九州大学学術情報リポジトリ
Kyushu University Institutional Repository

格子酸素を利用するディーゼルパティキュレートの低温接触酸化に関する研究

原田, 浩一郎

https://hdl.handle.net/2324/1470639

出版情報：九州大学, 2014, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：やむを得ない事由により本文ファイル非公開（3）

博士論文要旨

論文題名： 格子酸素を利用するディーゼルパティキュレートの
低温接触酸化に関する研究

氏　　名： 原 田 浩 一 郎

第 1 章　序論

1-1. はじめに

20 世紀後半以降の世界的なモータリゼーションの進展は、各種産業の発展や人々の生活の改善に大きな貢献を果たしてきた。一方で、このような自動車社会の発展においては、エネルギー資源の枯渇や地球温暖化などの環境問題が大きな課題であり、今後のさらなる車社会の発展に向けても、確実な対応が迫られている。

地球温暖化のための CO_2 削減に目を向けると、国内における部門別の CO_2 排出量について、運輸部門での排出量が全体の約 2 割あり、その運輸部門の中でもバス・トラックを含めた自動車からの CO_2 排出量が 9 割近くを占めている[1]。そのため、自動車産業に対して、CO_2 削減への貢献に向けた更なる技術革新が期待されている。CO_2 排出量を削減する次世代自動車の本命とされている燃料電池自動車の急速な普及は容易ではなく、ハイブリッド自動車に加えて、CO_2 削減に有効であるとしてディーゼル（DE）自動車が期待されている。欧州では DE 乗用車の市場普及率が 50%を超える。しかし、国内において DE 乗用車は、従来車と次世代自動車を区別したときの次世代自動車の中でも 2011 年度において 1%に満たないが[2]、将来的には、従来車を含めた乗用車全体で、2020 年には最大 5%まで、2030 年には最大 10%までクリーン DE 自動車を普及させる目標が経済産業省の戦略として立てられている[3]。

1-2. ディーゼルエンジンと排気ガス

DEは、ガソリンエンジン（GE）に比べて2～3割程度ほど優れた燃費性能を有する。これは、GEに対して、圧縮率が高いために熱効率が良いこと、吸気に伴

ったポンプ損失が少ないこと、使用燃料（軽油）自体のエネルギー密度が高いこと、などによる。さらには、ノッキングが起こりにくいという特徴や、高いトルク特性、信頼性、耐久性が認められ、DEは1892年に発明されて以来、自動車用、船舶用、機関車、発電用機関において広く利用されている。

このような数々のメリットを有する一方で、DEは、有害な排気ガスの低減という難しい課題をかかえている。特に、窒素酸化物（NO_x）と浮遊粒子状物質（パティキュレートマター；PM）の排出が多い。NO_xは酸性雨の原因となり、PMは人体の呼吸器に悪影響を与える懸念があることなどから、大幅な低減が求められている。この両成分を同時に低減することは容易でなく、トレードオフの関係がある[4]。具体的には、高い燃焼温度により完全燃焼させると、窒素と酸素の反応によりNO_xが多くなり、逆に、燃焼温度を低くしたり、燃焼時に酸素が不足すると、NO_xは減るがPMが増加するといった現象が生じる。

1-3. 排気ガス規制

国内、欧州、米国の燃費規制について下記に示す。燃費性能に優れる DE に対しても、さらなる燃費改善が求められる。

・国内

2015 年度： 16.8 km/L

2020 年度： 20.3 km/L

・欧州

2015 年度： 130 g/km（DE 燃費換算 20 km/L）

2021 年度： 95 g/km（DE 燃費換算 28 km/L）

・米国

2025 年度： 23.2 km/L

Fig. 1-1 には、DE から排出される NO_x 及び PM の規制値の推移を示す[5]。これまで約 20 年に渡って、大幅な低減を実現してきたが、前述の通り、NO_x と PM の低減はトレードオフの関係にあり、低減が難しい中で、さらなる削減が将来を通して求められる。これに加えて、NO_x 低減においてはトレードオフの関係にある燃費を犠牲にしない工夫が必要となる。一般的に NO_x を低減するには、燃焼温度を下げる必要があ

るが、これは燃焼自体の効率の低下につながり燃費が悪化する。NO_x と PM の相反だけでなく、燃費特性も考慮した研究開発が求められる。その他、日米欧以外の新興国などにおいても、欧州や米国に倣った Euro 規制や Tier 規制を導入しており[6]、規制値レベルは先進国ほどでないものの、今後、先進国に追従する形で段階的な強化が進むと予想される。

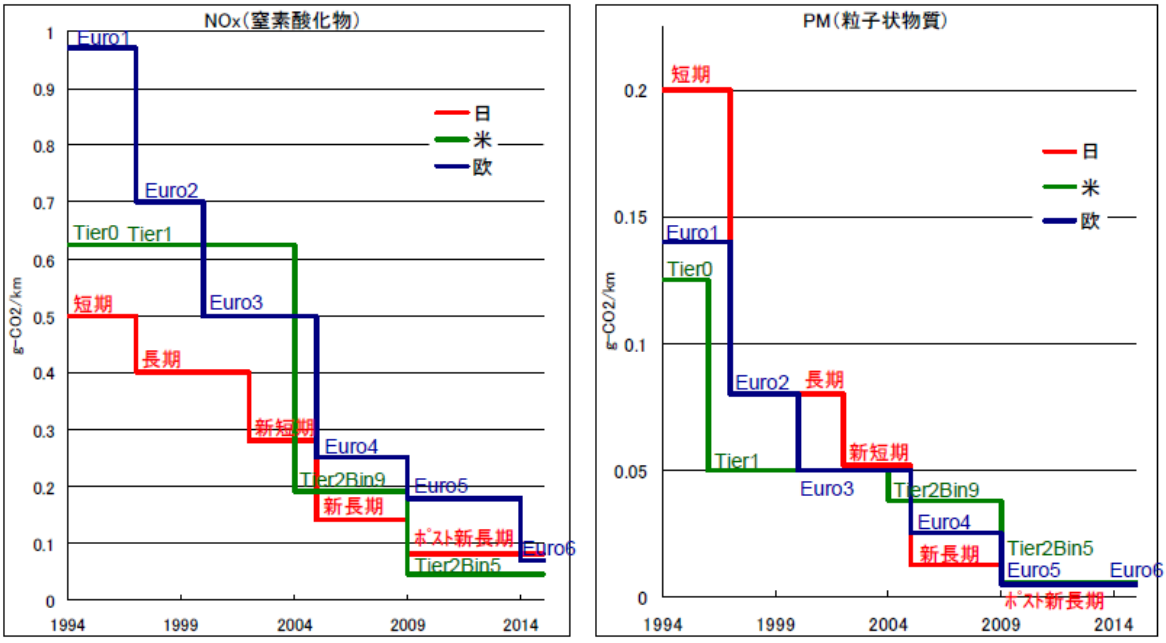

Fig. 1-1 日米欧の DE 乗用車の排気ガス規制の推移 [5]

1-4. パティキュレート（PM）

DE 排気ガスからの低減が必要な PM についてその構成と特性について説明する。Fig. 1-2 に示すように、PM は 15～30 nm 程度の一次粒子の凝集体であり、カーボンが主体で、メタルアッシュ（オイル中の含有成分が起因）や、核生成により生じる未燃燃料、サルフェートの微粒子が含まれる[7]。Fig. 1-3 に示すように PM の粒径には幅広い分布があり、環境や人体への影響を推し量るための測定基準として、10 μm 以下の粒子（PM10）、2.5 μm 以下の微粒子（PM 2.5）、0.1 μm 以下の超微粒子に区分される[8]。超微粒子は凝集により、粗大化しやすい。微粒子 PM2.5 の健康への影響が大きく、人間の肺に入り込み、呼吸器系の健康被害が生じること[9]が報告されるなど、多くの研究が進められている。

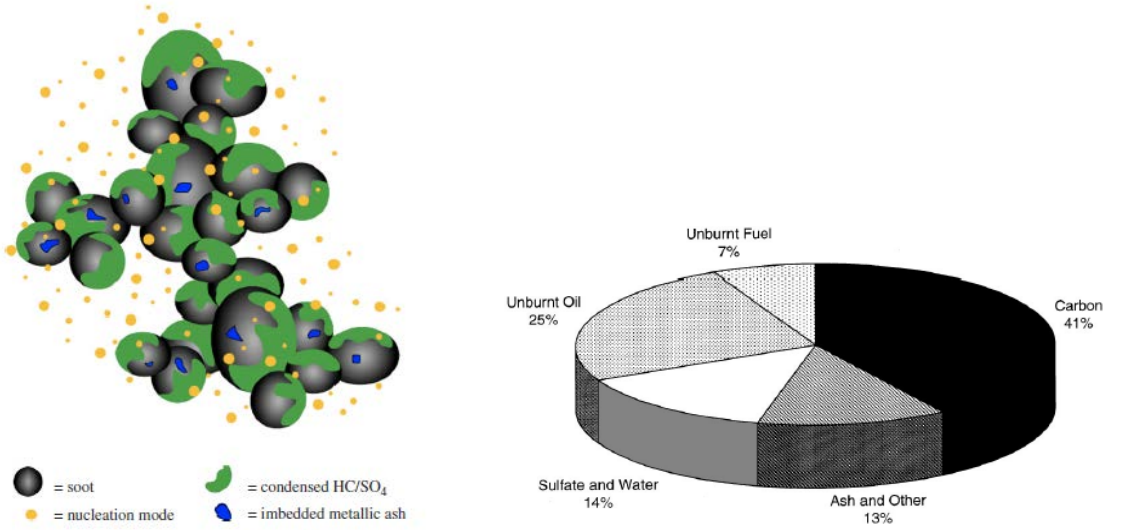

Fig. 2. Typical particle composition for a heavy-duty diesel engine tested in a heavy-duty transient cycle.

Fig. 1-2 ディーゼルパティキュレートの構成成分 [7,8]

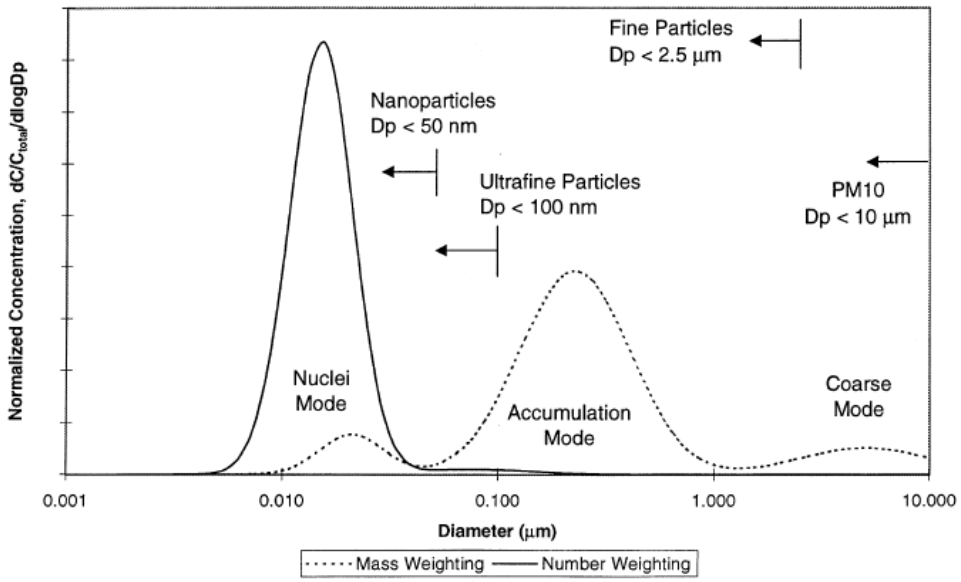

Fig. 3. Typical engine exhaust size distribution both mass and number weightings are shown.

Fig. 1-3 DE から排出される微粒子の粒径分布 [8]

1-5. PM を低減する技術

DE 車から排出される PM の低減は、各国の PM 排出量の規制値の強化に伴う PM 低減技術の強化により進められてきた。エンジン燃焼/制御及び、後処理により PM を低減する技術について以下にまとめる。

1-5-1. エンジンによる PM 低減技術

1990 年代より、エンジンの出力や燃費の向上のために 4 バルブ化が進められた。これは、吸気及び排気のバルブをそれぞれ 2 バルブずつに増やし、吸排気行程のポンプ損失を低減して燃焼の均質化を図るもので PM 低減にも大きく貢献する。1990 年代の後半になると、コモンレール式噴射装置の採用が始まった。高い噴射圧で燃料を微粒化するため、PM の発生を減らすとともに、噴射時期及び噴射パターンを自由に変更できるため、PM を低減する新たな制御条件が適用できる[10]。また、通常排気再循環（EGR）で NO_x を低減すると、酸素不足により PM が増加する。可変ターボを用いて過給領域を広げれば、必要な酸素を吸入しながら高い EGR 率を確保できるため、NO_x と PM の低減が両立できる[11]。また、近年注力されている技術に、予混合圧縮着火（HCCI： Homogeneous Charge Compression Ignition）[12]がある。これは、燃焼室内に燃料と空気の混合気を入れ、圧縮自己着火するものであり、混合気が均一になることで、PM の発生を少なくできる。

1-5-2. 後処理システムによる PM 低減

2000年代初頭までのPM排出量の規制値は、上述したエンジン燃焼技術によるPM排出量を低減し、さらにPM中の数割程度を占める可溶性有機成分（未燃HC成分）を酸化触媒により除去することで、達成することが可能であった。しかしながら、EURO IV(EU, 2005年)やTier 2(US, 2007年)の規制値レベルになると、従来システムのままでは対応が困難になった。そこで、酸化触媒に、PMを捕集する機能があるディーゼルパティキュレートフィルタ（DPF）もしくはNO_x触媒（主に尿素SCR触媒）を装着するシステムが適用されるようになった。DPFを用いたシステムでは、DPF内部にPMを捕集し燃焼除去することでPMを低減する。NO_x触媒を用いるシステムでは、PMを低減するエンジン燃焼/制御を行い、トレードオフにより増加するNO_xをNO_x触媒により浄化する。さらに、EUROⅤ以降の規制に対しては、ほとんどのDE乗用車がNO_x触媒（尿素SCR触媒もしくはNO_x吸蔵還元型触媒）とDPFを併用したシステムを採用している。

1-6. ディーゼルパティキュレートフィルタ（DPF）

現在、DE 車から排出される PM について、日米欧の排気ガス規制に適合するために DPF の装着は必須となっている。特に近年では、人体への危険性が指摘されてい

る 0.1 μm 以下の超微粒子やナノ粒子を低減する目的で、重量基準の規制値と併せて、粒子数を基準とした規制値も新たに採用されている。これは、Fig. 1-3 に示したように、0.1 μm 以下の PM が、重量（破線）ではその占める割合が少ないものの、粒子数（実線）で測定した場合に大半を占めており、粒子数を規制することで 0.1 μm 以下の PM の低減が補償されるためである。欧州では 2011 年からの Euro 5b より規制が開始されており、DE 車に関して 6×10^{11} 個/km とされている。現在、PM の除去にはセラミックス製の表面濾過タイプのフィルタが主流となっているが、粒子数規制に適合するためには、フィルタ壁内部の細孔率や細孔径の最適化により、流通抵抗を高めずに微粒子の捕捉特性を確保することが必要となる[13]。

Fig. 1-4 に DPF の内部構造を示した[14]。DPF はガソリンエンジン用三元触媒で使用されるような通常のフロースルータイプの触媒用担体と異なり、入口出口を交互に目封じされた構造になっている。排気ガスが入口から流れ込むと、ガス成分は 30～60%程度の気孔率、10～30 μm 程度の平均細孔径、を持つ多孔質なセル壁を容易に通過するが、PM はセル壁を通過せず捕捉される仕組みとなっている。

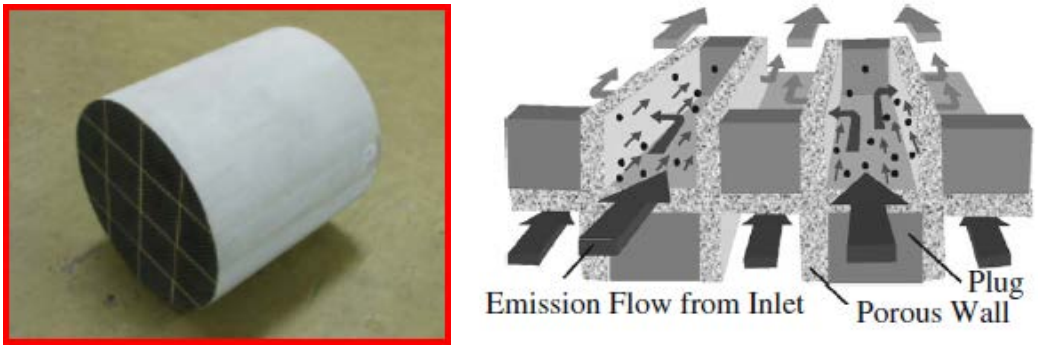

Fig. 1-4　DPF の内部構造 [14]

Fig. 1-5 には、PM を捕捉したセル壁の断面写真[15]を示す。平均細孔径に比べて、非常に小さいサイズの PM であっても、ブラウン運動により、細孔内を通過中に捕集される。比較的大きいサイズの PM は、さえぎり効果により捕集される[16]。堆積初期は細孔内に侵入するが、ある程度の堆積が進むと壁表面にケーキ層を形成する。捕集率は PM が細孔率や細孔径に依存するが、エンジンから排出された PM の概ね 95%以上が可能となる。こうして捕捉された PM は、後述する触媒による酸化反応を利用することで容易に燃焼除去できる。

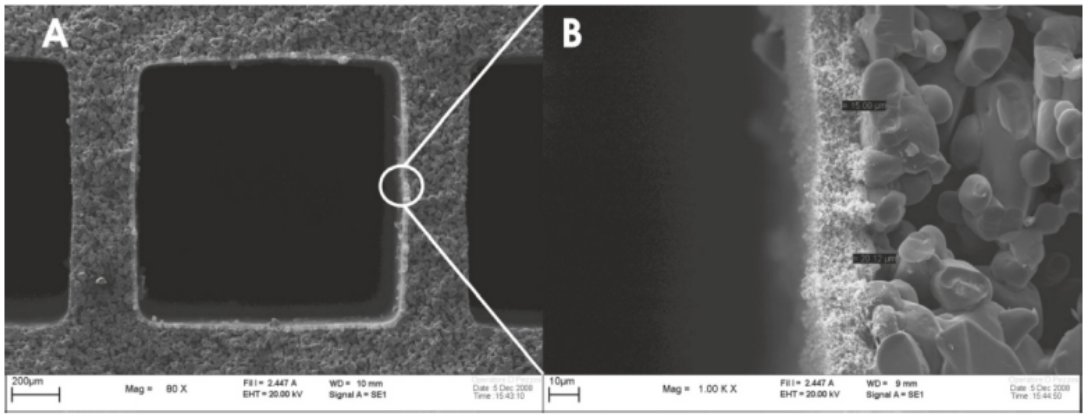

Fig. 1-5 エンジンから排出された PM を捕捉した DPF の断面写真（FESEM）[15]

1-7. DPF による PM 燃焼除去方式

DPF は、自動車用に限らず、建設機械用、発電機用、船舶用などの用途にも用いられ、捕集した PM の除去方式は、各用途で異なる。発電用では主に、PM を捕集したセラミックフィルターに対し、定期的に空気を逆方向から噴射して PM を吹き落とし、その PM を収集するシステム（逆洗方式）となっている。その他、船舶用はヒータ加熱式などが用いられている[17]。

DE 乗用車では多くの装備品を搭載するため DPF システムを設置できるスペースが限られる。適用されたシステムとしては、燃料添加剤[18,19]を用いた DPF システムがまず主流となった。このシステムでは、燃料添加剤専用のタンク（車載）から燃料中に、Ca や Ba[20]、Ce や Fe[21]、などの化合物を添加し、排気ガス中でこれらの成分と PM とを接触させることで酸化除去する。2000 年よりプジョーが CeO_2 の添加剤を用いたシステムで市場導入を行っている[22]。ただしこのシステムは、エンジンから排出されるオイル由来の Ash 成分に加えて PM 酸化に使用された添加剤成分も DPF 内に蓄積するため、ライフサイクルに達する前（約 8 万 km 走行後）に高価な DPF の交換が必要になるというデメリットがあった。

現在では、DPF のセル壁に PM 酸化性能の優れた触媒をコートし、DPF でトラップした PM を効率的に酸化燃焼させる、触媒担持型 DPF システムが広く用いられるようになった。このシステムでは、DPF 内部に蓄積するのは主に Ash 成分のみであり、16 万 km（欧州市場でのメーカー保証距離）以上の走行距離でも、十分に DPF の機能を保持したまま使用が可能となる。この触媒担持型 DPF

に要求される機能として、PM を捕集し、捕集した PM を速やかに酸化除去することが重要であるが、そのために多量の触媒をコートして圧力損失を大きくすることがあってはならない。捕集/酸化の機能と、低い圧力損失を両立させる必要があり、そのため、DPF への触媒担持量は、1 L 当たり数十 g 程度が一般的である。これは三元触媒や酸化触媒のようなフロースルータイプの触媒に比べ 1/5~1/10 と少なく、したがって限られた触媒量で効率的に PM を酸化除去することが求められる。

1-8. 触媒担持型 DPF システムによる PM 燃焼除去

PM の自己着火温度は 873 K 以上であるが、DE 乗用車において DPF に流入する排気ガスの温度は、高速走行時に上昇しても 573 K 程度にとどまる。DPF に触媒を担持し、捕集した PM と接触酸化反応を生じさせることで、PM の酸化温度は大幅に低温化させることが可能となる。しかしながら、堆積する PM を連続的に酸化することは困難であり、DPF 中では次第に PM の堆積が進行し、圧損が上昇する。そのため、Fig. 1-6 に示すように、ある一定量以上（DPF 容量 1 L あたり 3～10 g）の PM が堆積した時点で、エンジンシリンダ内でポスト噴射を行ったり、排気管内に燃料を噴射したりして、酸化触媒で未燃燃料を酸化／発熱させて DPF 入口温度を 773～973 K 程度まで昇温し、堆積した PM を焼き切る制御（DPF の自動再生）が一般化している。このように定期的に自動再生を行うシステムにおいては、余分な噴射による燃料消費が、DE のメリットである燃費性能を低下させることにつながるため、DPF にコートした触媒に対して、以下の 2 つの機能が求められる。

①非再生中（低温域：773 K 以下）の PM 酸化性能： 低温から PM 酸化を生じさせることで、DPF 中の PM の堆積を遅らせて、再生までのインターバルの長期化により、再生時の燃料噴射による燃費の悪化を抑制。

②自動再生中（高温域：773 K 以上）の PM 酸化性能： 再生中の PM 酸化速度を向上させることで、再生時間を短縮し、燃費の悪化を抑制。

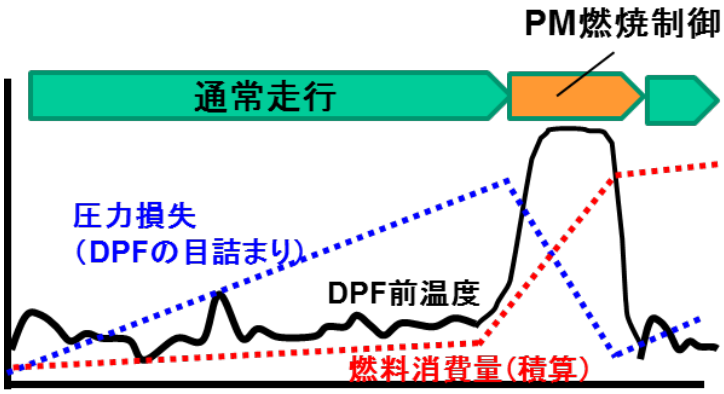

Fig. 1-6　DPF の PM 燃焼制御（DPF 自動再生）

1-9.　捕集した PM の触媒による酸化反応（O_2、NO_x による燃焼）

DPFに捕集したPMを効率的に除去するには、以下に示すような、排気ガス中に含まれるO_2及びNO_xを利用し酸化反応を促進することが必要である。

1-9-1. NO_xによるPMの酸化

DE乗用車では、NO_xが数十～数百 ppmの濃度で排気ガス中に含まれ、エンジンから排出された大半はNOである[23]が、触媒により酸化され生じるNO_2は、式(1)で示される反応でPMを酸化し、この反応は573 K程度から生じる。

$$2NO_2 + C \rightarrow CO_2 \ + \ 2NO \qquad (1)$$

反応が生じる温度は、O_2によるPMの自己燃焼温度より極めて低く、有用であることから、多くの研究が行われてきた[24-30]。Fig. 1-7に示すように、Azamblesらは、生成したNO_2は、気流中ではなく触媒表面上で硝酸塩（-NO_3）もしくは亜硝酸塩（-NO_2）の状態でPMと反応し酸化活性を高めると報告した[29]。また、Setiabudiら[31]は、NO_2がPMに接触するとPM表面にOを含んだ中間体（SOCs：surface oxygen complexes）を生成し、これが起点となって酸化反応が進み易くなると報告している。

しかしながら、エンジンからのNOの半分がNO_2に転換できたとした場合、PM（C）が連続的に酸化されるには、NO_2とCの重量比が16となるだけの大量のNO_2が供給される必要があるが、NO_x排出量の多かった2000年頃のDE乗用車でも、この重量比は5～20程度であった[32]。今後さらに厳しくなるNO_x規制値に対応のために、エンジンから排出されるNO_x量が大幅に減少すれば、NO_2の効果に依存

したシステムは難しくなってくる。式(1)で示すような、生成したNOを再びNO_2へと酸化するサイクルで繰り返し利用すること[32]も提案されているが、少ない触媒コート量ではそのサイクル数を増やすにも限界があると考えられる。そのため、将来を見据えると、排気ガス中に多く含まれるO_2を有効に活用することが重要と考えられる。

NO_2によるPMの酸化反応において、PMの酸化とともに式(1)のようにNOを生成するのではなく、N_2まで還元する反応についても研究がなされている[33-35]。反応ステップとして Li ら[36]は、①NO 酸化による NO_2 の生成→②硝酸塩や亜硝酸塩として触媒に吸蔵→③PM の酸化熱で硝酸塩や亜硝酸塩が分解すると同時に脱離する NO_x が PM と反応する、と推定している。PM と NO_x の同時低減が可能になり有効とも言えるが、N_2 まで還元すると上述したような NO⇔NO_2 のサイクルを利用することができなくなるため、PM の排出量が非常に少ないシステムなどに使用が限定されるものと考えられる。

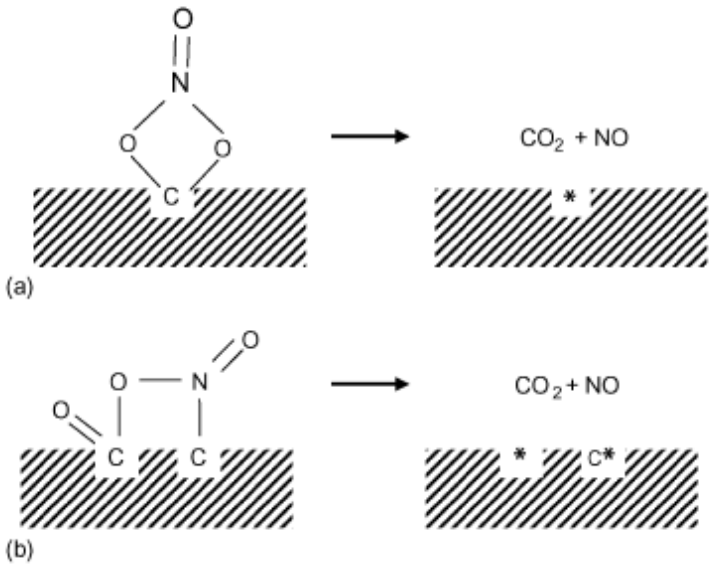

Fig. 1-7　NO_2由来の表面吸着種によるPM酸化活性メカニズム [29]

1-9-2. O_2によるPMの酸化

NO_xに比べ、DE排気ガス中のO_2は数%以上の濃度で豊富に含まれる。ただし、排気ガス中に含まれるO_2はあくまでもPM酸化温度が873 K以上と高温であるため、触媒表面で酸化活性の高い酸素種を生成してPMを酸化する材料に関する研究が行われている。

中でも、CeO_2を代表とした不定比性の酸化物がPM酸化活性に優れることが知られている[37]。Ce^{4+}からCe^{3+}のように、価数変化に伴い還元される際に酸化活性が高い格子酸素が放出されてPMと反応することを利用するものであり、Ceに限らず、このようなメタルカチオンの還元特性に着目した研究成果が多数報告されている[38-44]。

また、DEからの排気ガスのように酸素リッチな排気ガス条件においては、酸素交換反応が生じる。これは、酸化物表面上で気相酸素が格子酸素へと置換される反応であり、脱離する酸化活性の高い酸素がPM酸化反応を促進する。CeO_2などの価数変化を生じる酸化物に限らず、例えば、Al_2O_3やSiO_2などでも生じることがMartinら[45]により報告されている。同様に価数変化を生じないZrO_2系酸化物(Zr-Y-OやZr-Nd-O)においても、優れたPM酸化性能が報告されている[46]。

Fig. 1-8には、酸素交換反応によるカーボンの燃焼反応メカニズムを示す。そのメカニズムの中で、酸素交換反応が生じた結果脱離した活性な格子酸素は、接触したPM表面をスピルオーバーした後、一旦Oを含んだ中間体（SOCs : surface oxygen complexes）を形成し、さらにCOやCO_2へと変化していく反応プロセスをMulら[47]が提案している。

NO_2の効果は、脱離後も維持されるが、活性なO_2の効果は、脱離後まもなく消失し、気相O_2と酸化能力は変わらなくなる。したがって、いかに触媒と接触したPMを酸化するか重要であり、比表面積のような物理的特性もPM酸化特性に大きく影響する重要なパラメータとなる。[38,48]

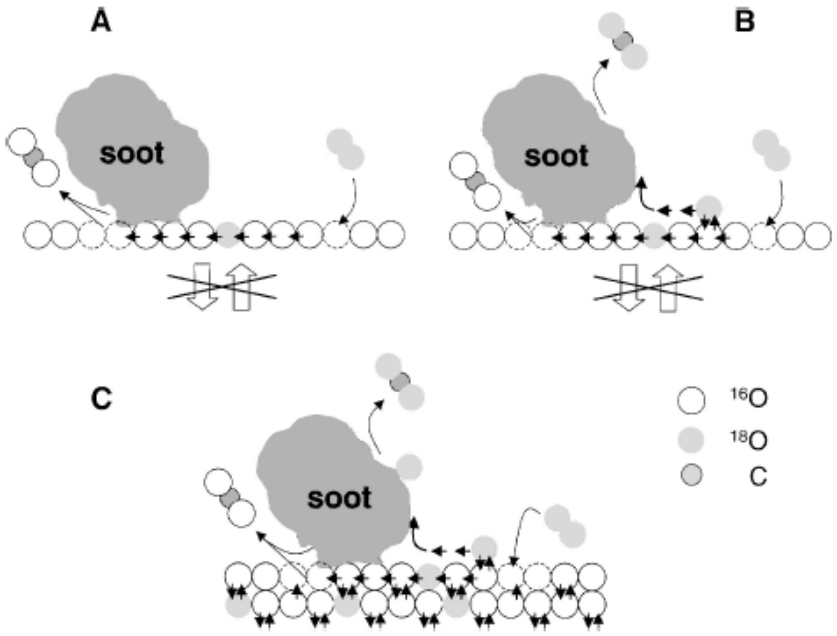

Fig. 1-8 遷移金属酸化物上での酸素交換を伴うPM酸化メカニズム [47]
(A) Co_3O_4 及び Fe_2O_3; (B) Cr_2O_3; (C) MoO_3,及び V_2O_5, K_2MoO_4.
（電荷移動は考慮にいれていない）

1-10. 各種触媒材料による PM 酸化反応

前項で概略を述べた PM 酸化反応について、ここでは、触媒種類別に分けて、詳細な研究内容及び動向について紹介する。

1-10-1. アルカリ金属触媒

アルカリ金属の中では K の優れた PM 酸化特性が報告されている[49,50]。一例を述べると、Wu ら[50]によると、Fig. 1-9 に示すように還元特性の優れる Ce 系の材料や還元特性を有さない ZrO_2 のいずれにおいても、K 担持による PM 酸化性能の向上が見られるが、特に ZrO_2 の場合 473 K 以上の低温化の効果が示されている。また彼らは、NO_x を含む条件下での PM の反応メカニズムの詳細について、①NO_x を吸蔵した K（KNO_3）が溶融して PM と触媒の接触が良好になる、②K とカーボンの中間体がガス化過程において生じる、③硝酸イオン（NO_3^{2-}）が酸化因子として働く、といった可能性を報告している[50]。

K の優れた PM 酸化性能は、あくまでも初期性能に限定される。カーボン燃焼評価を繰り返すと、顕著な酸化温度の高温化（性能低下）が Lopez-Suarez ら[51]によっ

て報告されている。また、融点が低いため溶融してフィルタ基材に移動して活性が低下するなどの不安定性の解決も課題となる。これに対しては、K との反応性の低い αAl_2O_3 を触媒コーティングする DPF 担体の基材に適用する研究が Mizuani ら[52]によってされている。しかし、K の担体への移動が抑制できても、DPF 担体に求められる熱伝導性などの特性や、製造時の成型性などについて、検討が必要となる。K の溶出を低減するために、遷移金属酸化物などに固溶させることで K の溶出を防ぐ手段も考えられるが、K 本来の高い活性が発揮できにくくなる傾向が見られる[53,54]。 Ogura ら[55]は K の溶出を防ぐためにサポート材としてソーダライトを用いた研究を行っているが、これも同様に K 本来の高い活性と安定性の両立が求められると考えられる。

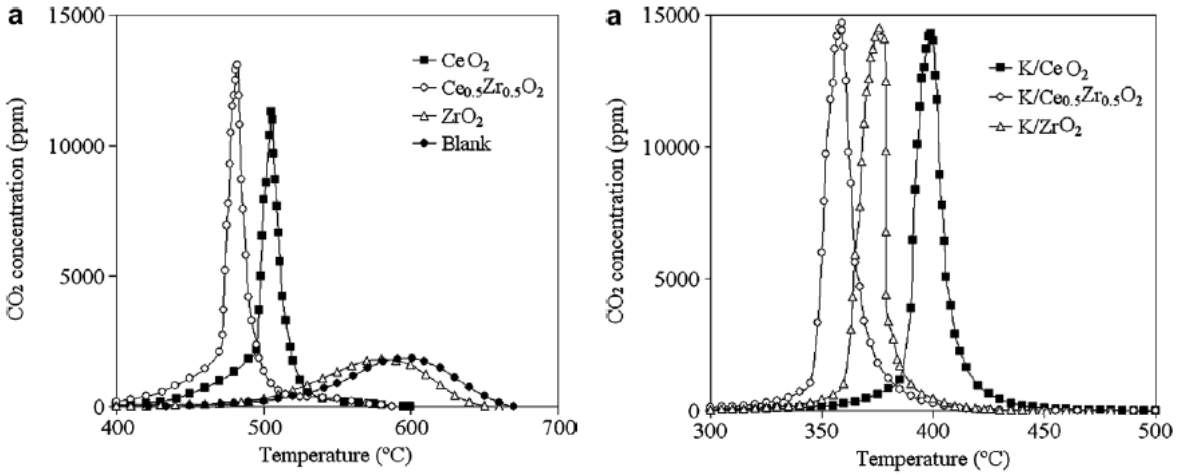

Fig. 1-9　K の担持なし（左）及び担持あり（右）でのカーボン燃焼曲線 [50]

1-10-2. アルカリ土類金属触媒

アルカリ金属の K における吸蔵 NO_x の PM 酸化効果について上述したが、アルカリ土類金属にも同様の効果があり、さらにはアルカリ金属よりも高温での熱安定性が高いという利点がある。Krishna ら[56]は、Al_2O_3 上に担持したアルカリ土類金属の Ba について、O_2 気流中では PM 酸化促進の効果が見られないが、PM の酸化が生じない低温（473 K 以下）で吸蔵した NO_x が高温（673～773 K）において分解・脱離し PM 酸化を促進することを見出している。Kustov ら[57]は、Ba 以外のアルカリ土類金属について同様の効果を検討し、Sr や Ca が NO_x を脱離する温度帯は、NO_x による PM の酸化効果が得られやすい温度と一致するため PM の低温酸化を促進できるこ

とを報告している。このような効果は、Pt 担持による $NO \rightarrow NO_2$ 反応の促進効果によりさらに高まることが報告されている[58]。

1-10-3. ペロブスカイト触媒

PM 酸化用のペロブスカイト触媒として、Fino ら[59]は、La_2O_3 に Mn、Fe、Cr を添加したペロブスカイト酸化物、Russo ら[60]は、$LaCrO_3$ をベースとし、価数の小さい元素（K、Na、Li）を A サイト若しくは B サイトに添加した酸化物について報告している。Teraoka ら[61]は、$LaMnO_3$ の A サイトへの置換に、価数の小さい元素（K や Mn）を用いると PM 酸化効果が高いことを報告している。一方で Dhakad ら[40]は、$SrCoO_3$ の A サイトへ価数の大きい Ce を固溶させると、B サイトの Co の酸化状態が変化しやすくなり、高まるレドックス特性により PM 酸化が促進されるとしている。 Fig. 1-10 に Sr-Co 系ペロブスカイト酸化物の TPD 測定結果を示すが、上述したいずれの報告においても、ペロブスカイトは、低温と高温で脱離する 2 種類の化学吸着した酸素種（α-oxygen 及び β-oxygen）があり、弱い化学吸着で低温から脱離する α-oxygen が PM 酸化反応の低温化に寄与すると述べられている。

以上は、A サイト若しくは B サイトのいずれかの元素を置換したものであるが、Li ら[36]は、$LaCoO_3$ における A サイトと B サイトの両方の元素置換をそれぞれ K と Li の添加により試み、NO_x 浄化とともに PM 酸化特性を向上させている。両サイトへの置換により、触媒の還元性の向上や吸着酸素の増大が進み、PM 酸化性能を高めている。

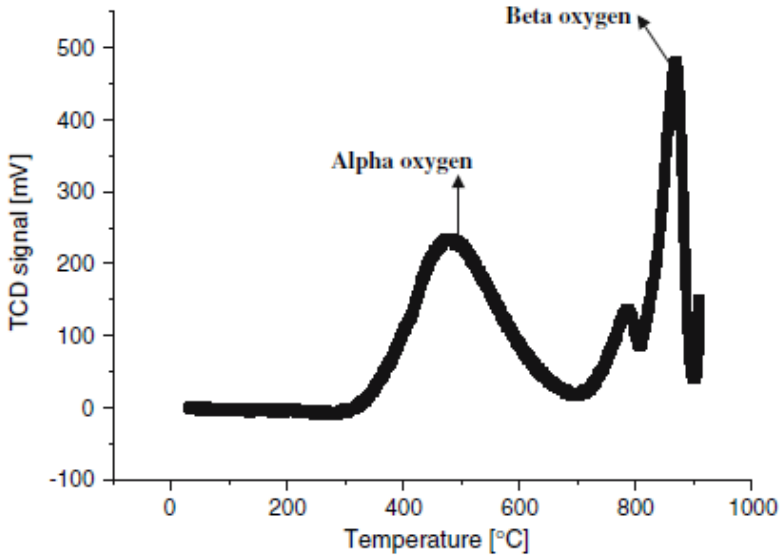

Fig. 1-10　$Sr_{0.8}Ce_{0.2}CoO_3$ ペロブスカイト触媒における昇温脱離曲線 [40]

1-10-4. Ag 触媒

Ag はその粒子表面に活性な吸着酸素が存在し、PM との接触により酸化を促進する。Nanba ら[62]は、Ag を担持した ZrO_2 上での PM 酸化反応において、吸着酸素の脱離量と PM 酸化速度の相関を確認している。Aneggi ら[63]は、Ag を担持するサポート材として、単独での PM 酸化効果の高い CeO_2 よりも、ZrO_2 や Al_2O_3 の方が優れるとしている。これは、サポート材上での Ag 表面の酸化状態（Ag ～Ag_2O）が起因したもので、CeO_2 上では CeO_2 と Ag との相互作用により酸化活性の高い Ag ができにくく、代わりに Ag_2O が生じやすいためと報告されている。Guihaume ら[45]は、ハイスループットスクリーニングによる高活性な PM 酸化触媒の探索[64]を実施し、Ag を MnO_2 に担持する組合せが高い活性を示すことを見出した。同位体トレーサ法を用いた触媒のキャラクタリゼーション結果から、この触媒では、Ag 表面の吸着酸素が PM 酸化に寄与するのではなく、Ag 担持の影響を受けて促進される MnO_2 の還元による脱離酸素が PM 酸化を促進すると結論づけている[45]。

一方で、Seyedmonir らの報告[65]では、Ag は酸化雰囲気中において 673 K 程度から熱凝集が始まるため、高温条件下での酸化活性低下が進みやすいことが述べられている。こうした耐熱性の改善を目的とした研究として、Yamazaki ら[66]は、Ag を CeO_2 微粒子で覆い、熱凝集を物理的構造で抑制するライスボール構造を提案している。こ

の構造は Ag と CeO_2 の接触界面を大きくすることにもつながり、両成分どうしの酸素移動と活性酸素の生成を促進すると推定している。

Shimizu ら[67]は、Ag が熱凝集しても可逆的に自己再生することを目的に、Ag のサポート材に SnO_2 を用いた。SnO_2 上の Ag は、Ag-O-Sn 結合を形成して高温化で安定になるとともに、実使用条件で十分な還元条件が得られるかは不明であるが、酸化→還元→再酸化を模擬したプロセスにおいて、Ag が微細に再分散することを確認している（Fig. 1-11）。

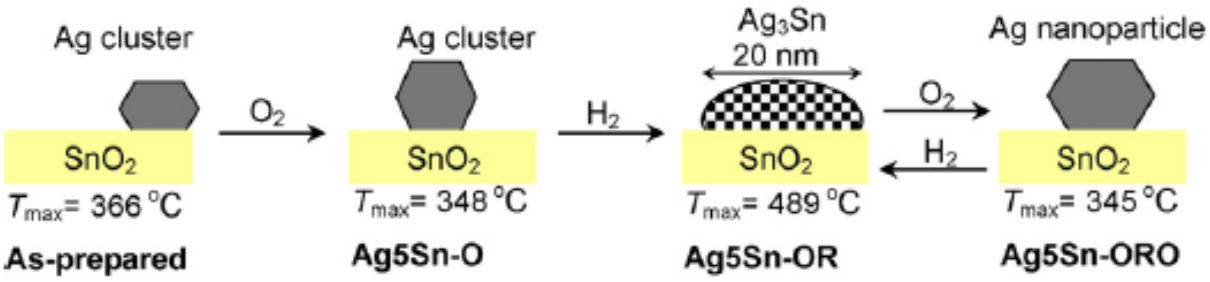

Fig. 1-11　SnO_2 サポート材上に担持した Ag の自己再生　[67]

1-10-5. Cu 触媒

Cu を担持した触媒については、Rao ら[68]が、CeO_2 の複合酸化物（CeO_2-Al_2O_3、CeO_2-ZrO_2、CeO_2-SiO_2）をサポート材に担持した際の PM 酸化効果について検討している。このうち PM 酸化活性が最も高い Cu/CeO_2-ZrO_2 では、XPS と TPR の測定結果から、イオン半径の小さい Cu が CeO_2 に固溶する効果で酸素欠陥を増加させて PM の酸化を促進するとしている。Laversin ら[42]は、還元特性のない ZrO_2 をサポート材とした Cu の担持触媒において、H_2-TPR の結果から、還元特性を示す Cu に K を併せて担持することで、K が Cu の還元を促して PM 酸化活性を高めることを報告している。しかしながらこの Cu についても耐久性が課題となる。Corro ら[69]によると、SiO_2 上に担持した Cu は、優れた PM 酸化活性を示すものの、PM 酸化サイクルを繰り返すと活性が低下する。これは、UV-vis の測定結果から、873 K 程度の温度で不活性な Cu_2O になりやすいためと推定している。

Cu について酸化物に固溶させた触媒の研究は、Muroyama らの報告があり[43]、共沈法により CeO_2 へ Cu を固溶させた触媒が、希土類（La、Nd）や他の遷移金属（Mn、Fe）を固溶させる場合に比べ PM 酸化活性が高いことを報告している。H_2-TPR での

低温からの酸素脱離特性が優れることから、CuO に近接した CeO_2 の還元特性が向上し、PM 酸化に必要な活性な酸素を多く供給できるためと推定している。

1-10-6. CeO_2 系酸化物

CeO_2 系酸化物の還元反応により脱離する格子酸素を利用した PM 酸化の研究が進められているが、さらなる PM 酸化反応の促進を目的とした触媒設計は、ⅰ）置換固溶、ⅱ）表面担持、ⅲ）物理的構造の改良、の 3 つの視点で大別でき、それぞれについて以下に述べる。

1-10-6-1. CeO_2 への置換固溶

Delft 大の研究チーム（Bueno-Lopez ら[38,44,70]、Krishna ら[71-73]）が主に、希土類元素（La, Pr, Sm, Y）を CeO_2 に固溶させた PM 酸化触媒について研究を行っている。実験条件として、1273 K の大気エージングを施したサンプルを用いている[38,44,71-73]が、これは実使用条件下での DPF 再生時に到達する最高温度を踏まえたものであり、そういった厳しい条件でも触媒活性が高く、希土類元素を固溶した CeO_2 系酸化物は優れた熱安定性を有することを証明している。また、特に PM 酸化活性が向上する固溶元素は Pr 及び La であり、その要因は、高い比表面積が保持されること[38,73]、及び、レドックス特性が向上すること[38,73]であると説明している。Krishna ら[71]は、さらに詳細な解析を行っており、物理的な視点では、XRD 測定により得られる結晶子径から求めた外表面積が希土類元素の固溶により増大することや、Pr 及び La の固溶により細孔分布測定にて得られるメソポア/マクロポアが多くなること、の 2 つが PM 酸化活性の向上と相関があると報告している。さらに、H_2-TPR における表面酸素の脱離温度と PM 酸化温度が一致したことから、バルク酸素まで関与したトータルの OSC（酸素吸蔵容量）は、CeO_2 系の PM 酸化反応においては重要ではなく、表面近傍から脱離する格子酸素が PM 酸化反応に強く関与するとしている[71]。また、彼らの研究の特徴として、同位体気流中でのカーボン酸化反応を観察することで、酸化活性の高い格子酸素がカーボン酸化に関与する状況を明らかにした詳細な反応メカニズムを提案している[38,44.70]。具体的には、CeO_2 への La の固溶は酸素交換反応温度を低温化し、低温でのカーボン酸化反応を促進するが、La 固溶時の特有の反応スキームとして、格子酸素による PM 酸化が第 1 ステップとなり、そのときに生じた欠陥を気相酸素が埋めるという反応が進むと推定している[38,44]。

Udine 大の研究チーム（Aneggi ら[48,74-77]）は、CeO_2 への固溶元素として遷移金属に着目し、Zr 固溶 CeO_2 を中心に研究成果を報告している。Krishna らと同様に触媒表面の格子酸素量に着目し、Ce/Zr 比を変えた際に変化する Air 気流中での PM 酸化活性が、表面の格子酸素量（理論量）の変化と相関するとしている[75]（Fig. 1-12）。また、比表面積や、H_2-TPR 測定により得られる OSC が、PM 酸化活性における重要なパラメータであることも報告されている[48]。OSC が PM 酸化活性に影響する因子か否かは、いくつかの考え方があるが、統一された見解は得られていない。Aneggi らは[76]、PM 酸化後の反応についても注目しており、生成した CO_2 は CeO_2 系材料表面においてカーボネートを生成し、カーボネートが分解されるとともに、表面が再酸化されると推定している。Aneggi らは、$CeZrO_x$ に第 2 添加成分として希土類元素を加えても、PM 酸化活性向上の効果はなかったとしている[48]。一方で Zr の他に、同じ遷移金属で、Fe の固溶についても Aneggi らが検討しているが[48]、CeO_2 に対する PM 酸化活性の改善は Fresh 条件のみに限定される。Fresh では、Fe-O-Ce でシェアされる活性の高い酸素が PM 酸化に寄与するが、エージングをすると Fe-O-Ce の相互作用が弱まり、Fe_2O_3 がシンタリングして活性が低下すると推定している。この Fe-O-Ce の相互作用の効果については、Zhang ら[78]も同じ見解を示しており、Fe-O-Ce は、Ce-O-Ce よりもターンオーバー数が大きく、$Fe^{3+}⇔Fe^{2+}$のレドックスサイクルが重要な役割を果たしているとしている。CeO_2 の結晶面で、(111)面に対して、（100）及び（110）面は酸素欠陥生成エネルギーが低いことが知られている[79]が、Aneggi ら[74]は、CeO_2 及び $CeZrO_x$ の TEM 観察結果から、エージング後に、（100）及び（110）面が増加した Ce リッチのサンプルは PM 酸化活性が優れることを見出している。

Atribak ら[39,80]も Zr の固溶について着目している。Aneggi らと同様に、Zr の固溶の効果としては、高い比表面積と Ce のレドックス特性であるとしているが、より具体的には、H_2-TPR の結果から $CeZrO_x$ では Ce 量が少ないにも関わらず還元できる Ce^{4+}量が多いことを報告している[39]。Atribak らは $CeZrO_x$ に対してさらに希土類元素の Y の固溶を検討[80]し、Zr と Y の組合せで PM 酸化活性は向上するとしている。Y の役割としては、表面を幾分か Y リッチにして表面の酸素欠陥を増大させることであるが、Y=1mol%程度の低固溶量で効果を発揮すると報告されている。Oliveria ら[81]は、Zr を固溶した CeO_2 について、Ce＝80mol%の組成が最も多くのルイスサイトを有することで、レドックス特性が高まり PM 酸化を促進するとしている。

Machida ら[82]は CeO_2 に Zr を固溶しているが、高温でのエージングを実施していない Fresh の条件においてはむしろ純粋な CeO_2 が、PM 酸化活性のポテンシャルが高いことを報告している。これは、Aneggi らの実験結果と一致する[48]。Machida らはさらに、CeO_2 系酸化物の PM 酸化反応には、酸素貯蔵容量（OSC : Oxygen Storage Capacity）は寄与しておらず、ESR の測定結果を基に、触媒表面に存在するスーパーオキシドの量が PM 酸化反応の促進に寄与することを主張している[82]。また、触媒表面の還元によって生成した酸素欠陥に吸着する格子酸素が高活性なことを訴求しており、H_2 還元後の CeO_2 にカーボンを混合し酸素パルスを供給すると、423 K の低温でもカーボン酸化が生じ CO_2 が生成することを報告している[82]。

Shan ら[83]は、同じく遷移金属の Mn に着目し、錯体燃焼法を用いて調製した Mn 固溶 CeO_2 の PM 酸化活性について検討している。CeO_2 上に MnO_x が高分散に分布する触媒形態を有し、CeO_2 が MnO_x の還元を低温化させる効果を H_2-TPR 法を用いて明らかにしている。

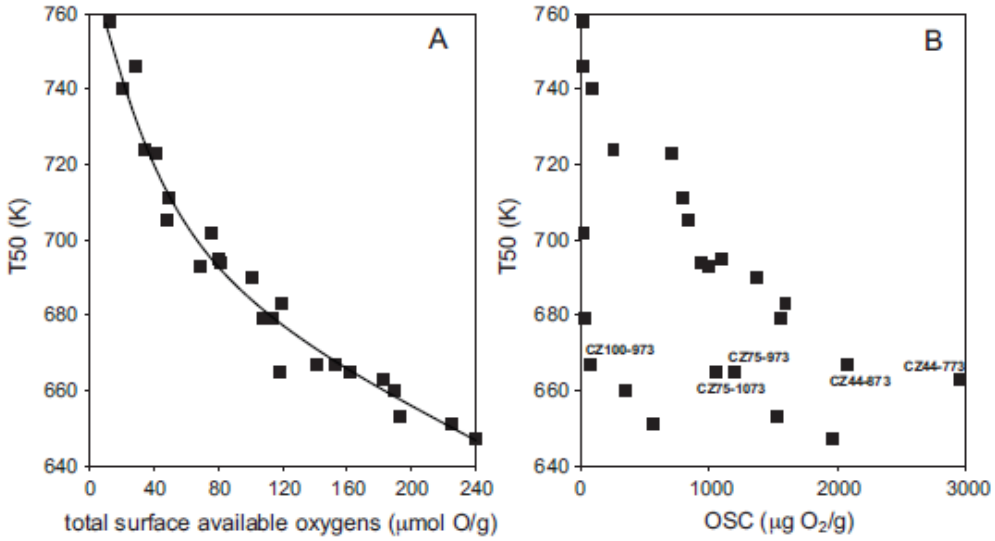

Fig. 1-12　Air 気流中でのカーボン燃焼特性[T50:カーボン半減時温度]に対する（A）表面酸素量及び、（B）OSC 特性、の関係 [75]

1-10-6-2. 表面担持

添加元素を固溶させる触媒に比べると研究の数は少ないが、代表的な研究は以下の通りである。

CeO_2にアルカリ金属を担持するとPM酸化活性は向上するが、Aneggiら[84]による興味深い知見として、この活性向上がCeのレドックス特性に依存していないことが報告されている。彼らは、レドックス特性を有さないZrO_2のようなサポート材上でもPM酸化活性において同様の効果が得られることから、C-O-AM結合（C：PM、AM：アルカリ金属）が活性サイトとなっていると推定し、アルカリ金属自身が酸素の化学吸着を促進し、形成されたカーボン表面錯体を通じて反応が進むとしている。

Agを担持したCeO_2について、CeO_2とAgの間での酸素移動と活性酸素の生成が促進されることでPM酸化活性が高いこと[66]は、既に述べた通りである。またShimizuら[85]は、He気流中及びO_2気流中でのPM酸化速度から活性化エネルギーを求め、両条件で大きな違いがなかったことから、主に表面からの格子酸素の脱離がPM酸化に寄与すると報告している。また彼らは、In-situ UV-vis分析を行い、CeO_2にAgを5 wt%担持すると600～750nmのバンドが生じること（Fig. 1-13）から、AgがCe^{4+}→Ce^{3+}の電荷移動が促進していることを確認するとともに、そのデータを基に算出した活性化エネルギーから、担持したAgはCeの還元と再酸化の両方を促進することを証明している。同じく、上述したように、Cuを担持したCeO_2触媒について、Raoらによる報告[68]があるが、CuはCeに比べてイオン半径が小さいために、担持したCuが半固溶状態となることで、PM酸化活性を向上させている。

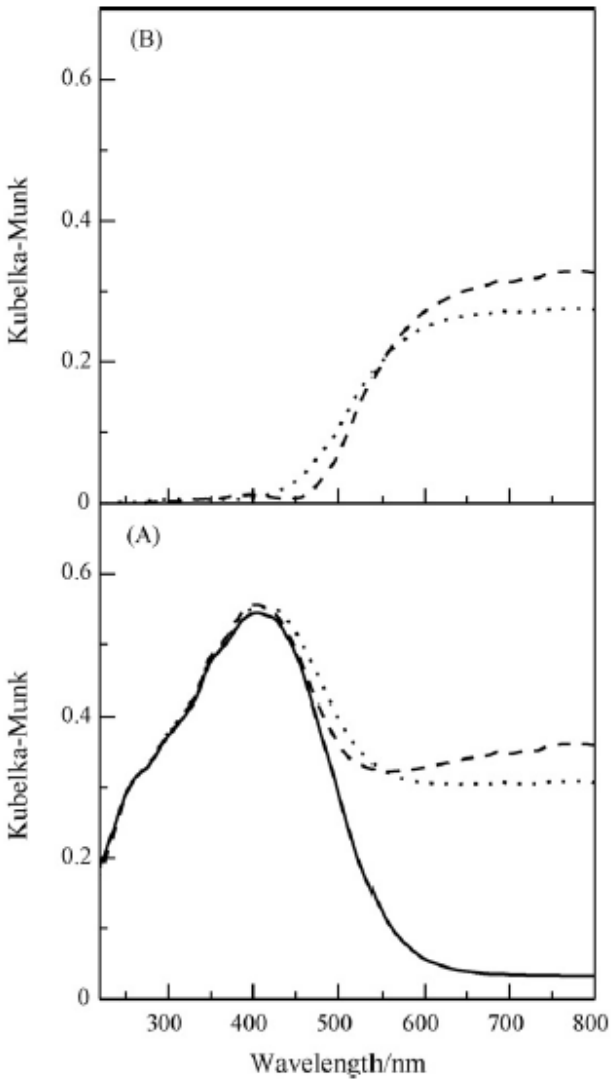

Fig. 1-13　5 wt%Ag 担持 CeO_2 の InSitu UV-vis スペクトル　[85]

1-10-6-3. 物理的構造の改良

ここまでに述べてきたような触媒表面から活性な格子酸素を脱離する高性能な触媒を有効に利用するためには、PM と触媒との接触面積をいかに大きくするかが重要となる。Liu ら[86,87]は、接触面積の向上を目的に、触媒のナノ粒子化の検討を実施している。マイクロ波アシスト熱分解法[86]などの適用により、CeO_2 や Zr, Pr, Sm などを固溶した CeO_2 について調製を行い、40～60 nm 程度の 1 次粒子を有する触媒を得ており、ナノ粒子化によるレドックス特性の向上が PM 酸化反応促進に寄与することが報告されている[87]。Zhang ら[88,89]は、3 次元的にマクロポアを配列した構造をコロイド結晶テンプレート法により調製している（Fig. 1-14）。PM との接触面積が増大し、TGDTA でのカーボン燃焼温度の T50（カーボンの燃焼による半減時温度）

が 77 K 低温化している[88]。Bensaid ら[90]は、共沈熟成法を用いて純 CeO_2 をナノファイバー化〔直径（太さ）： 数 100 nm 程度〕している。ナノ粒子化した CeO_2 と比べて比表面積は約 1/5 と小さくなるものの、PM 酸化活性がより優れている。Zhang ら[88,89]の研究と共通して、単純な比表面積の大きさよりもむしろ接触点を多くできる触媒の形状が重要であることを示している。

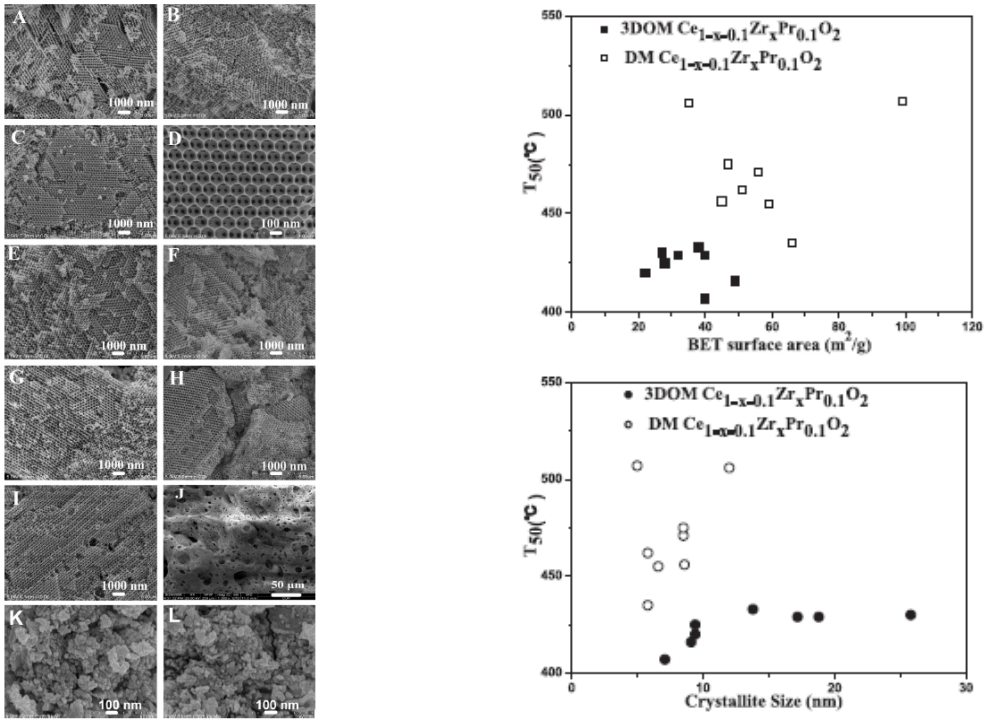

Fig. 1-14　3 次元にマクロポアが配列した構造を有する Ce 系酸化物の SEM イメージ（左）、及び、PM 酸化特性と比表面積や結晶サイズとの関係（左）　[88]

1-11. 本研究の目的と概要

DPF に捕集した PM を酸化除去するための触媒について、その重要課題は、排気ガス温度が低い条件でも PM の除去が可能となるよう、低温酸化活性を高めること、及び PM 酸化時に晒される 1273 K 以上の高温においても高い耐久性を保持することである。不定比性を有する Ce 系酸化物及び Pr 系酸化物は、酸素欠陥を起点に脱離する活性な格子酸素を有効に利用することで、PM 酸化反応の大幅な低温化が期待できる。また、新たな元素を添加/固溶させることで、他の触媒系では実現できていない、反応の低温化と、高温耐久性を両立する優れた触媒を見いだせる可能性がある。本研究では、Ce 系酸化物及び Pr 系酸化物へ第 2 及び第 3 成分を固溶させた触媒をベースとした高活性触媒の探索を実施するとともに、優れた活性を示す触媒組成に特有の PM 酸化反応機構を明らかにすることを目的とした。

本論文は第 4 章までの構成とし、第 2 章以降の概要は以下の通りである。

第 2 章では、単純な 1 元系の酸化物触媒による PM 酸化反応を検討し、PM 酸化活性の向上のために注力すべき材料系を明らかにするとともに、PM 酸化のその場観察を実施し、材料探索及びメカニズム解析を進めていく上での基本的な指針を定めた。その上で、PM 酸化活性に優れる CeO_2 に着目し、さらなる活性向上のために第 2 成分及び第 3 成分までの格子内への固溶を行った触媒を用いての材料探索を実施した。材料探索により見出した低温での PM 酸化活性が優れる 2 元系及び 3 元系の Ce 系複合酸化物材料について、PM 酸化反応の促進に大きく寄与する、酸化物からの活性な格子酸素の脱離特性を検討した。また、実際のディーゼル排気ガス中での PM 酸化反応は酸素リッチな条件にて進行するが、酸素が十分に存在する際の格子酸素の脱離は、酸素交換反応を介して進行することから、同位体酸素を用いた同位体交換反応を解析し、PM 酸化反応との関連性について検討した。反応に寄与する格子酸素については、酸化物の表面及びバルクに分けてその挙動を検討するため、表面からの脱離特性とバルクでの拡散性について定量的に求め、PM 酸化反応との関係を考察した。さらに、酸化物内部で生じる酸素イオンや、電子、ホールなどの伝導性に着目し、格子酸素が PM を酸化する際の電荷キャリアの関与について検討した。

第 3 章では、CeO_2 と同様に PM 酸化活性に優れる酸化物として、PM 酸化触媒を対象とした研究事例が極めて少ない Pr ベース酸化物に着目し、Pr_6O_{11} に対して第 2 成分及び第 3 成分を格子内に固溶した酸化物を調製し、PM 酸化活性をさらに向上させる材料組成を検討した。その結果として、低温活性が優れることが分かった新たな

材料組成について、Ce 系複合酸化物の場合と同様に、酸化物からの活性な格子酸素の脱離特性、及び、PM 酸化反応に大きく寄与する同位体交換反応について解析を行い、PM 酸化反応を促進する主要因について検討を行った。

第 4 章にて上記の結果をまとめ、本研究の総括を行った。

参考文献

[1] 運輸部門における地球温暖化対策, 国土交通省

[2] 環境レポート 2012, 一般社団法人日本自動車工業会

[3] 次世代自動車戦略 2010, 経済産業省

[4] T. Tsujimura, J. Jpn. Petrol. Inst., 2010, 53, 199-212

[5] 次世代自動車・燃料イニシアティブとりまとめ（平成 19 年）, 経済産業省

[6] 2010 年度版 世界主要国の排ガス・燃費規制の行方と自動車需要予測, 総合技研株式会社

[7] M. Matti Maricq J. Aerosol Sci., 2007, 38, 1079-1118.

[8] D. B. Kittelson, J. Aerosol Sci., 1998, 29, 575-588.

[9] C. A. Pope, Environ. Health Perspect. 2000, 108, 713-723.

[10] 伊藤昇平、中村兼仁、デンソーテクニカルレビュー, 2002, 7, 20-28.

[11] 中田輝男, 日本機会学会誌, 2008,111, 540.

[12] J. E. Dec, Proc. Combust. Institute, 2009, 32, 2727-2742.

[13] P. Tandon, A. Heibel, J. Whitmore, N. Kekre, K. Chithapragada, Chem. Eng. Sci., 2010, 65, 4751-4760.

[14] K. Harada, H. Yamada, K. Okamoto, A. Takami, Catal. Surv. Asia, 2010, 14, 176-184.

[15] D. Fino, N. Russo, Ind. Eng. Chem. Res. 2011, 50, 3004–3010.

[16] F. Sbrizzai, P. Faraldi, A. Soldati, Chem. Eng. Sci., 2005, 60, 6551-6563.

[17] 加藤寿仁, 茨木彰一, 松岡克憲, 今井兼久, 三井造船技報, 2010-2, 199, 25-31.

[18] O. Salvat, P. Marez and G. Belot, SAE 2000-01-0473, Detroit.

[19] H. Jung, D. B. Kittelson, M. R. Zachariah, Combust. Flame, 2005, 142, 276-288.

[20] N. Miyamoto, H. Zhixin, O. Hideyuki, SAE 881224, 1988.

[21] G. Skillas, Z. Qian, U. Baltensperger, U. Matter, H. Burtscher, Combust. Sci. 2000, 154, 259–273.
[22] M. Quigley, T. Seguelong, SAE 2002-01-0436.
[23] F. Christodoulou, A. Megaritis, Int. J. Hydrogen Energy, 2014, 39, 2692-2702.
[24] B. Azambre, S. Collura, P. Darcy, J.M. Trichard, P. Da Costa, A. García-García, A. Bueno-López, Fuel Process. Technol., 2011, 92, 363-371.
[25] P. Ciambelli, V. Palma, P. Russo, S. Vaccaro, Catal. Today, 2000, 60, 43-49.
[26] A. Setiabudi, J. Chen, G. Mul, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal.B, 2004, 51, 9-19.
[27] I. Atribak, B. Azambre, A. Bueno Lopez, A. Garcia-Garcia, Appl. Catal. B, 2009, 92, 126-137.
[28] C. J. Tighe, M. V. Twigg, A. N. Hayhurst, J. S. Dennis, Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50, 10480-10492.
[29] B. Azambre; S. Collura, J. M. Trichard; J. V. Weber, Appl. Surf. Sci., 2006, 253, 2296-2303.
[30] M. Jeguirim, V. Tschamber, J. F. Brilhac, P. Ehrburger, Anal. Appl. Pyrolysis, 2004, 72, 171-181.
[31] A. Setiabudi, M. Makkee, J. A. Moulijn, Appl. Catal. B, 2004, 50, 185–194.
[32] A. Setiabudi, M. Makkee, J. A. Moulijn, Appl. Catal. B, 2003, 42, 35-45.
[33] Y. Teraoka, K. Nakano, W. Shangguan, S. Kagawa, Catal. Today, 1996, 27, 107-113.
[34] N. Nejar, M.J. Illa´n-Go´mez, Appl. Catal. B, 2007, 70, 261-268.
[35] H. Bockhorn, S. Kureti, D. Reichert, Top. Catal., 2007, 42-43, 283-286.
[36] Z. Li, M. Meng, F. Dai, T. Hu, Y, Xie, J. Zhang, Fuel, 2012, 93, 606-610.
[37] BAAL van Setten, M. Makkee, J. A. Moulijn, Catal. Rev. Sci. Eng., 2001, 43, 489-564.
[38] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, J. A. Moulijn, J. Catal., 2005, 230, 237-248.
[39] I. Atribak, A. Bueno-Lopez, A. Garcia-Garcia, Catal. Commun., 2008, 9, 250-255.
[40] M. Dhakad, S. S. Rayalu, R. Kumar, P Doggali, S. Bakardjieva, J. Subrt, T. Mitsuhashi, H. Haneda, N. Labhsetwar, Catal. Lett., 2008, 121, 137-143.

[41] N. Guilhaume, B. Bassou, G. Bergeret, D. Bianchi, F. Bosselet, A. Desmartin-Chomel, B. Jouguet, C. Mirodatos, Appl. Catal. B, 2012, 119-120, 287-296.
[42] H. Laversin, D. Courcot, E. A. Zhilinskaya, R. Cousin, A. Aboukaïs, J. Catal. 2006, 241, 456-464.
[43] H. Muroyama, S. Hano, T. Matsui, K. Eguchi, Catal. Today, 2010, 153, 133-135.
[44] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, B. van der Linden, J. A. Moulijn, M. Makkee, Catal. Today, 2007, 121, 237-245.
[45] D. Martin, D. Duprez, J. Phys. Chem., 1996, 100, 9429‑9438.
[46] K. Harada, H. Yamada, A. Takami, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2011, 84, 1374-1382.
[47] G. Mul, F. Kapteijn, C. Doornkamp, J. A. Moulijn, J. Catal., 1998, 179, 258-266.
[48] E. Aneggi, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovalleli, Catal. Today, 2006, 114, 40-47.
[49] R. Jimenez, X. Garcia, T. Lopez, A. L. Gordon, Fuel Process. Technol., 2008, 89, 1160-1168.
[50] X. Wu, D. Liu, K. Li, J. Li, D. Weng, Catal. Commun., 2007, 8, 1274-1278.
[51] F. E. Lopez-Suarez, A. Bueno-Lo´pez, M. J. Illan-Gomez, B. Ura, J. Trawczynski, Top Catal, 2009, 52, 2097–2100.
[52] K. Mizutani, K. Takizawa, H. Shimokawa, T. Suzawa, N. Ohyama, Top. Catal., 2013, 56, 473-476.
[53] H. An, P. J. McGinn, Appl. Catal. B, 2006, 62, 46–56.
[54] G. Pecchi, B. Cabrera, A. Buljan, E.J. Delgado, A.L. Gordon, R. Jimenez, J Alloys Compound., 2013, 551, 255–261.
[55] M. Ogura, K. Morozumi, S. P. Elangovan, H. Tanada, H. Ando, T Okubo, Appl. Catal. B, 2008, 77, 294–299.
[56] K. Krishna, M. Makkee, Catal. Today, 2006, 114, 48–56.
[57] A. L. Kustov, M. Makkee, Appl. Catal. B, 2009, 88, 263–271.
[58] A. L. Kustov, R. Ricciardi, M. Makkee, Top. Catal., 2009, 52, 2058–2062.
[59] D. Fino, N. Russo, G. Saracco, V. Specchia, J. Catal. 2003, 217, 367‑375.
[60] N. Russo, D. Fino, G. Saracco, V. Specchia, J. Catal., 2005, 229, 459-469.
[61] Y. Teraoka, K. Kanada, S. Kagawa, Appl. Catal. B, 2001, 34, 73–78.
[62] T. Nanba, S. Masukawa, A. Abe, J. Uchisawa, A. Obuchi, Catal. Sci. Technol., 2012, 2, 1961–1966.

[63] E. Aneggi, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Appl. Catal. B, 2009, 91, 489–498.
[64] B. Bassou, N. Guilhaume, E. E. Iojoiu, D. Farrusseng, K. Lombaert, D. Bianchi, C. Mirodatos, Catal. Today, 2011, 159, 138–143.
[65] S. R. Seyedmonir, D. E. Strohmayer, G. J. Guskey, G. L. Geoffroy, M. A. Vannice, J. Catal. 1985, 93, 288‑302.
[66] K. Yamazaki, T. Kayama, F. Dong, H. Shinjoh, J. Catal., 2011, 282, 289–298.
[67] K. Shimizu, M. Katagiri, S. Satokawa, A. Satsuma, Appl. Catal. B, 2011, 108-109, 39-46.
[68] K. N. Rao, P. Venkataswamy, B. M. Reddy, Ind. Eng. Chem. Res., 2011, 50, 11960–11969.
[69] G. Corro, U. Pal, E. Ayala, E. Vidal, E. Guilleminot, Top Catal 2013, 56, 467–472.
[70] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, J. A. Moulijn, Catal. Lett., 2005, 99, 203-205.
[71] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B, 2007, 75, 189–200.
[72] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J. A. Moulijn, Top. Catal., 2007, 42–43, 221-228.
[73] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B, 2007, 75, 210–220.
[74] E. Aneggi, C. de Leitenburg, J. Llorca, A. Trovarelli, Catal. Today 2012, 197, 119–126.
[75] E. Aneggi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, Catal. Today, 2012, 181, 108–115.
[76] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, J. Alloys Compd., 2006, 408–412, 1096–1102.
[77] E. Aneggi, M. Boaro, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, Catal. Today, 2006, 112, 94–98.
[78] Z. Zhang, D. Han, S. Wei, Y. Zhang, J. Catal, 2010, 276, 16–23.
[79] J. C. Conesa, Surf. Sci., 1995, 339, 337-352.
[80] I. Atribak, A. Bueno-Lopez, A. García-García, J. Mol. Catal. A, 2009, 103–110.
[81] C. F. Oliveira, F. A.C. Garcia, D. R. Araújo, J. L. Macedo, S. C.L. Dias, J. A. Dias, Appl. Catal. A, 2012, 413– 414, 292– 300.

[82] M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa, D. Zhang, K. Ikeue, Chem. Mater., 2008, 20, 4489–4494.
[83] W. Shan, N. Ma, J. Yang, X. Dong, C. Liu, L. Wei, J. Natural Gas Chem., 2010, 19, 86–90.
[84] E. Aneggi, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli Catal. Today, 2008, 136, 3–10.
[85] K. Shimizu, H. Kawachi, A. Satsuma, Appl. Catal. B, 2010, 96, 169–175.
[86] J. Liu, Z. Zhao, Y. Chen, C. Xu, A. Duan, G. Jiang, Catal. Today, 2011, 175, 117–123.
[87] J. Liu, Z. Zhao, C. Xu, A. Duan, L. Wang, S. Zhang, Catal, Commun, 2007, 8, 220–224.
[88] G. Zhang, Z. Zhao, J. Xu, J. Zheng, J. Liu, G. Jiang, A. Duan, H. He, Appl. Catal. B, 2011, 107, 302–315.
[89] G. Zhang, Z. Zhao, J. Liu, G. Jiang, A. Duan, J. Zheng, S. Chen, R. Zhou, Chem. Commun., 2010, 46, 457–459.
[90] S. Bensaid, N. Russo, D. Fino, Catal. Today, 2013, 216, 57– 63.

第 2 章 CeO_2 系酸化物による PM 酸化

2-1. 緒言

現在ディーゼル（DE）乗用車の排気ガスの後処理システムには、PM を捕集し浄化する機能を有するディーゼルパティキュレートフィルタ（DPF）の搭載が必須となっている。DPF にコートする PM 酸化触媒には、DE 特有の低い排気ガス温度条件でも効率よく PM を酸化除去できるような優れた低温酸化活性が望まれている。その PM 酸化活性に優れ、有望な材料の一つが CeO_2 系酸化物である。

CeO_2 系酸化物は、1980 年代に始まった三元触媒への適用[1]以来、厳しいエミッション規制に対応するための自動車排気ガス用触媒に欠かすことのできない、材料成分の一つである。ガソリンエンジン（GE）の排気ガス浄化おいては、Ce^{3+} と Ce^{4+} に変化する Redox 反応を利用して、排気ガス雰囲気のリーンとリッチの変動を緩衝する作用により、燃料と空気の化学量論組成付近にガス雰囲気を安定させることで、炭化水素、CO 及び NO_x を効果的に浄化することを可能にしている[2, 3]。DE の排気ガス浄化では、CeO_2 系酸化物を酸化触媒に適用すると、Redox 特性[4]や、水性ガスシフト反応[5]により、CO 酸化を促進する。また、同じく酸化触媒上で軽油の未燃成分（SOF：Soluble Organic Fraction）の酸化反応を促進効果があることも報告されている[6]。NOx 浄化触媒に用いる場合は、NO_x 吸着効果[7-10]が知られており、表面塩基性[7]や、高い格子酸素の移動性[10]に起因した高い NO_x 吸着特性を示す。また、アルカリ土類金属などの NO_x 吸蔵材と併せて用いると、その吸蔵材への S 被毒を抑制する[11]。以上のように、自動車排気ガスの浄化反応において CeO_2 系酸化物の効果は多岐に渡り、広く適用されているが、その効果の多くは CeO_2 系酸化物特有の Redox 特性に依存している。

PM 酸化反応においても、CeO_2 系酸化物は有効な触媒材料であるが、特に Ce 以外の添加元素を固溶させた複合酸化物が注目され、研究が進められている。適切な元素を固溶させると、物理的特性として、高い比表面積が保持される効果 [12-14]や、細孔径の拡大による PM と触媒の接触が向上する効果[15]があり、PM 酸化活性の向上に寄与すると考えられる。また化学的な特性として、還元特性[12,13]、酸素貯蔵容量（OSC）[14]、表面酸素の脱離特性[15,16]などが改善し、PM 酸化活性を高めるとされている。これらに加えて、酸素交換特性が PM 酸化反応に支配的な特性の一つと考えられる。DE のように空燃比が常にリーンな状態（酸素が過剰な雰囲気）において

は、CeO_2 系材料は、排気ガス中の酸素を取り込みながら、同時に放出する、いわゆる酸素交換反応が生じる。このときに放出される格子からの酸素が排気ガス中の酸素よりも活性が高く、PM 酸化を促進すると考えられている[12,13,17,18]。酸素交換反応は、各種酸化物で確認されており、Al_2O_3 や SiO_2 でも比較的高温（773 K 及び 973 K）であれば生じる [19] 。交換反応の際の酸素移動は、メタルと酸素の結合の強さ[20]や結合長さ[21]に依存しているが、CeO_2 については酸素欠陥を有するために例外的な特性を示し、低温から酸素の移動が活発に生じる[19]といった効果が知られている。

本研究では、CeO_2 をベースに、DPF 再生時の 1273 K 以上の高温に晒された後も優れた低温活性を発揮する触媒材料を見出すことを目的に材料探索を行なった。その中で、高い耐熱性を重視するため、高温安定性が期待できる、希土類金属や遷移金属などの種々の元素を CeO_2 格子内に固溶することによる効果に注目した。PM 酸化触媒に関して固溶による複合化に着目した研究は数多くあるが、本研究のように高い耐熱性を重視した研究は限定される。また、固溶の効果に関する研究はほとんどが 2 元系までの酸化物にとどまっており、3 元系の CeO_2 酸化物の研究に関する報告はほとんどない。CeO_2 への第 2 及び第 3 成分元素の組合せ次第で、さらなる低温活性の向上や、新規な PM 酸化メカニズムの発現の可能性もあると考え、3 元系までの複合酸化物を検討した。さらに、優れた低温 PM 酸化活性が確認された材料組成について、PM 酸化反応促進のメカニズムの解明を進めた。CeO_2 系酸化物の還元特性や酸素交換反応特性を調べ、活性な格子酸素の脱離機構について検討した。また、同位体酸素条件での拡散焼鈍を行なったサンプルの SIMS による深さ方向の同位体酸素の分布から、酸化物のバルク内及び表面を区別した酸素拡散性の解析を行なった。さらに、電気化学測定により反応に寄与しうるキャリアの種類の同定を行なった。

2-2. 本章のまとめ

Redox 特性を有する CeO_2 系酸化物を用いて、高い耐熱性と PM 酸化の低温活性を両立する触媒の探索を実施した。耐熱性を重視して、希土類金属や遷移金属などの元素を CeO_2 へ固溶する複合化の効果について検討し、従来の研究ではほとんど実施されていない第 3 元素の固溶まで実施した。

CeO_2 へ添加する第 2 成分のうち、Ce と同様に 3 価と 4 価の異原子価を取る性質を持った Pr 及び Fe がカーボン酸化の低温活性を向上させる効果があった。特に Pr が酸化開始温度を最も低温化させたが、Pr を添加する条件において、酸化開始温度が最

も低温化した組成は $Ce_{0.7}Pr_{0.3}O_2$ であった（T_i＝581 K）。$Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_2$ に担持する酸化物成分としては、MnO_2 が最もカーボン酸化開始温度の低温化に寄与した。

Pr と同時に各種の第 3 成分を固溶させた結果、Nd, Sm, La といった 3 価安定の元素のときに、約 35 K 程度のカーボン酸化開始温度の低温化を示した。このうち第 3 成分として La を選択した条件において、カーボン酸化開始温度が最も低温化した組成は $Ce_{0.65}La_{0.15}Pr_{0.20}O_2$（$T_i$＝548 K）であった。

CeO_2 への Pr 及び La の固溶により、カーボン酸化反応の低温活性が大幅に向上した要因を明らかにするための解析を行なった。真空条件での O_2-TPD において、1073 K まで酸素脱離が生じない CeO_2 に Pr を固溶させると、590 K 付近から酸素脱離が生じ、さらに La を固溶させることで、低温域（600~700 K）での酸素脱離量が著しく増加した。また、TG-DTA を用いた不活性ガス及び還元ガス条件（673 K）の酸素脱離特性の測定においても、Pr 固溶により還元雰囲気での脱離が生じ、さらに La を固溶させると、還元雰囲気及び不活性雰囲気のいずれでも脱離が生じた。Pr 量が一定のまま Ce を La で置換すると、脱離量が減少する現象が見られたことから、酸素の脱離に Ce の還元反応が関与し、Pr の価数変化で形成された酸素欠陥によって進みやすくなる Ce の還元反応が、酸素脱離特性向上に関与することが示唆された。Ce（La,Pr）複合酸化物の La 添加量を変化させた場合の酸素不定比量の変化から、酸素脱離特性が、還元ガス中では Ce 量に依存し、不活性ガス中では酸素欠陥量に依存する可能性が示された。Ce（La,Pr）複合酸化物の La 添加量を変化させたときの不活性ガス中での酸素不定比量の変化は、カーボン酸化活性の変化と傾向が一致し、カーボン酸化活性において酸素欠陥の増加による格子酸素の脱離促進が重要な役割を果たしていると考えられる。

CeO_2 に対して、Pr 及び La を固溶すると低温での酸素交換反応が促進された。同位体交換の結果から導出した気－固相間の交換速度定数は Pr 及び La の固溶により増加し、見かけの活性化エネルギーが小さくなることが確認された。また、Ce（La,Pr）複合酸化物における気－気相間の同位体交換反応では、格子酸素の交換反応への関与が示された。気－気相間の交換速度定数は、気－固相間と大きく変わらず、活性な格子酸素が表面交換反応に深く関与し、容易に脱離しやすい性質が示唆された。同位体酸素（$^{18}O_2$）を取り込んだ Ce（La,Pr）複合酸化物によるカーボン酸化反応では、$C^{18}O^{18}O$ の生成が最も低温から始まり、酸素交換反応により脱離する格子酸素（^{18}O）の低温活性がカーボン酸化反応の低温化に寄与していることを確認した。

同位体酸素（$^{18}O_2$）中での拡散焼鈍の後に SIMS 分析を行い、そのプロファイルから Fick の法則を用いて表面交換係数（k）と格子拡散係数（D）を導出した。いずれの係数も Pr 及び La の固溶により増加し、特に、酸素交換反応に深く関係する表面交換係数の増加が顕著であった。

CeO_2 への Pr 及び La の固溶は、電気伝導度を向上させるとともに、電気伝導における活性化エネルギーが低下した。酸素分圧依存性を検討した結果から、高酸素分圧領域でのホール／酸化物イオン、及び、低酸素分圧領域での電子／酸化物イオンの混合イオン伝導性が確認された。また、酸素濃淡起電力測定の結果から、Pr 及び La の固溶で酸化物イオン伝導性も向上した。

以上のような解析結果から、Pr 及び La を固溶させる効果としては、Pr による電子伝導性の向上と、La により酸素イオン伝導性が向上する結果として混合イオン伝導性の性質が強まることが、活性な格子酸素による低温でのカーボン酸化活性を向上させたと結論付けた。

参考文献

[1] M. Shelf, R. W. McCabe, Catal. Today, 2000, 62, 35.

[2] J. Kaspar, P. Fornasiero, and M. Graziani, Catal. Today, 1999, 50, 285.

[3] C. K. Narula, J. E. Allison, D. R. Bauer, H. S. Gandhi, Chem. Mater., 1996, 8, 984.

[4] Q. Yu, X. Wu, C. Tang, L. Qi, B. Liu, F. Gao, K. Sun, L. Dong, Y. Chen, J. Colloid Interface Sci., 2011, 354, 341.

[5] E. Becker, P. Thormahlen, T. Maunula, A. Suopanki, M. Skoglundh, Top. Catal., 2007, 42-43, 421.

[6] R. J. Farrauto, R. M. Heck, Catal. Today, 1999, 51, 351.

[7] M. Haneda, T. Morita, Y. Nagao, Y. Kintaichi, H. Hamada, Phys. Chem. Chem. Phys., 2001, 3, 4696.

[8] S. Philipp, A. Drochner, J. Kunert, H. Vogel, J. Theis, E. S. Lox, Top. Catal, 2004, 30/31, 235.

[9] J. A. Rodriguez, T. Jirsak, S. Sambasivan, D. Fischer, A. Mati, J. Chem. Phys., 2000, 112, 9929.

[10] M. Piacentini, M. Maciejewski, A. Baiker, Appl. Catal. B, 2007, 72, 105.

[11] D. H. Kim, J. H. Kwak, J. Szanyi, X. Wang, G. Li, J. C. Hanson, C. H. F. Peden, J. Phys. Chem. C, 2009, 113, 21123.
[12] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, J. A. Moulijn, J. Catal., 2005, 230, 237-248.
[13] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, B. van der Linden, J. A. Moulijn, M. Makkee, Catal. Today, 2007, 121, 237-245.
[14] E. Aneggi, C. Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovalleli, Catal. Today, 2006, 114, 40-47.
[15] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B, 2007, 75, 189–200.
[16] E. Aneggi, C. de Leitenburg, A. Trovarelli, Catal. Today, 2012, 181, 108– 115.
[17] K. Harada, Y. Tsushio, A. Takami, Science and Technology in Catalysis, Kodansha/Elsevier, Tokyo, 2007, 601.
[18] A. Bueno-Lopez, K. Krishna, M. Makkee, J. A. Moulijn, Catal. Lett., 2005, 99, 203-205.
[19] D. Martin, D. Duprez, J. Phys. Chem. 1996, 100, 9429−9438.
[20] C. Doornkamp, M. Clement, V. Ponec, J. Catal., 1999, 182, 390−399.
[21] Z. Li; R. Haugsrud, T. Norby, Solid State Ionics 2011, 184, 42−46.

第 3 章　Pr_6O_{11} 系酸化物による PM 酸化

3-1. 緒言

Pr_6O_{11}系酸化物は、CeO_2系酸化物と同様に典型的な不定比性の酸化物であり、Pr^{4+}とPr^{3+}の価数変化により、Redox反応を容易に生じる特性を有している。このPrをベースとした酸化物を触媒に適用した研究は古くから行われているものの、CeO_2に比べると非常に少ない。その中で代表的なものとしては、PrO_xによるCO酸化反応[1-5]、NO酸化反応[6]や、N_2O酸化反応[7]の研究があり、PrO_xの高い酸化特性について報告されている。Takasuらは、PrO_xがCOやNOの酸化反応に優れる要因として、TPDによる解析結果からPrO_xのバルク内での酸素拡散が速いこと[1,3,6]、その結果として、酸素脱離後に表面に欠陥が生じても速やかに酸素が補給されることで、格子酸素による酸化が速いと報告している[1,3]。また、Otsukaら[7]も、同様にPrO_xのバルク酸素の表面反応への関与について報告しているが、同位体を用いて交換反応を解析し、PrO_xによる酸素交換反応は、表面酸素だけが関わるのではなく、バルクの格子酸素の入れ替わり（スクランブル）を通じて起こることを明らかにしており、多くの格子酸素が触媒反応に関与する可能性を示唆している。また、C2-炭化水素の合成にPrO_xを用いた研究もあり、Asamiら[8]は、メタンとCO_2を原料としたエタンやエチレンの合成において、PrO_xがC2選択性に優れることを報告している。また、Poirierら[9]は、メタンの酸化カップリング反応におけるPrO_xの有効性を報告している。Asamiら[8]や、Poirierら[9]は、PrO_xが不安定な酸素を多く有する効果について言及しており、CeO_2よりも容易に生じるレドックス反応による脱離酸素が重要な役割を担っている。このPrO_xの優れたレドックス特性は、他の不定比性酸化物では見られない、PrO_xの特異的な性質が関与していると考えられる。そのPrO_xの性質とは、幾種類かの類似した化学量論組成の安定相[Pr_nO_{2n-2}, (n =4, 7, 9, 10, 11, 12, ∞)]を持ち[10]、昇温条件において酸化状態が速やかに変化しながら容易に酸素の脱離が生じるというものである。

Prの効果としては、第2章で述べたように、CeO_2に固溶する元素として、カーボン酸化活性の向上に有効であり、同様のPrの固溶効果については、他の研究者らによる報告もなされている通りである[11-15]。しかしながら、こうした比較的少量のPrを添加する研究に対して、Prリッチの酸化物をPM酸化触媒に適用した

研究はほとんどない。上述の通り、Pr_6O_{11}系酸化物はCeO_2系酸化物と類似した性質に加えて、CeO_2系酸化物には無いPr_6O_{11}系酸化物特有の酸素の吸蔵及び放出の性質も有しており、CeO_2系酸化物とは異なる反応機構によりカーボン酸化活性を高められる可能性が期待される。カーボン酸化反応における優れた低温酸化活性と高い耐熱性の両立を目的として、Pr_6O_{11}をベースに材料探索を行った。第2章にて述べたCeO_2系酸化物と同様に、高温安定性が期待できる、希土類金属や遷移金属を中心とした元素を格子内に固溶する効果に注力して検討を行った。また、優れた低温PM酸化活性が確認された材料組成について、PM酸化反応促進のメカニズムの解明を進めた。Pr_6O_{11}系酸化物特有のカーボン酸化反応メカニズムに着目し、同位体交換反応解析及びO_2-TPDにより、酸化物内部の格子酸素の反応挙動について検討を行なった。

3-2. 本章のまとめ

高い耐熱性と PM 酸化反応の低温活性を両立する触媒の探索のため、CeO_2 と同様に Redox 特性を有する Pr_6O_{11} 系酸化物を用いて、希土類金属や遷移金属などを Pr_6O_{11} の格子内に固溶させる効果に着目した検討を行なった。

Pr_6O_{11} への第 2 成分として固溶させた元素の中で、カーボン酸化開始温度の低温化の効果が高かったのは、Bi であった。Pr_6O_{11} への Bi 添加量は、20 mol%（$Pr_{4.8}Bi_{1.2}O_{11}$）のときに最もカーボン酸化開始温度を低温化させる効果が高く、それ以上添加すると、不活性な結晶相が混在することにより活性が低下した。

$Pr_{4.8}Bi_{1.2}O_{11}$ に添加する第 3 成分としては、Ce, Fe, Ni といった、価数変化を生じる元素がカーボン酸化開始温度の低温化に効果が高く、特に Ce を添加した場合が最も低温活性に優れた。Pr 量を固定して Ce 量を変化させると、$Pr_{4.8}Ce_{0.6}Bi_{0.6}O_{11}$（Ce＝10 mol%）が最もカーボン酸化開始温度を低温化させた（T_i ＝ 541 K）が、XRD により結晶相を特定した結果、この組成での著しい酸化開始温度の低温化には CeO_2 の第 2 相の析出が伴っていた。ことから、Pr（Bi）複合酸化物上に生じた CeO_2 相がカーボン酸化活性の向上に関与している可能性が示唆された。

Pr_6O_{11} への Bi 及び Ce の添加により、カーボン酸化反応の低温活性が大幅に向上した要因を明らかにするための解析を行なった。カーボンを共存させない一定温度条件での同位体交換反応を解析した結果、Bi や Ce の添加による交換反応の促進は認められず、気－固相間の交換速度定数は Pr_6O_{11} で最も大きくなった。見かけの活性化エネ

ルギーについては、両成分の添加により小さくなったが、アレニウスプロットの頻度因子の比較から、Pr_6O_{11} は交換反応の活性点が多いことが、酸素交換反応特性に優れる要因として推定された。O_2-TPD での格子酸素の脱離温度についても、Bi や Ce の添加により低温化が生じておらず、カーボン酸化活性の向上との関連性は見られなかった。

一方で、カーボンが共存する条件においては、Bi と Ce の添加により、低温からより多くの格子酸素が脱離し、カーボン酸化反応を促進した。カーボンの存在によって酸素交換特性が大きく変化したことから、$Pr_{4.8}Ce_{0.6}Bi_{0.6}O_{11}$ では、カーボンによる表面還元により活性サイト（酸素欠陥）が生成されることがカーボン酸化反応のドライビングフォースであり、さらに生成された酸素欠陥を起点として活性な格子酸素をカーボンへの供給を促進する機構が、低温でのカーボン酸化活性の向上につながっていると推定された。

参考文献

[1] Y. Takasu, M. Matsui, Y. Matsuda, Chem. Lett., 1981, 605-608.

[2] Y. Takasu, M. Matsui, Y. Matsuda, J. Catal. 1986, 98, 568-571.

[3] Y. Takasu, M. Matsui, Y. Matsuda, J. Catal., 1982, 76, 61-64.

[4] 高須 芳雄, 中島 実, 河村 和則, 松田 好春, 日本化学会誌, 1989, 5, 802-806.

[5] Y. Borchert, P. Sonstrom, M. Wilhelm, H. Borchert, M. Baumer, J. Phys. Chem. C 2008, 112, 3054-3063

[6] Y. Takasu, M. Matsui, H. Tamura, S. Kawamura, Y. Matsuda, I. Toyoshima, J. Catal., 1981, 69, 51-57.

[7] 大塚 潔, 斎藤 太一, 舘 隆広, 森川 陽, 触媒, 1984, 26, 354-356

[8] K. Asami, K. Kusakabe, N. Ashi, Y. Ohtsuka, Appl. Catal. A, 1997, 156, 43-56.

[9] M. G. Poirier, R. Breault, S. Kaliaguine, A. Adnot, Appl. Catal., 1991, 71, 103-122

[10] V. Thangadurai, R. A. Huggins, W. Weppner, J Solid State Electrochem, 2001, 5, 531-537

[11] A. Bueno-Lopez, Appl. Catal. B 2014, 146, 1-11.

[12] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J.A. Moulijn, Appl. Catal. B 2007, 75, 189-200.

[13] K. Krishna, A. Bueno-Lopez, M. Makkee, J.A. Moulijn, Top. Catal. 2007, 42-43, 221-228.

[14] M. A. Małecka, L. Kępiński, W. Miśta, Appl. Catal. B 2007, 74, 290-298.

[15] K. Harada, T. Oishi, S. Hamamoto, T. Ishihara, Bull. Chem. Soc. Jpn. 2013, 86, 963-967.

第 4 章　総括

4-1. 本研究の総括

地球規模での環境問題に対応する高性能な自動車用排気浄化触媒の開発が急務となっている。排気ガス成分のうち、ディーゼル車などから排出が多いパティキュレート（PM）を酸化反応により除去する触媒において、その重要課題は、ディーゼル車特有の排気ガス温度が低い条件でも PM 酸化が可能な低温酸化活性を高めることと、PM の異常燃焼時の高温条件下でも劣化が小さく優れた活性を保持することである。本研究では、還元特性が優れ、活性な格子酸素を容易に脱離する特性がある不定比性酸化物に着目し、PM 酸化反応の低温化と熱耐久性の向上を両立する新たな材料の探索と、PM 酸化性能が向上するメカニズムを明らかにする検討を実施した。触媒の高性能化のためには、熱耐久性を重視し、酸化物への置換固溶を行い、十分な研究がなされてない第 3 成分の添加まで行うことで、第 1～3 成分の元素間の相互作用による新たな効果の発現を狙った。また、PM 酸化性能向上に関与する主要因を明らかにするためのアプローチとして、格子酸素の脱離特性を始めとし、触媒表面上での酸素交換反応、酸化物の表面及びバルクでの酸素拡散性、酸化反応に関与するキャリアの挙動、などの視点から詳細な反応機構の検討を実施した。

第 **1** 章は序論として、本研究の背景及び、PM 酸化触媒に関する従来の研究についてまとめるとともに、本研究の目的及び意義を明確にした。

第 **2** 章では、希土類金属や遷移金属などの元素を CeO_2 に固溶することを目的として添加した複合酸化物による、高活性な PM 酸化材料の探索を行なった。CeO_2 に添加する第 2 成分として、Ce と同様に 3 価／4 価の異原子価を取る Pr 及び Fe がカーボン酸化開始温度の低温化の効果が高く、このうち Pr を添加した条件において、$Ce_{0.7}Pr_{0.3}O_2$ の組成比で最も酸化開始温度が 581 K と低温になった。Pr と同時に第 3 成分を添加した結果、Nd, Sm, La といった 3 価で安定な元素が高い添加効果を有しており、約 35 K 程度のカーボン酸化開始温度の低温化が認められた。第 3 成分として La の添加量を変化させた結果、酸化開始温度を最も低温化する最適組成（$Ce_{0.8}La_{0.15}Pr_{0.2}O_2$）が存在した（カーボン酸化開始温度：548 K）。Pr 及び La を固溶することで CeO_2 のカーボン酸化反応が促進されるメカニズムについて検討した。

真空条件や還元条件において、酸素脱離が生じない CeO_2 に対して、Pr の固溶は低温からの酸素脱離を発現させる効果があり、さらに La を固溶すると、低温からの脱離を促進した。Pr 固溶の効果の一因として、Pr イオンの価数変化による酸素欠陥の形成が Ce の還元を促進していると推定した。また、La の固溶による酸素欠陥の増加に伴い不活性ガス中での酸素脱離量（酸素不定比性）は増大し、カーボン酸化活性における La 添加量依存性と傾向が一致したことから、カーボン酸化活性向上に酸素欠陥量の増加が寄与していると考えられる。酸素同位体（$^{18}O_2$）を用いた同位体交換反応を評価した結果から導出した気-固相間の交換速度定数は、Pr 及び La の固溶により増大し、見かけの活性化エネルギーの低減についても確認された。Ce（La,Pr）複合酸化物の気－気相間の交換速度定数は気－固相間と大きく変わらず、バルクの格子酸素が表面交換反応に関与しやすいことが示唆された。同位体酸素（$^{18}O_2$）を取り込んだ Ce（La,Pr）複合酸化物によるカーボン酸化反応において、格子酸素（^{18}O）の低温脱離性がカーボン酸化反応の低温化に寄与していることを確認した。同位体酸素（$^{18}O_2$）中での拡散焼鈍後の SIMS 分析結果から導出した表面交換係数（k）と格子拡散係数（D）は、いずれの係数も Pr 及び La の固溶により増加し、特に、表面での酸素交換に深く関係する表面交換係数の増加が顕著であった。Pr 及び La の固溶効果として、電気伝導の活性化エネルギーの低減と、酸化物イオン伝導性の向上を確認した。また、電気伝導度における酸素分圧依存性から、高酸素分圧領域でのホール／酸化物イオン、及び、低酸素分圧領域での電子／酸化物イオンの混合イオン伝導性が確認された。これらの解析結果から、Pr 及び La を固溶させる効果としては、混合イオン伝導性の性質が強まることが、活性な格子酸素による低温でのカーボン酸化活性を向上させていると結論付けた。

第 **3** 章では、希土類金属や遷移金属などの元素を Pr_6O_{11} に固溶することを目的として添加した複合酸化物による、高活性な PM 酸化材料の探索を行なった。Pr_6O_{11} に添加した第 2 成分の中で、カーボン酸化開始温度の低温化に Bi が最も有効であり、最も低温化が生じる最適な添加量は 20 mol%であった。$Pr_{4.8}Bi_{1.2}O_{11}$ への第 3 成分としては、Ce, Fe, Ni といった、価数変化を生じる元素の効果が高いことを明らかにした。最も効果の高かった Ce を固溶した Pr（Ce,Bi）複合酸化物において、Ce 量の最適化を行った結果、$Pr_{4.8}Ce_{0.6}Bi_{0.6}O_{11}$ の組成において 541 K までカーボン酸化開始温度が低温化した。このときの結晶構造は、CeO_2 の析出を生じており、Pr（Bi）複合

酸化物へ CeO_2 を担持した形態であった。そこで、析出した CeO_2 の還元特性がカーボン酸化活性に寄与したと推察した。また、Pr_6O_{11} に Bi 及び Ce を添加することによりカーボン酸化反応の低温活性が向上するメカニズムについて検討した。酸素交換反応特性は、Bi や Ce の添加による向上は見られず、気-固相間の交換速度定数は、純粋な Pr_6O_{11} が最も大きくなった。アレニウスプロットにおいて両成分の添加による見かけの活性エネルギーの低減は認められたが、頻度因子の値が Pr_6O_{11} の方が大きく、Pr_6O_{11} は交換反応が生じる活性点が多く有することが推定された。一方で、カーボンが存在する条件下では、Bi 及び Ce の添加により、格子酸素の低温での脱離が促進され、カーボン酸化反応を促進した。O_2-TPD 測定の結果から、Pr_6O_{11} 特有の複数の酸素脱離ピークは、Bi 及び Ce の添加で単一のピークに変化し、バルク内の酸素拡散の向上が示唆された。これらの結果から、カーボン非共存下で律速になると考えられる脱離ステップの反応がカーボンの還元反応により促進されると考えられ、カーボンによる表面還元に依存したメカニズムが $Pr_{4.8}Ce_{0.6}Bi_{0.6}O_{11}$ の特徴であることと、酸化物表面がカーボンで還元され形成される酸素欠陥が活性サイトとなり活性な格子酸素の脱離が促進されるメカニズムにより、低温での優れたカーボン酸化活性を有していることが示唆された。

4-2. 今後の課題と将来展望

本研究において、Pr_6O_{11} 系複合酸化物ではカーボンによる酸化物表面の還元による酸素欠陥の生成ステップに依存したメカニズムにより優れたカーボン酸化活性を示す可能性が分かった。一方、CeO_2 系複合酸化物では、カーボンの還元反応に依存せずに比較的容易に酸素欠陥を通じた格子酸素の脱離が生じ、優れたカーボン酸化活性を示すと考えられる。実使用環境下では、PM と触媒の接触が良好な条件と乏しい条件のいずれにおいても、効率よく PM を酸化除去する必要があり、2 つのメカニズムを融合させた材料の設計が、高性能な PM 酸化触媒を実現する一つの手段と考えられる。

堆積した PM を速やかに酸化除去するは、接触性の低い PM の酸化が課題になる。接触性が低くなるのは、PM の酸化が進行し、酸化された部分に隙間が生じる場合や、エンジンオイル成分が灰分（Ash）となって堆積し、PM と触媒の接触を妨げる場合である。このような条件下においても、PM を速やかに酸化できる触媒が望まれると考えられ、CeO_2 系複合酸化物のようなカーボンとの接触に依存しない材料系を高性

能化の指針としながら、格子酸素が触媒から脱離後も活性な状態で固体表面をスピルオーバーしながらカーボンを酸化するような材料を見出していく必要がある。また、高性能化を進めていく上では、貴金属やレアアースなどの希少な資源の使用を可能な限り低減していくことも求められる。そのためには、本研究において Pr（Bi,Ce）酸化物から CeO_2 が析出した触媒形態において、高いカーボン酸化活性が示されており、この知見に基づいて、少量のレアアース金属を表面のみに微細に担持する触媒系を探索していくことで、レアアースを大幅に削減しながら、高活性な触媒を見出す可能性があると期待される。

また、本研究においては、活性な格子酸素の脱離反応や交換反応の量的な考察はできたものの、活性な酸素の種類（O^{2-}, O_2^{2-}, O_2^-, O^-など）の影響までは踏み込んだ検討を行わなかった。カーボン酸化反応の低温活性に寄与する酸素の種類と量の両面から解析を行うことで、さらに高度な材料探索が可能になると考えられ、触媒の設計に重要な知見を与えると期待される。