

第 34 回参照触媒討論会資料

－ PM酸化除去触媒評価の標準化－

平成 2 5 年 9 月 1 7 日

秋田カレッジプラザ

主催／触媒学会参照触媒部会

共催／触媒学会環境触媒研究会

協賛／触 媒 工 業 協 会

第34 回参照触媒討論会資料

－ PM 酸化除去触媒評価の標準化－

1. PM 燃焼開始温度の決定
(東京大学) 釜谷康平・小倉 賢 … 1
2. 参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と混合状態のキャラクタリゼーション
(九州大学) 寺岡靖剛・竹原理彩・諫山彰大・西堀麻衣子 … 3
3. TG-DTA を用いた参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 酸化特性の評価
(いすゞ中研・東京工業大学) 中村圭介・花村克悟 … 4
4. 参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と混合状態のキャラクタリゼーション
(名古屋大学) 岡井悠祐・大山順也・薩摩 篤 … 5
5. 参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と影響因子の検討
(大塚化学) 三島隆寛・上谷昌稔・糸井伸樹 … 6
6. Ag/CeO₂ との混合状態が PM の燃焼特性に及ぼす影響
(沼津高専) 稲津晃司 … 9
7. 参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と混合状態のキャラクタリゼーション
(東レリサーチセンター) 高井良浩・大田玲奈・渡邊淳一・国須正洋・山元隆志 … 10
8. PM 燃焼活性に及ぼす実験因子－PM と触媒試料の混合条件および混合率
(産総研) 内澤潤子・益川章一・難波哲哉・小渕 存 … 11
9. 参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 酸化特性と混合状態のキャラクタリゼーション
(豊田中研) 山崎 清 … 12
10. 参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と NH₃ 酸化によるキャラクタリゼーション
(宇都宮大学) 江川千佳司・中山容子・加藤良幸 … 14

11.	熱重量分析による参照触媒 Ag/CeO ₂ の PM 燃焼特性評価 (パナソニック) 宮川達郎	… 15
12.	参照触媒 Ag/CeO ₂ による PM 燃焼特性 (関西大学) 岩崎佑岳・三宅孝典	… 16
13.	参照触媒 Ag/CeO ₂ を用いた PM 燃焼特性と混合状態の SEM-EDX 測定 (徳島大学) 中川敬三・大島卓也・手塚祥貴・加藤雅裕・杉山 茂	… 18
14.	参照触媒 Ag/CeO ₂ による PM 燃焼特性 (神戸市立高専) 安田佳祐・最相蓉子	… 19
15.	【依頼講演】固・固・気反応のメカニズムに基づく PM 酸化触媒の分類について (産総研) 小渕 存・内澤潤子・難波哲哉	… 20
16.	総合討論まとめ (東京大学) 小倉 賢	… 21

○ 本プロジェクトの狙い

PM 酸化触媒評価に共通な“物差し”を用意したい。

いわゆる“タイトコンタクト”，“ルースコンタクト”の研究者間での差異を是正して，触媒活性評価の統一規格を策定することを第一目的とする。

○ プロジェクト参加者への配布物

標準触媒：Ag/CeO₂

Ag 担持量: 2 wt% (製造元：三井金属鉱業株式会社 情報，ろ液分析)

使用セリア：参照触媒 JRC-CEO-3 (データは参照触媒部会内)

標準 PM：三菱化学カーボンブラック#2600 http://www.carbonblack.jp/product/list2_01.html#2600

標準タイトコンタクト混合品：触媒：PM=10：1 (重量比)

○ プロジェクト参加者への課題

(1) 【共通実験】 標準タイトコンタクト混合品を空気 30 cm³/min 流通下，10 K/min で昇温し酸化

(2) 【個別実験 1】 各チーム基準のタイトコンタクト混合品を調製し酸化

(3) 【個別実験 2】 各チーム基準のルースコンタクト混合品を調製し酸化

(1) により各チームの機械差などを検証。

(1) と (2) の比較でタイトコンタクト条件差を検証。

(2) と (3) を通じて，タイトコンタクトとルースコンタクトの差異を検討。

○ 本プロジェクト1年目のゴール

PM 酸化触媒の標準的な評価方法の提案

謝辞

三井金属鉱業株式会社：触媒調製

三菱化学株式会社：カーボンブラックの提供

世話人代表：寺岡靖剛 (九州大学)，小倉 賢 (東大生研)

PM 燃焼開始温度の決定

(東大院工¹・東大生研²) ○釜谷 康平¹・小倉 賢²

TG-DTA において、実験条件(流速、サンプル重量、昇温速度)をかえることにより再現性の高い燃焼開始温度の決め方について検討した。

【実験方法】

使用機器：TG-DTA, 実験条件：空気 10~70 cm³/min 流通, 5~20 K/min で 800 °C まで昇温

使用サンプル：

タイトコンタクト；重量比 1:10 で標準カーボンブラックと標準 Ag/CeO₂ をめものう乳鉢にて 10 分間混合

【結果と考察】

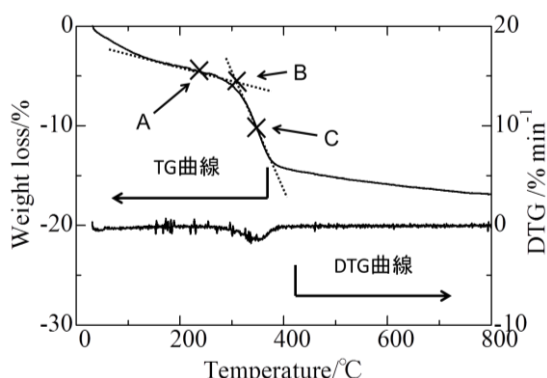


図 1. 各燃焼開始点の決定法

	Temperature(°C)		
	A	B	C
Flow rate /cm ³ min ⁻¹			
10	252.7	318.4	365.2
30	256.6	319.5	362.1
50	253.7	317.2	365.3
70	258.9	318.7	364.7
Weight /mg			
3	273.9	318.2	363.1
5	256.6	319.5	362.1
10	263.4	318.9	358.0
Heating rate /K min ⁻¹			
5	250.3	302.8	342.5
10	256.6	319.5	362.1
15	263.9	329.1	374.0
20	262.9	332.8	383.0

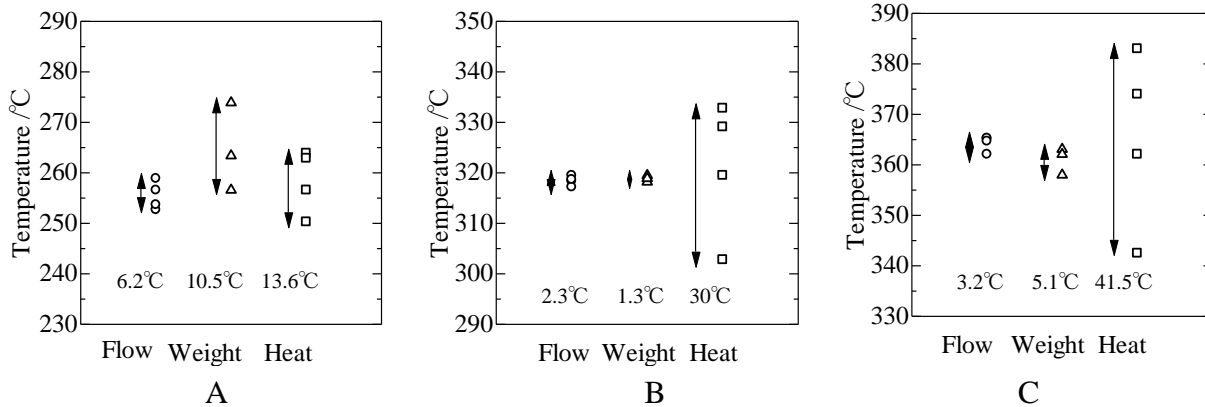


図 2. 実験条件変化による各点(A,B,C)における燃焼開始温度のずれ

(Flow rate; 触媒量 5 mg, 昇温速度 10 K/min で流速を変化. Weight; 流速を 30 cm³/min で昇温速度 10 K/min 重量を変化. Heating rate; 触媒量 5 mg, 流速 30 cm³/min で昇温速度を変化)

各点の導き方

A: DTG 曲線(TG の微分曲線)から、TG の傾きが一定である部分に対して直線を引き、その直線と TG 曲線との離れ際の点

B: A 点で引かれた接線と C 点から TG 曲線に引いた接線との交点

C: 燃焼速度が最大の点(TG 曲線の傾きが最大の点), DTG 曲線のピークトップに相当

B 点において実験条件の変化による燃焼開始温度の誤差が最も小さいと判断した

参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と混合状態のキャラクタリゼーション

異なる混合条件により調製されたカーボンブラック/Ag/CeO₂ 混合物の燃焼開始温度の差、および混合状態の違いを TEM 観察により調査した。

【実験方法】

使用機器：TG-DTA, TEM

実験条件：空気 30cm³/min 流通, 10 K/min で 800 °C まで昇温

使用サンプル：標準カーボンブラックと標準 Ag/CeO₂ はすべて重量比 1:10 で混合調製

タイトコンタクト；めのう乳鉢にて 10 分間混合

ルースコンタクト；サンプル管に入れて振とう (1 分間)

ウェットコンタクト；標準カーボンブラックを水(or エタノール)で分散させ標準 Ag/CeO₂ 上に含浸担持

【結果と考察】

(1) 標準サンプルの燃焼開始温度

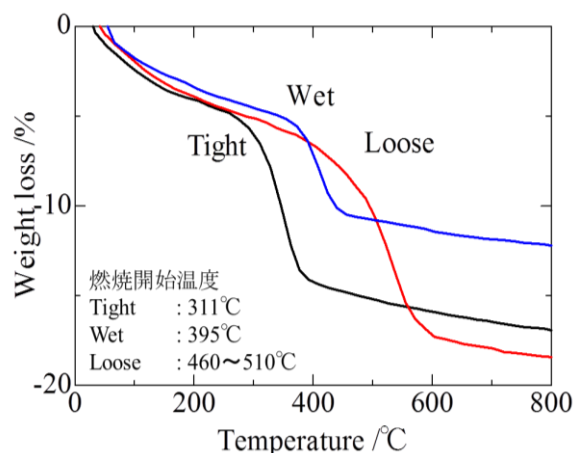


図 3. 各コンタクトサンプル (カーボンブラック/Ag/CeO₂ 混合) の TG 曲線

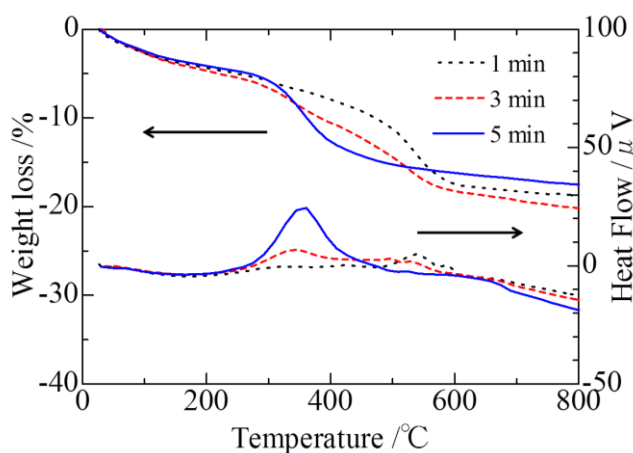


図 4. タイトコンタクト調製時の混合時間依存性による TG-DTA 曲線変化

(2) TEM によるキャラクタリゼーション：

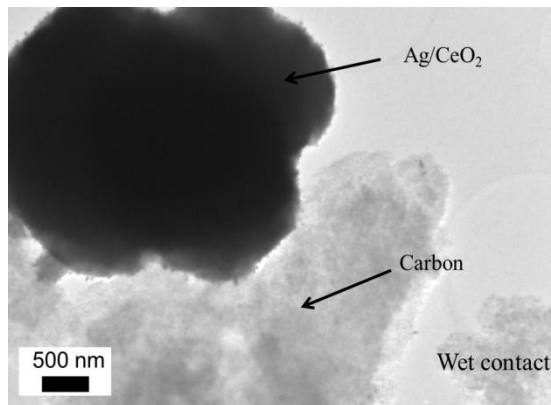
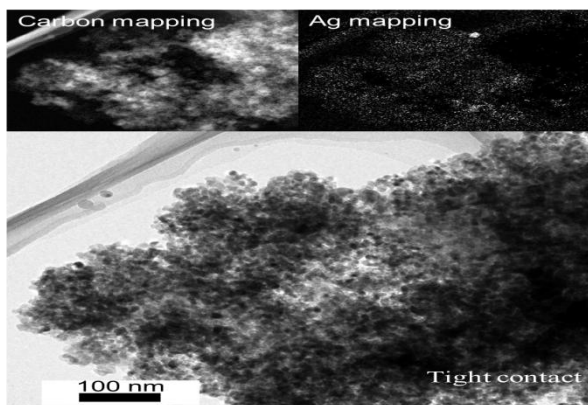


図 5. タイトコンタクト(左)、ウェットコンタクト(右)の TEM 像

タイトコンタクトではカーボンブラックが Ag/CeO₂ 上に分散、密着しているが、ウェットコンタクトではそれぞれの凝集体の表面一部のみが接触している様子が観察された。

参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と混合状態のキャラクターゼーション

(九大総理工) ○寺岡靖剛、竹原理彩、諫山彰大、西堀麻衣子

参照触媒 Ag/CeO₂ を用いてタイトコンタクト (TC), ルーズコンタクト (LC) における PM 燃焼挙動を比較した結果、LC より TC のほうが混合条件や作業者の影響を受けやすいこと、混合方法、着火温度の決定法の統一 (標準) 化が必要であることがわかった。

【実験方法】

使用機器: TG/DTA (垂直型: 島津製作所製 TDG-60、水平型: 日立ハイテクサイエンス製 TG/DTA7300)

実験条件: 20%O₂/N₂ 合成ガス流通 (100cm³ min⁻¹) 下で、吸着水の除去を目的として 120°C, 1 時間前処理を実施した後、同温度から 10 °C min⁻¹ で 800 °C まで昇温した。

使用サンプル: 参照触媒 Ag/CeO₂ と標準カーボンブラック (CB) を重量比 95/5 (合計 0.25g) となるように秤量した後、(1) TC モード: 乳鉢で乳棒を用いて 10 分間混合、および (2) LC モード: 乳鉢でスパチュラを用いて 10 分間混合した。

【結果と考察】

図 1 の挿入図に示すように、CB 燃焼由来の重量減少の 1% に達する温度 (混合した CB の 1% が燃焼する温度) を燃焼開始温度 (T_{ig}) として求めた。また DTA 曲線の頂点を T_{max} とした。

(1) 標準 TC サンプル (図 1 の①): 水平型 TG では T_{ig} 285°C、T_{max} 384°C、垂直型 TG では T_{ig} 287°C、T_{max} 386°C であり、本反応条件下では違いは見られなかった。

(2) 寺岡研 CB/触媒混合物: CB 燃焼触媒の研究に携わる学生 (経験者、E) と研究室体験実験に来た大学 1 年生 (未経験者、A) により TC (図 1 の②) と LC (図 1 の③) サンプルを作製し、CB 燃焼を比較した。TC サンプルにおいて、T_{ig} は 257°C (E)、258°C (A) と差がなく、T_{max} は 355°C (E)、367°C (A) と経験者のほうが 12°C 低かった。LC サンプルにおいては、低温側 (L) と高温側に 2 段 (H1, H2) の重量減少が見られた。T_{ig} の差は 5°C 以内に収まっているが、T_{max} は H2 において経験者のほうが 10°C 低い。

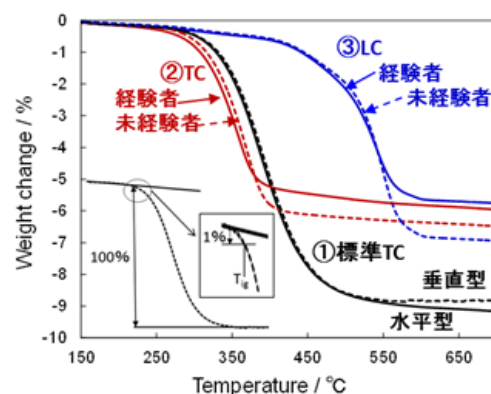


図 1. TG による Ag/CeO₂ 参照触媒の CB 燃焼活性評価. ①、②、③は図中の説明及び本文参照。

標準、寺岡研 TC 混合物の比較: T_{ig} は、寺岡研サンプル (257°C (E)、258°C (A) と標準サンプル (285°C) とで 27-28°C の差が見られた。一方 T_{max} は、寺岡研サンプルでは、355°C (E)、367°C (A)、標準サンプルでは 384°C であった。CB 含量は標準サンプル 9.1wt%、寺岡研サンプル 5wt% と異なる。経験から同一の混合状態であれば CB 含量が多くなると、T_{max} は高温側にずれるが T_{ig} は変化しないため、上記の T_{ig} の差異は混合状態の違いあるいは T_{ig} の定義に依存している (T_{1%} の定義では CB 含有量が異なると燃焼した CB の絶対量が異なる)、T_{max} の差は CB 含有量と混合状態の違いに由来すると考えることができる。

表 1 Ag/CeO₂ 標準触媒による CB 燃焼反応結果

特性温度 / °C	Tight Contact		Loose Contact					
	T _{ig}	T _{max}	T _{ig-L}	T _{max-L}	T _{ig-H1}	T _{max-H1}	T _{ig-H2}	T _{max-H2}
標準混合物	285	384	---	---	---	---	---	---
寺岡研混合試料 (経験者)	257	355	306	---	413	456	496	537
寺岡研混合試料 (未経験者)	258	367	306	---	418	456	497	547

(3) 標準、寺岡研 TC 混合物の比較: T_{ig} は、寺岡研サンプル (257°C (E)、258°C (A) と標準サンプル (285°C) とで 27-28°C の差が見られた。一方 T_{max} は、寺岡研サンプルでは、355°C (E)、367°C (A)、標準サンプルでは 384°C であった。CB 含量は標準サンプル 9.1wt%、寺岡研サンプル 5wt% と異なる。経験から同一の混合状態であれば CB 含量が多くなると、T_{max} は高温側にずれるが T_{ig} は変化しないため、上記の T_{ig} の差異は混合状態の違いあるいは T_{ig} の定義に依存している (T_{1%} の定義では CB 含有量が異なると燃焼した CB の絶対量が異なる)、T_{max} の差は CB 含有量と混合状態の違いに由来すると考えることができる。

TG-DTA を用いた参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 酸化特性の評価

(いすゞ中研¹・東工大²) ○中村圭介^{1,2}・花村克悟²

提供された Ag/CeO₂ 系標準触媒を用いて, "Tight contact" および "Loose contact" における PM 酸化挙動を TG-DTA を用いて比較した. 標準触媒と標準 PM の重量混合比 10 : 1 のサンプルについて "Tight contact" の Light-off 温度は "Loose contact" と比較して約 90 °C 低い結果となった.

【実験方法】

使用機器 : TG-DTA(マックサイエンス製, TG-DTA 2000S)

実験条件 : 大気 30cm³/min 流通条件下, 昇温速度 10 °C/min にて 900 °C まで昇温.

使用サンプル :

Tight contact; 各重量比で Ag/CeO₂ 系標準触媒と標準 Carbon black(以下 CB と略記)をめのう乳鉢で 10 分間混合.

Loose contact; 各重量比の混合物をサンプル瓶中でスパチュラを用いて攪拌・混合の後, 全体的に均一な色になるまで振とう.

【結果と考察】

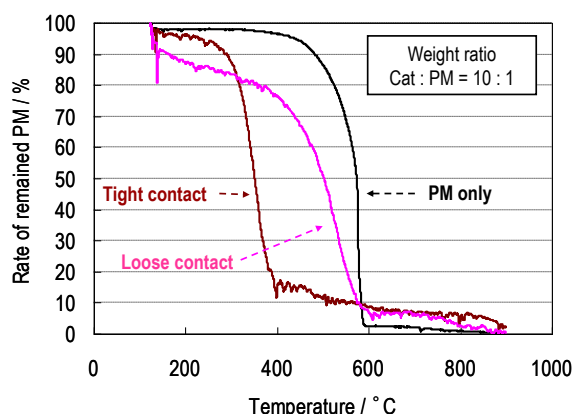


Figure 1 Tight contact と Loose contact の差異
(混合重量比 10:1)

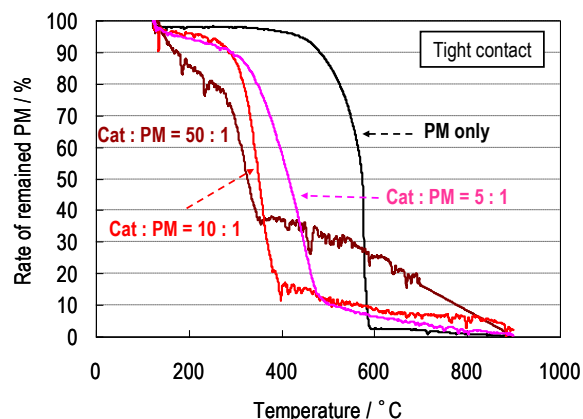


Figure 2 混合比の影響
(Tight contact)

注) 上記の TG の結果は試験開始時(50°C)の重量を 100%, 試験終了時(900°C)の重量を 0%としてある.

以下の酸化開始温度は DTA 曲線より評価した.

- (1)標準サンプルの酸化開始温度 : 304 °C
- (2)当方で調製したタイトコンタクトサンプルの酸化開始温度 : 約 307°C
- (3)同ルーズコンタクトサンプルの酸化開始温度 : 393°C

以上の結果から, 参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 酸化は両者の接触状態に大きく影響を受けることが分かる.

参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と混合状態のキャラクタリゼーション

(名大院工) ○岡井悠祐・大山順也・○薩摩 篤

参照触媒 Ag/CeO₂ を用いて、PM 燃焼挙動における(1)タイトコンタクトとルーズコンタクトの違い、(2)モデルカーボンブラックの違い、を比較したところ以下の結果が得られた。

【実験方法】

使用機器：TG-DTA(島津 DTG-60H)。 実験条件：空気 30cm³/min 流通，10 K/min で 600℃まで昇温。

CB: 三菱化学#2600(標準 PM)または三菱化学 MA7。Tight contact；重量比 1:20 で標準カーボンブラックと標準 Ag/CeO₂ をめのう乳鉢にて 10 分間混合。Loose contact；同条件の重量比の混合物を スパチュラ で 10 分間混合。混合した試料 15mg を TG-DTA で測定。(推奨条件と異なる箇所には下線)

【結果と考察】

- (1) 標準試料 Sample3 の DTA は参照データ(355℃)よりやや高温側の 369℃でピークが観察された。
- (2) 標準 PM(#2600)の tight の立ち上がりは標準試料 Sample 3 と一致。
- (3) Tight, loose とともに#2600 に比べて MA7 が 20～40℃ほど高温側で燃焼。
- (4) Loose は 300℃付近で小さな発熱ピークと重量減少。燃えやすい部分が先に燃焼している？主要な燃焼は 400℃以上で観察された。
- (5) 参考に CB の物性を表 1 に示す。#2600 に比べて MA7 の方が pH が低く、官能基が多いことを示唆。

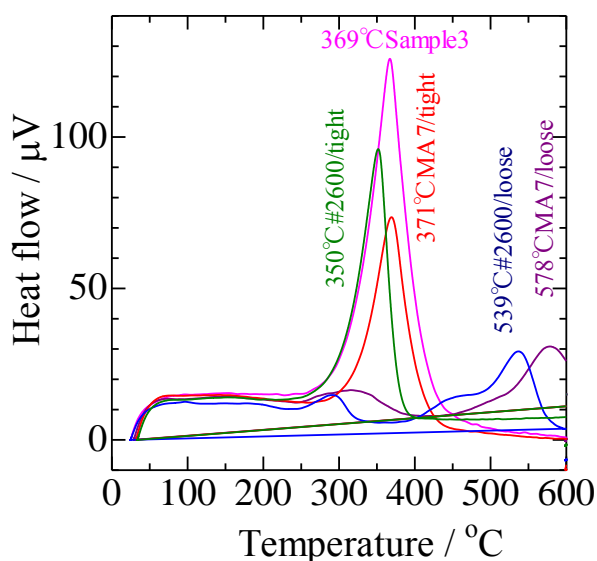


Fig.1. DTA の比較

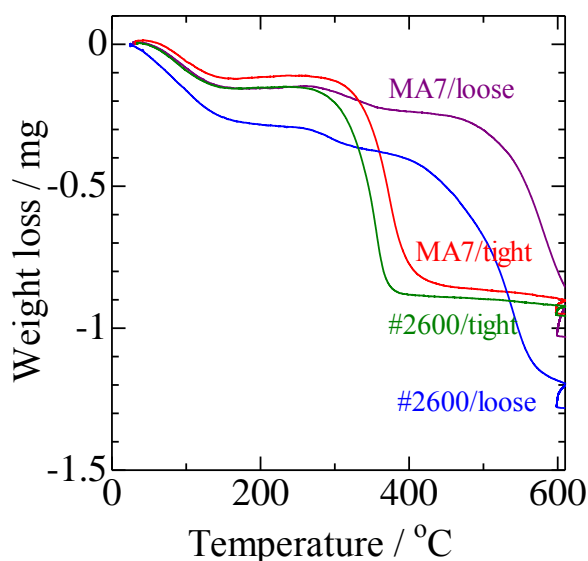


Fig.2. TG の比較

表 1 #2600(標準資料)と三菱化学 MA7 の物性(三菱化学 HP: http://www.carbonblack.jp/product/list2_01.html#)

銘柄	粒子径/nm	表面積/m ² g ⁻¹	着色力	DBP 吸着量/g/100g	揮発分/%	pH 値	PVC 黒度
#2600	13	370	145	77	1.8	6.5	30
MA7	24	115	136	66	2.5	3	15

参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と影響因子の検討

(大塚化学株式会社) ○三島隆寛・上谷昌稔・糸井伸樹

参照触媒 Ag/CeO₂ を用いて、タイトコンタクト、ルーズコンタクトにおける PM 燃焼挙動を DTG 曲線にて比較した結果、ルーズはタイトに比べ、燃焼開始温度同等も燃焼ピーク及び終了温度が高い。また SEM 観察の結果、燃焼挙動は標準カーボンブラック二次凝集程度に依存している事が明らかになった。

【実験方法】

使用機器 : TG-DTA (Seiko Extar 6300)

実験条件 : Air 30, 50, 200 cm³/min 流通, 10 °C/min で 700 °C まで昇温。

使用サンプル :

タイトコンタクト ; 重量比 1 : 9 で標準カーボンブラックと標準 Ag/CeO₂ をめのう乳鉢にて 10 分間混合。

ルーズコンタクト ; 同条件の重量比の混合物をサンプル管に入れ、スパテルにて軽い力で 10 分間混合。

サンプル数 : 作製者 A, B, C の 3 名 にて、タイトコンタクト (TC), ルーズコンタクト (LC) を作製。

【解析方法】

燃焼開始温度 (Tig) : DTG 曲線において、燃焼前の直線 (ベースライン) と燃焼曲線立ち上がりとの接点。

燃焼ピーク温度 (Tmax) : DTG 曲線の最大点。

燃焼終了温度 (Tend) : DTG 曲線において、燃焼収束曲線と燃焼終了後の直線 (ベースライン) との接点。

混合状態 : SEM 観察 (二次電子像, 反射電子像) にて、Ag/CeO₂ とカーボンブラックとの混合状態解析。

【結果と考察】

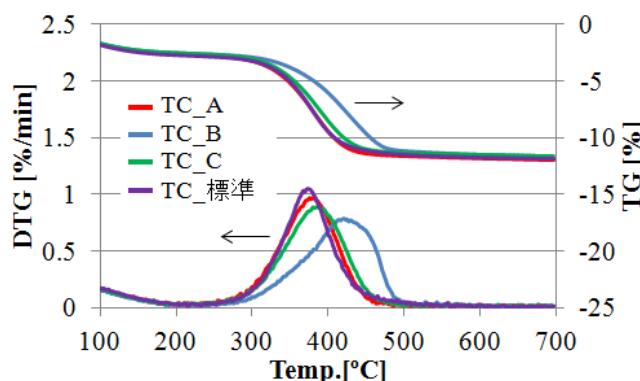


図 1. 標準, 作製者 A, B 及び C タイトコンタクトサンプルの TPO-TG, DTG 曲線 (Air 30 cm³/min)。

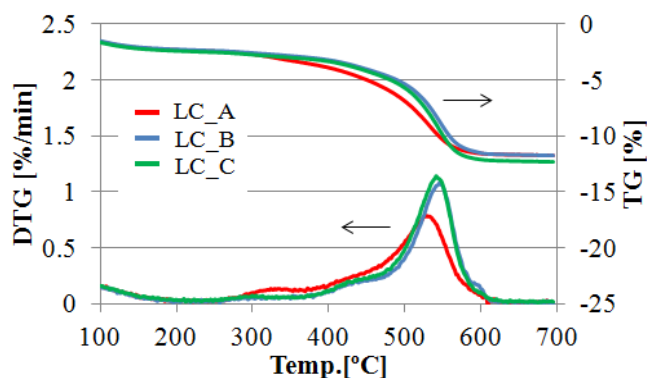


図 2. 作製者 A, B 及び C ルーズコンタクトサンプルの TPO-TG, DTG 曲線 (Air 30 cm³/min)。

表 1. 標準, 作製者 A, B 及び C タイトコンタクトサンプルの Tig, Tmax 及び Tend (Air 30, 50, 200 cm³/min)。

作製者	Air流量 [cm ³ /min]	Tig [°C]	Tmax [°C]	Tend [°C]
標準	200	246	379	533
	50	254	376	531
	30	242	373	530
A	200	237	382	491
	50	236	381	495
	30	240	378	486
B	200	228	427	600
	50	251	424	595
	30	239	421	592
C	200	218	391	515
	50	250	383	510
	30	243	380	499

表 2. 作製者 A, B 及び C ルーズコンタクトサンプルの Tig, Tmax 及び Tend (Air 30, 50, 200 cm³/min)。

作製者	Air流量 [cm ³ /min]	Tig [°C]	Tmax [°C]	Tend [°C]
A	200	245	531	636
	50	244	534	628
	30	256	532	643
B	200	253	547	617
	50	252	547	628
	30	248	546	626
C	200	243	546	634
	50	250	543	631
	30	246	541	628

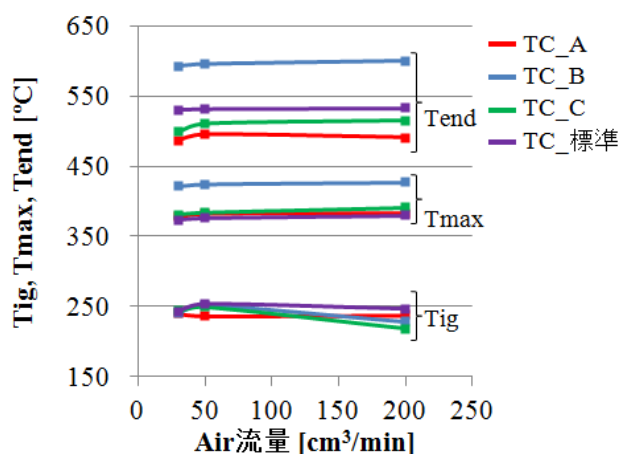


図3. 標準、作製者 A, B 及び C タイトコンタクトサンプルの Tg, Tmax 及び Tend (Air 30, 50, 200 cm³/min)。

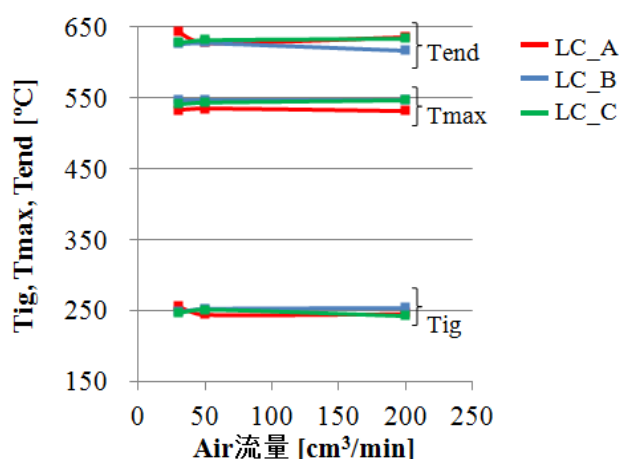


図4. 作製者 A, B 及び C ルーズコンタクトサンプルの Tg, Tmax 及び Tend (Air 30, 50, 200 cm³/min)。

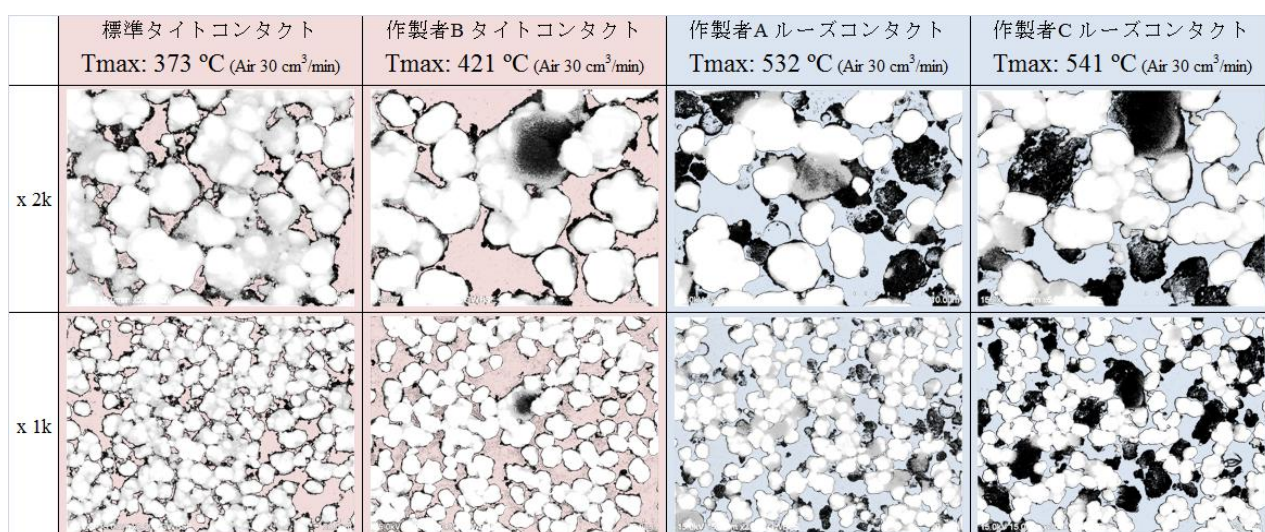


図5. SEM 像 (二次電子像, 反射電子像) の画像解析による, 標準, 作製者 B タイトコンタクト, 作製者 A 及び C ルーズコンタクトサンプルの混合状態図。白: 標準 Ag/CeO₂, 黒: 標準カーボンブラック。

- (1) DTG より算出した標準サンプルと作製サンプルの Tg, Tmax 及び Tend 値を, 表 1, 2 に記載。
- (2) 触媒活性比較は, 各サンプルの Tg, Tmax, Tend 差にて行った。また比較は, 触媒活性への空気量の影響を考え, 空気量 3 条件 (30, 50, 200 cm³/min) にて行った (図 3, 4)。また, 燃焼挙動の詳細比較は, TG, DTG 曲線の重ね合わせにて行った (図 1, 2)。
- (3) 空気量の性能に及ぼす影響: 空気量変更も Tg, Tmax, Tend 大差なく, 影響僅か (図 3, 4)。
- (4) 燃焼開始温度 (Tg): 全てのサンプル (標準 TC, 作製 TC 及び LC) で同等, 約 250 °C (図 3, 4)。
- (5) 燃焼ピーク温度 (Tmax): 作製 TC の Tmax は, 標準 TC と概ね同等。作製者 B サンプルのみ, 標準に比べ 40-50 °C 高い。また, LC の Tmax は TC に比べ非常に高い (標準 TC に対し 150-170 °C)。
- (6) 燃焼終了温度 (Tend): TC の Tend は, 作製者によりばらつくも, LC の Tend は安定している。また, LC の Tend は TC に比べ非常に高い (標準 TC に対し 80-110 °C)。
- (7) SEM 観察によるキャラクタリゼーションの結果, タイトとルーズでは標準カーボンブラックの二次凝集サイズに大きな違いが見られた (図 5)。
また, 性能差のあった作製者 B の TC, 作製者 A の LC も, カーボンブラックの凝集サイズが異なっている事が明らかになった。それらのサンプルの触媒性能を比較した結果, カーボンブラック二次凝集程度と触媒性能に相関が確認された (図 1, 2 及び 5)。
また, 標準 TC サンプルには, 触媒粒子粉砕片が多く確認され, 作製サンプルより, 触媒/カーボンブラックの接触性が高いと考えられた (図 5)。

参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と影響因子の検討 (別紙)

(大塚化学株式会社) ○三島隆寛・上谷昌稔・糸井伸樹

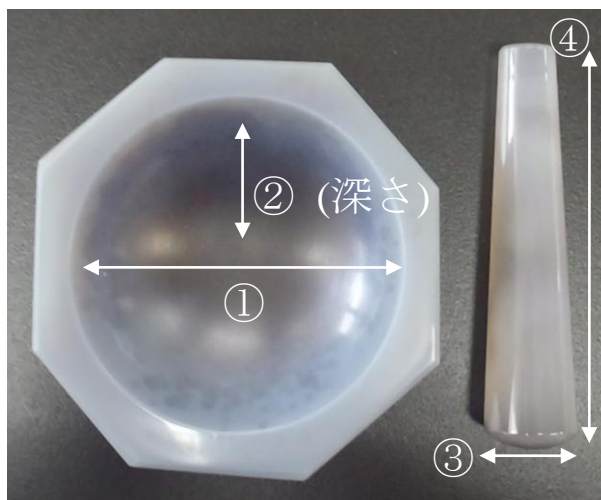
サンプル作製方法及び、使用器具を詳述する。

【サンプル作製】

タイトコンタクト：

秤量；重量比 1：9 の標準カーボンブラックと標準 Ag/CeO₂ を総量 0.1 g 秤量する。

混合；上記全量を、めのう乳鉢にて 10 分間混合。混合の際の強さは乳鉢自重とし、過剰な力は加えない。乳鉢と乳棒は以下の物を使用した。



乳鉢：

寸法；① 66 mm ② 18 mm

乳棒：

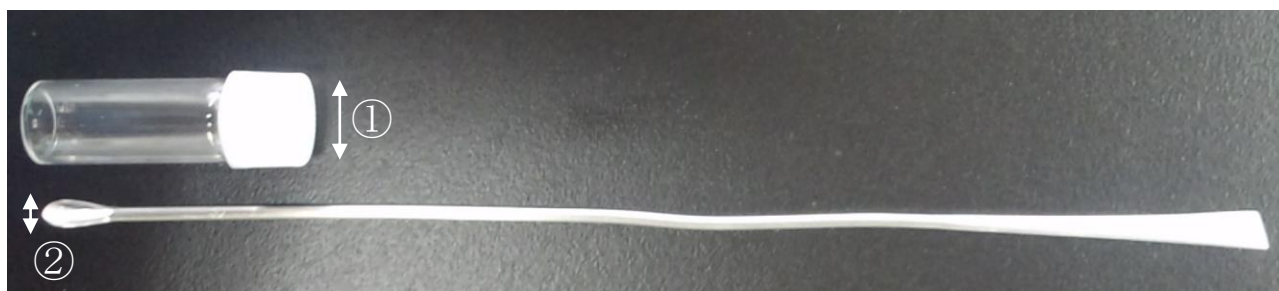
重量；47 g

寸法；③ 19 mm ④ 88 mm

ルーズコンタクト：

秤量；タイトコンタクトと同条件。

混合；サンプル管内で、スパテル (さじ側) にて、10 分間混合。混合は、凝集を解す様に軽く混ぜ、サンプル管を回しながら行う。サンプル管とスパテルは以下の物を使用した。



サンプル管：

型番；ラボランスクリー管瓶, No.2, 2 ml

寸法；① 12 mm

スパテル：

寸法；② 4 mm

Ag/CeO₂ との混合状態が PM の燃焼特性に及ぼす影響

(沼津高専) ○稲津晃司

Ag/CeO₂ との異なる混合状態 (タイトコンタクト(TC), ルーズコンタクト(LC)) における模擬 PM, カーボンブラックの空気下での燃焼挙動を TG-DTA を用いて比較した。燃焼開始温度と燃焼ピーク温度のいずれも TC 試料の方が低く, また触媒と PM の間隙も燃焼開始温度および燃焼ピーク温度に影響した。

【実験方法】

模擬 PM の Ag/CeO₂ 触媒燃焼を以下のようにして行った。

使用機器 : TG-DTA (SII 製 TG-DTA7200)

使用試料 : 相対湿度 13% のデシケーター内に保存していた標準触媒 2 wt% Ag/CeO₂ (三井金属鉱業製) および標準カーボンブラック (CB, 三菱化学製三菱カーボンブラック #2600) を Ag/CeO₂ : CB = 10:1 の重量比で混合したもの。混合状態は以下の 4 通りとした。

タイトコンタクト 1 (TC1), Ag/CeO₂ と CB をメノウ乳鉢にて 10 min 混合 ; タイトコンタクト 2 (TC2), TC1 を油圧プレス式錠剤成形器で 2.0 MPa(G) を 10 min 印加。

ルーズコンタクト 1 (LC1), Ag/CeO₂ と CB の混合物を内容積 5 mL のガラス製バイアルに入れ, 10 min 振盪 ; ルーズコンタクト 2 (LC2), LC1 を油圧プレス式錠剤成形器で 2.0 MPa(G) を 10 min 印加。

条件 : ポンベ詰め空気 30 mL min⁻¹ 流通下, 30°C に保持した試料約 20 mg を昇温速度 10°C min⁻¹ で 800°C まで昇温後, 10 min 保持して CB を燃焼した。それぞれの試料について 3 回ずつ行った。

【結果と考察】

いずれの試料でも仕込み CB 相当の重量減少が見られ, また 3 回の測定結果に有意差がなかったことから, 燃焼開始温度 (DTG および DTA でのピーク立ち上がり温度) および燃焼ピーク温度は 3 回の測定結果の算術平均とした。粒子間の間隙が異なる TC1 と TC2 および LC1 と LC2 ではいずれの温度も間隙の少ない TC2, LC2 の方が高くなった。また, LC 試料は LC1, LC2 とともに TC1, TC2 よりも燃焼開始温度は 20°C 程度高くなった。(表 1) LC 試料には燃焼ピークが少なくとも 3 つ見られ, そのうち最も温度が高いピークは無触媒での燃焼ピーク温度に近いことから, LC 試料は TC 試料に比べ, CB と触媒の混合が悪く, 大きな CB ドメインが存在していることが推測される。なお, すべての試料中の触媒には燃焼反応による XRD パターンの変化と SEM-EDX による炭素の局在は確認されなかった。

表 1 各試料の TG-DTA を用いた触媒燃焼の結果

試料	燃焼開始温度 /°C	燃焼ピーク温度 /°C	重量減少 /%	~90°C の重量減少 /%
TC1	243	344	13.1	2.5
TC2	252	357	13.9	2.7
LC1	264	430/507/578	13.1	2.6
LC2	270	441/509/579	13.1	2.5
CB/ α -Al ₂ O ₃ ^a	486	595	8.4	0.3

^a 無触媒参照試料, 混合方法 TC1.

参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と混合状態のキャラクタリゼーション

(株東レリサーチセンター) ○高井 良浩・大田 玲奈・渡邊 淳一・国須 正洋・山元 隆志

参照触媒 Ag/CeO₂ を用いて、タイトコンタクト、ルースコンタクトにおける PM 燃焼挙動を比較した結果、標準タイトコンタクトサンプルでは 300℃～550℃間で 1 段階の重量減少が認められたのに対して、ルースコンタクトサンプルでは 400℃～600℃間で多段階の重量減少が認められた。

【実験方法】

使用機器: エスアイアイ・ナノテクノロジー製 TG/DTA7300。 **実験条件:** 工業用 Air(N₂:O₂=79:21) (流量 30cm³/min, 200cm³/min) 流通, 昇温速度 10 K/min で 1000℃まで昇温。試料量は 10mg (標準 PM のみ 1mg)。 **使用サンプル:** 標準触媒, 標準 PM, 標準タイトコンタクトサンプル (重量比 1:10 で標準カーボンブラックと標準 Ag/CeO₂ をめいの乳鉢にて 10 分間混合), ルースコンタクトサンプル (同条件の重量比の混合物をサンプル管に入れてスパチュラで混合 (攪拌回数 100 回))。

【結果と考察】

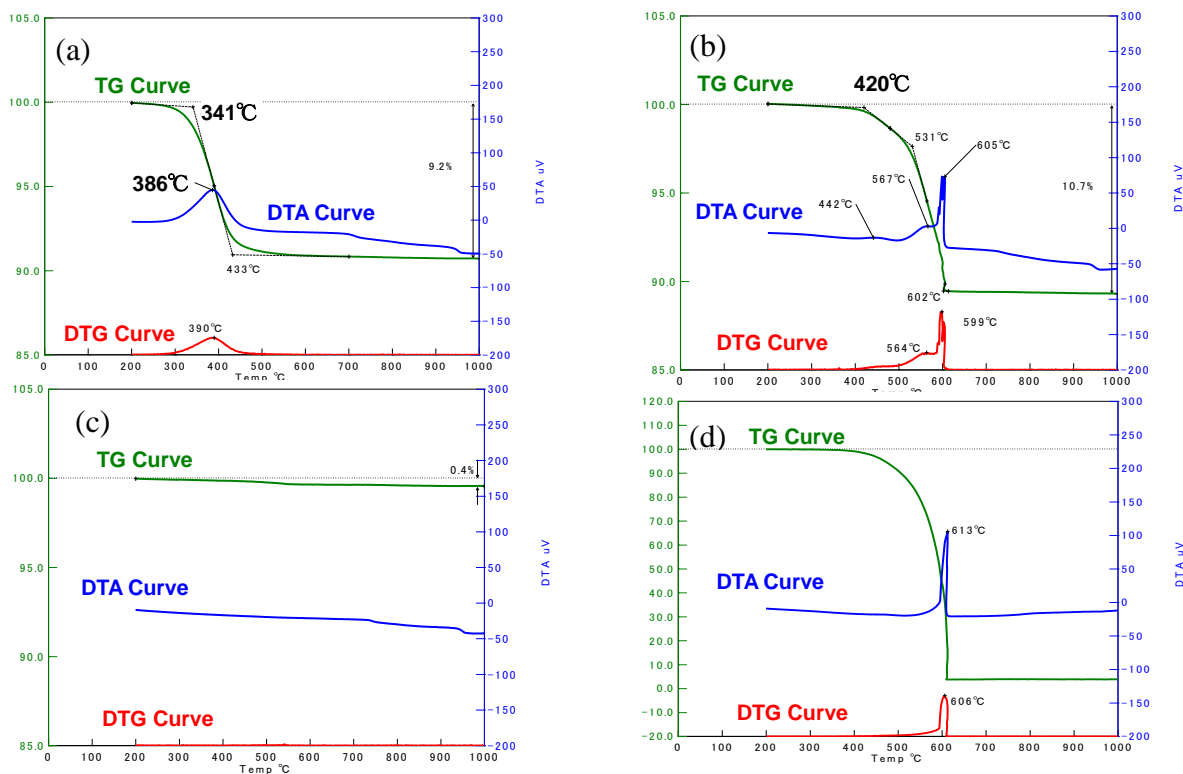


図 1. TG-DTA 測定結果(流量: 30cm³/min). (a)標準タイトコンタクトサンプル, (b)ルースコンタクトサンプル, (c)標準触媒, (d)標準 PM

(何れの試料も、200℃以下で脱水に伴う重量減少が認められたため、200℃で規格化して描画した)

- (1) 標準タイトコンタクトサンプルについて TG-DTA 測定を行った結果、室温～200℃間で脱水に伴う重量減少 (約 3wt%) が認められた。また、300℃～550℃間で PM の燃焼に伴う 1 段階の重量減少が認められた。図 1 (a) の TG 曲線から求めた燃焼開始温度は 341℃であった。
- (2) 同ルースコンタクトサンプルでは、400℃付近から PM の燃焼に伴う重量減少が認められ、複数の重量減少が認められた (図 1 (b))。同サンプルの燃焼開始温度は 420℃であった。
- (3) タイトとルースについて SEM 観察を行い、分散状態が異なることを確認した。

PM 燃焼活性に及ぼす実験因子—PM と触媒試料の混合条件および混合率 (産総研) ○内澤 潤子・益川 章一・難波 哲哉・小淵 存

参照触媒 Ag/CeO₂ における PM のミキサーミルを用いた混合条件および混合率の活性への影響を検討した。

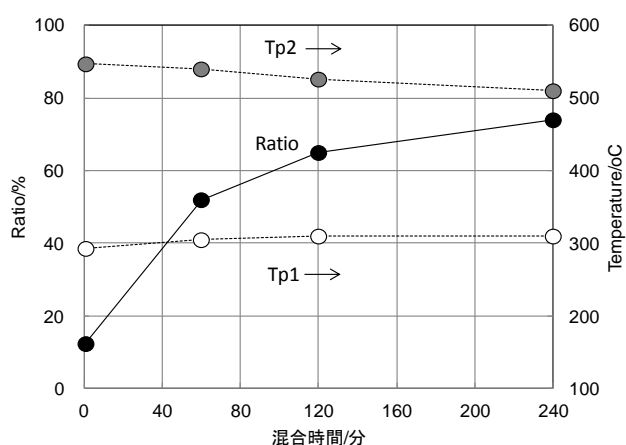
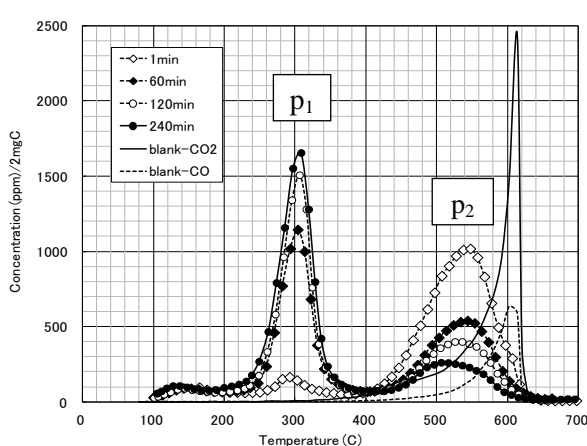
【実験】

- 使用サンプル: 標準 PM と参照触媒を粉碎ボールを用いずに卓上震動ミキサーミルにて混合。
- 活性試験使用機器・方法: 常圧固定床流通反応装置を用いた昇温プログラム反応 (TPR)
- 実験条件: PM を 2mg 含む混合物 (触媒量として 20~400mg) に乾燥空気 (80%N₂ + 20%O₂) 300ml/min を流通させ、10 K/min で 100°C から 750 °C まで昇温。TPR プロファイルは、総面積が一定となるように縦軸を規格化して互いに比較。

【結果】

(1) ミキサーミル混合時間の効果 (PM 混合率 = 1%)

混合時間を 1~240 分としたサンプルの TPR プロファイル (左図) および活性の変化 (右図)

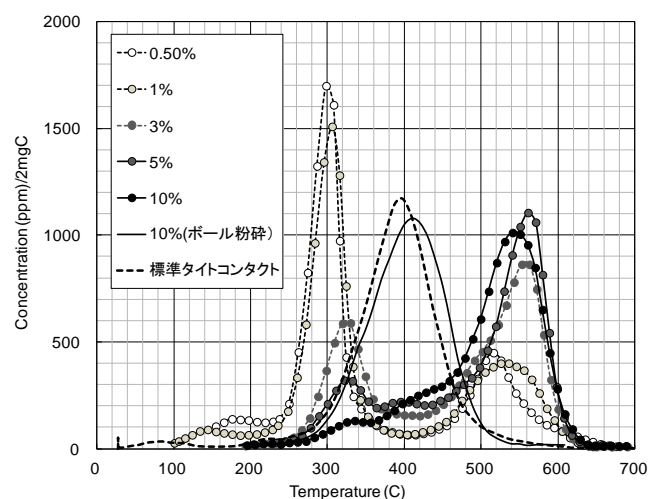


- いずれの場合も 300 および 500°C 付近の二つのピーク (p₁, p₂) をもつプロファイルを示した。前者がタイトコンタクト、後者がルースコンタクトに由来するピークであると推察される。
- 混合時間の増大にともない、p₂ の位置は低温側へ徐々にシフトするのに対し p₁ の位置はほとんど変化せず、全体プロファイルに対する p₁ 面積比 (Ratio) が増大した。

(2) PM 混合率の効果 (混合時間 120 分)

PM 混合率 0.5~10% の TPR プロファイル (右図)

- 混合率減少にともない p₁ の割合が増大するとともに 1% 以下でほぼ一定のピーク温度となった。
- PM 混合率 10% の標準タイトコンタクト (TC) およびボールを用いたミキサーミル粉碎試料では、約 400°C に一つのピークを持つ類似のプロファイルを示した。
- SEM 観察の結果、ボールを用いない混合試料は触媒粒子の原形が保持されているのに対し、標準 TC やボール粉碎試料は細かく粉碎されていることが判明した。このことから同じ PM 混合率 (10%) における活性の違いには、触媒形状そのものの変化と PM-触媒の接触度の違い (標準 TC、ボール粉碎で大) の両要素が関与していると推察された。
- 調製した触媒本来の活性評価のためには、触媒粒子を粉碎せずに PM と混合する必要があると考える。



参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 酸化特性と混合状態のキャラクタリゼーション

(豊田中央研究所)○山崎 清

参照触媒 Ag/CeO₂と我々の試作触媒 CeO₂-Ag を用いて、タイトコンタクトとルーズコンタクトでの PM 酸化挙動を検討した結果、(1)我々のタイトコンタクトでは標準のタイトコンタクトより PM 酸化活性が低くなること、(2)我々のルーズコンタクトではタイトコンタクトと比べて 50%PM 酸化温度が約 150℃高温化すること、および、(3)標準 PM ではルーズコンタクトでの評価が困難であることがわかった。

【実験方法】

使用機器：固定床流通型反応装置(ヘンミ計算尺製 TP5000)、四重極質量分析計で CO₂、CO 濃度を測定。

実験条件：PM0.002g 分の触媒/PM 混合品に 50mL/分の O₂(10%)/He を供給し 20℃/分で 800℃まで昇温。

使用サンプル(表1)：

タイトコンタクト；電動乳鉢(アズワン製 MMPS-T1)

を用いて 200 回転/分で 5 分間混合。

ルーズコンタクト；試料瓶の中スパチュラで 10 分

間かき混ぜ、蓋をして手で 30 秒間振り混ぜた。

表1. 触媒/PM混合条件

	PM種類	触媒/PM重量比	コンタクト
条件①(標準品)	標準PM	10/1	標準
条件②			タイト
条件③			タイト
条件④	Printex V	19/1	ルーズ
条件⑤			タイト
条件⑥			Printex U

Printex V, Printex U; エボニックデグサジャパン製

【結果と考察】

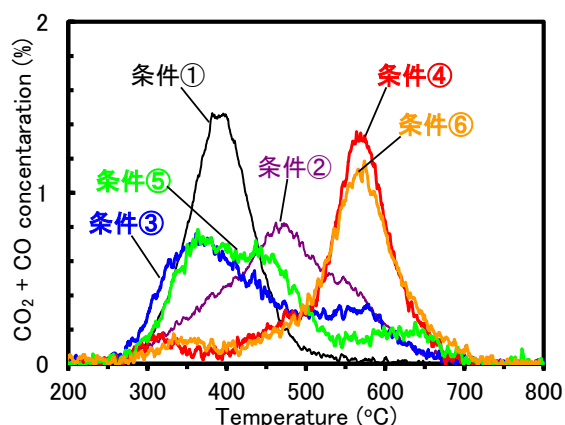


図1. 標準触媒上のPM酸化挙動

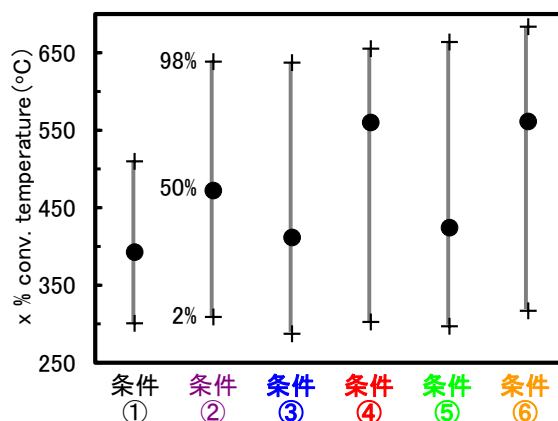


図2. 標準触媒の2%、50%、98%PM酸化温度

- (1) 提供された標準混合品の 50%PM 酸化温度は 393℃(図1,2の条件①)であった。
- (2) 標準混合品と同じ触媒/PM 重量比 10/1 で我々が調製したタイトコンタクトのサンプルの 50%PM 酸化温度は 472℃(条件②)であり、標準混合品より約 80℃高かった。
- (3) 触媒/PM 重量比を 19/1 へ高くすると、50%PM 酸化温度は 412℃へと低くなった(条件②→③)。
- (4) 触媒/PM 重量比 19/1 で我々が調製したルーズコンタクトのサンプルの 50%PM 酸化温度は 560℃(条件④)であり、タイトコンタクトより約 150℃高かった。
- (5) 参照触媒では、標準 PM と我々が使用する PM との間でほとんど差がなかった(条件③→⑤、④→⑥)。

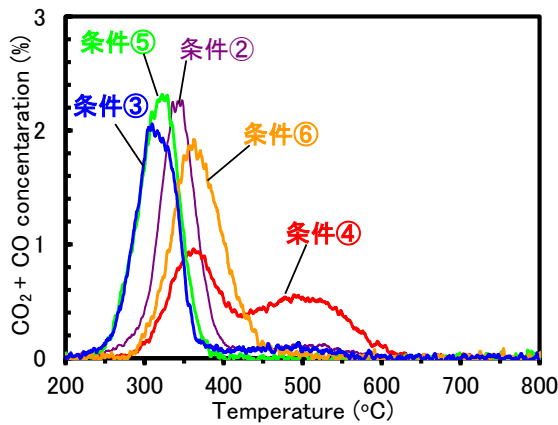


図3. 弊社触媒上のPM酸化挙動

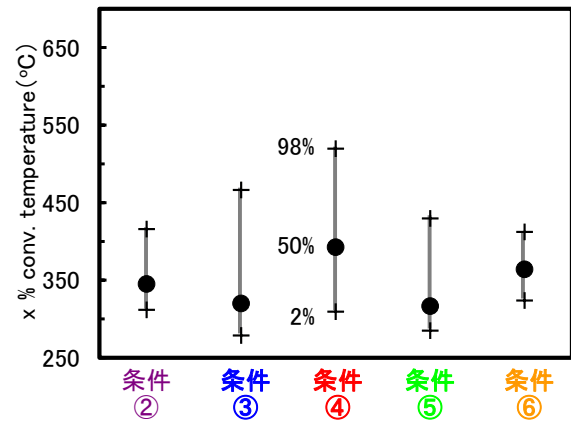


図4. 弊社触媒の2%、50%、98%PM酸化温度

- (6) 我々が試作した $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ 触媒 (Ag 含有量 39wt%) を用いて同様の活性試験を実施したところ、触媒/PM 混合条件による 50%PM 酸化温度の序列は、参照触媒 Ag/CeO_2 の場合とほぼ同じであった (図3, 4)。
- (7) $\text{CeO}_2\text{-Ag}$ 触媒の 50%PM 酸化温度は、参照触媒と比べて、タイトコンタクトのサンプルで約 110°C 、ルーズコンタクトのサンプルで約 180°C 低かった (図2, 4)。
- (7) ルーズコンタクトのサンプルの PM 酸化挙動で、Printex U ではピークが一つになったが、標準 PM では二つのピークが観察された (図3の条件④⑥)。標準 PM では、塊となってルーズコンタクトでは触媒と接触できない部分が多いと考えられる。

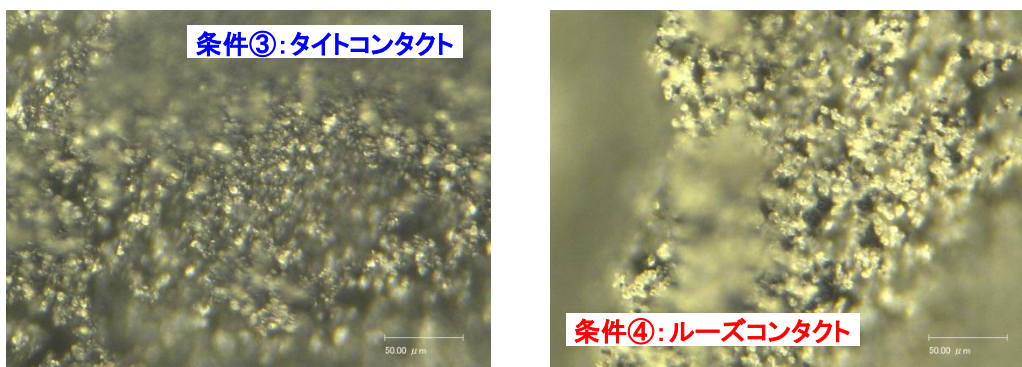


図5. 標準触媒/標準PM混合物の混合状態

- (8) 触媒/PM 混合物をデジタルマイクロスコープ (キーエンス製 VHX-600) で観察したところ、タイトコンタクトのサンプルでは、参照触媒 Ag/CeO_2 (淡黄色) のほとんどの二次粒子が $1\sim 5\ \mu\text{m}$ であり、触媒とPMの二次粒子は高密度に凝集していた (図5左)。
- (9) ルーズコンタクトのサンプルでは、参照触媒のほとんどの二次粒子は $5\sim 15\ \mu\text{m}$ であり、触媒やPMの二次粒子の間に空隙が多かった (図5右)。
- (10) タイトコンタクトとルーズコンタクトのサンプルでの活性の違いは、 μm オーダーの触媒/PMの二次粒子間の接触面積の違いによるものと考えられる。

参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性と NH₃ 酸化によるキャラクタリゼーション

(宇都宮大院工) ○江川 千佳司・中山 容子・加藤 良幸

参照触媒 Ag/CeO₂ を用いて、タイトコンタクト、ルーズコンタクトにおける PM 燃焼挙動を NH₃ 酸化反応をプローブとして比較した結果、PM 上での NO₂ 生成が PM の燃焼開始温度の違いと一致した。これより、Ag/CeO₂ 上で形成される活性な酸素種の PM への移動が燃焼特性の要因と考えられる。

【実験方法】

使用機器：TPO-QMS

実験条件：O₂ 20% in Ar 30 cm³/min 流通，10 K/min で 600 °C まで昇温。

使用サンプル：

タイトコンタクト；重量比 1:10 で標準カーボンブラックと標準 Ag/CeO₂ をめのう乳鉢にて 5 分間混合。

ルーズコンタクト；同条件の重量比の混合物をスパチラで 5 分間軽く混合。

【結果と考察】

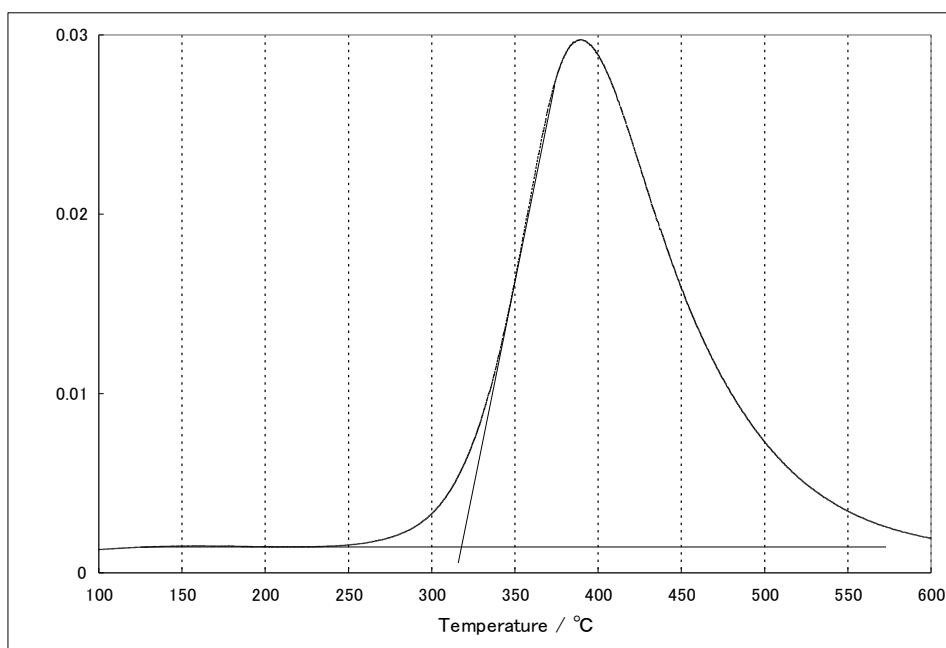


図 1. 標準タイトコンタクト（カーボンブラック/Ag/CeO₂ 混合）サンプルの TPO-CO₂ 生成曲線。

- (1) 標準サンプルの燃焼開始温度：317 °C（図 1 の TPO- CO₂ 生成曲線より）
- (2) 我々が調製したタイトコンタクトサンプルの燃焼開始温度：316 °C
- (3) 同ルーズコンタクトサンプルの燃焼開始温度：357 °C
- (4) NH₃ 酸化反応をプローブとして PM 燃焼を調べた結果、タイトとルーズでは NH₃ 酸化反応は Ag/CeO₂ 上で同様に進行するのに対して、PM 上での NO₂ 生成が PM の燃焼開始温度の違いと一致した。これより、Ag/CeO₂ 上で形成される活性な酸素種の PM への移動が要因と考えられる。

熱重量分析による参照触媒 Ag/CeO₂ の PM 燃焼特性評価 (パナソニック エコシステムズ株式会社) 宮川 達郎

参照触媒 Ag/CeO₂を用いて、タイトコンタクト (TC) およびルーズコンタクト (LC) での PM 燃焼特性を熱重量分析 (TG) で評価した。その結果、装置および試料調製手順によって差が生じることを確認した。

【実験方法】

使用機器：セイコーインスツル株式会社 TG/DTA6200

実験条件：約 10mg の混合試料をアルミナパンに入れ、除湿空気 50ml/min 流通下、10 °C/min で 800°Cまで昇温した。参照試料は α-Al₂O₃ 粉末 (約 10mg) を使用した。

使用サンプル：

- ・標準 TC；重量比 1：10 で標準カーボンブラック (CB) と Ag/CeO₂ を、めのう乳鉢にて 10 分混合した。
- ・標準 TC 再現；上記標準 TC と同様の手順で、当社にて標準 CB (10mg) と Ag/CeO₂ (100mg) を混合した。
- ・当社 TC；標準 CB (10mg) と Ag/CeO₂ (100mg) を、めのう製マグネット乳鉢にて 50rpm, 15 分混合した。15 分混合後、試料をスパテルでかき集めた。この操作を 4 回繰返し、合計 1h 混合した。
- ・当社 LC；標準 CB (10mg) と Ag/CeO₂ (100mg) を、4ml のサンプル管に入れて 80 回振とうした。

【結果と考察】

上記 4 種類の混合試料の TG 測定結果を Fig. 1 に示す。各試料の TG, 着火温度 T_{ig}, DTG 曲線のピーク温度 T_{max}, および燃焼終了温度 T_f を, Fig. 2 に示すように決定した。その結果を Table 1 に示す。

- ・標準 TC 試料の測定では、標準データより T_{max} が約 25°C の高く、機差が大きく現れた。
- ・標準 TC 試料と同じ手順で、作業者を代えて、2 回ずつ計 4 回試料調製を実施し、測定した。しかし、いずれも約 350°C で異常燃焼が発生し、適切に測定ができなかった。
- ・当社 TC 試料の測定では、標準 TC 試料より T_{max} が約 30°C の低かった。標準 TC 再現試料の場合と合わせて、混合条件が燃焼温度に大きく影響することが確認できた。
- ・当社 LC 試料では、TC 試料に比べて燃焼温度が高温側へシフトすることが確認できた。また 2 つの DTG ピークが確認でき (Fig. 3), 低温側が接触燃焼, 高温側が非接触燃焼に由来するピークと推測した。

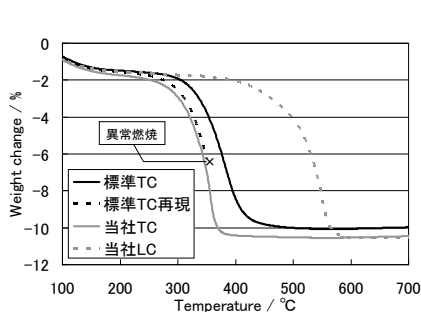


Fig. 1 TG curves of CB-Ag/CeO₂ mixed samples

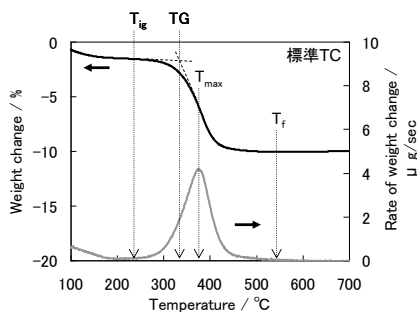


Fig. 2 The definition of performance parameters for PM combustion (TG, T_{ig}, T_{max} and T_f)

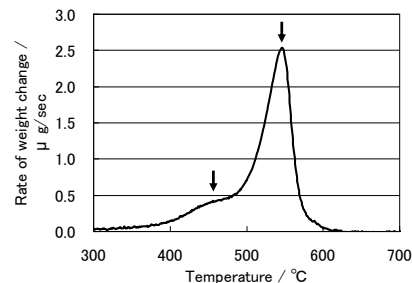


Fig. 3 DTG curve of LC mode sample

Table 1 Performance parameters of CB-Ag/CeO₂ mixed samples

試料名	TG [°C]	T _{ig} [°C]	T _{max} [°C]	T _f [°C]
標準TC (標準データ)	311.0	—	355.1	—
標準TC (標準試料)	332.3	233.6	380.5	557.6
標準TC再現	314.1	214.9	—	—
当社TC	308.1	215.2	351.2	421.3
当社LC	430.3	299.7	548.1	653.2

参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性
(関西大院理工) 岩崎 佑岳・三宅 孝典

【要約】

参照触媒 Ag/CeO₂ を用いて、タイトコンタクト、ルースコンタクトにおける PM 燃焼挙動を比較した。標準燃焼条件で、燃焼開始温度で約 100 °C、燃焼終了温度で約 200 °C の差が認められた。

【実験方法】

使用機器：TG-DTA (SHIMADZU 製、DTG-60H)

標準条件：サンプル 0.02 g を空気雰囲気下(30 mL/min)で 120 °C、30 min 前処理。その後、空気雰囲気下(30 mL/min)、10 °C/min で 800 °C まで昇温。

使用サンプル：

標準タイト；重量比 1:9 で、標準 PM と標準 Ag/CeO₂ をメノウ乳鉢で 10 分間混合

タイト；同じ重量比の試料を、ラボでメノウ乳鉢、乳棒を用いて 10 分間混合

ルース；同じ重量比の試料を、ラボでメノウ乳鉢上でスパチュラを用いて 10 分間混合

【結果と考察】

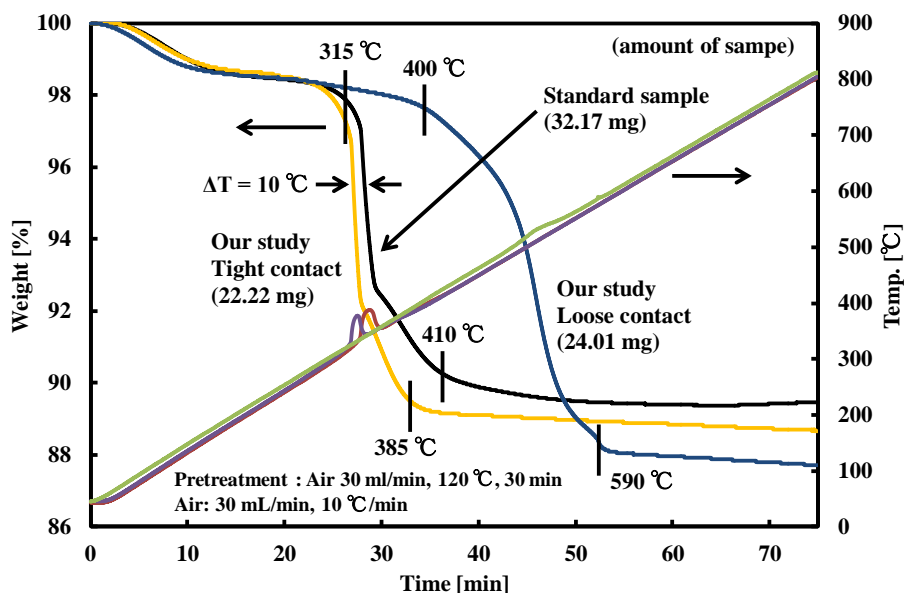


Fig. 1 TG curves of PM combustion of standard sample and laboratory samples (tight and loose contact)

- ・標準タイトコンタクトサンプルの燃焼開始温度：約 315 °C
- ・ラボで調製したタイトコンタクトサンプルの燃焼開始温度：約 315 °C
- ・ラボで調製したルースコンタクトサンプルの燃焼開始温度：約 400 °C
- ・両タイトコンタクトサンプルでは、10%の重量減少になっていない可能性がある

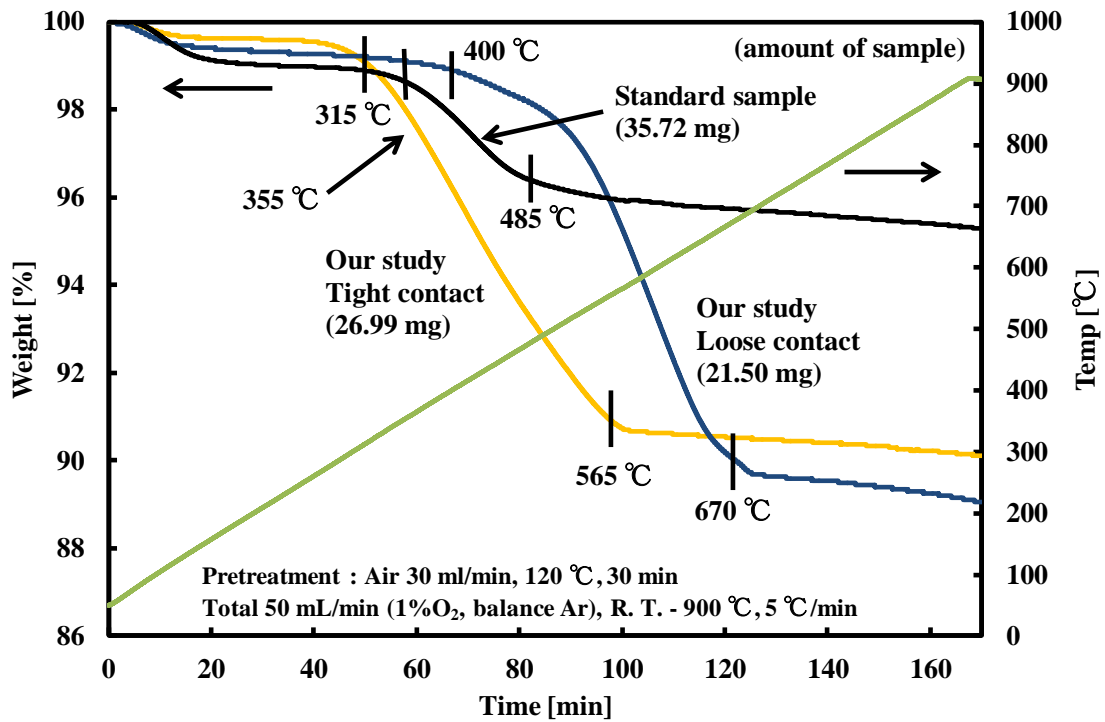


Fig. 2 TG curves of PM combustion of standard sample and laboratory samples (tight and loose contact) under laboratory combustion conditions

- ・酸素濃度が低いので、燃焼が緩やかに起こった。
- ・酸素供給律速の場合、約 1%/min の重量減少に相当。各傾きはそれより小さいため、燃焼反応律速と言える。
- ・燃焼開始温度は、酸素濃度にあまり影響されなかったが、終了温度が高温側にずれた。
- ・標準サンプルは 2 回測定したが再現性はあり、部分的にしか PM が燃焼しなかった。
- ・ルースコンタクトの方は 10% の重量減少になっているが、タイトコンタクトは約 9% の重量減少。

以上

参照触媒 Ag/CeO₂ を用いた PM 燃焼特性と混合状態の SEM-EDX 測定

(徳島大) 中川 敬三・大島 卓也・手塚 祥貴・加藤雅裕・杉山茂

参照触媒 Ag/CeO₂ を用いて、タイトコンタクト、ルーズコンタクトにおける PM 燃焼挙動を比較した結果、タイトコンタクトの方がルーズコンタクトより燃焼開始温度が約 150°C 低温側にシフトした。また SEM-EDX によるマッピング分析の結果、タイトコンタクトの方が触媒とカーボンブラックがより密に接触していることが示唆された。

【実験方法】

使用機器：TG-DTA 6300 apparatus (SII Nanotechnology Inc.)

実験条件：空気 50cm³/min 流通，10 K/min で 800 °C まで昇温。(共通実験)

前処理として窒素雰囲気下（流量 200ml/min）室温から 300°C まで昇温し、200°C まで降温し

た後、空気雰囲気下（流量 100ml/min）に切り替え 5°C/min で 700°C まで昇温。(個別実験)

使用サンプル：

タイトコンタクト；重量比 1:10 で標準カーボンブラックと標準 Ag/CeO₂ をめんのう乳鉢にて 10 分間混合。

ルーズコンタクト；同条件の重量比の混合物をスパチュラにて 10 分間混合。

【結果と考察】

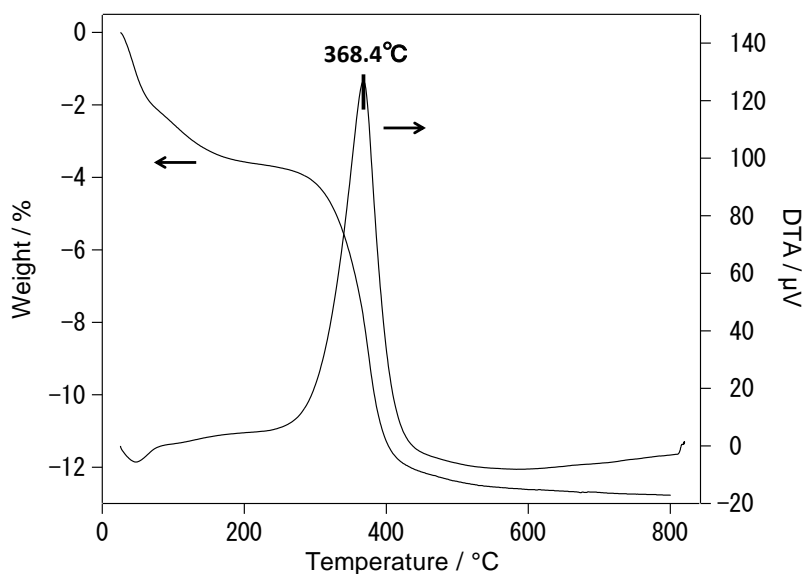


図 1. 標準タイトコンタクト（カーボンブラック/Ag/CeO₂ 混合）サンプルの TG-DTA 曲線。

- (1) 共通実験；標準サンプルの最大燃焼温度：368.4°C (図 1 の DTA 曲線の最大ピーク温度より)
- (2) タイトコンタクトサンプルの最大燃焼温度：372.5°C (DTA 曲線の最大ピーク温度より)
- (3) ルーズコンタクトサンプルの最大燃焼温度：527.7°C (DTA 曲線の最大ピーク温度より)
- (4) SEM-EDX のマッピング分析の結果、Ag/CeO₂ 触媒上の炭素濃度や分布に違いが見られた。タイトでは炭素濃度が濃くまた分布が比較的広いため細かく接触している様子が観察されたが、ルーズでは Ag/CeO₂ 触媒上の炭素濃度が薄く炭素と接触している割合は少ないと考えられる。

参照触媒 Ag/CeO₂ による PM 燃焼特性
 (神戸市立高専) ○安田 佳祐・最相 蓉子

参照触媒 Ag/CeO₂ を用いて、タイト及びルースコンタクトにおける PM 燃焼挙動を比較した結果、燃焼挙動に明確な差が生じ、タイトコンタクトサンプルは標準混合サンプルより燃焼終了温度が高くなった。

【実験 1】標準（触媒+PM）混合サンプルを用いた実験条件の最適化（昇温速度）

使用機器：TG-DTA EXSTAR TG/DTA6200 セイコーインスツルメンツ

実験条件：空気 30cm³/min 流通，2～10 °C/min で 600 °C まで昇温

使用サンプル：標準（触媒+PM）混合サンプル

【実験 2】タイトコンタクトとルースコンタクトの性能評価

使用機器：実験 1 と同装置，実験条件：空気 30cm³/min 流通，5 °C/min で 600 °C まで昇温

使用サンプル：参照触媒 Ag/CeO₂，標準 PM

タイトコンタクト；触媒：PM=10：1（重量比）で標準 PM と参照触媒 Ag/CeO₂ をめのう乳鉢にて 1～20 分間混合

ルースコンタクト；同条件の重量比の混合物をスパチュラにて 1～60 分間混合

【燃焼挙動評価方法】

評価方法を図 1 に示す。燃焼開始温度は急激な重量減少が開始した温度であり、燃焼終了温度は重量変化が一定になった温度である。

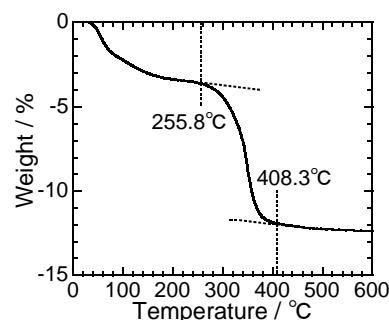


図 1 燃焼挙動評価方法

【結果と考察】

【実験結果 1】昇温速度の最適化

標準混合サンプルを用いて共通実験条件の昇温速度（10°C/min）で測定したところ、昇温速度に対して燃焼挙動が追いつけなかったため、正確に評価をすることが困難であった。そこで、昇温速度を 5°C/min 以下で測定した結果、図 1 に示すように標準混合サンプルを正確に評価することができた。

【実験結果 2】タイトコンタクトとルースコンタクトの性能評価

実験 2 の結果を表 1 及び図 2 に示す。

表 1 各種混合方法における PM 燃焼温度

サンプル	燃焼開始温度 (°C)	燃焼終了温度 (°C)
標準混合サンプル	255.8	408.3
タイトコンタクト 20 min	266.4	438.1
ルースコンタクト 60 min	345.6	548.9

タイトコンタクトでは混合時間が増えるに伴い、燃焼終了温度が低下した。しかし、ルースコンタクトの混合時間が 60min 以下の場合、燃焼挙動がほぼ一定であった。

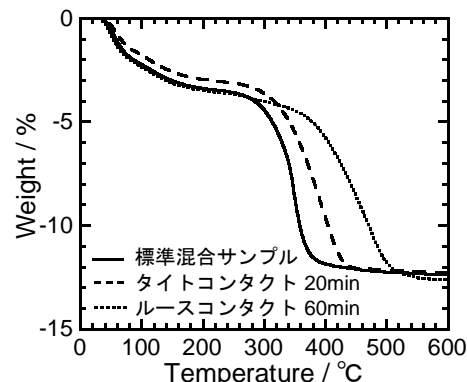


図 2 各種混合方法における PM 燃焼挙動 (TG 曲線)

【依頼講演】

固-固-気反応のメカニズムに基づく PM 酸化触媒の分類について (産総研) ○小渕 存・内澤 潤子・難波 哲哉

PM 酸化触媒反応は、固(触媒)-固 (PM) -気 (酸化源となる気相 O_2) 反応であることから、いかなる状態で触媒と PM を十分接触させ、触媒作用を発揮させるかという点に最大の課題がある。この克服方法、言い換えれば PM 酸化の反応機構に基づいて、種々提案されている PM 酸化触媒の分類を試みた。

【緒言】

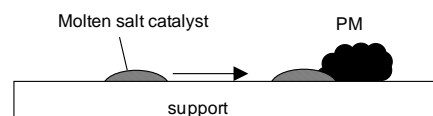
固体触媒による固体 PM の酸化反応では、当然のことながら、両者の接触様態が触媒反応速度に大きな影響を及ぼすことから、触媒活性を適切に評価するためには、実際に PM が DPF 上の触媒近傍に捕捉されたのと同様の接触様態 (ルースやタイトコンタクトなど) を、実験室内で再現性よく作る必要がある。その一方で、種々提案されている PM 酸化触媒はそれぞれ、固-固-気反応の制約を克服して高活性を得るためのメカニズムを内包している。実験室内での触媒と PM の接触様態を規定するに先立って、それぞれの触媒のメカニズムを理解しておくことが必要であり、これを目的として PM 酸化触媒の分類を試みた。

【PM 酸化触媒の分類】

触媒活性成分と PM を物理的につなぐ媒体の種類によって、主に、Fig. 1 に示す 4 種類 (触媒移動型、酸素移動型、 NO_2 介在型、 NO_x 吸蔵材介在型) に分類できると考える。

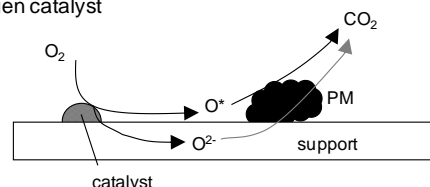
(a) 触媒移動型： 比較的低融点や高い蒸気圧を持つことにより、触媒そのものが PM 表面に到達し、さらに PM 酸化が進行しても絶えず新しい接触状態を形成できると考えられる触媒。具体的には、バナジウムあるいはアルカリ、アルカリ土類金属の酸化物、およびそれらを含む複合酸化物などの熔融塩。

(a) Mobile catalyst



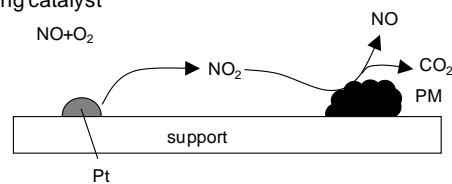
(b) 酸素移動型： 酸化物系触媒において、その表面酸素がスピルオーバーにより、あるいは格子酸素がイオン伝導などにより移動性を持ち、気相酸素が解離する触媒活性点から PM が接触する反応点へ酸素が供給されて酸化を促進するタイプ。具体例としては CeO_2 。

(b) Mobile oxygen catalyst



(c) NO_2 介在型： 排ガス中に通常共存する NO を触媒上で NO_2 に酸化し、これが気相で移流あるいは拡散することにより触媒表面から PM 表面に到達して酸化触媒作用を発揮するタイプ。 NO 酸化用として通常 Pt 触媒が用いられる。ジョンソン・マッセイ社の研究グループが最初にこの効果を報告。

(c) NO_2 mediating catalyst



(d) NO_x 吸蔵材介在型： PM と NO_x の同時除去が可能なトヨタの DPNR。 NO_x を一時的に吸蔵する材料が、触媒の酸化活性と PM 酸化を結びつける媒体として働いていると考えられている。触媒成分としては、Pt とともに塩基性の NO_x 吸蔵材 (K や Ba の酸化物や炭酸塩) が用いられる。

(d) Catalyst involving NO_x storage material

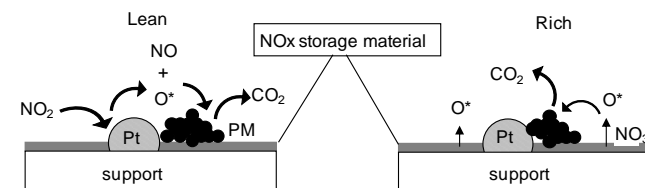


Fig. 1 PM oxidation catalysts classified according to the working mechanism

PMプロジェクト2013まとめ

その1

- 昇温分析特有の留意点
 - 固-固サンプルの調製, 前処理
 - 乳鉢で10分程度混合=触媒粒子形状変化(活性点の質に影響しては意味がない), PM分散性向上のため
 - 熱処理=ベースラインをフラットにするため(T_{ig} を読み取り易くする)
 - 試験条件(発熱反応に特有)
 - 昇温速度を減少?
 - キャリアガス流速増加? } T_{max} に影響
 - 酸素濃度を減少?
 - サンプル量減(減らし過ぎるとS/N比低下), 増では反応熱暴走
 - PM/Cat比減(減らし過ぎると非接触酸化のみ), 増では反応熱暴走
- PM酸化特有の留意点
 - T_{ig} , T_{max} , T_{end} の必要性
 - 触媒粒子の活性評価=ルースコンタクト=よく混ぜない

PMプロジェクト2013まとめ

その2

- intrinsicな活性評価=タイトコンタクト
 - 提案する共通の“物差し=統一規格の試験条件”
 - 乳鉢10分混合, 異物感が無くなる程度まで
 - 昇温測定前に前処理, 吸着水脱水(110° C)
 - 昇温5 K/min, 空気30 cm³/min
 - T_{ig} =活性発現温度
 - =本年度の目的
 - 「活性評価の統一規格の提案」
- practicalな活性評価=ルースコンタクト
 - カーボン(PM)と活性種(Ag?, CeO₂上の酸素種?)との距離を測る共通の“物差し”とは??
 - 着火すればあとは勝手に広がる場合がある?

PMプロジェクト2013 今後の方針と プロジェクト2014に向けて

- 2013プロジェクト参加者へのお願い(宿題)
 - 統一規格で実験してみる
 - ＝intrinsicな活性評価方法の提案

プロジェクト2014

- 物差しの“視覚化”
 - ＝practicalな活性評価方法に関する知見
- 他の固-固-気三相界面の関わる反応グループと
ジョイント