

1. 研究開発の目的

環境に排出される VOC（揮発性有機化合物）は光化学オキシダントや浮遊粒子状物質生成の原因とされている。また VOC の中には悪臭物質があり、ごく微量でも人に直接不快感を与えるため、近隣住民とのトラブルに発展することもある。安価で高性能な VOC 処理技術の開発は重要な課題である。

触媒燃焼法は、直接燃焼法（700-800℃）と比べてより低温（250-350℃）で反応が進行するので、悪臭を分解するための消費エネルギーが小さくて済むという利点がある。特に分解対象物が微量である場合や、また乾燥炉排気ガスのように排気ガス自体が熱を持っている場合には、吸着や溶剤回収よりも有効な手段となりうる。ただし、排ガス成分の種類や触媒毒の混入など、使用条件によってはその性能が大きく低下し、対応できないケースも出てくる。

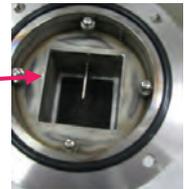
これまでに我々は安価な金属酸化物に着目し、Co,Ce 系複合酸化物が白金代替物質として有効である^{1,2)}ことを見出してきた。それら成果の一部は平成 22 年度の当事業成果集にも記載している。本テーマでは白金触媒の代替となりうる実機に搭載可能なハニカム型 Co,Ce 系複合酸化物触媒の試作、処理のスケールアップ、触媒の量産化に向けた検討を行い、白金触媒にはない付加価値の追加も念頭に置いた、事業化を目指した試作品の開発を進めた。

2. 研究開発の内容

金属酸化物が排ガス浄化に活性を示すことは白金などの貴金属と同様に従前から知られていた。しかしながら、単位表面積当たりの活性が白金に比べて大幅に劣ることや、高温条件下ではシタリング（凝集）し易く長期運転で活性が低下するなどの問題があったために、現在では白金触媒が主流になっている。しかし白金触媒は高価で分解が不十分な物質があること、高湿度下では活性が低下することなどの短所があるため、我々は再度金属酸化物の特性に着目してその触媒性能向上の研究を進めてきた。触媒表面積の大幅な向上や活性サイト数の増加、異種金属の複合化による酸化還元反応性の向上などを行い、白金触媒に匹敵する Co,Ce 系複合酸化物を開発し、さらにセラミックハニカム担体に触媒を担持する検討も行った。性能評価は図1に示すような装置を用い、より実用に近い条件で試験を行った。ハニカム担体に触媒を担持すると、表面に付けた触媒が凝集して表面積が小さくなるために十分な性能が発揮できず、いっぽう、担持触媒量を増やして膜厚を厚くすると性能は多少改善するが剥離し易くなるなどの課題があったが、独自の技術で剥離耐性を維持しつつポーラス状の膜を担体壁面に担持させることで高性能化を実現した。触媒担持は図2に示すような浸漬法で行った。量産化の検討において、開発した浸漬液が粘性のあり、エアブローなどの液切り法では担持の均一性に問題があったが、図2左下に示されるような遠心機を用いることで、量産の条件下でも膜の均一性を確保することができた。



処理量：0.068 m³/min



処理量：0.132 m³/min



処理量：5 m³/min

図1 ハニカム型触媒の性能評価装置

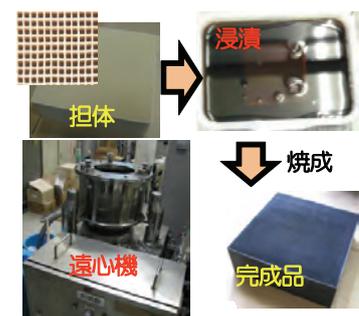


図2 ハニカム型触媒の作製

研究開発体制



堂免一成

染川正一

藤井恭子

篠田勉

瀬戸山亨

リーダー 堂免一成 東京大学工学系研究科 教授
 参画研究者 染川正一、藤井恭子、篠田勉
 萩原利哉、小島 正行 都産技研
 瀬戸山 亨
 株式会社三菱化学科学技術研究センター

3. 研究開発の成果

図3は試作した Co, Ce 系複合酸化物担持ハニカム型触媒の外観とリップ壁面の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真 (右上)、通気方向断面の光学顕微鏡写真 (右下) である。SEM 写真から、担持された触媒は多孔質構造をとっていることが分かり、この構造が活性向上に寄与していると推測される。光学顕微鏡断面図の解析から、触媒膜厚は平均約 20 μm と見積もられた。

性能評価の結果は図4に示した。処理条件としては、一般的な空間速度 (SV) である $30,000 \text{ h}^{-1}$ を用いた。SV は触媒体積当たりの処理風量を表す指標であり、通常 $20,000 \sim 40,000 \text{ h}^{-1}$ の範囲で用いられる。例えば $\text{SV} = 30,000 \text{ h}^{-1}$ では触媒 1 L で $30,000 \text{ L}$ /時の排ガスを処理することになる。反応管入口温度は 275°C に設定し、数種類の VOC を分解させた。白金触媒では、酢酸エチル以外は高効率で分解できた。またトルエンの分解率は開発した Co, Ce 系複合酸化物触媒よりも優れていた。しかしながら、酢酸エチルやアセトアルデヒドでは反応物以外の臭気が存在した。酢酸エチルやアセトアルデヒドの分解は Co, Ce 系複合酸化物触媒の方が優れており、副生成物による臭気は確認されなかった。400 セル/インチ² ではその分解性能は更に向上した。なお、開発触媒で塗装乾燥炉悪臭の浄化試験も試みており、処理後の浄化ガスがほぼ無臭であることを確認している (テーマ 20 参照)。

また、開発ハニカム型触媒上に付着させたヤニを 350°C 以下で分解できることを昇温反応法で確認した (図5)。この結果は粉末を用いて行った示差熱・熱量同時測定の結果と一致している。いっぽう、白金触媒では分解に $450 \sim 500^\circ\text{C}$ が必要であった。

図6は開発ハニカム型触媒を用いて長時間運転した時のトルエン分解率の経時変化を示している。触媒の劣化はほとんど確認されず、実環境下で安定して活性を保持できた。

【参考文献】1) 染川正一, 堂免一成, 東京都立産業技術研究センター 研究報告 5, 48-51, (2010).
2) Shouichi Somekawa, Leny Yuliati, Asako Ishikawa, Kazuhiro Takanabe, Kazunari Domen, Chemistry letters 39, 26-27, (2010).

4. 今後の展開

今後は信頼性を確立するために工場での実証試験を行い、シリコンなどの触媒毒に対する影響や長期耐久性、使用環境の影響などを調べる。現在、環境用触媒の市場は 150 億円ほどであるが、更なる市場拡大を目指して関係機関と連携しながら開発を進めていく予定である。

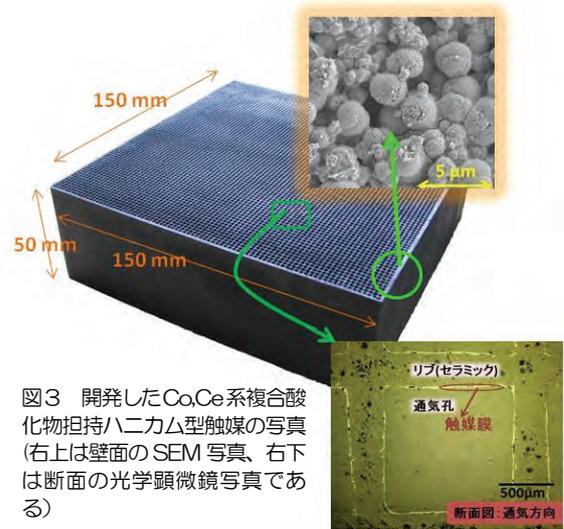


図3 開発した Co, Ce 系複合酸化物担持ハニカム型触媒の写真 (右上は壁面の SEM 写真, 右下は断面の光学顕微鏡写真である)

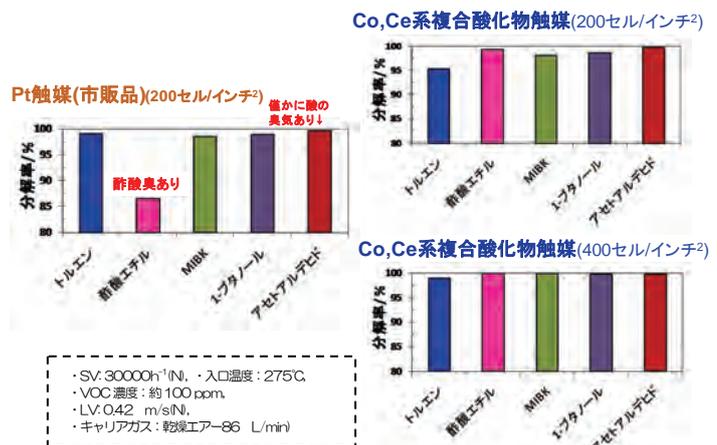


図4 開発したハニカム型触媒の VOCs 処理性能

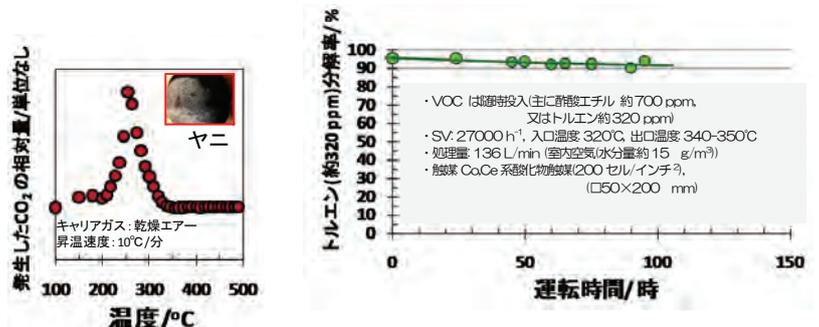


図5 昇温反応法によるヤニの燃焼温度(開発ハニカム型触媒上にヤニを付着)

図6 開発したハニカム型触媒の浄化性能の経時変化

1. 研究開発の目的

高い VOC 動的吸着能と優れた脱着能を有する次世代型吸着材の開発を目的としてメソポーラスシリカ(MPS)に着目し、1 nm 前後の細孔径とマクロ・ナノ形態の制御を目指した。シリカは不燃性なため VOC の吸着材として安全であり、また、MPS の細孔はシリンダー状であることから、吸着脱着サイクル特性も高く、多くの期待を集める材料である。しかし、大風量で流れる気体中から VOC を吸着（動的吸着）させるためには、MPS のメソ孔 (>2 nm) では大きすぎ、より吸着力の強いスーパーマイクロ孔 (0.7~2.0 nm) が必要であることが分かってきた。しかし、従来の合成法では 1.5 nm 以下の細孔を制御することは困難であった。本研究では、細孔径 0.7~1.5 nm のスーパーマイクロポーラスシリカ (SMPS) の開発、及びそれらのマクロ・ナノ形態の制御に着目し、VOC 吸着に最適な SMPS の開発を行った。

2. 研究開発の内容

メソポーラスシリカ (MPS) は界面活性剤ミセルを鋳型として合成され、約 2~10 nm の均一で規則性の高い細孔構造を有する多孔質体である。発見当初より、高い比表面積と細孔容積を有することから吸着材への応用が期待されてきた。我々は、実際の処理条件に近い動的吸着条件で、MPS 吸着材の性能と細孔の関連性を調査した。動的吸着条件では、メソ孔による毛管凝縮がほとんど起こらず、スーパーマイクロ孔、特に直径 1 nm 前後の細孔が必須であることが明らかになった。しかし、MPS 細孔のマイクロ孔化は検討されているものの、特殊な界面活性剤や極低温での反応が要求される上、1 nm 以下の細孔制御には至っていない。いっぽう、SBA-15 に代表されるメソ細孔壁面へのマイクロ孔導入法では、細孔容積に乏しい。そのため、大容積を有するスーパーマイクロポーラスシリカ (SMPS) の安価で簡便な合成法の開発は大きな課題である。さらに、通常 MPS は数 μm 程度の微粒子で得られ、装置への搭載には造粒の必要がある。一般的なバインダを用いた造粒法は、MPS の耐熱性や透明性が損なわれ適切ではない。そこで、我々は新しく SMPS の無溶媒合成法を開発し、主細孔を 1 nm 前後で制御しつつ、成型性の向上を同時に解決した。

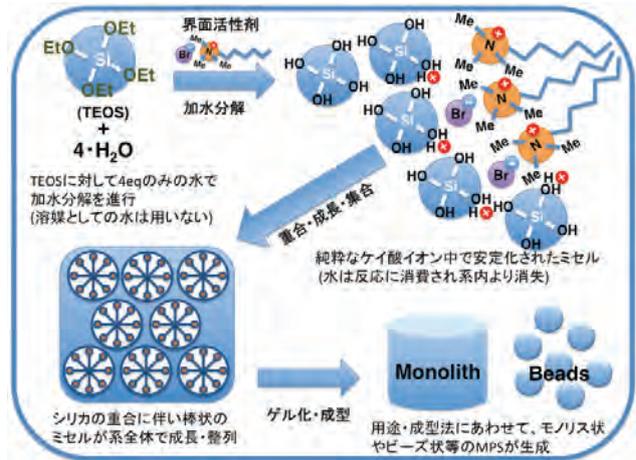


図1 スーパーマイクロポーラスシリカ無溶媒合成法の模式図

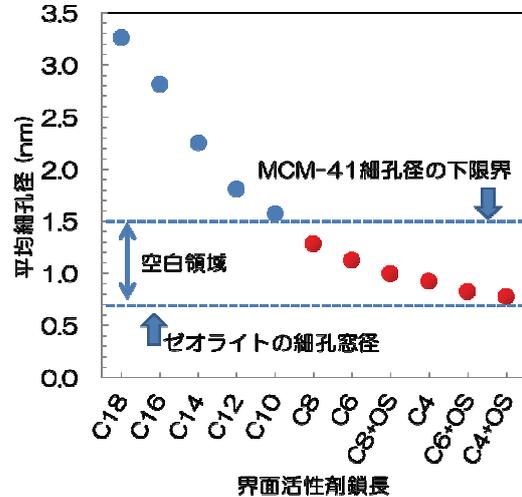
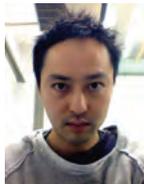


図2 本研究の多孔質シリカの平均細孔径と界面活性剤鎖長の関係 (+OS=有機シラン添加)

研究開発体制



今井宏明



渡辺洋人



藤方健次

リーダー 今井宏明 慶応義塾大学理工学部教授
 参画研究者 渡辺洋人 都産技研
 藤方健次 前慶応義塾大学理工学部

3. 研究開発の成果

(1) SMPS の無溶媒合成法の開発

MPS の細孔径は鑄型となる界面活性剤疎水基の炭素数に依存するが、水溶液中では炭素数 8 未満の界面活性剤はミセルを形成することが困難となり、1nm 前後の細孔をもつ SMPS の合成例は無かった。そのため、典型的なゼオライトの細孔径 (約 0.7 nm) と MCM-41 型 MPS の最小細孔径 (約 1.5 nm) の間には制御不能の空白領域が残されていた。我々は試行錯誤の結果、シリカ源のテトラエトキシシラン (TEOS) 加水分解の化学量論量の水を系に添加する無溶媒合成法にたどり着いた (図 1)。この条件では、TEOS の加水分解が完了した段階で、濃厚な界面活性剤とケイ酸イオンの混合物が生成し、この中ではミセルの形成が促進され、短い炭素鎖の界面活性剤を用いた SMPS の合成が可能になった。さらに有機シラン化合物を系に少量添加することで細孔径を更に減少させることにも成功した。これにより、平均細孔径を 0.7~約 3.0 nm の範囲、特に空白領域において微細かつ自由なコントロールが可能になった (図 2)。

(2) SMPS の VOC 動的吸着能評価

塗装工場等での VOC 処理を想定して、大風量・低濃度下 (1 m/s, 100ppm) でのトルエン動的吸着能を評価した。細孔径の減少に伴い吸着能は飛躍的に向上し、トルエンの分子サイズに最も近い、細孔径が約 0.8 nm の SMPS では、市販の A 型シリカゲルの 3 倍以上の高い動的吸着能を示した (図 3)。これは一般的な活性炭で報告されている値をわずかながら上回っている。このような高い動的吸着能を示す不燃性吸着材は例が無く、次世代型吸着材開発に向け大きく前進したと言える。

(3) SMPS のナノ形態制御

我々は、MPS のナノ粒子化にすでに成功しているが、この手法を無溶媒反応に最適な手法に改良し、SMPS 粒子径を約 5~20 nm にまで低下させることにも成功した。粒子間隙には直径約 20~50 nm のメソ孔が生成した。これにより、VOC の拡散効率を上げ、吸脱着能を向上させる効果が期待できる。

(4) SMPS のマクロ形態制御

無溶媒合成法では系全体がゲル状になり、無色透明なモノリス状の MPS が得られる。また、1~5 mm 程度の球状ビーズ状の SMPS やナノ粒子集合体を得ることもできる (図 4)。無溶媒反応を応用すれば、その他にも膜状、繊維状など種々のマクロ形態制御が可能である。これにより、幅広いフィールドへの応用が可能になる。

【特許出願】 特願 2010-48371 多孔質シリカ並びにその製造方法及び集合体

4. 今後の展開

本研究では 0.7~1.5 nm 範囲の規則細孔を有する SMPS を、汎用的な界面活性剤と簡便なプロセスで合成可能とした。得られた SMPS は高い動的吸着能を有し、生産性・成型性が高いことから、VOC 吸着材をはじめとして、湿度調整剤、デシカント空調、触媒担持、などの応用用途に広く実用化が可能である。今後は本研究から生まれた成果を新たな出発点として、ナノ空間を活用した新規機能性材料の創成に向けて意欲的に研究を続けていく。

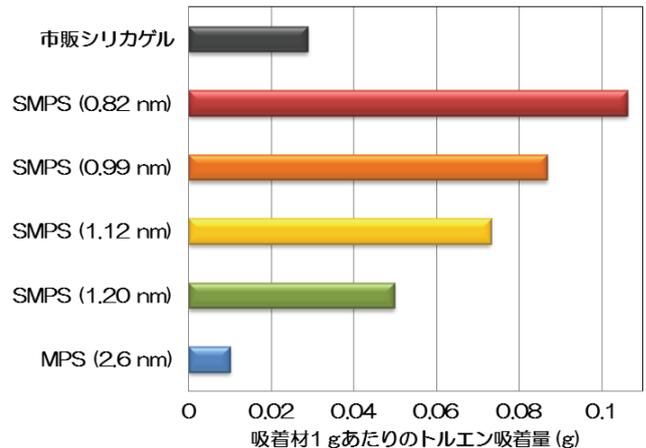


図 3 本研究の多孔質シリカのトルエン動的吸着量 (括弧内はシリカの平均細孔径)



図 4 SMPS ビーズの外観写真 (左: SMPS ビーズ、右: SMPS ナノ粒子ビーズ)

1. 研究開発の目的

VOC（揮発性有機化合物）などの排ガス処理には各種方式があるが、低濃度のガス処理においては吸着方式がよく使われている。その吸着材としては、活性炭、ゼオライト、シリカゲル等があるが、VOC など非極性成分の吸着には、吸着材表面が非極性の活性炭が向いている。そこで、未利用や廃棄物系のバイオマスから VOC 吸着用活性炭を開発し、輸入活性炭の代替品として利用できれば、輸送等のコスト低下やそれに伴う CO₂ 排出量抑制、循環型社会の形成、資源の有効活用に繋がり、また、VOC の発生を抑制することで地域環境の改善にも貢献することができる。

2. 研究開発の内容

数種類の未利用または廃棄物系のバイオマス資源を原料とした VOC 吸着材の開発を行った。

(1) 廃樹皮

多摩地域、新木場などにある製材所や木材市場から、製品としては利用されない樹皮が大量に廃棄されている（図1）。その廃樹皮は、一部は燃料として使用されているが、発熱量が低いことや煙の発生量が多いなどの理由により、ほとんどが焼却処分されている。この廃樹皮や低質材を原料として図2のようなペレット状に成形したものを活性炭の原料とした。

(2) バイオエタノール残渣

近年、資源の枯渇や地球温暖化などの問題から、従来の化石燃料の代替品として、再生可能でカーボンニュートラルであるバイオマス原料とするバイオエタノールへの関心が高まっている。バイオエタノールは、トウモロコシやサトウキビなどから製造されるが、食糧との競合などの問題があるため、非食品の木材などを原料としたセルロース系バイオエタノールが注目されている。セルロース系バイオエタノールの製造過程において、リグニンはエタノールへ分解できないため、リグニン残渣として排出される（図3）。このリグニン残渣も活性炭の原料とした。

(3) 活性炭の作成

これらのバイオマス原料を、炭化、賦活などの工程を経て活性炭にするが、その際の炭化、賦活工程における、温度や時間、使用ガスなどについて最適な製造条件の検討を行い、VOC 吸着に適した活性炭の開発を行った。



図1 木材市場に積まれた廃樹皮
(多摩木材センター)



図2 低質材（木部）と廃樹皮の混合ペレット
(枠内数値は木部：廃樹皮の混合比率)

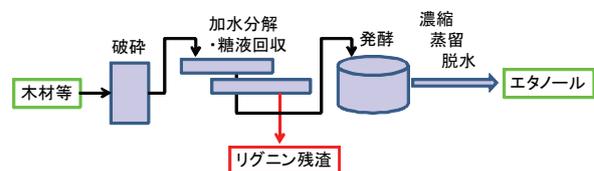


図3 セルロース系バイオエタノール製造工程で発生するリグニン残渣

研究開発体制



瓦田研介



井上 潤



萩原利哉

リーダー 瓦田 研介 都産技研

参画研究者 井上潤、萩原利哉 都産技研

白石稔、増田清、渡辺明、末山淳

日本炭化研究協会

3. 研究開発の成果

吸着性能の指標として比表面積がよく使われているが、市販のヤシガラ活性炭の比表面積は $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ 程度であった。バイオエタノール製造工程より排出されるリグニン残渣を原料とした活性炭の比表面積も $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、市販活性炭と同様の吸着性能を有していた¹⁾。いっぽう、廃樹皮から作製した活性炭の比表面積は $804 \text{ m}^2/\text{g}$ であった。原料に含まれている灰分(無機成分)が比表面積低下の一因となっていたことから、酸処理により灰分の除去を行ったところ、比表面積は酸処理前よりも約 15%増加し、 $923 \text{ m}^2/\text{g}$ となった²⁾。

樹皮を木部と所定の割合で混合した原料より作製したペレット活性炭の収率と比表面積の関係は図4のようになった。樹皮だけの活性炭は、木部だけの活性炭よりも比表面積が低いが、木部に樹皮を 25%混合した活性炭では、比表面積の増大がおり、市販活性炭よりも 40%以上大きな比表面積となった(収率 10%付近)³⁾。この原因は、樹皮の灰分に含まれているシュウ酸カルシウムの熱分解生成物によるものと考えられた⁴⁾。木部・樹皮混合活性炭について、原料量を数百キロ程度にスケールアップした作製実験を行ったが、ラボスケールでの作製条件と比較して、バッチ式と流動式、設定可能温度、ガス量などの作製条件を変えざるを得なかったため、樹皮混合活性炭の比表面積増大は見られなかった。スケールアップにおいては、条件の再検討が必要である⁵⁾。

これらの開発した活性炭と市販の活性炭のミクロ孔(細孔径 2 nm 以下)容積、メソ孔(細孔径 2~50 nm)容積の比較を行った(図5)。ミクロ孔容積は、比表面積に比例して多少の増減はあるが、開発した活性炭と市販活性炭とでは大きな差はなかった。いっぽう、メソ孔容積では大きな違いがみられ、市販活性炭はメソ孔が殆どないのに対し、開発した活性炭は大きいメソ孔容積を有していた。メソ孔は吸着速度に影響するため、吸着速度が速いことが期待される。また、VOC の一つであり、塗料の溶剤としてもよく使用されるトルエンによる吸着性能の評価も行った(図6)。その結果、リグニン残渣より作製した活性炭は市販の活性炭とほぼ同等の吸着性能を有していた。また、木部・樹皮混合活性炭の吸着性能は、市販活性炭より大きく向上しており、VOC 吸着材として十分な性能を有していることが分かった。

【参考文献】1)特願 2009-55710. 2)特願 2009-46676. 3)特願 2010-46922. 4)井上潤, 瓦田研介, 杉森博和, 萩原利哉, 渡辺昭, 白石稔, 日本エネルギー学会誌 **90(1)**, 66-74, (2010). 5)萩原利哉, 瓦田研介, 井上潤, 杉森博和, 白石稔, 渡辺昭, 東京都立産業技術研究センター研究報告, **5**, 44-47, (2010).

4. 今後の展開

未利用または廃棄物系のバイオマスより、市販のヤシガラ活性炭に匹敵する VOC 吸着性能を有する活性炭を作製することができた。また、活性炭は VOC 吸着材以外にも様々な用途で使用されており、特徴を生かした用途での利用も期待される。

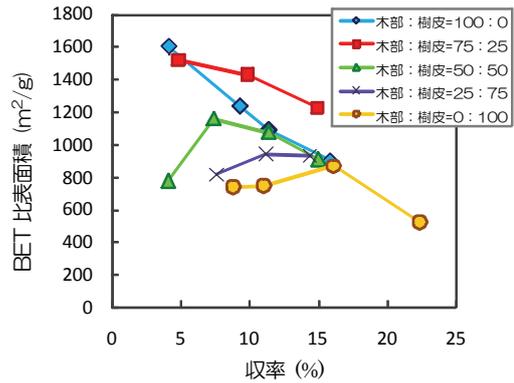


図4 木部・樹皮混合活性炭の収率とBET比表面積

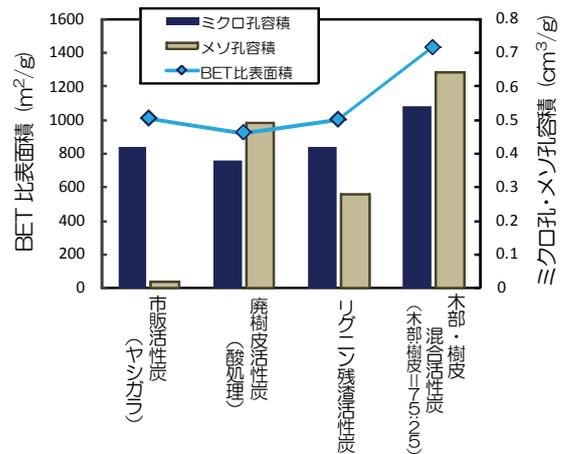


図5 開発した活性炭と市販活性炭の特性比較

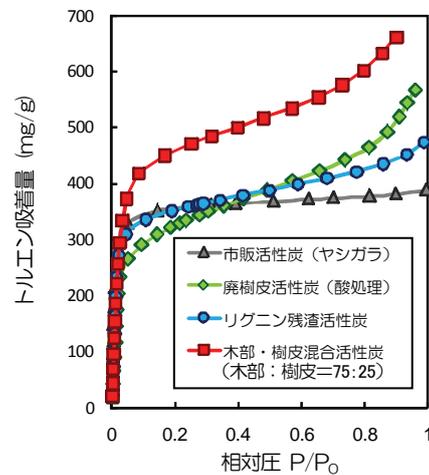


図6 トルエン吸着等温線

1. 研究開発の目的

固定発生源から排出されるVOCを削減するため、従来はVOCを吸着材（例えば、活性炭やメソポーラスシリカ等）に吸着させて除去する吸着法が採られてきた。しかしこれらの吸着材は、頻繁に交換・再生させる必要があり、ランニングコストの面で問題があった。このような問題点を解決するため、VOC回収処理を念頭に置いたVOC捕捉技術の確立が必要である。そこで本研究では、VOCの大量吸収と容易な脱着が期待できる高分子吸収材に着目し、気体状態のVOCを迅速かつ大量に吸着できる材料の開発を目的として研究を進めた。

2. 研究開発の内容

一般に用いられている“吸着材”は、吸着速度は速いが吸着量は不十分である。このような課題を解決するために、より捕捉能力の高い材料が求められている。ポリスチレン（PS）のような“吸収材”は目的分子を構造内部に取り込むため、自重の何倍も吸収する可能性を秘めている。図1にトルエン飽和蒸気圧下での活性炭とPSのトルエン吸着量を示す。吸着量に着目すると、PSは吸着の初速度は小さいものの、最終的に活性炭の約1.8倍のトルエンを吸着した。しかし、今回の対象物質が気体状態のVOCであることから、吸着量に関しては期待が持てるものの、吸着速度に関しては改善する必要がある。そこで、吸収能力と吸着能力を併せ持つ材料の開発を進めることとした。

吸収材に吸着能力を付与方法として、以下の2つを考えた。1つ目は、VOCとの親和性が高い不揮発不活性溶媒を吸収材に含ませてゲル状にする方法（ゲル状吸収材）である。混合した不揮発性溶媒が吸収材の代わりに気体状態のVOCを迅速に捕捉し、吸収材内部へと誘導することが期待できる。2つ目は、吸収材構造中に細孔をつくり、多孔質部分と吸収材部分を共存させる方法（多孔質吸収材）である。これは吸着材に見られる多孔質構造を、有機合成により吸収材の構造へ組み込み、吸着能を付与するものである。いずれの方法でも、ベースとなる吸収材の選択が重要である。疎水性の高分子吸収材は、VOCとの親和性が高い上、水分の影響が少ない。さらに、構造変換が容易という点でも適している。そこで本研究では、ポリスチレン（PS）を基本骨格として用いた。

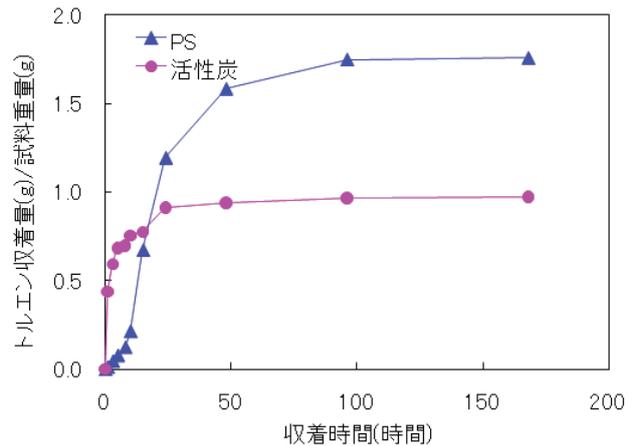


図1 PSと活性炭におけるトルエンの吸着挙動（飽和蒸気圧下）

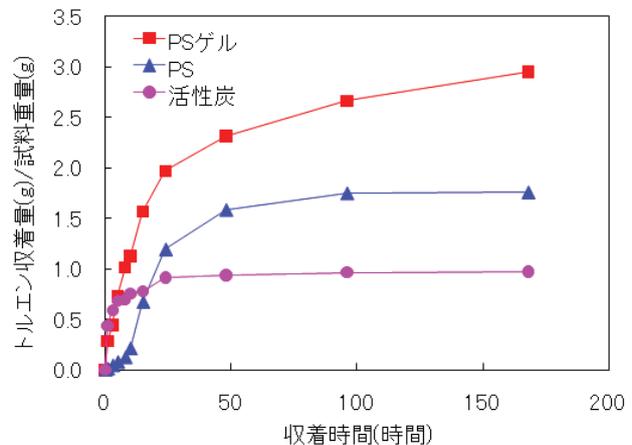


図2 PSゲル、PS、活性炭におけるトルエンの吸着挙動（飽和蒸気圧下）

研究開発体制



紋川 亮



中川朋恵



藤井恭子

リーダ 紋川 亮 都産技研
 参画研究者 中川朋恵、藤井恭子 都産技研

3. 研究開発の成果

ゲル状吸収材は、二塩基性エステル系溶媒をPSと混合しゲル化させることにより得た。混合比や溶媒の種類を変化させ、収着量、収着速度、材料の形態安定性を比較したところ、ジメチルアジバート溶媒を用い、PSとの混合比を1:1としたものが最適であった。図2に、PSゲル、PS、活性炭におけるトルエンの収着挙動を示す。PSゲルのトルエンの収着量は、PSと比較して、約2倍、活性炭の約3倍多かった。また、PSゲルの収着速度は、PSより速く、活性炭と同程度であった。これらの結果から、PSゲルは、従来の吸着材と比較し、VOCを収着する能力に優れていることが明らかになった。

多孔質吸収材は、ポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体(PS-DVB)にリンカー分子を加えてFriedel-Craftsアルキル化反応を行うことで合成した(図3)。PS-DVB共重合体中のDVB架橋度や、リンカー分子種の組み合わせを変えることで、性質の異なる種々の多孔質吸収材を合成した。得られた材料についてトルエンの収着性能を調査し、VOCの迅速かつ大量収着に適した材料を選定した。合成した多孔質体のトルエンに対する収着挙動を比較すると、吸着能と吸収量に負の相関が観察された。吸着能と吸収量のバランスに注目すると、DVBの架橋度が1%、リンカーがCMMEの多孔質吸収材(比表面積=943 m³/g)のトルエン収着能力が、速度・量の両面のバランスが良く、最も優れている結果となった。図4に、多孔質吸収材、PS、PSゲルにおけるトルエン収着挙動の観察結果を示す。収着時間が1時間の場合、多孔質吸収材の収着量は、PSゲルの2倍、PSの18倍多かった。これは、高い比表面積を持つ多孔質吸収材の方が、PSゲルやPSよりもトルエン分子との接触確率が高く、トルエンの収着速度が速かったためであると考えられる。また、多孔質吸収材は、流通法による脱着実験の結果、吸着材に比べてトルエンの脱着性能が高いことも明らかになった。本材料は、吸着・吸収・脱着性能が高く、VOCの回収処理に有用である。

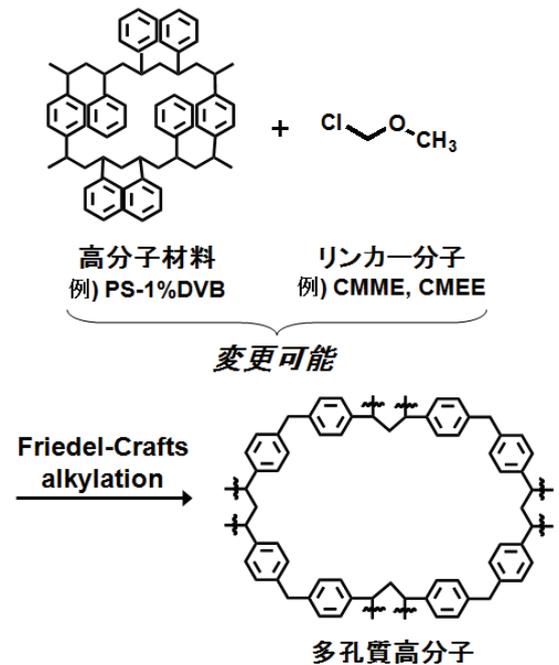


図3 Friedel-Crafts アルキル化による多孔質吸収材の合成法

CMME：クロロメチルメチルエーテル

CME E：クロロメチルエチルエーテル

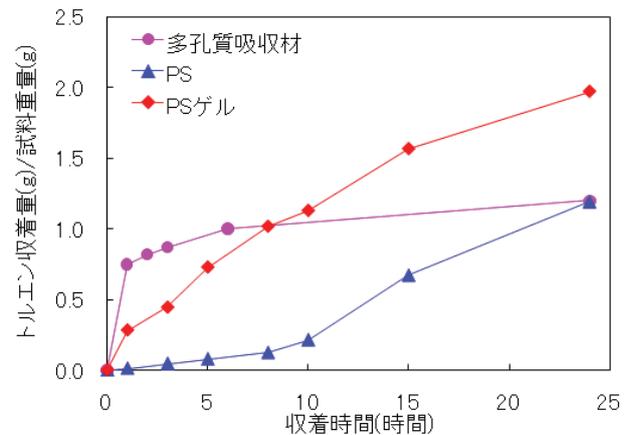


図4 多孔質吸収材におけるトルエンの収着挙動 (飽和蒸気圧下)

4. 今後の展開

高分子吸収材は、取扱いが簡便で、従来の吸着材よりもVOCの収着能(収着量及び収着速度)の向上が見込まれる。それに伴い、VOC吸着能力の限界などの問題が解決するとともに、吸着材の交換や再生を頻繁に行う必要がなくなるため、ランニングコストをも抑えることができる。また、このゲルは真空熱処理によりVOC成分の脱離が可能であり、VOCの溶液回収への応用が期待できる。さらに、今回得られた種々の多孔質吸収材誘導体の知見をもとに分子設計を行うことで、トルエンに留まらず他の溶媒に対しても効率的に収着可能な材料となることも期待できる。

1. 研究開発の目的

本研究では、環境汚染や悪臭の原因物質である VOC の除去のために、廃骨を原料としたヒドロキシアパタイト-光触媒複合体の開発を行った。焼成した廃骨を粉砕することによりナノ粒子化し、吸着に必要な 2~5nm 程度のメソ細孔を有する多孔質アパタイトを開発することを目標とした。また、粉砕工程で起こるメカノケミカル反応を制御することによって、材料自体の高機能化も同時に達成し、高付加価値の材料開発も目的とした。

2. 研究開発の内容

骨の主成分はヒドロキシアパタイト (Hap) と呼ばれるリン酸カルシウムであり、悪臭やウイルスなどの除去を目的に、環境浄化材料としての効果が期待されている。いっぽう、近年では廃骨処理が問題となっており、東京都だけでも年間 1 万 t 近くの骨が廃棄されている。BSE 問題以降、廃骨を飼料に用いることはできなくなり、他の材料に転用する場合にも 1000℃以上での焼却処理が義務づけられている。焼却処理した廃骨は焼結により著しく粒成長している (図 1)。そのため、吸着材として用いるためには多孔質にし、比表面積と細孔容積を増加させる必要がある。本研究では粉砕法により HAp をナノ粒子化し、粒子間隙に 2~5nm 程度のメソ細孔を生成させ、同時に、光触媒とナノレベルで複合化させる技術を開発した。さらに、粉砕中に応力を駆動力として進行する化学反応 (メカノケミカル反応) を制御し、アパタイトの耐酸性向上や光触媒能の付与を行い、廃骨を高機能材料に転化させる方法を開発した。

3. 研究開発の成果

(1) メソ細孔を有するアパタイトの生成

アパタイトを単純に粉砕した場合、微粒子化は進行するが、粒子間隙が失われるほど極度に凝集してしまう (図 2)。この凝集は、粉砕過程で生成する粒子間の架橋結合に起因し、結合は粒子表面水酸基間のメカノケミカル脱水縮合反応で生成することが明らかになった。この問題を乾・湿式の二段階粉砕を行うことで解決した。架橋結合は湿式粉砕過程で加水分解され、粉砕後の粒子は 20~50 nm までナノ粒子化し、比表面積は約 80 m²/g まで増加した



図 1 焼成骨粉の SEM 画像

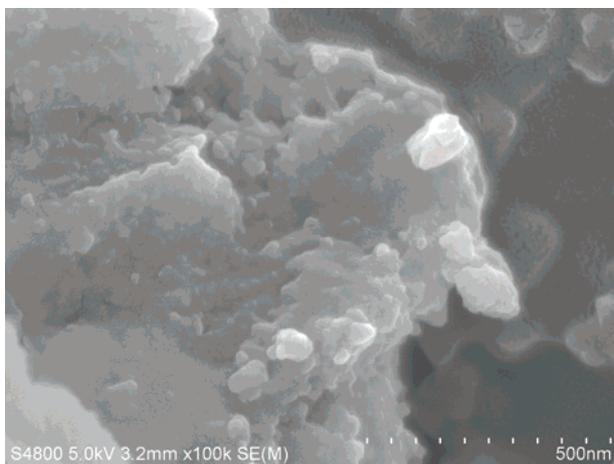
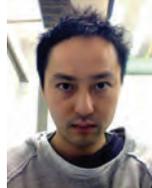


図 2 乾式粉砕後の凝集した HAp 粒子の SEM 画像

研究開発体制



仙名 保



渡辺 洋人



柳 捷凡

リーダー 仙名 保 慶応義塾大学 名誉教授
(前代表研究者)
参画研究者 渡辺 洋人、柳捷凡 都産技研
中山三佑里 テクノファームアクセス株式会社
濱田憲二、永禮四郎 株式会社奈良機械製作所

(図 3)。乾式粉碎で見られた凝集は抑制され、有機物を添加することで、比表面積は約 $120 \text{ m}^2/\text{g}$ まで増加、細孔径は 6 nm 程度まで減小した。尿素のアミノ基は HAp 表面の Ca 原子との相互作用が強いため、効果的な粉碎助剤として機能する。これに対して、PTFE などの親和性が低い有機物の場合には粉碎助剤効果は得られなかった。

(2) メカノケミカル反応によるフッ素アパタイトの生成

HAp は、塩基性下では水にほとんど溶解しないが、酸性下では水に溶解する。そのため、HAp 材料は酸性雨の影響を受ける屋外での使用には適さない。HAp の水酸基をフッ素イオンで置き換えたフッ素アパタイト (FAp) は酸性下での溶解度が低く、酸性条件下でも安定な材料として用いられる。我々は、フッ素を有する有機化合物を粉碎助剤に用いることで廃骨を FAp 化することに成功した。粉碎助剤効果の高いアミノ基とフッ素の両方を有する化合物の添加により、効果的なナノ粒子化とフッ素化が達成できる。湿式粉碎のみではフッ素化率が著しく低下するため、乾式・湿式の二段階粉碎がこの場合も有効であった。

(3) アパタイト-二酸化チタンのナノ複合体及び光触媒チタンアパタイトの生成

HAp と二酸化チタン (TiO_2) の複合体は有害物の吸着・分解が可能な材料であり、HAp の Ca 原子を Ti 原子で置き換えたチタンアパタイト (TiHAp) は、単独で光触媒活性を示す。本研究では TiO_2 と HAp を粉碎法でナノ複合体を得る技術を開発した。さらに、粉碎助剤としてトリフルオロアセタミド (FAA) を用いると、 TiO_2 側にもフッ素とアミノ基由来の窒素がドーピングされ可視光応答性が付与できた。また、HAp の Ca 原子が Ti 原子に置き換わり、TiHAp の生成が進行する (図 4)。Ca-Ti の交換は FAA 無添加では進行せず、 TiO_2 へのフッ素ドーピングによる酸素欠陥の過剰導入が表面の Ti の結合状態を不安定化し、Ca-Ti の交換を可能にすると考えられる。 TiO_2 との共粉碎は更に比表面積を増大させ、最大で約 $170 \text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔容積、 $0.21 \text{ cm}^3/\text{g}$ を達成した (図 5)。

【参考文献】 1) 特願 2008-263686 「多孔質アパタイト及びその製造方法」 . 2) 特願 2008-263687 「フッ素アパタイトの製造方法」 . 3) 特願 2009-266467 「家畜骨残渣の処理方法」 .

4. 今後の展開

本研究は、高機能光触媒アパタイトを廃骨より製造することを可能とした。HAp が本来有する吸着能に加え、マイクロ・メソ細孔を有するため、VOC 等の種々の有害物質の除去に効果を発揮する。フッ素化は、屋外での使用や酸性ガスの処理を可能とし、幅広い環境下での応用展開が期待される。光触媒との粉碎によるナノ複合体は、二酸化チタンへの可視光応答性付与のみならず、アパタイトの光触媒化も同時に進行するため、効率的な有害物の分解が期待できる。合成アパタイトと比較して、粉碎のみの単純な工程、かつ安価な廃棄物を原料とするメリットは大きく、幅広い用途での実用化を進めていきたい。

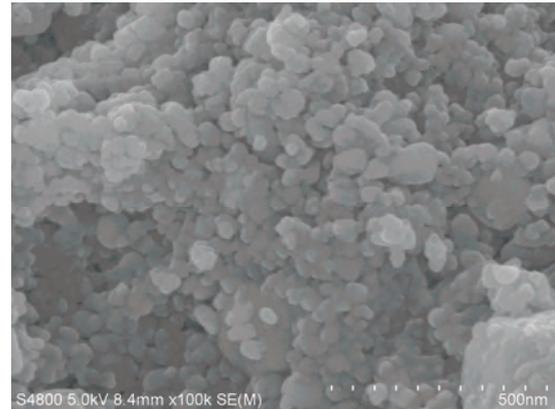


図3 二段階粉碎で得られた HAp ナノ粒子の SEM 画像

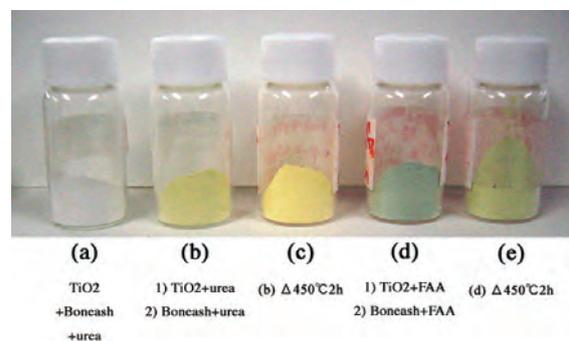


図4 可視光を吸収する TiO_2 -アパタイトナノ複合体 (a) TiO_2 、(b) N ドープ型、(c) N ドープ型焼成後、(d) N,F ドープ型、(e) N,F ドープ型焼成後



図5 粉碎して得られたナノ粒子の比表面積

1. 研究開発の目的

光触媒は室温でも触媒活性を示し、有機物を分解することが可能であることから、室内の空気の浄化、脱臭、あるいは殺菌などへの利用が始まっている。中でも、酸化チタンは有機物の分解能力が高いことから、VOC 処理に有望な光触媒と考えられている。光触媒を VOC 処理システムとして実用化させるためには、光触媒の表面積の増大をはじめ、触媒反応の効率を飛躍的に向上させる必要がある。中でも、光触媒を固定する担持体の構造設計、素材の選定が重要な課題となる。

アルミニウムを特定の酸性電解液中で陽極酸化することにより形成されるポーラスアルミナ膜は、ナノスケールの直行細孔が高密度に配列したユニークな構造を有する（図 1）。適切な条件での陽極酸化により、細孔配列を高度に規則化させることも可能である。また、ポーラスアルミナは短波長光も透過する透明な媒体でもある。本研究グループは、ポーラスアルミナに基づく透明担持体を作製し、これに光触媒を固定する方法について検討を進めている。対象ガスを細孔内に通過させながら光照射を行うことにより、細孔の深部まで光触媒活性を維持し、高い処理能力を発揮する VOC 処理プロセスを提案する（図 2）。

2. 研究開発の内容

細孔内を通過するガスの流量は、細孔のサイズに大きく影響する。ポーラスアルミナにもとづく触媒担持体の作製では、VOC ガスの高い透過流量を得ることを目的とし、従来よりも大きい細孔サイズのポーラスアルミナの形成条件についての検討を進めた。ポーラスアルミナの細孔サイズは陽極酸化時の化成電圧に比例し、200 V で陽極酸化したときの細孔サイズは 100~300 nm 程度となる。本研究では、200 V 以上の高電圧下での陽極酸化を可能とする電解条件の探索を行った。

更に高効率の VOC 処理プロセスを目的とし、より表面積の大きい 3 次元形状の細孔構造を有する透明触媒担持体についても研究を進めた。結晶方位が制御されたアルミニウム箔を、塩酸を含む水溶液中で電解エッチングしてトンネルピット配列（ピット径数ミクロン、深さ数 10 ミクロン）を形成し、これを陽極酸化することによってトンネルピットの壁面にポーラスアルミナを形成した。このとき、トンネルピットがランダムに配列したエッチド箔のアルミニウムを効率良く陽極酸化し、アルミニウム箔が透明化する条件について探索を行った。

ポーラスアルミナの細孔への光触媒の担持では、チタニアゾールを用いた湿式プロセスにより、ナノスケールの細孔壁への固定化条件の検討を行った。

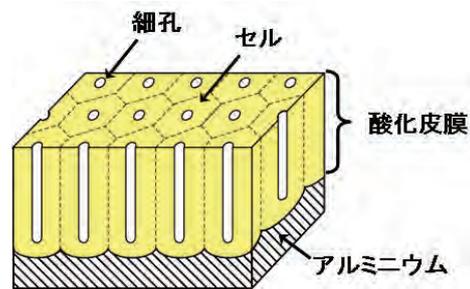


図 1 ポーラスアルミナの模式図

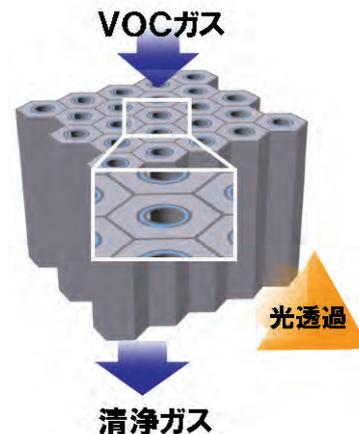


図 2 ポーラスアルミナを用いた VOC 処理プロセス

研究開発体制



益田 秀樹

リーダー	益田秀樹	首都大学東京 都市環境学部 教授
参画研究者	海老原健	日本軽金属株式会社
	松澤繁光	エヌ・イクムキャット株式会社

3. 研究開発の成果

200 V を超える高電圧での陽極酸化条件の探索では、電解液にクエン酸を用いると安定して陽極酸化を行えることが分かった。図 3 に、0.13 M のクエン酸水溶液中で 400 V での陽極酸化を行って得られたポーラスアルミナの破断面 SEM 像を示す。平均細孔間隔が約 1 μm 、膜厚が約 2 μm のポーラスアルミナの形成が確認された。この試料の細孔径は約 200 nm であるが、ポーラスアルミナをリン酸などの水溶液中で化学的にエッチングすると細孔壁が均等に溶解するため、ポストエッチング処理で細孔サイズを最適化することも可能である。

3 次元形状のポーラスアルミナ膜の作製と透明媒質化では、トンネルピットがランダムに配列したエッチド箔を効率良く陽極酸化する必要があることから、ポーラスアルミナの成長が柔軟な陽極酸化条件の探索を進めた。これまでの陽極酸化では硫酸、シュウ酸、リン酸の水溶液を使用してきたが、今回の検討ではクロム酸の水溶液を使用し、5V の低化成電圧でアルミニウムエッチド箔を陽極酸化することにより、トンネルピットの壁面から成長したポーラスアルミナが効率良くアルミニウムを消費し、箔を透明化できることが分かった。図 4 は、クロム酸水溶液中で陽極酸化したアルミニウムエッチド箔の陽極酸化時間と透過率の関係調べた結果であるが、30 分以上の陽極酸化でエッチド箔の光透過が確認され、40 分の陽極酸化で透過率が約 10% まで上昇し、透明媒質化を達成することができた¹⁾。

ポーラスアルミナの細孔への光触媒（酸化チタン）の担持手法については、アルミナゾルの細孔壁への析出条件の最適化により、ナノスケールの細孔の壁面に均一に酸化チタンをコートすることが可能となった。図 5 にその結果を示すが、細孔サイズ約 50 nm、細孔深さ約 700 nm の高アスペクト比ポーラスアルミナの細孔壁面全面に酸化チタンの微細構造が形成されていることが確認されている。

【参考文献】 1) Issei Mizuki, Toshiaki Kondo, Kazuyuki Nishio, and Hideki Masuda, Japanese Journal of Applied Physics, **48**, 020218 (2009).

4. 今後の展開

これまでの研究で陽極酸化ポーラスアルミナの細孔サイズを幅広く設定することが可能となり、さらに 3 次元形状の大面积ポーラスアルミナ膜も得られていることから、これらに光触媒を担持し、VOC ガスの分解効率の確認を行っていく予定である。

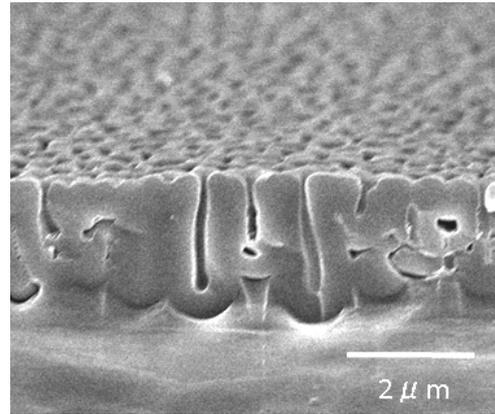


図3 細孔間隔 1 μm のポーラスアルミナ

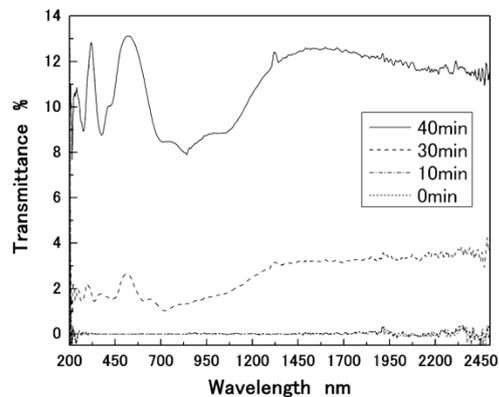


図4 アルミニウムエッチド箔の陽極酸化により得られた 3 次元多孔質透明媒体

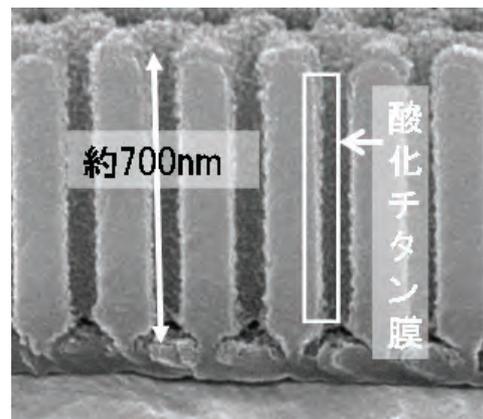


図5 酸化チタンを細孔壁に固定したポーラスアルミナ膜

1. 研究開発の目的

環境浄化材料は適切な吸着材や触媒だけでなく、担持体との組み合わせが重要であり、吸着材や触媒保持用のカートリッジやカプセル等の担持体の作製により、VOC 処理及び吸着材や触媒の効率向上を目指す。3次元構造を有し、さらにその表面に機能を付与するマイクロカプセル型担持体の開発を目的とする。

具体的には、金属材料のプレス成形技術により、小型で高精度かつ高強度な3次元構造体を創製し、粉体材料の回収及び再処理が容易な担持体を試作する。また、担持体表面にカーボンナノチューブを合成し、表面に多数のカーボンナノチューブを垂直配列することにより、担持体表面積をドラスティックに拡大し、VOCなどの吸着効率向上を目指す。

2. 研究開発の内容

本研究では、金属薄材を用いて高効率なマイクロ3次元形状創成について検討した。具体的には、マイクロ金型を用いたプレス成形、及び高エネルギービームを用いたマイクロ溶接によるマイクロ円筒形状の形成を試みた。図1に金属薄材プレス成形機とマイクロ金型を示す。図2に電子ビーム溶接の概要図とマイクロ部品固定用治具を示す。金型を用いた3次元成形は加工効率が高く、製品の量産に適している。いっぽう、高エネルギービーム溶接は金型を必要とせず、密閉性を要する構造の製作に有効である。

吸着材、触媒などの担持体として、マイクロな3次元構造に表面機能を付与する目的で、金属基板と透明樹脂基板表面にカーボンナノチューブを垂直配列することを試みた。図3にカーボンナノチューブ合成装置概要を示す。基板材料をエタノール雰囲気中で加熱することにより、基板表面にカーボンナノチューブが垂直配向で合成される。合成されたカーボンナノチューブを自己組織化の手法を用いて、カーボンナノチューブを凝集させ、適切なサイズを有するセル構造を形成する。また、用途に応じてカーボンナノチューブを透明樹脂基板に転写する。

金属薄材成形が金属基板上のカーボンナノチューブ合成への影響を明らかにするために、プロセスの最適化について検討した。カーボンナノチューブを樹脂基板へ転写する場合の転写特性について検討した。さらにセル構造を形成する場合、各種プロセス条件がカーボンナノチューブ凝集への影響を調べた。



図1 金属薄材プレス成形機とマイクロ金型概要

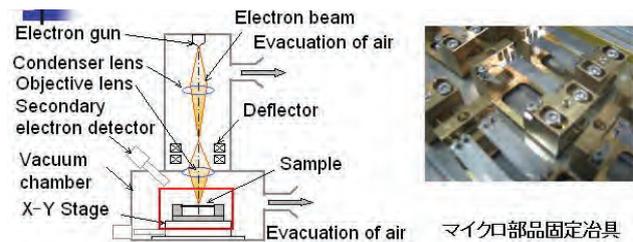


図2 電子ビーム溶接装置概要

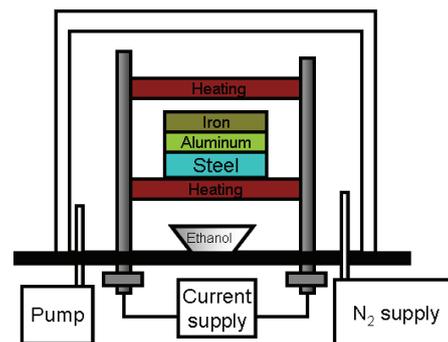


図3 カーボンナノチューブ合成装置概要

研究開発体制



楊 明



郭 偉

リーダー 楊 明 首都大学東京システムデザイン研究科教授
参画研究者 郭 偉 都産技研

3. 研究開発の成果

金属プレス成形を用いた金属薄材（SUS304H、 $t=0.02\text{mm}$ ）を円筒形状に成形することができた。この場合2段マイクロ深絞り加工により、 $\phi 1.1\text{mm}$ のブランクを切り出し、1工程目で $\phi 0.7\text{mm}$ の円筒カップに絞り、2工程目で再絞りすることにより、 $\phi 0.5\text{mm}$ の円筒カップを成形加工した。図4に各プロセスにおける形成品を示す。精密プレス成形によるマイクロ3次元容器形状の高効率成形が可能であることが分かった。また、プレス曲げによって金属箔材をチューブ状に成形した後、高エネルギー電子ビーム溶接を行った。薄材の場合、熱容量が小さく、剛性が低いため、溶接が大変困難とされたが、本研究では、板厚 $10\cdot\text{m}$ と $20\cdot\text{m}$ のステンレス鋼及びチタンに対して、適切な溶接条件で溶接に成功した。これらの条件を用いてチューブ状に成形したチタン材（ $t=0.02\text{mm}$ 、 $\Phi=2\text{mm}$ ）の溶接を行い、その結果を図5に示す。

素材表面に触媒をコーティングし、炭化水素雰囲気でのCVD法による垂直配向カーボンナノチューブの合成を行った。図6にステンレス鋼の表面に垂直配向したカーボンナノチューブの写真を示す。触媒コーティング条件やCVDプロセス条件を適切に制御することによって、カーボンナノチューブの長さ制御が可能であることが分かった。また、適切な表面処理及び自己組織化によって、カーボンナノチューブをセル組織に凝集させることに成功した。自己組織化条件を制御することにより、セル構造の大きさを $\text{数}\cdot\text{m}$ ～ $\text{数十}\cdot\text{m}$ に変化させることができた。図7に凝集前と凝集後のカーボンナノチューブを示す。このような3次元マイクロセル構造表面にVOC分解触媒をコーティングすることにより、VOCとの接触表面積を拡大し、分解効率向上につながる。また、カーボンナノチューブを透明樹脂の表面に転写することにより、可視光応答型光触媒などの担持体として利用できる。

【参考文献】1) Hiroki Ogawa, Ming Yang, Yukiko Matsumoto, Wei Guo, J. of Solid Mechanics and materials Engineering, 3-4(2009), 647-655. 2) Tatsuya Sameshima, Takuya Yabe, Ming Yang Ryuichi KOBAYASHI, Ming YANG, Proceedings of MENS, (2011), CD-ROM. 3) 特願 2009-117120.

4. 今後の展開

機能性表面を有する担持体の開発において、3次元マイクロ担持体の製作及びカーボンナノチューブ垂直配向とセル構造形成による表面機能創成に関する要素技術に関する研究開発を行ってきた。これらの機能表面を有する3次元構造体を担持体として高効率なVOC吸着や分解ができるマイクロカプセル型デバイスに適用できる。また、これらの要素技術は、VOC吸着処理のみならず、その他の環境浄化や生化学分析などのマイクロ機能デバイスへの応用も期待される。

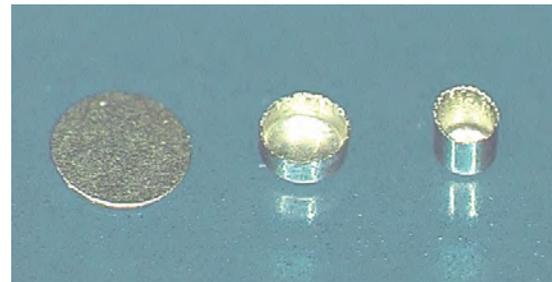


図4 プレス成形金属薄材の円筒構造
2段マイクロ深絞りによる創成
(材料: SUS304H、 $t=20\mu\text{m}$ 、 $\Phi=0.5\text{mm}$)

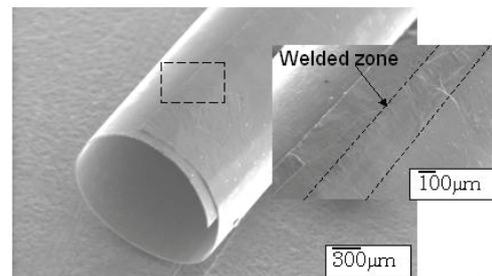


図5 電子ビーム溶接によるマイクロチューブ形状創成

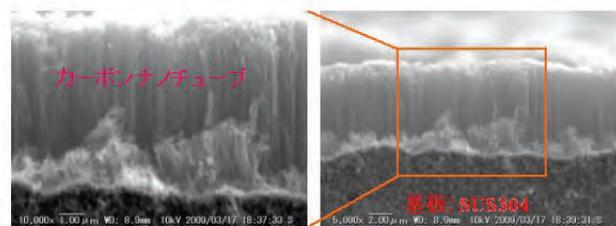


図6 金属基板表面に垂直配向したカーボンナノチューブ

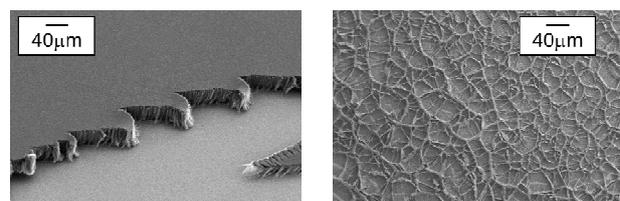


図7 自己組織化によるカーボンナノチューブのセル構造形成