

強凝集微粒子の分散技術と量子触媒合成装置の開発に関する研究

Study of Dispersion Technology for the Strong Aggregation Particle and Development of the Quantum Catalyst Synthesis System

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

Abstract The Quantum catalyst has been discussed to put on development stage with emphasizing both on dispersion technologies for strong aggregation particle and on design catalysis synthesis system with “Nano-Sonic mill” key equipment. It has been successfully examined that the Quantum catalyst is synthesized by newly proposing synthesis system to achieve more than five times photo catalyst reaction velocity that of the most effective existing 7nm ϕ titanium oxide photo catalyst in ultraviolet radiation environment. This key equipment, Nano-Sonic, is simultaneously facilitated both with supercritical fluid and such comparatively large size bead mill as mild dispersion.

1. はじめに

強力な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、光触媒活性の原動力である自由電子とホールを酸化チタンに潤沢に供給するように工夫した量子触媒は、紫外線照射環境はじめ、可視光照射環境における光触媒活性を酸化チタン光触媒の活性を大幅に改善すること、さらには、遮光環境における量子触媒の光触媒活性が紫外線照射時の酸化チタンの光触媒活性と同等以上の光触媒活性を発現することが知られている¹。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を実現したものとして理解される。

粒径がナノオーダーの酸化チタンに、電極を取り付け、直流電流を供給することは難しく、デメンション的に不可能である。しかし、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、第2物質から自由電子とホールを供給する機構を実現することで、光触媒活性を増強することが可能となる。この構造を有する量子触媒は、遮光環境でも光触媒活性を発現する能力を獲得した触媒と理解できる。

量子触媒の実用を想定する場合、第2物質として安心安全、かつ資源枯渇の心配の無い物質である必要があり、例えば酸化シリコンなどを例示できる。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、酸化チタンに注入され、酸化チタンを励起状態にさせ、強い光触媒活性の原動力として作用する。

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、第2物質で発生する自由電子とホールを活用して、強い光触媒活性を発現する新しい触媒と位置づけられる。

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。詳細は省略するが、シリコンより、さらにバンドギャップの小さな物質を第2物質として用いる場合、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ことが容易に類推できよう。

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止まらず、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。

例えば、可視光も届かない遮光環境で光触媒活性を発現

[†] 愛知工業大学 総合技術研究所 (愛知県豊田市)

[‡] 株式会社 井上製作所 (神奈川県伊勢原市)

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から、水質汚染物質・環境ホルモン、水生植物の分解除去、水質浄化など水資源確保に大きな役割を果たす。さらに、低レベル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、光電変換効率を改善して高効率なソーラーセルの実現を示唆し、夜間でも発電できる夢の第4世代ソーラーセルの出現を予言する。

2. 量子触媒の原理と現状

2.1 正規化反応速度定数と光触媒活性の関係

他の光触媒類と区別するため、光触媒活性を発現する第1物質に電子とホールを供給する機能を付与する第2物質から成る触媒で、紫外線照射時の反応速度が第1物質のそれの2倍以上である触媒を、量子触媒と定義する。

第1物質として、1次粒径が7nmφの石原産業製光触媒アナターゼ酸化チタン ST-01 を基準とすれば、反応速度定数の2倍の量子触媒の光触媒活性は、以下のように定まる。

光触媒活性は、ガスバック法での2時間値、すなわち、窒素キャリアガスにアセトアルデヒドガスを重量比100ppm程度の標準テストガス3Lと対象触媒を封入し、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残留濃度比から求まる。

すなわち、初発ガス濃度 W_0 のT時間後のガス濃度 $W(T)$ は、式2.1で記述できる。

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

ここに、

α はガス量、気圧、温度、触媒量、照射エネルギーなど
実験システム固有な定数

k_i は、触媒*i*の反応速度定数

したがって、初発ならびにT時間経過後の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、次のように整理できる。

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

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た測定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。これらの問題は、新たに導入した正規反応速度定数の概念を用いることで、簡明に特性表現することが可能になる。

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定義する量であり、式2.3に示したように定義する。

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

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、標準触媒と対象触媒に対するガスバック試験を同時に実施することで、両触媒のシステム定数を等しく設定でき、正規化反応速度定数は正確に求まる。ガスバック試験を同時に実施して、ガス量、気圧、温度(室温)、触媒量、照射エネルギー等を等しく設定すれば、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排除した、正規化反応速度定数が求まる。

また、正規化反応速度定数 δ_i を一度求めておけば、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「光触媒の何倍」と言う表記は、光触媒活性比として、ガスバック法2時間経過の残留ガス濃度比を表して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比を、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。

$$\frac{W_s(T)}{W_i(T)} = \frac{W_0 \exp(-\alpha k_s T)}{W_0 \exp(-\alpha k_i T)} \quad (2.4)$$

さらに、標準触媒*s*として、2時間残留濃度 $W_s(2時間)$ が1%の光触媒活性特性を発現する前述のST-01を用いられることが多い。この慣例に習えば、式2.4は更に簡単に、次のように整理できる。

$$\begin{aligned} \frac{W_s(T)}{W_i(T)} &= 10^{2(\delta_i - 1)} \\ &= \frac{\exp(-\alpha k_s T)}{\exp(-\alpha k_i \delta_i T)} = \frac{1}{\exp[-\alpha k_i (\delta_i - 1) T]} \end{aligned} \quad (2.5)$$

1 昨年(2010年)の東京大学とNEDOが開発に成功したと新聞発表があった16倍の光触媒活性を有する酸化タングステンに関する正規化反応速度定数 δ_{W} は、式2.5から、1.6であることが知れる。

すなわち、式2.5の左辺に値16を代入する。

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

続いて、両辺の常用対数を求める。

$$\log(16) = 2(\delta_{W} - 1)$$

整理すれば、正規化反応速度定数が次に与えられる。

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

市販されている白金担酸化チタンMPT-623の光触媒活性は145倍あるが、その正規化反応速度定数 δ_p は、次のように、2.08であることが理解できよう。

$$\delta_p = \frac{\log(145)}{2} + 1 = 2.08$$

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と定義しているが、式2.5から、量子触媒の光触媒活性が100倍以上の触媒を意味し、世界に類を見ない高水準の光触媒活性を有する触媒に特定していることに留意して欲しい。

2.2 量子触媒の特性

2.1 で議論したように、市販品あるいは開発品を問わず、発表されている世界最高水準の活性を示す光触媒の正規化反応速度定数は、1.6~2.08 である。これらの世界最高の光触媒活性を有する触媒は、酸化タングステンあるいは白金など貴金属を用いた触媒であり、経済性や資源枯渇問題に難点を有していることが危惧されている。

図 2.1 に量子触媒の特性例として、ガスパック法で観測した正規化反応速度定数を示す。この量子触媒の合成例では、第 1 物質として市販の粒径 7nm のアナターゼ酸化チタン、石原産業製ST-01を用いた。

図 2.1 において、横軸は第 2 物質と第 1 物質である酸化チタンST-01 とのモル比を、縦軸は正規化反応速度定数を示す。横軸目盛は、モル比を対数表示しているが、モル比の絶対値を表示したものでは無く、図示する最大モル比を基準とし、基準モル比の 1/10 ごとに表示したものである。ガスパック試験を 1 日以上の間隔を置き、1 ヶ月に渡り実施し継続して観測した結果を、観測回をパラメータとして示している。

図示するように、量子触媒の正規化反応速度定数は、モル比 10^{-3} ~ 10^{-2} の場合に、大きな値を示す傾向が見られる。正規化反応速度定数が、第 1 回の観測ポイントの値を除き、3 以上となっており、光触媒活性が $10^{2(3-1)}=10^4$ 、すなわち少なくとも、1 万倍以上あることが知れる。また、合成 1 ヶ月経過の第 7 回観測ポイントの正規化反応速度定数は、モル比 10^{-3} の場合 4.41、モル比 10^{-2} の場合 4.11 と計測され、光触媒活性が、それぞれモル比 10^{-3} の場合 $10^{6.82}=660$ 万倍、モル比 10^{-2} の場合 $10^{6.22}=166$ 万倍と、強力な活性を示していることが明らかになった。

しかし、経過時間に対して、光触媒活性が単調に増大する

のではなく、複雑な変動を呈している。図 2.2 に示すように、正規化反応速度定数の最大値は、モル比 10^{-3} の場合第 6 回観測ポイントで 4.67 を、モル比 10^{-2} の場合第 2 回観測ポイントで 5.08 となり、それぞれの光触媒活性が 2、190 万倍ならびに 1 億 4450 万倍となった。モル比 10^{-3} の場合、第 1 回観測ポイント 3.06、第 2 回 4.27、第 3 回 3.06、第 4 回 4.06、第 5 回 4.41、第 6 回 4.67、第 7 回 4.41 と、正規化反応速度定数値 3.06~4.67、光触媒活性 1 万 3 千~2 千 180 万倍の範囲を変動し時間経過に対して増大する傾向を示し、正規化反応速度定数 4.4、光触媒活性 630 万倍に収束する。また、モル比 10^{-2} の場合、第 1 回観測ポイントと第 2 回において、正規化反応速度定数値で 2.59~5.08、光触媒活性で 1,510 倍~1 億 4,500 万倍と大きく変動したのち、第 3 回観測ポイント以降 3.65、第 4 回 4.32、第 5 回 3.95、第 6 回 4.32、第 7 回 4.11 と、正規化反応速度定数 4.1、光触媒活性 158 万倍に収束する。

図 2.2 の時系列特性から知れるように、モル比 10^{-2} の量子触媒は、第 2 回観測ポイントで正規化反応速度定数 5 以上の特性を呈しており、夢の第 4 世代太陽電池の実現に必要な 5 以上を瞬間的に達成しているが、第 2 回以降 4 前後の値であり、正規化反応速度定数 5 以上、光触媒活性 1 億倍を、安定して実現したとは言えない。

周知の様に、光触媒活性は、触媒の比表面積に大きく影響される。比表面積が大になれば大なる程、光触媒活性が大きくなる。現存する市販光触媒・酸化チタンの最大活性を示す酸化チタンの粒径は 7nm 程度である。量子触媒は、第 1 物質の光触媒の活性を増強するものであり、最大活性を示す光触媒を第 1 物質として合成をスタートするのは妥当な選択と言えるが、7nm 径超微粒子の水スラリーの凝集力には想像を超えたものがあり、従来の分散技術では十分に分散できなく不安定な特性の原因となっていたものと考えられる。

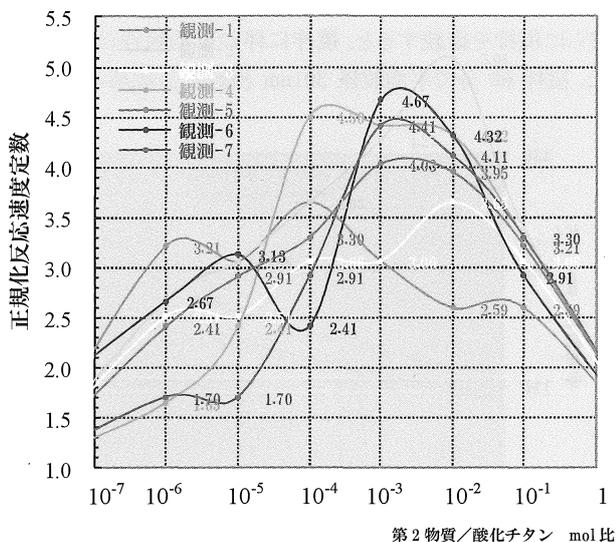


図 2.1 正規化反応速度定数 vs. 第 2 物質/酸化チタン mol 比
Fig.2.1 Normalized reaction velocity vs. molar ration the secondary material to titanium oxide

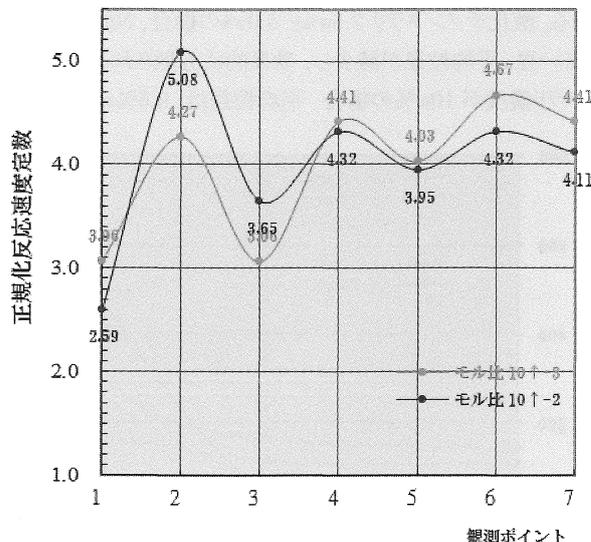


図 2.2 正規化反応速度定数 の時系列特性
Fig.2.1 Normalized reaction velocity time serial characteristics

3 光触媒・酸化チタン水スラリーの分散評価

粒径 7nm の光触媒・酸化チタン ST-01、0.2 モル (15.97g) を媒質、界面活性を媒質に対して一定重量割合加えた逆浸透膜処理水 (RO水) を媒体とする水スラリー攪拌の分散特性を以下の 4 種の攪拌方法について調べる。

1. STR攪拌: スターラ回転子に依る攪拌
2. BM攪拌: STR攪拌時に粒径 0.5mm のジルコニアビーズ 75g を投入したビーズミル (BM) エミュレータ・モード
3. HG攪拌: STR攪拌時に Branson 社製 Sonifier にて 19.9kHz 超音波 100W を注入した超臨界場を発生させて攪拌するホモジナイザー (HG) エミュレータ・モード
4. NS攪拌: STR攪拌時に粒径 0.5mm のジルコニアビーズ 75g 投入ならびに Branson 社製 Sonifier にて 19.9kHz の超音波 100W を注入し超臨界場を同時に発生させるナノニックミル (NS) エミュレータ・モード

3.1 スラリー濃度による平均粒径特性

酸化チタン ST-01 の水スラリー濃度を、2.5 w% (重量%) から 10.0 w% まで変化させた場合の NS 拡散時の平均粒径の挙動を、攪拌時間をパラメータとして図 3.1 に示す。図 3.1 の横軸は、スラリー濃度を、縦軸は単位 nm で平均粒径を表す。攪拌時間、60分まで 10 分間隔で観測した平均粒径を示す。図中の曲線カラーは、JIS カラーコードに準拠し、10 分処理後の粒径を茶、20 分を赤、30 分を橙、40 分を黄、50 分を緑、60 分を青曲線で指す。

図から知れるように、スラリー濃度が 2.5w% の場合、攪拌に伴い平均粒径は単調に減少し、攪拌 10 分 164nm, 20 分 144nm, 30 分 139nm, 40 分 166nm, 50 分 132nm, 60 分 125nm となる。

酸化チタンスラリー 5.0 w% の場合も、2.5 w% と同様に、攪拌に伴い平均粒径が単調に減少し、攪拌 10 分 168nm, 20 分 203nm, 30 分 138nm, 40 分 145nm, 50 分 142nm, 60 分 139nm となる。酸化チタンスラリー 2.5w% と 5.0w% の場合、NS 攪拌時間が長い程、平均粒径が減少し、効果的に分散される。

スラリー濃度が 10w% の場合、平均粒径は、2.5%w と 5.0w%

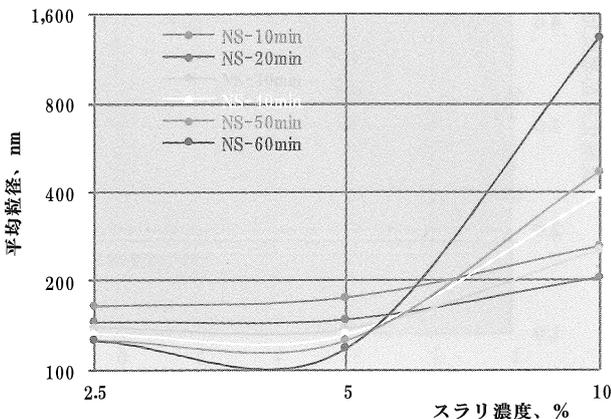


図 3.1 スラリー濃度 vs. 平均粒径特性
Fig.3.1 Slurry concentration vs. average particle size

の場合とは異なり、複雑に変動する。攪拌時間が 20分までは効果的に分散が進み、10 分 261nm, 20 分で極小平均粒径の 204nm となる。さらに攪拌を継続すると平均粒径は反転増大し、攪拌 30 分 253nm, 40 分 390nm, 50 分 468nm, 60 分 1,334nm となる。

この複雑な酸化チタン水スラリーの平均粒径の挙動は、媒質の酸化チタン粒子間で働く凝集力と、大粒径の高次粒子を粉砕するように働くビーズの破砕力との、互いに逆作用の関係にある 2 種の力のバランスが崩れ、高次次粒子の存在確率が変化することに起因していると考えられる。かかる平均粒径値の変動は、HG攪拌中に生じている酸化チタン水スラリーの凝集力を、ビーズ破砕力で十分抑圧できていないことを示唆する。

実験に使用したビーズをスターラ回転子で回転する簡便な機構の手作り NS 攪拌エミュレータの BM 攪拌破砕力では、酸化チタン水スラリーの濃度が十分薄く粘度が低い場合には対応できるが、10% と濃度が高く粘度が強い時には、手作り NS 攪拌エミュレータの BM 攪拌では不十分である。

3.2 分散剤濃度による平均粒径特性

酸化チタン ST-01 の水スラリー濃度 (重量) 5.0% の分散剤濃度を、0.2 w% から 4.0 w% まで変化させた場合の NS 拡散時の平均粒径の挙動を、攪拌時間をパラメータとして図 3.2 に示す。図 3.2 の横軸は、分散剤濃度を、縦軸は単位 nm で平均粒径を表す。図 3.1 と同様に、攪拌時間を JIS カラーコードに準拠し、10 分処理後の粒径を茶、20 分を赤、30 分を橙、40 分を黄、50 分を緑、60 分を青曲線で表している。

分散剤濃度が 0.4 w% の場合、カラーコード順に、すなわち NS 攪拌時間が長い程、平均粒径が減少し、分散が効果的に進行しており、攪拌 60 分で平均粒径が 118nm となる。

分散剤濃度が 0.2 w% の場合、攪拌 30 分まで平均粒径は NS 攪拌に伴い減少し、攪拌 30 分で平均粒径 170nm となる。さらに攪拌を継続すると、攪拌に伴い平均粒径は増大に転じ、攪拌 60 分で平均粒径 301nm となる。分散剤 0.2 w% で

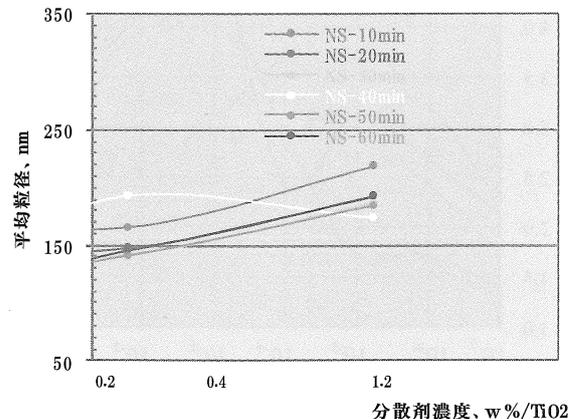


図 3.2 分散剤濃度 vs. 平均粒径特性
Fig.3.2 Dispersant concentration vs. average particle size

は、分散剤濃度が低すぎ、再凝集を十分抑圧できず再凝集がすすみ高次粒子が発生する。

分散剤濃度が 1.2 w% の場合、攪拌時間 30 分まで NS 攪拌に伴い平均粒径は 142nm まで減少する。攪拌 40 分で特異挙動を生じ、平均粒径 193nm と反転増大するが、さらに攪拌を継続すると、50 分攪拌で 141nm と最小平均粒径となった後、再び反転増大し 146nm となる。

分散剤濃度が 4.0 w% の場合、40 分までは攪拌に伴い平均粒径は単調に減少し、10 分攪拌で 218nm、20 分攪拌で 192nm、30 分攪拌で 189nm、40 分攪拌で 174nm の極小平均粒径が観測される。さらに攪拌を継続すると、平均粒径は反転増大し、50 分で 185nm、60 分で 192nm となる。

3.3 分散手段による粒径特性

図 3.3 に、粒径 7nm の光触媒・酸化チタン 0.2 モル (15.97 g) の媒質を、媒質に対して一定重量割合の界面活性を加えた逆浸透膜処理水 (RO 水) 303.4mL を媒体とする酸化チタン水スラリー 5.0 w% の攪拌時間に対する平均粒径特性を示す。横軸は、攪拌時間 (単位は分) を線形スケールで、縦軸は平均粒径を nm 単位で、対数スケールで、表示している。

図 3.3 中の複数の曲線は、それぞれ 4 種の分散手段に対応しており、青色曲線 STR は 1 の STR 攪拌の平均粒径を、茶色曲線 BM は 2 の BM 攪拌の平均粒径を、緑曲線 HG は 3 の HG 攪拌の平均粒径を、赤曲線 NS は 4 の NS 攪拌の平均粒径を、示す。なお、4 種の攪拌処理中、スラリー温度を 10℃ に保ち、10 分間隔で粒径を測定した。

図 3.3 に STR 曲線で示すように、STR 攪拌 10 分までは順調に平均粒径が減少し、平均粒径は 578nm まで分散される。さらに STR 攪拌を継続すると、攪拌に伴い平均粒径が 523nm から 923nm の範囲で増減を繰り返す。STR 攪拌の平均粒径の極小値は攪拌 50 分 523nm であり、平均粒径の極大値は攪拌 110 分 924nm と観測している。

図 3.4 (a) に STR 攪拌の散乱強度分布を棒グラフで示す。なお、図 3.4 ~ 図 3.7 の一連の散乱強度分布特性図において、棒グラフは散乱強度分布を、曲線は散乱強度分布累積を示し、横軸は粒径 nm を、左縦軸は散乱強度分布% を、右縦軸は散乱強度累積% を、表している。

STR 攪拌 60 分の散乱強度分布特性は、図 3.4 (a) に示すように、単峰性を呈し、平均粒径は 601nm となっている。図 3.4 (b) に示す STR 攪拌 120 分の散乱強度分布は、粒径 630nm と 2,300nm に 2 個のピークを有し、平均粒径は 809nm である。

STR 攪拌の平均粒径が、攪拌時間に対して変動し、単調に減少しない現象は、STR 攪拌の分散が弱く、酸化チタン粒子間の凝集力に対抗した破砕力が実現できず、再凝集を防止できていないことを示している。

STR 攪拌に機械的破砕力を加えた BM 攪拌の平均粒径は、STR 攪拌特性とは異なり、図 3.3 の BM 曲線に示すように 120 分 292nm まで緩やかな変動を伴うものの略単調に減少す

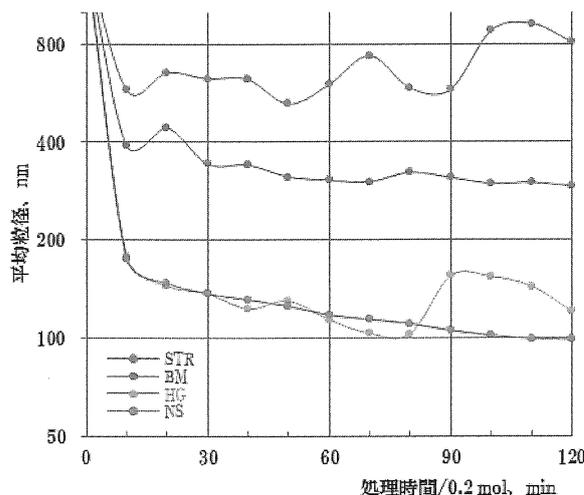
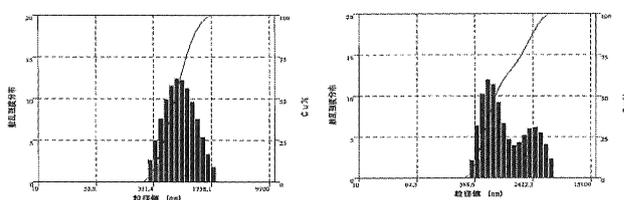
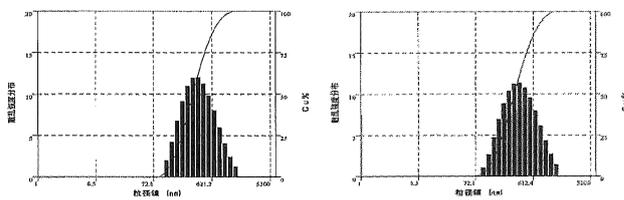


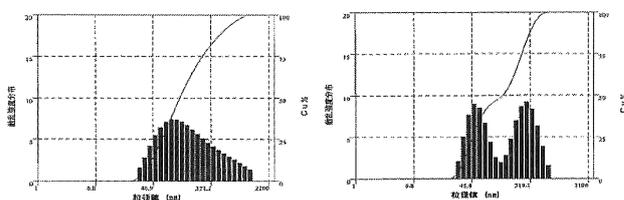
図 3.3 平均粒径 vs. 処理時間特性
Fig. 3.3 Average particle size vs. stirring time



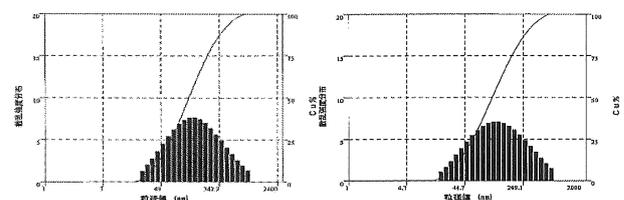
(a) 60minute stirring (b) 120minute stirring
図 3.4 STR 攪拌散乱強度分布と累積特性
Fig. 3.4 Scattering intensity and cumulative distribution, at 60(a) and 120 minute STR stirring (b).



(a) 60minute stirring (b) 120minute stirring
図 3.5 BM 攪拌散乱強度分布と累積特性
Fig. 3.5 Scattering intensity and cumulative distribution, at 60(a) and 120 minute BM stirring (b).



(a) 60minute stirring (b) 120minute stirring
図 3.6 HG 攪拌散乱強度分布と累積特性
Fig. 3.6 Scattering intensity and cumulative distribution, at 60(a) and 120 minute HG stirring (b).



(a) 60minute stirring (b) 120minute stirring
図 3.7 NS 攪拌散乱強度分布と累積特性
Fig. 3.7 Scattering intensity and cumulative distribution, at 60(a) and 120 minute NS stirring (b).

る特徴を有する。5 個のローカルピーク、攪拌時間 20 分の極大 443nm、70 分の極小 302nm、80 分の極大 322nm、100 分の極小 298nm、110 分の極大、が存在し、最大 peak to peak 値は 145nm となっている。

図示するように、BM 攪拌 10 分近傍までは、STR 攪拌時と同様に、平均粒径が 391nm まで順調に減少する。BM 攪拌 60 分の平均粒径 305nm が、STR 攪拌 60 分 601nm の略 1/2 のデメンションまで減少する。BM 攪拌 60 分以降、平均粒径 290nm のフローワーが出現している。

STR 攪拌特性との差は、60 分以降に出現する平均粒径 290nm のフローワーの存在が挙げられる。このフローワーは、ビーズによる機械的破碎力で高次粒子が破碎し、再凝集を防止することで平均粒径が増大しない現象に由来する。

しかし、ローカルピークが出現していることから、ビーズ破碎力が不十分であり、再凝集を十分に防ぎ切れていない。

図 3.5(a) に BM 攪拌 60 分、同 3.5(b) に BM 攪拌 120 分の散乱強度分布特性を示すように、共に単峰性の散乱強度分布を示し、高次粒子の散在確率が低く散乱強度分布特性からは直接的に高次粒子の存在を検知できない。

図 3.3 に HG 曲線で示すように、HG 攪拌の平均粒径は、攪拌 10 分までに 179nm と順調に減少する。さらに、攪拌を継続すると、攪拌 40 分に 123nm、50 分に 130nm、80 分に 103nm、90 分に 155nm の 4 個のローカルピークが現れ、peak to peak 値は 52nm となり、HG 攪拌 120 分の平均粒径は 121nm となる。最少平均粒径 103nm が HG 攪拌 80 分に現れた後、再凝集が急激に進むことが知れる。

図 3.6(a) に HG 攪拌 60 分の散乱強度分布特性に示すように、平均粒径 212nm であるが、最大強度は粒径 90nm より大粒径側の存在確率 58% であることから、高次粒子が存在し、さらなる HG 攪拌が再凝集を招くことになる。事実、図 3.6(b) の HG 攪拌 120 分の散乱強度分布が示すように、双峰性を呈し、第 1 ピークが 52.3nm に、第 2 ピークが 263.4nm に出現することから、高次粒子の存在が直接確認できる。

HG 攪拌にビーズによる機械的破碎力を加えた NS 攪拌の平均粒径は、図 3.3 に NS 曲線で示すように、NS 攪拌 10 分 175nm と、HG 攪拌の 179nm と同程度の小さな粒径に急速に分散される。さらに、攪拌を継続すると、単調に分散が進み、120 分で平均粒径 99nm となる。

図 3.7(a) と (b) に示すように、NS 攪拌の散乱強度分布は、60 分と 120 分共に、単峰性特性を呈する。しかし、NS 攪拌 60 分の散乱強度分布累積 50% (メディアン値) の粒径が 139nm と計測でき、その平均粒径はメディアン値の 139% の 193nm に計測される。また、NS 攪拌 120 分のメディアン粒径値は 108nm と計測されるが、平均粒径はメディアン値の 157% の 170nm とさらに大なる方向に推移していることが観測され。平均粒径がメディアン値より大なる事は、高次粒子が潜在していることを示すものであり、BM 攪拌と同様に、NS 攪拌のビーズによる破碎力が、不完全である時事を示している。

4 量子触媒合成装置開発

4.1 合成装置開発の背景

ビーズ攪拌と超音波⁶を組み合わせ、超臨界場の Micro-jet 作用⁷で、酸化チタン水スラリーを、媒質の酸化チタン結晶を傷つけることなく 1 次粒子まで分散できる新しい概念のミル、ナノソニックミルを独立行政法人「物質・材料研究機構」と井上製作所が共同開発した。同時期、タイレックス工業は、井上製作所と秘密保持契約を締結し量子触媒合成に適する分散装置の共同研究を開始、さらに平成 21 年から愛知工業大学総合技術研究所は、井上製作所と装置開発のプロジェクト共同研究として装置開発を進めている。

種々な部分試作・部分実験を実施し、量子触媒合成にナノソニックミルが必須であることを確認した。ナノソニックミル中で発生する超臨界場が量子触媒合成に要する時間を保持できること、再凝集を防止するために必要な BM 攪拌力が十分得られることを確認した。この部分試作・部分実験結果から、ナノソニックミルを用いて量子触媒を合成すれば、正規化反応速度定数 5.0 が実現でき、夜間でも発電できる夢の第 4 世代太陽電池の開発に接近できる可能性を意味する。

4.2 コンタム防止技術

量子触媒合成時、金属イオンの存在を排除する必要があり、量子触媒合成用ナノソニックミルのベッセル部材内面と、ローター部材には、ジルコニアあるいはジルコニア強化アルミナを使用する。

チタンと同じ 4 族ジルコン酸化物の比較的大きな粒径 0.5mm ビーズを 3.7kW 動力で駆動するビーズミルベッセルへ、部分実験で使用したと略同周波数 19.5kHz 超音波 600W を注入し、超臨界場中で BM 攪拌を実現する。

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、メタルフリー設計とする。

4.3 量子触媒合成装置設計

共同研究を通し、ナノソニックミルが酸化チタン水スラリーの超臨界状態を効率よく実現でき、正規化反応速度定数 5 の量子触媒を合成し得る知見を得た。かかる背景を踏まえ、図 4 に示す装置設計を実施した。

図 4 に、量子触媒合成システムの中核装置ナノソニックミル NSM-0.1C の立面図を示す。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、タンクミキサに、純水、酸化チタン ST-01、第 2 物質溶液、界面活性剤等を、計量供給し、プレ攪拌する。バッチあたりの生産量は、量子触媒 1kg とする。将来的に、需要に応えられる供給量を確保するため、ナノソニックミルを増設し、生産量を引き上げる。

十分プレ攪拌したのち、NSM-0.1C ナノソニックミルで分散する。タンクミキサ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中の酸化チタン粒子表面に第 2 物質を結晶成長させ、量子触媒を合成する。

5. むすび

市販されている光触媒物質はじめ開発が報告されている光触媒活性物質は多種存在する。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、平成 20 年 10 月に正規化反応速度定数 1.6 の酸化タングステン光触媒が開発されたとの報告がある。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触媒物質となっている。

一方、量子触媒は、地球に大量に存在する酸化チタンを主原料とし、貴金属や希土類を使用しないので、経済的な安心安全な触媒物質である。さらに、白金やタングステンなどの貴金属や希土類を必要としないので資源枯渇問題はなく、原料供給や高価格問題の心配も無い。

紫外線照射時は、既存の光触媒に対して正規化反応速度定数倍だけ大きな反応速度定数の光触媒機能を実現する。さらに、可視光しか届かない水中でも、可視光や紫外線照射が無い遮光環境でも到来する量子線(熱線など)を受けて、量子触媒は光触媒活性を発現することができ、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、紫外線が到来できない可視光の大部分も減衰する体内深部癌細胞を破壊する特徴を活かした癌治療法を提供する可能性がある。

さらに、遮光環境で効果的に光触媒活性を発現する特徴は、夜間でも十分な電力を発生する夢の第 4 世代太陽電池

の出現を示唆する。同時に、発電効率を正規化反応速度定数倍だけ改善でき、かつ刷毛塗で第 4 世代太陽電池を実現できる経済性は、量子触媒が再生可能エネルギーの提供と、低炭素社会構築に大きく寄与するものとなり、将来の社会構築の重要な基盤物質に成長するものと確信する。

謝辞 終始ご指導ご支援頂いた榑井上製作所・井上政憲社長、ならびに井上芳隆前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) 西正昭, 岸政七, 遮光環境における自己浄化機能を有する構造物の開発, 愛工大総研・研究報告, No.12, pp.125-128, 2010年9月
- (3) 伊名田剛司, 松村直巳, 奥田孝雄, 岸政七, 第3世代太陽電池の改良に関する研究開発, 愛工大総研・研究報告, No.12, pp.119-124, 2010年9月
- (4) 津田博洋, 岸政七, 環境触媒「タイレックス」の溶液化と環境浄化製品への適用研究, 愛工大総研・研究報告, No.12, pp.111-117, 2010年9月
- (5) 長嶋順一, 市来克己, 岸政七, 強凝集微粒子の分散技術と量子触媒合成装置の開発, 愛工大総研・研究報告, No.12, pp.101-109, 2010年9月
- (6) 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
- (7) 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)物質・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

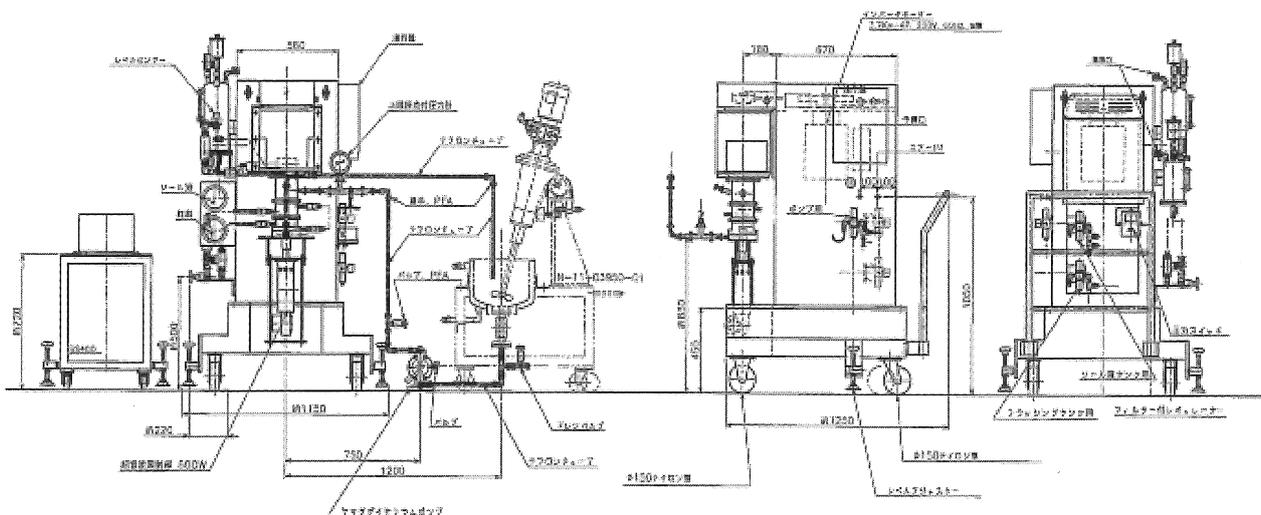


図4 量子触媒合成システムの中核装置ナノソニックミルNSM-0.1Cの立面図
Fig.4 Elevation view of the key equipment, “Nano-sonic mill NSM-0.1C”, in the quantum catalyst synthesis system