

## 研究 成 果

<p>テーマ:3. 環境浄化材料の開発(基本計画のテーマ1)</p> <p>サブテーマ:3-1 吸着材と担持体技術(研究期間:平成18年12月～平成22年度)</p>
<p>サブテーマリーダー(所属、役職、氏名): 首都大学東京(共同研究員)益田秀樹(基本計画時)</p> <p>研究従事者(所属、役職、氏名):(雇用研究員)井上潤、萩原利哉、渡辺洋人、慶應義塾大学(共同研究員)仙名保、日本軽金属㈱(共同研究員)海老原健、エヌ・イーケムキャット㈱(共同研究員)松澤繁光、(株)奈良機械製作所(共同研究員)濱田憲二、テクノファーム・アクセス㈱(共同研究員)中山三佑里、慶應義塾大学(共同研究員)今井宏明、楊 明(首都大学東京)、NPO法人日本炭化研究協会(共同研究員)白石稔、増田清、渡辺明、末山淳、都産技研(共同研究員)佐々木智憲、田村和男、瓦田研介、柳捷凡、紋川亮、中川朋恵、藤井恭子</p>
<p>1. 研究の概要、新規性及び目標</p> <p>①研究の概要</p> <p>新しいVOC吸着材を得ることを目的に、無機系吸着材及び木質系等の吸着材・吸収材、並びに吸着材と触媒に関する担持技術を研究した。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・無機系吸着材については、天然骨由来アパタイト系吸着材料の開発(平成20年度終了)及びスーパーマイクロポーラスシリカの開発(平成21年度終了)を実施した。</li> <li>・その他の吸着材・吸収材については、木質系吸着材(活性炭)の開発及び高分子吸収材の開発を実施した(平成21年度終了)。</li> <li>・担持技術については、触媒と吸着材用の担持体及び担持技術の開発を実施した(平成21年度終了、センサ用触媒担持技術はテーマ1-2に記述)。</li> </ul> <p>②研究の独自性・新規性</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・骨の主成分であるヒドロキシアパタイト、あるいは製材所などから排出される未利用木材を利用した吸着材を開発した。実用を目指し装置開発と一体となって研究を実施した。国際学会の発表や論文なども高い評価を受けた。また、大気中のVOC浄化用に使用する吸収材は存在しなかった。</li> <li>・メソポーラスシリカ(MPS)の細孔径は鋳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。典型的なゼオライトの細孔窓径(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おり、その空隙を埋める新技術である。</li> <li>・担持体技術の開発は、新しい処理装置に新しい触媒と吸着材を組込ために必要だった。</li> </ul> <p>③研究の目標(フェーズ毎に数値目標等をあげ、具体的に)</p> <p>吸着材の開発では、フェーズⅠでは比表面積を既存活性炭(約1,000m<sup>2</sup>/g)に近づけることを目標にした。また、シリカでは、VOCの動的吸着性能を上げるために大容積を有する孔径1nm前後の吸着材開発を目指した。フェーズⅡでは、VOC処理装置に実装するため、圧力損失低減や製造単価の低減を目標として計画したが、本サブテーマは平成21年度で研究を終了した。</p>
<p>2. 研究の進め方及び進捗状況(目標と対比して)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・天然骨由来アパタイト系吸着材料の開発</li> </ul> <p>比表面積を増加させるために、粉碎法を検討し、水や高分子を添加して粉碎時の凝集を回避する方法を開発した。比表面積は従来法に比べて20倍以上に大きくなったが、それでも塗装工場などの大風量排気処理に使用するには比表面積が不足した。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・スーパーマイクロポーラスシリカの開発</li> </ul> <p>シリカ源のテトラエトキシシラン(TEOS)加水分解の化学両論量の水を系に添加することで無溶媒合成</p>

法を開発した。トルエンの吸着性能は活性炭に匹敵した。

・木質系吸着材の開発

東京都の未利用木材を原料として、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3-1-1 木部と樹皮の混合による活性炭製造

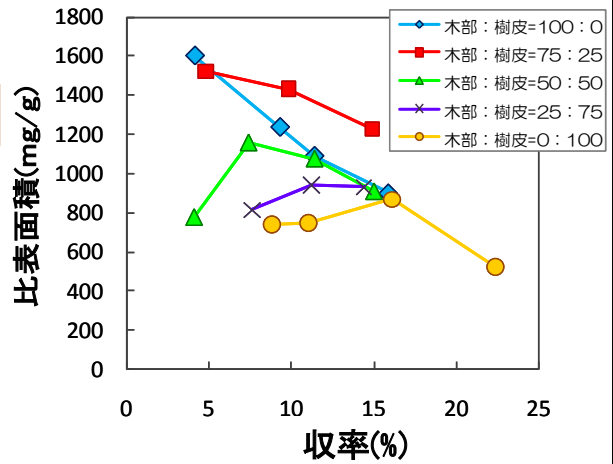


図3-1-2 混合活性炭の収率とBET比表面積

3. 主な成果

具体的な成果内容:

・天然骨由来アパタイト系吸着材料の開発  
 ヒドロキシアパタイトを開発した手法で粉碎し、比表面積を増加させた(約80 m<sup>2</sup>/g)。また、TiO<sub>2</sub>とのナレベルの複合をはかり、メソ孔を有するアパタイトを得て、その複合のメカニズムも明らかにした(比表面積は約170 m<sup>2</sup>/g)。更に、豚骨を300℃で焼成して比表面積120m<sup>2</sup>/g以上の骨炭を得た。比表面積は市販の合成アパタイトを凌いだ。活性炭に及ばなかった。

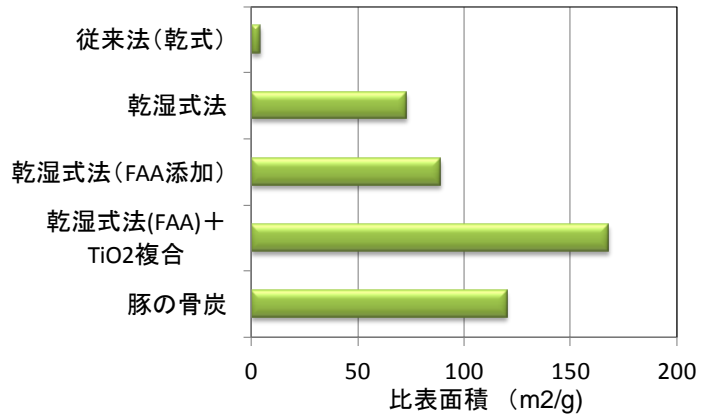


図3-1-3 粉碎・合成法による比表面積の増加 (FAAはトリフルオロアセタミドの略)

・マイクロポーラスシリカの開発

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。更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。

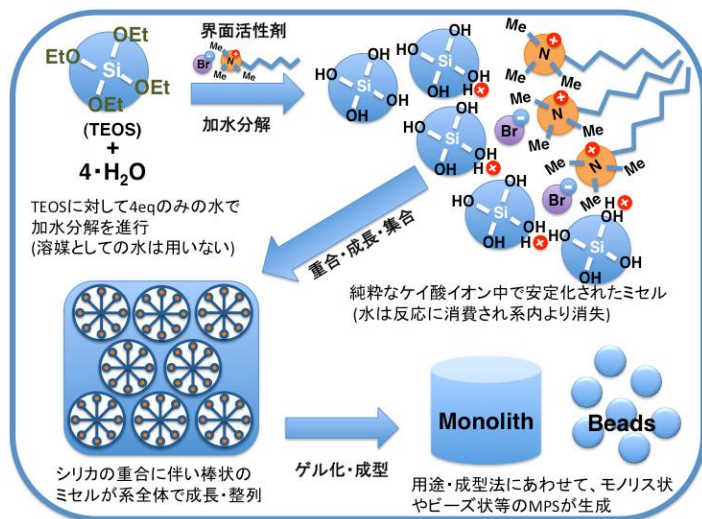


図3-1-4 開発したスーパーマイクロポーラスシリカの無溶媒合成法

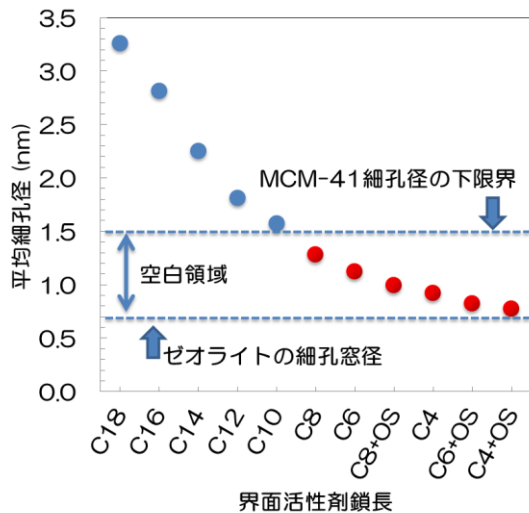


図3-1-5 多孔質シリカの平均細孔径と界面活性剤鎖長の関係（+OS=有機シラン添加）

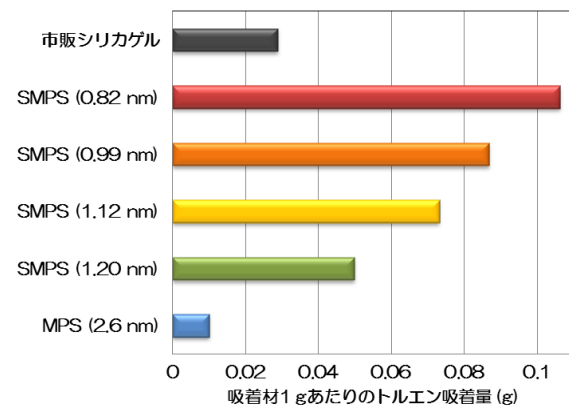


図3-1-6 本研究の多孔質シリカのトルエン動的吸着量（括弧内はシリカの平均細孔径）

図3-1-5に示したように、細孔径0.7 nmと細孔径1.5 nmの間の空白領域を埋めることができた。このことにより、VOCの動的吸着性能が飛躍的に向上した。また、自由に細孔径が制御可能になったことにより、ポラスシリカを鋳型として使用する新たな用途も期待できるようになった。

・木質系吸着材の開発

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。樹皮中の蔞酸カルシウムが、炭化及び賦活の過程で細孔形成に大きな役割を果たしていることがわかった。ミクロ孔（細孔径2nm以下）容積は、市販活性炭と同等で、メソ孔（細孔径2～50nm）容積は大きかった。また、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。

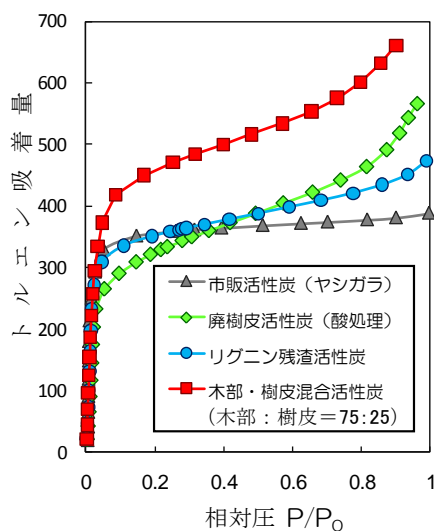


図3-1-7 トルエン吸着等温線

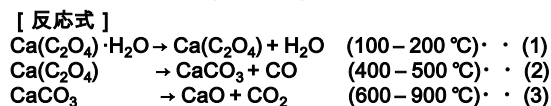
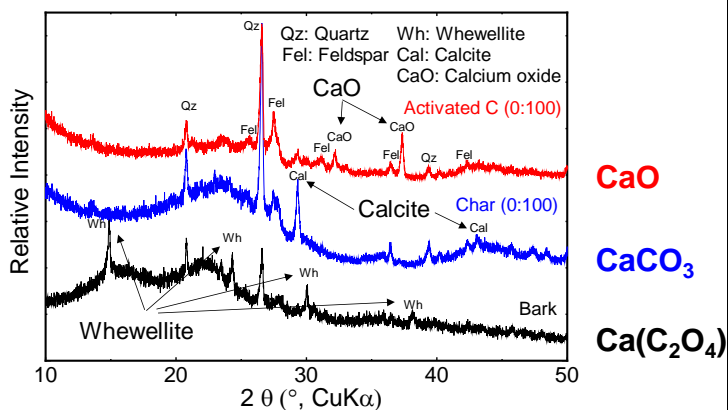


図3-1-8 樹皮と炭化物のX線回折（炭化温度800°C、賦活温度1000°C）

・高分子吸収材の開発

ポリスチレン(PS)ベースのゲル状吸収材とPS-ジビニルベンゼン共重合体から合成した多孔質高分子を試作した。トルエン吸収量を最大でPSの18倍にすることができた。VOC処理技術と組み合わせて特許を取得した。

・触媒・吸着材用性担持体及び担持技術の開発

ポーラスアルミナへの触媒の担持と金属基板へのカーボンナノチューブのコーティングなどを行った。

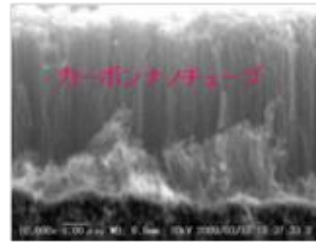
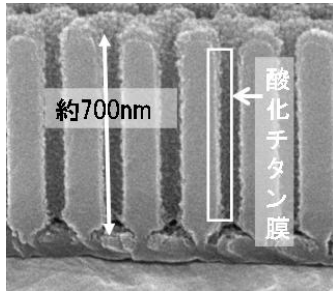


図3-1-9 酸化チタンを細孔壁に固定したポーラスアルミナ膜と金属板上のカーボンナノチューブ

特許出願件数:14件、 論文数:9件、 口頭発表件数:18件

4. 研究成果に関する評価

①国内外における水準との対比

賦活における樹皮の蔞酸の働きを明らかにして比表面積を向上させる製造方法は未利用資源の有効利用である。スーパーマイクロポーラスシリカの無溶媒製造技術は全く新しい開発として学術的にも注目を浴び、科研費による研究が開始されている。

②実用化に向けた波及効果

天然骨の粉碎技術は、本プログラムに参加していない企業(E社)との特許使用契約が成立し、研究成果の実用化がはかられている。木質系吸着材の研究成果は、活性炭を製造しているNPO法人日本炭化研究協会の賦活方法改善に利用された。

5. 残された課題と対応方針について

木質系吸着材開発は、本プログラムに参加していなかった企業(D社)から共同研究の申し込みがあり、フェーズⅢで新たな共同研究を開始して実用化を目指している。スーパーマイクロポーラスシリカは、製造コスト低減が課題として残されている。高付加価値の新しい用途開発も含めて、科研費などで研究を継続する。

	JST負担分(千円)							地域負担分(千円)							合計
	18年度	19年度	20年度	21年度	22年度	23年度	小計	18年度	19年度	20年度	21年度	22年度	23年度	小計	
人件費	0	6,700	19,600	19,500	0	0	45,800	0	0	0	0	0	0	0	45,800
設備費	6,600	61,500	69,600	3,100	0	0	140,700	0	7,200	9,200	1,500	0	0	17,900	158,600
その他研究費 (消耗品費、 材料費等)	6,100	3,500	10,400	12,800	0	0	32,700	1,600	9,200	5,300	7,100	0	0	23,200	55,900
旅費	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
その他	0	0	200	200	0	0	400	0	0	0	0	0	0	0	400
小計	12,700	71,700	99,800	35,600	0	0	219,700	1,600	16,400	14,500	8,600	0	0	41,000	260,700

代表的な設備名と仕様[既存(事業開始前)の設備含む]

JST負担による設備:2成分吸着量測定装置、TG-FTIR測定装置、核磁気共鳴分光測定装置ほか

地域負担による設備:比表面積・細孔分布測定装置、X線回折装置、水分制御動的吸着量測定装置ほか