

## 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、排気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<sup>1,2)</sup>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。

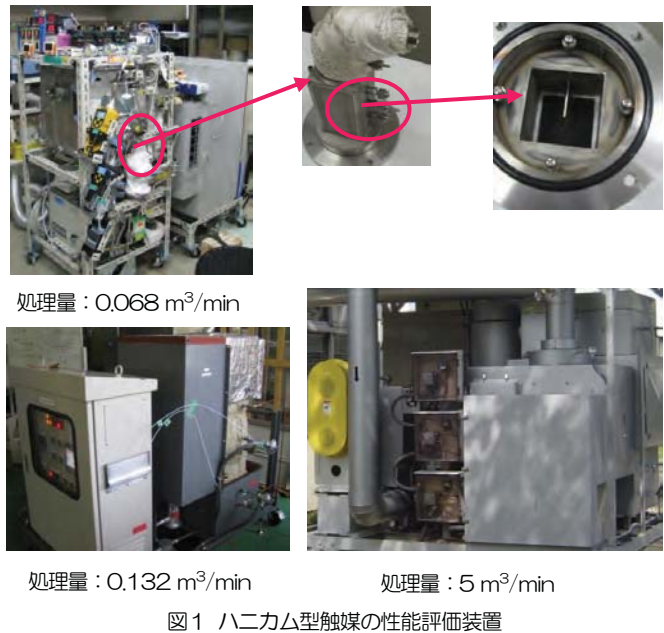


図1 ハニカム型触媒の性能評価装置

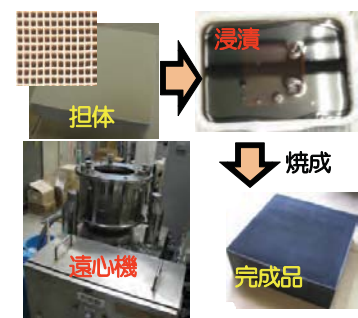


図2 ハニカム型触媒の作製

## 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 h<sup>-1</sup> 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 20,000~40,000 h<sup>-1</sup> の範囲で用いられる。例えば SV= 30,000 h<sup>-1</sup> では触媒 1 L で 30,000 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<sup>2</sup> 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 450~500°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。

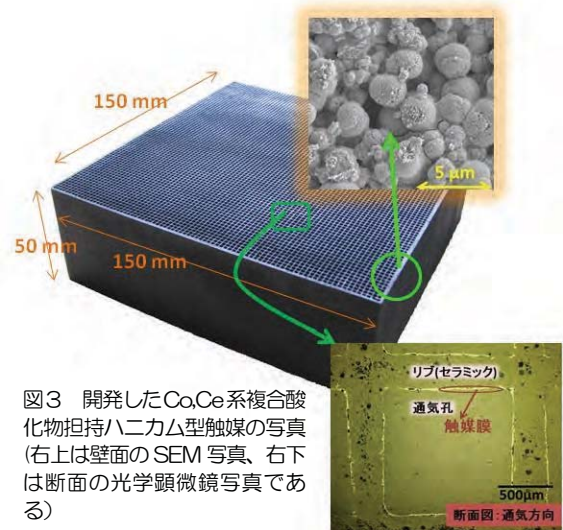


図3 開発した Co, Ce 系複合酸化物担持ハニカム型触媒の写真 (右上は壁面の SEM 写真, 右下は断面の光学顕微鏡写真である)

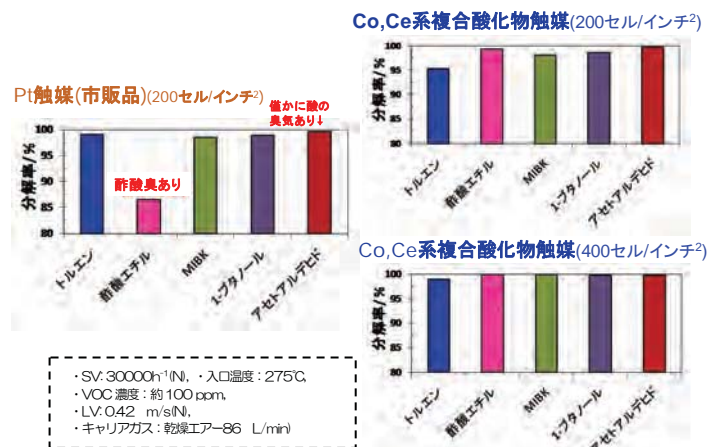


図4 開発したハニカム型触媒の VOCs 処理性能

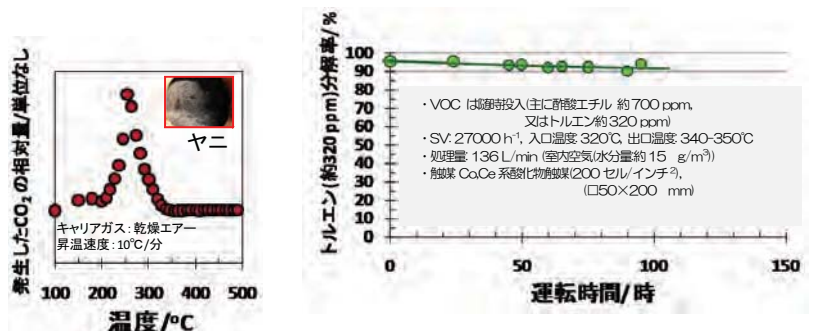


図5 昇温反応法によるヤニの燃焼温度 (開発ハニカム型触媒上にヤニを付着)

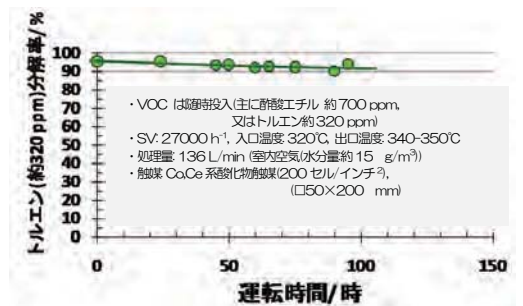


図6 開発したハニカム型触媒の浄化性能の経時変化



## 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  $\mu\text{m}$  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。

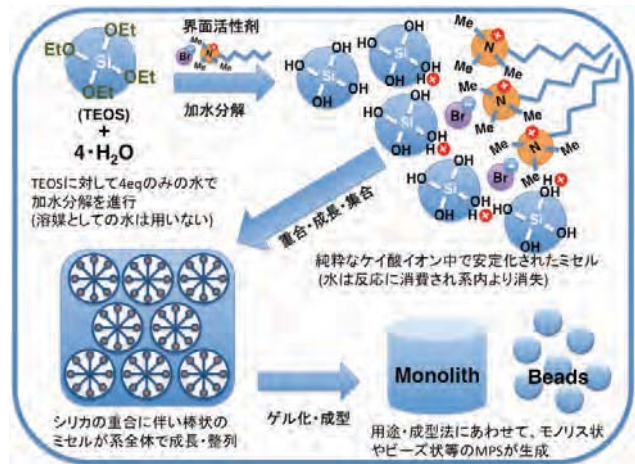


図1 スーパーマイクロポーラスシリカ無溶媒合成法の模式図

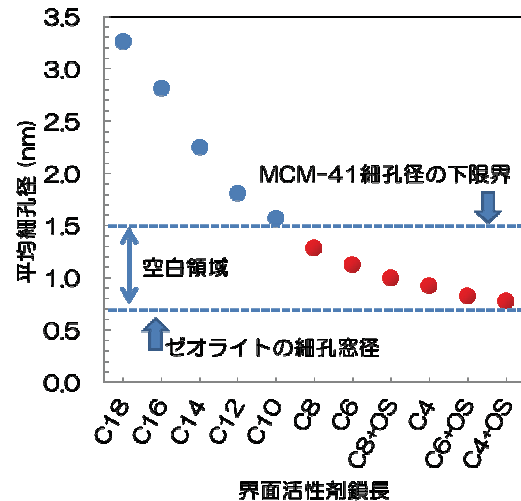


図2 本研究の多孔質シリカの平均細孔径と界面活性剤鎖長の関係 (+OS=有機シラン添加)

### 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。

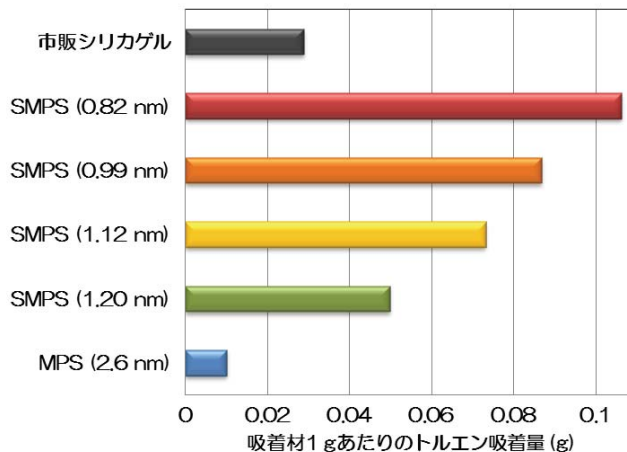


図 3 本研究の多孔質シリカのトルエン動的吸着量 (括弧内はシリカの平均細孔直径)



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)