

論文・解説

43

SKYACTIV-D用PM酸化触媒の高性能化技術 Advanced PM Oxidation Catalyst Technology for SKYACTIV-D

馬場 誉士*1 原田 浩一郎*2 滝沢 知也*3
Takashi Baba Koichiro Harada Tomoya Takizawa
山田 啓司*4 重津 雅彦*5 高見 明秀*6
Hiroshi Yamada Masahiko Shigetsu Akihide Takami

要約

小型乗用車用ディーゼルエンジンの排出ガス中に含まれるパティキュレートマター (PM) の除去には、触媒担持型ディーゼルパティキュレートフィルタ (DPF) がコスト・搭載性の観点から有効であり、近年のPM排出規制値の対応のためには必須の技術となっている。触媒担持型DPFによるPMの酸化除去において、自動再生における燃費悪化の抑制のために、PM酸化速度向上による再生時間の短縮が求められる。マツダではこれまで、酸素交換反応により脱離する酸化活性の高い酸素によってPMを酸化する高酸素イオン伝導材料に着目し、速やかなPMの酸化除去を実現してきた。今回、高酸素イオン伝導材料のPM酸化反応に関与する電子の伝導性を高めることと、PMが主に反応する材料表面に貴金属を局部的に集中させる技術により、優れたPM酸化性能を有する触媒材料を開発した。

Summary

To reduce PM emissions from light diesel passenger cars, the use of catalyzed diesel particulate filters (DPF) is effective in terms of cost and mountability, and these filters are becoming increasingly important to meet PM emissions regulations. During the oxidation of trapped PM using the catalyzed DPF, it is necessary to shorten the duration for fuel injection by improving the PM oxidation rate so as to reduce fuel consumption. Mazda has been putting the focus on high-oxygen ion conducting materials, which have high oxygen exchange property and facilitate active PM oxidation, and achieved speedy PM reduction. This time, a new catalyst material having superior PM oxidation performance has been developed by raising electronic conductivity involved in PM oxidation reaction of high oxygen ion conducting materials and by using a technique to increase the concentration of precious metals locally on the material surface where PM is mainly oxidized.

1. はじめに

ディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンと比較して、熱効率が高く、CO₂の排出が少ないことから、温室効果ガスの低減に有効である。また、優れた運動性能を有しており、欧州を中心に広く普及している。しかし、ディーゼルエンジンにおいては、排出ガス中に含まれる粒子状物質 (Particulate Matter : PM) の低減が大きな課題となる。このPMの低減のために、小型乗用車用ディーゼルエンジンでは、搭載性及びコストの観点から、触媒担持型DPFが採用されている。ところが、小型乗用車用ディーゼルエンジンの排気ガス温度は、高負荷運転時を除いて、捕集し

たPMを自己燃焼で酸化除去するのに十分な温度が得られない。そのため、DPF上に捕集されたPMの量が一定量を超えた際には、排気ガス温度を上昇させる再生処理を行う必要がある。再生処理における排気ガス温度の上昇には、メイン噴射による燃焼行程後の追加の噴射 (ポスト噴射) が必要となり、燃費の悪化につながる。再生時間が長いとポスト噴射量が増えるため、熱効率に優れるというディーゼルエンジンのメリットを減少させてしまう。そのために、DPFに担持されるPM酸化触媒には、捕集したPMを速やかに酸化除去することが求められる。

マツダではこれまで、触媒表面だけでなく、触媒内部の酸素を活性酸素として利用できる高酸素イオン伝導材料に

*1~6 技術研究所
Technical Research Center

着目し、これにより速やかなPMの酸化除去を実現してきた^{(1),(2)}。今回、更なるPM酸化反応促進を目的とし、高酸素イオン伝導材料の電子伝導性の向上及び、材料表面の酸化能力を高める貴金属の担持状態に着目し、優れたPM酸化触媒を開発したのでこれを紹介する。

2. 触媒担持型DPFによるPMの酸化

触媒担持型DPFの内部構造をFig. 1に示す。排出ガスに含まれるPMは、DPF内部において、セラミックスからなる多孔質壁によって捕集される。捕集されたPMは、多孔質壁にコーティングされた触媒によって酸化される。PMの酸化反応 ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) を促進するためには、触媒からの反応性の高い酸素種でPMを酸化することが有効となる。マツダが開発した高酸素イオン伝導材料からなるPM酸化触媒は、Fig. 2に示すように、気流中酸素を内部に取り込むと同時に活性化格子酸素を放出する酸素交換反応に優れている^{(1),(2)}。この特性により、PMに活性化酸素を多量に供給することができるため、優れたPM酸化速度を実現することが可能である。

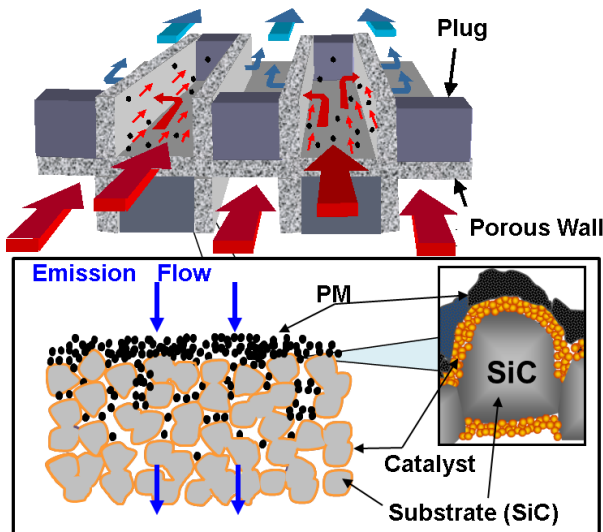


Fig. 1 Internal Structure of a Catalyzed DPF

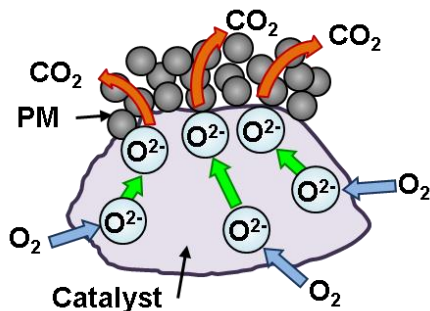
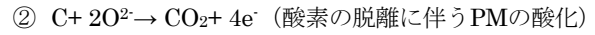
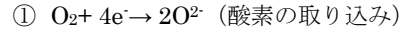


Fig. 2 PM Oxidation Reaction over the Oxide-ion Conducting Material

3. 触媒材料コンセプト

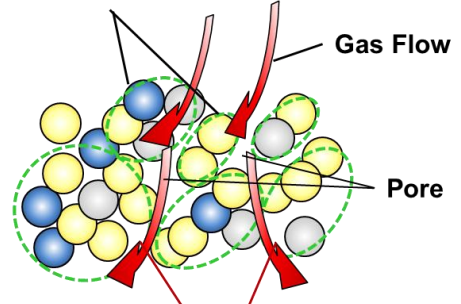
PM燃焼を促進するために、酸素イオン伝導材料の更なる酸素交換能の向上を検討した。酸素交換に伴うPM酸化反応の反応式は、



で表されるが、反応式で示されるように、電子の授受が必要となる。そこで、酸素イオン伝導材料に高い電子伝導性を付与することがPM酸化反応促進につながると考え、電子伝導性を高める元素として、Prの添加を検討した。

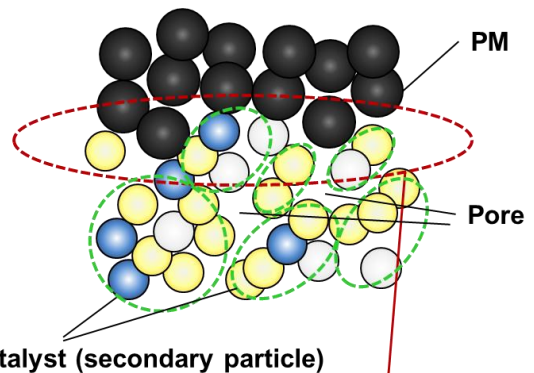
a) Gas Purification with a Catalyst

Catalyst (Secondary Particle)



・Gas reacts with a catalyst both over the surface and in the bulk through pore.

b) PM Oxidation over a Catalyst



・PM reacts with a catalyst mainly over the surface.

Fig. 3 Difference between Gas-catalyst and PM-catalyst Reaction

Fig. 3に示すように、触媒によるガス浄化反応は、ガスが、触媒粒子の凝集体である触媒2次粒子中の細孔内に容易に拡散し、反応が進む。一方、固体であるPMの酸化反応は、大半のPMは触媒の細孔よりも大きいいため、細孔内

に入り込むことができず、触媒2次粒子表面の接触反応が主体である。そのため、触媒2次粒子表面に活性なサイトとなる貴金属を局所的に集めることで、高酸素イオン伝導性材料による酸化活性を更に向上できると考えた。

4. 実験方法

4.1 触媒仕様

酸素イオン伝導性に優れたZr-Nd-O（従来触媒）および、PrもしくはCeを置換固溶したZr-Nd-Pr-O、Zr-Nd-Ce-O（Pr及びCeは等mol量を添加）を共沈法により調製した。各触媒の物理的特性をTable 1に示す。各触媒は、DPF再生時のPMの酸化で曝される高温条件を考慮し、800℃24hの高温エージング処理後のものを用いた。

Table 1 Surface Areas and Pore Volumes for Samples

	Surface Area (m ² /g)		Pore Volume (cm ³ /g)	
	Fresh	Aged	Fresh	Aged
Zr-Nd-O	104	61	0.58	0.52
Zr-Nd-Pr-O	37	28	0.23	0.12
Zr-Nd-Ce-O	85	78	0.60	0.46

4.2 触媒の物理化学特性の評価

(1) 酸素吸蔵放出特性

CeやPrを含む酸化物で生じる、価数変化を伴った酸素吸蔵放出反応について、H₂ガスを用いた昇温還元法（H₂-TPR）による解析を行った。解析には整粒したペレット状の触媒を用いて、雰囲気中のH₂と触媒に吸蔵されるO₂との反応によって生成されるH₂O濃度を測定することで、昇温過程での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

気相中酸素と格子酸素の酸素交換反応特性⁽²⁾については、同位体トレーサ法を用いて解析した。解析には酸素吸蔵放出特性評価と同様に、ペレット状に加工した触媒を用いた。同位体酸素（¹⁸O₂）を流通させ、触媒内部酸素（¹⁶O）との反応で生成する酸素種（¹⁶O₂、¹⁶O¹⁸O）の濃度を四重極質量分析計で測定した。脱離した¹⁶Oの量から、酸素交換反応特性を評価した。

(3) 格子酸素によるPM酸化反応の解析

酸素交換反応で脱離する格子酸素によるPM酸化反応について、同様に、同位体トレーサ法を用いて解析した。触媒粉末とカーボンブラックの重量比4：1として、めのう乳鉢を用いて1分間混合するタイトコンタクト条件で処理した試料を用いた。Fig. 4に示すように、ガラスチューブに試料を挿入した状態で同位体酸素を流通させ、昇温によって触媒内部酸素（¹⁶O）及び雰囲気中酸素（¹⁸O）で酸

化され生成する各一酸化炭素及び二酸化炭素種（C¹⁶O、C¹⁶O₂、C¹⁶O¹⁸O）の濃度を四重極質量分析計で測定した。放出された¹⁶Oを含む一酸化炭素及び二酸化炭素種の量から、格子酸素によるPM酸化性能を評価した。

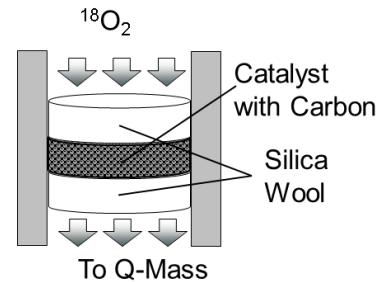


Fig. 4 Schematic of Test Method for Carbon Oxidation Property

(4) 電気伝導度測定

各触媒の酸素イオン伝導性や電子伝導性について検討するために、電気伝導度を測定した。測定試料の加工として、触媒粉末をプレスしてディスク状に成形し、1000℃で焼成した後に、切削・研磨により矩形上に成形し、電極を取り付けた。直流四端子法を用いて、電気伝導度の温度依存性及び酸素分圧依存性を評価した。

4.3 PM酸化性能評価

(1) モデルガスによるPM酸化性能評価

PM酸化性能をモデルガス条件で評価した。評価装置の概略図及びモデルガス条件をFig. 5に示す。

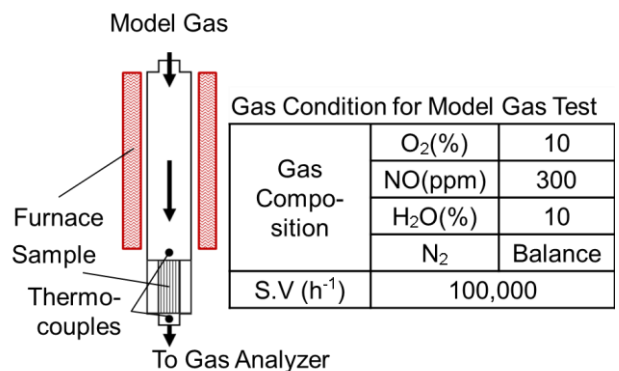


Fig. 5 Evaluation Apparatus and Test Conditions for Model Gas Evaluation Using a Catalyzed DPF Sample

DPF担体には材質がシリコンカーバイド（SiC）のものを用いた。触媒をコーティングした担体から評価用試料（25cm³）を抜き出し目封じ加工を行ったものにカーボンブラックを5g/L堆積させた。580℃まで窒素雰囲気中で昇温し、温度が安定化した後にモデルガスに切り替え、排出されるCOおよびCO₂濃度と経過時間からPM酸化速度を算出した。

(2) 実機によるPM酸化性能評価

PM酸化性能評価に用いたエンジン及びDPFシステムをTable 2に示す。

Table 2 Specifications of Engine for Dyno Evaluation

	Specification
Combustion Type	Direct Injection
Displacement	2.2L
Fuel Injection System	Common Rail System

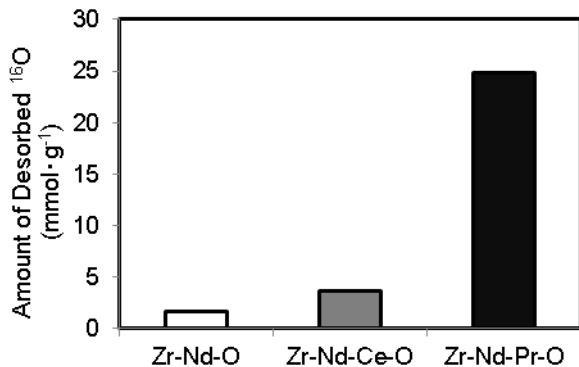
DPFシステムはDPF前段にフロースルー型酸化触媒を配置した。DPFの担体にはモデルガス評価と同様にSiC製の担体を用いた。評価はDPFにPMを7g/L捕集させた後、エンジンの燃焼制御によりDPF入口温度で640℃まで昇温させ、経過時間からPM酸化速度を算出した。

5. 結果と考察

5.1 Zr-Nd系酸素イオン伝導性材料へのPr添加効果

(1) 酸素交換反応特性

ディーゼルエンジンのような酸化雰囲気の下において、酸素交換反応がPM酸化の促進に重要と考える⁽³⁾。100~600℃の昇温中に各触媒から酸素交換反応によって放出された内部酸素 (^{16}O) の積算量をFig. 6に示す。

Fig. 6 Cumulated Amount of ^{16}O Desorbed from the Catalysts in $^{18}\text{O}_2$

いずれの試料についても、酸素交換反応が生じたが、従来触媒 (Zr-Nd-O) に対して、Ceの固溶では ^{16}O の脱離量は約2倍程度だが、Prの固溶では約14倍となり、酸素交換反応特性が向上した。

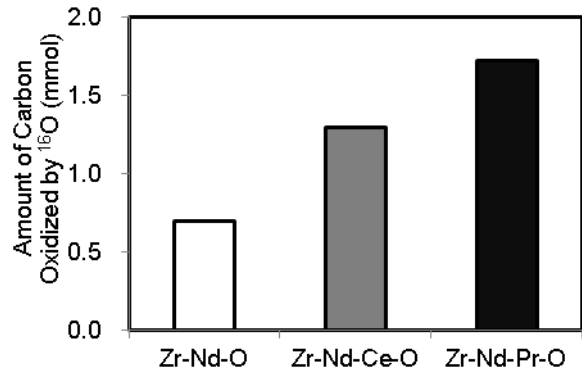
(2) 格子酸素によるPM酸化反応

酸素交換によって脱離する格子酸素により酸化されたカーボンの量 (100~600℃までの積算量) をFig. 7に示す。

格子酸素に酸化されたカーボン量は、従来触媒 (Zr-

Nd-O) に対して、Ceの固溶では約1.8倍、Prの固溶では約2.6倍となった。

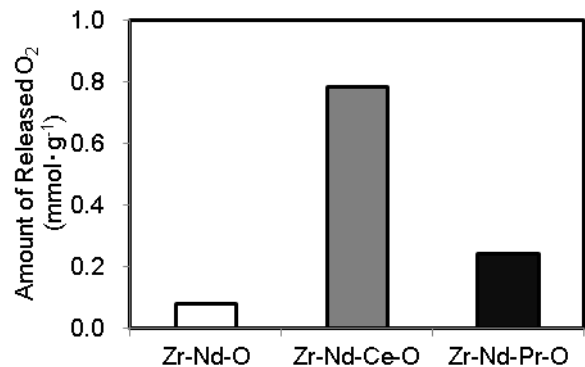
以上の結果より、Zr-Nd-OにPrを固溶することで、酸素交換反応によって酸化活性の高い格子酸素が脱離する特性が向上し、優れたPM酸化性能を示すことを確認した。

Fig. 7 Cumulated Amount of Carbon Oxidized by ^{16}O Desorbed from the Catalysts in $^{18}\text{O}_2$

5.2 Pr固溶によるPM酸化性能向上メカニズムの検討

(1) 酸素吸蔵放出特性

H_2 -TPR法により測定した各触媒の酸素吸蔵放出特性 (100~600℃の放出酸素の積算量) をFig. 8に示す。

Fig. 8 Cumulated Amount of Released Lattice Oxygen from the Catalysts under a Reducing Condition in H_2

Zr-Nd-Oは価数変化を生じる元素を含まないため、還元条件においてほとんど酸素の放出が生じない。価数変化を生じる特性を有するCeを固溶すると、酸素放出が顕著に生じた。これに対して、同じくPrは価数変化を生じやすい元素であるが、Zr-Nd-Oに固溶させた場合については、酸素放出量が少ないことから、価数変化が生じにくいことが確認できた。

(2) 電気伝導特性

酸素イオン伝導材料中の酸化活性の高い内部酸素による

PM酸化反応においては、酸化物イオンや電子、正孔の動きやすさが重要な指標となる^②と考え、電気伝導度測定を行った。直流四端子法を用いて温度依存性について測定した結果をFig. 9に、酸素分圧依存性について測定した結果をFig. 10に示す。

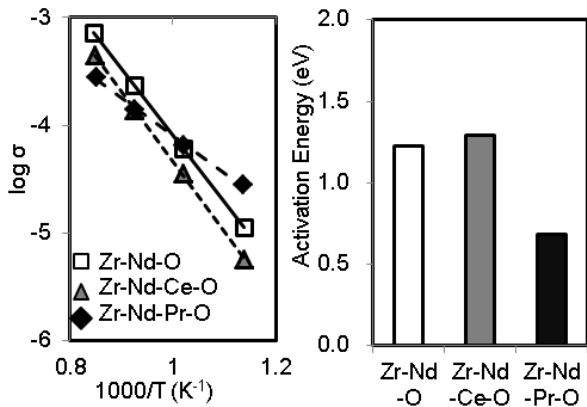


Fig. 9 Temperature Dependence on Electrical Conductivity Measured in Air

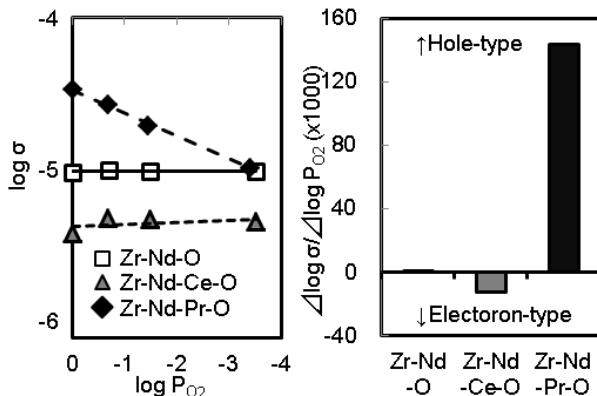


Fig. 10 Oxygen Partial Pressure Dependence on Electrical Conductivity Measured in N₂, Air/N₂, Air and O₂ at 600°C

温度依存性の傾きから導出したZr-Nd-Pr-Oの電気伝導の見かけの活性化エネルギーは、Zr-Nd-O、Zr-Nd-Ce-Oに対して約1/2と小さく、酸化物イオンが移動しやすいことが示された。また、DPF再生時の温度条件（600°C近傍）において、高い電気伝導度を示した。温度依存性は直線的であることから、電気伝導は酸化物イオン伝導が支配的であり、Prの固溶は酸化物イオンの移動度の向上に寄与することを確認した。

酸素分圧依存性については、Zr-Nd-O及びZr-Nd-Ce-Oにおいては、明確な酸素分圧依存性は確認できなかった。一方、Zr-Nd-Pr-Oにおいては、酸素分圧が減少するに従い電気伝導度が減少した。この結果から、Zr-Nd-OへのPr固溶は、Ceを固溶する場合と異なり、正孔を生じやすい性質が付与されることを確認した⁽⁴⁾。

以上の結果より、Zr-Nd-Pr-Oの優れた酸素交換特性には、Prの価数変化の影響は小さく、Prの固溶により正孔が生成されやすいことが強く関与していると分かった。

5.3 触媒粒子表面の酸化活性向上

Pr固溶によりPM酸化活性の向上が認められた酸素イオン伝導材料について、その特性を最大化することを目指し、触媒粒子表面の酸化活性を向上する貴金属（PGM）担持状態について検討した。

酸化物粉末への貴金属担持の際の細孔内部への貴金属の侵入を抑制することを目的として、従来用いていた貴金属原料に含まれる金属錯体よりも大きな金属錯体を有する貴金属原料を適用した。Fig. 11には、XPSを用いて測定した触媒表面の貴金属濃度（横軸）及び、DPF担体に触媒を担持しモデルガス条件で評価したPM酸化性能（縦軸）の関係を示す。

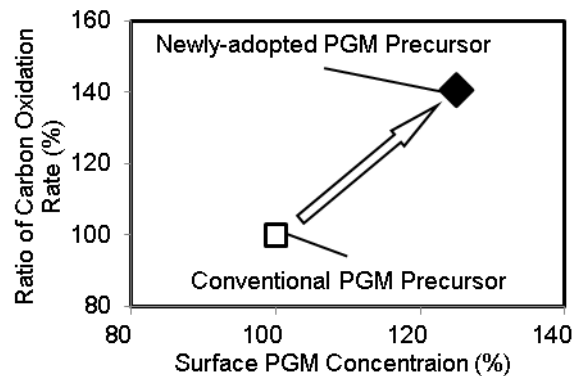


Fig. 11 Relation between Carbon Oxidation Rate and Surface PGM Concentration (Conventional= 100)

貴金属溶液に含まれるPGM1原子あたりの化合物サイズが大きい原料を用いることで、触媒粒子表面の貴金属濃度は約30%増加し、これにより、PM酸化速度が約40%向上した。優れた酸素交換特性を有するZr-Nd-Pr-Oについて、PMと触媒の固体どうしの酸化反応に関与する粒子表面の反応性を局所的に向上させることで、更なるPM酸化性能の向上が得られたと考える。

5.4 開発触媒の実機によるPM酸化性能評価

上述した材料技術を適用した新たな開発触媒について、実機にてPM酸化性能評価を行った結果をFig. 12に示す。

新たな開発触媒は、従来触媒に比べ、貴金属担持量を約1/5まで低減しても、約20%PM酸化性能が向上した。開発触媒は、酸素交換反応特性の向上、触媒材料表面への貴金属の局在化により、低貴金属担持量にもかかわらず優れたPM酸化性能を有することを確認した。

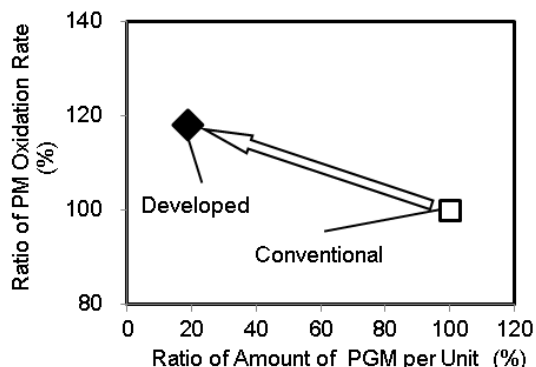


Fig. 12 PM Oxidation Performance of Developed and Conventional Catalyst under a DPF Regeneration Control with a Dyno Engine (Conventional=100)

6. まとめ

- (1) 高酸素イオン伝導性を示す材料は、気相酸素と格子酸素の酸素交換反応量が多く、脱離した格子酸素によるPM酸化性能の向上が確認できた。
 - ① Zr-Nd-Oに電子伝導性を高めるPrを固溶することで、酸素交換反応が向上し、PM酸化性能も向上した。
 - ② 電気伝導度の測定結果より、Prの固溶によって生成される正孔が、高酸素イオン伝導材料の電子伝導性の向上に強く関与していた。
- (2) 触媒2次粒子表面に貴金属を局在化させることにより、PM酸化性能が向上した。
- (3) 実機評価の結果、高酸素イオン伝導材料を織り込んだ開発触媒は、従来触媒比で貴金属量約1/5においても、PM酸化性能が約20%向上した。

参考文献

- (1) K. Harada, et al. : Development of High Performance Catalyzed DPF with New Soot Burning Mechanism, *Cata. Surv. Asia*, I4, pp.176-184 (2010)
- (2) 鈴木ほか：新しいメカニズムによるPM燃焼触媒, [マツダ技報, No.26, pp.88-93 \(2008\)](#)
- (3) G. Mul, et al : Transition Metal Oxide Catalyzed Carbon Black Oxidation : A Study with $^{18}\text{O}_2$ *J. Catal.*, 179, pp.258-266 (1998)
- (4) P. J. Gellings, et al. : Ion and mixed conducting oxides as catalysts, *Catal. Today*, 12, pp.1-105 (1992)
- (5) 山本ほか：材料開発における結晶格子欠陥とその応用, 東京, IPC, pp.241-281 (2002)
- (6) H. Iwakuni et al. : Development of PGM Single Nano Catalyst Technology, *SAE Technical Paper*, 01, 1079 (2009)

■ 著 者 ■



馬場 誉士



原田 浩一郎



滝沢 知也



山田 啓司



重津 雅彦



高見 明秀