

シリカマトリックス（鋳型）内で安定な六価のクロム酸化物量子ドットの挙動と新規触媒への応用

○染川 正一^{*1)}、渡辺 洋人^{*1)}、緒明 佑哉^{*2)}、今井 宏明^{*2)}

■キーワード 六価のクロム酸化物、再生可能な触媒 / 酸化剤、ナノサイズ、室温から VOC 処理

1. ゼオライト (0.5nm) とメソポーラスシリカ (2 ~ 50nm) の間の細孔を持つポーラスシリカ鋳型を利用
2. シリカ鋳型内に、熱安定性を有するナノサイズ (1nm 前後) の六価のクロム酸化物を合成
3. 再生可能な酸化剤 / 触媒機能を用いた室温から連続的に VOC (悪臭等) 処理が可能な環境浄化材料

■研究の目的

健康被害や悪臭苦情の原因となりうる VOC (揮発性有機化合物) の処理技術開発が注目されてきた。処理方法としては、例えば触媒燃焼式や吸着式がある。しかしながら、触媒は 250-350℃ 程度の反応温度が必要であり、逆に吸着材は温度をかけると 100℃ 手前から脱着が始まりかつ吸着量が有限である。本研究の目的は、室温から高温反応条件まで幅広い温度帯で機能する新しい VOC 処理材料の開発である。

■研究内容

一般に、六価のクロム酸化物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利用されているが、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。一方、三価のクロム酸化物は熱安定性を有し、加熱条件下では VOC 燃焼用触媒としての機能を持つ。本研究において、1nm 程度のシリカ細孔内で作製したクロム酸化物は加熱条件下でも六価が安定に存在しやすいことが分かった。

そこで、室温～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六価への再酸化が起こりやすいことを利用して、室温から高温領域まで連続的な VOC 処理が可能な技術を開発した。図 1 は得られたサンプル (図 1a、赤色: 六価のクロム酸化物) を室温でエタノール混合空気さらした際の色の変化を示している。時間が経つにつれ黒くなった (図 1b-d)。これは、六価のクロム酸化物の作用でエタノールが分解され、コーキング物質として細孔内に堆積したためと推測された。これを再加熱すると再び赤くなった (図 1e)。

図 2 は VOC のモデル物質としてエタノールを用いた昇温反応法による活性評価の結果を示す。エタノール (C₂H₅OH) が完全に燃焼すると二酸化炭素 (2CO₂) と水 (3H₂O) が生成する。縦軸はサンプル通過後のエタノールあるいは CO₂ の濃度、横軸は反応層の温度を示す。30℃ から 5℃/分 の速度で昇温を行い、最終的に 430℃ まで昇温させた。その結果、室温から 430℃ までの昇温過程において、ほとんど VOC は漏れなかった。

本技術において、クロム酸化物を合成するための前駆体のクロムの価数は安全な三価、酸化剤として反応した後も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有毒な六価が生成する。それらを踏まえ、六価のクロム酸化物を安全に使用できるようなシステムを検討している。

■研究の新規性・優位性

従来加熱条件下では不安定とされてきた六価のクロム酸化物をシリカの細孔内に比較的濃い濃度で安定に存在させることに成功した。強い酸化力を利用して、室温から 200℃ 付近までは酸化剤、高温領域では触媒として機能させることで、幅広い温度帯で連続的に VOC 処理が可能である。

■産業への展開・提案

- ① 高温多湿条件等の特殊環境下での VOC 処理
- ② 再生可能な毒ガスフィルター
- ③ 不定期に流れてくる小型の VOC ガス処理用装置
- ④ 再生可能な有機合成触媒

■研究に関連した知財

・特願 2014-168330

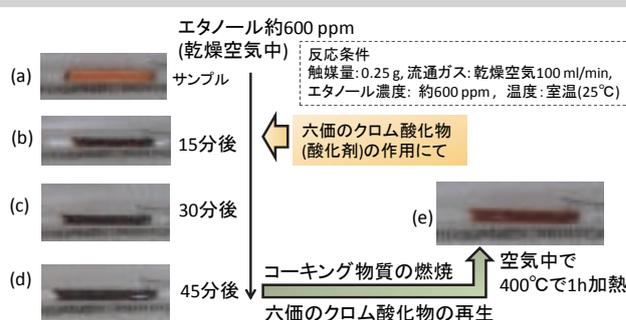


図 1. 室温での反応及び再生

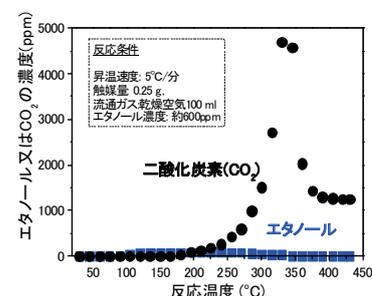


図 2. 昇温反応法による測定結果

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。

*1) 材料技術グループ、*2) 慶應義塾大学