

ディーゼル微粒子状物質の高効率な捕集と燃焼を実現する 革新的な触媒フィルターの提案

所属： 地方独立行政法人大阪産業技術研究所 高分子機能材料研究部

助成対象者：道志 智

概要

ディーゼルエンジンの排ガスには発がん性の微粒子状物質（PM）が含まれているため、その除去が不可欠である。本研究は、フィルターへの触媒の担持ではなく、触媒でフィルターを作る「新しい PM 除去フィルター」の提案を目的とした。変性コラーゲンを鋳型、ケイ酸ナトリウムをシリカ源として用い、pH を制御することで、Na 含有多孔質シリカ（Na-PS）を合成した。Na-PS は触媒がないときと比較すると、100 °C 程度低温で PM を燃焼できることを明らかにした。また、Na-PS に水酸化ナトリウム水溶液を添加して、50 °C の低温で乾燥するという簡便な方法でフィルターを作製できることがわかった。このフィルターを用いると、さらに 100 °C 低温で PM を燃焼できることも明らかにすることで、高活性な触媒フィルターの作製に成功した。

abstract

Exhaust gas of diesel engine contains carcinogenic particulate matter (PM), which must be removed. The objective of this study was to propose a new PM removal filter, in which it was made with a catalyst. Na-containing porous silica (Na-PS) was synthesized by using denatured collagen as a template and sodium silicate as a silica source, respectively. It was found that Na-PS could possess

PM combustion activity at about 100 °C lower than that without the catalyst. Moreover, it was found that the filter could be fabricated by the simple method of adding sodium hydroxide solution to Na-PS and drying it at low temperature of 50 °C. PM combustion activity for this filter possessed at a lower temperature of 100 °C than that for Na-PS. These results indicated that the catalyst filter proposed in this study could be highly active for the PM combustion.

研究内容

【背景】

クリーンディーゼル車はガソリン車に比べて燃費が良く、CO₂ 排出量も少ないため、その普及が期待されている。ところが、エンジンからの排ガスに発がん性が指摘されている平均粒子径 30 nm 程度の微粒子状物質 (PM) が含まれている。この PM はフィルターで捕集し、排出を抑制している。ただし、ディーゼルエンジンの排ガス温度 (約 400°C) では PM 自身は燃焼しないため、フィルターの目詰まりがしばしば発生する。その結果、低温での PM 燃焼活性を有する Pt 触媒などを用いて燃焼除去している。しかし、Pt 触媒は高価であるため、その代替となる安価な CeO₂ や Fe₂O₃ などの金属酸化物を触媒として用いた PM 燃焼が多く報告されている¹⁾。また、カリウムなどのアルカリ金属を含有したガラス組成を有する化合物も PM 燃焼活性を有することが報告されている²⁾。多くの場合、このような触媒を Fig. 1 に示すように、セラミックス製フィルターに分散性よく担持して用いられている。そのため、触媒と接触した PM は燃焼されるが、触媒と接触していない PM は効率よく燃焼されない。つまり、触媒と PM との接触面積をいかに増加させ、効率よく燃焼させるかが開発の課題である。

筆者はこれまで、生体高分子であるコラーゲンを鋳型に用いて多孔質シリカが合成できることを見だし、トルエンなどの揮発性有機化合物の吸着剤として世界最高レベルの性能を有することを明らかにしてきた^{3), 4)}。その中で、シリカ源としてケイ酸ナトリウムを

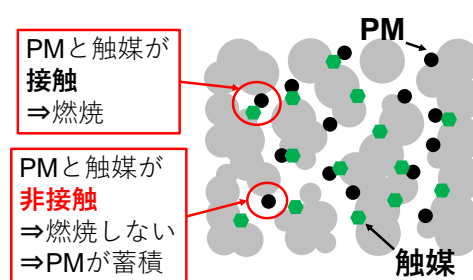


Fig. 1 PM removal filter with catalyst.

用いると、100 nm 程度の連続貫通孔を有する多孔質シリカが合成できることを明らかにした⁵⁾。また、この多孔質シリカは Na を含有し、PM 燃焼活性を有することも見いだしている。

【目的】

本研究では、筆者がこれまでに見いだした Na 含有多孔質シリカを用い、水酸化ナトリウム水溶液などのアルカリの添加のみで成型体を作製することで、PM を効率よく捕集し、かつ燃焼可能な触媒フィルターの設計指針を得ることを目的とした。

【結果】

はじめに、多孔質シリカに担持するアルカリ金属およびアルカリ土類金属が PM 燃焼活性に及ぼす影響について検討した。アルカリ土類金属である Mg および Ca を担持した多孔質シリカについては、PM 燃焼活性はほとんど示さなかった。一方、Fig. 2 に示すように、アルカリ金属である K および Na では PM の燃焼に伴うピークを示したが、両者に違いは見られなかった。シリカ源としてケイ酸ナトリウムを用いているため、本研究では、Na 含有多孔質シリカを触媒として用いた。

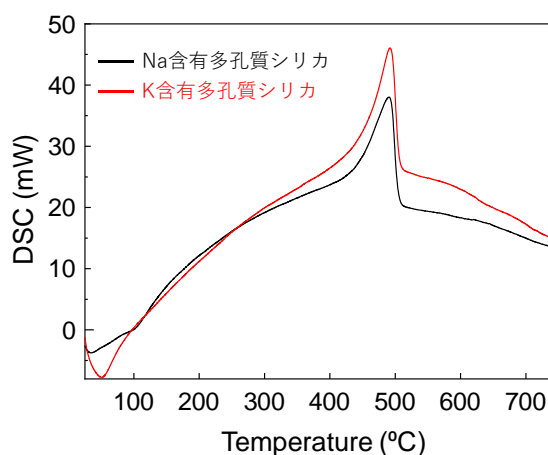


Fig. 2 PM combustion activity for Na and K containing porous silica.

つぎに、Na 含有量が活性に及ぼす影響を検討した結果、Na 含有量が多い方がより低温で PM を燃焼できることを明らかにした。多孔質シリカを合成するとき、ケイ酸ナトリウム水溶液（およそ pH 11.5）に 0.5 M の HCl 水溶液を添加してゲル化を行う。0.5 M の HCl 水溶液の添加量が増加するとシリカ中に残存する Na 量が減少する。そのため、できる限り HCl の添加量が少ない条件、つまり、高い pH でシリカをゲル化させることで、より多くの Na を含有した多孔質シリカが得られる。そこで、pH を 6 から 9 の範囲で多孔質シリカを合成したところ、pH が 8 以下のときに、Fig. 3 に示すような 100 nm 程度の連続貫通孔を有する多孔質シリカが合成できることを明らかにした。また、この多孔質シリカは PM 燃焼活性を有することも確認した。

そこで、この多孔質シリカに水酸化ナトリウム水溶液を添加することで、成型体の作製を行った。用いる多孔質シリカの量、添加する水酸化ナトリウム水溶液の濃度および添加量を最適化することで、Fig. 4 に示すような成型体を得ることに成功した。Fig. 4 の断面 SEM 写真より、表面から裏面まで均一に多孔質シリカ粒子が存在することがわかった。また、この成型体の PM 燃焼活性を検討するため、一度、成型体を粉砕し、PM と混合して燃焼活性を評価した。Fig. 5 には原料の Na-PS と成型体粉砕物の PM 燃焼活性を示す。水酸化ナトリウム水溶液を添加して成型体を作製することで、Na 含有量が増加し、さらに 100 °C 近く低温で PM を燃焼できることを明らかにした。排ガスの温度である 400 °C 程度でも十分な活性を示している。この結果から、白金などの貴金属を使用せず、シリカとナトリウムのみで高活性な PM 燃焼フィルターを作製できることを明らかにした。

【今後】

作製したフィルターの強度および PM の捕集効率の検討を行い、新たな PM 除去フィルターとして実用化を目指す。

引用文献

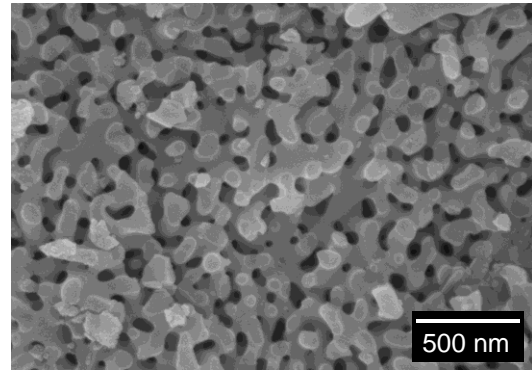


Fig. 3 SEM image of Na-PS.

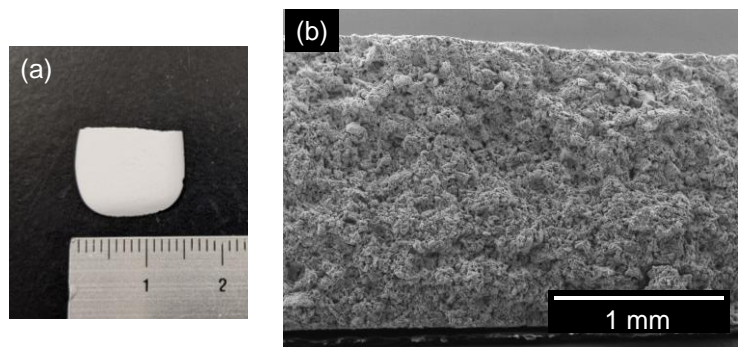


Fig. 4 Photograph of the PS mold (a) and SEM image (cross section) of PS mold (b).

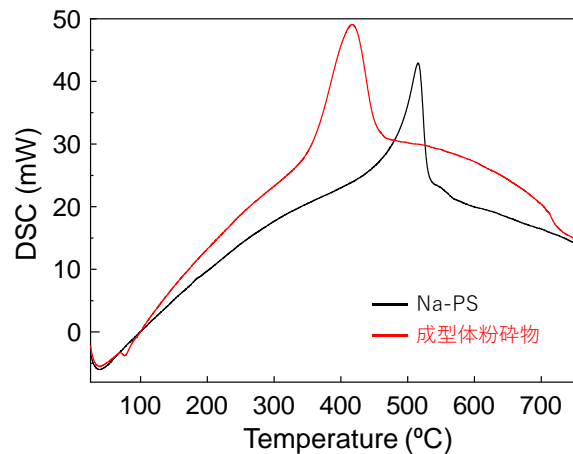


Fig. 5 PM combustion activity for Na-PS and Na-PS mold.

- 1) B. Li *et al.*, *Catalysts*, 2019, **9**, 815-829.
- 2) J. Zokoe *et al.*, *Catalysts*, 2019, **9**, 684-697.
- 3) S. Dohshi, *J. Soc. Leather Technol. and Chem.*, 2011, **95**(5), 200-203.
- 4) S. Dohshi, *Mater. Transactions*, 2020, **61**(5), 980-984.
- 5) S. Dohshi *et al.*, *Mater. Lett.: X*, 2021, DOI <https://doi.org/10.1016/j.mlblux.2021.100091>.

本助成に関わる成果物

[論文発表]、[口頭発表]、[ポスター発表]、[その他]

なし