等方超高压成形により粒子間マクロ細孔を除去した メソポーラスシリカ成形体の脱硝触媒特性

Denitration Catalyst Properties of Dense Packed Meso-porous Silica Compact without Inter-particles Macro-pore Prepared by Ultra High Pressure Isostatic Pressing

神谷 秀博,^a 太田 弥穂,^a 中原 裕子,^a 塚田 まゆみ,^a 稲垣 伸二^b

Hidehiro Kamiya, Miho Ohta, Yuko Nakahara, Mayumi Tsukada, Shinji Inagaki

Received 27 February 2006 ; Accepted 1 May 2006

Meso-porous silica, which has uniform pores with a diameter of single nanometer, has been applied to various advanced functional materials, such as catalysts and molecular separation membranes. Since this material generally forms particulates with a diameter larger than several micron meters, micrometer-scale intra-particle pores exist in a compact and a layer of this material, and therefore the function of the mesopore is not sufficiently displayed. In this paper, densely packed meso-porous silica powder compact without intra-particles pores was prepared by an isostatic pressing at ultra-high pressure of up to 0.95GPa. Since organic template material is capable of protecting the fracture of meso-pore structure during high pressure isostatic pressing, the meso-pore with a diameter of about 3nm completely remained in the dense compact. After the calcinations at 823K for 6hr to decompose and remove organic template in meso-pore, platinum-particle impregnated meso-porous silica was prepared by soaking it with platinum aqueous solution followed by the calcination at a temperature between 773 and 873K. Since the volume of inter-particles pores were reduced by the ultrahigh pressure isostatic pressing, the grain size of platinum particles on the compact was reduced down to single nm in diameter and the denitration catalyst activity was enhanced.

Keywords : Meso-porous silica, Ultrahigh pressure CIP, Inter-particles pore, Platinum nanoparticle, De-NO_x catalyst activity

1. 緒 言

数 nm の均一なメソ細孔を有するメソポーラスシリカ^{1~3)}は、その均一なナノ細孔を利用したナノ粒子合成⁴⁾や触媒⁵⁾、分離・吸着材料、化粧品、医療など幅広い分野に応用が検討されている。しかし、一般に数ミクロン以上の大きさを持つ粒子状で生成するため、膜やバルク体に成形して利用する場合には、メソ細孔

よりかなり大きな粒子間空隙が完全に除去できない。分離膜やナノ物質の反応場に利用する場合には、この粒子間マクロ細孔の消失が重要になるが、数 mm²以上の面積を有するマクロ細孔のない膜やバルク体を通常のプロセスで製造することは極めて困難である。

粒子間空隙の除去方法としては、液中で粒度分布を適度に制御して大きな粒子間空隙に微細粒子をコロイド科学的に緻密に充填する方法などがあるが、粒子間空隙を除去するにはセラミックスや粉末冶金分野で利用されている高圧力で成形する手法が有効である。特に、粒子サイズがナノ領域の微粒子充填体では GPa オーダーの超高压が有効で、ゾルゲル法などで合成したシリカなどでは、高圧により粒子接触点が適度に変形して粒子間空隙が除去されることが報告されている⁶⁾。

本研究では、メソポーラスシリカのメソ細孔を形成

a 東京農工大学大学院共生科学技術研究院
(〒184-8588 東京都小金井市中町 2-24-16) TEL 042-388-7068
Institute of Symbiotic Science and Technology, Tokyo
University of Agriculture and Technology
(2-24-16, Naka-machi Koganei, Tokyo 184-8588, Japan)
b (株) 豊田中央研究所フロンティア研究部門
(〒480-1192 愛知県愛知郡長久手町横道41-1)
TEL 0561-63-8493
Toyota Central R & D Labs., Inc.
(41-1, Nagakute, Aichi 480-1192, Japan)

するのに用いる有機物テンプレートを残留させた状態で、最高約 1GPa の等方超高压をメソポーラスシリカ成形体に加え、メソ細孔構造を維持したまま、粒子間のマクロ細孔が除去できるかを検討した。また、得られた超高压成形のメソ細孔内の有機テンプレートを加熱除去した上で、白金水溶液に含浸焼成して白金粒子を担持し、白金粒子の生成状態、NO 還元特性に及ぼす超高压成形操作の効果を検討した。比較のため、市販アルミナナノ粒子にも同様の白金担持を行い、NO 還元特性を比較した。

2. 実 験

2.1 メソポーラスシリカの等方超高压成形と成形体構造の評価

本研究で使用したメソポーラスシリカは、稲垣らの方法^{1, 2)}で合成した細孔径約 3nm の多孔体である。合成時にメソ細孔を形成するために用いるテンプレート有機物を加熱除去した後、窒素吸着等温線を測定し算出した細孔径分布から、後述するように 2.7nm 付近に鋭いピークを持つ均一なナノ細孔を有していることを確認した。この試料を SEM 観察した結果、直径数 μm ～数百 μm の幅広い粒度分布を持った粒子状物質であることが分かった。

ナノ細孔形成用のテンプレート有機物を除去していない粉末状の試料を直径 1cm の金型に充填し、50MPa の圧力で一軸成形を行った後、ゴムスリーブに封入して、600～950MPa の範囲で 3 分間、冷間等方静水圧成形装置（三菱重工製、MCT-1000）を用いて加圧した。加圧後、823K で 6 時間熱処理し、ナノ細孔形成用のテンプレート有機物を除去した。加圧によりナノ細孔が破壊されていないかを窒素吸着法による細孔径分布測定で、粒子間のマクロ細孔の消失状態を水銀圧入法により評価した。

2.2 高压成形体への白金担持と NO_x 還元特性評価試験

ディーゼル排ガス中の NO_x をエチレンやプロピレンなどの炭化水素により選択還元する方法として、白金等を担持したゼオライトやアルミナ触媒を用いた研究が多数行われている^{7, 8)}。得られた高压成形体の触媒担体としての特性を評価するため、従来の研究で行われている標準的な触媒調製法、還元実験条件で測定評価を行った^{7, 8)}。得られた成形体に白金担持するため、ジニトロジアミン白金硝酸 ($\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2$) 水溶液に加熱処理後、2mm 程度に砕いた担体を含浸し、24 時間室温でマグネットスターラーにより攪拌

Table 1 Composition in model exhaust gas for the denitration test of each catalyst

Component	Concentration
NO	1000ppm
C ₃ H ₆	1000ppm
O ₂	10 %
N ₂	balance

した。攪拌後、ホットスターラーで攪拌しながら水分を蒸発させ、得られたペーストを 373K で 12 時間乾燥させた。担体に対し白金担持量は 2.0wt % になるように水溶液濃度と量を調整した。得られた乾燥体に 773K または 873K で 1 時間熱処理を行い、白金粒子を担体に析出させた。析出した白金の結晶化状態を評価するため、X 線回折法（測定波長 1.54 Å）により解析を行った。

この白金を担持したメソポーラスシリカ成形体の触媒活性を評価するため、Table 1 の組成のモデルガスを用い、プロパンを用いた NO の還元反応特性を測定した。還元実験は、コージェライト製セラミックスフィルターを接着した内径 1cm の石英管に、成形体を大きさ 1mm 程度に砕いて層高 20mm になるよう充填した。この充填層に SV 値が 50000/h の条件で Table 1 の組成の混合ガスを通過させ、入口、出口の NO_x 濃度の測定結果から NO の N₂ への還元率を測定した。反応温度は、50℃～600℃ の範囲で 50℃ ずつ温度を上げて測定した。比較のため、市販の γ -アルミナ（大明化学工業製、TM-300、比表面積、270 m²/g）、およびメソポーラスシリカのテンプレート有機物を 823K で 6 時間熱処理して除去した試料を、50MPa の圧力で成形して作製した担体に、同様の白金担持操作を行った試料も用い、還元反応特性を比較した。

3. 結果および考察

3.1 メソポーラスシリカの等方超高压成形特性

テンプレート有機物をメソ細孔に残留させた状態で圧力、 p_c 、を変えて成形した後、テンプレートを加熱除去し、窒素吸着法で測定したメソ細孔径分布の変化を Fig. 1 に示した。若干の変動があるものの、加圧前の細孔容積、細孔径が、最高 950MPa まで圧力を増加させてもほとんど変化していないことが確認された。

得られた高压成形体の粒子間細孔を評価するため、水銀圧入法で測定した細孔径分布を Fig. 2 に示した。

Fig. 1 Effect of isostatic pressure on pore size distribution in meso-porous silica characterized by Cranston-Inklay method

加圧成形する前のメソポーラスシリカ粉末を水銀圧入法の測定用容器に充填して測定した細孔径分布 (0 MPa) は、一次粒子間空隙に該当すると考えられる数十 μm にピークを有し、幅広い範囲で細孔が観察される。50MPa の一軸成形では 1 μm 以上の細孔はかなり消失するが、1 μm 以下の細孔は残留している。600MPa の圧力でこの細孔もかなり減少し、950MPa ではほぼ消失している。この結果から、テンプレート有機物を残した状態でメソポーラスシリカを高圧成形すれば、数 nm のメソ細孔の容積はほとんど減少させずに、粒子間に存在するマクロ空隙をかなり減少させることが確認された。

以上の結果から、テンプレート有機物が非常に頑丈な構造を有していて、加圧によって変形はするものの弾性的に回復したものと考えられる。また、加圧により粒子の再配列とともに、一次粒子接触点付近の細孔が変形、破壊して粒子間の空隙が消失することも考え

Fig. 2 Effect of isostatic pressure on pore size distribution of packed bed and green compact determined by mercury porosimetry

Fig. 3 XRD pattern of platinum on meso-porous silica compact with different isostatic pressure and calcinations temperature

られるが、もとのメソポーラスシリカの粒子径が数十 nm の大きさで、変形部位は表面のわずかな厚みであるために破損割合が少なく、メソ細孔体積に影響がなかったものと予測される。

3. 2 メソポーラスシリカ高圧成形体への白金担持特性

結晶構造を評価するために測定した X 線回折パターンを **Fig. 3** に示した。熱処理温度 773K では、50MPa の圧力で成形した場合にはわずかに白金のピークが認められ、白金の結晶粒子が成長していることを示している。一方、600MPa で成形した担体に担持した場合は、ほとんど白金結晶粒子の存在を示すピークは観察されなかった。873K で熱処理した場合には、白金のピークが 600MPa 成形体でも観察されることから、高圧成形により粒子間空隙が減少したことによって、粒子間空隙で成長する白金の量が減少し、メソ細孔内に白金が担持されたことが期待される。

X 線回折により明確な白金のピーク ($2\theta = 39.8^\circ$) が認められた 873K の熱処理の場合について、シェラーの式を用いて結晶子径を推定した結果を **Table 2** に示した。873K の熱処理により結晶子径は 20nm 程度とメソ細孔より大きくなっており、白金粒子の一部がメソ細孔内に保持されておらず、メソ細孔の外で析出粒成長したものと考えられる。600MPa で成形した場合、いずれの熱処理温度でも白金のピークが小さくなっており、白金の粒子成長が抑制されていることから、細孔内への担持量が増加したと考えられる。

3. 3 白金担持メソポーラスシリカの NO 還元特性

水溶液中で白金含浸、乾燥後、773K の熱処理条件

Table 2 Calculated grain size of platinum on meso-porous silica by Scherrer's equation

Compression pressure (MPa)	Calcination temperature (K)	FWHM (full width of half maximum intensity)	Estimated grain size (nm)
50	873	0.541	20.0
600	873	0.578	18.7

Fig. 4 Effect of isostatic pressure, p_c , on denitration properties of platinum on meso-porous silica compact. Calcination temperature is 773K

で白金を担持したメソポーラスシリカの NO 還元特性を評価した結果を Fig. 4 に示した。この図は、温度を 323K から 50K きざみで上昇させながら NO の還元率を求めた結果である。メソポーラスシリカの成形圧力を 50 及び 600MPa、また、テンプレートを除去した後に 50MPa で成形した場合の結果を示した。テンプレート加熱除去後に成形した場合は、NO_x の還元率が成形後にテンプレートを除去した場合に比べ低い。50MPa の比較的低い圧力でもテンプレートを除去後に成形を行うと、メソ細孔が破壊され白金の担持性が悪くなるため、還元特性が低下したと考えられる。また、成形圧力を 600MPa に増加させた場合、測定温度 523K 以上での NO 還元率が向上する傾向がある。

次に、50, 600, 950MPa の成形圧力で調製した担体を用い、白金水溶液に含浸後の熱処理温度を 873K に変化させた場合の NO 還元特性の変化を Fig. 5 に示した。この図には比較のため使用した γ -アルミナ、及びテンプレートを加熱除去したメソポーラスシリカを用い 50MPa の圧力で成形、全く同じプロセスで調製した触媒と比較した結果を示した。600MPa, 950MPa と成形圧を増加させた場合のメソポーラスシリカは還元特性が向上し、市販アルミナに比べ高い還元

Fig. 5 Effect of isostatic pressure, p_c , on denitration properties of platinum on meso-porous silica compact. Calcination temperature is 873K

率を得られている。また、成形前にテンプレートを除去した場合は、773K で処理した場合と同様、還元率が低い。

以上の結果は、高圧成形によりメソポーラスシリカの粒子間空隙が消失したため、白金粒子が粒子間の大きな空隙に析出せず、比較的良好にメソ細孔内で白金が析出したため、粒子成長を抑制し、触媒活性が向上したと考えられる。同じ成形条件で、白金溶液含浸後の熱処理温度を 773~873K の範囲で変化させても NO 還元特性はあまり変化せず、成形圧力の影響が大きい。熱処理温度を上昇すると、Fig. 3 及び Table 2 の結果から白金結晶粒子の成長が予測されたが、NO 還元触媒機能には大きな影響は認められなかった。以上の結果より、触媒活性は、白金粒子のサイズより高圧成形を加え粒子間のマクロ細孔体積が減少したことで、メソポーラスシリカ粒子間のマクロ細孔に析出する白金量が減少した効果が大きいと考えられる。

4. 結 言

ナノ細孔形成用のテンプレート有機物を残した状態で、メソポーラスシリカ粉末成形体に最大 950MPa の圧力を加えた結果、3nm 前後のメソ細孔体積をほとんど減少させることなく粒子間のマクロ細孔体積を

減少させることができた。このマクロ細孔を減少させた成形体に白金を含浸加熱法で担持させた結果、加熱時の白金の粒成長を抑制でき、NO還元触媒活性もマ

クロ細孔が残留した成形体を担体とした場合に比べ向上した。

References

- 1) Inagaki, S., Y. Fukushima and K. Kuroda : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 680 (1993)
- 2) Inagaki, S., A. Koiwai, N. Suzuki, Y. Fukushima and K. Kuroda, *Bull. Chem Soc. Japan*, **69**, 1449 (1996)
- 3) Kresge, C. T., M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992)
- 4) Fukuoka, A., H. Araki, J. Kimura, Y. Sakamoto, T. Higuchi, N. Sugimoto, S. Inagaki and M. Ichikawa, *J. Mater. Chem.*, **14** (4), 752 (2004)
- 5) Inagaki, S., K. Fukumoto and Y. Fukushima, *Catalysis Society of Japan*, **37**, 191 (1995)
- 6) Kamiya, H., H. Suzuki, D. Kato and G. Jimbo, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1), 54 (1993)
- 7) Bethke, K. A., M. C. Kung, B. Yang, M. Shah, D. Alt, C. Li and H. H. Kung, *Catalysis Today*, **26**, 169 (1995)
- 8) Obuchi, I., *Shigen to Kankyo*, **3**, 21 (1994)