

熱誘起活性ラジカルを利用した新規環境触媒の開発とその応用

名古屋工業大学 生命応用化学類 准教授
白井 孝

1. テーマ設定の背景

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。それら発生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℃の低温下で酸化分解処理するものであるが、貴金属を触媒として用いているため、高コスト、分解ガス種の限定、品質安定性、環境負荷等の問題点がある。これら問題を解決するため、本研究では、生体材料用途に限定して用いられることの多い水酸アパタイト（HAp）が有する、熱誘起活性ラジカル生成という新たな特性を世界で初めて見出し、酸化触媒への応用に成功した^{1)～6)}。さらに、「メカノケミカル処理による表面活性化技術⁷⁾」や「界面活性剤を用いた機械的攪拌による多孔質構造制御技術^{8), 9)}」の開発を通じ、世界的規模でのVOC削減に貢献できる材料開発を目標とし、研究を行っている。

2. 素形材分野との関連性

本研究テーマで取り組んでいる「熱誘起活性ラジカルを利用した新規環境触媒」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るHAp材料に、加熱下における熱誘起活性ラジカルの生成と表面酸塩基の精密制御により、酸化触媒という新たな機能性を付与し、素材としての用途展開の拡大に成功している。さらにVOCのみならず、様々な有機物の低温分解によるリサイクル技術や、水素やアンモニアなどの新エネルギー創出技術への応用も可能であり、環境保全、資源の有効活用、エネルギー創出など、環境、エネルギー分野をはじめとした様々な業種、分野への応用展開が可能な極めて有意義な研究テーマといえる。

3. 研究開発の成果

水酸アパタイト（HAp）表面において、加熱下の材料表面にて熱励起され格子欠陥に捕捉された電子（捕捉電子）により活性酸化ラジカルが生成し、VOCを効果的に酸化分解できることを見出した^{1), 2)}。これは、加熱中にHAp表面の水酸基が脱離することで、結晶欠陥に形成された不飽和電子が表面吸着された酸素分子と反応し、活性酸化ラジカルが生成することに起因する。さらに異なるCa/P比のHApを用いて、様々なVOCの熱分解特性について評価し、HApの化学構造における粒子形態、結晶性³⁾、表面吸着性、酸・塩基特性、ラジカル発生挙動を詳細に評価することにより、VOCがHAp表面上で熱分解する際の触媒反応メカニズムを世界で初めて解明した⁴⁾。また、大気・室温でのワンステップのメカノミカル（MC）処理により、HAp表面を選択的に活性化させ、VOCを100%無機成分まで完全酸化分解

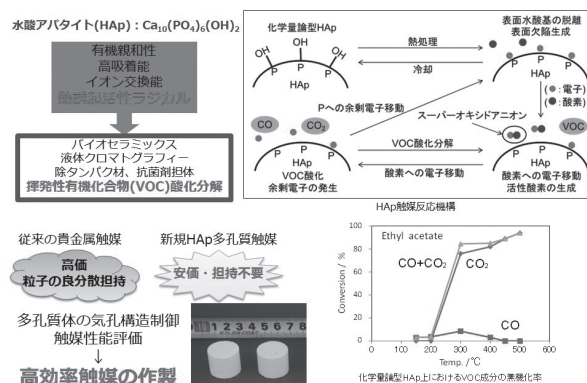


図1 HApを利用した新規VOCガス酸化分解触媒

し、かつサイクル特性に秀でた高安定性触媒材料の開発に成功した⁷⁾。これは従来、HAp材料に対し触媒能を付与するために、合成時における緻密な条件設定が必要であったが、市販される汎用的なHAp粉体表面を、選択的に活性化させることができる画期的な知見である。さらに、セラミックス成形手法の一つであるゲルキャストリングを応用し、界面活性剤を用いた機械的攪拌による気泡導入⁸⁾と、セルロースナノファイバー (CNF) の表面官能基を利用した特異的な多孔質構造制御⁹⁾に成功し、ガス透過性と酸化分解効率を両立する優れた多孔質VOC分解触媒フィルターの開発に成功している。

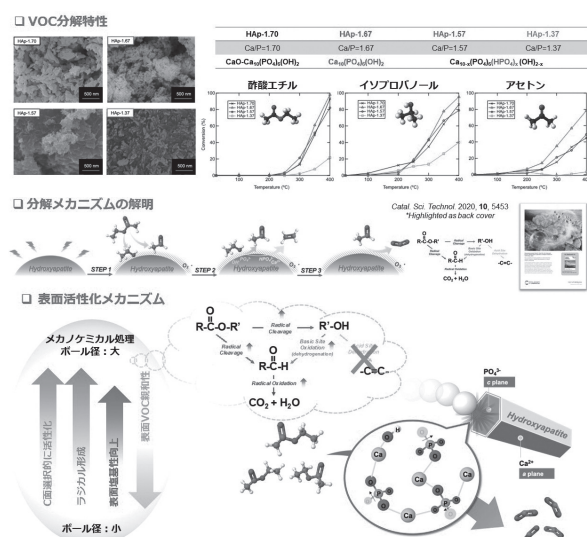


図2 活性HApを利用した新規環境浄化触媒の開発

4. 訴求点

これまでの触媒燃焼法で用いられている触媒は、基本的に高価な貴金属元素が用いられており、こうした元素をゼオライトやジルコニアを主成分とする担体に担持させたものが一般的である。しかしながら、低温での燃焼が可能である反面、貴金属ナノ粒子を触媒として用いているため、その高い生産コストや再資源化、リサイクル利用の難しさなどの問題があるほか、希少価値保全、供給リスクの観点から、安価な代替触媒材料の開発が求められている。

本研究にて取り組んできたHApを用いた脱レアメタル型新規環境触媒の開発は、その高い生体

親和性および吸着特性に着目した生体材料等の用途開発が主であるHApを、加熱下において熱誘起された酸素ラジカルによる酸化分解反応を利用し、有機化合物を効果的に無機ガス化する触媒として応用するものである。その現象論の発見から触媒としての作用メカニズムの解明まで、世界に先駆けて申請者らが見出した本研究成果は、国内外のメディアに紹介され、高い評価と関心を得ており、学術分野のみならず、環境保全および資源の有効活用上、産業分野においても、極めて有意義な研究知見といえる。

さらに、コスト増の要因となる高価な貴金属を用いず、高強度かつ高气孔化による高い通気効率と、CNF添加による特異な気孔構造と高い比表面積を有する、高効率かつ大容量の多孔質HApフィルターの作製が可能であり、市場競争力のある技術、製品として、導入が進まなかった中小規模施設での利用を促し、世界的なVOC削減に貢献できると考えられる。さらに、VOCは浮遊粒子状物質 (SPM) や光化学オキシダントの原因物質であり、排出量を削減することは、VOC排出施設の作業環境を改善し、作業者の健康を守るのももちろんのこと、国民にとって安全で安心な社会の構築に寄与できると考えられる。近年問題になっているPM2.5もSPMの一種であり、中国等のVOC排出量の多い市場で本触媒の普及が進むことにより、抑制することが期待できる。

参考文献

- 1) H. Nishikawa, T. Oka, N. Asai, H. Shimomichi, T. Shirai, M. Fuji, Appl. Sur. Sci., 258, 5370-5374, (2012)
- 2) H. Nishikawa, T. Oka, N. Asai, H. Shimomichi, T. Shirai, M. Fuji, J. Soc. Inorg. Mater, 19, 283-287, (2012)
- 3) Y. Xin, H. Ikeuchi, J. Hong, H. Nishikawa, T. Shirai, J. Ceram. Soc. Japan, 127, 4, (2019)
- 4) Y. Xin, Y. Ando, S. Nakagawa, H. Nishikawa, T. Shirai, Catal. Sci. Technol., 10, 5453-5459, (2020)

- 5) S. Nakagawa, Y. Xin, H. Nishikawa, R. Yoneyama, T. Nakagawa, A. Yoshikawa, T. Shirai, Catalysis Letters, 154, 2, 582-592, (2024)
- 6) S. Nakagawa, Y. Xin, H. Nishikawa, R. Yoneyama, T. Nakagawa, A. Yoshioka, T. Shirai, Catalysis Letters, 154, 2, 2231-2242, (2024)
- 7) Y. Xin, T. Shirai, Scientific Reports, 11, 7512, (2021)
- 8) Y. Xin, S. Nakagawa, H. Nishikawa, T. Shirai, Ceramics International, 47, 11819-11823, (2021)
- 9) Y. Xin, T. Shirai, J. Ceram. Soc. Japan, 130, 5, 355-358, (2022)