

ディーゼル PM 燃焼触媒の局所構造解析 Local structure analysis of soot combustion catalyst

池上啓太, 村田祐一郎, 町田正人
Keita Ikeue, Yuichiro Murata, Masato Machida

熊本大学大学院自然科学研究科
Kumamoto University

CeO₂に高い酸化還元能を示す MnO_xを複合すると、CeO₂と比べて高いPM燃焼活性を発現することを見出し、活性向上に寄与する局所構造について検討した。XAFS、Raman、ESRによる解析の結果、MnO_xとの複合によりCeの第二配位圏の構造が変化しCe-O-Mn結合がCeO₂表面近傍に形成することを明らかにした。このような局所構造を有するMnO_x-CeO₂はCeO₂単独に比べて高い酸素吸蔵放出能を示した。MnO_xの高い酸化還元性と表面近傍のCe-O-Mnサイトとの共存が、格子酸素の反応性を向上させ、優れたPM燃焼活性を発現する要因である。

キーワード：PM燃焼、触媒、MnO_x-CeO₂

背景と研究目的：

ディーゼルエンジンはガソリンエンジンと比べてCO₂排出量が少なく、地球温暖化を抑制できることから高い関心が寄せられている。しかしながら、粒子状物質(PM)が排ガス中に含まれるため、低温でPMを燃焼浄化する触媒の開発が求められている。CeO₂はPM燃焼に高活性を示すことが知られている。MnO_xとCeO₂との複合によりPM燃焼開始温度が低下し、高い活性が発現する[1-3]。このような活性の向上は、複合体の構造に起因すると考えられるが、MnO_x-CeO₂系の詳細な構造は解析されておらず、平衡相での固溶体形成も報告されていない。本研究では、PM低温着火に有効な構造—活性相関の解明を目的としてMnO_x-CeO₂複合酸化物の局所構造を検討した。

実験：

(*n*)MnO_x-(1-*n*)CeO₂複合酸化物はアンモニア共沈法で合成した[1]。キャラクタリゼーションには、XRD、Raman、ESR、TG-DTA、TPDおよびXAFSを用いた。Ce K端XAFSは透過法により室温大気中および5%H₂/He気流中での昇温還元条件下(昇温速度: 10°C/min)で測定した。触媒とカーボンブラック(CB、三菱化学: MA7)との重量比4:1のtight-contact混合物を用いて、燃焼触媒特性をTG/DTAを用いて測定した。燃焼活性は得られたTG/DTA曲線における重量減少開始温度(*T*_i)および発熱ピーク強度(Δ)で評価した。

結果および考察：

Table 1に(*n*)MnO_x-(1-*n*)CeO₂の燃焼活性を示す。CeO₂にMnO_xを複合することにより、*T*_iは低下し*n*=0.25付近で最小となり、表面積は*n*=0.25で最大値を示した。よって、*n*=0.25を最大のPM燃焼活性を示す最適組成とした。最適組成のMnO_x-CeO₂は、CeO₂単独とほぼ同様の立方晶螢石型構造に起因するXRDパターンを与えた。CeO₂の格子定数はMnO_xとの複合により5.41Åから5.35Å(*n*=0.25)へと減少した。Ramanスペクトルでは、*n*の増加に伴い、Mn₂O₃に帰属されるバンドが出現するとともに、CeO₂のF_{2g}対称性に特徴的な460cm⁻¹のピーク

Table 1 Lattice parameter, surface area and PM combustion activity of (*n*)MnO_x-(1-*n*)CeO₂

<i>n</i>	<i>a</i> ₀ / Å	BET / m ² ·g ⁻¹	<i>T</i> _i / °C	Δ / μV
0	5.41	65	347	500
0.25	5.35	80	328	560
0.50	5.32	64	323	580
0.75	5.33	55	346	570
1.0	—	16	407	540

*a*₀: lattice parameter of cubic fluorite-type phase.

が低波数側にシフトした。このようなシフトは粒子サイズの減少または固溶相の形成によって起こる。さらに、ESR により Mn の状態を調べたところ、CeO₂ 内部に高分散状態で同形置換した Mn 種に帰属される ESR シグナルが認められた。以上の結果から、Mn の一部は CeO₂ 表面で固溶相を形成し、Ce-O-Mn 結合を伴う局所構造を有することがわかった。

燃焼反応では格子酸素の挙動が重要な因子として挙げられる。還元雰囲気下における Ce 周囲の近接酸素の挙動を XAFS により調べた。Fig.1 および Fig.2 に 5%H₂/He 気流中での昇温還元下における CeO₂ および MnO_x-CeO₂(n=0.25)の Ce K 端 EXAFS および各温度における Ce-O 結合の配位数をそれぞれ示す。いずれの触媒も、温度の上昇とともに格子酸素の脱離に基づいて、Ce-O 結合の配位数の減少が認められた。MnO_x-CeO₂ の Ce-O 配位数変化は CeO₂ よりも大きく、350-500°Cの間で顕著であった。この結果は表面近傍での固溶相の形成により格子酸素の移動度が増加したことに起因すると示唆される。

以上の結果から、MnO_x-CeO₂ 複合酸化物では、MnO_x の高い酸化還元性と固溶相形成による Ce-O-Mn サイトの共存が格子酸素の反応性を向上させ、優れた PM 燃焼活性を示すと考えられる。

期待されること及び今後の課題：

本研究で得られた知見は、過酸化水素やオゾンなどの酸化剤を必要としない独創的な次世代の実用プロセス創成にも繋がる。シックハウス原因物質の VOC を始めとする有機物の常温酸化分解、PM の低温燃焼、消毒剤、殺菌剤などの環境分野のみならず、気体酸素を用いないノンエアロビック選択酸化、重合開始剤など合成化学分野でも適用可能な画期的な触媒として期待される。

参考文献：

- [1] K. Ito, K. Kishikawa, A. Watajima, K. Ikeue, M. Machida, *Catal. Comm.*, 8, 2176 (2007).
- [2] D. Zhang, Y. Murata, K. Kishikawa, K. Ikeue, M. Machida, *J.Ceram. Soc. Jpn*, 16, 230 (2008).
- [3] M. Machida, Y. Murata, K. Kishikawa, D. J. Zhang, K. Ikeue, *Chem. Matter.*, 20, 4489 (2008).

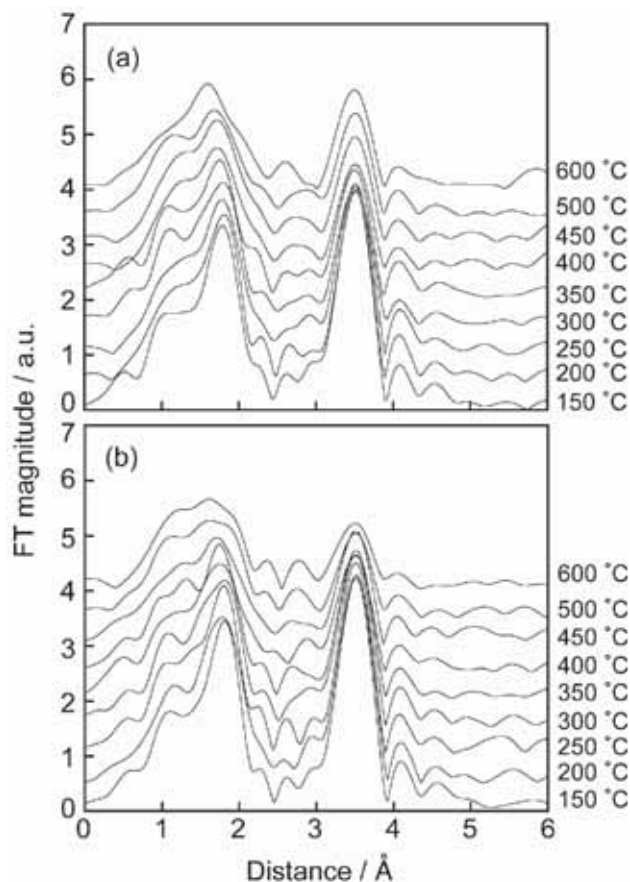


Fig. 1 Fourier transforms of Ce K-edge EXAFS for (a) CeO₂ and (b) MnO_x-CeO₂(n=0.25) measured in 5% H₂/He flow. Heating rate is 10°C/min.

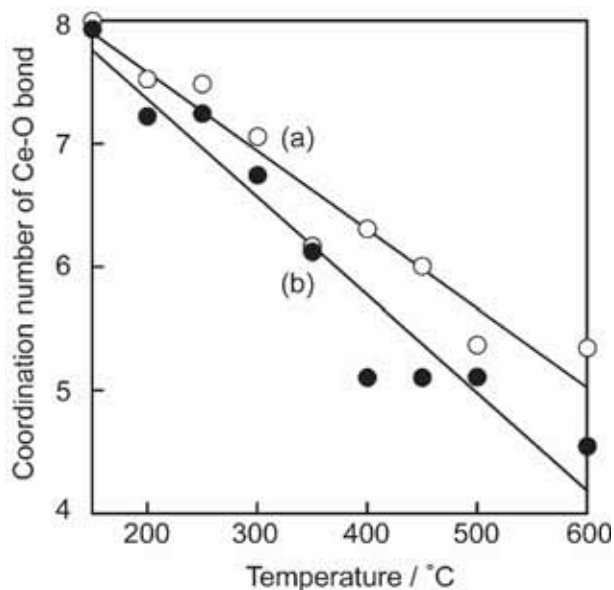


Fig. 2 The temperature dependence of coordination number of Ce-O bond determined from Ce K-edge EXAFS for (a) CeO₂ and (b) MnO_x-CeO₂(n=0.25) measured in 5% H₂/He flow. Heating rate is 10°C/min.