

ガソリン車三元触媒のリン被毒とその対策

1. 背景

ガソリン車排ガス中の炭化水素 (HC)、一酸化炭素 (CO) 及び窒素酸化物 (NO_x) は、通常三元触媒で浄化されている。三元触媒は、多孔質担体に Pt、Pd、Rh などの貴金属活性種を担持したもので、浄化効率を高めるため、排ガスを理論空燃比条件に保つ酸化セリウム系酸素吸蔵材 (OSC 材) も含有している。

三元触媒の課題としては、貴金属低減、低温活性向上などが挙げられるが、触媒劣化に関しては、熱劣化のほかエンジン潤滑油成分による被毒劣化が問題となっている。

2. リン被毒現象の要因

潤滑油は様々な機能を持つ多種の添加剤を含んでいる。ジチオリン酸亜鉛は摩耗防止と酸化防止の働きがあり添加剤としてよく用いられているが、リンによる触媒被毒を引き起こす。渡邊らは、Al₂O₃ 担体と OSC 材に Pd を担持した三元触媒のリン被毒を研究し、劣化は OSC 材がリンと反応して CePO₄ となり OSC 機能が失われことで起こることを見出した¹⁾。

三菱自動車の棚橋らは、最近、Pd-Rh 系二層構造 (下層 Pd、上層 Rh) の三元触媒のリン被毒を詳細に調べ、OSC 材の CeO₂-ZrO₂ がリンと反応して CePO₄ と ZrO₂ に相分離することで触媒が劣化することを確認した²⁾。また、リンの堆積状況を分析した結果、リンの堆積は触媒コート層の上層から進み、リン濃度が高く温度が高いほど促進されること、リン堆積

に伴いウォッシュコート層の比表面積やメソポア容積も顕著に減少することを明らかにした。これは、触媒のガス拡散性悪化にもつながると考えられる。なお、リン被毒による OSC 材の劣化は特に NO_x 浄化性能に影響し、HC 浄化性能はむしろ Pd のシンタリングの影響の方が大きいことがわかった。

3. リン被毒対策

リン被毒対策としては、担体や OSC 材よりもリンと反応しやすい塩基性酸化物リントラップ剤がよく用いられる³⁾。棚橋らは Pd-Rh 二層触媒の Rh 上層にトラップ剤を混合してその効果を調べ、触媒劣化が抑制できることを示した²⁾。また、ホンダの Kakema らは、Pd 単独触媒の開発において、PrZrO_x 担体が Pd のシンタリング防止とリントラップの両方の効果を有することを報告している⁴⁾。

リン被毒の根本的対策として潤滑油の改良が求められるが、Xie らは、添加剤としてジチオリン酸亜鉛の代わりにリン含有イオン液体を用いた潤滑油を使用することで、触媒のリン被毒を低減できることを報告した⁵⁾。

- 1) 渡邊ら, 第 112 回触討, 2G02 (2012)
- 2) 棚橋ら, 自動車技術会論文集, 49 (6), 1217 (2018)
- 3) Y. Nakanishi et al., SAE 2019-01-1293
- 4) T. Kakema et al., SAE 2015-01-1003
- 5) C. Xie et al., Catalysts, 6, 54 (2016)