

令和元年6月12日現在

機関番号：13903

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16H04184

研究課題名(和文) マイクロ波照射による熱誘起ラジカル生成を利用した脱レアメタル触媒の開発とその応用

研究課題名(英文) Development of non-noble metal catalyst using thermal excitation of radical generation by microwave irradiation and its application

研究代表者

白井 孝 (Shirai, Takashi)

名古屋工業大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：30571426

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではヒドロキシアパタイト(HAp)の特性を活かし、揮発性有機化合物の分解触媒としての有効性を検証し、リン酸塩化合物の用途拡大に資することを目的とし研究開発を行った。これまでに、HAp顆粒について揮発性有機ガスの触媒分解性能を検討し、化学量論型HAp顆粒では比較的低温(500℃)下において無機化率が95%程度と分解特性に優れていることを明らかにした。HAp顆粒における触媒特性発現要因として、加熱下ESR測定より格子欠陥に捕捉された電子(捕捉電子)の生成が推定された。さらに、これらHap顆粒を用い、高い触媒特性を保持しながら、焼成なしで固化させるプロセスの開発にも成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

HApは地球上に多く存在するカルシウムとリン酸から構成され、安全かつ安価な材料であり、その材料自身が触媒能を持つ。そのため通常の貴金属触媒のようにセラミックス担体に担持させる必要がなく、HAp材料のみで触媒フィルターを作製することが可能であるなど、環境保全および資源の有効活用のみならず、実用上や経済上の優位性をもつ。高価かつ希少な貴金属を用いず、高効率なガス分解特性を有するHAp触媒が実用化されれば、これまで導入が進まなかった国内外の中小規模施設や環境保護後進国での利用促進による世界的なVOC削減が可能になると考えられる。

研究成果の概要(英文)：Hydroxyapatite (HAp, $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) as one of the most popular functional ceramic materials, has been widely utilized as artificial bone and tooth, filler of high-performance liquid chromatograph and protein remover due to its excellent biocompatibility, ion-exchange and adsorbing ability. We have reported efficient oxidative decomposition of VOC on HAp powder due to its thermal-induced active radicals on surface. Herein, porous HAp with controlled pore structure is fabricated via gel-casting process. The fabricated HAp is applied as VOC decomposition filter and the effect of pore structure on decomposition activity is investigated. Such cost-effective HAp filter developed in this work can be expected as a promising alternative catalyst for VOC decomposition, to compare with the conventional precious metal (Pt, Pb) nanoparticle catalyst which requires both critical dispersity and carrier.

研究分野：セラミックス工学

キーワード：環境浄化 触媒 水酸アパタイト マイクロ波

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19（共通）

1. 研究開始当初の背景

浮遊粒子状物質(SPM)や光化学オキシダントに係る大気汚染の状況は、世界的に深刻な状況であり緊急に対処する必要がある。SPM及び光化学オキシダントの原因には様々なものがあるが、揮発性有機化合物(VOC)もその一つであり、様々な排出抑制技術が検討されている。日本における排出事業所の約93%を占める中小規模施設ではVOC処理装置の導入による抑制を図っており、触媒燃焼方式による装置導入が検討されている。同方式は白金、パラジウム等の触媒を用いてVOCを200~350°Cの低温下で酸化分解処理するものであり、触媒により低温での燃焼が可能である反面、貴金属を触媒として用いているため、生産コストに難がある。そのため中・小規模施設への導入は進んでおらず、VOC排出抑制技術の普及のためにはVOC分解装置の低コスト化がキーポイント及び抜本的改革となる。

これまで我々は、リン酸塩化合物を付加価値の高い「環境浄化材料」として利用するため、主成分であるヒドロキシアパタイト(HAp)の特性を活かし、揮発性有機化合物の分解触媒としての有効性や、染色排水の脱色材料としての有効性を検証し、リン酸塩化合物の用途拡大に資することを目的とし研究開発を行ってきた。これまでに、HAp顆粒について揮発性有機ガスの触媒分解性能を検討したところ、化学量論型HAp顆粒では比較的低温(500°C)下において無機化率が95%程度と分解特性に優れていることを明らかにした。さらにゲルキャスト法による多孔質フィルターの試作検討により、良好、かつ様々な気孔構造を有する多孔質フィルターの作製に成功している。HAp顆粒における触媒特性発現要因として、加熱下ESR測定より格子欠陥に捕捉された電子(捕捉電子)の生成が推定されたが、多孔質フィルター作製の際の焼成により、それら格子欠陥の緩和や比表面積の減少が見られ、そのガス分解特性が低下するという問題が生じた。またVOC処理装置に組み込むガス分解触媒として用いようとした場合、現状500°C程度の加熱下での運用となるため、そのランニングコストおよび稼動にかかる環境負荷が問題となることがわかった。

そこで本研究では「メカノケミカル処理による表面活性現象」と「マイクロ波による化学反応促進効果」とを融合し、無焼成、すなわち焼成工程を経ることなく十分な成形体強度を付与させる新規セラミックス固化技術により多孔質フィルター化し、さらにマイクロ波低エネルギー照射下における選択的局所加熱による熱誘起ラジカル生成を利用する新規コンセプトに基づいた脱レアメタル触媒を開発するという着想に至った。

2. 研究の目的

本開発研究では従来のVOCガス分解装置の問題点(貴金属触媒使用、高コスト、分解ガス種の限定、品質安定性、環境負荷等)を解決するため、「メカノケミカル処理によるHAp粉体の結晶性に及ぼす影響」、「HAp粉体特性がマイクロ波吸収に及ぼす影響」、「メカノケミカル処理が及ぼす触媒特性への影響」等の研究課題について検討し、メカノケミカル処理やマイクロ波照射による選択的局所反応場制御による熱誘起ラジカル生成を利用した新規脱レアメタル触媒を開発することを目的とし実験、検討を行った。

3. 研究の方法

最適ミリング状態の決定及び固化に必要な活性度の閾値の決定において、特に重要視されることが固化のための活性状態を発現しつつVOC分解のためのラジカル生成を損なわないことが重要である。メカノケミカル処理により結晶構造の変化、特にc面/a面の配向状態に影響が出る可能性があるため、特に注意が必要と考えた。そこで、その場加熱X線回折による詳細な解析により、VOCガス分解に寄与するラジカル生成に影響を与えるHApの加熱中における結晶構造の変化について調査を行った。また同温度域におけるラジカル生成挙動を調査するためESR測定を行った。なお、本検討におけるHap粉体は製造方法の異なる両論型Hap粉体2種類を用いた。ESR測定には電子スピン共鳴装置(Electron Spin Resonance:ESR、JES-FA200、JEOL)を用い加熱下におけるラジカル量の測定を行った。加熱ユニット(ES-Z06011T)を使用し、室温から400°Cまで測定を行い、各温度における保持時間を20分とし、大気雰囲気にて測定を行った。測定諸条件は表1にまとめる。またピーク強度はMnマーカーのピーク強度を利用し強度比として評価した。

昇温過程における結晶構造を調べるため、粉末X線回折装置(Ultima IV、株式会社リガク製)及び多目的試料高温装置を用いて室温から500°Cまで昇温速度5°C/min、保持時間20分大気雰囲気下で測定を行った。また得られた粉末X線回折パターンに対して、RIETAN-FPを用いてルベール解析を行うことで、a軸、c軸の格子定数解析を行った。ルベール解析は結晶構造モデルを用いない粉末回折パターンのフィッティング法であり、格子定数やプロファイル関数のパラメータを精密化する方法である。

メカノケミカル処理条件の違いにより、Hap粉体のc面およびa面の割合にどのような影響があるかについて検討を行った。ジルコニアボールのサイズと量、処理時間の違いにより4水準の条件を設定しメカノケミカル処理を行った。

酸溶媒中での安定度評価について、硝酸を用いた溶解実験を行った。原料粉体として、ヒドロキシアパタイト(太平洋化学産業、lot.15120901)を用いた。硝酸による溶解実験では、前実験より求めた溶解限度から3種類の濃度(pH4、pH4.5、pH5)の硝酸水溶液25gに対し、ヒドロキシアパタイトを0.05gを混ぜ、4時間室温下にてシェイキングバスを用いて混合した。そ

の後、遠心分離及び乾燥を経て、残留粉体の重量を計測することで、安定度を評価した。

4. 研究成果

図 1-1 に昇温 ESR による HAp 粉体 A のラジカル生成挙動について示す。また、試料温度が 400°C に達した後の降温測定結果及び、再昇温測定結果、また各温度における Mn マーカーとのピーク強度比を示す。室温から昇温させる中で、300°C において g 値=2.003 の不飽和酸素原子に起因する対電子スピンのピークを確認した。その後 400°C へ加熱することで更にピーク強度比が増加するが、それ以降の降温、再昇温過程においては一定のピーク強度を持つ傾向を示した。発現した対電子起因のラジカルピークが以降の温度変化過程において一定の強度を示すことから、発生した対電子は不活性な状態であり、以降の降温、再昇温過程においてラジカル量や構造に優位な差が発生していないことが考えられる。すなわち、水酸化アパタイト表面近傍に生成した対電子は雰囲気酸素と反応するが、結晶内部で生成した対電子は雰囲気酸素がアクセス出来ないために、ラジカルピークとして一定の強度を示していると考えられる。図 1-2 に昇温 ESR による HAp 粉体 B のラジカル生成挙動について示す。結果より、そのラジカル生成挙動は粉体 A と変わらないが、その絶対量は粉体 A よりも多いことが分かった。

図 2-1 および 2-2 に粉体 A におけるその場高温 X 線回折結果（昇温、降温）を示す。500°C までの昇温過程において結晶相の変化はなく水酸化アパタイト単相ピークが確認できた。温度が高くなるにつれ各ピーク位置が低角度側にシフトしており、300 度前後でそのシフト量が増加していることを確認した。また降温により各ピークが高角度側へシフトしており、そのシフト量（変位量）に変化はなかった。図 3-1 および 3-2 に粉体 B におけるその場高温 X 線回折結果（昇温、降温）を示す。500°C までの昇温過程において粉体 B においても粉体 A と同様、結晶相の変化はなく水酸化アパタイト単相ピークが確認できた。温度が高くなるにつれ各ピーク位置が低角度側にシフトするが、粉体 A に見られたような 300 度前後でそのシフト量が増加する挙動は見られなかった。また降温により各ピークが高角度側へシフトしており、そのシフト量（変位量）に変化はなかった。これら結果を詳細に検討するために、温度昇温降温に伴う a 軸および c 軸の格子定数の変化を図 4-1 (a 軸)、4-2 (c 軸) を示す。粉体 A では構造水の脱離に伴い格子定数の変化量はほぼ一定（熱振動に伴う格子定数増加と構造水脱離に伴う格子定数減少がほぼ一定）であったが、粉体 B ではその変化量はむしろ変化量が増大していることが分かった。これらの差異がラジカル生成挙動と相関があると考えられる。一方、c 軸の変化量は粉体 A、B に大きな差は見られなかったことから、ラジカル生成については VOC 分解挙動には a 軸に配向（存在）割合が大きな影響を与えることを確認した。

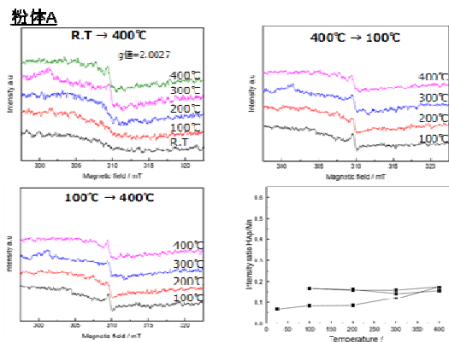


図 1-1 昇温 ESR による HAp 粉体 A のラジカル生成挙動

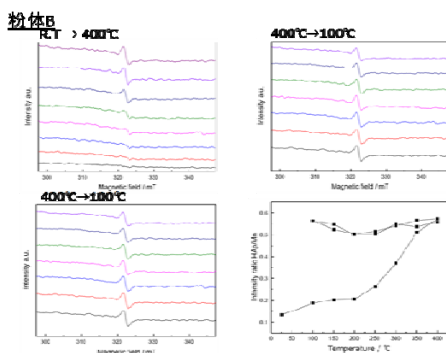


図 1-2 昇温 ESR による HAp 粉体 B のラジカル生成挙動

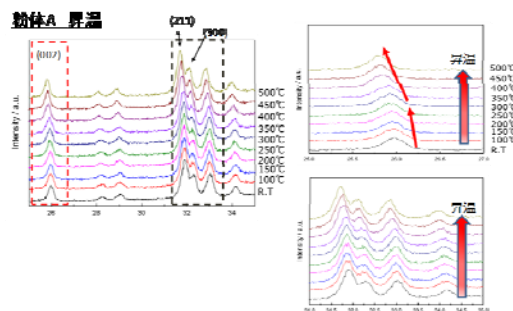


図 2-1 : 粉体 A におけるその場高温 X 線回折結果（昇温）

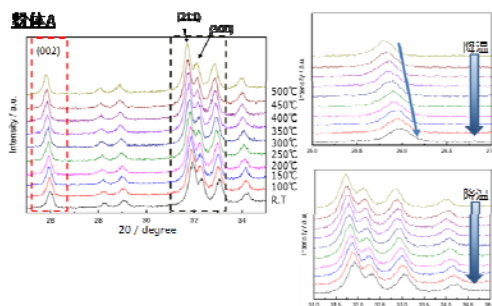


図 2-2 : 粉体 A におけるその場高温 X 線回折結果（降温）

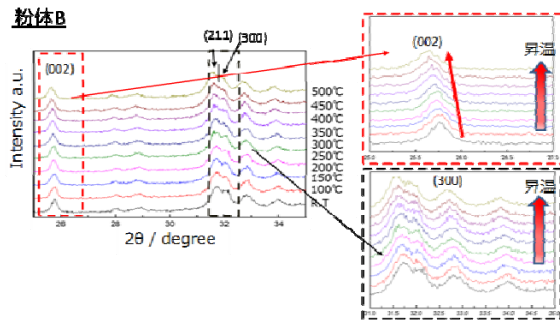


図 3-1 : 粉体 B におけるその場高温 X 線回折結果 (昇温)

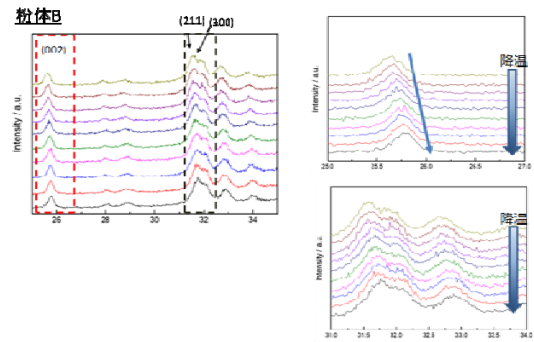


図 3-2 : 粉体 B におけるその場高温 X 線回折結果 (降温)

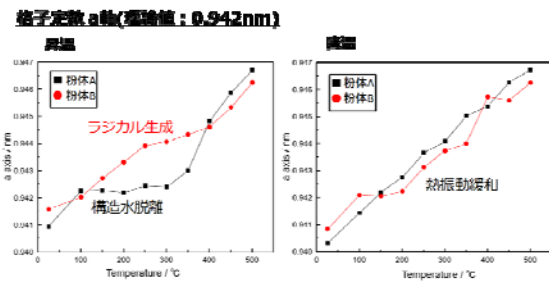


図 4-1 : 温度昇温降温に伴う a 軸の格子定数の変化

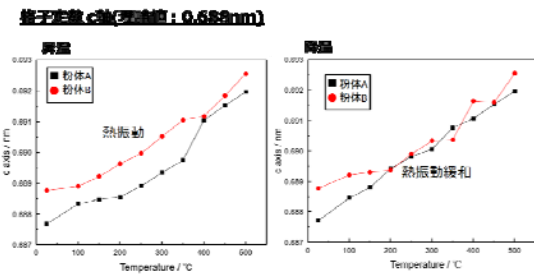


図 4-2 : 温度昇温降温に伴う c 軸の格子定数の変化

各メカノケミカル処理後の結晶構造の変化について X 線回折により評価した結果を図 5-1 に、c 面と a 面に起因するピーク強度比を図 5-2 に示す。結果よりメカノケミカル処理条件の違いにより c 面/a 面の比率が変化することが分かった。これらは構造水の状態や結合エネルギー等に異方性があり、メカノケミカル処理条件の違いにより、差異が生じたと考えられる。Hap 粉体への効率的なメカノケミカル処理条件の観点から考えると、今回の結果より、接線方向よりも法線方向へのエネルギー付与が有効であることを見出した。さらにシングルモードマイクロ波照射装置を用い、各メカノケミカル処理を行った粉体のマイクロ波吸収特性の評価を行い、粉体活性化に伴う結晶構造変化と MW 照射に伴う温度上昇挙動に良い相関がみられる (図 6) を確認し、活性度評価手法として有用であることを見出した。

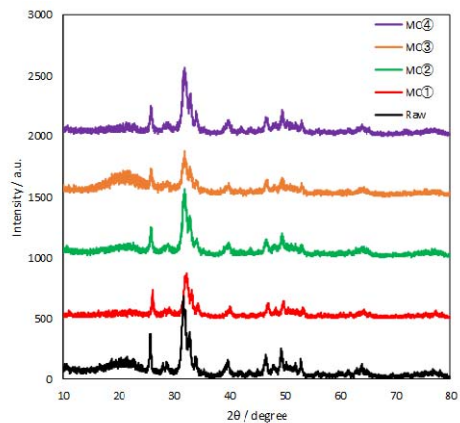


図 5-1 : 各メカノケミカル処理後の結晶構造の変化

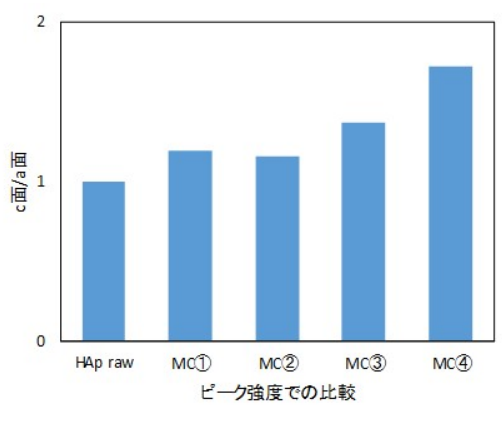


図 5-2 : c 面と a 面に起因するピーク強度比

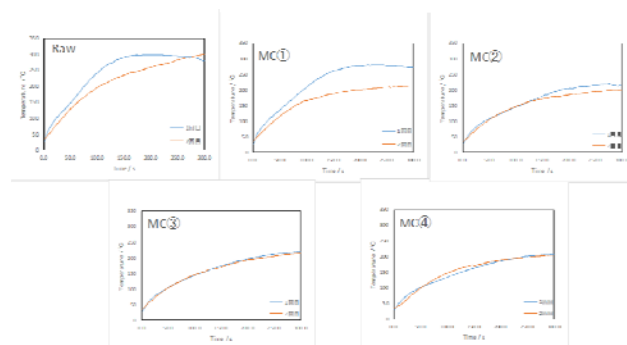


図 6 : メカノケミカル条件の違いによる MW 吸収特性への影響

図 7(a)に粉体混合直後、図 7(b)に 4 時間混合後の写真を示す。結果より、各メカノケミカル処理粉体であっても、粉体は全量溶解することなく、原形をとどめていることが分かる。それぞれの粉体残存率を表 3 に示す。結果より、同じ pH であってもメカノケミカル処理条件の違いによりその安定度は変化し、他評価において最も活性の進んでいた条件 4 の粉体がやはり溶解度でも最も高い値を示すことが分かった。すなわち、結晶構造、マイクロ波吸収特性、そして酸溶媒中での化学的安定性に良い相関があることを確認した。

ここで酸溶媒での固化反応後の試料がラジカル生成を発現するかが、最も重要な確認事項となる。図 8 に原料 Hap とメカノケミカル処理条件④の処理粉体、MW 照射後粉体および無焼成固化体の ESR 測定結果を示す。結果より、原料 Hap およびそれらに MW 照射した試料ではそのラジカル生成量は図 1-1 で示す結果と差異はなかった。一方メカノケミカル処理した試料は、そのラジカル生成量の増加、また生成開始温度の低温化が進んでおり、VOC 触媒としての性能が大幅に向上していると推測される。固化体試料においても原料 Hap と比べて、同様にラジカル生成量の増加、また生成開始温度の低温化が進んでおり、その触媒能は維持されることが分かった。

これらの結果から、メカノケミカル処理はその無焼成固化プロセスによる比表面積の維持に伴う触媒能の維持のみならず、Hap 自体のラジカル生成量の向上に伴う触媒能の大幅な性能向上に大きく寄与する可能性を見出すことができた。

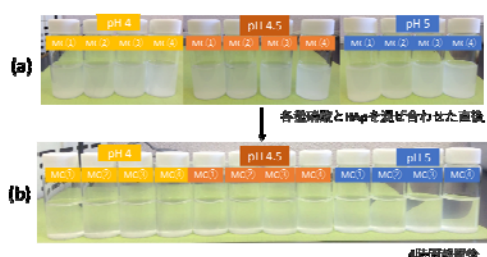


図 7(a) 粉体混合直後、図 7(b) に 4 時間混合後の写真

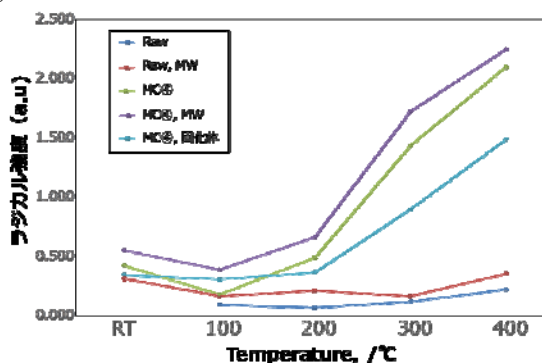


図 8： 各処理粉体における ESR 測定結果

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 9 件)

- [1] K. Kato, Y. Xin, T. Shirai, "Structural-Controlled Synthesis of Highly Efficient Visible Light TiO₂ Photocatalyst via One-Step Single-Mode Microwave Assisted Reaction", Scientific Report, 9, 4900(2019), 10.1038/s41598-019-41465-x., [査読有]
- [2] Y. Xin, H. Ikeuchi, J. Hong, H. Nishikawa, T. Shirai, "Oxidative decomposition of volatile organic compounds on hydroxyapatite with oriented crystal structures", J. Ceram. Soc. Japan, 127, 4, 263-266, (2019), [査読有]
- [3] K. Kato, S. Vaucher, P. Hoffmann, Y. Xin, T. Shirai, "A novel single-mode microwave assisted synthesis of metal oxide as visible-light photocatalyst", Mat. Lett., 235, 1, 125-128, (2019), <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.09.132>, [査読有]

〔学会発表〕 (計 38 件)

- [1] 岩崎亮太、西川治光、藤正督、白井孝, 「表面水酸化物構造の違いによるマイクロ波吸収特性への影響」, 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会, 2016. 12. 10, 愛知
- [2] Takashi Shirai, "Fabrication of Functional Porous Ceramics by Gel-Casting for Mitigating Environmental Issues", CAS-ISL2016, 2016. 8. 29, (2016) 中国 (invited)
- [3] Takashi Shirai, "Fabrication of Functional Porous Ceramics by Gel-Casting and Its Applications", Conference on Metallurgical Engineering and Advanced Materials Technology, 2016. 10. 8-14, ベトナム (Invited)

〔図書〕 (計 1 件)

- 白井孝他, 「マイクロ波加熱の基礎と産業応用 第2部 応用編 第1章」材料プロセスへの応用 "2. マイクロ波加熱による低環境負荷型セラミックスプロセスの開発"
白井孝, R&D 出版, (2017) 85-100

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：藤 正督

ローマ字氏名：Masayoshi, Fuji

所属研究機関名：名古屋工業大学

部局名：工学研究科

職名：教授

研究者番号（8桁）：50238523

(2)研究協力者

研究協力者氏名：西川 治光

ローマ字氏名：Harumitsu, Nishikawa