

課題番号 06-032

平成 20 年度シーズ発掘試験（発掘型）研究報告書

報告日：平成 21 年 4 月 10 日

技術分野 64：複合材料

課題名：触媒担体に用いる中空微粒子の開発

研究期間：平成 20 年 7 月 4 日～平成 21 年 3 月 31 日

1. 担当コーディネータ

氏名（役職）	坪井 開（コーディネータ）	印
所属機関名	財団法人長野県テクノ財団 善光寺バレー地域センター	
連絡先	所在地	〒380-0928 長野市若里 1-18-1 長野県工業技術総合センター（3F）
	TEL/FAX	026-225-6650/026-225-6711
	E-mail	tsuboi@tech.or.jp

2. 代表研究者（代表研究者のみ記入してください。）

氏名（役職）	岡田 友彦（助教）	印
所属機関名	国立大学法人信州大学工学部	
連絡先	所在地	〒380-8553 長野市若里 4-17-1
	TEL/FAX	026-269-5414/026-269-5424
	E-mail	tomohiko@shinshu-u.ac.jp

3. 共同研究者（JST と委託研究契約を締結した共同研究機関の場合のみ記入してください。）

氏名（役職）		印
所属機関名		
連絡先	所在地	
	TEL/FAX	
	E-mail	(

4. 試験研究の結果報告

(1) 試験内容

- ① 試験目的は、高効率な触媒の担体として有望な中空状の微粒子を、多量に製造する方法の開発である。この微粒子は、内表面と外表面に触媒を担持できるので、担持した触媒の大部分が活性点として機能し、反応効率の飛躍的向上につながることを期待できる。試験内容は、中空微粒子の源となる W/O エマルションを均質、安定かつ多量に生産し、その界面で中空微粒子の成分となる物質を反応させ、多量の中空微粒子を得ることである。具体的な試験項目は、(1)エマルションの大量合成、(2)中空微粒子の大量合成、さらに高活性な触媒の担体調製を念頭とした(3)中空微粒子の薄膜化、合成した試料に対し触媒活性種を担持させた後に行う(4)触媒反応である。
- ② 当初予定であった上記 4 項目、(1)エマルションの大量合成、(2)中空微粒子の大量合成、(3)中空微粒子の薄膜化、(4)触媒反応に対し、研究期間内にすべて実施した。

(2) 得られた成果

- ①(1)エマルションの大量合成: 本試験予算で購入した超音波ホモジナイザーを用いて W/O エマルションの量産を行った。その結果、容器は汎用のガラス製 1L ビーカーで十分調製可能であり、超音波照射時間は 5 分必要であることがわかった。(2)中空微粒子の大量合成: エマルションの量産が可能となったので、中空微粒子の成分となる物質(有機シラン類)を混合したところ、エマルションの重量(体積)に対応した量の中空微粒子を調製することができた(数 μm -10 μm の大きさの粒子に壁厚 1 μm 程度)。エマルション調製時の超音波照射条件を適切にかえることによって、粒度分布が均一になる傾向となることもわかった。(3)中空微粒子の薄膜化: 中空微粒子の成分となる物質(有機シラン類)を(2)で調製した条件の 1/5 を混合した結果、数 μm -10 μm の大きさの粒子に壁厚 0.1 μm 程度の薄膜状中空粒子が得られることがわかった。(4)触媒反応: (2)および(3)で得られた触媒担体へ Co を担持し、エタノール水蒸気改質反応を実施した。従来報告されている触媒と比較すると活性はそれほど高くなかったが、Co の担持の仕方によっては、磁性を帯びる粒子となることもわかり、「磁気回収触媒担体」への応用という新たな種が生まれた。
- ②当初掲げた目標は、触媒担体として利用するために必要十分な 10 g(従来の 100 倍程度)を一回の工程で生産することであった。結果、本試験ではおよそ 8 g の生産が可能となり、きわめて効率よく粒子を生産できる手法を確立できた。尚、10 g 生産するには容器(ビーカー)の底面積を大きくしてエマルションの体積を増やせば問題がない。また、このスケールアップにより生産された中空微粒子の形状や化学的性質等が均質であることも目標に含まれていたが、エマルション生産の際の超音波照射の時間を十分にとること(5 分)と、容器を回転させ十分に超音波照射が行き渡るように工夫すれば実現できることがわかった。
- ③最終的には、大量のエマルション生産→殻となる原料注入(殻の形成)→濾過→乾燥→触媒成分含浸→触媒完成までルーチンでできる装置の開発を目指しており、上記下線部分でほぼ再現性の良い調製方法が本試験で見いだされた。よって、原料注入部および試料取り出し部を考慮しつつ、超音波照射部、反応容器、容器回転ステージを一体とした中空粒子調製ユニットを設計すれば、中空粒子調製装置の心臓部ができる。技術的課題については、調製中に塩化水素ガスが発生するので、排気システム(出てくるガスを一旦水に通す配管)を付加する必要があることもわかった。

(3) 今後の展開

- ① 中空粒子調製および粒子壁の薄膜化に関する内容を原著論文としてまとめる予定である。得られた中空粒子に触媒活性種を担持し、触媒活性種の高分散化を図りながら触媒活性試験を引き続き行う。得られた結果は、触媒討論会にて発表を行うとともに、原著論文としてまとめる予定である。ここで中空粒子の触媒としての意義がより明確化されるので、『大量のエマルジョン生産→殻となる原料注入（殻の形成）→濾過→乾燥→触媒成分含浸→触媒完成までルーチンでできる装置』の開発に取りかかる予定である。塩化水素ガス排気システムの設計も必要であるので、装置メーカーと共同で装置設計の見通しをつけ、特許出願をしたい。
- ② 上記、濾過からはじまり触媒完成までの工程をルーチンでできる方法の開発が今後必要である。大量の担体に大量の触媒成分をいかにして均質に担持するかが課題であり、さらなる試験を要する。また、本試験で発生する塩化水素ガスをいかにして処理するかが課題として残った。ラボレベルで、塩化水素ガスを発生しない製造方法を開発する必要がある。この実現をめざし検討を開始する。他方、コバルトを担持することで、磁気回収触媒担体としての可能性を見いだされたので、新規触媒担体の開発として実施する予定である。

(4) 知的財産権について

- ①②現在のところ、出願した実績はないが、中空粒子に触媒活性種を担持し、高活性な反応成績がえられたところで、中空粒子の触媒としての意義がより明確化される。この時点から『大量のエマルジョン生産→殻となる原料注入（殻の形成）→濾過→乾燥→触媒成分含浸→触媒完成までルーチンでできる装置』の開発に取りかかる予定である。塩化水素ガス排気システムの設計も必要であるので、装置メーカーと共同で装置設計の見通しをつけ、上記下線部分に関する知的財産権に関して特許出願をしたい。

(5) 今後のフォローアップ等について（コーディネータ記載）

目標の 10 g レベルの中空微粒子の担体の生産は目処が付いた。今後は大量生産方式の確立と触媒担持等の実用化への開発となる。

そして次への開発のステップアップの事業申請が出来るよう研究者と連携しながら考えていきたい。そして最終的には環境分野等への製品化につなげていきたい。

- ・ 進行状況確認会議・・・2ヶ月毎に実施
- ・ H22年度にはシーズ発掘B、又は育成研究へ申請を目標