

## 非貴金属触媒を用いたハニカム触媒の作製と浄化性能評価

服部将朋\*・清木 晋\*\*・高木 修\*\*・羽田政明\*

\* 名古屋工業大学先進セラミックス研究センター

〒507-0071 岐阜県多治見市旭ヶ丘 10-6-29

\*\* 株式会社 TYK

〒507-8607 岐阜県多治見市大畑町 3-1

## Preparation and Catalytic Property of Ceramic Honeycomb Catalyst of Non-Precious Metal Catalyst

Masatomo Hattori\*, Susumu Seiki\*\*, Osamu Takagi\*\*, Masaaki Haneda\*

\*Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology

10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

\*\*TYK Co., Ltd.

3-1, Obata-cho, Tajimi, Gifu 507-0818, JAPAN

### Abstract

The dip-coating method of ceria-zirconia supported Cu catalyst prepared by coprecipitation and impregnation method on cordierite and SiC honeycombs was investigated. The preparation conditions of slurry for dip-coating were controlled by (1) the ratio of catalyst powder and binder powder, (2) the ratio of mixed powder and solvent, and (3) solvent. By adjusting these condition, uniform layer was formed successfully. For coating on SiC honeycomb, ethanol as solvent to prepare the slurry influenced forming the layer, because of its high wettability. The thickness of coat layer cordierite and SiC honeycomb were 8-9  $\mu\text{m}$  and 10-13  $\mu\text{m}$  on, respectively. The honeycomb catalysts showed the same activity as catalyst powder. It was indicated that homogeneous coat was obtained, and all of the coated catalyst on each honeycomb functioned.

### Key-words

Cordierite honeycomb, SiC honeycomb, dip-coating, ceria, zirconia, copper

### 1. 緒言

自動車排ガス浄化に代表される環境浄化触媒では、触媒成分をハニカム基材にコートして使用されるが、近年の環境に対する意識の高まりから様々な燃焼機関からの排ガス浄化が義務づけられ、それに応じて触媒を担持させる基材の素材・組成・特性が最適化されている。例えば、自動車排ガス浄化触媒における基体としては、コンパクトで、圧損が小さく、熱衝撃に強いなどの条件を満たす必要があり、ハニカム(蜂の巣)構造が優れている<sup>1-2)</sup>。その構造を持つ基体は、ハニカム構造体や単にハニカムと呼ばれる。ハニカム基材には主にコーゼライトが用いられ、これに触媒成分を含む溶液をディップコーティングやウォッシュコーティングなどを用いて含浸担持させる方法が一般的である<sup>1)</sup>。コーゼライト製以外のハニカム基材としては、例えば炭化ケイ素(SiC)製のものが実用化されており、その耐熱

性と高い気孔率からディーゼルエンジン用のDPF(Diesel particulate filter)などに用いられている。使用するハニカム基材に応じて触媒成分のコート方法は異なり、SiC製ハニカム基材への触媒材料の均一なコートはコーゼライト製ハニカム基材と比較して非常に難しい。

排ガス浄化触媒も用途に応じて様々な触媒がある。例えば、自動車排ガスに含まれる一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)、窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)を同時に浄化するためには貴金属が担持された三元触媒が用いられている<sup>3-5)</sup>。貴金属は希少金属であることに加え、世界的な需要の拡大に伴い近年では価格が高騰しており、省貴金属触媒や代替金属を用いた触媒に関する研究が広く行われている。例えば、セリア担持銅触媒はCuとセリアとの相互作用により高い酸化活性を示し<sup>6-11)</sup>、CO酸化触媒や自動車排ガス浄化触媒として検討されている。

触媒成分を基体に均一にコーティングするためにはスラリー中の各成分を十分に分散させる必要があるが、ポリマーなどの添加剤は触媒の焼成時に炭素などの不純物が残留する可能性があるため、それらの使用は抑えることが望ましい。本研究では、調製した非貴金属触媒を用いて、添加剤を用いないスラリーを作製し、ハニカム基材へのコーティングを行った。触媒には 1.0wt.% の銅を添加したセリア-ジルコニア担持触媒を用い、コージュライト及び SiC 製ハニカム基材への均一なコーティングを検討した。

## 2. 実験

### 2.1 触媒粉末調製

触媒担体 ( $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ ) は硝酸アンモニウムセリウム ( $Ce(NH_4)_2(NO_3)_6$  和光純薬工業 (株)) と硝酸ジルコニル ( $ZrO(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  和光純薬工業 (株)) を用いたアンモニア共沈法により調製し、空气中で 600 °C で 3 時間焼成後、800 °C で 3 時間熱処理を行った。コーティングに用いる触媒粉末 (1.0wt.%Cu/ $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ ) は、得られた担体に硝酸銅 ( $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$  米山薬品工業 (株)) の水溶液を含浸させ、Cu の 1.0wt.% 相当量を添加し、空气中で 600 °C で 3 時間焼成後、800 °C で 3 時間熱処理を行うことによって得た。調製した粉末は XRD 測定 (リガク (株) MiniFlex II)、ラマン分光測定 (レニショー (株) inVia) により結晶相の評価を行った。また、走査型電子顕微鏡 (SEM 日本電子 (株) JSM-7000F) により粒子形態の観察を行った。

### 2.2 ハニカム触媒作製

コージュライト及び SiC 製ハニカム基材には 6 mm × 6 mm × 20 mm、セル数が 200 cpsi のものを用いた。スラリーの作製には触媒粉末と溶媒に加えてバインダーを用いた。一般的にはペーマイトゾルなどが用いられるが、触媒成分との相互作用により触媒性能を変化させてしまう可能性が考えられる。よって、本研究では、触媒担体の成分であるジルコニア粉末を用いた。コーティングに影響する因子としてはスラリーに用いる固体量、pH 及びディップする回数などがあるが、本研究では、(1) 触媒粉末とジルコニア粉末 (バインダー) の割合、(2) 上記混合粉末と溶媒の割合、(3) 溶媒の 3 つを検討した。溶媒に触媒粉末とジルコニア粉末を混合した後、24 時間ボールミルすることによりスラリーを作製した。作製したスラリー溶液にハニカム基材を浸漬し、引き上げるディップコーティング法を用いて触媒成分のコーティングを行った。また、作製したハニカム触媒について空气中で 800 °C で 3 時間の熱処理を行った。

### 2.3 コーティング状態の評価

ハニカム触媒のコーティング状態の観察はレーザー顕微鏡 (キーエンス VK9710) を用いて行った。また、作製したハニカム触媒の三元活性について測定し、粉末で測定し

た場合の活性と比較することによりコーティング状態を評価した。測定には固定床流通式反応装置を使用し、800 °C で  $C_3H_6 = 0.04\%$ 、 $NO = 0.1\%$ 、 $CO = 0.3\%$ 、 $O_2 = 0.28\%$ 、 $N_2$  希釈の混合ガス (50ml/min) を流通下、800 °C で前処理を行った後、室温まで降温し、室温から 800 °C まで 10 °C/min の昇温速度で活性評価を行った。反応後のガス組成は VOC 分析計 (島津製作所 VMS-1000F) 及びポータブルガス分析計 (堀場製作所 PG-240) を用いて分析を行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 触媒粉末

X 線回折とラマン分光測定の結果をそれぞれ Fig. 1、2 に示す。XRD 測定の結果からは、蛍石型構造に起因するピークのみ観察され、ラマン分光測定においても、酸素欠陥を有する蛍石型構造に起因するピークを示した。これは、セリア-ジルコニア固溶体を形成していることを示す。また、Cu 種に起因するピークは観察されなかった。Fig.3 に SEM の観察結果を示す。二次粒子径は数百 nm から数  $\mu m$  であった。粒子径が数  $\mu m$  以下である粉末を用いると

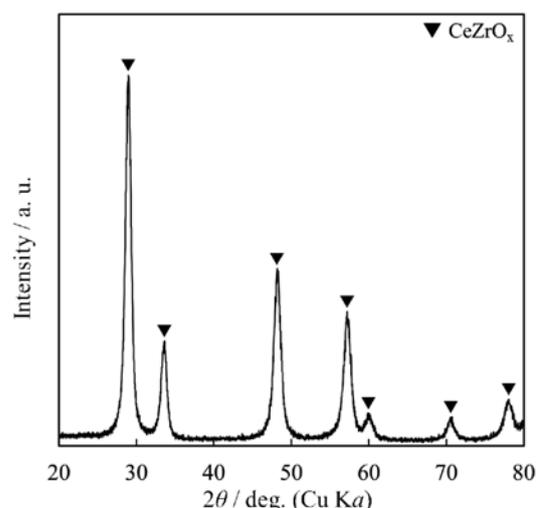


Fig.1 XRD pattern of 1.0wt.%Cu/ $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ .

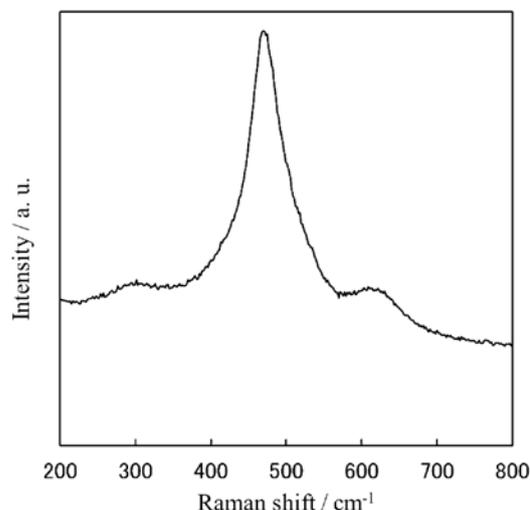


Fig.2 Raman spectrum of 1.0wt.%Cu/ $Ce_{0.7}Zr_{0.3}O_2$ .

均一にコートされるため<sup>12-13</sup>、調製した触媒粉末はコーティングに適していると考えられる。

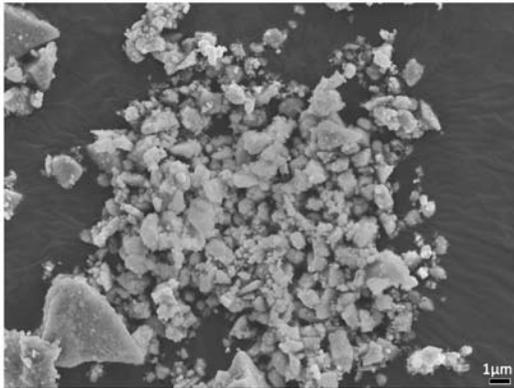


Fig.3 SEM image of 1.0wt.%Cu/Ce<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>.

### 3.2 コーティング及び評価

スラリーの作製条件によってコーティング状態は異なり、溶媒に対する混合粉末やバインダーの量が少ないとコートされる触媒は薄く、逆にそれぞれの量が多いと触媒粉末が固まってしまう剥離されやすくなった。コーディエライト製ハニカム基材を用いたハニカム触媒が最も均一なコーティング状態を示した条件は、粉末とバインダーの割合が8対2であり、混合粉末と蒸留水の割合が7対3で作製したスラリーによりディップコートを行った場合であった。また、800℃で3時間熱処理した後も顕著な剥離は見られず、安定なコーティング状態が実現できていた。Fig.4に作製したハニカム触媒をレーザー顕微鏡により観察した結果を示す。上記の条件でコーティングを行った場合、コートされた触媒の厚さはおおよそ8-9μmであった (Fig.4 (a))。

SiC製ハニカム基材の場合、上記と同条件で行った場合、均一なコーティング状態は得られなかった (Fig.4 (b))。一般に、コーティングするには表面改質や溶媒の選定により濡れ性を制御する手法が用いられる。そこで、水より表

面張力の弱いエタノールを用いたところ、均一なコーティング状態が得られた (Fig.4 (c))。また、コート層の厚さはおおよそ10-13μmであった。

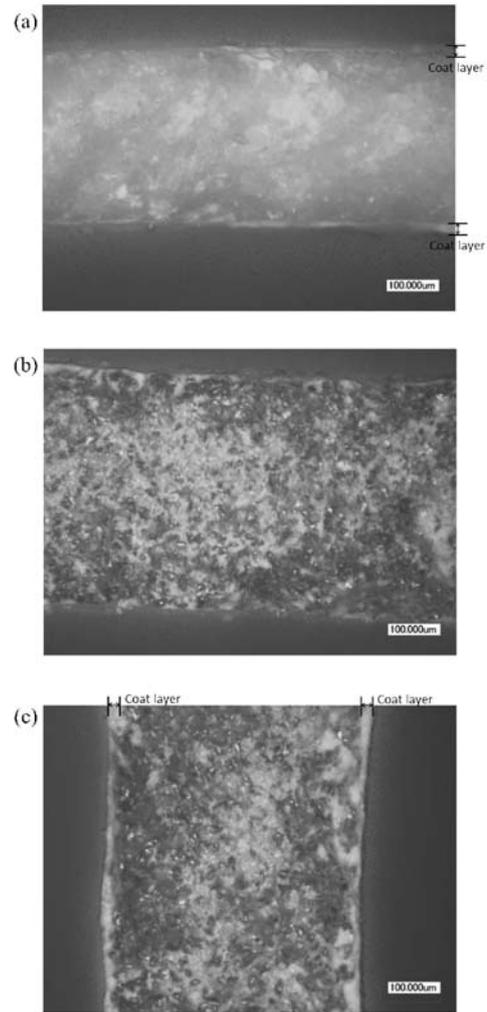


Fig.4 The images of honeycomb catalysts by laser microscopic observation, catalyst on (a) Cordierite, (b) SiC (slurry with water), (c) SiC (slurry with ethanol).

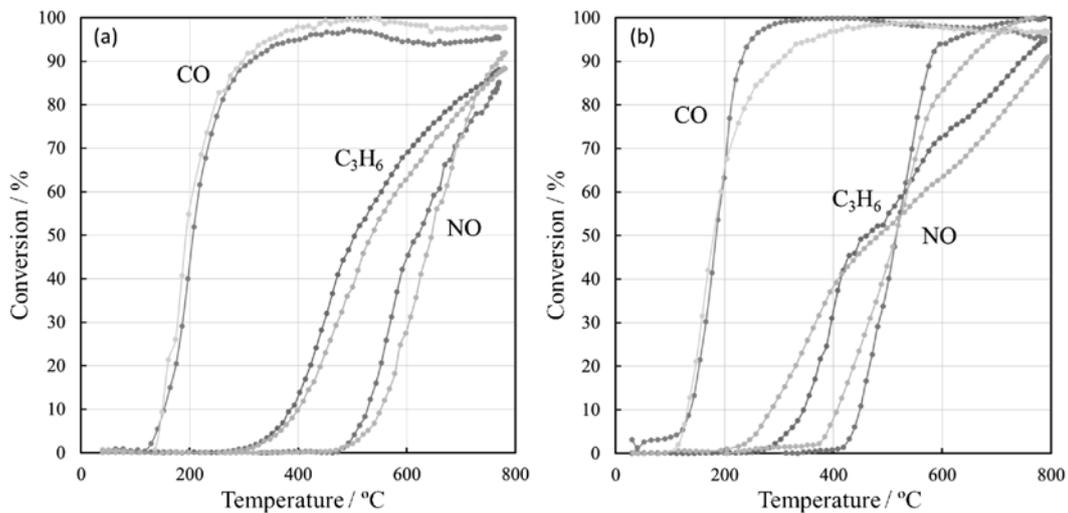


Fig.5 Conversion of CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, and NO over (a) cordierite and (b) SiC honeycomb catalysts compared with 1.0wt.%Cu/Ce<sub>0.7</sub>Zr<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> (light-colored line).

コーゼライト製及び SiC 製ハニカム触媒の三元活性を Fig.5 に示す。比較として、ハニカム基材に担持された触媒と同量の粉末を用いた三元活性も示す。ハニカム触媒の活性はコーティングされた触媒成分と同量の条件で評価した粉末触媒の活性とほぼ同程度か、あるいはわずかに高い活性を示した。このことから、触媒粉末が均一にコートされており、ハニカム基材上の触媒が有効に機能していることが示唆された。

#### 4. 総括

本研究では、コーゼライト製および SiC 製ハニカム基材への非貴金属触媒のコーティングの検討を行った。その結果、コーゼライト製ハニカム基材においては触媒粉末とバインダーの割合及びその混合粉末の水に対する濃度を制御することにより均一なコーティングが可能であった。SiC ハニカム基材においては、スラリーの溶媒にエタノールを用いることで均一なコーティングが可能であった。また、三元活性は粉末と同等以上の活性を示した。このことから、触媒粉末が均一にコートされており、ハニカム基材上の触媒が有効に機能していることが示唆された。

#### 謝辞

本研究はぎふ技術革新センター助成事業の助成を受けたものである。

#### REFERENCES

- [1] J. W. Geus, J. C. van Giezen, *Catal. Today*, 47 (1999) 169–180.
- [2] R. Schneider, D. Kiessling, G. Wendt, *Appl. Catal. B*, 28 (2000) 187–195.
- [3] H. Shinjoh, N. Takahashi, K. Yokota, M. Sugiura, *Appl. Catal. B* 15 (1998) 189-201.
- [4] D. Bounechada, G. Groppi, P. Forzatti, K. Kallinen, T. Kinnunen, *Appl. Catal. B* 119 (2012) 91-99.
- [5] H.-W. Jen, G.W. Graham, W. Chun, R.W. McCabe, J.-P. Cuif, S.E. Deutsch, O. Touret, *Catal. Today*, 50,(1999) 309-328
- [6] J. B. Wang, D. H. Tsai, T. J. Huang, *J. Catal.* 208 (2002) 370-380.
- [7] A. Martínez-Arias, A. B. Hungria, M. Fernández-García, J. C. Conesa, and G. Munuera, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17983-17991.
- [8] L. Kuang, P. Huang, H. Sun, H. Jiang, M. Zhang, *J. Rare Earths* 31 (2013) 137-144
- [9] A. A. Martinez, G. M. Fernández, O. Gálvez, J. M. Coronado, J. A. Anderson, J. C. Conesa, J. Soria, G. Munuera, *J. Catal.* 195 (2000) 207-216.
- [10] S. P. Wang, X. C. Zheng, X. Y. Wang, S. R. Wang, S. M. Zhang, L.H. Yu, W. P. Huang, S. H. Wu, *Catal. Lett.*, 105 (2005) 163-168.
- [11] M. F. Luo, X. M. Zheng, *Acta Chem. Scand.* 52 1998 1183-1187.
- [12] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, I. Leon, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83 (2000) 1033–38
- [13] C. Agrafiotis, A. Tsetsekou, A. Ekonomakou, *J. Mater. Sci. Lett.* 18 (1999) 1421-142 4