

ディーゼル排ガス処理用メソ・マクロ多孔性複合金属酸化物触媒開発

定金 正洋 [北海道大学 触媒化学研究センター／助手]

背景・目的

ディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンに比べて燃料が安価であること、更に熱効率が良く燃費が良いため、輸送車両、農業機械、漁船等の様々な動力源として用いられ我々の生活になくてはならないものとなっている。しかしながら、癌やアレルギーを引き起こす粒子状炭素物質(PM)を多く排出するという問題を抱えており、東京都の「ディーゼル車NO作戦」に代表される様々な規制が施行されつつある。

本研究ではこの粒子状炭素物質を効率的に燃焼除去する触媒の開発を目的とする。

内容・方法

粒子状炭素物質は、数ナノから黒煙として目視できる数マイクロメートルの様々な大きさを有している。最近の排ガスシステムの改良から粒子径の大きいものの排出量は減少しているが、数ナノから数十メートル程度の小さなナノ粒子の除去技術の開発は遅れている。これらナノ粒子は排ガスに非常に多く含まれる上に、肺から血液等に進入することも知られており、除去技術の開発が急務となっている。このナノ粒子を高効率で燃焼除去する触媒の設計を行った。

触媒材料としては有機化合物の完全燃焼反応に貴金属触媒に相当する高い触媒活性を示し、かつ高温での熱安定性の優れたペロブスカイト型複合金属酸化物を選択した。数十ナノメートル程度の大きさを有しているナノ粒子と触媒との接触を高めるため、また粒子状物質の捕集効果を高めるため、粒子状物質に相当する大きさの規則的メソ・マクロ多孔性(細孔径:数ナノメートル以上)を複合金属酸化物触媒に導入する。

結果・成果

規則的メソ・マクロ多孔性の導入には、単分散高分子球のコロイド結晶を鋳型に用いる手法を用いた。単分散ポリメチルメタクリート(PMMA)粒子(直径約300ナノメートル)のコロイド結晶に原料金属の硝酸塩をエチレングリコールとメタノールの混合溶媒に溶かした原料溶液を染み込ませた。これを室温で一晩乾燥させた後、シリカ粒子と混ぜ合わせて空気流通下、毎分1度で600度まで昇温し5時間保持した。冷却後、シリカ粒子と分離し、目的多孔性ペロブスカイト型複合金属酸化物(LaFeO_3)を得た。合成条件の最適化の結果、高収率(得られたサンプル粒子のうち9割以上が規則的多孔性を有する)で多孔体を合成することが可能となった。さらに、酸化ランタン、酸化鉄誘導体といった不純相を含まない純相 LaFeO_3 であった。

コロイド結晶は単分散粒子が細密に充填し面心立方構造となっている、これはオパール構造と呼ばれる。このコロイド結晶を鋳型として用いた場合、原料溶液は粒子間の隙間に充填される。原料を目的ペロブスカイト型化合物に変換し、鋳型を取り除くとコロイド結晶中の隙間の形(逆オパール構造)が形成される。SEM、TEMによる観察によると我々の手法で合成した LaFeO_3 はきれいな逆オパール構造を有しており、3次元規則的に直径約200ナノメートルのマクロ孔を有していた。この孔は12個の菱形窓により囲まれており(逆オパール構造は菱形12面体が積層した構造をしている)、この菱形の窓は長い対角長が約110ナノメートル短い対角長が約85ナノメートルであり、数ナノから数十ナノメートルの炭素ナノ粒子が入るために十分の窓であった。鋳型粒子サイズ(300nm)から孔の大きさ(200nm)と約33%孔が小さくなっているが、これは加熱に伴うPMMAの溶融収縮によるものである。この逆オパール構造はその規則性(美しさ)において他の文献に載っているものと比べて引けをとらないきれいなものであった(図1)。

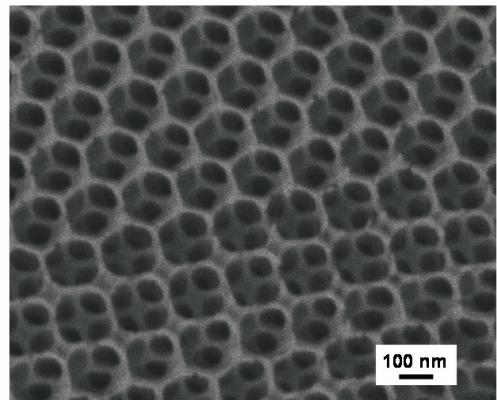


図1、逆オパール型 LaFeO_3

この多孔性ペロブスカイト触媒を用いた炭素ナノ粒子の燃焼活性を孔のあいていないペロブスカイト触媒と比較したところ約30度の燃焼温度の低下がみられ、多孔体の有用性が示された。規則的孔の中に炭素ナノ粒子が取り込まれている様子がTEMにより観測でき、多孔体にすることにより炭素ナノ粒子と触媒の接触性が向上したことが明らかとなった。

今後の展望

ディーゼル排ガスの炭素状粒子物質除去に使うには炭素状粒子物質を排ガスの温度である300度程度かそれより低い温度で燃焼除去できる活性を持つことが必要となる。我々の触媒の炭素ナノ粒子燃焼触媒活性をさらに向上させるため、以下4つの研究を続ける。1)ペロブスカイト型複合金属酸化物の金属の種類および組成を変える。2)ペロブスカイト以外の複合金属酸化物の合成。3)高分子球の大きさを変えることにより、孔の大きさを制御する。4)逆オパール構造体を担体と考え、燃焼触媒活性の高い他の金属を担持する。