

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5544648号  
(P5544648)

(45) 発行日 平成26年7月9日(2014.7.9)

(24) 登録日 平成26年5月23日(2014.5.23)

(51) Int. Cl.	F I	
<b>CO1B 37/02 (2006.01)</b>	CO1B 37/02	
<b>BO1J 35/10 (2006.01)</b>	BO1J 35/10	3O1H
<b>BO1J 29/035 (2006.01)</b>	BO1J 29/035	A
<b>BO1J 35/02 (2006.01)</b>	BO1J 35/02	J
<b>BO1D 53/94 (2006.01)</b>	BO1D 53/36	1O2D

請求項の数 13 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2007-337212 (P2007-337212)  
 (22) 出願日 平成19年12月27日(2007.12.27)  
 (65) 公開番号 特開2009-155178 (P2009-155178A)  
 (43) 公開日 平成21年7月16日(2009.7.16)  
 審査請求日 平成22年10月20日(2010.10.20)

(73) 特許権者 504136568  
 国立大学法人広島大学  
 広島県東広島市鏡山1丁目3番2号  
 (74) 代理人 110001070  
 特許業務法人SSINPAT  
 (74) 代理人 100103218  
 弁理士 牧村 浩次  
 (74) 代理人 100115392  
 弁理士 八本 佳子  
 (72) 発明者 犬丸 啓  
 広島県東広島市鏡山1丁目4番1号 広島  
 大学大学院工学研究科内  
 (72) 発明者 山口 康介  
 広島県東広島市鏡山1丁目4番1号 広島  
 大学大学院工学研究科内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 微粒子複合体およびその製造方法、並びに該複合体を含有する触媒

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

固体微粒子および界面活性剤(m)を含む合成媒体(n)中に珪素化合物(b)を添加し、混合することにより、固体微粒子と珪素化合物(b)とが複合化した微粒子含有複合前駆体(c)を形成させる工程(II)と、

前記微粒子含有複合前駆体(c)を焼成することにより微粒子含有複合前駆体(d)を得る工程(III)と、

多孔体を生成可能な成分と、固体微粒子とを含有する前記微粒子含有複合前駆体(d)を、加熱水蒸気雰囲気中もしくは液体の水存在下で、加熱熟成させることにより微粒子含有複合前駆体(e)を形成させる工程(IV)と、

前記微粒子含有複合前駆体(e)から固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体を形成する工程とを有することを特徴とする微粒子複合体の製造方法。

【請求項2】

多孔体を生成可能な成分と、固体微粒子とを含有する前記微粒子含有複合前駆体(d)を、加熱水蒸気雰囲気中もしくは液体の水存在下で、加熱熟成させることにより微粒子含有複合前駆体(e)を形成させる工程(IV)と、

前記工程(IV)により形成された微粒子含有複合前駆体(e)を焼成し固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体を形成する工程(V)とを有することを特徴とする請求項1に記載の微粒子複合体の製造方法。

【請求項3】

前記工程（ⅠⅠ）の前に、

合成媒体（1）と、該媒体（1）中に溶解または分散した有機シラン化合物（a）とを含有する液体、ゾルまたはゲル状物質に、未処理固体微粒子を混合分散させ、有機シラン化合物（a）と未処理固体微粒子とを反応させ、固体微粒子を得る工程（Ⅰ）を有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の微粒子複合体の製造方法。

【請求項 4】

前記工程（ⅠⅤ）における加熱熟成を、多孔体の鑄型剤となる有機物（o）の存在下で行うことを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 一項に記載の微粒子複合体の製造方法。

【請求項 5】

前記微粒子複合体に含まれる多孔体が結晶性多孔体であることを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 一項に記載の微粒子複合体の製造方法。

10

【請求項 6】

前記微粒子含有複合前駆体（d）がメソポーラスシリカおよびメソポーラスシリカアルミナからなる群から選択される少なくとも 1 種の成分を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 5 のいずれか 一項に記載の微粒子複合体の製造方法。

【請求項 7】

前記工程（Ⅰ）の有機シラン化合物（a）がモノアルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン、モノアルキルトリハロゲン化シラン、ジアルキルジハロゲン化シランおよびトリアルキルモノハロゲン化シランからなる群から選択される少なくとも 1 種のシラン化合物であることを特徴とする請求項 3 に記載の微粒子複合体の製造方法。

20

【請求項 8】

前記工程（ⅠⅠ）における珪素化合物（b）がテトラ炭化水素オキシシラン、シリカ、シリカアルミナ、シリカゲル、水ガラスおよびフュームドシリカからなる群から選択される少なくとも 1 種の珪素化合物であることを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 一項に記載の微粒子複合体の製造方法。

【請求項 9】

前記工程（ⅠⅠ）における界面活性剤（m）がポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、水酸化テトラアルキルアンモニウムおよびハロゲン化テトラアルキルアンモニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種の界面活性剤であることを特徴とする請求項 1 ~ 8 のいずれか 一項に記載の微粒子複合体の製造方法。

30

【請求項 10】

前記有機物（o）が、水酸化テトラ炭化水素アンモニウムおよびハロゲン化テトラ炭化水素アンモニウムからなる群から選択される少なくとも 1 種の有機物であることを特徴とする請求項 4 に記載の微粒子複合体の製造方法。

【請求項 11】

微粒子複合体を含有することを特徴とする水素還元反応触媒であって、  
前記微粒子複合体が、固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体であって、  
前記多孔体の、窒素吸着法によって測定されるマイクロ細孔体積が  $0.002 \text{ cm}^3 / \text{g}$   
以上であり、

40

前記固体微粒子として、金属の微粒子を含み  
前記金属の微粒子が、金、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、クロム、バナジウムおよびモリブデンからなる群から選択される少なくとも 1 種の金属の微粒子であることを特徴とする水素還元反応触媒。

【請求項 12】

微粒子複合体を含有することを特徴とする脱硝反応触媒であって、  
前記微粒子複合体が、固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体であって、  
前記多孔体の、窒素吸着法によって測定されるマイクロ細孔体積が  $0.002 \text{ cm}^3 / \text{g}$   
以上であり、

50

前記固体微粒子として、金属の微粒子を含み

前記金属の微粒子が、金、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、クロム、バナジウムおよびモリブデンからなる群から選択される少なくとも1種の金属の微粒子であることを特徴とする脱硝反応触媒。

【請求項13】

微粒子複合体を含有することを特徴とする脱一酸化炭素反応触媒であって、

前記微粒子複合体が、固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体であって、

前記多孔体の、窒素吸着法によって測定されるミクロ細孔体積が  $0.002 \text{ cm}^3 / \text{g}$  以上であり、

前記固体微粒子として、金属の微粒子を含み

前記金属の微粒子が、金、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、クロム、バナジウムおよびモリブデンからなる群から選択される少なくとも1種の金属の微粒子であることを特徴とする脱一酸化炭素反応触媒。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、微粒子複合体およびその製造方法、並びに該複合体を含有する触媒に関する。

【背景技術】

【0002】

固体微粒子は、そのサイズ、高い表面積を利用して工業的に様々な局面で用いられる。特に、直径がマイクロメートル以下の固体微粒子は、重量あたりの表面積が大きいため、光触媒等の触媒として様々な応用がなされている。

【0003】

有機分子や無機分子の変換や分解を行う触媒への、固体微粒子の応用では、金属、金属酸化物、金属窒化物を問わず、触媒活性を有する物質を固体微粒子として利用することにより、触媒活性が増大することが知られている。

【0004】

光触媒においても、活性物質を固体微粒子化することにより性能の向上が図られている。しかし、固体微粒子は一般にその粒子径が小さくなるほど不安定化し、単独では十分な熱安定性が得られないことが多い。すなわち、加熱により固体微粒子の結晶相の変化・粒子成長・固体微粒子間の融合・表面積の低下などさまざまな現象が起こり、その性能を低下させる。

【0005】

これらを防ぐために、固体微粒子を高表面積の多孔体担体上に分散担持することがよく行なわれている。固体微粒子を担持する方法として、特許文献1には、固体微粒子の原料となる物質を溶媒に溶解し、その溶液を多孔体担体にしみ込ませ、その後乾燥、焼成を経て多孔体細孔内に固体微粒子を生成させ、複合多孔体を得る方法が開示されている。また、非特許文献1には、金属コロイドを多孔体に複合化した例が報告されている。

【0006】

また、特許文献2には、固体微粒子を、多孔体が生成する前の合成媒体中に分散させ、その後合成媒体中で多孔体を生成させることにより微粒子複合体を得る方法が開示されている。

【0007】

しかし、前記方法によって得られる微粒子複合体は、触媒活性や吸着除去機能の観点から未だ改善の余地があった。

【特許文献1】特開2005-270734号公報

【特許文献2】特開2005-314208号公報

10

20

30

40

50

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc. 128, 3027 (2006).

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

本発明は、前記現状に鑑みてなされたものであり、従来の固体微粒子と多孔体とを含む微粒子複合体と比べて、光分解反応、水素還元反応、脱硝反応、脱一酸化炭素反応等の触媒活性および吸着除去機能等に優れた微粒子複合体およびその製造方法ならびに該複合体を含有する触媒を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0009】

本発明者は、前項課題を解決すべく鋭意研究を行った結果、固体微粒子を担持する担体として、ミクロ細孔体積を制御した特定の多孔体を用いることにより、微粒子複合体の触媒活性を向上させることが可能であることを見出し、本発明を完成させた。

【0010】

すなわち、本発明は例えば以下の〔1〕～〔34〕に関する。

〔1〕

固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体であって、前記多孔体の、窒素吸着法によって測定されるミクロ細孔体積が $0.002\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする微粒子複合体。

【0011】

〔2〕

前記多孔体の、窒素吸着法によって測定されるミクロ細孔体積が $0.003\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする〔1〕に記載の微粒子複合体。

【0012】

〔3〕

前記多孔体の、窒素吸着法によって測定されるミクロ細孔体積が $0.005\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする〔1〕または〔2〕に記載の微粒子複合体。

【0013】

〔4〕

固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体であって、前記多孔体が結晶性多孔体であることを特徴とする微粒子複合体。

【0014】

〔5〕

固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体であって、前記多孔体の、窒素吸着法によって測定されるミクロ細孔体積が $0.002\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であり、前記多孔体が結晶性多孔体であることを特徴とする微粒子複合体。

【0015】

〔6〕

前記結晶性多孔体が、ゼオライト、アルミノ磷酸塩(ALPO)、シリコアルミノ磷酸塩(SAPO)、架橋粘土、架橋層状化合物およびヘテロポリ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする〔4〕または〔5〕に記載の微粒子複合体。

【0016】

〔7〕

前記多孔体の細孔直径が、前記固体微粒子の透過型電子顕微鏡によって測定される平均粒径よりも小さいことを特徴とする〔1〕～〔6〕のいずれかに記載の微粒子複合体。

【0017】

〔8〕

前記固体微粒子の透過型電子顕微鏡によって測定される平均粒径が、 $500\text{ nm}$ 以下であることを特徴とする〔1〕～〔7〕のいずれかに記載の微粒子複合体。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 8 】

〔 9 〕

前記固体微粒子の含有量が、前記多孔体と前記固体微粒子との合計 1 0 0 重量%あたり、1 0 ~ 9 8 重量%であることを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 8 〕のいずれかに記載の微粒子複合体。

## 【 0 0 1 9 】

〔 1 0 〕

粉末 X 線回折法により、前記微粒子複合体の回折強度を測定した際の、前記結晶性多孔体に基づく最も強度の強い回折線の強度が、前記固体微粒子に基づく最も強度の強い回折線の強度に対して、3 % 以上の強度を有することを特徴とする〔 4 〕 ~ 〔 9 〕のいずれかに記載の微粒子複合体。

10

## 【 0 0 2 0 】

〔 1 1 〕

前記微粒子複合体中に含まれる多孔体 1 g あたりの微粒子複合体の比表面積が、1 0 ~ 2 0 0 0 m<sup>2</sup> / g (多孔体)であることを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 1 0 〕のいずれかに記載の微粒子複合体。

## 【 0 0 2 1 】

〔 1 2 〕

前記微粒子複合体に含まれる前記多孔体がゼオライトであることを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 1 1 〕のいずれかに記載の微粒子複合体。

20

## 【 0 0 2 2 】

〔 1 3 〕

多孔体を形成しうる成分と、固体微粒子とを加熱する工程を含む操作によって形成されることを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 1 2 〕のいずれかに記載の微粒子複合体。

## 【 0 0 2 3 】

〔 1 4 〕

前記固体微粒子が、触媒機能を有する固体微粒子であることを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 1 3 〕のいずれかに記載の微粒子複合体。

## 【 0 0 2 4 】

〔 1 5 〕

前記固体微粒子が、金属化合物および金属からなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 1 4 〕のいずれかに記載の微粒子複合体。

30

## 【 0 0 2 5 】

〔 1 6 〕

前記金属化合物が、金属酸化物、金属窒化物、金属酸化窒化物および金属硫化物からなる群から選択される少なくとも 1 種を主成分とする固体微粒子であることを特徴とする〔 1 5 〕に記載の微粒子複合体。

## 【 0 0 2 6 】

〔 1 7 〕

前記固体微粒子が、酸化チタンを主成分とする微粒子であることを特徴とする〔 1 〕 ~ 〔 1 6 〕のいずれかに記載の微粒子複合体。

40

## 【 0 0 2 7 】

〔 1 8 〕

前記金属が、金、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、クロム、バナジウムおよびモリブデンからなる群から選択される少なくとも 1 種の金属の微粒子であることを特徴とする〔 1 5 〕に記載の微粒子複合体。

## 【 0 0 2 8 】

〔 1 9 〕

多孔体を生成可能な成分と、固体微粒子とを含有する微粒子含有複合前駆体 ( d ) を、

50

加熱水蒸気雰囲気中もしくは液体の水存在下で、加熱熟成させることにより微粒子含有複合前駆体 ( e ) を形成させる工程 ( I V ) と、

前記微粒子含有複合前駆体 ( e ) から固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体を形成する工程とを有することを特徴とする微粒子複合体の製造方法。

【 0 0 2 9 】

〔 2 0 〕

多孔体を生成可能な成分と、固体微粒子とを含有する微粒子含有複合前駆体 ( d ) を、加熱水蒸気雰囲気中もしくは液体の水存在下で、加熱熟成させることにより微粒子含有複合前駆体 ( e ) を形成させる工程 ( I V ) と、

前記工程 ( I V ) により形成された微粒子含有複合前駆体 ( e ) を焼成し固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体を形成する工程 ( V ) とを有することを特徴とする〔 1 9 〕に記載の微粒子複合体の製造方法。

10

【 0 0 3 0 】

〔 2 1 〕

前記工程 ( I V ) の前に、

固体微粒子および界面活性剤 ( m ) を含む合成媒体 ( n ) 中に珪素化合物 ( b ) を添加し、混合することにより、固体微粒子と珪素化合物 ( b ) とが複合化した微粒子含有複合前駆体 ( c ) を形成させる工程 ( I I ) と、

前記微粒子含有複合前駆体 ( c ) を焼成することにより微粒子含有複合前駆体 ( d ) を得る工程 ( I I I ) とを有することを特徴とする〔 1 9 〕または〔 2 0 〕に記載の微粒子複合体の製造方法。

20

【 0 0 3 1 】

〔 2 2 〕

前記工程 ( I I ) の前に、

合成媒体 ( l ) と、該媒体 ( l ) 中に溶解または分散した有機シラン化合物 ( a ) とを含有する液体、ゾルまたはゲル状物質に、未処理固体微粒子を混合分散させ、有機シラン化合物 ( a ) と未処理固体微粒子とを反応させ、固体微粒子を得る工程 ( I ) を有することを特徴とする〔 1 9 〕～〔 2 1 〕のいずれかに記載の微粒子複合体の製造方法。

【 0 0 3 2 】

〔 2 3 〕

前記工程 ( I V ) における加熱熟成を、多孔体の鑄型剤となる有機物 ( o ) の存在下で行うことを特徴とする〔 1 9 〕～〔 2 2 〕のいずれかに記載の微粒子複合体の製造方法。

30

【 0 0 3 3 】

〔 2 4 〕

前記微粒子複合体に含まれる多孔体が結晶性多孔体であることを特徴とする〔 1 9 〕～〔 2 3 〕のいずれかに記載の微粒子複合体の製造方法。

【 0 0 3 4 】

〔 2 5 〕

微粒子含有複合前駆体 ( d ) がメソポーラスシリカおよびメソポーラスシリカアルミナからなる群から選択される少なくとも1種の成分を含むことを特徴とする〔 1 9 〕～〔 2 4 〕のいずれかに記載の微粒子複合体の製造方法。

40

【 0 0 3 5 】

〔 2 6 〕

前記工程 ( I ) の有機シラン化合物 ( a ) がモノアルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン、モノアルキルトリハロゲン化シラン、ジアルキルジハロゲン化シランおよびトリアルキルモノハロゲン化シランからなる群から選択される少なくとも1種のシラン化合物であることを特徴とする〔 2 2 〕～〔 2 5 〕のいずれかに記載の微粒子複合体の製造方法。

【 0 0 3 6 】

〔 2 7 〕

50

前記工程(II)における珪素化合物(b)がテトラ炭化水素オキシシラン、シリカ、シリカアルミナ、シリカゲル、水ガラスおよびフュームドシリカからなる群から選択される少なくとも1種の珪素化合物であることを特徴とする〔21〕～〔26〕のいずれかに記載の微粒子複合体の製造方法。

【0037】

〔28〕

前記工程(II)における界面活性剤(m)がポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、水酸化テトラアルキルアンモニウムおよびハロゲン化テトラアルキルアンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種の界面活性剤であることを特徴とする〔21〕～〔27〕のいずれかに記載の微粒子複合体の製造方法。

10

【0038】

〔29〕

前記有機物(o)が、水酸化テトラ炭化水素アンモニウムおよびハロゲン化テトラ炭化水素アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種の有機物であることを特徴とする〔23〕～〔28〕のいずれかに記載の微粒子複合体の製造方法。

【0039】

〔30〕

〔1〕～〔18〕のいずれかに記載の微粒子複合体を含有することを特徴とする触媒。

〔31〕

〔1〕～〔17〕のいずれかに記載の微粒子複合体を含有することを特徴とする光分解反応触媒。

20

【0040】

〔32〕

〔1〕～〔15〕、〔18〕のいずれかに記載の微粒子複合体を含有することを特徴とする水素還元反応触媒。

【0041】

〔33〕

〔1〕～〔15〕、〔18〕のいずれかに記載の微粒子複合体を含有することを特徴とする脱硝反応触媒。

【0042】

〔34〕

〔1〕～〔15〕、〔18〕のいずれかに記載の微粒子複合体を含有することを特徴とする脱一酸化炭素反応触媒。

30

【発明の効果】

【0043】

本発明の微粒子複合体は、従来の微粒子複合体と比べて、光分解反応、水素還元反応、脱硝反応、脱一酸化炭素反応等の触媒活性および吸着除去機能に優れるという特徴を有している。本発明の微粒子複合体は、前記特徴を有しているため、従来の微粒子複合体と比べて、微粒子複合体に吸着された分子が固体微粒子の有する触媒活性により速やかに反応するという特徴を有している。

40

【発明を実施するための最良の形態】

【0044】

次に本発明について具体的に説明する。

[微粒子複合体]

本発明の微粒子複合体は、固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体であって、前記多孔体の、窒素吸着法によって測定されるミクロ細孔体積が $0.002\text{ cm}^3/\text{g}$ 以上であることを特徴とする。

【0045】

また、本発明の微粒子複合体は、固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体であって、前記多孔体が結晶性多孔体であることを特徴とするものであってもよい。

50

さらに本発明の微粒子複合体は、固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体であって、前記多孔体の、窒素吸着法によって測定されるミクロ細孔体積が  $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上であり、前記多孔体が結晶性多孔体であることを特徴とするものが好ましい。

【0046】

本発明の微粒子複合体に含有される多孔体の、ミクロ細孔体積および全細孔体積は窒素吸着法により測定することができる。窒素吸着法による多孔体のミクロ細孔体積および全細孔体積の測定法は以下の通りである。また、前記多孔体の細孔直径を全細孔体積およびBET比表面積から計算することができる。

【0047】

測定温度は液体窒素温度(77K)である。充分脱気処理した試料に窒素ガスを触れさせる。窒素相対圧ゼロから段階的に増加させ、0.9程度以上まで上げたあと、段階的に減少させる。これにより窒素相対圧と窒素吸着量との関係、すなわち吸着等温線を求める。

10

【0048】

この方法は、多孔体の細孔を調べる方法として一般的に用いられている。吸着量の計算は、器体積、圧力、窒素導入量から計算する定用法がよくもちいられるが、これにかぎられることはなく、試料重量の変化により吸着量を測定する重量法などを用いることも可能である。

【0049】

上記の方法により、窒素圧力を増加させたときに得られる吸着等温線と、窒素圧力を減少させたときに得られる吸着等温線の2つがえられる。両者に乖離があることをヒステリシスが生じているというが、ヒステリシスがあるばあいは、圧力を増加させたときにえられる吸着等温線を用いて細孔を解析する。

20

【0050】

窒素吸着等温線の測定用には、測定装置が多数販売されているが、例えば、日本ベル製高精度ガス吸着装置、BELSORP-mini(ベルソープmini)を使用することができる。

【0051】

窒素吸着等温線から細孔直径の分布を解析する方法はC I法、B J H法、D H法など複数提案され使用されているが、これらはミクロ細孔に適用できない欠点がある。ミクロ細孔とは、国際純正応用科学連合(IUPAC)による定義のとおり、細孔直径2nm以下の細孔のことである。ミクロ細孔体積を求める方法に、 $s$ (アルファエス)プロットを用いる計算法がある。これは、ミクロ細孔体積を容易に計算できるすぐれた方法であり、これを用いる。

30

【0052】

この方法は、例えばF. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing 著「Adsorption by powder and porous solid」アカデミックプレス(1999)第8章~9章にのべられている。窒素吸着等温線  $s = 1$  付近のデータを  $s = 0$  へ外挿してミクロ細孔体積を求めることができる。

【0053】

本発明の微粒子複合体が含有する多孔体のミクロ細孔体積は、 $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上であり、好ましくは  $0.003 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上、より好ましくは  $0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$  以上である。ミクロ細孔堆積が前記範囲にあることにより、微粒子複合体を含有する下記触媒は、分子吸着特性が格段に向上し、触媒活性に優れる。本発明の触媒が、触媒活性に優れる理由は、前記多孔体が前記範囲の細孔を有することにより、分子を細孔内に吸着濃縮し、変換や分解が行われる有機物が効率よく、触媒の活性点である固体微粒子表面に接触するためであると本発明者らは推定した。

40

【0054】

本発明の微粒子複合体が含有する多孔体の全細孔体積は、 $s$ (アルファエス)プロットの外挿から求めることができるが、より簡便かつ確実な方法として、相対圧0.9の

50



時の窒素吸着量から算出する方法を用いる。また、本発明の微粒子複合体が含有する多孔体の細孔直径 ( $d$ ) は、円筒細孔に用いる式  $d = 4V/S$  より算出できる。(ここで、 $V$  は複合体単位重量あたりの全細孔体積であり、 $S$  は B E T 法により求めた比表面積である)  $s$  プロットは正確であるが、細孔径分布が広い試料には適用が難しい場合があるが、上記方法は、適用範囲が広い。

**【0055】**

なお、多孔体のミクロ細孔体積の上限としては、特に限定は無いが、多孔体の機械的強度等の観点から通常は  $10 \text{ cm}^3/\text{g}$  以下である。

また、前記多孔体は、ミクロ細孔をもつものが好ましく、SBA-15 (メソポーラスシリカ) などのミクロ細孔を含むメソポーラス物質も好適に用いることができる。

さらに、前記多孔体は、結晶性多孔体であることが好ましく、マイクロポーラスクリスタルであることがより好ましい。微粒子複合体に含まれる多孔体が結晶性多孔体であると、該多孔体の有する細孔直径が均一になる傾向があり、該微粒子複合体を含有する触媒の触媒活性に優れるため好ましい。

**【0056】**

なお、本発明において、マイクロポーラスクリスタルとはゼオライトやアルミノ燐酸塩 (ALPO)、シリコアルミノ燐酸塩 (SAPO)、ヘテロポリ酸塩など、結晶性でありながら、その結晶内部にミクロ細孔が存在する物質群を意味する。

**【0057】**

前記結晶性多孔体としては、ゼオライト、アルミノ燐酸塩 (ALPO)、シリコアルミノ燐酸塩 (SAPO)、架橋粘土、架橋層状化合物およびヘテロポリ酸塩からなる群から選ばれる少なくとも1種であることが好ましく、ゼオライトを用いることがより好ましい。結晶性多孔体として、これらを用いると、微粒子複合体の吸着能力の向上の観点から好ましい。

**【0058】**

前記ゼオライトとしては、例えば、MFI型ゼオライト (シリカライト、Na-ZSM-5、H-ZSM-5、Ca-ZSM5 など)、X型ゼオライト、Y型ゼオライト、ベータ型ゼオライト、モルデナイト、チャバサイト、VPI-5、 $\text{AlPO}_4$ -5、架橋モンモリロナイト等が挙げられる。

**【0059】**

前記多孔体の前記細孔直径が、前記固体微粒子の透過型電子顕微鏡によって測定される平均粒径よりも小さいことが好ましい。

また前記固体微粒子の透過型電子顕微鏡によって測定される平均粒径が、 $500 \text{ nm}$  以下であることが好ましく、 $3 \sim 100 \text{ nm}$  であることがより好ましい。前記多孔体の細孔直径が固体微粒子の平均粒径よりも大きいと、固体微粒子の安定性が悪くなる傾向があり好ましくない。また固体微粒子の平均粒径が前記範囲を上回ると、固体微粒子の表面積が小さくなる傾向があり、触媒活性が低くなる場合がある。

**【0060】**

前記固体微粒子の含有量が、前記多孔体と前記固体微粒子との合計  $100$  重量%あたり、 $10 \sim 98$  重量%であることが好ましく、 $30 \sim 95$  重量%であることがより好ましい。前記範囲内では、固体微粒子が好適に安定化され、かつ効果的に触媒活性を発揮することができるため好ましい。

**【0061】**

本発明の微粒子複合体は、粉末X線回折法により、前記微粒子複合体の回折強度を測定した際の、前記結晶性多孔体に基づく最も強度の強い回折線の強度が、前記固体微粒子に基づく最も強度の強い回折線の強度に対して、 $3\%$  以上の強度を有することが好ましく、 $10\%$  以上の強度を有することがより好ましい。

**【0062】**

前記範囲内では、固体微粒子が好適に安定化され、かつ効果的に触媒活性を発揮することができるため好ましい。前記固体微粒子に基づく最も強度の強い回折線の強度に対する

10

20

30

40

50

前記結晶性多孔体に基づく最も強度の強い回折線の強度の上限としては、特に限定はないが、微粒子複合体の多孔体含有率の観点から通常は2000%以下である。

【0063】

また、本発明の微粒子複合体の比表面積は、前記微粒子複合体中に含まれる多孔体1gあたり、 $10 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$  (多孔体)であることが好ましく、 $30 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$  (多孔体)であることが好ましい。

【0064】

なお、前記微粒子複合体中に含まれる多孔体1gあたりの微粒子複合体の比表面積は、以下の式により求められる。

多孔体1gあたりの微粒子複合体の比表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$  (多孔体)] = 微粒子複合体の比表面積 [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]  $\times$  [100 (wt%) / 微粒子複合体中に含まれる多孔体 (wt%)]

本発明において、多孔体1gあたりの微粒子複合体の比表面積が前記範囲内であると、吸着能力および触媒活性がすぐれるため好ましい。

【0065】

本発明の微粒子複合体に含まれる前記多孔体がゼオライトであることが好ましく、MFI型ゼオライトであることがより好ましい。多孔体として、ゼオライトを用いると、微粒子複合体の吸着能力および触媒活性が大きくなるので好ましい。

【0066】

前記多孔体としては、シリカ成分を含有することが好ましく、多孔体100重量%あたり、シリカ成分の含有量が30~100重量%であることが好ましく、60~100重量%であることがより好ましい。前記範囲内では微粒子複合体の分子吸着特性および触媒活性に優れる。

【0067】

本発明の微粒子複合体を構成する前記固体微粒子は、触媒機能を有する固体微粒子であることが好ましい。

前記固体微粒子としては、金属化合物および金属からなる群から選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0068】

前記金属化合物としては、金属酸化物、金属窒化物、金属酸化窒化物および金属硫化物からなる群から選択される少なくとも1種を主成分とする固体微粒子であることが好ましい。

【0069】

具体的には、前記固体微粒子が、酸化チタンを主成分とする微粒子であることが好ましい。

本発明の微粒子複合体を構成する固体微粒子が金属化合物、好ましくは酸化チタンであるときには、本発明の微粒子複合体は光触媒反応、とくに有機化合物の光分解反応にとくに優れた触媒活性を発揮することができる。特に固体微粒子が酸化チタンである微粒子複合体を塗布またはコーティングした基材は光分解反応の効果が著しい。このため前記微粒子複合体を塗布またはコーティング施した建材、外装材、内装材、衛生機器等は、汚れを光分解することが可能であり、長期間美観を保持することができる。

【0070】

また、本発明の微粒子複合体を構成する固体微粒子が金属である場合は、本発明の微粒子複合体は、水素還元反応、脱硝反応、脱一酸化炭素反応等の触媒活性に優れるという特長を有する。

【0071】

前記固体微粒子が金属である場合には、前記金属としては、金、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、オスミウム、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、クロム、バナジウムおよびモリブデンからなる群から選択される少なくとも1種の金属の微粒子であることが好ましく、特に金、白金、パラジウム、イリジウム、ロジウムおよびルテニウムからなる群から選ばれた少なくとも1種の金属の微粒子であることが好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0072】

本発明の微粒子複合体の製造方法としては、特に限定はないが、微粒子複合体は多孔体を形成しうる成分と、固体微粒子とを加熱する工程を含む操作によって形成されることが好ましく、多孔体を形成しうる成分と、固体微粒子とを80以上で加熱する工程を含む操作によって形成されることがより好ましい。

## 【0073】

本発明の微粒子複合体は、例えば以下の方法により製造することができる。

## [微粒子複合体の製造方法]

本発明の微粒子複合体の製造方法は、多孔体を生成可能な成分と、固体微粒子とを含有する微粒子含有複合前駆体(d)を、加熱水蒸気雰囲気中もしくは液体の水存在下で、加熱熟成させることにより微粒子含有複合前駆体(e)を形成させる工程(IV)と、前記微粒子含有複合前駆体(e)から固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体を形成する工程とを有することを特徴とし、多孔体を生成可能な成分と、固体微粒子とを含有する微粒子含有複合前駆体(d)を、加熱水蒸気雰囲気中もしくは液体の水存在下で、加熱熟成させることにより微粒子含有複合前駆体(e)を形成させる工程(IV)と、前記工程(IV)により形成された微粒子含有複合前駆体(e)を焼成し固体微粒子と多孔体とを含有する微粒子複合体を形成する工程(V)とを有することが好ましい。

10

## 【0074】

本発明の製造方法は、前記工程(IV)の前に、固体微粒子および界面活性剤(m)を含む合成媒体(n)中に珪素化合物(b)を添加し、混合することにより、固体微粒子と珪素化合物(b)とが複合化した微粒子含有複合前駆体(c)を形成させる工程(II)と、前記微粒子含有複合前駆体(c)を焼成することにより微粒子含有複合前駆体(d)を得る工程(III)とを有することが好ましい。

20

## 【0075】

また前記工程(II)の前に、合成媒体(1)と、該媒体(1)中に溶解または分散した有機シラン化合物(a)とを含有する液体、ゾルまたはゲル状物質に、未処理固体微粒子を混合分散させ、有機シラン化合物(a)と未処理固体微粒子とを反応させ、固体微粒子を得る工程(I)を有することがより好ましい。

## 【0076】

工程(I)において、合成媒体(1)としては、炭化水素媒体を用いることが好ましく、芳香族炭化水素媒体を用いることがより好ましい。合成媒体(1)としては、具体的にはトルエン、ヘキサンおよびシクロヘキサン等を用いることが好ましく、トルエンを用いることがより好ましい。

30

## 【0077】

有機シラン化合物(a)としては、モノアルキルトリアルコキシシラン、ジアルキルジアルコキシシラン、トリアルキルモノアルコキシシラン、モノアルキルトリハロゲン化シラン、ジアルキルジハロゲン化シランおよびトリアルキルモノハロゲン化シランからなる群から選択される少なくとも1種のシラン化合物であることが好ましい。具体的には、オクタデシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン等を用いることが好ましい。これらの有機シラン化合物(a)は、工程(I)において、未処理固体微粒子の表面を効率的に疎水化するため好ましい。

40

## 【0078】

工程(I)において、合成媒体(1)と、該媒体(1)中に溶解または分散した有機シラン化合物(a)とを含有する液体、ゾルまたはゲル状物質は、例えば前記合成媒体に前記有機シラン化合物(a)を添加し、混合することにより調整される。

## 【0079】

前記液体、ゾルまたはゲル状物質の中でも液体であることが、有機シラン化合物(a)と未処理固体微粒子との反応効率の観点から好ましい。

未処理固体微粒子としては、金属酸化物、金属窒化物、金属酸化窒化物および金属硫化物からなる群から選択される少なくとも1種の未処理固体微粒子であることが好ましい。

50

具体的には、酸化チタンの微粒子等が用いられる。本発明の製造方法においては、未処理固体微粒子を、工程（Ⅰ）により、有機シラン化合物（a）と反応させることにより、未処理固体微粒子の表面に有機基が修飾された、固体微粒子を得た後に、該固体微粒子を工程（Ⅱ）に用いることが好ましい。

【0080】

工程（Ⅰ）において、未処理固体微粒子を前記液体、ゾルまたはゲル状物質に分散させる際には超音波により分散させることが好ましい。

また、工程（Ⅰ）において、有機シラン化合物（a）と未処理固体粒子とを反応させる際の反応温度は20～150であることが好ましく、50～145であることがより好ましい。また反応時間は、通常0.5～60時間であり、0.5～30時間であることが好ましい。前記条件で反応を行うと、未処理固体微粒子と、有機シラン化合物（a）とが、十分に反応するため、好ましい。

10

【0081】

界面活性剤（m）としては、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、水酸化テトラアルキルアンモニウムおよびハロゲン化テトラアルキルアンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種の界面活性剤が好ましい。中でもテトラアルキルアンモニウムブロミド、テトラアルキルアンモニウムクロリド、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマーがより好ましいが、メソポーラスシリカの合成に一般に用いられているものは好適にもちいることができる。具体的にはセチルトリメチルアンモニウムブロミド、ドデシルトリメチルアンモニウムブロミド等が好ましい。これらの界面活性剤（m）はメソ細孔を効率よく生成させるため好ましい。

20

【0082】

合成媒体（n）としては、水性媒体であることが好ましい。水性媒体としては例えば、pHを調整する目的で水にアンモニア、水酸化ナトリウム等が添加された媒体が挙げられる。前記工程（Ⅱ）においては、pHが9～12であることが好ましい。また、逆にpHが1～5でもよい。pHが前記範囲内であるとシリカが容易に析出するため好ましい。

【0083】

珪素化合物（b）としては、テトラ炭化水素オキシシラン、シリカ、シリカアルミナ、シリカゲル、水ガラスおよびフュームドシリカからなる群から選択される少なくとも1種の珪素化合物であることが好ましい。具体的には、テトラアルコキシシラン、テトラハロゲン化シランが挙げられる。これに他の金属のアルコキシドや塩化物をくわえてもよい。中でもテトラエトキシシランが好ましい。これらの珪素化合物（b）はシリカを容易に生成するため好ましい。

30

【0084】

工程（Ⅱ）において、固体微粒子および界面活性剤（m）を含む合成媒体（n）を得る際に、合成媒体（n）中に固体微粒子を添加した後に、超音波を照射し、固体微粒子を合成媒体（n）中に分散させることが好ましい。

【0085】

前記固体微粒子および界面活性剤（m）を含む合成媒体（n）に珪素化合物（b）を添加した後、混合する際の温度は、0～90であることが好ましく、20～50であることがより好ましい。また混合に要する時間は、通常0.5秒～5時間、混合後に熟成させる時間は時間は通常0～10時間、好ましくは0.5～3時間である。前記範囲内ではシリカが効率よく生成し熟成されるため好ましい。

40

【0086】

工程（Ⅲ）において、工程（Ⅱ）で得られた微粒子含有複合前駆体（c）を焼成することにより、多孔体を生成可能な成分と、固体微粒子とを含有する微粒子含有複合前駆体（d）を得るが、焼成する際の温度が400～700であることが好ましく、450～600であることが好ましい。また、焼成時間は、通常1～20時間であり、2～8時間である。前記条件で焼成すると効率よく有機物を除去できるうえ、多孔体の骨格をつくる化学結合を効率よく生成させるため好ましい。また、微粒子含有複合前駆体（d）

50

は、メソポーラスシリカおよびメソポーラスシリカアルミナからなる群から選択される少なくとも1種の成分を含むことが好ましい。

【0087】

工程(IV)において、微粒子含有複合前駆体(d)を加熱水蒸気雰囲気中もしくは液体の水存在下で、加熱熟成させることにより微粒子含有複合前駆体(e)を得ることができる。この工程は、通常ドライゲルコンバージョン法で行われる。ドライゲルコンバージョン法とは、ゼオライト合成の原料混合物を乾燥することにより得たドライゲルを水蒸気等で処理することによりゼオライトを結晶化する方法である。本発明の製造方法において、工程(IV)を有することにより得られる微粒子複合体に含まれる多孔体を結晶性多孔体として形成することができるため好ましい。なお、ドライゲルコンバージョン法を行うための装置の概念図の一例を図1に示す。

10

【0088】

工程(IV)において、加熱熟成を行う際の温度は、100~250であることが好ましく120~200であることがより好ましい。また、加熱熟成を行う時間は、通常0~1000時間であり、2~200時間であることが好ましい。

【0089】

また、前記工程(IV)における加熱熟成を、多孔体の鋳型剤となる有機物(o)の存在下で行うことが好ましい。有機物(o)の存在下で加熱熟成を行うと多孔体が生成しやすいため好ましい。

【0090】

20

前記工程(IV)において、有機物(o)としては、水酸化テトラ炭化水素アンモニウムおよびハロゲン化テトラ炭化水素アンモニウムからなる群から選択される少なくとも1種の有機物を用いることが好ましく、テトラアルキルアンモニウムブロミドおよびテトラアルキルアンモニウムヒドロキシドからなる群から選択される少なくとも1種の有機物を用いることがより好ましい。具体的には、テトラプロピルアンモニウムブロミドおよびテトラプロピルアンモニウムヒドロキシドからなる群から選択される少なくとも1種の有機物を用いることが特に好ましい。

【0091】

なお、前記工程(IV)において、有機物(o)を共存させる方法としては、例えば微粒子含有複合前駆体(d)を有機物(o)を含む水溶液に添加し、超音波を照射することにより微粒子含有複合前駆体(d)を溶液中に分散させた後に、該溶液を蒸発乾固する方法が挙げられる。

30

【0092】

前記工程(V)において、粒子含有複合前駆体(e)を焼成する際の焼成温度は400~700であることが好ましく、450~600であることがより好ましい。また、焼成時間は、通常0.5~30時間であり、1~10時間であることが好ましい。前記条件で焼成を行うことにより、効率よく有機物を除去できるうえ、多孔体の骨格をつくる化学結合を効率よく生成させる。

【0093】

[触媒]

40

本発明の触媒は、前記微粒子複合体を含有する。触媒としては、前記微粒子複合体を単独で用いてもよく、金属酸化物等の担体等と共に用いてもよい。

【0094】

本発明の微粒子複合体を含む触媒は、前記固体微粒子が金属化合物、より好ましくはTiO<sub>2</sub>を含む場合には、光分解反応触媒として好適である。このような微粒子複合体を含む、本発明の触媒を用いる態様としては例えば、アルコールやアルデヒドなどの有機物等の試料を含む気体に、触媒を接触した状態で保持し、固体微粒子が活性化する波長の光を触媒に照射することにより、有機物質を変換や分解する態様が挙げられる。前記有機物としては、具体的にはアセトアルデヒドや2-プロパノールが挙げられる。

【0095】

50

本発明の微粒子複合体を含む触媒は、前記固体微粒子が金属の微粒子を含む場合には、水素還元反応触媒、脱硝反応触媒、脱一酸化炭素反応触媒等として好適である。

前記微粒子複合体に含まれる固体微粒子としては、Pt、Pd、Ru、Rh、Ir、Ni、Cu、Zn、Co、Mo、の金属粒子やその酸化物、酸化チタン担持酸化バナジウム等の一般に触媒として用いられている粒子を用いることができ、本発明の触媒は、前記固体微粒子に由来する触媒活性を有するため、固体微粒子に応じた様々な反応触媒として用いることができる。

【0096】

〔実施例〕

次に本発明について実施例を示してさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

【実施例1】

【0097】

〔微粒子複合体(MFI/P25-M)の製造〕

TiO<sub>2</sub> (製品名: P-25、Degussa (デグサ) 製、粒子直径20 - 30 nm) (以下、P25とも記す) 2gを200 で2時間真空乾燥させた。

【0098】

Ar雰囲気中、真空乾燥を行った前記TiO<sub>2</sub>、2gおよびオクタドデシルトリエトキシシラン5gを、トルエン(溶媒)30gに添加し、24時間還流を行い、表面をオクタドデシル基で有機修飾されたTiO<sub>2</sub>(CP18-P25)、約2gを得た。

【0099】

セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTABr)水溶液(水46gにCTABr 0.8gを溶解)中にCP18-P25を1.54g添加した(アンモニア水によりpHは11.8に調整)。該液に超音波を20分間照射し、CP18-P25を分散させた。その後テトラエトキシシラン(TEOS)を3.38g加え1時間攪拌した。その後、生成物を濾過し、イオン交換水で洗浄した後、10時間80 の条件で加熱乾燥を行い、乾燥した生成物を540、で6時間焼成し、微粒子含有複合前駆体(d)であるメソ多孔シリカ(MCM-41)/TiO<sub>2</sub>複合体(MCM/P25)を得た。

【0100】

なお、MCM/P25中のTiO<sub>2</sub>含有量は60wt%であった。

テトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)水溶液(水10gにTPABr、0.053gを溶解)中にMCM/P25を0.255g添加し、超音波を20分間照射し、MCM/P25を分散させた。その溶液を70 で乾固し、粉末を得た。該粉末をオートクレーブを用いて、H<sub>2</sub>Oとエチレンジアミン(EDA)とを含む雰囲気下で、175 で96時間熟成させた(ドライゲルコンバージョン法)。

【0101】

なお、ドライゲルコンバージョン法を行った装置の概念図を図1に示す。

熟成させた後、80、10時間加熱乾燥を行い、熟成させた粉末を得た。その後熟成させた粉末を540 で10時間焼成して、シリカライトとTiO<sub>2</sub>との複合体(MFI/P25-M)を得た。酸化チタン含有量は60wt%であった。

【0102】

〔窒素吸着測定〕

得られたMFI/P25-Mを30mgとり、真空加熱(200)排気を行った後、窒素吸着測定装置(日本ベル株式会社 高精度ガス吸着装置BELSORP-mini)により、MFI/P25-Mの比表面積、ミクロ細孔体積、及び全細孔体積を求めた。

<測定条件>

測定方式	: 定容量型ガス吸着法
吸着ガス	: 窒素
前処理条件	: 200 で2時間真空排気
測定プログラム	: 吸脱着等温線測定

10

20

30

40

50

解析プログラム : 吸脱着等温線測定  
 B E T 法による比表面積の算出  
 s プロットによるミクロ細孔体積の算出  
 相対圧 0 . 9 の時の窒素吸着量から全細孔体積の算出  
 初期導入量 :  $1 . 5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$   
 測定相耐圧範囲 : 0 ~ 1 . 0  
 サンプル量 : 3 0 m g  
 M F I / P 2 5 - M の比表面積は、 $1 7 8 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、ミクロ細孔体積は、 $0 . 0 5 5 \text{ cm}^3 / \text{g}$ 、全細孔体積は、 $0 . 1 2 2 \text{ cm}^3 / \text{g}$ であった。

## 【 0 1 0 3 】

10

上記全細孔体積および比表面積から算出した、細孔直径は平均 2 . 7 n m であった。

上記 M F I / P 2 5 - M の酸化チタン含有量および比表面積から算出した、多孔体 1 g あたりの M F I / P 2 5 - M の表面積は、 $4 4 5 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

## 【 0 1 0 4 】

〔 T E M 像観察 〕

得られた M F I / P 2 5 - M の T E M 像を透過型電子顕微鏡 ( 日本電子株式会社 E L E C T R O N M I C R O S C O P E J E M - 2 0 1 0 ) を用いて下記条件で観察した。

## 【 0 1 0 5 】

M F I / P 2 5 - M に含まれる固体微粒子の平均粒径は 2 5 n m であった。

20

〔 粉末 X 線回折測定 〕

得られた M F I / P 2 5 - M をガラスキャピティーにのせて下記条件で測定した。

&lt; 使用機器 &gt;

株式会社マックサイエンス製 粉末エックス線回折測定装置 M 1 8 X H F - S R A

&lt; 測定条件 &gt;

測定方法 : 連続スキャン法

回転陰極 : C u K 1 = 1 . 5 4 0 5

測定範囲 : 2 1 . 5 ~ 1 0

サンプリング間隔 : 0 . 0 0 6 0 d e g r e e

スキャン速度 : 1 . 5 0 0 0 d e g / m i n

30

エックス線管球電圧 : 4 0 k V

エックス線管球電圧 : 1 5 0 m A

発散スリット : 0 . 5 0 d e g

散乱スリット : 0 . 5 0 d e g

受光スリット : 0 . 1 5 m m

グラフィートモノクロメーター

前記条件で M F I / P 2 5 - M の回折強度を測定した際の、結晶性多孔体に基づく最も強度の強い回折線の強度は、固体微粒子に基づく最も強度の強い回折線の強度に対して、8 7 % の強度であった。

## 【 0 1 0 6 】

40

〔 光分解反応触媒を用いた分解実験 〕

得られた M F I / P 2 5 - M を 3 5 m g 用いて触媒活性を調べた。

M F I / P 2 5 - M に少量の水を加え、該液を塗布し、乾燥したスライドガラスを硬質ガラス製反応器 (  $1 0 0 \text{ cm}^3$  ) 中に設置した。

## 【 0 1 0 7 】

硬質ガラス製反応器には、光源として 5 0 0 W X e ランプを設置した。

硬質ガラス製反応器に、2 - プロパノールを  $2 . 1 6 \times 1 0^{-6} \text{ mol}$  ( 5 7 0 p p m ) 導入した。

## 【 0 1 0 8 】

2 - プロパノールの濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。

50

2 - プロパノールを導入後、90分後、500W Xeランプを点灯した。

2 - プロパノール、アセトンおよびCO<sub>2</sub>の濃度変化をガスクロマトグラフィーで測定した。結果を図3に示す。

【実施例2】

【0109】

〔微粒子複合体(MFI/P25-S)の製造〕

トリブロックコポリマーP123(ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー、BASF社製)2.2gを希塩酸(濃度4.8%)81gに溶解した。次いで、実施例1と同様の方法で得たCP18-P25を2g加え、超音波を20分間照射し、分散させた。その溶液に、テトラエトキシシラン4.36gを加え20時間攪拌した。その後、その溶液を80℃に保ち、24時間保持した。その後該溶液をろ過、洗浄し、10時間加熱乾燥した後、540℃で焼成して、微粒子含有複合前駆体(d)であるメソ多孔シリカ(SBA)/TiO<sub>2</sub>複合体(SBA/P25)を得た。

10

【0110】

なお、SBA/P25中のTiO<sub>2</sub>含有量は60wt%であった。

テトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr)水溶液(TPABr0.1gを水10gに溶解)中にSBA/P25を0.5g添加し、超音波を20分間照射し、SBA/P25を分散させた。その溶液を70℃で乾固し、粉末を得た。該粉末をオートクレーブを用いて、H<sub>2</sub>Oとエチレンジアミン(EDA)とを含む雰囲気下で、175℃で96時間熟成させた(ドライゲルコンバージョン法)。

20

【0111】

なお、ドライゲルコンバージョン法を行った装置の概念図を図1に示す。

熟成させた後、80℃、10時間加熱乾燥を行い、熟成させた粉末を得た。その後熟成させた粉末を540℃で6時間焼成して、シリカライトとTiO<sub>2</sub>との複合体(MFI/P25-S)を得た。酸化チタン含有量は60wt%であった。

【0112】

〔窒素吸着測定〕

実施例1と同様にMFI/P25-Sの比表面積、ミクロ細孔体積、及び全細孔体積を求めた。

【0113】

MFI/P25-Sの比表面積は106m<sup>2</sup>/g、ミクロ細孔体積は0.034cm<sup>3</sup>/g、全細孔体積は0.091cm<sup>3</sup>/gであった。

30

上記全細孔体積および比表面積から算出した、細孔直径は平均3.4nmであった。

【0114】

上記MFI/P25-Sの酸化チタン含有量および比表面積から算出した、多孔体1gあたりのMFI/P25-Sの表面積は、268m<sup>2</sup>/gであった。

〔TEM像観察〕

実施例1と同様にMFI/P25-SのTEM像を透過型電子顕微鏡(日本電子株式会社ELECTRON MICROSCOPE JEM-2010)を用いて観察した。

【0115】

MFI/P25-Sに含まれる固体微粒子の平均粒径は25nmであった。

40

〔粉末X線回折測定〕

実施例1と同様にMFI/P25-Sの粉末X線回折測定を行った。

【0116】

MFI/P25-Sの回折強度を測定した際の、結晶性多孔体に基づく最も強度の強い回折線の強度は、固体微粒子に基づく最も強度の強い回折線の強度に対して、87%の強度であった。

【0117】

〔光分解反応触媒を用いた分解実験〕

実施例1と同様に得られたMFI/P25-Sの触媒活性を調べた。結果を図3に示す

50



。

## 【0118】

## 〔比較例1〕

前記MFI/P25-M、35mgに変えて、P25を20mg用いた以外は実施例1と同様に光分解反応触媒を用いた分解実験を行った。結果を図3に示す。

## 【0119】

## 〔比較例2〕

前記MFI/P25-M、35mgに変えて、P25を20mgと、シリカライト15mgとを混合して得られた混合物（葉さじを用いて粉末状態で混合）を35mg用いた以外は実施例1と同様に光分解反応触媒を用いた分解実験を行った。結果を図3に示す。

10

## 【0120】

図3より明らかなように、MFI/P25-M、MFI/P25-Sおよび混合物を用いた場合には、光照射前に2-プロパノールの濃度を低減することができた。これはシリカライト（メソ多孔シリカ）の吸着力によるものと考えられる。

## 【0121】

また、2-プロパノールの分解反応における反応中間物であるアセトンの濃度もMFI/P25-M、MFI/P25-Sおよび混合物を用いた場合には、低減することができた。これも同様にシリカライト（メソ多孔シリカ）の吸着力によるものと考えられる。

## 【0122】

さらに、MFI/P25-MおよびMFI/P25-Sは、混合物に比べて大きなCO<sub>2</sub>生成速度を有しており、P25のみで用いた場合と比べ略同等であった。

20

以上より、本発明の微粒子複合体は、ゼオライトの吸着効果と光分解反応触媒としての触媒活性とを両立した有用な触媒材料である。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0123】

本発明の微粒子複合体は、高い分子選択性を有する。よって、有害な有機物質の選択的分解ができ、水や空気から極低濃度の有害物質を選択的に除去することができる。この技術は、あらゆる分野での浄化、有害物質除去に利用することができる。とくに空気中の有機物を空気から吸着除去し、光照射下で効率的に分解できる。

## 【図面の簡単な説明】

30

## 【0124】

【図1】ドライゲルコンバージョン法を行うための装置の概念図である。

【図2】MFI/P25-MおよびMFI/P25-Sの粉末X線回折測定により得られた回折線スペクトルを示す。

【図3】実施例および比較例の光分解反応触媒を用いた分解実験の結果を示す図である。

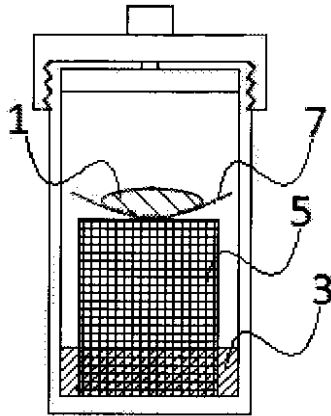
## 【符号の説明】

## 【0125】

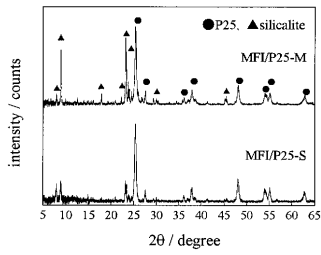
- 1・・・微粒子含有複合前駆体（d）
- 3・・・H<sub>2</sub>Oおよびエチレンジアミン（EDA）
- 5・・・ステンレスメッシュ
- 7・・・ポリテトラフルオロエチレン・ボード

40

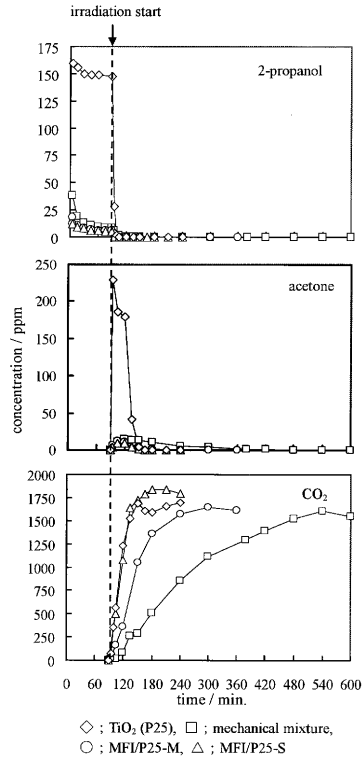
【 1 】



【 2 】



【 3 】



---

フロントページの続き

審査官 佐藤 哲

(56)参考文献 特開2005-314208(JP,A)  
特許第3341011(JP,B2)  
特開平10-230169(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C01B 33/20 - 39/54  
B01D 53/94  
B01J 21/00 - 38/74  
JSTPlus(JDreamIII)  
JST7580(JDreamIII)  
JSTChina(JDreamIII)