

機関番号：14301

研究種目：若手研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19685020

研究課題名（和文）三次元ネットワーク型多孔質複合セラミックスのディーゼル粒子除去
フィルターへの応用研究課題名（英文）Development of Porous Ceramic Composites with 3-D Network Structure
for Diesel Particulate Filter Applications

研究代表者

鈴木 義和（SUZUKI YOSHIKAZU）

京都大学・エネルギー理工学研究所・助教

研究者番号：40357281

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、高耐熱性・低熱膨張が期待され、雰囲気炉焼成が不要な酸化物系を中心に、第3世代のディーゼル粒子除去フィルター（DPF）用材料系を探索することである。本研究では、擬ブルッカイト構造を有する二チタン酸マグネシウム（ MgTi_2O_5 ）がバランスの良い多孔質低熱膨張材料となりうることを見出した。

研究成果の概要（英文）：Multiple-oxide porous ceramics (and their composites) are promising for third-generation DPF materials, following to cordierite as a first generation and to SiC as a second generation. In this research, we found that MgTi_2O_5 is a candidate material for the third-generation DPF material with low-thermal expansion property.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	12,400,000	3,720,000	16,120,000
2008年度	3,600,000	1,080,000	4,680,000
2009年度	3,000,000	900,000	3,900,000
2010年度	1,100,000	330,000	1,430,000
総計	20,100,000	6,030,000	26,130,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：材料化学・無機工業材料

キーワード：多孔体、フィルター、ディーゼル、環境浄化、第3世代DPF材料、

 MgTi_2O_5 、擬ブルッカイト、低熱膨張材料

1. 研究開始当初の背景

ディーゼル・パティキュレート・フィルター（DPF）はディーゼル車からの排出ガス中の粒子状物質を捕獲するために広く利用されている。バスやトラックなどの大型車のみならず、欧州を中心に広く普及している乗用車においても重要な環境浄化技術となっている。現在、すでに高い性能を示す DPF がわが国の大手セラミックスメーカー（例えば日本ガイシ、イビデン等）により開発されており、原油価格の高騰・排ガス浄化技術の飛躍的な改善・低 CO_2 排出量などの点から、日本国内でもディーゼル車が再度注目をあつめ

ている。先進諸国でガソリンハイブリット車や燃料電池車等の、環境親和性に優れた技術の普及が期待される一方、今後、中国・インドをはじめとする BRICs 諸国、あるいは ASEAN 諸国等で大量のディーゼル乗用車の普及が予想されており、いかに効果的に有害な微粒子状物質（PM）を除去するかが喫緊の課題となっている。

このような状況のもと、今後のバイオディーゼル技術普及に伴う燃料の多様化や、規制強化（新長期規制など）に対応可能な次世代の DPF が強く求められている。現在、DPF としては低熱膨張・低コスト・軽量性を特徴

とする第1世代のコーディエライト多孔体、また、より高温でのPM燃焼除去を可能とし、高強度で乗用車に適した第2世代のSiC多孔体が主に用いられている。これらはそれぞれ優れた性能を示し、製造技術についても確立されているが、「低熱膨張・低コスト・高耐熱性・高強度」を同時に満たす第3世代についてはいまだ実現されておらず、上記の材料トップメーカーをはじめとして積極的な研究開発が進められている。

2. 研究の目的

本研究の目的は、高耐熱性・低熱膨張が期待され、雰囲気炉焼成が不要な酸化物系を中心に、第3世代のディーゼル粒子除去フィルター(DPF)用材料系を探索することである。

本研究では、提案者らがこれまで開発してきた「三次元ネットワーク型多孔質複合材料」(UPC-3D, Uniformly Porous Composite with 3-Dimensional Network Structure)を第3世代DPF用の実用部材とするために必要となる、新しい材料系、製造プロセスを学術的な観点から明らかにし、UPC-3Dを実用材料の域に近づけるための基盤的な研究である。UPC-3DをDPFとして部材化・産業化すること自体が目的ではないが、研究期間である4年間に、第1世代のコーディエライト系、第2世代のSiC系に匹敵する長所をもつ第3世代のDPF材料をUPC-3Dをもとに構築することを目指してきた。

具体的には、焼成炉への影響が少ない助剤の探索、現実のフィルター用途に適した10ミクロン付近の均質な平均細孔径の実現、ハニカム構造体製造に必要な押出成型プロセスの検討、メーカー等と協力のもとでのフィルター性能評価等を進めることを目指した。

3. 研究の方法

コーディエライト系およびSiC系に比べて耐熱性・強度・低熱膨張性などの点において優位性をもつ酸化物系複合材料を探索した。高温での軟化を避けるため、主に非シリケート系で検討を行った。「その場合成」での反応過程の検討、微構造制御を行うとともに、有望な材料系についてはバインダーを添加して坯土を調製し、押出プロセスによる成型についても検討した。押出成型については、外注による効率化をすすめた。

4. 研究成果

(1)これまでの「三次元ネットワーク型多孔質複合材料」(UPC-3D)の研究を進展させ、高温X線回折を用い「その場合成」が可能な高温材料系の物質探索を行うとともに、有望な材料系のひとつであるCaZrO₃/MgAlO₄系多孔体の押出成型による実部材の試作(ハニカムモノリス)を行った。

(2) MgTi₂O₅系セラミックスが第3世代DPF材料の有力候補となりうることを見出し、反応焼結法を用いた多孔体の作製を行った。非常にシャープな細孔径分布を持つ多孔体の作製に成功し、この成果が新聞紙面上にも大きく取り上げられた(化学工業日報2010年4月1日掲載)。本成果発表を受け、世界有数DPFメーカーである国内メーカーが本材料系に強い関心を示し、熱膨張特性等の共同性能評価を開始した。

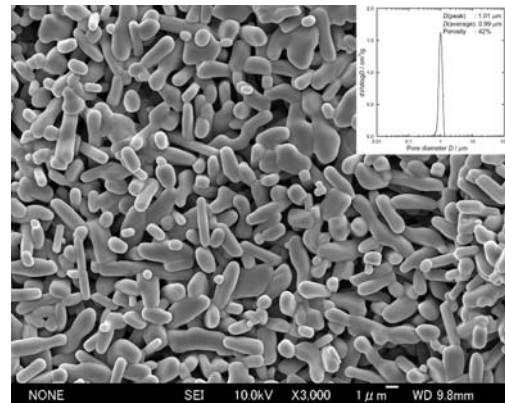


図1. 本研究で開発したMgTi₂O₅多孔体の例。従来のUPC-3Dと同様に非常にシャープな細孔径分布をもつことに加え、異方性を有するMgTi₂O₅粒子が互いに結合した微細構造を有しており、高靱化が期待できる。

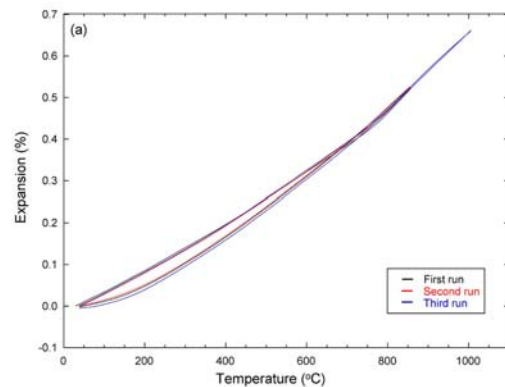


図2. 1100°Cで焼成して得られた気孔率42%の多孔体の熱膨張特性(外部の協力研究者による測定例)。1000°Cまでの熱膨張係数が $6.82 \times 10^{-6}/K$ と酸化物の中では比較的低い値を示した。今後、構造を最適化することでさらなる低下が期待できる。

(3) 本多孔体に米国の大手分析機器メーカーが強い関心を示し、多孔体標準試料としてサンプル提供を開始した。このように、本研究における多孔体研究開発は、基礎から応用に向けて大きな進展が見られた。

(4)さらに、材料系の雑誌では高いインパクトを持つ Sci. Tech. Adv. Mater.誌に、これまでの $MgTi_2O_5$ に関する研究開発をレビューした総説論文を発表した。

また、本研究から派生した内容で以下の進展があった。

(5)ゾルゲル-超臨界乾燥法による「ナノワイヤー分散型多孔体粉末」の作製に成功した。多孔体フィルターに高次構造を付与し、より微細な粒子の捕集等が期待できる。

(6)多機能フィルター化、機械的特性の改善を可能にするため、原料粉体への高速窒素ドーピング技術（非平衡大気圧アークプラズマによる窒素ドーピング）の開発を行った。

(7)多孔体の表面処理を目的とし、交互吸着法によるナノチューブ膜成膜に関する問題点を明らかにした。また、1次元ナノ材料の合成・成膜に成功した。

(8)多孔体合成の手法を量子ドット増感型太陽電池に展開し、 SnS や SnS_2 で増感された太陽電池を作製することに成功した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 17 件)

- ① Y. Suzuki, and Yutaka Shinoda, "Magnesium D titanate ($MgTi_2O_5$) with Pseudobrookite Structure: A Review," Sci. Tech. Adv. Mater., **12** [3] 034301 (2011). (査読有)
- ② H Tsukigase, Y Suzuki, Marie-Hélène Berger, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, "Wet Chemical Synthesis and Self-Assembly of SnS_2 Nanoparticles on TiO_2 for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells," J. Nanosci. Nanotech., **11** [4] 3215-3221 (2011). (査読有)
- ③ H Tsukigase, Y Suzuki, Marie-Hélène Berger, T. Sagawa, and S. Yoshikawa, "Synthesis of SnS Nanoparticles by SILAR Method for Quantum Dot-Sensitized Solar Cells," J. Nanosci. Nanotech., **11** [3] 1914-1922 (2011). (査読有)
- ④ Y. Suzuki and M. Morimoto, "Uniformly Porous $MgTi_2O_5$ with Narrow Pore-Size Distribution: In Situ Processing, Microstructure and Thermal Expansion Behavior, J. Ceram. Soc. Jpn., **118** [12] 1212-1216 (2010). (査読有)
- ⑤ Y. Suzuki, and M. Morimoto, "Porous $MgTi_2O_5/MgTiO_3$ Composites with Narrow Pore-Size Distribution: In Situ Processing and Pore Structure Analysis," J. Ceram. Soc. Jpn., **118** [9] 819-822 (2010). (査読有)
- ⑥ Y. Suzuki, *In Situ* Processing of porous $MgTi_2O_5$ Ceramics with Pseudobrookite-type Structure Toward Third Generation Diesel Particulate Filter Materials, Ceram. Eng. Sci. Proc. **31** [6] 139-146 (2010). (査読有)
- ⑦ Y. Hayami, Y. Suzuki, T. Sagawa and S. Yoshikawa, "TiO₂ Rutile Nanorod Arrays Grown on FTO Substrate Using Amino Acid at a Low Temperature," J. Nanosci. Nanotech., **10** [4] 2284-2291 (2010). (査読有)
- ⑧ 鈴木義和, "ニチタン酸マグネシウム ($MgTi_2O_5$) 多孔体の開発", FC Report, **28** [4] 130-134 (2010). (査読無)
- ⑨ 鈴木義和, "三次元ネットワーク型多孔質セラミックスの新展開", セラミックス, **45** [10] 834-838 (2010). (査読無)
- ⑩ 鈴木義和, "色素増感太陽電池における 1次元ナノ材料の電極応用", セラミックス, **45** [7] 528-532 (2010). (査読無)
- ⑪ 鈴木義和, "相分離と反応焼結による多孔質セラミックスの作製," 金属, **80** [6] 489-493 (2010). (査読無)
- ⑫ Y. Suzuki, B. P. Pichon, M. Grandcolas, N. Keller, V. Keller-Spitzer and S. Yoshikawa, "Preparation and Microstructure of Titanate Nanotube Thin Films by Spray Layer-by-Layer Assembly Method, Part1," Trans. MRS-J, **34** [3] 545-549 (2009). (査読有)
- ⑬ Y. Suzuki and P. E. D. Morgan, "Meso- and Macroporous Ceramics by Phase Separation and Reactive Sintering Methods," MRS Bull, **34** [8] 587-591 (2009). (査読有)
- ⑭ Y. Suzuki, B. P. Pichon, D. D'Elia, C. Beauger and S. Yoshikawa, "Preparation and Microstructure of Titanate Nanowire Thin Films by Spray Layer-by-Layer Assembly Method," J. Ceram. Soc. Jpn., **117** [3] 381-384 (2009). (査読有)
- ⑮ Y. Suzuki, J. Gonzalez-Aguilar, N. Traisnel, M.-H. Berger, M. Repoux and L. Fulcheri, "Non-Equilibrium Nitrogen DC-Arc Plasma Treatment of TiO_2 nanopowder," J. Nanosci. Nanotech., **9** [1] 256-260 (2009). (査読有)
- ⑯ B. P. Pichon, Y. Suzuki and M.-H. Berger, "Seeded Growth of Iron Oxide onto Titanate Nanowires," J. Jpn. Soc. Powd. Metall., **56** [10] 640-644 (2009). (査読有)
- ⑰ Y. Suzuki, M. H. Berger, D. D'elia, P. Ilbizian, C. Beauger, A. Rigacci, J. F. Hochepped, and P. Achard, "Synthesis and Microstructure of Novel TiO_2 Aerogel/ TiO_2 Nanowire Composite," NANO, **3** [5] 373-379 (2008). (査読有)

[学会発表] (計 23 件)

- ① Y. Suzuki and M. Morimoto, Uniformly Porous $MgTi_2O_5$ with Narrow Pore-Size

- Distribution: *In Situ* Processing, Microstructure and Thermal Expansion Behavior, 4th International Workshop on Advanced Ceramics (IWAC04), 2010年12月10日, 名古屋工業大学
- ② Y. Suzuki and M. Morimoto, Porous MgTi₂O₅-Based Composites with Highly-Controlled Pore-Size Distribution: Processing and Mercury Intrusion/Extrusion Analysis, ICC-3, 2010年11月18日, Osaka, Japan.
- ③ Y. Suzuki and B. P. Pichon, Preparation and microstructure of 1-D titanate thin films by layer-by-layer assembly method, Solidification of Colloidal Suspensions Workshop, 2010年9月7日, Avignon, France.
- ④ Y. Suzuki and Y. Shinoda, Feasibility Study on New Oxide Sintering Additives for Silicon Carbide Ceramics, STAC-4, 2010年6月21日, メルパルク横浜
- ⑤ Y. Shinoda and Y. Suzuki, Liquid Phase Sintering of Silicon Carbide Ceramics with Additions of Al₂O₃ and TiO₂, STAC-4, 2010年6月21日, メルパルク横浜
- ⑥ 鈴木義和, 第3世代 DPF 材料に向けた MgTi₂O₅ および MgTi₂O₅/MgTiO₃ 多孔体の作製, 日本セラミックス協会 2010 年年会, 2010年3月24日, 東京農工大学
- ⑦ Y. Suzuki, Porous Ceramics with Pseudobrookite-type Structure Toward Third Generation Diesel Particulate Filter Materials, ISMCN2010, 2010年3月6日, 東京ビッグサイト
- ⑧ Y. Suzuki, *In Situ* Processing of Porous Ceramics with Pseudobrookite-type Structure Toward Third Generation Diesel Particulate Filter Materials, ICACC2010, 2010年1月24日, アメリカ・デイトナビーチ
- ⑨ 鈴木義和, 水溶液プロセスを用いた酸化チタン系1次元ナノ材料の創製と高次構造制御, 日本セラミックス協会 2009 年秋季シンポジウム, 2009年9月16日, 愛媛大学 (招待講演)
- ⑩ Y. Suzuki and B. P. Pichon, Titanate nanowire thin films by spray layer-by-layer assembly method, 2009年8月27日, ルーマニア・ブラショフ国際会議場 (招待講演)
- ⑪ Y. Suzuki, B. P. Pichon and S. Yoshikawa, Preparation and Microstructure of Titanate Nanowire Thin Films by Spray Layer-by-Layer Assembly Method, IUMRS-ICA2008, 2008年12月9日, 名古屋国際会議場 (招待講演)
- ⑫ 鈴木義和, ブノワ ピション, 吉川 暹, 酸化物ナノチューブ・ナノワイヤーの光電変換デバイス応用と薄膜化技術の検討, 日本材料学会セラミック材料部門委員会, 2008年10月31日, クリエーティブコア・東大阪 (招待講演)
- ⑬ 鈴木義和, 淡野正信, エネルギー・環境用途に向けた多孔質セラミックス技術の進展, 日本セラミックス協会 2008 年秋季シンポジウム, 2008年9月17日, 北九州国際会議場 (招待講演)
- ⑭ Y. Suzuki, S. Pavasupree and S. Yoshikawa, Morphology Control of TiO₂-Based Nanomaterials for Sustainable Energy Applications, Turkish Institute For Industrial Management (TUSSIDE), 2008年6月23日, Gebze, Kocaeli, Turkey (Invited).
- ⑮ Y. Suzuki, S. Pavasupree and S. Yoshikawa, TiO₂-Based Nanomaterials for Sustainable Energy Applications, ULP-JSPS Joint Forum on Frontiers in Biology, Chemistry and Physics, 2008年5月30日, Louis Pasteur University, France (Invited).
- ⑯ Y. Suzuki, D. D'Elia, C. Banger, P. Ilbizian, A. Rigacci, J.-F. Hochepped, J. Gonzalez-Aguilar, N. Traisnel, L. Fulcheri, and P. Achard, TiO₂-Based Nanomaterials for Sustainable Energy Applications, MS&T07, 2007年9月18日, Detroit, USA (Invited). (他7件)
- [図書] (計1件)
- ① 鈴木 義和, ナノ空間材料の創製と応用 (分担), フロンティア出版, pp. 232-238 (2009).
- [その他]
ホームページ
http://www.ims.tsukuba.ac.jp/~suzuki_lab/
6. 研究組織
(1) 研究代表者
鈴木 義和 (SUZUKI YOSHIKAZU)
京都大学・エネルギー理工学研究所・助教
研究者番号: 40357281