

排ガス浄化用触媒の開発

多孔質性クリオゲル触媒の実用化に向けて

工場の排ガスの浄化など高温での耐久性が要求される触媒として、高性能な超多孔性の白金-アルミナ触媒を開発した。この触媒は、従来品に比べて触媒反応温度を約 100°C 低下でき、しかも耐熱性は約 200°C 高いという特徴を持つ。さらに、安価な水酸化アルミニウムが出発原料で、凍結乾燥など低コストかつ簡便なプロセスで製造できるので、早期の実用化が期待される。

We have developed a highly porous platinum-alumina catalyst for exhaust gas purification with high thermostability and efficiency. The reaction temperature of this catalyst is lower by about 100 °C than that of conventional catalysts, and the thermal resistance has been improved to approximately 200 °C. The advantage of this catalyst, together with the use of low cost aluminum hydroxide as the starting material, and the implementation of a low cost and simple process such as freeze-drying, will lead to the spread of its applications.

新しい多孔質クリオゲル触媒の開発

揮発性有機化合物 (VOC) の除去に使われる白金触媒は、これまで含浸法によって調製されてきたが、触媒の粒子径の不均一化や分散性の低下、粒子どうしの焼結による高温での触媒寿命の低下など、いろいろな問題が指摘されていた。われわれは、白金-アルミナ系均一ゲルの新しい調製法を開発し、ゲル乾燥には工程が簡便で低コストな凍結乾燥法を適用し、多孔質なクリオゲル触媒を製造することに成功した。

この触媒は安価なアルミナゾルが出発原料で、白金源を投入する際に、シュウ酸やマロン酸などのキレート剤で白金イオンを保護することにより、大きな粒子である白金黒の析出を抑制して、均一に高分散させた白金超微粒子を得た。乾燥工程では、湿潤ゲルを溶媒置換せずに凍結乾燥するため、超臨界乾燥でエアロゲルを作製する場合のように、貴金属イオンの流出や白金黒の析出は起こらない。

尾崎 利彦 おさき としひこ

t-osaki@aist.go.jp

サステナブルマテリアル研究部門
メソポーラスセラミックス研究グループ
主任研究員 (中部センター)

入所後はメタン改質の反応機構の解明ならびにカーボン析出のない高性能触媒の開発を通じて、新しい触媒設計の方法を考案した。この研究はアルミナ系エアロゲル触媒の開発技術をベースに、超臨界乾燥に固有の、高コスト・危険・多工程・金属イオン流出・貴金属黒析出などの諸問題を克服すべく湿潤ゲルの凍結乾燥に着目、新多孔質体を創出した。クリオゲル触媒の実用化・製品化に向けて、さらなる技術開発を進めていきたい。

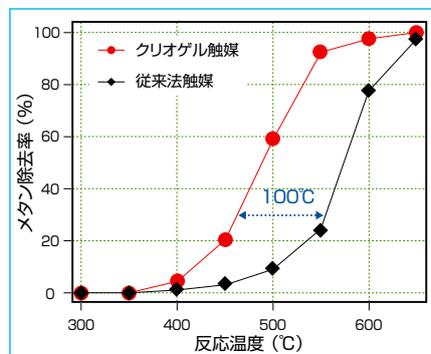


図1 白金・アルミナ触媒 (クリオゲル触媒) のメタン酸化活性

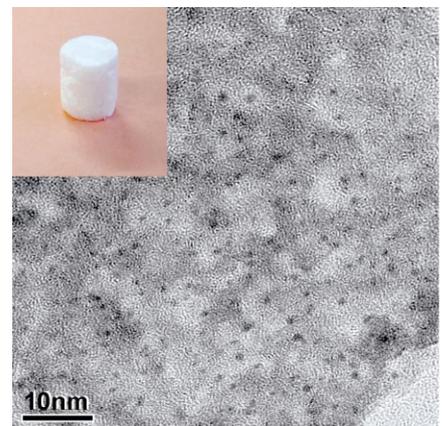


図2 白金-アルミナクリオゲル触媒の白金超微粒子: 白金 5wt%, 黒い点が白金超微粒子、粒子径 1nm。左上は白金-アルミナクリオゲル成形体 (径: 18mm、高さ: 23mm)

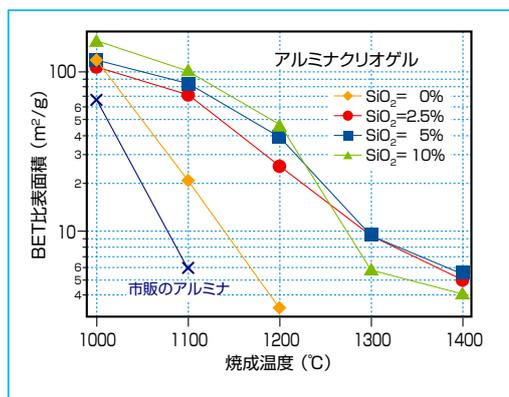


図3 アルミナクリオゲルの BET 比表面積

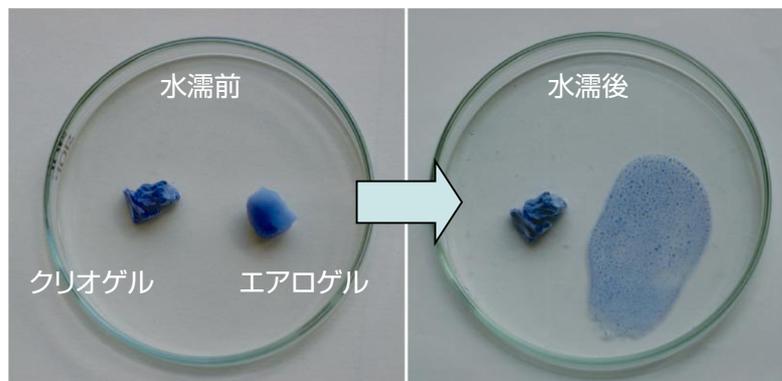


図4 今回開発したクリオゲルは水に濡れても安定であるが、エアロゲルは水に濡れると構造破壊が起こる。(青色は構造破壊を分かりやすくするために着色したもの。)

触媒活性と白金超微粒子の高分散性

作製したクリオゲル触媒の性能を、空気中でのメタン酸化反応で調べた(図1)。従来の触媒に比べて、約100℃ほど低い反応温度でも十分な除去率を達成していることがわかる。

従来の触媒では、高温での耐熱性が得られず微粒子どうしが焼結した白金粒子が観察されたが、クリオゲル触媒では約1nm(ナノメートル:10億分の1メートル)の白金超微粒子が均一に分散していた(図2)。これはクリオゲル担体と白金超微粒子の強い相互作用のために、微粒子どうしの焼結が起こりにくく、高温耐熱性が向上したものと考えられる。この超微粒子構造こそ、触媒反応が低温でも効率よく進行する要因と思われる。

アルミナクリオゲルの耐熱性

アルミナクリオゲルの表面積が焼成温度によってどのように変わるかを調べた(図3)。市販のアルミナは焼成によって表面積が急速に低下するが、アルミナクリオゲルは高い表面積を保っている。また、シリカを少量添加することでさらに耐熱性が向上した。10wt%のシリカを添加したアルミナクリオゲルを1200℃で5時間焼成

した時の透過型電子顕微鏡写真では、高温焼成後も微細なアルミナ粒子(γ - Al_2O_3)が見られた。一方、市販のアルミナでは、1100℃焼成ですでに大きな焼結粒子(α - Al_2O_3)が観察された。このようにクリオゲルでは、貴金属微粒子のみならず担体にも優れた耐久性が認められ、長時間の高温反応にも耐え得る長寿命型の触媒として期待される。

クリオゲルの耐水性

作製したクリオゲルは、体積の大部分を空隙が占めており、低いかさ密度($\sim 0.06\text{g}/\text{cm}^3$)をもつ多孔質体でありながら、水による構造破壊が起きない(図4)。細孔分布曲線も、水濡の前後でほとんど変化が見られないことから、微細構造を維持したままで通常の含浸法による触媒金属微粒子の担持が可能である。これは、同じように体積の大部分を空隙が占めるエアロゲルには見られない全く新しい特徴として、多方面での応用が期待される。

今後の展開

今回開発したクリオゲルは、触媒など多孔質であることが要求される用途での実用化が大きく期待される。今後は実用化に向けて、白金-アルミナ系クリオゲル触媒の大量合成技術の確立や、パラジウム、ロジウムなど他の貴金属や卑金属触媒への展開、あるいは耐水性を付与するメカニズムの解明など、基礎・応用の両面からさらなる研究を進める予定である。またクリオゲルでは、2成分以上の金属触媒も担持できることから、より高度な設計が必要な触媒へも応用していきたい。

関連情報(参考文献):

- プレス発表 2006年7月19日:「工場の排ガスを浄化する高性能触媒の開発に成功」
- 特願 2004-301296 多孔質構造体の製造方法
尾崎利彦・渡利広司・佐藤公泰・浅井道博