

## 新しいメカニズムによるPM燃焼触媒 PM Oxidation Catalyst on New Oxidation Mechanism

鈴木 研二<sup>\*1</sup> 原田 浩一郎<sup>\*2</sup> 山田 啓司<sup>\*3</sup>  
Kenji Suzuki Koichiro Harada Hiroshi Yamada  
岡本 謙治<sup>\*4</sup> 高見 明秀<sup>\*5</sup>  
Kenji Okamoto Akihide Takami

### 要約

触媒担持型DPF (Diesel Particulate Filter) において、捕集したPM (Particulate Matter) を自動再生する際の再生時間短縮につながり、燃費の悪化が抑制可能な、PM燃焼除去性能に優れたPM燃焼触媒を開発した。従来触媒では、触媒表面の酸素吸蔵放出能に由来する反応性の高い酸素 (活性酸素) をPM燃焼に利用しているのに対して、本触媒では、触媒表面だけでなく触媒内部の酸素を活性酸素として効率的に利用しており、これまでにない新しいメカニズムでPM燃焼反応を促進させている。また、本触媒は優れた熱耐久性を有しており、実排出ガス条件においても高いPM燃焼性能を示す。

### Summary

PM oxidation catalyst accelerating PM oxidation rate to save fuel economy has been developed for catalyzed DPF. The catalyst has a property to supply large amount of active oxygen released from inside of the catalyst, which is different from conventional catalyst that supplies active oxygen from the surface of it. This property leads a new oxidation scheme of PM and generates higher performance of PM oxidation than that of conventional one. This catalyst also possesses high PM oxidation performance in durability condition and actual emission condition.

### 1. はじめに

ディーゼルエンジン (DE) は、ガソリンエンジンに比べ燃焼効率が良く、CO<sub>2</sub>排出量が少ないことから、地球温暖化の抑制に効果的である。一方で、排出ガス中に含まれる粒子状物質 (Particulate Matter : PM) の低減がDE車にとって大きな課題となっている。このPMの低減には、触媒担持型ディーゼルパーティキュレートフィルタ (Catalyzed Diesel Particulate Filter : CDPF) を排気システムに設置し、それらを捕集するとともに、燃焼 (酸化) 除去することが有効である。

CDPFの内部構造及び担体壁断面の模式図を、Fig.1及びFig.2に示す。排出ガス中のPMは、CDPFを構成する多孔質性の壁を通過する際に捕集され、CDPFの壁に担持した触媒の作用により効率的に燃焼除去される。

DEの排出ガス温度は高負荷運転領域を除き、捕集した

PMを燃焼除去するのに十分な温度が得られにくい。そこで、PMの堆積が一定量以上になると、排出ガス温度を上昇させ、PMを燃焼除去する再生処理を定期的に行う。排出ガス温度上昇には、燃料噴射量を増加させるため、ディーゼルの燃費メリットが低下してしまう。そのため、CDPFに堆積したPM燃焼処理に要する時間を短縮することが商品性向上に有効であり、PM燃焼速度を向上するための優れた触媒が求められている。

PMの燃焼速度を高める触媒としては、酸素吸蔵放出能 (Oxygen Storage Capacity : OSC) を有するCe系の酸化物などが知られている<sup>(1)</sup>。これらを用いた触媒では、反応性の高い酸素を、触媒表面からPMに供給し、PM燃焼反応を促進させることが可能である。しかしながら、触媒表面にある酸素のみに依存するため、供給能力に限りがあり、高いPM燃焼性能を実現させるには不十分であった。より高いPM燃焼性能を得るには、従来とは異なる、新たな

\*1~5 技術研究所  
Technical Research Center

PM燃焼促進メカニズムを有する触媒が必要であった。

本稿では、従来用いられているCe系触媒とは異なり、新しい燃焼促進メカニズムを有する高性能なPM燃焼触媒を開発したので紹介する。

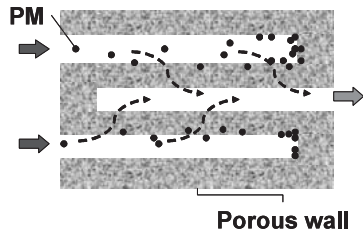


Fig.1 Cross View of Internal Structure of CDPF

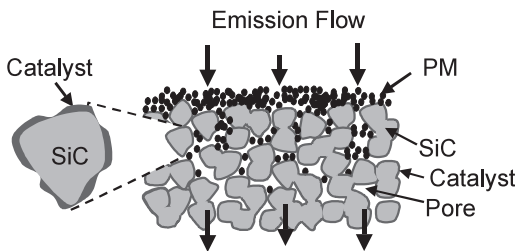


Fig.2 Cross-section of Porous Wall of CDPF

## 2. 触媒材料コンセプト

PMは、そのほとんどを有機揮発成分(SOF)とSoot(すす:カーボン)で構成されている。SOF分は、CDPFの上流に置く酸化触媒(Diesel Oxidation Catalyst:DOC)により浄化され、Sootは主にCDPFに堆積する。このカーボンの燃焼反応は、 $C + O_2 \rightarrow CO_2$ で示される。この反応を促進させるには、反応性の高い酸素をカーボンへ供給することが有効である。Ce系触媒では、Ce元素の3価・4価の価数変化により、酸化雰囲気中で酸素を吸蔵し、還元雰囲気中で放出する特性が知られている。これらの触媒は、DEの排出ガス組成のような酸化雰囲気では、ある温度以上になると、雰囲気中の酸素を触媒内部に取り込みながら、もう一方では触媒内部から酸素を放出する、いわゆる「酸素交換反応」特性を有する<sup>(2)</sup>。この内部から放出される酸素は、触媒構成酸化物の骨格格子を形成している酸素(格子酸素)であり、これまでの研究から、PM燃焼反応は、この酸素交換反応で放出される反応性の高い格子酸素によって効率的に進行することが明らかになっている。しかしながら、このような触媒では、PMへの酸素供給能力が、触媒表面の酸素交換反応の量と速度に依存するため、供給量には限界がある。更に、PM燃焼時に高熱に曝されることで、熱劣化(熱凝集)による表面積低下が生じ、反応面積低下による燃焼速度低下がおきる。

そこで、Fig.3に示すように、触媒表面の酸素交換反応だけでなく、触媒内部の格子酸素も有効に利用することを考え、これまで検討されていなかった酸素イオン伝導特性に着目し、新触媒の検討を行った。つまり、触媒内部の格

子酸素を継続的に触媒表面のPM燃焼部へ供給すれば、PMの燃焼に対応して活性な酸素を多量に供給することが可能となり、PM燃焼速度が飛躍的に向上すると考えた。更に、触媒内部を利用するので、熱劣化による表面積低下の影響を受けにくいと、高い熱耐久性を保持することが可能である。

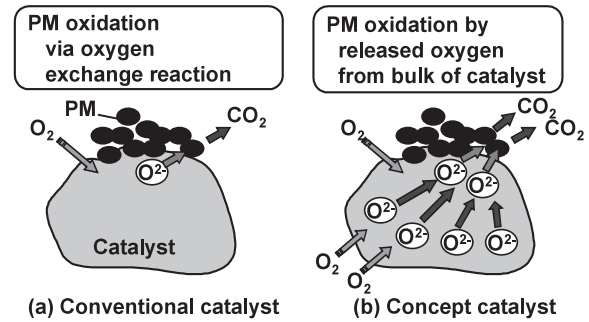


Fig.3 Concept for Improvement of PM Oxidation

## 3. 実験方法

### 3.1 PM燃焼性能の評価

#### (1) モデルガスによるPM燃焼性能評価

触媒の各種ガス条件におけるPM燃焼性能を検討するため、モデルガスによる評価を行った。評価装置の概略図及びガス条件をFig.4に示す。

DPF担体には、耐熱性の高い炭化珪素製のウォールフロータイプ(25cc)を用いた。この担体に、貴金属(Pt)を担持した各触媒粉をコートし、実排出ガスに含まれるPMの代用として、カーボンブラック(カーボン)を堆積させて評価を行った。モデルガスには、カーボン燃焼に寄与する $O_2$ 、 $NO$ 、 $H_2O$ を含む混合ガスを用いた。モデルガスを流しながら、ガス温度を上昇させたときに、カーボンの燃焼反応により生成する $CO$ 及び $CO_2$ をガス分析計で測定し、その濃度から、カーボンの燃焼速度を算出した。

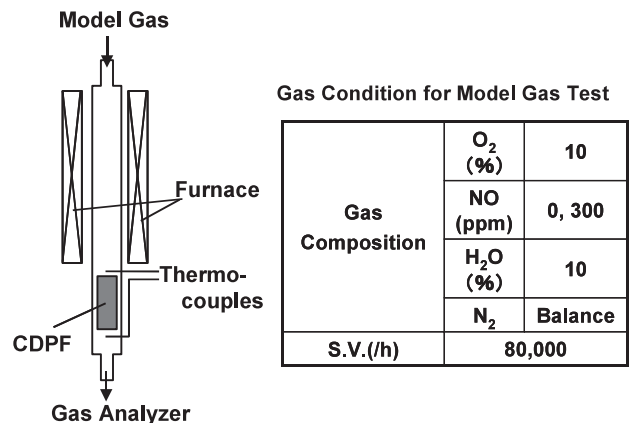


Fig.4 Evaluation Apparatus for Model Gas Test

(2) 実機によるPM燃焼性能評価

評価に用いたエンジン及びCDPFシステムの詳細をそれぞれ、Table 1及びTable 2に示す。CDPFシステムは前段に酸化触媒を配置し、その下流にCDPFを置いた。DPF担体には、モデルガス評価と同様に、炭化珪素製のウォールフロータイプを用いた。評価は、CDPFにPMを堆積させたのち、燃焼制御技術により排出ガス温度を向上させる自動再生を行った。この自動再生を5分間行い、その後でのPMの減少量よりPM燃焼速度を算出した。

Table 1 Engine Specifications

	Specifications
Combustion Type	Direct Injection
Displacement	2.0L
Fuel Injection System	Common Rail System

Table 2 CDPF System Specifications

	Specifications
DOC	Flow Through Type (Cordierite) PGM loaded
CDPF	Wall Flow Type (Catalyzed SiC DPF) PGM loaded

3.2 触媒仕様

本実験に用いた触媒をTable 3に示す。従来の酸素放出特性に優れた触媒材料としてCeO<sub>2</sub> (従来触媒A), Ce系複合酸化物 (従来触媒B) を用いた。新しいIPM燃焼触媒は、Zr化合物に異なる添加材を加えた開発触媒A及び開発触媒Bである。

各触媒は、PMの自動再生時の熱負荷を考慮した酸化雰囲気中、700 以上の高温エージング処理後のものを使用した。従来触媒B及び開発触媒Bはそれぞれ、従来触媒A及び開発触媒Aに対し、エージングによる表面積及び結晶粒子径の低下が小さい、熱安定性の高い仕様とした。

Table 3 Material Properties for Tested Samples

	Surface Area [m <sup>2</sup> /g]		Crystallite Diameter [nm]	
	Fresh	Aged	Fresh	Aged
Conventional A	98	12	15	31
Conventional B	86	65	8	10
Developed A	118	7	9	47
Developed B	104	61	11	15

3.3 触媒基本特性の評価

従来触媒及び開発触媒について、酸素によるPM燃焼反応に影響を及ぼすと考える各種基本特性について評価を行った。

(1) 酸素吸蔵放出特性

触媒内部に吸蔵した酸素が、還元雰囲気条件下でどれだけ放出されるかについて調べるため、H<sub>2</sub>ガスを用いて昇温還元法 (H<sub>2</sub>-TPR法) による評価を行った。評価には整粒したペレット状の触媒を使用し、H<sub>2</sub>と触媒内部のO<sub>2</sub>の反応により生成されるH<sub>2</sub>Oの濃度を測定し、触媒温度との関係及び酸素放出量を調べた。各ガス濃度は、四重極質量分析計で測定した。

(2) 酸素交換反応特性

各触媒の酸素交換反応特性について検討するため、同位体酸素 (<sup>18</sup>O<sub>2</sub>) を用いた評価を行った。評価には、酸素吸蔵放出特性評価の場合と同様にペレット状触媒を用いた。触媒内部の<sup>16</sup>O及び、雰囲気中の<sup>18</sup>Oから生成される各酸素種 (<sup>16</sup>O<sub>2</sub>, <sup>18</sup>O<sub>2</sub>, <sup>16</sup>O<sup>18</sup>O) の濃度について、四重極質量分析計で測定した。

(3) カーボン燃焼時における触媒内部の電流測定

PMの主成分であるカーボンを燃焼させた際の触媒内部における格子酸素 (酸素イオン) の挙動を調べた。測定用触媒として、プレスにより板状に成形した触媒を用い、この上下の平面に電極を取り付けた。一方の触媒板平面上にカーボンを堆積させ、大気炉内で室温から700 まで昇温させ、電極間に生じる電流を測定した。

(4) 酸素イオン伝導性

各触媒の酸素イオン伝導性について検討するため、伝導度の測定を行った。測定用触媒は触媒粉末をプレスして板状のペレットを作製し、研磨により所定のサイズに成形した後、焼成を行い、電極をとり付けた。伝導度は、触媒内部、粒子界面、電極/粒子界面の3つの総和からなるが、触媒内部のみの伝導度を測定するために交流インピーダンス法を用いて評価を行った。測定温度は、CDPFの自動再生時の温度を考慮し600 とした。

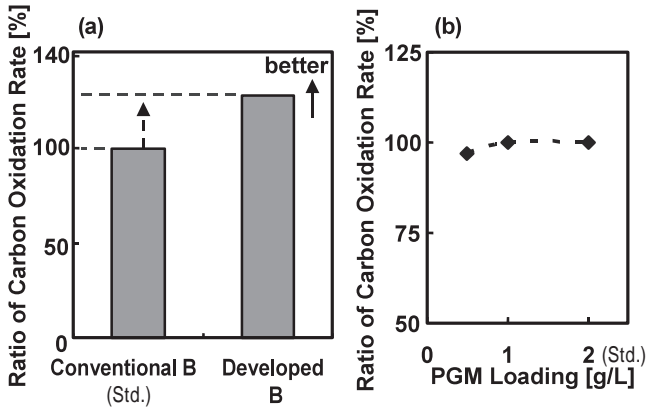
4. 結果と考察

4.1 開発触媒の性能

(1) PM燃焼性能

熱安定性の高い従来触媒B及び開発触媒BをDPF担体にコートしたCDPFを用い、モデルガスによるPM燃焼性能の評価を行った。評価結果をFig.5 (a)(b) に示す。

従来触媒Bのカーボン燃焼速度を100%とした時、開発触媒Bは、カーボン燃焼速度が約20%向上している (a)。また、貴金属を2g/L担持した開発触媒Bのカーボン燃焼性能を100%とした時、開発触媒Bは、貴金属担持量を1g/L及び0.5g/Lへ低減した場合でも、燃焼速度の低下量は非常に小さい (b)。尚、NO<sub>x</sub>を含むガス条件においても同様に、開発触媒Bは従来触媒Bより高いカーボン燃焼性能を有していることを確認している。

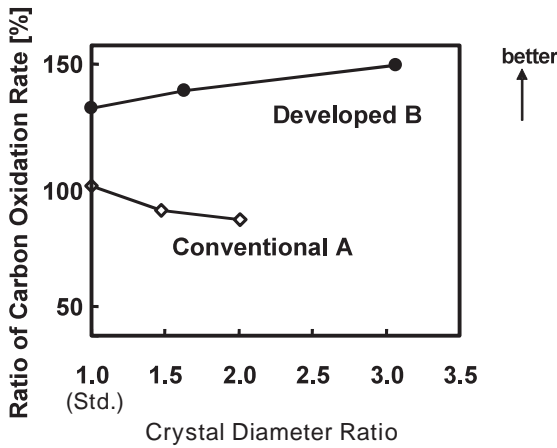


(a) Carbon oxidation rates of Conventional B and Developed B.  
 (b) PGM amount dependence of carbon oxidation rate in Developed B  
 Evaluation condition : Temp : 590 , Gas : 10% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Bal.) with 10% H<sub>2</sub>O, Catalyst : Aged

Fig.5 Carbon Oxidation Performance

(2) 耐熱性能

結晶子径の制御が比較的容易な、従来触媒A及び開発触媒Bについて、カーボン燃焼速度の結晶子径依存性を評価した結果をFig.6に示す。



Evaluation condition : Temp : 590 , Gas : 10% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Bal.) with 10% H<sub>2</sub>O

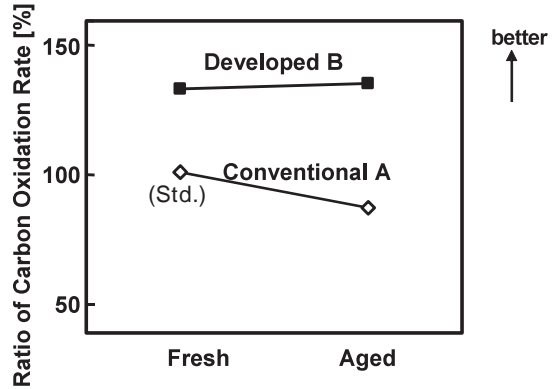
Fig.6 Influence of Crystallite Diameters on Carbon Oxidation Rate

従来触媒Aは、結晶子径が大きくなるに従い、カーボン燃焼速度が低下した。これは、触媒の一次粒子の表面積が低下することにより、雰囲気中との酸素交換反応量が少なくなるためカーボン燃焼速度が低下するものと考えられる。

一方、開発触媒Bについては、結晶子径が大きくなり、表面積が低下しても、カーボン燃焼速度が向上した。

以上のことから、開発触媒Bは、実使用条件にて高い熱履歴を経た後も、優れたカーボン燃焼性能を示すことが示唆された。そこで、従来触媒Aと開発触媒Bを、エージン

グによる加速劣化処理を行って、カーボン燃焼速度を測定した。結果を、Fig.7に示す。



Evaluation condition : Temp : 590 , Gas : 10% O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> (Bal.) with 10% H<sub>2</sub>O

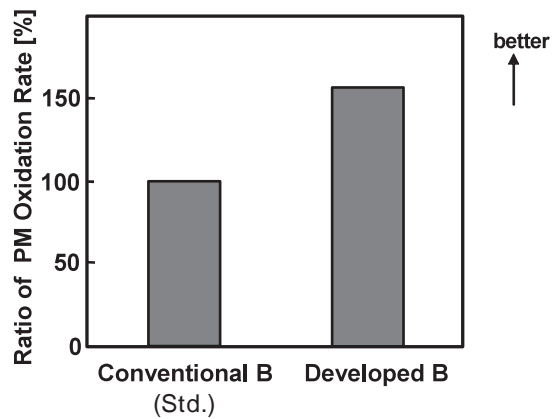
Fig.7 Influence of Thermal Aging on Carbon Oxidation Rate

従来触媒Aのカーボン燃焼性能はエージングにより低下するのに対し、開発触媒Bはカーボン燃焼性能の低下は認められなかった。すなわち、開発触媒Bは、再生処理等の高温条件での使用に対して、優れた耐熱性を有している。

(3) 実排出ガスでのPM燃焼性能

Fig.8に実排出ガスでのPM燃焼性能評価結果を示す。

開発触媒BをコートしたCDPFは、従来触媒Bを用いた場合に比べて、自動再生時の煤燃焼速度が約1.6倍となり、実排出ガス条件においても、開発触媒が優れていることを確認した。



Evaluation condition : Catalyst : Aged

Fig.8 PM Oxidation Rate on DPF Regeneration Control in Engine Bench

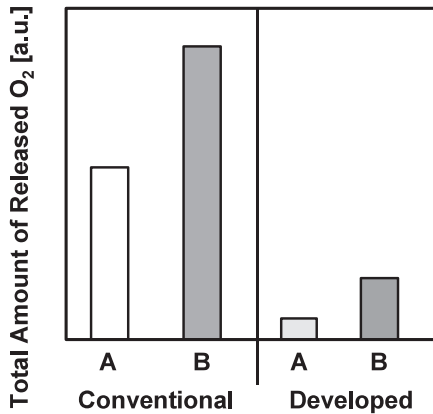
4.2 開発触媒のPM燃焼促進メカニズム

(1) 酸素放出特性

従来触媒の代表的な特性である、酸素放出特性をH<sub>2</sub>-TPR法により検討した結果をFig.9に示す。

開発触媒はいずれも、600 までの酸素放出量が従来触媒に比べて少なかった。従来触媒は、Ceイオンの価数変

化により、触媒内部から多量の酸素を放出するのに対し、開発触媒は価数変化を起こす金属を有していないため、還元雰囲気における酸素放出量が低くなっていると考える。

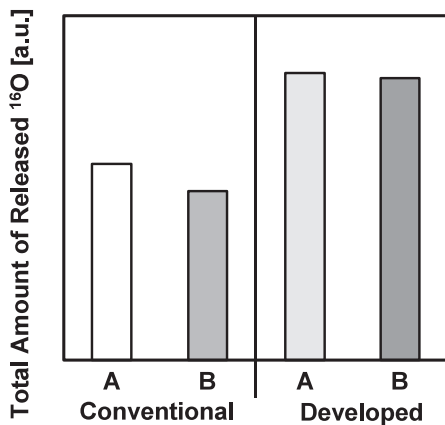


Evaluation condition : Temp : 25-600 (Ramping)  
Gas : 3.5% H<sub>2</sub>/He(Bal.)

Fig.9 Amount of Released Lattice Oxygen from Aged Catalyst

(2) 酸素交換特性

ディーゼル排出ガスのように、酸化雰囲気においては、雰囲気中の酸素と触媒内部の酸素が同時に入れ替わる、酸素交換反応特性が重要である。これまでに、著者らは、触媒内部の格子酸素が、酸素交換反応によって放出される際に、活性酸素としてカーボン燃焼反応促進に寄与していることを見出している<sup>(2)(3)</sup>。そこで、各触媒における酸素交換反応特性の検討を行った。酸素交換反応によって放出された<sup>16</sup>O<sub>2</sub>量(格子酸素の交換量)を、Fig.10に示す。



Evaluation condition : Temp : 600 , Gas : 2.5% <sup>16</sup>O<sub>2</sub>/He(Bal.)

Fig.10 Release of <sup>16</sup>O<sub>2</sub> from Aged Catalyst Caused via Oxygen Exchange Reaction

開発触媒A, Bのいずれについても、酸素交換反応が起こり、従来触媒よりも多くの格子酸素が雰囲気中に放出されることが確認された。開発触媒は、酸化雰囲気において、この優れた酸素交換反応特性をPM燃焼反応へ利用している可能性が高いと考える。

(3) カーボン燃焼時の触媒内部の格子酸素挙動

カーボン燃焼時の開発触媒内部の格子酸素の挙動について解析を行った。開発触媒において、格子酸素は酸素イオンとして存在し、カーボン燃焼反応に関与する場合、式(A)のように、CO<sub>2</sub>とともに電子を生成する。同時に、式(B)のように、開発触媒の酸化物骨格を保持するため、消費された格子酸素分を雰囲気中の酸素から取り込み補充する。このように、格子酸素に起因してカーボン燃焼が促進される際は、電子の生成と消費の平衡が成立していると考えられる。これを明確にするため、カーボン燃焼時の触媒内部の電流測定を行った。

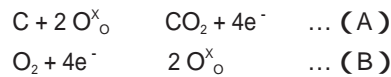
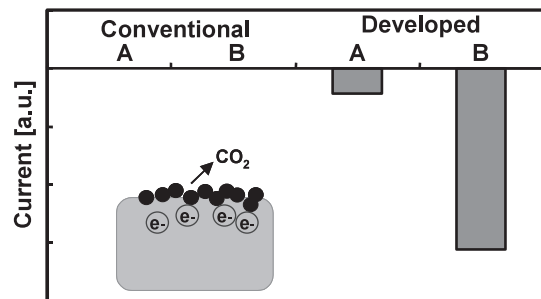


Fig.11にカーボン燃焼中600の触媒内部の発生電流測定結果を示す。



Inset shows schematic view of developed catalyst during PM oxidation.  
Evaluation condition : Temp : 600

Fig.11 Generated Current Caused During Carbon Oxidation Reaction

大気中、700までの昇温過程で、各触媒ともカーボンは燃焼し、消失した。開発触媒では、カーボンが燃焼する面に向かって、反対側の面からの電流が生じた。一方、従来触媒では、カーボン燃焼時に電流を生じなかった。開発触媒における電流発生は、カーボンが燃焼する面で格子酸素が利用され、その格子酸素が有していた電子が放出され、材料内部を流れたことで説明できる。また、評価中、消費された分の格子酸素は、雰囲気中から補充されていると考えられたため、上式(A)(B)の反応が生じていることを強く示唆している。以上のことから、開発触媒は、触媒内部の格子酸素を活性酸素としてカーボン燃焼に利用すると同時に、生成した電子を利用することで、雰囲気中の酸素をイオン化して格子内に取り込んでおり、このサイクルを継続させることによって、カーボン燃焼反応を促進させていると考える。

(4) 酸素イオン伝導特性

触媒内部の酸素を有効に利用するには、酸素イオンの状態で存在する格子酸素の動きやすさが重要な意味を持つ。そこで、酸素イオン伝導性の評価を行った。伝導度測定は、

交流インピーダンス法を用い、600 における測定結果を Fig.12に示す。

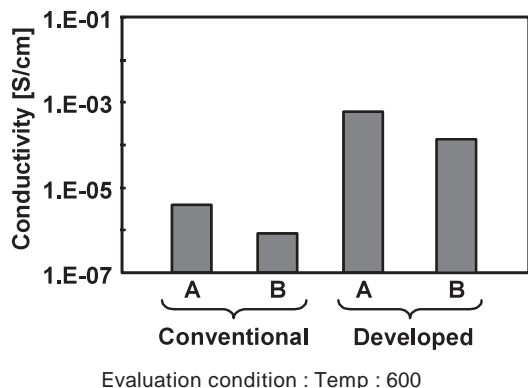


Fig.12 Conductivity of Each Catalyst

開発触媒の伝導度は、従来触媒に対して大幅に高く、従来触媒のうちでは比較的高い従来触媒Aに対しても、開発触媒A及びBは、それぞれ、約150倍及び40倍であった。本評価で得られた伝導度は、酸素イオン伝導及び電子（ホール）伝導の総和であるが、開発触媒は、そのほとんどを酸素イオン伝導が占めており、触媒内部の酸素イオンが非常に動きやすい触媒材料であるといえる。従って、触媒内部で酸素イオン濃度の低いところがあれば、短時間に酸素イオンが移動・供給されることを示唆している。

#### (5) 開発触媒のPM燃焼促進モデル

以上の結果より、開発触媒におけるPM燃焼促進反応モデルを検討する。

開発触媒は、従来触媒よりも多くの格子酸素を活性酸素として放出することが可能であり、この活性酸素を利用することでPM燃焼性能を向上させていると考える。格子酸素の放出を促進するためには、1) 酸素交換反応性の向上、と2) 反応活性点への格子酸素の拡散移動性向上、が重要である。

酸素交換反応性の向上については、開発触媒は価数変化を行う元素を有さず、Ce系の従来触媒とは異なる機構により、高い交換反応特性を実現している。カーボン燃焼時の電流測定より、開発触媒は、PM燃焼に格子酸素を利用するとともに、発生した電子を介して雰囲気中の酸素をイオン化し、格子内に取り込むことで、不足した格子酸素を補充していることが示唆された。このことから、電子を有効に介在させることによって、格子酸素の放出と、雰囲気中酸素の取込みのサイクルを促進させていると考える。

反応活性点への格子酸素の拡散移動性向上については、開発触媒が高い酸素イオン伝導性を有しているため、PM燃焼で格子酸素が消費され、低酸素イオン濃度となった箇所へ、短時間で酸素イオンを供給することが可能になっている。

以上の特性により、開発触媒は、反応性の高い格子酸素を、継続的にPM燃焼部位に供給することが可能になり、高いPM燃焼性能を実現させたと考える。

## 5. まとめ

- 1) 開発触媒は、従来触媒に比べ、優れたPM燃焼性能と熱耐久性を有している。
- 2) 実機による再生制御時において、開発触媒は優れたPM燃焼性能を示した。
- 3) 開発触媒は、従来触媒に比べ、酸化雰囲気において多量の活性酸素を継続的に放出することが可能であり、これにより高いPM燃焼性能を発揮する。
- 4) 開発触媒における活性酸素の高い供給特性は、従来触媒とは異なる酸素交換反応機構と、高い酸素イオン伝導性によって実現されたと考える。

## 参考文献

- (1) K. Harada, et al. : Lowering combustion temperature of carbon particles Pt-supported ceria series oxides, J. Jpn. Petrol. Inst., 48, 4, p.216-222 (2005)
- (2) K. Harada, et al. : Behavior of the Oxygen Species Contained in Oxide in the Carbon Combustion Reaction by Cerium Composite Oxides, Science and Technology in Catalysis, p.601-602 (2006)
- (3) K. Suzuki, et al. : Study on low temperature oxidation of diesel particulate matters by oxygen storage component for the catalyzed diesel particulate filter, 2007 JSAE/SAE International Fuels and Lubricants Meeting, 2007-01-1919 (2007)

## 著者



鈴木研二



原田浩一郎



山田啓司



岡本謙治



高見明秀