

〈特別研究課題〉 独立した居住空間を支える脱臭・抗菌ナノ触媒の  
開発研究

助成研究者 名古屋工業大学 船橋 靖博



## 独立した居住空間を支える脱臭・抗菌ナノ触媒の開発研究

船橋 靖博  
(名古屋工業大学)

### Development of Deodorant and Antibacterial Nano-catalyst For Supporting Human-Living Space

Yasuhiro Funahashi  
(Nagoya Institute of Technology)

#### Abstract:

The molecular catalyst, metallo-phthalocyanine, has been encapsulated into the nanopores of faujasite zeolite by using the 'Ship-in-bottle' synthetic method. The new inorganic and organic materials exhibited higher deodorant function and decreasing effect of hazardous air pollutants. These properties can be further stimulated with the secondary metal ions included in the zeolite. We are progressing development of the new environmental purification catalyst for protecting human living space.

#### 1. はじめに

科学が発達し生活が高度になった現代においても、ひとの住環境を直接脅かす主な要因として、環境汚染物質の問題ならびに病原性細菌などに対する衛生等の問題がある。気圏や水圏を含む地殻中に含まれる環境汚染物質は、大気や雨水として大地や家屋に降り注ぎ、空気の循環や生活水によって家庭の中に入り込む。さらに室内の空気中には、大気に含まれるもの以外に、家屋本体材料から放出される有害物質もあり、それらは呼吸や皮膚などへの接触によってひとの体内に侵入する。食中毒や伝染病などの原因となる微生物の侵入も同様である。これらの有害汚染物質ならびに病原性細菌に対しては、個々の独立した居住空間の限られた範囲内で防御策を講ずるのが、局所的で最も効果的であると考えられる。一方、一般市場における社会のニーズに目を向けると、快適な生活環境を求める消費者指向の高まりから、不快臭（汗、タバコ臭、加齢臭、糞尿臭等）物質、シックハウス誘起物質の低減、SARS（重症急性呼吸器症候群）や鳥インフルエンザ予防、新種の病原菌

に対する抗菌・滅菌への具体的な関心が非常に高い。要介護者の増加、ペット愛好家の増加、嫌煙者の増加は時代の流れであり、脱臭、抗菌・滅菌、VOC（シックハウス誘起物質）規制対策などは緊急の課題である。シックハウス誘起物質の規制は次の様である<sup>1)</sup>平成15年7月1日から改正建築基準法が施行され、厚生労働省では生活空間の環境指針として13物質（ホルムアルデヒド、トルエン、キシレンなど）を規制対象としている<sup>2)</sup>自動車メーカーは平成19年度末以降の新型乗用車に対して、揮発成分9種類（ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、トルエンなど）を、自主規制の対象としている。

このような環境や社会の情勢に対応するためには、環境浄化ナノ触媒の開発が必須である。ここでは、環境浄化ナノ触媒の有力な候補として、分子を分子修飾や自己組織化をはじめとするボトムアップ方式で固体表面に適用して開発した新たな触媒材料を提案している。これは原理的に、これまで均一系で用いられてきた触媒分子と不均一系である固体触媒の両面を併せ持つ未来の触媒材料である。それはすなわち、分子レベルで基質との反応性を実現できる分子性の反応活性部位を、反応空間である固体の細孔内に閉じ込めてさらに反応性を高め、なおかつ反応活性部位の安定性と持続性を上げ、様々な商品の一部として加工することが可能となるということである。以下にその一例として、我々が目指している脱臭・抗菌ナノ触媒の開発研究の詳細を報告する。

## 2. 研究目的

これまで環境浄化ナノ触媒は、酸化チタンを用いた光触媒が主流であった。これはその活性発現に光源を必要とするほか、製品として例えば布などに担持した場合、直に接触しているため生地を傷めるといった難点があった。本研究では、分子性触媒となる機能性金属錯体分子を、ボトムアップ方式で固体担持材料であるゼオライトの細孔内部に形成させる（図1）。この場合は酸化チタンのように光を必要とせず、ゼオライト細孔内に閉じ込められた触媒部位が製品の表面と接触しないため、製品の劣化を起ささないはずである。ここでそのボトムアップ方式の一つとして、Ship-in-bottle法を採用した。これは、ゼオライトの細孔内部でその反応条件が成

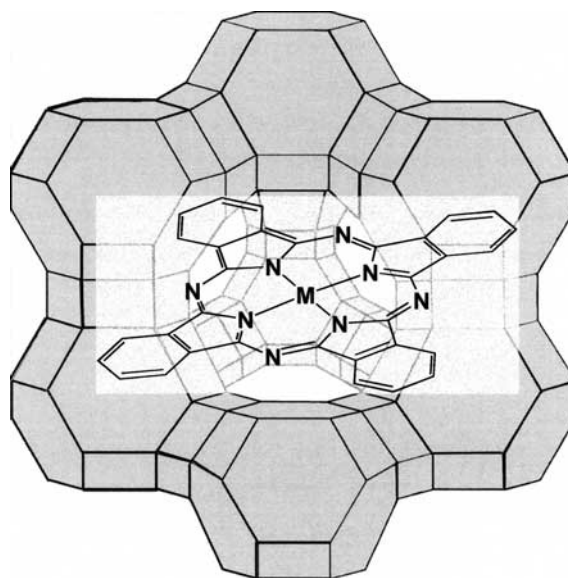


図1 ゼオライトに内包された金属フタロシアニン

立したときに構成要素が自発的に集合して組織化し、触媒分子を形成する手法である。このShip-in-bottleという名称はすなわち、入り口が小さく本来入るはずのない大きさの模型の船が、ビンの中に収まっているという状態を表す。その模型の船の組み立ては、ビンの入り口から小さな部品を入れ、中で船を組み立てることで達成される。最終的に完成した船は入り口よりも大きく、ビンの外に出ることはできない。つまりゼオライトの内部で形成した触媒分子はその孤立した細孔内部空間に閉じ込められて、その狭い出入り口から抜け出すことはできないのである。つぎに本研究では、ゼオライトに内包する触媒活性分子として、フタロシアニンを採用した。このフタロシアニンは、

生体内の金属蛋白質・酵素活性中心で分子状酸素を活性化し、高効率な触媒機能を果たしているポルフィリンと非常に類似した化合物である。またこの分子は、強酸中や強アルカリ中でも、また熱的にも極めて安定な分子であるとともに、化学的特性としては触媒や消臭機能・化学センサーとしての機能を有するなど、極めて多様な機能を発現する能力があることが知られている。このフタロシアニンを、ゼオライトに内包することにより、分子会合体を形成させることなく、個々の分子レベルで分散させると、その機能の有効な発現が可能になると考えられる。

これまでの研究により、酸素活性化能と臭気吸着能を有するナノ材料を融合した金属フタロシアニン内包ゼオライト（以下、MPc-Zとする。Mはフタロシアニンに含まれる金属イオン、Pcはフタロシアニン、Zはゼオライトである）は、暗所においても大気中で、顕著な脱臭、VOC等の無害化および抗菌作用を示す。安全かつ快適な空間を創成するために衣料、居住空間基材や車の内装材への展開が可能な、より機能性の高いMPc-Zを大量かつ安価に製造する方法を開発することを目的とする。

### 3. 研究戦略

我々は以下に示すような戦略で今後の展開を考えている。そのために適宜改良を加えた金属フタロシアニン内包ゼオライトの開発を行っていく。

(1) MPc-ZにおけるMPcと二次イオン $M_2$ を製品の目的に応じ最適な組合せと解析、評価製品ごとの使用環境に応じたMPc-Zにおける一次イオンMと二次イオン $M_2$ の最適化とその解析、評価法の確立を行う。

(2) MPc-Zの量産、低コスト製造プロセスの開発

- MPc-Zは従来の蓄積技術を基に、用途別の合成プロセスも含め、最適性能の試行を行い、サンプルを共同研究企業に提供する。
- MPc-Zの量産化技術開発は実験プラントにて試行し、製造方法を確立する。
- MPc-Zの製品価格目標を用途・性能別に数千～数万円/kgとする。

以上のことが達成されれば、次の段階として製品ごとのMPc-Z付与加工技術の最適化と加工、評価方法の標準化、製品の規格化を行うことが可能で、将来的には自動車内装用製品や衣料、インテリア製品に用いられる繊維や、家庭用空気清浄機などへの応用が期待される。

### 4. 合成実験方法

本研究ではFAU型ゼオライト（Z）を用いた。これはイオン交換能を有し、遷移金属イオン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。この性質を利用して、この内包された遷移金属イオンをテンプレート（鋳型）として、細孔内に導入した原料物質であるフタロニトリルを反応させ、フタロシアニン環を形成させる。このとき、テンプレートとして働いた遷移金属イオンはフタロシアニン環の中心部分に位置したまま残る。原料であるフタロニトリルはゼオライトZの細孔径（ $\sim 7 \text{ \AA}$ ）より小さいためにその内部に導かれるが、その最終生成物であるフタロシアニン（Pc）は大きい（ $\sim 12 \text{ \AA}$ ）、溶媒などによる溶出が起こらず、細孔内に保持される。Ship-in-bottle法と呼ばれるこの手法は、1980年代前後から試みられており、国内外の数研究室において報告されている。我々はこの手法について、厳密な試行錯誤を重ねた結果、従来の固相反応だけではなく、適

切な高沸点不活性溶媒を用いた反応系も開発しており、それらを200～350度の温度範囲について詳細に検討している。その結果について以下の表1に示す。

表1 CoPc-Na<sup>+</sup>-Zの合成：少量合成と中量固相合成

| Lot No. | 合成温度 (°C) | 原料量 (wt / zeolite) | 備考             | 色   | EDX結果 ([Co], wt %) |
|---------|-----------|--------------------|----------------|-----|--------------------|
| 少量液相    | 210       | 3/10               | 溶媒(エチレングリコール)法 | 青   | 0.4                |
| 少量固相    | -         | 1/2                | ホットプレート法       | 青緑  | 0.5                |
| 中量固相    | 1         | 1/2                |                | 青緑  | 0.6                |
|         | 2         | 1/2                |                | 青   |                    |
|         | 3         | 1/2                | Wyler法         | 薄青緑 | -                  |
|         | 4         | 1/2                | Wyler法         | 薄青緑 |                    |
|         | 6         | 1/2                |                | 青   | 0.2                |
|         | 7         | 1/2                |                | 青   |                    |
| 11      | 1/4       | 1/4                | 回収原料を併用        | 青緑  | 0.4                |

少量合成で良好な材料
  中量合成で良好な材料

その精製法については、現在ソックスレー法による洗浄操作を行っており、さらに効率の良い精製法についても検討中である。精製したCoPc-Na<sup>+</sup>-Zを反射スペクトルならびに紫外・可視吸収スペクトルにより検討した。それらの代表例として、ラボレベルの少量合成を、液相法と固相法の両方で行なった場合のスペクトルの違いを図2に示す。ここでは、液相法と固相法では、得られたCoPc-Na<sup>+</sup>-Zの反射スペクトルのピークブロードニングや極大吸収波長に違いが見られ、特にゼオライトを硫酸で分解して得られた溶液の紫外・可視吸収スペクトルにおいては、液相法と固相法で得られたCoPc-Na<sup>+</sup>-Zのデータにはっきりと違いが現れた。700～800nm付近のフタロシアニンに特有な吸収帯付近があるが、固相法では液相法で得られたCoPc-Na<sup>+</sup>-Zと異なり、無金属体と呼ばれる遷移金属イオンがフタロシアニンから脱落した物が含まれていることが分かった (図2)。このような

—液相反応と固相反応の比較—

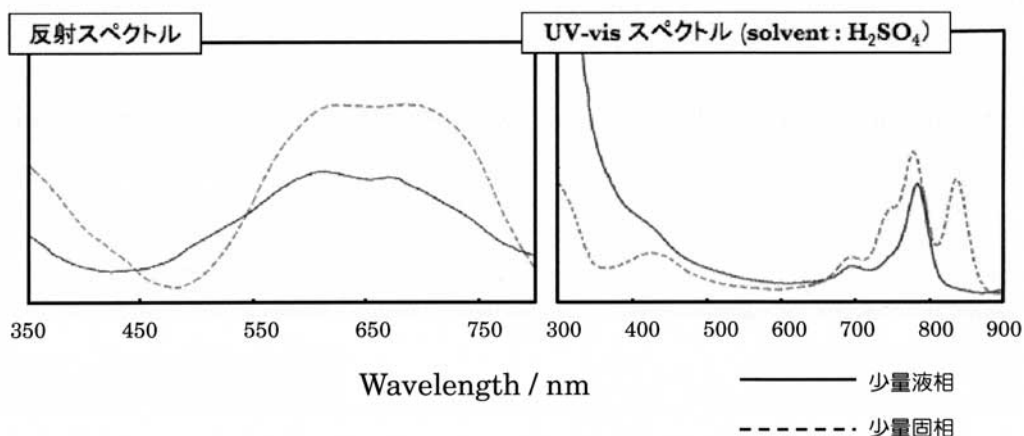


図2 少量合成時のCoPc-Na<sup>+</sup>-Zの分析

少量合成時に、液相法と固相法で得られたCoPc-Na<sup>+</sup>-Zに違いがあることは、ESR（電子スピン共鳴法）スペクトルの挙動でも確認された。これは中量合成になると難しい面もあったが、この場合は固相でもある程度純度の高いCoPc-Na<sup>+</sup>-Zが得られるようになってきている。

つぎに我々は、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）のフタロシアニンに取り込まれず、ゼオライト骨格中にまだ含まれる交換可能な金属イオンを、他の金属イオンM'と交換して（二次イオン交換法）、MPc-M'-Zを得た。

## 5. 結果

まず、本研究で開発したフタロシアニン内包型ゼオライトMPc-M'-Zを用いて、種々の悪臭成分に対して消臭効果の検討を行なった。実験は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や、シックハウス物質の一種であるトルエンを用いて行い、初期濃度はそれぞれ、ノネナール（200 ppm）、インドール（100 ppm）や、トルエン（10 ppm）として、6Lのガスバッグを用いた装置に以下に述べる触媒を1gずつ使い、ガスクロマトグラフィーを適用して、その3時間後の臭い成分の定量を行なった。用いたのはCoPc-M'-Zで、二次イオン効果として、通常のCoPc-Na<sup>+</sup>-ZのNa<sup>+</sup>イオンを他の金属イオン（Ag<sup>+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>）

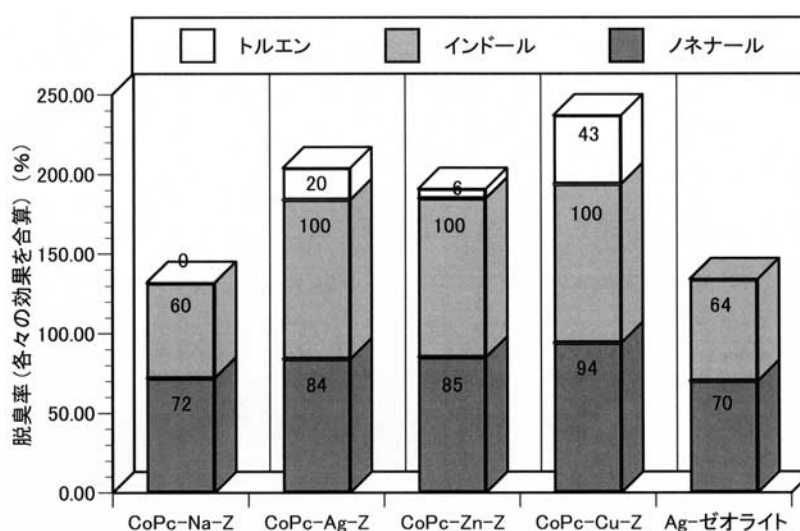


図3 臭気成分に対する環境浄化ナノ触媒の脱臭率 (%)

で交換したものを検討した。また従来技術との比較として、Ag-ゼオライトについても同様に測定を行なった。得られた結果をまとめたものを図3に示す。ここに示すように、ノネナール、インドールの脱臭率に関して、金属フタロシアニン内包ゼオライトCoPc-M'-Z系は全て、従来技術であるAg-ゼオライトを上回った。特に、ゼオライト中のコバルトフタロシアニンに対して、銅イオンを二次イオンとして用いたCoPc-Cu<sup>2+</sup>-Zについて最も高い性能が得られ、これはインドールとノネナールについてはほぼ100%の脱臭効果が得られているほか、トルエンの減少に対しても比較的高い有効性を示すことが分かった。これは単に消臭効果だけでなく、シックハウス誘起物質の対策という観点から、非常に興味深い。これに加えて、タバコ臭の成分となるピリジンを用いた消臭効果の繰り返し実験では、5時間毎の10回の試行に耐えて消臭効果を発揮し続けることも分かっている。

そこでさらに、上述のラボレベルの環境浄化作用の試験的計測からさらに発展して、より実用に近い既存の環境浄化装置に組み込んだ場合の有効性について、以下のように検討した。ここではまず、吸着材の代表的評価方法として、固定床流通式反応装置（図4）と、光触媒に適用される光触媒流通式反応装置を用い（図5）、試験に使用するガス種については、吸着の少ないアセトアルデヒドをまず選定した。

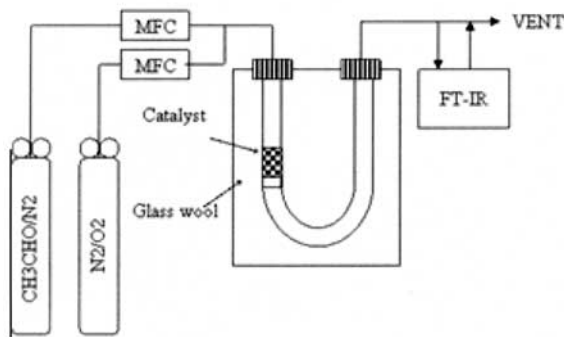


図4 固定床流通式反応装置

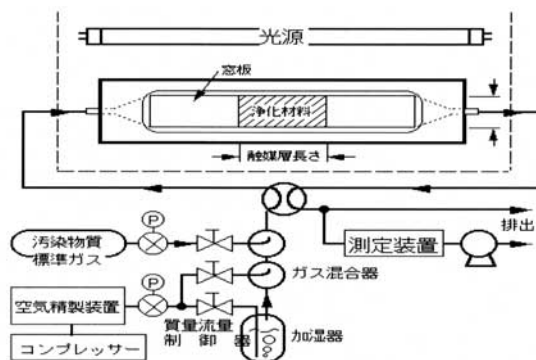


図5 光触媒流通式反応装置

まず固定床流通式反応装置による評価試験は、流通ガスとして、アセトアルデヒドガス+DryAirを用い、入り口濃度40ppm、流量150ml/minの条件下で行なった。図6より、MPc-Z (M = Co) 試作サンプルは小流量では初期除去率90%以上と良好な脱臭性能を示し、脱臭用吸着剤としては、すでに市販されている商品Aに比べて性能劣化が遅いことが確認された。次に光触媒流通反応装置をもちいた評価試験は、流通ガスとして、アセトアルデヒドガス+DryAirを用い、入り口濃度5.0ppm、流量1000ml/minの条件下で行なった。実験した結果を図7に示す。図中のサンプルI, IIともに、いずれも良好な初期の吸着性能を示した。また量産仕様においても同等な性能が確認された。

さらにアンモニアに対しても、同様に性能を評価した。流通ガスとして、アンモニア水をバブリングを通したairを同量のDryAirと混合し、流量1000ml/minした。量産サンプルおよびラボサンプルのMPc-Z I, IIは良好な結果を示した。以上の結果は、フタロシアンを含むゼオライトのみ場合には発現しない。

## 6. まとめ

光触媒に代わる環境浄化作用を有する脱臭・抗菌ナノ触媒として、金属フタロシアンを内包するFAU型ゼオライトを合成し、その二次イオン効果も含めて検討した。その製造法は、ゼオライトに内包された遷移金属イオンをテンプレート（鋳型）として、細孔内に導入した原料物質を反応さ

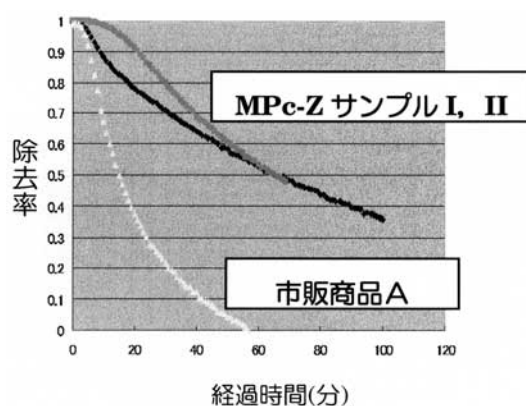


図6 固定床流通式実験結果

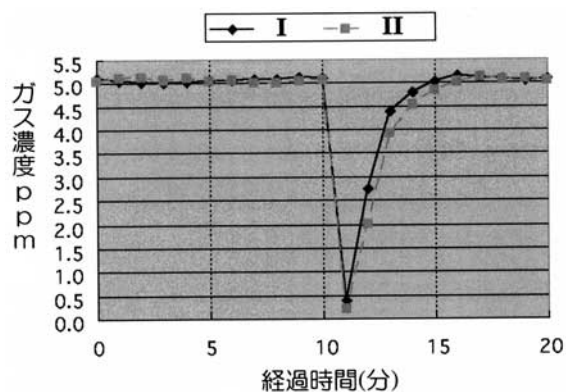


図7 流通流通式実験結果

せ Ship-in-bottle 法と呼ばれるこの手法である。それを従来の固相反応だけではなく、適切な高沸点不活性溶媒を用いた反応系も検討した。製造したこの新しい環境浄化触媒は、加齢臭や便臭、タバコ臭などの消臭効果だけでなく、シックハウス誘起物質の浄化作用もあり、従来品を上回る性能を発揮した。また二次イオンとして Ag イオンを加えれば、抗菌作用も付与することも可能である。ラボレベルの少量合成からスケールアップする手法を確立し、ラボレベルの環境浄化作用の試験的計測からさらに発展して、より既存の実装環境に近い装置に組み込んだ場合の有効性についても確認した。今後、以上の点ならびに商品加工・用途の拡大やコスト面に関して、さらに改良を加えなければならない。

## 7. 参考文献

- 1) 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2006-01539)
- 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)
- 6) *Advanced Material Research*, 11-12, 281-284 (2006) .
- 7) 環境調和型セラミックスの技術と応用, シー・エム・シー出版, 第5章 触媒技術

## 8. 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大なご理解とご支援をいただきました。この場をお借りして厚く御礼申し上げます。また本研究に対してご助言をいただきました名古屋工業大学増田秀樹教授ならびに同プロジェクト研究所助手大畑奈弓博士、ならびに共同で研究を推進していただいたシナネンゼオミック (株) 開発部長 栗原靖夫氏、北村秀樹博士、さらに株式会社ダイキンの主任研究員山下貢氏に心より感謝いたします。