

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2017

課題番号：16K18289

研究課題名(和文)ディーゼルパーティキュレート燃焼のためのセリア系酸化物触媒の開発と反応機構の解明

研究課題名(英文) Reaction mechanism of diesel particulate combustion over ceria-based oxide catalysts

研究代表者

室山 広樹 (Muroyama, Hiroki)

京都大学・工学研究科・助教

研究者番号：40542105

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：粒子状物質の主成分であるカーボンの燃焼を促進するセリア系酸化物触媒について、他成分の添加効果を検討した。セリア/銅界面の触媒活性を検討するために、銅を蒸着したセリア試料上でのカーボン燃焼のその場観察を行った。その結果、界面のカーボン燃焼への寄与は明確には確認されず、これは銅成分の状態が銅添加セリア触媒中のものとは異なっていたことが要因の一つとして考えられた。高いカーボン燃焼活性を有するコバルト-ランタン添加セリア触媒ではランタン成分のセリア格子内への固溶により生じた酸素空孔を介して気相酸素の取り込みが進行し、活性点への活性酸素の供給が促進されることで反応が起こると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Ceria-based oxides have been investigated as promising materials for diesel particulate combustion. In this study, the effect of additive elements on the catalytic activity of ceria for carbon combustion was studied. The combustion behavior of a carbon layer over the CuO-coated CeO₂ substrate in air was examined by in situ microscopy to study the role of CuO/CeO₂ interface for the reaction. The contribution of the interface to the combustion was not apparently observed and this model sample showed lower activity than CuO-added CeO₂ catalyst. The state of CuO should be different between the CuO-coated CeO₂ sample and the CuO-added CeO₂ catalyst. In the cobalt-lanthanum-added ceria catalyst, the oxygen species would react with carbon at the interface between cobalt component and ceria-based material, and the lanthanum-doped ceria should incorporate oxygen species from the gas phase into the lattice and supply the active oxygen species to the interface.

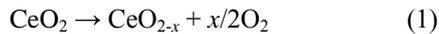
研究分野：無機固体化学

キーワード：粒子状物質 セリウム酸化物 複合酸化物 添加効果

1. 研究開始当初の背景

現在、二酸化炭素 (CO₂) 濃度の上昇による地球温暖化が懸念されている。CO₂ 排出量低減に向けて期待される技術のひとつとしてディーゼルエンジンが挙げられる。ディーゼルエンジンは燃料効率が高く、耐久性が良いという特長を持ち、トラック、バス、自動車、船、そして建設用機器や農業機器などの動力源である。一方、ディーゼル排ガスに含まれる粒子状物質 (PM) は大気汚染の原因物質であり、呼吸器疾患を引き起こす。そのため、年々、排出規制が強化されてきている。PM の主成分は難燃性の固体状炭素である。一般にディーゼルパティキュレートフィルタに捕集され、フィルタ上の触媒により燃焼除去される。この燃焼反応に対して高活性を示す触媒材料として、セリア系酸化物が注目されている。

セリア (CeO₂) は、蛍石型構造をとる安定な酸化物であるが、還元条件で酸素欠陥の生成を伴い、非化学量論組成をとる。比較的低温で起こるセリアの酸化還元が酸素吸蔵能に直接寄与する。これは非化学量論的な化合物 CeO_{2-x} の生成によるものであり、セリウムイオンの価数変化を伴い、格子内酸素の放出吸収が起こる (式(1))。



セリア触媒による PM 燃焼はセリウムの酸化還元を介して進行する。PM、セリア、気相酸素の共存域では、触媒の酸素種による PM 燃焼が起こった後、3 価になったセリウムの 4 価への気相酸素による再酸化が起こる。

セリア系酸化物触媒の酸素吸蔵能が PM 燃焼活性を決める一つの要因であると考えられている[1]。セリアにジルコニウム、プラセオジウム、およびランタン成分の添加により、固溶体が生成し、酸素吸蔵能が向上することがよく知られている。これらのセリア系酸化物の PM 燃焼活性は高いことが報告されている[2]。一方で、当研究グループではセリア中に固溶しない銅、鉄、あるいはマンガン成分を、セリアに添加することにより、カーボン燃焼活性が向上することを見出した[3]。

2. 研究の目的

上述したように、これまで多くのセリア系酸化物が PM 燃焼触媒として検討され、添加成分によって触媒活性が異なることが明らかとなっている。しかし、添加成分の PM 燃焼反応過程への寄与については明確になっていない。成分添加により活性が変化する理由として、その成分自身の触媒能、および酸素吸蔵能などの物性の変化が挙げられる。そこで本研究では、添加成分の燃焼反応への寄与を解明することを目的とした。PM のモデル物質としてカーボンを使用した。添加成分/セリア界面の PM 燃焼への効果を検討する

ため、界面の模擬試料を作製し、燃焼過程のその場観察を実施した。また、添加成分の役割を明らかにするために、同位体酸素を使用して、触媒と気相の酸素の交換反応を行った。さらに触媒の調製法が触媒性能へ与える影響も調べた。

3. 研究の方法

(1) 銅添加セリア触媒上でのカーボン燃焼の可視化

CeO₂ をアンモニア共沈法により調製した (以降 CeO₂ cp. と表記)。Ce(NO₃)₃ · 6H₂O を超純水に溶解し、この水溶液に 28% アンモニア水を pH = 10 になるまで滴下し、生成した沈殿を 1 時間熟成した。吸引濾過、水洗を行い、得られた沈殿を 120 °C で 6 時間乾燥した。メノウ乳鉢で粉碎後、650 °C で 5 時間焼成し、再びメノウ乳鉢で粉碎した。

調製した CeO₂ cp. 粉末をペレット状に成型した後、一部に銅を蒸着した。さらにセリア/銅界面にカーボンを蒸着し、可視化実験用の試料を作製した。蒸着カーボンは大きさ 100 μm × 100 μm、厚さ 1-3 μm とした。カーボン燃焼は 50 ml min⁻¹ Air 流通下、10 °C min⁻¹ の昇温過程で行った。燃焼の様子は光学顕微鏡により観察した。

(2) コバルト - ランタン添加セリア触媒におけるカーボン燃焼

触媒調製

CeO₂、Co-Ce oxide (仕込量: Co:Ce = 5:95 mol%)、La-Ce oxide (La:Ce = 10:90 mol%)、Co-La-Ce oxide (Co:La:Ce = 5:10:85 mol%) をクエン酸錯体法および水熱法で調製した (以降、それぞれの方法で調製した試料名の末尾に ca. および ht. と表記)。

クエン酸錯体法では、各種金属硝酸塩水和物を 60 °C にて超純水に溶解させた後、総金属カチオンの 1.1 倍モル量のクエン酸一水和物を加え、2 時間攪拌した。得られた金属 - クエン酸錯体水溶液を 90 °C に加熱し水分を蒸発させ透明なゲル状の沈殿物を得た。この沈殿物をホットプレートの温度が 350 °C になるまで段階的に加熱して得られた粉末をそのまま 4 時間仮焼成した。得られた前駆体をメノウ乳鉢で粉碎し、空气中 650 °C で 5 時間焼成することで、触媒を得た。

水熱法では、テフロンボトルに各種金属硝酸塩水和物に加え超純水に溶解させた後に、沈殿剤として水酸化ナトリウム水溶液を総金属モル量に対して、セリウム硝酸塩のみの場合は 3.75 倍量、その他の場合は 3.5 倍量加え、常温で 30 分攪拌した。このテフロンボトルをオートクレーブに入れて密封した後に、100 °C で 24 時間熟成させた。得られた試料について遠心分離により数回洗浄を行った。洗浄後、ホットプレート上で 80 °C、15 時間乾燥させ、メノウ乳鉢で粉碎することで触媒を得た。

物性評価

調製した触媒の結晶構造を粉末 X 線回折 (XRD) およびラマン分光分析により評価した。触媒の比表面積は N_2 吸着測定から求めた。測定前に減圧下、 $300^\circ C$ で 1 時間前処理を行った。触媒の組成は誘導結合プラズマ発光分析 (ICP) により求めた。

触媒のカーボン燃焼活性は熱重量 (TG) 分析により評価した。触媒粉末とカーボンブラック (Vulcan XC-72R) を重量比 4:1 とし、メノウ乳鉢中で 10 分間混合した後、ペレット状に成型し、10-26 メッシュに整粒することで試料を作製した。試料の物理吸着水を脱離させるため、前処理として N_2 流通下、 $300^\circ C$ で 1 時間、その後 $200^\circ C$ まで降温し、Air 流通下で 30 分間保持した。活性評価は Air 流通下 $1^\circ C\ min^{-1}$ で $500^\circ C$ までの昇温過程で試料の重量変化を測定することで行った。得られた TG 曲線を微分した DTG 曲線をカーボン燃焼曲線とした。活性指標としてカーボン燃焼速度が最大になる温度 (T_p) を用いた。

触媒粉末をペレット状に成型した試料について閉鎖循環系反応装置を用いて等温同位体酸素交換反応を行った。酸素交換反応には $1.4\ kPa$ $^{18}O_2$ (純度 97%) を用いた。等温過程において生成する酸素種 ($^{16}O_2$ ($m/z = 32$), $^{18}O^{16}O$ ($m/z = 34$), $^{18}O_2$ ($m/z = 36$)) を質量分析計で測定した。

4. 研究成果

(1) 銅添加セリア触媒上でのカーボン燃焼の可視化

これまでに銅添加セリア触媒が高いカーボン燃焼活性を有することがわかっている。そこで、セリア/銅界面の触媒活性を検討するために、カーボン燃焼のその場観察を行った。光学顕微鏡により観察したカーボンの燃焼過程を図 1 に示す。(a)において左半分がセリアであり、右半分が蒸着した銅である。(b)に示す青い数字はカーボンの厚みである。(c, d, e)において、 $1\ \mu m$ の蒸着カーボンはまず銅上で燃焼を開始し、その後セリア上のカーボンも速やかに燃焼した。一方、(f, g, h)において $3\ \mu m$ の膜はセリア側から燃焼を開始し、続いて銅側のカーボンの燃焼が起こった。いずれの膜も燃焼開始後、速やかに燃焼した。これは、一度燃焼が始まると、反応熱が周囲のカーボンの燃焼を促進するためであると考えられる。本実験においてセリア/銅界面は高い触媒活性を示さなかった。これは銅成分のカーボン燃焼活性がその状態に大きく依存し、これまでに行ったカーボン燃焼試験に用いた触媒と本研究で作製したセリア/銅界面における銅成分の状態が異なったためと考えられる[3]。

(2) コバルト - ランタン添加セリア触媒におけるカーボン燃焼

ICP により調製した試料の組成分析を行ったところ、すべての試料において組成比は仕

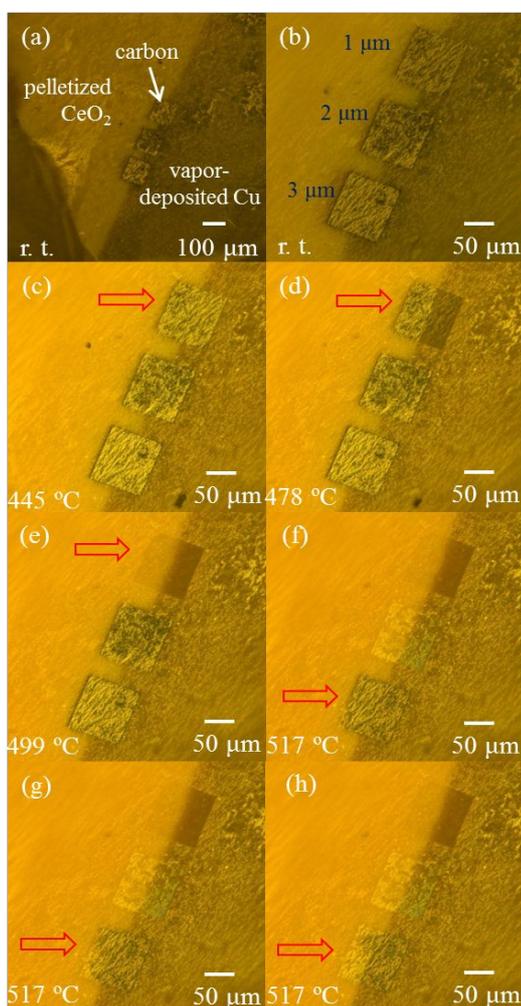


図 1 銅添加セリア触媒ペレット状でのカーボン燃焼のその場観察結果

込量とはほぼ一致した。

調製した試料について XRD 測定を行った。いずれの触媒においても、 CeO_2 の蛍石型構造に由来するピークが認められた。 $Co-Ce$ oxide および $Co-La-Ce$ oxide では、調製法に依らず Co 成分添加による Co 種由来の結晶相は観察されなかった。また、 Co 成分添加による CeO_2 相のピークシフトが観察されなかったことから、 Co 種は CeO_2 に固溶せず CeO_2 上に微粒子として分散していると考えられる。一方で、 La 成分を添加すると、調製法に依る違いが認められた。クエン酸錯体法で調製した試料では、 La 成分の添加によって、 CeO_2 相由来のピークが低角度側にシフトした。これは、 Ce^{4+} ($0.97\ \text{\AA}$) よりも大きいイオン半径をもつ La^{3+} ($1.16\ \text{\AA}$) が CeO_2 格子内に固溶したためと考えられる。それに対し、水熱法で調製した試料ではピークシフトは確認されなかった。今回、水熱法で調製した触媒では焼成を行っていないため、 La 成分が CeO_2 格子内に固溶せず存在していると考えられる。

調製した試料をラマン分光分析により評価した。クエン酸錯体法および水熱法で調製した試料の結果を図 2 に示す。 $Co-Ce$ ca. のスペクトルは CeO_2 ca. と比べて、 F_{2g} バンドが低波数側にシフトし、 Co 添加により表面上では

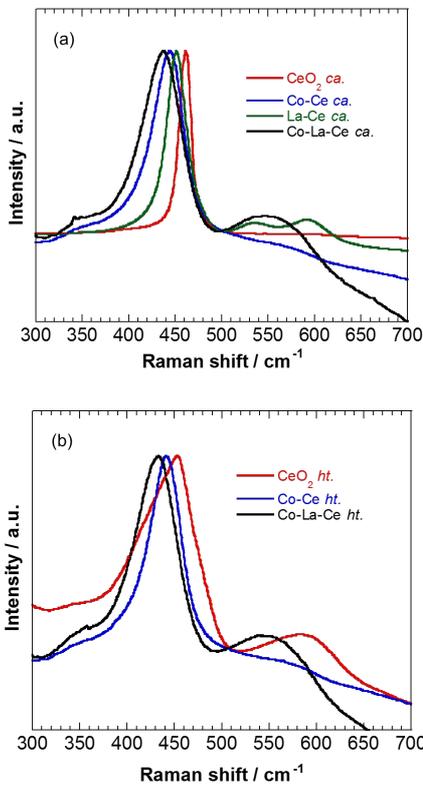


図 2 調製した触媒のラマン分光分析結果
(a) クエン酸錯体法、(b) 水熱法

Ce-O の結合長が伸びていることが示唆された。また、 550 cm^{-1} 付近に現れる酸素空孔を示すピークが確認できなかったことから、Co 種は CeO_2 格子内に固溶しないが、 CeO_2 と何らかの相互作用をしていると考えられる。一方で、 La-Ce ca. のスペクトルは $\text{CeO}_2\text{ ca.}$ と比べて、 F_{2g} バンドが低波数側にシフトし、 550 cm^{-1} 付近に現れる酸素空孔を示すピークが確認できた。したがって、XRD 測定で認められたように La 種は CeO_2 格子内に固溶していると考えられる。 Co-La-Ce ca. のスペクトルでは、 450 cm^{-1} から 600 cm^{-1} 付近に一つの大きなピークが認められた。 Co_3O_4 の F_{2g} バンドは、 522 cm^{-1} に現れることから[4]、La の固溶により生じたピークと Co_3O_4 の F_{2g} バンドが重なったためと考えられる。 $\text{CeO}_2\text{ ht.}$ では、 $\text{CeO}_2\text{ ca.}$ では確認されなかったピークが $500\text{--}650\text{ cm}^{-1}$ 付近に認められた。したがって、水熱法による調製により、表面欠陥の多い触媒が得られたと考えられる。一方で、 Co-Ce ht. のスペクトルの同領域にピークが認められなかった。これは、 Co-Ce ht. では表面欠陥が存在しないか、表面欠陥が触媒表面全体に存在していないためと考えられる。また Co-La-Ce ht. のスペクトルでは、 Co-La-Ce ca. と同様に、 475 cm^{-1} から 625 cm^{-1} 付近にピークが認められた。しかし、XRD 測定結果を考慮すると、このピークは La の CeO_2 格子内への固溶により生じた酸素空孔ではなく、 $\text{CeO}_2\text{ ht.}$ で認められたような水熱法による調製で生じた表面欠陥であると考えられる。

表 1 クエン酸錯体法で調製した触媒の比表面積と活性指標 T_p

Catalyst	Specific surface area / $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	$T_p / ^\circ\text{C}$
$\text{CeO}_2\text{ ca.}$	40.4	380
Co-Ce ca.	31.8	356
La-Ce ca.	63.1	394
Co-La-Ce ca.	57.0	345

表 2 水熱法で調製した触媒の比表面積と活性指標 T_p

Catalyst	Specific surface area / $\text{m}^2\text{ g}^{-1}$	$T_p / ^\circ\text{C}$
$\text{CeO}_2\text{ ca.}$	109	374
Co-Ce ca.	99.9	347
Co-La-Ce ca.	91.8	365

調製した触媒について、比表面積およびカーボン燃焼活性の指標 T_p を表 1, 2 に示す。いずれの調製法においても Co 添加によりカーボン燃焼活性が顕著に向上した。クエン酸錯体法で調製した試料では、 CeO_2 に La を添加するとカーボン燃焼活性が低下した。また $\text{CeO}_2\text{ ht.}$ 、 Co-Ce ht. は、それぞれ $\text{CeO}_2\text{ ca.}$ 、 Co-Ce ca. よりも高いカーボン燃焼活性を示した。これは水熱法で調製した試料では表面積が大きく、表面欠陥が多いためと考えられる。一方で、 Co-La-Ce ht. は Co-La-Ce ca. よりも活性が低かった。これは XRD 測定で確認されたように CeO_2 格子内に固溶しない表面に析出した La 種が存在することで、カーボン燃焼反応が阻害されたためと考えられる。調製した触媒の中では Co-La-Ce ca. が最も高い活性を示した。クエン酸錯体法で調製した触媒の結果より、Co および La 成分の CeO_2 への添加はカーボン燃焼に良好な影響を与えることがわかる。水熱法はカーボン燃焼に適した触媒の形態（表面積や表面欠陥）を形成するには有効であると考えられたが、熱処理温度が低いために La 成分の CeO_2 格子内への固溶には不向きであった。

添加成分のカーボン燃焼に対する効果を検討するため、クエン酸錯体法で調製した触媒を用いて等温同位体酸素交換反応を行った。図 3 にその結果を示す。本実験では、式(2)により求めた閉鎖系内の同位体酸素濃度分率(α)によって、触媒酸素が気相中の $^{18}\text{O}_2$ で交換された割合を表した[5]。なお、フラグメントの影響は無視した。

$$\alpha = n_{18}/(n_{16} + n_{18}) = C_{34}/2 + C_{36} \quad (2)$$

式(2)において、 n_{16} および n_{18} は、それぞれ閉鎖系内に存在する ^{16}O および ^{18}O の原子数、 C_{34} および C_{36} は、それぞれ閉鎖系内に存在する $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ および $^{18}\text{O}_2$ のモル分率を表す。 $\text{CeO}_2\text{ ca.}$ を用いた酸素交換反応では、 $300\text{ }^\circ\text{C}$ でほとんど触媒酸素が交換されず、温度上昇に伴い、交換される割合が増加した。また、Co 添加に

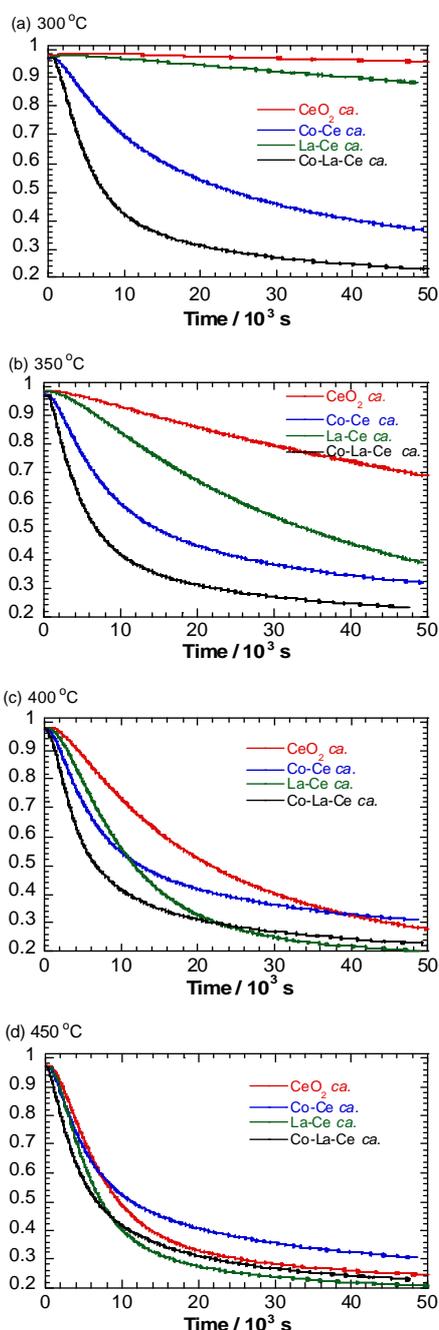


図 3 クエン酸錯体法で調製した触媒を用いた同位体酸素交換反応試験結果 (a) 300 °C、(b) 350 °C、(c) 400 °C、(d) 450 °C

より触媒酸素の交換される割合が、300 °C において CeO_2 ca. よりも増加した。これは Co 添加により酸素交換開始温度が低温化したことを意味する。しかし、温度上昇とともに CeO_2 ca. と比較して、酸素交換される割合の差がなくなり、450 °C では交換される割合が CeO_2 ca. よりも少なくなった。このことから、温度が高くなると Co 種よりも CeO_2 もしくは La-Ce oxide の方が、酸素交換される割合が多い可能性が考えられる。一方で、La 添加時には、300 °C において Co 添加時ほど触媒酸素の交換される割合は増加しなかった。しかし、温度上昇に伴い、 CeO_2 ca. と同様に交換される割合が増加し、 CeO_2 ca. よりも交換される

割合が多くなった。これは、La 種の CeO_2 格子内への固溶により、より粒子内部の酸素種が交換されやすくなったためと考えられる。また、Co および La を添加すると、 CeO_2 ca. よりも低温から酸素交換が速やかに進行し、交換される酸素の割合が増加し、Co、La それぞれを添加したときに見られたいずれの添加効果も認められた。

以上これまでの実験から、 CeO_2 ca. への Co 添加によりカーボン燃焼活性が向上し、酸素交換開始温度が低温化した。一方 CeO_2 ca. への La 添加により酸素交換される割合は増大したが、カーボン燃焼活性が低下し、酸素交換開始温度への添加効果が認められなかった。また、Co および La を CeO_2 ca. に添加すると、カーボン燃焼活性の向上、酸素交換開始温度の低温化、酸素交換される割合の増大が認められた。したがって、最も高いカーボン燃焼活性を示した Co-La-Ce ca. では、XRD 測定やラマン分光分析により明らかになった La 成分の CeO_2 格子内への固溶により生じた酸素空孔を介して気相酸素の取り込みが進行し、活性点への活性酸素の供給が促進されるメカニズムで反応が起こると考えられる。

< 引用文献 >

- [1] E. Aneggi *et al.*, *Catal. Today*, **114** (2006) 40.
- [2] A. Takami *et al.*, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **50** (2007) 102.
- [3] H. Muroyama *et al.*, *Appl. Catal. A: Gen.*, **489** (2015) 235.
- [4] V. G. Hadjiev *et al.*, *J. Phys. C: Solid State Phys.* **21** (1988) L199.
- [5] D. S. Tsvetkov *et al.*, *Dalton Trans.* **43** (2014) 15937.

5. 主な発表論文等

[学会発表](計1件)

室山広樹、浅島寛貴、岡西岳太、松井敏明、江口浩一、コバルト添加セリア系酸化触媒におけるカーボン燃焼反応、2016年5月23日、タワーホール船堀(東京都江戸川区)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

室山 広樹 (MUROYAMA, Hiroki)
 京都大学・大学院工学研究科・助教
 研究者番号：40542105