

〈特別研究課題〉 ナノテクを利用した環境浄化空気触媒の開発研究
助成研究者 名古屋工業大学 増田 秀樹



ナノテクを利用した環境浄化空気触媒の開発研究

増田 秀樹
(名古屋工業大学)

Development of Catalyst for Safe and Comfortable Life Space Using Nano Technology

Hideki Masuda
(Nagoya Institute of Technology)

Abstract:

Development of environment-friendly catalyst for safe and comfortable life space was carried out using a nano-technology, which is the catalyst that a catalytically-reactive metallo-phthalocyanine has been encapsulated into the nano pores of zeolite by the 'Ship-in-bottle' method. They showed higher deodorant effect for nonenal, indole, pyridine, acetaldehyde, and toluene.

1. はじめに

近年、生活の向上に伴い、臭いに対してより敏感になってきた。そのため、消臭剤や脱臭剤・抗菌剤への関心が高くなっている。本研究は、このような悪臭あるいは悪臭の原因に対して消臭機能を示すだけでなく、光がなくても消臭機能を示す材料の開発に関するものである。

悪臭には大きく分けて次の4つのタイプがある。

- ・ 脂肪酸系（体臭、汗など）
- ・ 窒素化合物系（腐敗した尿、生臭さなど）
- ・ 硫黄化合物系（糞便など）
- ・ 他に、悪臭というジャンルには分類されないかもしれないが、人体に悪影響を及ぼす、ホルムアルデヒド、トルエン、キシレン等のシックハウス物質

消臭法として次の4種類が知られている。

- ・ 化学的消臭法

悪臭の元となる成分を消臭剤の成分と化学反応させ、無臭の成分にしてしまう方法で、直接化学反応させる中和反応と酸化物を消臭成分に入れ、悪臭成分を無臭の酸化物に変える酸化反応がある。

- ・ 物理的消臭法

悪臭の元となる成分を押しえ込んだり、包み込んだりしてしまう物質を用いる消臭法で、悪臭成分を押しえ込んだり、包み込んだりして、臭いを発生させないようにする方法である。そのタイプによって吸着、包摂といった種類がある。

- ・ 生物的消臭法

生ゴミなどバクテリアの繁殖による悪臭を消す方法で、抗菌剤などを用いて繁殖を抑止する方法や微生物を用いて、バクテリアを分解する方法などがある。

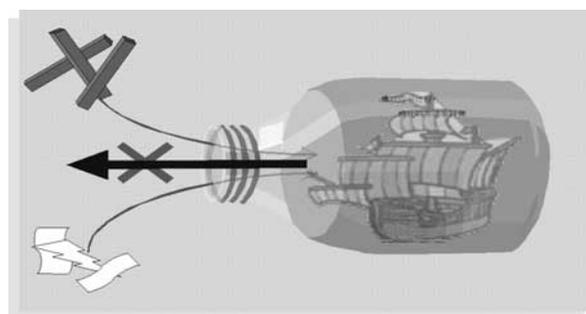
- ・ 感覚的消臭法

悪臭を芳香成分で包み込んでしまう方法で、芳香成分を強くして、悪臭をごまかしてしまうマスキングという方法と、悪臭の元となる化学成分を良い香りの元となる構成成分に取り込んでしまうペアリングという方法がある。効果は後者の方が高い。

本研究で開発した消臭剤は、酸化的方法を利用した化学反応によるものである。

2. 研究目的

近年解決が求められている残留性化学物質（悪臭分子、VOC（揮発性有機化合物）、内分泌攪乱物質等）は、生分解されずに広範囲な生体系に蓄積され、毒性発現といった悪影響を与えている。この対策として、代替材料の開発・資源循環型社会への移行等と共に、残留化学物質を無毒化・有用化学物質へ変換する低環境負荷型の触媒材料開発が求められている。我々は、空気中の酸素分子の捕捉や高効率な活性化を目的とし、生体分子と類似の構造を持ち酸素活性化能を有する金属錯体を、Ship-in-bottle法と呼ばれる手法によりナノ細孔材料であるゼオライト細孔内に合成し、さらにゼオライト骨格中の金属イオンを二次イオン交換法により他の金属イオンと交換することにより、主に有害物質の分解を標的とした触媒の開発を目的とした。



Ship-in-bottle合成法

図1 ナノテク合成法

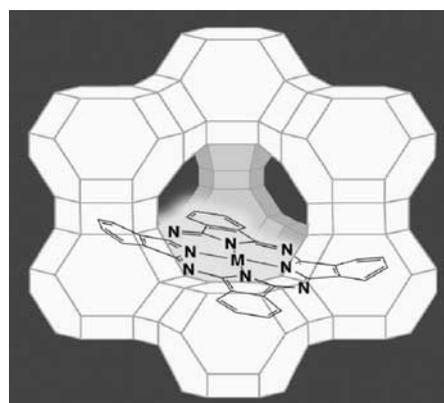


図2 金属フタロシアニン錯体内包ゼオライト

3. 研究戦略

我々が着目した金属錯体はフタロシアニン（Pc）で π 系大環状色素のひとつであり、熱や光に安定な化合物である。金属Pc錯体はその構造が、ヘモグロビンや種々の酸化酵素にみられる生体関連

物質ポルフィリンに類似していることから多種多様な触媒作用が期待され、研究されてきた。しかし、置換基を持たないPc錯体は、溶液中では芳香環スタッキング相互作用により不活性な多量体を形成しやすく、またほとんどの溶媒に難溶であるという欠点からPc錯体が潜在的に有する触媒機能を利用する上で極めて効率が悪い。

そこで本研究では、会合状態では得られなかった潜在的な機能を発現させるために、ナノ細孔材料であるゼオライト細孔内に固定化することによりPc錯体を単量体として存在させた金属フタロシアニン錯体内包ゼオライト MPc-Z を合成してきた (Fig.1)。このような固体触媒とすることで反応後もほぼ100%回収、リサイクルが可能となり、環境低負荷型触媒となりうることが期待できる。さらに MPc-Z 内の遊離イオンを別の金属イオン(二次イオン, M^{2+})で交換し (MPc- M^{2+} -Z)、異種金属がフタロシアニン錯体近傍に存在する状況を作り出すことで、基質の特異的選択性や反応活性の制御といった複合的な機能を付与することができる。得られた固体触媒の各種分光学的測定によるキャラクタリゼーション、溶液中および気相中における触媒能力の評価を行った。

本研究は有害物質の分解、無臭化・無害化といった気相反応のみならず、液相中における触媒反応も視野に入れている。ゼオライトの一定の大きさを持つ細孔内で基質と反応部位とを接近させること(濃縮効果)により、基質の特異的選択能や特異な反応生成物への誘導による高機能触媒が期待できる。

さらに金属フタロシアニン-ゼオライト内の遊離イオンを別の金属イオン(二次イオン)で交換し異種金属がフタロシアニン錯体近傍に存在する環境を作り出すことで、新規性の高い複合的な機能を持つと考えられる。たとえばヒトには無毒な銀イオンを用いた銀-ゼオライトでは抗菌作用を発現することが示されており、MPc- Ag^+ -Zでも同様の効果が期待できる。こういった二次イオン交換により基質の特異的選択性や反応活性を制御できるという点で、これまでになく独創的な点を有している。

以上から、錯体の中心金属や二次金属イオン、さらには内包させる錯体自身を種々選択することにより、気相・液相反応それぞれに対応したアルゴリズム的な触媒へと展開することが可能であり、これはこれまでに見られなかった独創的な点である。また本研究を遂行・環境調和型固体触媒を開発していくことで、反応後もほぼ100%回収、リサイクルが可能となり、ナノケミストリーによる低環境負荷型社会への移行に貢献できると考えている。

Ship-in-bottle法によるゼオライト細孔へのMPc錯体の内包は1980年代前後から試みられており、国内外において数研究室で報告されている。しかしながらこれらは構造や触媒能等の検討はなされているものの、合成時に錯形成せず、生じる余剰の金属が系中に残存するなど機能を評価する上で問題点がある。また詳細なメカニズムの解明といった錯体化学的なアプローチが十分になされていない。本研究では二次イオンを交換することにより、この問題点を解決し、細孔内でのフタロシアニン錯体の示す機能をより明確にできると考えている。さらに異なる金属を導入することで相乗的な効果により、これまでになく高機能触媒として作用することが期待でき(二次イオン効果)、これは他にはない新しい手法である。気相中における触媒作用に関しては、対象物質を気相中の有害物質(悪臭物質、シックハウス物質等)とした場合、次のものが知られる。

・酸化チタンを用いた光触媒系：酸化チタンはその光酸化能力が本多・藤嶋効果として1969年に発表されて以来、実用化に向けても開発されてきた。

・フタロシアニンを用いた触媒系：信州大学・白井教授らにより合成した水溶性フタロシアニン誘導体を繊維に直接結合させた消臭繊維が開発された。

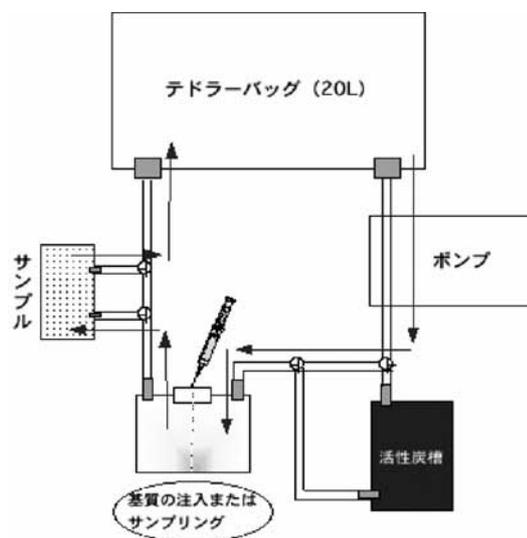
こういった触媒を加工した市場にも見られる製品では触媒分子が直接接触していることから基材を傷め、未加工の製品に比べ劣化が早い。またこれを阻止するため触媒分子を高分子などでコーティングすると触媒活性な部分も密に覆われ、製品に加工してもその機能が十分に発揮できず能力は著しく低下する。本研究では一定の大きさを持つ細孔内にフタロシアニンを担持するため触媒分子は直接基材に触れることはなく、今後製品等に加工しても触媒機能が低下しないといった特色を有する。また光触媒は400nm以上の高エネルギーを有する強い光を必要とするが、MPc-M^{III}-Zは光を必要とせずに空気中の酸素を活性化し、暗所でも機能するため適用範囲が広がり、この点でも大きな利点となっている。

4. 実験方法

FAU型ゼオライト (Z) はイオン交換能を有し、遷移金属をカチオンとして内包できるナノ細孔体のひとつである。本研究ではこの特質を生かし、様々な金属を含有したゼオライトを調製し、金属イオンを鋳型として細孔内に単量体としてフタロシアニン環を形成させる。この際、原料であるフタロニトリルは細孔径 (~7 Å) より小さいためゼオライト内へと導入されるが、生成物であるフタロシアニン (Pc) は大きくなる (~12 Å) ため、溶媒等による溶出が起こらず、細孔内に担持される。この合成法はShip-in-bottle法と呼ばれる。この際、合成は加熱による固相反応で進行するため均一な生成物が得難いと予想できる。この解決策として一般的な金属フタロシアニン錯体の合成を参考に、適切な高沸点不活性溶媒を用いた合成方法などを開発していくことで対応した。

続いてこのフタロシアニン金属錯体 (MPc, M = Co, Cu, Ni等) 含有ゼオライト (MPc-Z) 骨格中の交換可能な金属イオンを他の金属イオンM^{III}と交換し (二次イオン交換法)、MPc-M^{III}-Zを得る。さらにこの固体触媒 MPc-M^{III}-Zについて、種々の測定 (元素分析、蛍光X線、ESR、反射、UV-visスペクトルなど) を行い、細孔内に錯体が存在することを確認し、その性質や存在状態を明らかにしていく予定である。また、得られる固体触媒の均一性を示すための指標としても、適切な測定法・同定法を確立した。

これまで合成法を確立した固体触媒MPc-M^{III}-Xを用い、気相中及び溶液中での有機化合物の酸化反応触媒能についてその二次イオン効果も含め、検討を行ってきた。気相中の触媒能の評価では、Scheme 1に示すような評価装置の構築を行い、検知管やガスクロマトグラフィー、GC-MSスペクトル、NMRスペクトルなどで測定した。この評価の際、基質に対するゼオライト自身が有する吸着能力による物理的除去と酸化反応分解による化学的除去が同時に測定され、問題点となってくる。また対象とするガスが有害物質である場合、分解され生じた生成物がより



Scheme 1

有害な物質となれば触媒として高い作用を示しても意味を為さないといった事も起こりうる。従ってこれらを明確にするために、基質の除去率のみならず生成物の同定を上記手法にて確実に実行した。また溶液中での有害物質の分解率や生成物の同定についても気相中と同様ガスクロマトグラフィー、GC-MS スペクトル、NMR スペクトルなどで評価した。

以上により反応活性種の同定やメカニズムの解明、さらに気相中・液体中それぞれの系や基質に適したMPC-M^{III}-Xの中心金属や二次イオンを見出し、気相・液相反応それぞれに対応したアルゴリズム的な触媒へと展開・発展させた。

フタロシアニン金属錯体含有ゼオライト (MPC-Z) の合成は、固相中数時間で終わる反応であるが、その精製にはソックスレー抽出器 (Scheme 2) によるため効率が悪く、文献等からも1サンプルにつき一週間以上かかることが予想された。そこで本研究では、(i) 合成量は数十グラムオーダーで行い、(ii) 精製はソックスレー抽出装置を複数組用意するといった方法で固体触媒の安定供給を可能とし、次段階のキャラクターゼーションや酸化能力の評価を滞りなく行えるようにした。また精製法に関しては現在、回転ミルを利用した精製装置やソックスレー抽出装置にメカニカルスターラーを組み合わせたものなどを考案した。

二次イオン効果も含めた気相中における触媒能力の評価について、一般に気相中では反応速度が遅く、触媒能の評価は一回に付き半日以上、継続的な触媒能評価には5日前後かけるため、この段階で研究が滞る事が予想される。これには評価装置の増設等に対応した。また悪臭物質やVOCを基質とした場合、例えば‘消臭繊維’の能力を評価する方法について社団法人繊維評価技術協議会から消臭加工マーク委員会による実施マニュアルが出されている。

しかしこれは消臭加工後の繊維製品に適用されており、基材である繊維自身の吸着も含まれるなど問題点が残る、触媒(消臭)材料そのものに対しそのまま適用はできない。またこの評価方法は基質ガスの除去率のみを対象としており、触媒反応生成物の同定は指示されていない。そこで研究室レベルにおける評価・測定方法の規格化を念頭に、上述のScheme 1に示すようなシステムを設計し、実用的な触媒能力評価装置を構築した。

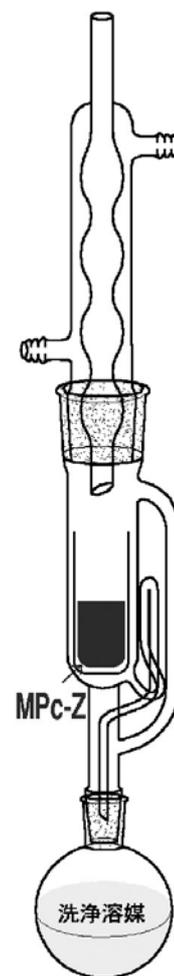
5. 消臭実験結果

本研究で開発したフタロシアニン内包型ゼオライトを用いて、種々の悪臭成分に対して消臭効果の検討を行った。その結果は、図3、図4、図5の通りである。

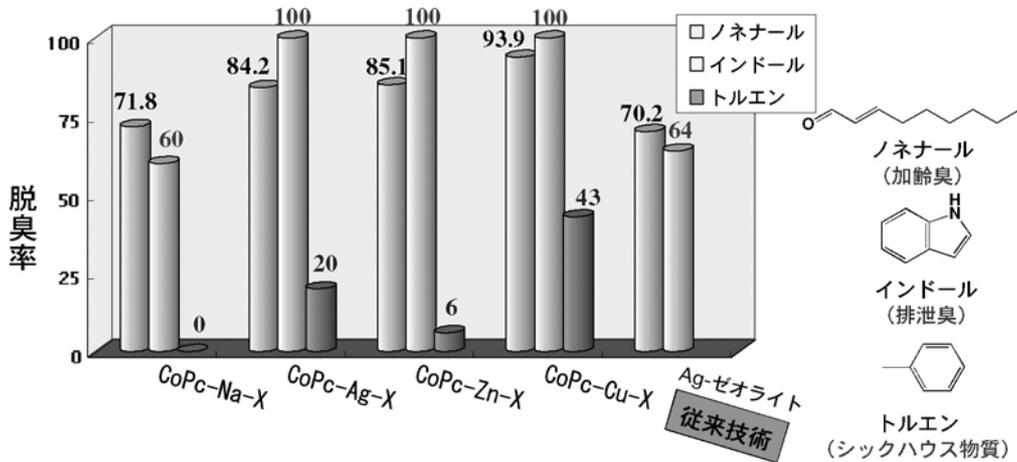
図3は、種々のフタロシアニン内包型ゼオライトを用いて、加齢臭の成分であるノネナール、排泄臭の成分であるインドール、シックハウス物質の一種であるトルエンに対するものであり、対象消臭剤として通常の銀ゼオライトとの比較で行った結果である。実験条件は、次の通りである。

・ 消臭効果実験条件

Scheme 1のガスバッグ法で、6リットルのガスバッグ中に臭い成分をノネナール 200 ppm、イ



Scheme 2



6 Lのガスバッグ中に触媒1g / ノネナル (200 ppm)、インドール (100 ppm)、トルエン (10 ppm) に対する3時間後の脱臭効果。

図3 種々の臭気成分に対する消臭率

インドール 100 ppm、トルエン 10 ppmを挿入し、その3時間後の残留成分濃度をガスクロマトグラフで測定した。(日産アーク社に依頼測定)

このグラフから明らかなように、金属イオンを内包したゼオライトはいずれもこれらの臭気成分に対して高い消臭効果を示していることが分かる。中でも、中心金属にコバルトを用いたコバルトフタロシアニン内包ゼオライトに二次イオンとして銅を内包したものでは、インドールおよびノネナルに対してほぼ100%、またトルエンに対しても40%程度と、非常に高い消臭効果を示すことが分かった。これは通常の銀ゼオライトに比べても格段の差を示している。中でも、トルエンに対しても消臭効果が見られたことはVOC対策からも非常に興味深い結果である。

次に、この効果が触媒的に回っているかどうかを明らかにするために、消臭効果の繰り返し実験を行った。用いた臭気成分はタバコ臭の成分であるピリジンで、実験条件は次の通りである。また測定法は図4のような静置法により行った。

・実験条件

ピリジンの初期濃度を20ppmとし、6 Lのテドラーバッグ内に挿入し、室温下、1時間毎に5時間臭気成分ピリジンの残留量を追跡した。

その結果、5時間後には人間の鼻が感じる閾値である5 ppmを下回り、更に繰り返し10回行ったが、いずれも5 ppmを下回るという結果が得られ、これはこの消臭剤が触媒的に廻っていることを示すものである。やはり、通常のゼオライトに比しても明らかな高い消臭機能の発現が見られた。

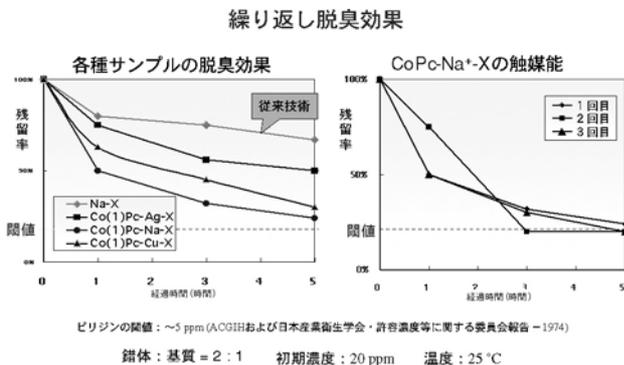


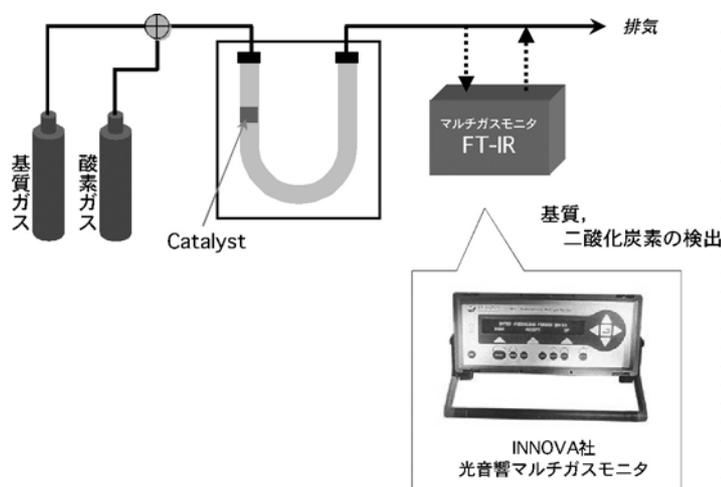
図4 ピリジンに対する消臭効果

また、シックハウス物質の一種であるアセトアルデヒドに対する消臭機能をScheme 3のような流通法で測定したところ、通常のゼオライトに比して非常にいい結果が得られた。

・実験条件

Scheme 3のように、U字管に触媒を1g固定し、酸素とアセトアルデヒドをガスで40ppm濃度になるよう調整し、U字管に流し、マルチガスモニターを用い、FT-IR法で分刻みで追跡した。

図5はその脱臭効果を観測した結果であり、本研究で開発したコバルトフタロシアニン内包型ゼオライトで銅や亜鉛を二次イオンとして導入した触媒は非常に高い消臭効果を発現することが分かった。特に、コバルトフタロシアニン触媒で亜鉛あるいは銅を二次イオンとした系では脱臭率は相当時間保たれることが分かった。



Scheme 3 流通式消臭機能評価装置

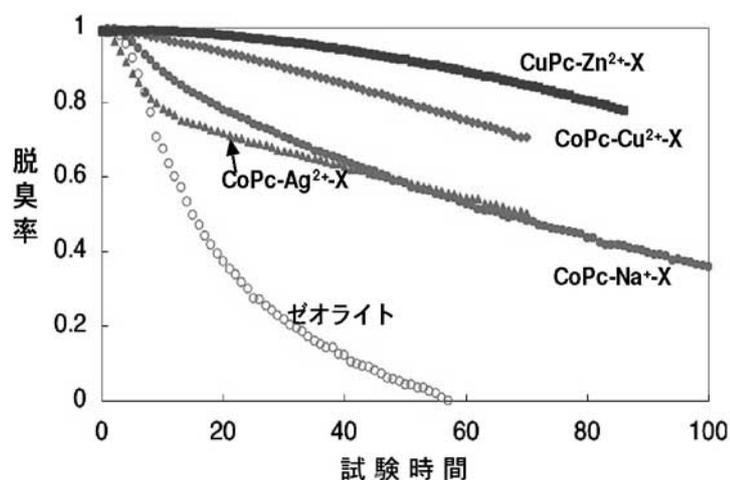


図5 アセトアルデヒドに対する消臭効果

6. まとめ

本消臭剤の消臭機能は空気中の酸素によるものであり、その酸素がコバルトフタロシアニンにより活性化されたスーパーオキシド（いわゆる 活性酸素）であることは、電子スピン共鳴法により確認されている。本触媒の原理は、ゼオライトの吸着能と金属フタロシアニンの酸素活性化能の融合効果であり、それにさらに二次イオンとして導入した金属イオンにより臭い分子が誘引されるという三重の効果によるものである。その結果、本触媒には以下のような特徴があると言える。

【特徴】

- ・ 空気中の酸素を利用する
- ・ 光を必要としないため、夜でも効果が期待できる
- ・ 金属含有ゼオライトによる吸着機能と抗菌作用を合わせ持つ
- ・ 消臭能は触媒的であるため、半永久的使用が可能

- ・ 酸素活性部位がゼオライト内に内包されているため、基材を傷めない

以上のような特徴を活かすと、空気中の臭い成分の無臭化、空気清浄機等の消臭フィルター、繊維への添着により無臭衣類・カーテン・カーペット等への利用、工場の排ガス対策、建築基材への利用等が考えられる。

7. 謝辞

本研究を遂行するにあたり、日比科学技術財団より多額の研究助成金を頂いた。この場をおかりして深くお礼申し上げます。また、本研究を実質的に進めてくれた名古屋工業大学プロジェクト研究所助手 大畑奈弓 博士に感謝の意を表します。更に、本触媒の開発に対して好意的に協力かつ共同で推進して頂いたシナネンゼオミック（株）の内田常務、栗原部長、北村博士に感謝致します。

8. 参考文献

- (1) 特許：フタロシアニン金属錯体内包ゼオライトおよびガス吸収剤
特願2004-232398
- (2) 酸素活性化金属錯体内包ゼオライトおよびガス吸収剤
PCT-JP-2005/14503
- (3) ゼオライト材料およびその利用
特願2006-015839
- (4) 錯体内包ゼオライト材料およびその利用
特願2006-015840
- (5) ゼオライトを用いた抗菌剤
特願2006-015841