

遷移金属添加による Ag/ZrO₂ の PM 燃焼特性の改良

竹田光平・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

Promoting Effect of Transition Metal Additives on the Catalytic Performance of Ag/ZrO₂ for the Oxidation of Particulate Matter (PM)

Kohei Takeda, Masaaki Haneda

Advanced Ceramics Research Center, Nagoya Institute of Technology
10-6-29, Asahigaoka, Tajimi, Gifu 507-0071, JAPAN

The addition of various transition metals (Mn, Co, Rh, Pd, Pt) caused an enhancement of the catalytic performance of Ag/ZrO₂ for the oxidation of particulate matter (PM). In order to gain the knowledges leading to the development of highly active catalysts, the detail investigation was performed for Co-doped Ag/ZrO₂. The optimum Co loading was found to be 1.0 wt%. The results of H₂-TPR/TPO revealed that a large amount of active oxygen species can be supplied by the combination of Ag and Co species via the Ag – Co interaction, resulting in high PM oxidation activity.

Keywords: Soot oxidation, Ag/ZrO₂, Catalyst, Transition metal additive

1. はじめに

ディーゼル排ガスには一酸化炭素 (CO)、未燃燃料 (HC)、窒素酸化物 (NO_x)、粒子状物質 (PM) などの人体や環境に有害な成分が含まれており、現在は触媒などから構成される後処理装置により無害化されている。これら有害成分の中で PM は、固体炭素の微粒子 (すす)、未燃燃料の高沸点成分や潤滑油からなる可溶性有機成分 (SOF)、燃料中の硫黄に由来するサルフェートなどから構成される固体成分であり、ディーゼル・パティキュレート・フィルター (DPF) を利用することで 99% 以上の低減が達成されている。しかし、長期間 PM を捕集すると DPF が目詰まりし、背圧上昇にともなうエンジン燃焼効率の低下が起こる。そのため捕集された PM を定期的に除去することによる DPF の再生が必要である。上述のように、PM はすすや SOF などの有機成分からなることから燃焼による PM の除去、つまり DPF の再生が可能となる。PM 燃焼には 600°C 以上の温度が必要であるが、通常走行時のディーゼル排ガス温度は 150 ~ 300°C と低いため、燃料の一部を排気システム中で燃焼させるなどして PM 燃焼に必要な温度を確保する方法がとられている。この方法ではディーゼルエンジンの特徴である低燃費性を犠牲にしており、できるだけ低温で PM 燃焼を実現することが望まれている。また最近では、直噴型ガソリン車においても PM の排出規制がかけられており、ガソリン・パティキュレート・

フィルター (GPF) においても同様の機能向上が求められている。

化学反応の促進には触媒の利用が有効である。不均一系の触媒反応は多くの場合、固 (触媒) – 気 (反応成分) 反応もしくは固 (触媒) – 液 (反応成分) 反応であり、触媒表面に反応成分が吸着することで反応が進行する。一方、PM 燃焼は、固 (触媒) – 固 (PM) – 気 (酸化剤) の三相が関わる反応であり¹⁾、通常の触媒開発とは異なる視点からの研究戦略が必要である²⁾。例えば、Pt 触媒は多くの研究者によって有効性が検証されているが³⁻⁶⁾、これは酸素よりも強力な酸化剤である NO₂ をその場 (in situ) 合成することで PM 燃焼の低温化が実現されている。また比較的融点が低く、かつ効果的に酸素を活性化できるアルカリ成分などを含む溶融塩型の触媒では、これら触媒成分が担体表面を移動して PM と効率的に接触することで PM の低温燃焼が可能であると知られている^{7,8)}。また酸素吸放出能 (OSC) を有する酸化セリウム系材料^{9,10)} や酸素イオン伝導性を持つ酸化ジルコニウム系複合酸化物¹¹⁾ も高い PM 燃焼性能を示すことが報告されている。

上述した触媒の中で、Pt 触媒は一部の DPF システムに実用化されていたが¹²⁾、最近になって Ag 触媒の実用化が発表された¹³⁾。当初、Ag 触媒による PM 燃焼のメカニズムは全く解明されていなかったが、環境 TEM を活用することで Ag が担体表面を移動して PM と接触す

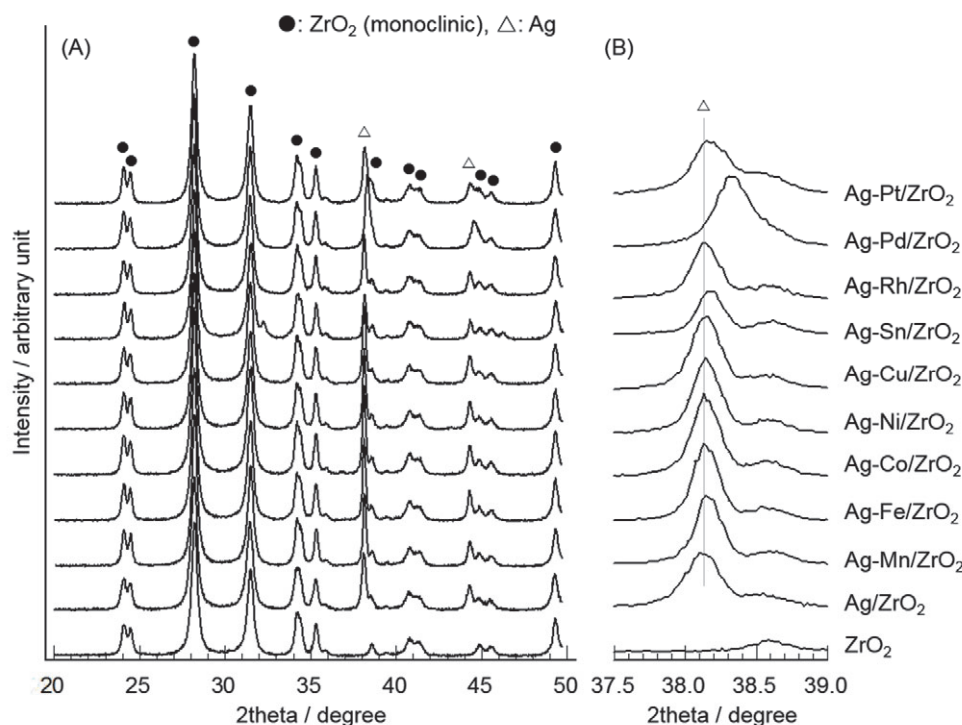


Fig. 1 XRD patterns of transition metal (1 wt%) doped Ag/ZrO₂.

ること PM 燃焼が進行する現象が観察された¹⁴⁾。これは Ag が融解して移動しているのではないことから溶融塩型には含まれず、触媒移動型と呼ばれている。Ag 触媒に関する研究例は多く、例えば CeO₂ や ZrO₂ が有効な担体であること¹⁵⁻¹⁷⁾、粒子形状を制御することで PM 燃焼活性が向上することなどが報告されている¹⁸⁾。Ag は融点が低いため耐久性が課題とされてきたが、Pd と複合化することにより耐久性だけでなく、PM 燃焼性能も向上することも明らかにされている¹⁹⁾。

現在、ディーゼル車の排ガス温度は 150 ~ 300°C 程度であるが、燃費のさらなる向上により排ガス温度が低温化する傾向にある。そのため、さらに低温で PM 燃焼を実現できる触媒の開発が必要である。本研究では、Ag 触媒の更なる活性向上につながる知見を見出すことを目的として、Ag/ZrO₂ への遷移金属の添加効果を検討した。Ag-Pd 複合化触媒の有効性は報告されているが、他の有効な添加物に関する報告はない。本研究の成果が更なる触媒改良に繋がることが期待できる。

2. 実験

Ag/ZrO₂ は、第一稀元素製 ZrO₂ (RC-100) に硝酸銀水溶液を含浸・乾燥・焼成（空气中 600°C、5 時間）することで調製した。Ag 担持率は 10 wt% とした。遷移金属 (Co, Ni, Fe, Cu, Mn, Pt, Pd, Sn, Rh) の添加は、調製した Ag/ZrO₂ 粉末に金属塩水溶液 (Co (NO₃)₂·6H₂O, Ni (NO₃)₂·6H₂O, Fe (NO₃)₃·9H₂O, Cu (NO₃)₂·3H₂O, Mn (NO₃)₂·6H₂O, Pt (NO₂)₂(NH₃)₂, Pd (NO₃)₂,

SnCl₄·5H₂O, Rh (NO₃)₂) を含浸・乾燥・焼成（空气中 600°C、5 時間）することにより行った。遷移金属の添加量は 1 wt% とした。また Co 添加量が 0.5、2 wt% の Co/Ag/ZrO₂ 触媒および Co/ZrO₂ 触媒も調製した。

触媒キャラクタリゼーションとして、XRD (Rigaku, MiniFlex-II, 30 kV, 15 mA)、TEM (JEOL, JEM-2100, 200 kV)、H₂-TPR/TPO 測定を行った。H₂-TPR/TPO 測定は、所定量の触媒を石英製反応管に充填し、5% H₂/Ar 気流中 (40 ml·min⁻¹)、10°C·min⁻¹ で 600°C まで昇温することにより H₂-TPR プロファイルを測定した。Ar 気流中で室温まで冷却後、5% O₂/Ar に切り替え 10°C·min⁻¹ で 600°C まで昇温することにより TPO プロファイルを測定した。

PM 燃焼反応は、固定床流通式反応装置を用い、モデル PM として Aldrich 製のカーボンブラック (CB) と触媒をタイトコンタクト (Tight Contact) させる方法で行った。触媒と CB の重量比が 30:1 になるようにメノウ乳鉢により 10 分間混合した試料を秤量 (100 mg) し、石英製反応管に充填後、10% O₂/N₂ 気流中 (500 ml·min)、100°C で 30 分間、前処理を行った。その後、700°C まで 10°C·min⁻¹ で昇温し、CB と酸素の反応により生成する CO₂ をガス分析装置 (Horiba, PG-230) により連続的に分析した。

3. 結果と考察

3.1 遷移金属添加 Ag/ZrO₂ の PM 燃焼特性

Fig. 1 (A) には調製した遷移金属添加 Ag/ZrO₂ の

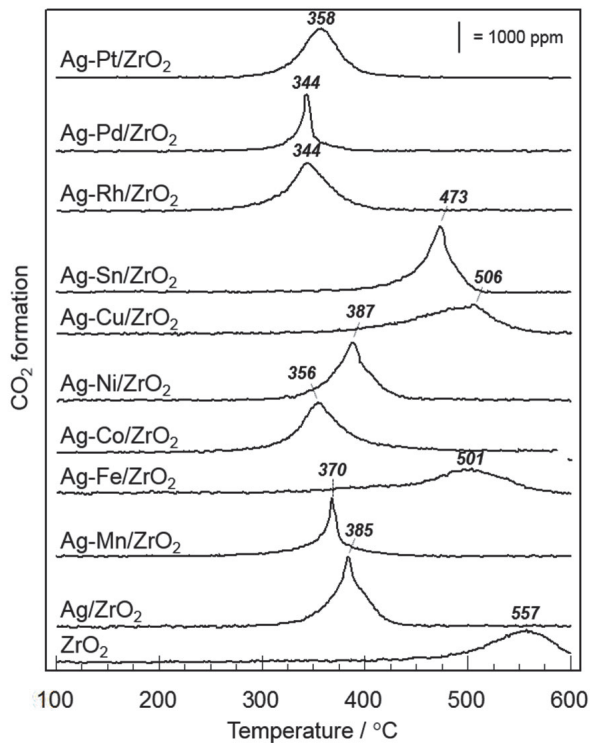


Fig. 2 CO₂ formation profiles in CB oxidation in the presence of transition metal (1 wt%) doped Ag/ZrO₂ catalysts in tight contact mode.

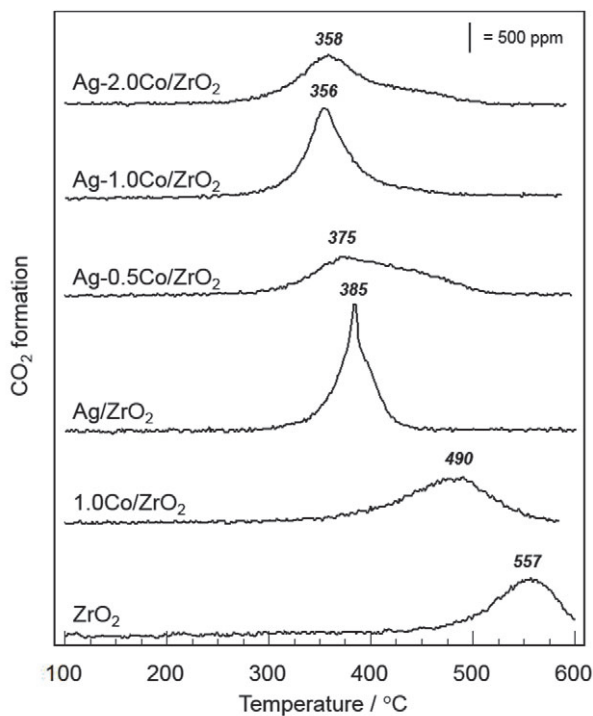


Fig. 3 CO₂ formation profiles in CB oxidation in the presence of Ag-Co/ZrO₂ catalysts with different Co contents in tight contact mode.

XRD パターンを示す。ベースとして用いた ZrO₂ の結晶構造は単斜晶であり、Ag を担持することによる結晶構造への影響は見られなかった。また Ag/ZrO₂ では $2\theta = 38.1^\circ$ 付

近に Ag に帰属されるピークが検出された。Ag/ZrO₂ への遷移金属の添加による ZrO₂ の結晶構造の変化ならびに添加した遷移金属に帰属されるピークは認められなかった。これは遷移金属の添加量が 1 wt% と少量のためであり、また ZrO₂ への固溶は起こっていないことを示唆している。Fig. 1 (B) には Ag に帰属される $2\theta = 38^\circ$ 付近の拡大図を示す。Pd を除く遷移金属添加による Ag のピークにシフトは見られず、合金の生成は確認できなかった。一方、Pd を添加した Ag/ZrO₂ では Ag に由来するピークの高角度側へのシフトが観察された。Ag⁺ のイオン半径が 1.15 Å、Pd²⁺ のイオン半径が 0.86 Å であることから、AgPd の合金が形成されていると推察できる。

Fig. 2 には遷移金属添加 Ag/ZrO₂ の CB 燃焼反応における CO₂ 生成の温度プロファイルを示す。CB のみでは 650°C 以上で燃焼が起こるが、担体である ZrO₂ と混合することで CB の燃焼温度は 550°C 付近に低下した。CB 燃焼には ZrO₂ 単独でも有効であるが、Ag/ZrO₂ との混合により CB の燃焼温度は更に低温化し、CB の燃焼ピーク温度は 385°C となった。これは Ag/ZrO₂ 上で活性化された酸素種が CB 燃焼に有効に作用していることを示唆する結果である。また Fig. 2 から明らかにように、遷移金属添加 Ag/ZrO₂ の CB 燃焼特性は添加した金属種により大きく異なる。Fe、Ni、Cu、Sn を添加した触媒では、Ag/ZrO₂ と比較して CB 燃焼温度は高温側にシフトした。一方、Mn、Co、Rh、Pd、Pt の添加により CB 燃焼温度は低温側にシフトし、Ag/ZrO₂ の触媒特性が向上することがわかった。中でも Pd や Rh などの貴金属種との複合化が有効であった。これは AgPd 複合化触媒が有効であるとの既報の結果とよく一致している。本研究の成果として特に興味深い点は、遷移金属種である Co を添加することにより、AgPd や AgRh と同等の CB 燃焼特性が実現されたことである。AgCo の複合化効果はこれまで報告されておらず、新しい知見である。

3.2 Co 添加 Ag/ZrO₂ の PM 燃焼特性

Fig. 3 には Co 添加量の異なる Ag-Co/ZrO₂ の CB 燃焼反応における CO₂ 生成の温度プロファイルを示す。0.5 wt% の Co を添加した場合、CB 燃焼温度は Ag/ZrO₂ とほぼ同程度であるが、CO₂ 生成ピークがブロードになり、Co 添加により CB の燃焼速度が低下することがわかった。一方、1～2 wt% の Co 添加により、CB 燃焼温度が 385°C から 355°C まで低温化し、Co による反応促進効果が見られた。ただし、添加量が 2 wt% の場合は、CO₂ 生成ピークが若干ブロード化したことから、Co の最適添加量は 1 wt% であることがわかった。Fig. 3 には比較として測定した Co/ZrO₂ の CO₂ 生成プロファイルも示すが、Ag/ZrO₂ と比較して高温で CB 燃焼が起こ

ることから、Ag-Co/ZrO₂ の高い CB 燃焼特性は Ag と Co の複合化効果によって発現したものと考えられる。

3.3 Ag-Co/ZrO₂ の高い PM 燃焼特性の要因

Ag/ZrO₂ への Co 添加による PM 燃焼特性向上の要因を調べるため、種々のキャラクタリゼーションを行った。Fig. 4 には Co 添加量の異なる Ag-Co/ZrO₂ の XRD パターンを示すが、Co 添加量によらず、ほぼ同じ XRD パターンが観察された。ZrO₂ や Ag の結晶構造に対する Co の影響は小さいことを示唆している。Fig. 5 には Ag/ZrO₂ と Ag-1.0Co/ZrO₂ の TEM 像と TEM 写真に丸で示した領域の EDS スペクトルを示す。元素分析の結

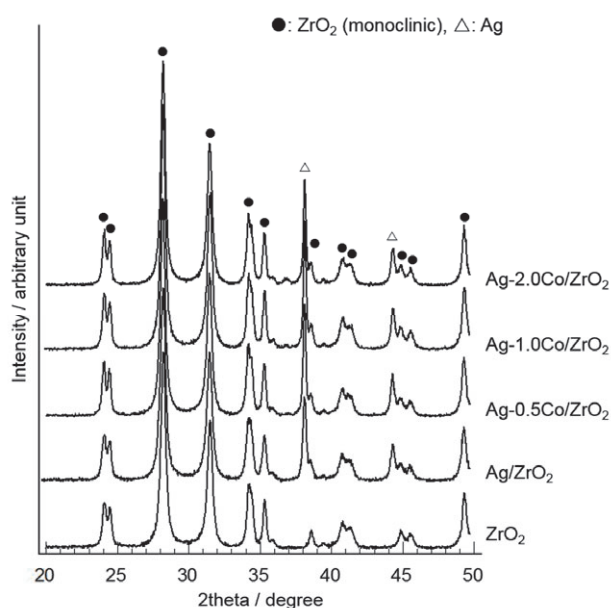


Fig. 4 XRD patterns of Co-doped Ag/ZrO₂.

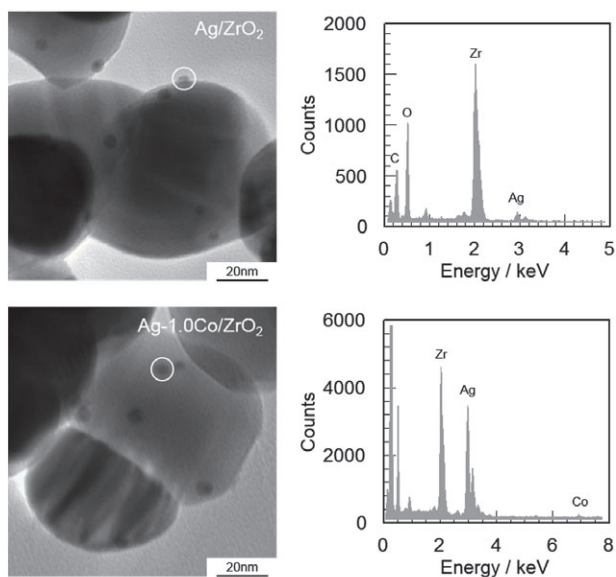


Fig. 5 TEM images of Ag/ZrO₂ and Ag-1.0Co/ZrO₂ and EDS spectra acquired at the point shown by circle.

果、いずれの触媒においても 3 nm 程度の Ag 粒子の存在が観察され、Co 添加による Ag 粒子の粗大化は見られなかった。また興味深いことに、Ag-1.0Co/ZrO₂ では Ag 粒子の近傍に Co が存在している様子が明らかとなった。Ag と Co が何らかの相互作用をしていることが推察される。

PM 燃焼反応においては活性化された酸素種が重要な役割を担っていることが推察される²⁰⁾。そこで Ag と Co の相互作用により酸素種の挙動が異なるものと考え、H₂-TPR/TPO 測定を実施した。Fig. 6(A)に示すように、Ag/ZrO₂ では 200°C 以下の温度域に水素消費ピークが観察された。これは Ag 粒子表面に酸素種が存在することを示唆する結果である。また Co/ZrO₂ では 100 ~ 200°C にブロードなピークと 330°C にシャープなピークが観察された。酸化コバルトは 200 ~ 450°C の温度域で Co³⁺ → Co²⁺ → Co⁰ の逐次的な還元が進行することが知られており²¹⁾、Co/ZrO₂ で観察された 2 種類のピークは低温側から Co³⁺ → Co²⁺、Co²⁺ → Co⁰ に帰属することができる。一方、Ag-Co/ZrO₂ では Ag 粒子表面の酸素種に帰属される 50 ~ 100°C 付近のピークと Co²⁺ → Co⁰ による 330°C にピークが観察され、Ag 種と Co 種が共存していることが H₂-TPR から確認できた。Ag-Co/ZrO₂ の水素消費ピーク面積は、Ag と Co 含有量が同じにも関わらず Ag/ZrO₂、Co/ZrO₂ と比較して大きいことは興味深い点である。これは Ag と Co の相互作用により、活性な酸素種の生成量が増大していることを示唆する結果である。Fig. 6(B) には H₂-TPR 後に測定した TPO プロファイルを示す。ピーク面積は触媒に取り込まれる酸素量に相当するが、Ag-Co/ZrO₂ で最も多く、かつ低温から酸素の取り込みが可能であることがわかる。以上の結果より、Ag と Co を複合化することで、Ag 表面の酸素種だけでなく Co 種からも活性な酸素種の供給が可能となり、このような触媒表面での酸化還元 (Redox) 挙動の改善が高い PM 燃焼性能を示した要因と考えられる。

4. まとめ

高い PM 燃焼特性を示す Ag/ZrO₂ の更なる性能改良を目指し、遷移金属の添加効果について検討した。Fe、Ni、Cu、Sn は negative な効果を与えたが、Mn、Co、Rh、Pd、Pt の添加により PM 燃焼特性は向上した。Co 添加 Ag/ZrO₂ について詳細な検討を行い、最適な Co 添加量は 1 wt% であること、Ag 粒子近傍に Co 種が存在すること、Ag と Co の複合化効果により PM 燃焼に有効な酸素種が供給されることを明らかにした。Ag 触媒の PM 燃焼性能向上につながる知見を得ることができた。

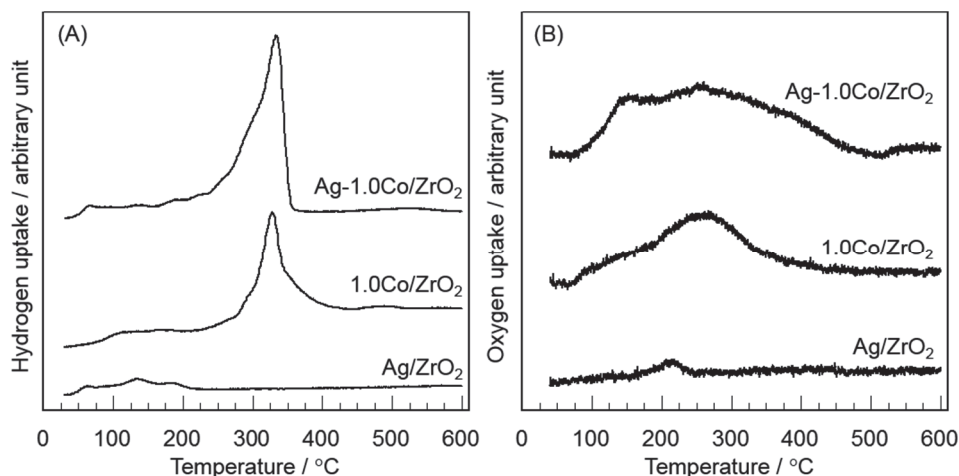


Fig. 6 (A) H_2 -TPR and (B) TPO profiles of Ag/ZrO_2 , 1.0Co/ZrO_2 and Ag-1.0Co/ZrO_2 .

REFERENCES

- 1) B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Catal. Rev.*, **43**, 489-564 (2001).
- 2) 小渕 存、内澤 潤子、難波 哲哉、自動車技術会 No.16-15 シンポジウム 講演番号 20154800 (2016).
- 3) S. Liu, X. Wu, D. Weng, M. Li, J. Fan, *Appl. Catal. B*, **138-139**, 199-211 (2013).
- 4) J. Oi-Uchisawa, A. Obuchi, A. Ogata, R. Enomoto, S. Kushiyama, *Appl. Catal. B*, **21**, 9-17 (1999).
- 5) P. Hawker, N. Myers, G. Huthwohl, H.Th. Vogel, B. Bates, L. Magnusson, P. Bronnenberg, *SAE Technical Paper*, 970182 (1997).
- 6) K. Krishna, A. Bueno-López, M. Makkee, J.A. Moulijn, *Appl. Catal. B*, **75**, 201-209 (2007).
- 7) Y. Imada, N. Kakuta, A. Ueno, K. Yoshida, *Chem. Lett.*, **27**, 363-364 (1998).
- 8) R. Kimura, S.P. Elangovan, M. Ogura, H. T. Okubo, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 14892-14898 (2011).
- 9) M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa, D. Zhang, K. Ikeue, *Chem. Mater.*, **20**, 4489-4494 (2008).
- 10) M. Haneda, R. Taguchi, M. Hattori, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **123**, 414-418 (2015).
- 11) K. Harada, H. Yamada, A. Takami, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **84**, 1374-1382 (2011).
- 12) <http://www.jmj.co.jp/diesel/crt.html>
- 13) http://www.mitsui-kinzoku.co.jp/news/pdf/2008/topics_080423.pdf
- 14) 柿崎 慶喜、古川 孝裕、諫山 彰大、若林 誉、第116回触媒討論会、講演番号 3G17 (2015).
- 15) E. Aneggi, J. Llorca, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, A. Trovarelli, *Appl. Catal. B*, **91**, 489-498 (2009).
- 16) T. Nanba, S. Masukawa, A. Abe, J. Uchisawa, A. Obuchi, *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 1961-1966 (2012).
- 17) K. Shimizu, H. Kawachi, S. Komai, K. Yoshida, Y. Sasaki, A. Satsuma, *Catal. Today*, **175**, 93-99 (2011).
- 18) M. Haneda, A. Towata, *Catal. Today*, **242**, 351-356 (2015).
- 19) 都築 宏一郎、松尾 雄一、青柳 聡、大中 真之、高原 亮策、古川 孝裕、若林 誉、柿崎 慶喜、自動車技術会論文集、**47**, 293-298 (2016).
- 20) T. Nanba, S. Masukawa, A. Abe, J. Uchisawa, A. Obuchi, *Appl. Catal. B*, **123-124**, 351-356 (2012).
- 21) M. Haneda, Y. Kintaichi, N. Bion, H. Hamada, *Appl. Catal. B*, **46**, 473-482 (2003).