

ノート

スーパーマイクロポーラスシリカを鋳型として作製したCr酸化物の環境浄化技術への応用

染川 正一^{*1)} 渡辺 洋人^{*1)} 緒明 祐哉^{*2)} 今井 宏明^{*2)}

Application of chromium oxides prepared in super-micro porous silica matrix for environmental control technologies

Shoichi Somekawa^{*1)}, Hiroto Watanabe^{*1)}, Yuya Oaki^{*2)}, Hiroaki Imai^{*2)}

キーワード: ナノ材料, VOC処理, Cr酸化物, 酸化剤/燃焼触媒

Keywords: Nano materials, VOC control, Cr oxides, Oxidizer/Combustion catalyst

1. はじめに

ナノ物質は機能性を有する新規材料開発に利用されており, 微細な細孔を有する鋳型を用いることで比較的容易に作製することができる。我々は未知の細孔径領域であった1 nm付近の細孔サイズを有するスーパーマイクロポーラスシリカの開発に成功した⁽¹⁾。本研究では開発したポーラスシリカを鋳型にしてクロム (Cr) 種を導入し, 環境浄化技術へ応用した。

一般に, 六価のCr (Cr⁶⁺) 種は酸化剤として機能するため, 有機物の部分酸化反応等に応用可能であるが, 通常加熱条件下では不安定なため, 分解して安定な三価のクロム酸化物になりやすい。三価のクロム酸化物はVOC燃焼触媒として利用可能な特性を有している。

本研究において, 約1~2 nmのシリカ細孔内に導入したCr種は加熱条件下でも六価が安定に存在することがわかった。その特性を活かし, 室温から高温領域まで連続的なVOC処理が可能な技術に応用した。

2. 実験

2.1 試料調製 Cr種は浸漬法を用いてポーラスシリカ鋳型内に導入した。真空密閉容器内に鋳型であるポーラスシリカを5時間放置して細孔内の吸着ガスを十分に追い出した後, 2 mol/lの硝酸クロム水溶液をシリンジでその密閉容器内に直接注入してポーラスシリカを溶液で浸し, 1時間放置した。前駆体溶液として2 mol/lの濃い硝酸クロム水溶液を用いた理由は, 1回の浸漬で効率よく多くの触媒成分を担持し, 活性を向上させるためである。1時間後取り出し, 細孔外に付着した残留Cr種を除去するためにトルエンさらにエタノールにて数回ろ紙上で吸引る過洗浄し, 最終的に

空気中にて600°Cで3時間焼成した。

2.2 物性および活性評価 Cr種の価数はX線光電子分光分析法 (XPS), 平均細孔径見積はN₂吸脱着法, コーキング物質は赤外分光法を用いて解析した。触媒活性は流通条件下で昇温反応法を用いて評価した。

3. 結果と考察

1~2 nm領域の細孔を有するポーラスシリカの鋳型にCr種を導入すると, Cr⁶⁺種が優先的に生成することがXPSの測定によりわかった。一般に, Cr⁶⁺種は酸化剤として機能するが, 加熱条件下では不安定である。にもかかわらず, 本研究で作製したCr⁶⁺種は熱安定性を有していた。その特徴を活かし, 室温から中温域では酸化剤として, 高温域では触媒として機能させると同時に高温条件下で六価への再酸化が促進されることを利用して, 室温から200°Cまでの中温域, そして400°C程度の高温領域まで連続的にVOC分解が可能な環境浄化技術に応用した (図1)。得られたサンプルを室温でエタノール混合空気さらした際のサンプルの様子を図1に示す。時間の経過につれ, Cr⁶⁺種の存在による赤色は黒色に変化した。赤外分光分析による解析により, これはCr⁶⁺種の酸化作用でエタノールが分解されてコーキング

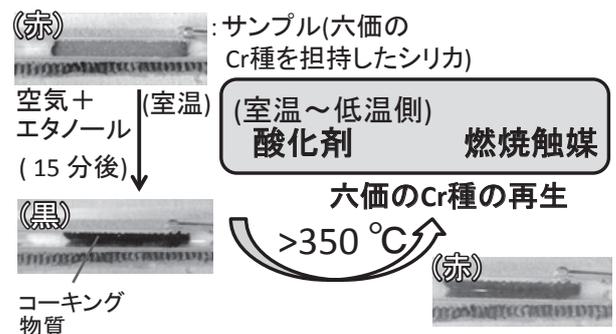


図1. シリカ内のCr⁶⁺種によるエタノール処理の流れおよびCr⁶⁺種再生の様子

事業名 平成26年度 共同研究

*1) 材料技術グループ

*2) 慶應義塾大学理工学部

物質として細孔内に堆積した物質であると推測された。これを350℃以上に再加熱すると再び赤色になった。

平均細孔径1.2 nmのポーラスシリカを鋳型として合成したCr⁶⁺種を用いた際のVOC分解昇温反応法による活性評価の結果を図2に示す。縦軸はサンプル通過後のエタノールまたは二酸化炭素(CO₂)の濃度を示す。横軸は反応槽の温度を示す。VOCのモデル物質としてエタノールを用いた。エタノールが完全に燃焼するとCO₂と水が生成する。30℃から430℃まで5℃/minの速度で昇温させ、出口のエタノールおよびCO₂濃度をモニタリングした。比較のために、孔径1.2 nmのポーラスシリカ鋳型のみおよびバルクの三価のクロム酸化物(Cr₂O₃)粉末も同様の昇温反応条件で測定した。図2aに示すように、ポーラスシリカ内に固定したCr⁶⁺種を用いてエタノールの処理を試みた結果、室温から高温領域まで昇温過程でほとんどエタノールは検出されなかった。これは室温から中温領域では酸化剤として機能し、高温域では通常の燃焼触媒として機能したためである。

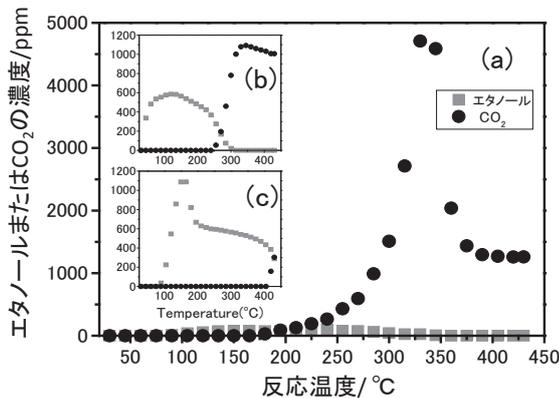


図2. 昇温反応法を用いた分解反応
(昇温速度: 5℃/min, 触媒量: 0.25 g,
流通キャリアガス: エア-100 ml/min,
エタノール濃度: 約600 ppm)

図2bには比較のためのCr₂O₃粉末を用いた際の昇温反応の結果を示した。サンプルは粉末状であったため、反応管中のガス閉塞を防ぐために細孔のないシリカ砂と重量比で3:7の割合で混合して測定を行った。Cr₂O₃は室温から低温付近では触媒として働かないために、出口よりエタノールが検出された。しかしながら、高温になるにつれて触媒としての特性が表れ、エタノールが燃焼することによりエタノール濃度が減少してCO₂が発生した。さらに図2cには比較のために平均細孔径1.2 nmのポーラスシリカのみを用いた時の昇温反応の結果を示している。ポーラスシリカは多孔質材料であるために室温付近では吸着材として働き、エタノールは検出されていないが、100℃付近から細孔中に吸着したエタノールの脱着が見られた。また低温から高温領域までCO₂は発生せず、触媒としては機能していないことを確認した。さらに、1-ブタノール約90 ppm, 酢酸エチル430 ppm, メチルエチルケトン390 ppm, ヘキサン約400

ppm, トルエン約300 ppmについても昇温反応法を用いた活性試験を行ったが、いずれもエタノールと同様の傾向が見られた。

図3に繰り返し反応させた前後の昇温反応法のデータを示す。CO₂のみをプロットしたものであるが、5回加熱を繰り返した後も、1回目とほぼ同様のピークになり、劣化

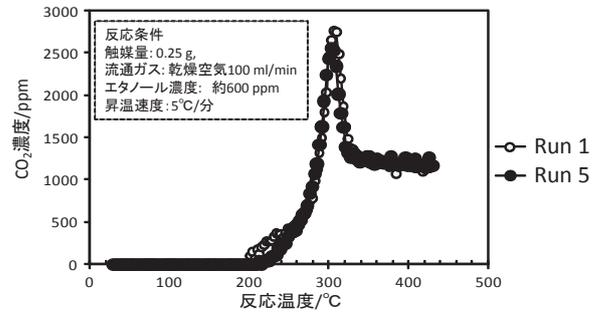


図3. 繰り返し反応後のエタノール分解反応の挙動

の兆候は見られなかった。

六価のクロムの有毒性に関しては、クロムの酸化物を合成するための前駆体のクロムの価数は三価であり、酸化剤として反応した後は三価等の低価数側にシフトし、350℃以上の細孔空間内においてのみ六価が安定に存在できるという特色がある。それらを踏まえ、安全に使用できるようなシステムを検討している。

本材料の応用としては、例えば、VOCガスが不定期に流れてくる小型の処理装置への応用や、吸着材では性能が発揮しにくい特殊な環境下での利用、再生可能な有機合成用酸化剤への適応が期待される。

4. まとめ

1~2 nm前後の細孔構造を有するポーラスシリカを鋳型に用いると、Cr⁶⁺種が優先的に生成し、高温安定性を有することがわかった。Cr⁶⁺種の酸化力と再生機能を利用し、室温から高温領域まで連続的にVOC排ガス処理が可能な再生可能酸化剤兼燃焼触媒材料に応用した。

謝辞

本件は科研費基盤C (24550181) 研究の一環として実施されたものである。

(平成27年7月13日受付, 平成27年8月12日再受付)

文 献

- (1) 渡辺洋人, 緒明佑哉, 今井宏明: 「スーパーマイクロポーラスシリカの細孔径制御とその細孔を利用した酸化タングステンサブナノ量子ドットの開発」, 東京都立産業技術研究所研究報告, No.9, pp.88-89 (2014)