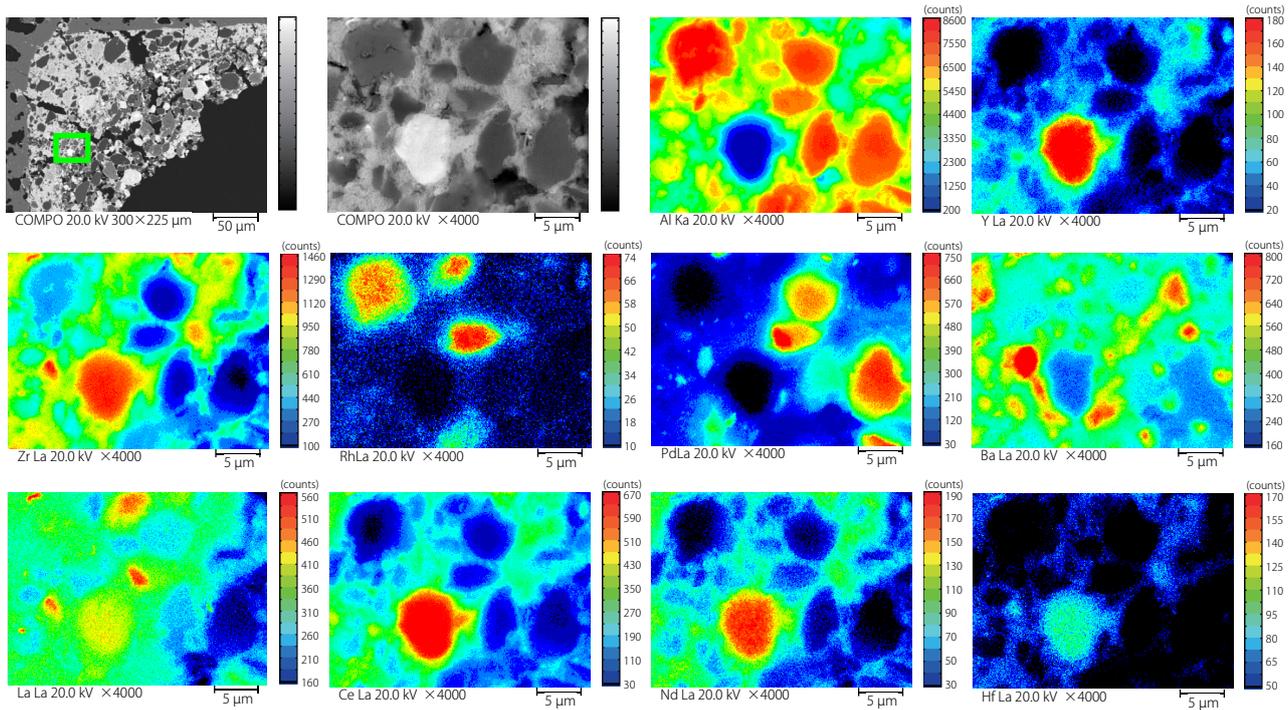


図3 Rh-Pd系三元触媒上層のマッピング分析

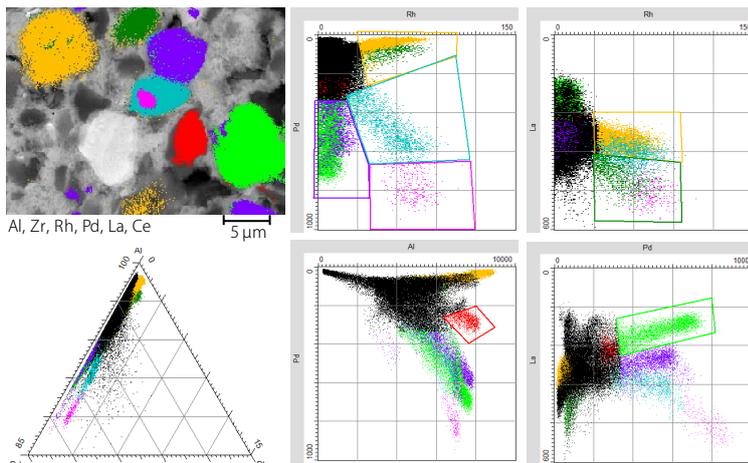


図4 相図と散布図

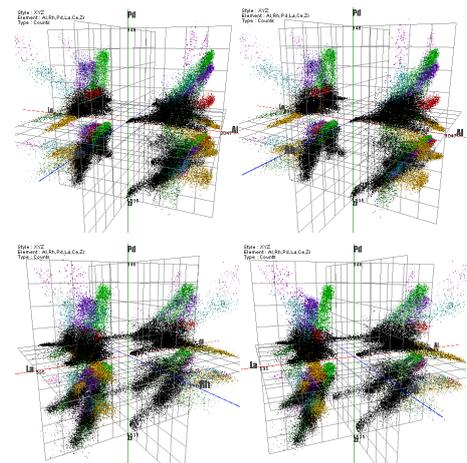


図5 ステレオ 3D 散布図 (XYZ)

## ■相解析

図4では、Rh-Pd、Al-Pd、Rh-La、Pd-Laの2元散布図で点集合(クラスター)として抽出し、化合物相を表示しています。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  担体や複合酸化物に Rh、Pd が複数のパターンで付いていることが相図から分かります。図5の3D散布図(XYZ)は、X、Y、Z軸の+、-方向に6元素(Al、Zr、Rh、Pd、La、Ce)を割り当てています。ステレオ3D散布図をステレオ視し、化合物相のクラスターをバーチャルに捉えることができます。

## ■まとめ

微量の貴金属が、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  や複合酸化物粒子のどこに付いているかを調べ、担体と助触媒の改良を行うことで、触媒性能の向上を図ることができます。

<参考文献>

まてりあ 第35巻 第8号 (1996)

EPMAは、株式会社島津製作所の日本およびその他の国における商標です。

**株式会社 島津製作所**

分析計測事業部  
グローバルアプリケーション開発センター

初版発行：2020年6月

島津コールセンター ☎ 0120-131691  
(075) 813-1691

※本資料は発行時の情報に基づいて作成されており、予告なく改訂することがあります。改訂版は下記の会員制 Web Solutions Navigator で閲覧できます。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/solnavi/solnavi.htm>

会員制情報サービス「Shim-Solutions Club」にご登録ください。

<https://solutions.shimadzu.co.jp/>

会員制 Web の閲覧だけでなく、いろいろな情報サービスが受けられます。