

強凝集微粒子の分散技術と量子触媒合成装置の開発

Dispersion Technology for Strong Particle Aggregation and Development the Quantum Catalyst Synthetic Reactor

長嶋 順一[†], 市来 克己[†], 岸 政七[‡]
Junichi Nagashima[†], Katsumi Ichiki[†], Masahichi Kishi[‡]

Abstract The Quantum catalyst has been discussed to put on development stage with emphasizing both on dispersion technologies for strong particle aggregation and catalyst synthetic reactors. It is successfully examined that the Quantum catalyst is synthesized by adapting newly proposing synthetic reactor to achieve more than five times photo catalyst reaction velocity that of the most effective existing photo catalyst in ultraviolet irradiation. This synthetic reactor is simultaneously facilitated both with supercritical fluid and such comparatively large size bead mill as mild dispersion.

1. はじめに

量子触媒¹は、光触媒活性を発現する数 nm の酸化チタン粒子表面に酸化シリコンなどの第2物質を結晶成長させ、酸化チタンの光触媒活性の原動力である自由電子とホールを潤沢に供給するように工夫した物質であり、遮光環境においても光触媒と同等以上の光触媒活性を発現する。量子触媒の動作概念は、酸化チタン粒子にナノ電源を接続し、直流電流を流すことで、光触媒活性を増強するメカニズム実現したものと理解できる。

ナノオーダの酸化チタン粒子に、実際に電極を取り付けることは難しく、ましてや直流電源を接続することは物理的大きさから不可能である。

この問題を解決する唯一の手段が、酸化チタン粒子の表面に酸化チタンより低いエネルギーで励起される第2物質をエピタキシャル結晶成長させ、酸化チタンと結晶成長させた第2物質間に現れるヘテロジャンクションを介して、第2物質から自由電子とホールを供給する機構の実現であると言える。この構造を実現した量子触媒は、遮光環境で光触媒活性を発現できる触媒となっている。

第2物質として条件は、光触媒活性を有する必要は必ずしも無く、酸化チタンの励起電位 3.2eV 以下で励起される物質

であることが条件となる。量子触媒の実現例は、第2物質として安心安全で資源枯渇の心配の無い酸化シリコンなどを用いることが可能である。シリコンに1.1eVの量子線(遠赤外線)を照射すると、価電子帯の電子が励起され導電帯へ移行し自由電子となり、価電子帯の電子の抜けがらとしてホールが発生する。シリコン原子で発生した自由電子とホールは、ヘテロジャンクションを介して酸化チタンに注入され、酸化チタンを励起状態にさせ、強い光触媒活性を発現させる原動力となる。

このように量子触媒は、酸化チタンを直接励起できない環境でも、シリコンで発生する自由電子とホールを用いて、酸化チタンの結晶構造を活用して、強い光触媒活性を発現する新しい物質である。すなわち、酸化チタンの優れた光触媒活性遺産を受け継ぎ、その光触媒活性を強化した特徴を、量子触媒は有していると言える。さらに、シリコンよりバンドギャップの小さな物質を用いることで、さらに低いエネルギー光、あるいは遠赤外線で光触媒活性を発現できるようにすることが可能である。

量子触媒は光触媒の優れた特性をすべて遺産継承するに留まらず、さらに光触媒の光触媒活性を増補するものであり、量子触媒の応用範囲は光触媒のオーバーセットと位置づけられ、その適用領域は、紫外線照射～可視光照射～量子線照射(遮光環境)と無限に広がる。

たとえば、可視光も届かない遮光環境で光触媒活性を発

[†] 井上製作所(神奈川県伊勢原市)

[‡] 愛知工業大学 総合技術研究所(愛知県豊田市)

現する量子触媒は、地中有害物質分解除去や人体内の癌治療への適用が可能となる。また、紫外線が届かない環境で光触媒活性を発現する特徴は、水質汚染物質・環境ホルモン、水生植物の分解除去し、水質浄化と水資源確保に大きな役割を果たす。さらに、低レベルな希薄エネルギーを吸収し自由電子とホールに変換する量子触媒の特徴は、酸化シリコンの光電変換効率を改善して高効率なソーラーセルの実現可能性を示唆し、夢のソーラーセルとも言える夜間でも発電できるソーラーセルの出現を示唆する。

2. 量子触媒の動作原理

2.1 正規化反応速度定数と光触媒活性の関係

量子触媒は、他の光触媒類と区別するため、正規化反応速度定数が 2 以上の光触媒類総称として定義している。すなわち、市販光触媒のうち世界最大の光触媒活性を有する 7nm φ のアナターゼ酸化チタンの紫外線照射時の光触媒活性と比較して、紫外線照射時に 2 倍以上の反応速度定数と計測でき、かつ、遮光環境で 0.25 倍以上の光触媒活性を有する触媒を意味するものとする。ここで、光触媒の紫外線照射時の光触媒活性に対する光触媒活性値を、正規化反応速度定数と定義する。この正規化反応速度定数の定義を用いれば、量子触媒は、紫外線照射時に 2 以上の正規化反応速度定数を、遮光環境で 0.25 以上の正規化反応速度定数を有する触媒と、簡潔に定義できる。以下、正規化反応速度定数を用いて記述することにする。

しばしば、何倍の光触媒活性を有する新しい光触媒が開発されたとの報道を目にする。NEDOと東京大学他の研究グループが、従来の光触媒の 16 倍の活性を有する酸化タングステン第 1 物質とする光触媒が開発されたとの報道が記憶に新しい。この光触媒活性の何倍と云う表現は、ガスバック法での 2 時間値、すなわち、1mW/cm² の紫外線を 2 時間照射した後のアセトアルデヒドガスの残留濃度値の比を示す。

すなわち、初発ガス濃度 W_0 の時間 T 経過後のガス濃度 $W(t)$ は、式 2.1 に与えられる。

$$W_i(T) = W_0 \exp(-\alpha k_i T) \quad (2.1)$$

ここに、 α はガス量、温度、触媒量、照射エネルギーなど実験固有なシステム定数

k_i は、触媒の反応速度定数

したがって、初発ならびに T 時間経過ガス濃度を測定することで、触媒 i の反応速度定数 k_i は、式 2.1 の両辺の対数を求めれば、次のように与えられる。

$$k_i|_T = -\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\} \quad (2.2)$$

式 2.2 が示すように、反応速度定数 k_i は、ガス濃度 W_0 、 $W_i(T)$ 、システム定数 α 、ならびに、観測時間 T の関数になる。実験システムや、観測時間を変数に含むため、反応速度

定数は、実験を複数回繰り返して得られる結果を統計処理しても、正確にも求められないという問題があった。

これらの問題を解決するため、新たに正規化反応速度定数の概念を導入する。

正規化反応速度定数 δ_i は、対象触媒 i の反応速度定数 k_i を標準触媒 s の反応速度定数 k_s で正規化した値として、式 2.3 に定義する。

$$\delta_i = \frac{k_i|_T}{k_s|_T} = \frac{-\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\}}{-\frac{1}{\alpha T} \ln \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}} = \frac{\ln \left\{ \frac{W_i(T)}{W_0} \right\}}{\ln \left\{ \frac{W_s(T)}{W_0} \right\}} \quad (2.3)$$

式 2.3 に示すように、触媒 i の正規化反応速度定数 δ_i は、同一システム定数の下、標準触媒と対象触媒に関して、同時に実験することで、正確に求められる。ガス量、触媒量、気圧、室温等を等しくする、同一システム定数 α の下、初発ガス濃度 W_0 と、標準触媒 s の T 時間後のガス濃度 $W_s(T)$ と、触媒 i の T 時間後のガス濃度 $W_i(T)$ を測定することで、実験時間などの変数を、正規化反応速度定数から排除できる。

正規化反応速度定数 δ_i を用いれば、光触媒活性比は、次のように簡単に計算できる。新聞記事などの「何倍」と言う表記は、光触媒活性の比として、ガスバック法 2 時間経過の残留ガス濃度比を用いることが一般的である。ここで、 T 時間経過後の光触媒活性の比とは、標準触媒のガス濃度 $W_s(T)$ と触媒 i のガス濃度 $W_i(T)$ との比で次に与えられる。

$$\begin{aligned} \frac{W_s(T)}{W_i(T)} &= \frac{W_0 \exp(-\alpha k_s T)}{W_0 \exp(-\alpha k_i T)} \\ &= \frac{\exp(-\alpha k_s T)}{\exp(-\alpha k_i T)} = \frac{1}{\exp\{-\alpha k_s (\delta_i - 1) T\}} \end{aligned} \quad (2.4)$$

さらに、標準触媒 s の 2 時間残留濃度 $W_s(2 \text{ 時間})$ が 1% の値が用いられることが一般的であるので、新聞発表と同一条件では、式 2.4 は更に簡単に整理できる。

$$\frac{W_s(T)}{W_i(T)} = 10^{2(\delta_i - 1)} \quad (2.5)$$

先の 16 倍の光触媒活性を持った酸化タングステンの正規化反応速度定数は、式 2.5 の左辺に 16 を代入し、 \log 値を求めることで、定まる。すなわち、

$$16 = 10^{2(\delta_i - 1)}$$

両辺の対数を求め、
 $\log(16) = 2(\delta_i - 1)$

整理すれば、

$$\delta_i = \frac{\log(16)}{2} + 1 = 1.6$$

酸化タングステン光触媒の正規化反応速度定数は、1.6 であることが理解できる。同様に、量子触媒は、正規化反応速度定数 2.0 以上の光触媒活性を有する触媒であるので、式 2.5 右辺に 2 を代入すれば、100 倍以上の光触媒活性を有する触媒を意味することになる。

$$10^{2(2-1)} = 10^2 = 100$$

量子触媒タイレックスの正規化反応速度定数 δ_i の値を 2 以上と定義したことは十分な有意水準を意味し、性能比で 100 倍以上の光触媒活性を保証することになる。

なお、市販品で最も優れた光触媒は、白金担持型酸化チタン石原産業製 MPT-623 であり、その正規化反応速度定数は 2.06 であり、紫外線照射時の白金担持酸化チタンの正規化反応速度定数は 2.0 と量子触媒と同程度である。しかし、赤外線照射時、白金担持酸化チタンは光触媒活性を発現できないが、量子触媒は 0.25 と光触媒活性を発現することが大きな特徴となっている。

2.2 量子触媒結晶構造の考察

アナターゼ型の光触媒酸化チタンの価電子帯と導電帯とのバンドギャップは 3.2eV である。光触媒活性を発現させるには、図 2.1 に示すように、3.2eV 以上のエネルギーを有する紫外光を照射する必要がある。

図 2.2 に酸化チタンの結晶モデルを示す。図 2.2 は、チタン原子の原子核と最外殻軌道上の電子、ならびに、酸素原子の原子核と最外殻軌道上の電子を模式的に表わしたものである。チタン原子は最外殻軌道に 4 個の電子が存在する 4 価物質であり、酸素原子は最外殻軌道に 6 個の電子が存在する 6 価物質である。チタン原子の 4 個の電子は、1 個ずつ 4 個の酸素原子の最外殻軌道に共有され結晶が構成される。これらの電子すべて結晶構成に使用され、拘束れて、価電子帯に存在している。

チタン原子と酸素原子が 1:2 の割合で平面構造の酸化チタン結晶を構成するならば、図 2.2 に示すように結晶左端ならびに上端の酸素原子露出部では、酸素原子の最外殻軌道に 7 個の電子しか存在しない。この酸素原子の最外殻軌道に、さらに 1 個の電子を取り込み安定構造となる。換言すれば、酸素原子の最外殻軌道に破曲線で示すホールが 1 個存在している。

また、平面構造の酸化チタン結晶打右端ならびに下端のチタン原子露出部では、チタン原子の最外殻軌道に結晶構成に関与していない電子が 1 個存在している。このチタン原子の最外殻軌道の電子は、結晶構成に関与しておらず、1 個の電子を他の原子の最外殻軌道に与えることで安定構造となる。換言すれば、チタン原子の最外殻軌道に自由電子が 1 個存在する。

しかし、チタン原子と酸素原子がの構成比率が 1:2 の割合

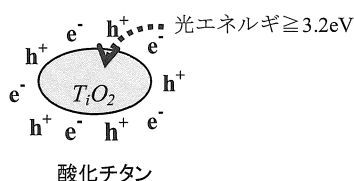


図2.1 酸化チタンの光触媒活性発現メカニズム
Fig.2.1 Photo catalyst activity mechanism in titania crystal

を保つ限り、チタン原子のホールと酸素原子の自由電子の数が等しく、結晶端のホールと自由電子が互いに電荷を打ち消し合うように結合が進み、立体的な結晶構造が生じる。代表的な立体的な結晶構造として、アナターゼ型、ルチル型、並びに中間的なブルッカイト型が良く知られている。

酸化チタンの結晶立体構造において、チタン原子と隣接する酸素原子の結合構造は、図 2.2 の結晶端面を除いた平面構造に等しい。端面を除く平面構造で光触媒機能の議論を進めても一般性は失われないので、議論を簡単にするため、以降、端面を除き平面結晶で考察を進める。

酸化チタンでは、チタン原子の最外殻軌道に存在する 4 個の電子は、隣接する 4 個の酸素原子の最外殻軌道に取り込まれるように共有され、結果的にチタン原子の最外殻軌道上の電子が全て酸素原子の最外殻軌道に取り込まれ、酸素原子の最外殻軌道の電子は 8 個の最外殻軌道の満タン状態となり最早これ以上の電子を取り込むことが出来ない状態で安定し、結晶が構成される。このとき、酸化チタン結晶の電子は、すべて価電子帯に存在しているので、結晶は電氣的に中性な絶縁物となっている。

酸化チタン結晶にエネルギーレベルを徐々に上げながら光照射して行くと、エネルギーレベルが略 3.2eV に達する時、チタン原子の最外殻軌道に自由電子が現れる。この電子は、結晶構成に関与していないため、酸化チタン結晶内を自由に動くことができ、電荷を運びこむことで、結晶に導電性を付与する。この自由電子は、導電帯に存在していると言われる。

自由電子が出現したことは、結晶構成に使用され拘束されていた価電子帯の電子が導電帯の電子となったことを意味する。結晶は電氣的に中性であったので、価電子帯の電子の抜け殻は、ホールと呼ばれ、その電荷量は、絶対値が電子と同じであるが逆の極性に帯電することになる。ホールは結晶構成に必要な価電子帯の電子の抜け殻であるので、結晶を安定に保つため、近傍からホールに電子が取り込まれる。近傍の電子が自由電子の場合も、価電子帯の電子の場合もある。自由電子の場合は再結合されたことになるが、アナターゼ型酸化チタンでは再結合確立はあまり高くない。近傍の価電子帯の電子が取り込まれる場合、新たに近傍にホールが

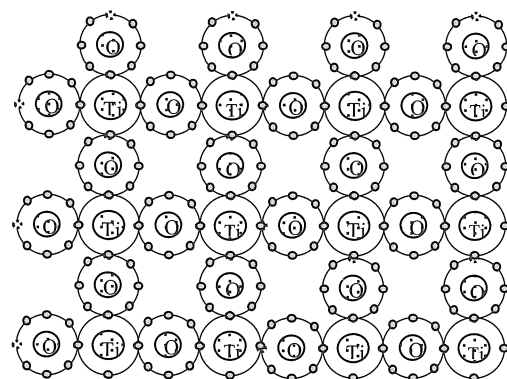


図 2.2 酸化チタンの結晶模式図
Fig.2.2 Lattice model of titania crystal

発生する。このように、ホールに近傍の価電子帯の電子が取り込まれて、ホールが結晶内を自由に動き回るようになり、電子とは逆のプラスの電荷を運び、結晶の導電性を増すことが観察できる。

自由電子が発生したことは、酸化チタンが励起されたことを意味する。酸化チタンは自由電子とホールの一部を結晶外へ放出する性質を有し、放出された自由電子は結晶周辺の物質を還元し、放出されたホールは結晶周辺の物質を酸化する。この自由電子とホールが結晶外へ放出され周辺の物質を酸化・還元することは、物質が光触媒活性を発揮したと言う。以降、光量子エネルギーが照射されるとき、光触媒活性を発現する物質を光量子触媒と、特に 3.2eV 超のエネルギー光（紫外線等）が照射されるとき光触媒活性を発現する物質を光触媒、1.1eV の量子線が照射されるとき光触媒活性を発現する物質を量子触媒と呼ぶ。

光触媒は、励起された自由電子とホールが結晶内で再結合される確率が低く、結晶外へ多くの自由電子とホールを放出することが特徴であり、特に、アナターゼ型酸化チタンは、自由電子とホールが結晶内で再結合される確率がルチル型酸化チタンより低く、光触媒活性が高い。結晶外へ放出されるホールは周辺物質から電子を奪いとり酸化し、逆に自由電子は周辺物質を還元し、光触媒近傍に存在する分子量数千未満の物質を酸化・還元して分解除去する。

従来、光触媒に関する研究は、光触媒が強力な活性を発現するので、光触媒活性を制御して抑圧することに傾注されていた。チタニアアパタイト（酸化チタン・リン酸カルシウム複合結晶）などが、この方向の代表的な研究成果となっている。しかし、可視光反応型酸化チタンなどに見られる近年の光触媒に関する研究は、酸化チタンの光触媒活性をより強める方向を向いている。昨 2007 年に報道された実験報告であるが、紫外光を照射しても光触媒活性を発現しないガリウム砒素単結晶 GaAs に、直流電流を流しながら紫外線を照射すると GaAs が光触媒活性を発現する現象が発見された。この現象は、光触媒活性を強化する方向を示す事例であり、光触媒活性を強力にする研究の新しい方向を示すものであるが、同時に、量子触媒の基本原理の実証例になっている。

量子触媒は、図 2.3 に示すように第 1 物質の光触媒結晶表面にバンドギャップが第 1 物質より小さい第 2 物質を結晶成長させて合成した触媒であり、第 1 物質の光触媒物質と第 2 物質がヘテロジャンクションで接合されている特徴を有する。

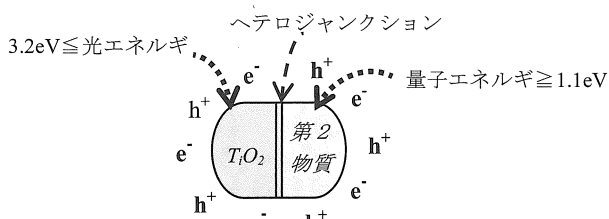


図 2.3 量子触媒タイレックスの光触媒活性発現メカニズム
Fig.2.3 Photo catalyst activity mechanism in Quantum catalyst

例えば、第 1 物質のアナターゼ酸化チタン結晶面に、第 2 物質の酸化シリコンを結晶成長させれば、量子触媒タイレックスを合成することが可能になる。

酸化チタン結晶面に第 2 物質の酸化シリコンが結晶成長する場面は、次の 2 ケースが考えられる。

図 2.4 の結晶模式図に示すように酸化チタン結晶のチタン原子に酸化シリコンの酸素原子が結合してヘテロジャンクション面が構成されるケース 1、あるいは図 2.5 に示すように酸化チタン結晶の酸素原子に酸化シリコンのシリコン原子が結合してヘテロジャンクション面が構成されるケース 2 が存在する。

両図ともに、右上がり斜線を施した酸化チタン結晶と右下がり斜線を施した酸化シリコン結晶との接合部にヘテロジャンクションが存在する。チタンとシリコンは共に 4 価原子であるので、図 2.4、2.5 に示すように、酸素原子は、チタン—酸素—チタン、チタン—酸素—シリコン、あるいはシリコン—酸素—シリコンと、チタンやシリコン原子間のブリッジとして機能している。さらに、シリコン原子の存在で、結晶構造が変化することも殆ど無く、シリコン原子が酸化チタン結晶内で、あたかもドーパント不純物のような挙動を示すことが理解できるよう。

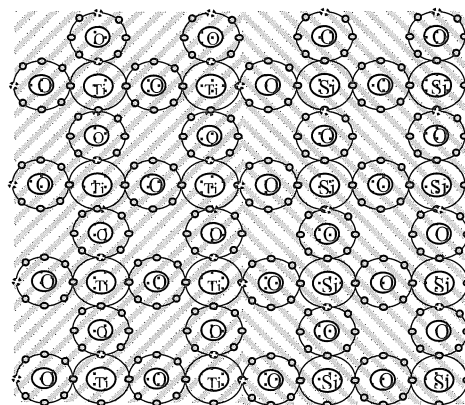


図 2.4 酸化チタンのチタン原子面に酸化シリコンを成長させた量子触媒結晶模式図
Fig.2.4 Quantum catalyst crystal model epitaxial growing silica on the titan atom surface of titania crystal

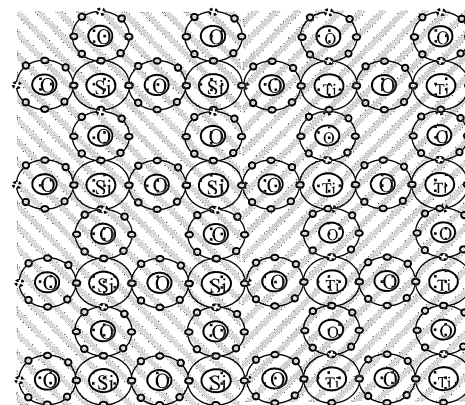


図 2.5 酸化チタンの酸素原子面に酸化シリコンを成長させた量子触媒結晶模式図
Fig.2.5 Quantum catalyst crystal model epitaxial growing titania on the silica atom surface of titania crystal

周知のように、シリコン原子の最外殻軌道上の価電子帯電子に 1.1eV のエネルギーを付与すると、導電帯にジャンプし自由電子となり、価電子帯に電子の抜けがらとしてホールが発生する。発生した自由電子とホールは、結晶内を自由に移動でき、ヘテロジャンクションを経て酸化チタン結晶へ注入される。注入された自由電子とホールは、酸化チタンに 3.2eV 以上の紫外線を照射した場合に生じる励起状態と等価な状態にさせ、紫外線を照射しない場合でも光触媒活性を発現させる原動力となっている。

第 2 物質が酸化シリコンの場合、酸化チタンの励起エネルギー 3.2eV より低いエネルギー 1.1eV で励起され、自由電子とホールが酸化シリコン結晶内で発生し、ヘテロジャンクションを介して酸化チタン結晶に注入される。酸化シリコンから自由電子とホールが注入することは、酸化チタンに酸化シリコン微粒子が等価的なナノ電源から直流電流が供給されている状態と言える。この状況は、GaAs 結晶に直流電流を流しながら可視光を照射する時、光触媒活性が観測される現象と同じであり、量子触媒内で直流電流が流れることで光触媒活性が増強されていることになる。

量子触媒が酸化チタン光触媒より強力な光触媒活性を発現する事実は、酸化チタンが励起できない低エネルギー光子の照射で強力な光触媒作用を発現する現象と同じ原理に基づいていたと解釈するのが妥当であろう。

酸化シリコンを第 2 物質とする量子触媒に関する光触媒活性発現メカニズムを、図 2.6 のエネルギーダイアグラムに示す。

図 2.6 は、アナターゼならびにブルッカイト酸化チタンが励起されるには不十分なエネルギーレベルの 3.2eV 以下の量子線を照射した場合の量子触媒の動作を模式的に示している。ここでは、第 2 物質として酸化シリコンを想定している。

1.1eV 超の遠赤外(量子)線を第 2 物質の酸化シリコンに照射すると、シリコン原子が励起され、シリコン原子の最外殻軌道の導電帯に自由電子が、価電子帯にホールが発生する。量子触媒は、図 2.4 ならびに 2.5 に示したように、酸化チタン結晶内ではチタン原子の最外殻軌道上の価電子帯の 4 個の

電子を共有して周辺に 4 個の酸素原子が共有結合した結晶構造を、ヘテロジャンクションで結合している酸化シリコン結晶内では、酸化チタンのチタン原子をシリコン原子に置き換えていることを除けば、同様な結晶構造を有している。このため、酸化シリコンで励起され発生した自由電子はヘテロジャンクションを経て酸化チタンの導電帯へ移動し、酸化シリコンで発生したホールはヘテロジャンクションを経て酸化チタンの価電子帯へ移動する。

導電帯に自由電子が充満し、かつ価電子帯にホールが充満する酸化チタンは、あたかも 3.2eV 以上の紫外線を照射され励起した状態と等価であり、酸化チタン結晶外へ自由電子とホールが放出される。結果、量子触媒の第 1 物質のアナターゼ酸化チタンは励起されていないにも関わらず、低エネルギー光の照射で光触媒活性を発現する。

かかる第 2 物質からヘテロジャンクションを経て、第 1 物質の導電帯に自由電子を、価電子帯にホールを注入する事は、第 1 物質の酸化チタンに直流電流を流していることに等価である。この現象は、直流電流を注入する GaAs 結晶バルクが光触媒活性を発現するようになる現象と動作原理が一致している。量子触媒が光触媒より強力な光触媒活性を発現する事実は、酸化チタン微粒子から注入される自由電子とホールで酸化チタンが励起された状態に達するためであると理解できよう。

さらに、周知のように光触媒は比表面積が大なるほど活性が強くなり、酸化チタン光触媒として 1 次粒子が数 nm 程度の微粒子が実用化されている。実際にナノスケールの酸化チタン結晶に、電極を取り付けることは難しく、ましてや電源を接続することはデモンション的にも不可能であり、量子触媒のヘテロジャンクション方式が光触媒活性を飛躍的に強化できる唯一な実現手段であることが容易に理解できよう。

2.3 量子触媒の製造方法

試作工程例に従い、量子触媒の合成工程を、順を追って説明する。

工程1:スラリー

第2物質の酸化シリコンのアルカリ金属塩の水溶液に、酸化チタンを分散した酸化チタンスラリーを作る。

酸化チタン微粉末は水等の媒体中で強い凝集力を発揮するので、酸化チタンスラリーの分散には十分留意する必要がある。また、第1物質として、光触媒活性に優れた酸化チタンを用いることが大切であり、市販品で優れた活性を有する1次粒径7nm φの石原産業製ST-01などを使用する。

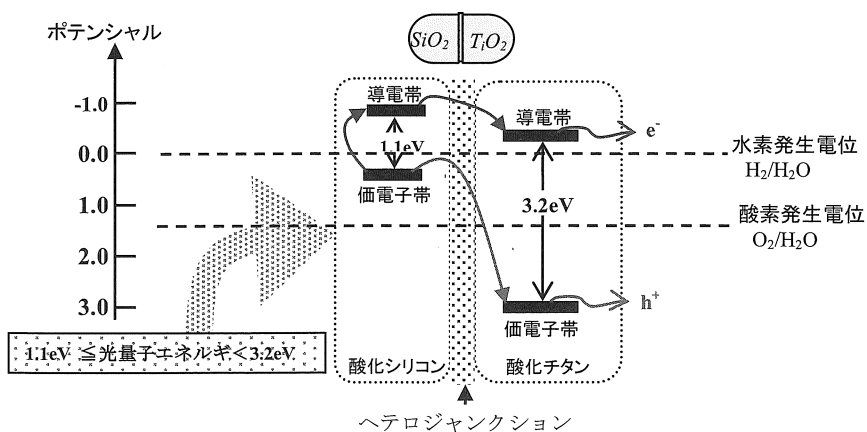


図 2.6 量子触媒 TX-4e の光触媒活性発現エネルギーダイアグラム

Fig.2.6 Energy diagram of photo-catalyst effect activity of Quantum catalyst, Tilex-4e

工程2:イオン交換

第1工程で作成した酸化チタンスラリーは、アルカリ金属塩を含み、水溶液中ではアルカリ性を呈する。この酸化チタンスラリーの凝集を防止しながら、スラリーが中性になるまで適正量の酸をゆっくり滴下イオン交換する。イオン交換により、第2物質は酸化チタン微粒子の表面に析出する。これにより、析出する第2物質は酸化チタン微粒子とヘテロジャンクションを実現する。

酸化チタンスラリー中で酸化チタンが凝集し大きな粒径の2~3次粒子を形成していると、凝集塊表面に第2物質が析出することになり、生成される量子触媒の比表面積が減少し、ひいては光触媒活性が劣化する。このため、酸化チタンスラリー中での酸化チタンの1次粒子の凝集を防止し十分に分散することが重要な課題となる。

工程 3: 洗浄

必要に応じて、工程 2 で製造した量子触媒スラリーに、適量の水を加え攪拌し、1 昼夜程度静置する。イオン交換の副生成物や水溶性の不純物は上澄み液として除去され、純度の高い量子触媒を沈殿物として回収できる。

工程 4: 乾燥

必要に応じて、洗浄した量子触媒を 105°C で乾燥し、ミルなどで粉体に粉碎する。少量の場合、自動乳鉢で 1 分/g の処理時間で、サブミクロン程度の粒径の白色を呈する量子触媒の微粒子が得られる。

2.4 量子触媒の試作特性

図 2.7 に示すように、光触媒酸化チタンは 3.2eV 以上の光量子を吸収し光触媒活性を発現する。3.4eV 以上、波長 360nm 以下の光量子は、いわゆる紫外線であるが、光触媒は 3.2eV 以上、波長 390nm 以下の紫色の一部の可視光でも光触媒活性を発現することから、光触媒と称されるものと考えられる。

一方、第 2 物質が酸化シリコンである量子触媒 TX-4e は、1.1eV 以上、波長 1,130nm 以下の光量子を吸収し、光触媒活性を発現する。1.4eV 以上、波長 830nm 以下の帯域にあり可視光ならびに、1.1eV, 以上 1,130nm 以下の帯域に存在する赤外線を吸収し、量子触媒 TX-4e は、光触媒活性を発現する。赤外線のような低エネルギー光だけが照射して光触媒活性を発現する特徴を意味するように、光量子の統一概念から光

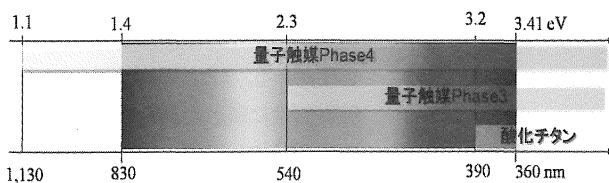


図 2.7 量子触媒ならびに光触媒のエネルギー吸収域

Fig.2.7 Energy density domain for Quantum catalyst or photo catalyst

を必要としないことを意味するように、量子触媒と命名した。

量子触媒 TX-4e は、上述した方法で水中の湿式反応で、酸化チタンに酸化シリコンを結晶成長させて合成する物質であり、外観は酸化チタンと同様に白色物質である。量子触媒の必須機能であるヘテロジャンクションを実現するには、第 1 物質の酸化チタンと第 2 物質である酸化シリコン粉末を攪拌し窯業技術の延長線として真空焼成することでも実現できる。しかし、焼成温度を 750°C 程度の高温にする必要があり、第 1 物質の酸化チタンがアナターゼ型からルチル型に変移される確率が高くなり、量子触媒の光触媒活性が阻害される恐れが大になる。

上述の量子触媒 TX-4e の合成は、水中で進行するものであり、合成温度が室温と低温であり、光触媒用酸化チタンの結晶構造がアナターゼ型から変移することは無く、量子触媒の優れた光触媒活性が獲得できる理由となっている。

2.5 量子触媒の特性評価

2.5.1 試作量子触媒の光触媒活性特性

図 2.8 に、第 2 物質・酸化シリコンの第 1 物質・酸化チタンの mol 比をパラメータとした量子触媒 TX-4e の正規反応速度定数特性を示す。縦軸方向に正規化反応速度定数を真数プロット、横軸方向に mol 比を対数プロットしている。

この合成例の中央に示す mol 比において最大正規化反応速度定数 4.28 となり、mol 比を大きく、換言すれば第 2 物質量を増大させると、敏感に正規化反応速度定数は減少する。逆に、mol 比を小さく、換言すれば第 2 物質量を減少させると、同様に敏感に正規化反応速度定数は減少する。横軸の単位は機密事項であり表示できない事情をご配慮頂きたいが、ほぼ半導体製造時に等しい水準と考慮頂きたい。

なお、正規反応速度定数 4.28 の量子触媒 TX-4e は、ガスパック法 2 時間値で光触媒の 363 万倍の光触媒活性を呈することを意味する。

市販や開発成功が報告されている光触媒活性物質は多種

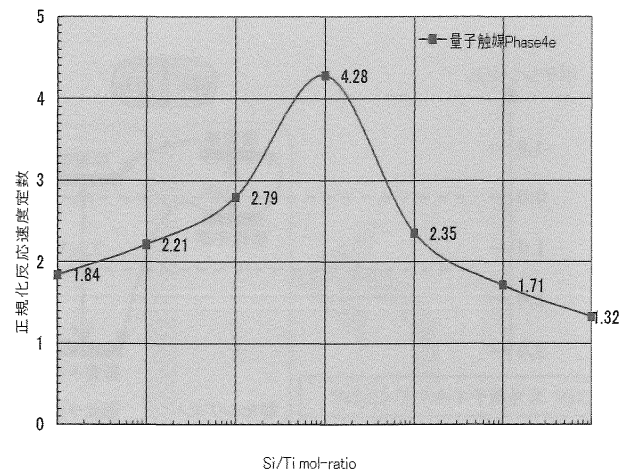


図 2.8 量子触媒 TX-4e の正規反応速度定数 vs 酸化シリコン酸化チタン比特性

Fig.2.8 Quantum catalyst normalized reaction velocity vs. the ratio of silica to titania

存在する。白金と酸化チタンのショットキーバリアを利用した白金担持酸化チタン、石原産業製MPT-623の2.08は、最大正規化反応速度定数を実現している。また、2008年10月に正規化反応速度定数は1.6程度の酸化タングステン光触媒の開発に成功したと報告がある。しかし、白金やタングステンをを用いる光触媒は、共に資源枯渇の危険性を内在する物質となっている。

一方、量子触媒 TX-4e は、地球に大量に存在する酸化チタンと酸化シリコンから合成する経済的な安心安全な物質である。白金やタングステンなどのレアメタルを必要とせず資源枯渇や高価格問題は無い。また、可視光しか届かない水中でも、遮光環境の地中でも、赤外線は存在するため、量子触媒は光触媒活性を発現し、その利用目的と適用領域は無限に展開する。

将来、パンデミックが心配される新型インフルエンザの防止に有効な経済的な抗菌・除菌マスクの提供や、癌治療への適用を可能にする。光触媒が成功できなかった実用化領域を補うものと確信する。

さらに、効果的な自由電子とホール移送メカニズムは、太陽電池の発電効率を画期的に改善する可能性を秘め、無炭素社会構築に大きく寄与するものとして、将来の重要研究課題となるであろう。

3. 量子触媒合成装置の開発

3.1 量子触媒合成装置開発の方針

水スラリー中で数ナノ径の酸化チタン微粒子表面に酸化シリ

コンを結晶成長させる新たに開発した技術を用いて量子触媒を合成するためには、水スラリー中の酸化チタン微粒子を1次粒子までに分散できる製造装置を開発する必要がある。

量子触媒関連製品の需要見込みから、正規化反応速度定数5.0程度の量子触媒を、年12トン(日産40kg)程度製造できる装置が必要と見込まれる。かかる規模の装置を開発するために必要な課題を次に纏める。

a. 1次微粒子分散

水スラリー中で数ナノ径の酸化チタン1次粒子に酸化シリコンを結晶成長させる技術を開発が、正規化反応速度定数5.0の量子触媒を合成するために必須である。

水スラリー中での量子触媒チタンの凝集力は強力であり、結晶を破碎すること無く1次粒子に分散できる装置は存在していなかった。せん断応力に頼る分散では、困難であり、かつ分散処理中に酸化チタン結晶を破碎してしまう問題と、さらに、せん断応力が無くなると再凝集が直ちに始まり1次粒子表面に酸化シリコンをカ結晶成長させることが難しく、量子触媒の正規化反応速度定数が劣化する原因になっていた。

b. コンタメ防止

量子触媒 TX-4e の合成では、珪酸曹達を含むアルカリ性の酸化チタンスラリーを、希塩酸等の酸でイオン交換して、第2物質の酸化シリコンを析出する過程が必要である。このイオン交換過程で、スラリーがアルカリから酸性まで変化し、ミル内面の金属がイオン化、スラリーに溶け込み、量子触媒の光触媒活性を劣化させていた。このため、製造装置、特にミル内面やブレード材質を非金属化し、金属のコンタメレス発生を防止する必要がある。

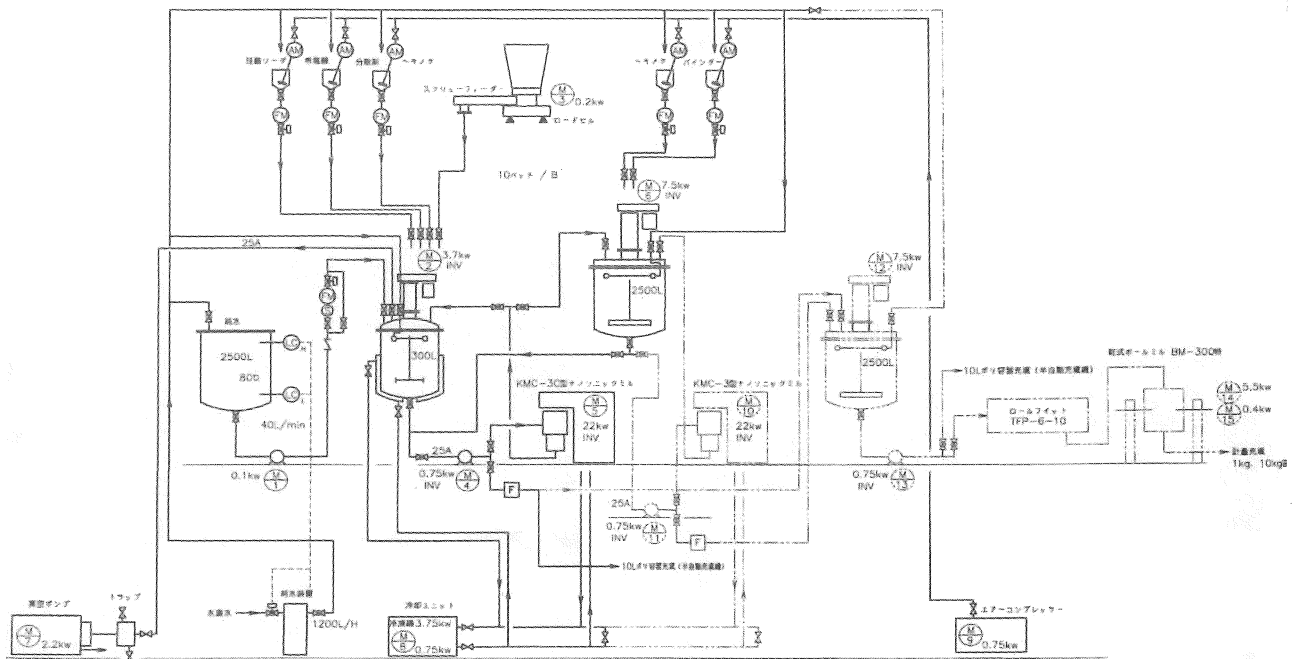


図 3.1 量子触媒タイレックス Phase4e 合成装置のシステム構成
Fig.3.1 System configuration of Quantum catalyst synthetic reactor

100cc → 10L 40倍希釈装置	1.5W
濃縮液タンクに集めて使用済液回収	1.5W
受取槽に集めて回収	1.5W

名称		タイレックス製造装置			
		フローシート			
設計	設計	設計	設計	設計	設計
設計	設計	S.N	設計	設計	/
設計	設計	ZA57BA02		設計	
株式会社 井上製作所					

c. 量子触媒の粉体化

粉体製造に必要な条件を箇条書きで示す。

1. 平均粒径 7~10nm の量子触媒スラリー濾過と乾燥の省エネルギー化
2. 最大粒径 $1\mu\text{m}$ の乾式微粉末製造の省エネ化技術
3. 量子触媒スラリーの光触媒活性を劣化させない粉体化技術

3.2 解決手段

a. 1 次粒子分散スラリー製造技術

ビーズミルと超音波照射²を組み合わせ、超臨界と Micro-jet 作用³で、酸化チタンスラリー中の酸化チタン結晶を破碎すること無く分散するナノソニックミルを、独立行政法人「物質・材料研究機構」と井上製作所開発が、2008 年に共同開発を開始した。同時期、愛知工業大学・岸教授とタイレックス工業は、井上製作所と秘密保持契約を締結の上、量子触媒の製造を目的とした分散装置の共同研究を開始、翌 2009 年度から、愛知工業大学総合技術研究所と井上製作所との共同研究として製造装置開発研究が実施している。

ナノソニックミルの使用目的を量子触媒合成に特化、井上製作所と研究を遂行。必要な部分実験を通し、量子触媒合成装置としてナノソニックミルが適用可能であることを確認した。適用可能性は、ナノソニックミル中で、超臨界状態の酸化チタンスラリーがイオン交換に要する時間を十分上回るだけの時間保持できることを、確認した。再凝集を防止し分散状態を保持することを粒度分布計で定量解析して確認した。これは、ナノソニックミルを用いて、正規化反応速度定数 5.0 の量子触媒 TX-4e の合成が可能であることを意味する。

b. コンタム防止技術

金属イオンの混入を防止するために、量子触媒合成装置と配管内面をすべてメタルフリー化し、スラリーと金属の接触を避ける必要がある。また、せん断応力を発生するナノソニックミ

ル内面は、金属の使用を避け、ブレードとシリンダ内面をセラミック化し、チタンと同じ 4 族ジルコン酸化物の比較的大きな粒径のジルコニアビーズを使用、弱いせん断応力でミル内面の摩耗を抑える。共同開発中の井上製作所が保有するセラミック・ブレードとセラミックシリンダ、ならびにメタルフリー配管を適用すれば、メタルフリー製造装置が開発できる可能性が高いことを確認している。また、超音波照射で超臨界状態にし、水中の気泡を除去すると効果的に分散できることを検証した。

c. 粉体化量子触媒製造技術

課題に列挙した箇条順に検討結果を示す。

1. 量子触媒のエコロジーな粉体化技術として、破線で示すロールフィットとボールミルを設計した。ロールフィットは図 3.2 に外観を示す装置であり、ノリタケチャイナなど窯業分野に高い技術を有する森村商事を中心に、宇野澤組鉄工所、アタカ大機の 3 社が、スイス Reisser Eilers&Partner AG 社の基本特許に基づき窯業や排水スラッジ処理を目的として共同開発した原型ロールフィットを改造して使用する。

原型ロールフィットは、フィルタプレスのプレスケーキを、フィルタプレス内で真空・乾燥させる装置であり、プレスケーキの消滅やコンタム発生が防止される特徴を持っている。乾燥熱源として、ガスや工場内の排熱を利用することが可能で、省エネルギーに留意した環境対策装置である。この原型ロールフィットでは、平均粒径 40nm の量子触媒ゾルは素通りしてしまい、捕捉できない。森村商事の保有する特殊フィルタ技術を適用して、平均粒径 40nm の量子触媒も補足できることを実験で確認した。

ロールフィットは多量処理時に省エネルギー効果を発揮するため、量子触媒ゾルを破線 2,500L タンクミキサに貯蔵し、適量に達した時に纏めて処理することで、省エネルギー運転を確保する。ロールフィット TFP-6-10 は、半手動式とし、経済性も併せて達成する。

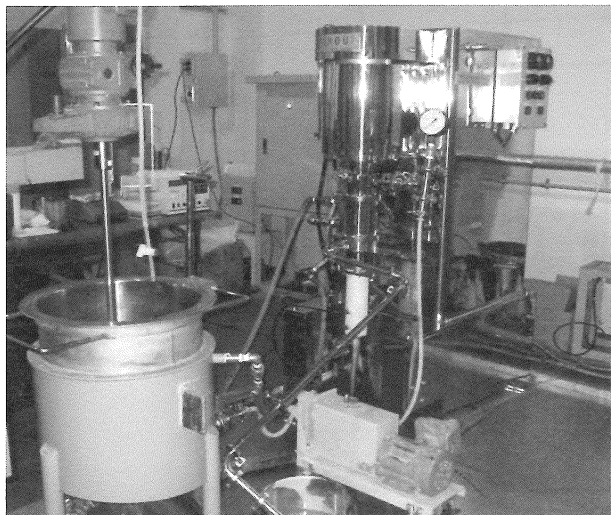


図 3.2 量子触媒合成システムの中核装置ナノソニックミル
Fig.3.2 Key device of the Quantum catalyst synthetic reactor,
Nanosonic-mill

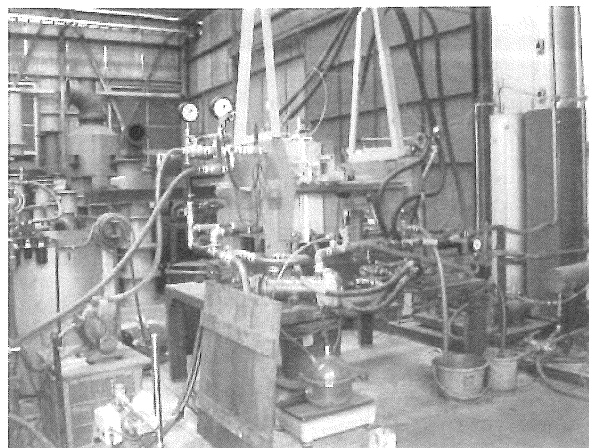


図 3.3 量子触媒粉体化装置ロールフィットの外観
Fig.3.3 Outlook of Rollfit filter press and drying Quantum
catalyst solution

2. ロールフィット TFP-6-10 は、濾過面積 4.85m²、容量 500Lのゾルを濾過乾燥し、1日当たり50kgの量子触媒バルクを生成する。ロールフィットの処理量に対応させ効率良く運転できるように井上製作所の保有していた 100kg級のボールミルに改良を加え設計した。設計したボールミルバルクを1バッチで乾式粉碎し、最大粒径 1 μ mの微粉末処理可能とした。

3. 量子触媒ゾルの光触媒活性を劣化させる事なく粉体化するには、ゾルの濾過・乾燥・粉碎の一連の処理をすべて 250℃以下で遂行すれば、光触媒活性を阻害すること無く量子触媒粉体を製造できることを部分実験で確認した。

ロールフィットの乾燥は、省エネルギー対策のため真空化で遂行するように設計されており 250℃の低温で十分乾燥できる。また、ボールミルも 250℃以下の温度で最大粒径 1 μ mの微粉末 100kgを1バッチで製造するように改良できることを確認した。

4. 量子触媒合成装置設計の今後の方針

共同研究を通し、ナノソニックミルが酸化チタンスラリーの超臨界状態を効率よく実現させ得るものであり、高性能な量子触媒 TX-4e を合成し得る知見を得た。かかる背景を踏まえ、図 3.1 に示すシステム設計を実施した。

量子触媒合成装置は、システム設計に示すように、2段階的に構築することを目的としている。従い、初年度では、図中実線で示す装置群の性能評価を、次年度以降に、破線の装置群の性能評価を実施する。

図 3.2 に示す 300L プレミキサーと KMC-3C 型ナノソニックミルが、量子触媒合成の中核装置であり、この中核装置を用いて量子触媒合成をバッチ形式で生産する。バッチ毎に、300Lタンクミキサーに、純水、酸化チタン、珪酸ソーダ、分散剤を、計量供給し、プレ攪拌する。バッチあたりの生産量は、当初、量子触媒 1kg とし、装置運転の習熟と安定化に努める。ナノソニックミルを増設し、日産 20kg 程度までに製造規模を拡充する。

十分プレ攪拌したのち、KMC-3C型ナノソニックミルで分散する。タンクミキサーとナノソニックミルを循環させ、略 2 時間かけ超臨界スラリーを得る。循環している超臨界スラリーに希塩酸を注入し、酸化シリコン結晶を成長させる。超臨界量子触媒スラリーを 2,500L タンクミキサーへ移し、所与の濃度 10 重量%になるように調整、平均粒径 7~10nm の量子触媒スラリーを製造する。量子触媒スラリー製造では、大気圧下、ナノソニックミルと 2,500L タンクミキサー間を略 2 時間循環させる。

製造する量子触媒スラリーに、増粘剤やバインダを加え、2次製品を製造する。量子触媒スラリー製造中、同一のナノソニックミルを時系列で共用しているため、量子触媒製造能力のスループットは 2 kg/h に留まり、昼夜連続運転しても月産 1ton が製造上限となる。量子触媒製造能力を増強するには、システムの自動運転が不可避になる。さらに、ナノソニックミルが複数機能で繰り返し使用され、ナノソニックミル内面のセラミックライナの寿命を縮め好ましくない。将来的には、ナノソニックミルを1システムに2台使用し、合成用ナノソニックミルと、ゾル製造用ナノソニックミルと、専用使用できるようにして、処理への圧カストレスを軽減し安全性を高め、かつパイプライン処理化することでスループットを倍増する。

謝辞 終始ご指導ご支援頂いた(株)井上製作所・前井上芳隆前社長ならびに井上政憲社長に御礼申し上げます。

文献

- (1) 岸政七、量子触媒タイレックスとその特性、愛知工業大学総合技術研究所研究報告, No.11, pp.113-126, Sep. 2009
- (2) 三留秀人、音響キャビテーションの生成とその利用について、日本機械学会誌 Vol.111, No.1074, PP.32-35, May 2005
- (3) 佐藤仁俊、超音波照射による酸化チタンナノ粒子の液中分散・凝集挙動制御、(独) 物資・材料研究機構 ナノセラミックセンタープラズマプロセスグループ