



東京都地域結集型研究開発プログラム
「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」

成果集

【平成18年12月～平成22年3月】

 独立行政法人 科学技術振興機構

 東京都

 地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター

ご 挨拶

東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」は平成18年12月から、独立行政法人科学技術振興機構からご支援をいただいて研究開発を進めてきましたが、このたび、3年間の節目を迎えるに当たり、これまでの成果をまとめ、広く皆様に利用していただくことにしました。今後はこれらの研究成果や開発技術を製品化、事業化に向けた取り組みとして推進します。

この事業を始めるに当たり、東京都は「東京都産業科学技術振興指針」（平成16年2月制定）を策定し、産業への波及効果の高い環境やナノテクなどの分野を活性化することを決めました。また、東京都中小企業振興対策審議会の答申である「住環境との調和が可能なものづくり企業の立地促進」にも寄与するものとして、東京都産業労働局、環境局の方針のもとに、地方独立行政法人東京都立産業技術研究センターを中核機関として、本事業の推進を図ってきました。

ディーゼル排ガス対策後の東京都の大気環境はVOC排出による汚染が大きいことから、その多くを排出している中小企業のために導入可能なVOC処理装置を提供します。そのために、吸着材料として都市周辺に大量に散在する廃棄物や未利用材を活用し、さらに、関連する計測技術を開発します。

このため地域のポテンシャルの活用として、延べ7大学、2研究機関のシーズを活用し、12企業、1組合、1NPOの製造技術とアクティビティを結集し、また、VOC処理を必要とする東京工業塗装協同組合と共同開発することで効果のある成果を出すべくはじめました。60名を越す研究者が共同研究し、処理装置用の優れた木質系活性炭、低価格高性能熱触媒、高感度高性能のセンサーや計測技術など多くの実用化可能な技術を結実させてきました。主だった20件をこの成果報告書にまとめました。

これらの開発成果は、東京都の環境基本計画（平成20年3月策定）が標榜する「光化学スモッグ注意報ゼロ（2016年まで）を目指す」を実現し、「10年後の東京」（平成18年12月策定）で掲げる「世界で最も環境負荷の少ない都市東京の実現」の一翼を担うものです。さらに、これらの研究成果や関連技術が東京都から全国に向けて波及し、また、新たな環境ビジネスを生み出すことを願っています。

企業化統括 井上 滉

目次

事業概要	01
推進体制	02
研究開発テーマ	03

研究開発テーマ 1

01	1-1-①	大風量低濃度VOC処理装置	05
02	1-1-②	木質系吸着材の開発	07
03	1-1-③	メソポーラスシリカ吸着材の開発	09
04	1-1-④	工場内塗装におけるVOC排出実態の解明	11
05	1-1-④	金属繊維フィルターの開発	13
06	1-1-⑤	高分子吸収材の開発	15
07	1-2-①	VOC分解触媒と乾燥炉用処理装置	17
08	1-3-①	土壌VOC浄化装置	19
09	1-3-①	土壌汚染評価技術の開発	21
10	1-3-②	担持体の開発（ポーラスアルミナ）	23
11	1-3-②	機能性表面を有する担持体の開発	25
12	Appendix 1	アパタイト吸着材の開発	27
13	Appendix 2	プラズマによるVOC処理装置の開発	29

研究開発テーマ 2

14	2-1-①	VOCバイオセンサの開発	31
15	2-1-①	バイオセンサ用MEMS技術	33
16	2-1-①	VOC処理装置用センサの開発	35
17	2-1-②	VOC処理リサイクルシステムの開発	37
18	2-2-①	VOC処理技術の評価	39
19	2-2-②	SPM成分分析	41
20	2-2-②	電気移動度分級器（DMA）の開発	43

出願特許一覧	45
研究員一覧	47

◇ 事業概要 ◇

事業の概要

本事業は、独立行政法人 科学技術振興機構（JST）が進める「地域結集型研究開発プログラム」に採択され、東京都が平成 18 年度から実施している「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」です。

- ◇ 事業名：都市の安全・安心を支える環境技術開発
- ◇ 事業期間：平成 18 年 12 月 1 日から 5 年間
- ◇ 事業費：年間 4.8 億円（JST と東京都が同額を負担）
- ◇ 目標：都市の大気環境の改善を目指し、大気に含まれる有害化学物質（VOC：揮発性有機化合物）の排出を削減するため、高性能で新規な VOC 吸着材や触媒を開発するとともに、それらを活用した VOC 処理装置の開発を行い、新しい環境ビジネスの創出を目指します。

事業の背景

トルエンやキシレンなどの VOC（揮発性有機化合物）は、光化学スモッグや浮遊粒子状物質の原因とされています。VOC を削減するため、大気汚染防止法や環境確保条例による規制等が定められていますが、環境保全と産業振興の両立のためには、更なる削減技術が求められています。

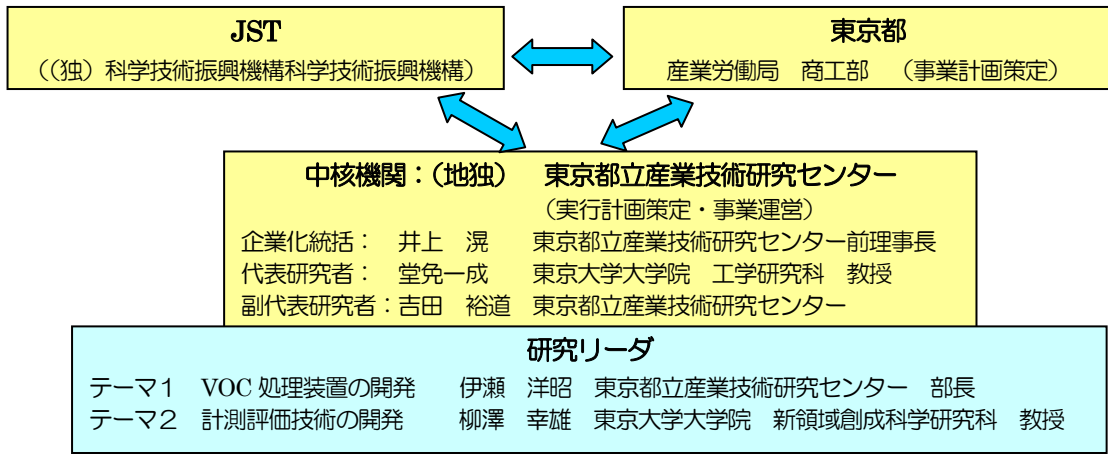
研究開発のコンセプトと目標

東京都地域結集型研究開発プログラム「都市の安全・安心を支える環境浄化技術開発」は、現在の大気汚染の現在の主な原因となっている VOC（Volatile Organic Compounds）の排出を抑え、東京の大気環境が世界一クリーンとなるようにすることを目的としています。そのために、VOC を排出している塗装業や印刷業などの中小企業が導入可能な小型で安価な VOC 処理装置を開発します。このため、都市周辺に大量に存在する廃棄物や未利用資源を活用した新たな VOC 吸着材を開発します。吸着材はリサイクルシステムを確立し、資源の地産地消システムや環境負荷の低減を図ります。また、また、VOC を完全分解する触媒開発も行ないます。さらに、VOC 計測や環境計測のセンサーなどの計測技術も合わせて開発し、これにより、開発装置が安全安心なものになるよう、また、環境浄化の新たな仕組みや方向も見出してゆきます（下図はコンセプトを示す）。



◇ 推進体制 ◇

事業の推進体制



企業化統括・井上 滉



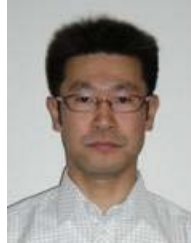
代表研究者・堂免一成
サブテーマ1-2リーダー



副代表研究者・吉田裕道



テーマ1リーダー・伊瀬洋昭
サブテーマ1-1リーダー



サブテーマ1-3リーダー
宮林 哲司



テーマ2リーダー・柳澤幸雄
サブテーマ2-2リーダー



サブテーマ2-1リーダー
三林 浩二

木質系炭素材料アドバイザー 成田 栄一 岩手大学大学院 工学研究科 教授

参画機関

*平成21年度参画機関

大学	研究機関・組合	企業・法人
東京大学大学院 工学系研究科	東京都工業塗装協同組合	株式会社モリカワ
東京大学大学院 新領域創成科学研究科	東京都環境科学研究所	日立プラント建設サービス株式会社
東京医科歯科大学 生体材料工学研究所	東京都立産業技術研究センター	特定非営利活動法人 日本炭化研究協会
首都大学東京 都市環境学部		日本バイリーン株式会社
首都大学東京大学院 システムデザイン研究科		株式会社三菱化学科学技術研究センター
慶應義塾大学 理工学部		株式会社日立プラントテクノロジー
早稲田大学 ナノテクノロジー研究所		日本軽金属株式会社
東京薬科大学 生命科学部		エヌ・イー・ケムキャット株式会社
		理研計器株式会社
		ナブソン株式会社
		理研計器株式会社

◇ 研究開発テーマ ◇

開発目標とテーマ構成

VOCの主要な発生源は、塗装、印刷、給油等、及びクリーニングなどです(図1参照)。塗装はVOCの量が多いだけでなく、排気風量が大きくミスト等を含み浄化が最も困難です。法的に規制される大工場では、主に燃焼処理が行われていますが、VOCが低濃度なために自然せず補助燃料が必要で高額の費用がかかり多量のCO₂も発生します。本プロジェクトでは、中小企業でも導入可能な新しいVOC処理装置を開発することを目標としました。また、計測評価技術を開発し、VOCを高感度に計測するとともに、処理技術の安全性を検査し結果を公表します。研究は、処理装置と計測評価技術の開発の2テーマと5つのサブテーマからなっています。

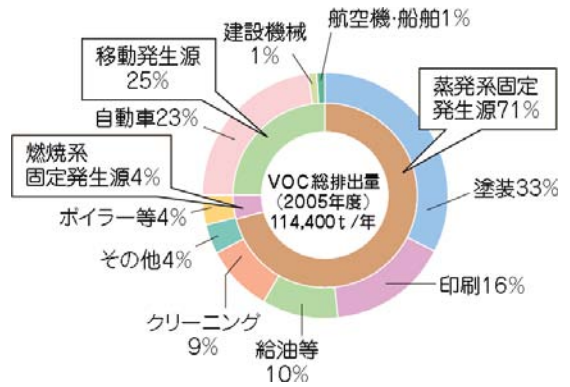


図1 東京都のVOC排出状況(2005年度)

テーマ1 VOC処理装置の開発	テーマ2 計測評価技術の開発
1-1 大風量低濃度処理装置	2-1 センシング技術の開発
1-2 乾燥炉用処理装置	2-2 環境計測評価技術の開発
1-3 土壌浄化装置	

テーマ1 「VOC処理装置の開発」

テーマ1では、3種類のVOC処理装置の開発を行い、そのために必要な排出実態調査、環境浄化材料(吸着材・吸収材、触媒)や担持体の開発などを実施しています。研究の概要と開発体制を図2と図3に示します。

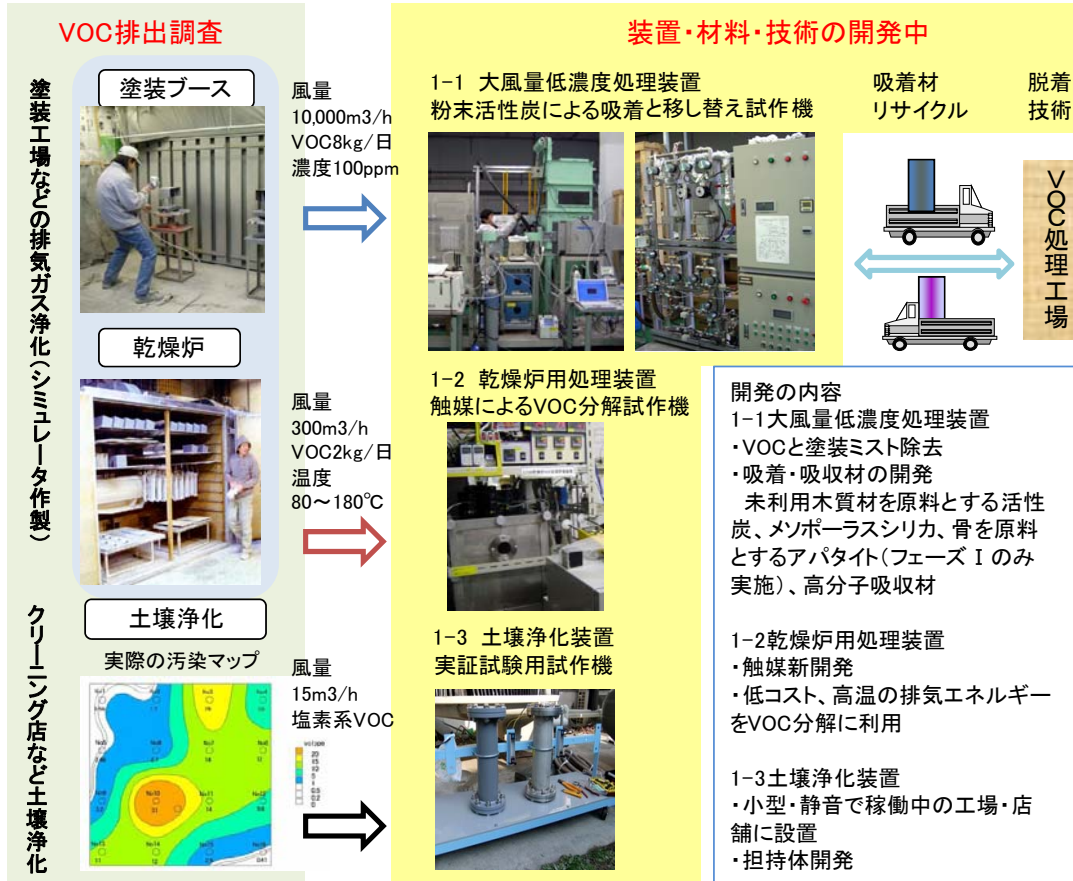


図2 テーマ1 「VOC処理装置の開発」概要(3種類の処理装置と吸着材・触媒などの開発)



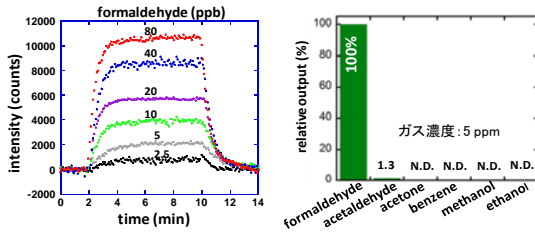
図3 テーマ1「VOC処理装置の開発」の体制
全てのサブテーマに大学、企業、中核機関が参加しており、実用化・製品化を目指した開発体制になっています。また、処理装置に関連して、テーマ1-1では木質系活性炭とメソポーラスシリカ、テーマ1-2では酸化物触媒、テーマ1-3では担持体の開発を行っています。

テーマ2 「計測評価技術の開発」

テーマ2では、2-1「センシング技術」と2-2「環境計測評価技術」の開発を行っています。テーマ2-1は、携帯用のバイオセンサと処理装置用の計測制御技術を開発しています。2-2は、処理装置の安全性や大気中のVOCの挙動などを研究し、東京都環境行政との連携が特に強くなっています。研究の概要と開発体制を図4および図5に示します。

2-1 センシング技術の開発

- ・VOCバイオセンサを開発



ホルムアルデヒドについて高感度と高選択性を達成（感度は従来の10倍以上）

- ・VOC処理装置用センサと制御システムを開発

2-2 環境計測評価技術の開発

- ・処理装置の安全性を評価
- ・大気中のVOCナノ粒子化メカニズムを検討



- ・VOC及び浮遊粒子状物質の測定器を製品化

図4 テーマ2「計測評価技術の開発」概要（センシングと環境計測評価）



図5 テーマ2「計測評価技術の開発」の体制

東京薬科大学生命科学部 貝瀬利一教授は、病のため平成21年11月、永眠されました。貝瀬教授は、特にヒ素研究で日本の第一人者でした。本事業関係者一同、ご冥福をお祈りします。

〔Ⅰ〕 研究開発の目的

事業所から排出される VOC 削減方法にはインプラント（工程内対策）とエンドオブパイプ（VOC 処理装置の設置）があり、各事業所では事業形態に応じて対策中である。エンドオブパイプの処理装置は小型機と大規模事業所向に開発されたものが多く、中小企業向け処理装置の開発は遅れているのが現状である。本研究は中小塗装工場向け、2005 年度、環境省の委託で東京都環境局他が実施した「中小企業向け VOC 脱臭処理装置のニーズに関するアンケート調査結果」のニーズである低濃度大風量や塗装ミストにも対応でき、設備・維持管理費が安価で、設置面積が小さいなどの要件を満たす処理装置の基本構造・仕様の明確化を図り、製品の普及を図ることを目的とする。

〔Ⅱ〕 研究開発の内容

(1) 開発ターゲットと要件

塗装ブース排出ガスの下記特性から活性炭吸着材方式を採用し、表 1 にフェーズⅠ結果による開発要件を示す。

- ① 作業員の安全性確保の法規制から塗装ブース内換気風速が速いため、VOC 濃度は低く、発熱量も低い。
- ② 塗料成分は顔料、樹脂分、溶剤から構成されているので排ガスには付着性ミストが混入している。
- ③ 各種塗料が用いられているので排出ガス中の VOC 成分も多岐にわたる。
- ④ スプレーガンによる ON・OFF 運転やガン洗浄で VOC 濃度は変動する。

(2) 装置開発上の留意点

フェーズⅡの処理装置開発においては下記に留意した。

- ① フェーズⅠ結果の検証と課題抽出およびシステム比較による優位性の確認。
- ② ミストが活性炭吸着部に流入すると圧損上昇と活性炭吸着性能低下となるので除去する方式検討。
- ③ 設備導入費を安くするために工場製作一体搬入構造として現場工事を削減。

(3) 装置構造案

上記留意点から装置構造として2案に絞りこんで研究を進めた。

A 案：ミストと VOC を個々に除去するフィルター部と活性炭吸着部を組合せた方式（図 1）。

B 案：ミストと VOC を同時処理する活性炭プレコート方式（図 2）。

表 1 開発要件

項目	内容
稼働日数 (日/年)	260
稼働時間 (h/日)	6
処理風量 (m ³ /h)	10,000
VOC 流入負荷 (kg/6h)	8 (トルエン換算値：32ppm)
ミスト流入負荷 (kg/6h)	0.348
VOC 除去率 (%)	50 (トルエン換算値：16ppm)
ミスト除去率 (%)	100
設置面積 (m ²)	3.3

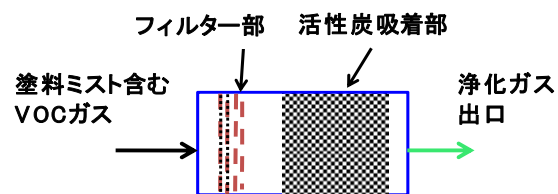


図 1 A 案方式

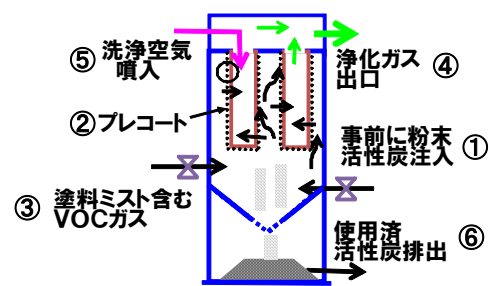


図 2 B 案方式

研究開発体制



伊瀬洋昭



小島正行



平野康之

[リ - ダ] 伊瀬洋昭 東京都立産業技術研究センター
 [参画研究者] 小島正行 東京都立産業技術研究センター
 平野康之 東京都立産業技術研究センター

[参画機関] 日立プラント建設サービス株式会社

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

(1) 塗装ミストの影響

塗装ブースのミスト捕集効率率は 95%前後のため、未除去ミストは後段に流出する。そこで、塗装ブースと活性炭吸着部を組合わせた試験装置を用いて塗料をスプレーガンにて 0.2g/s(実機の 1/10 量)噴射して 20 分間通気した結果、圧損上昇は 600Pa であった(図3)。この時のミスト除去率は 100%、活性炭 VOC 吸着量は数%低下した。観察結果、活性炭層上流面と空隙部に直径数 μm の球状でミストが付着していた。このことから、A 案方式ではミスト流入条件とリサイクル可能な金属フィルター(詳細は 1・1・1「金属繊維フィルターの開発」参照)性能から金属と繊維フィルターを組合わせた構造とした。

(2) VOC 処理性能

B 案方式実験装置(ろ過面積 0.5 m^2)を用いてトルエン含有ガスを通気し動的破過性能実験を実施した結果、処理後濃度が 16ppm を超える破過時間は約 200 分であった(図4)。流入負荷(処理前濃度は実機流入濃度の約 3 倍)と通気時間 200 分から実機では 10 時間運転に相当し、表 1 の要件である 6 時間をクリアできることが判明した。

(3) ミスト・VOC 同時処理性能

B 案方式実験装置と塗装ブースを組合せて(1)項と同様に 13 分間通気した結果、圧損上昇は 80Pa で、ミストとトルエン除去率 100%であった(図5)。観察結果、ミストは活性炭層(1mm 未満)表面に薄らと付着している程度で活性炭層内部には到達していない。通気時間と流入負荷からミスト・VOC 同時処理でもクリアできることが判明した。

(4) 実機基本構造・仕様

実験結果により、設計検討した処理量 10,000 m^3/h の A 案と B 案の現状の装置基本構造・仕様を示す(表 2、図 6 および図 7)。表 1 要件に対して両方式とも処理性能、設置面積は満足する。本体価格は A 案より B 案のほうが安価であるが、更なる価格低減には LV(ろ過速度)向上・ろ過材最適化実験と原価低減および標準化設計などの検討が必要である。処理装置導入による B 案維持管理費は木炭など安価な吸着材の採用や、現状塗装ブースフィルターをリサイクル可能な金属フィルターに交換することで低減が図れる。

〔Ⅳ〕 今後の展望

実塗料を用いた実験により現在までに得られた結果をベースに設計検討を行い、フィルター無しでミストと VOC の同時処理が可能な B 案を提案し、装置基本構造・仕様の明確化ができた。今後は、最適化・耐久試験による原価低減、標準化設計や塗装工場のフィールドデータ取得による信頼性の確認が必要である。本研究により得られた成果を活用して関連プラント・装置メーカーとユーザの連携による開発推進を期待する。

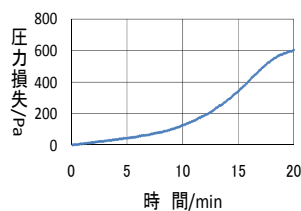


図3 塗装ミストの影響

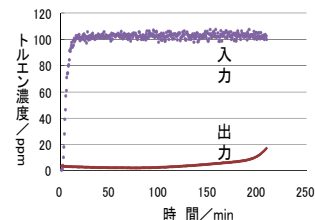


図4 VOC 処理性能

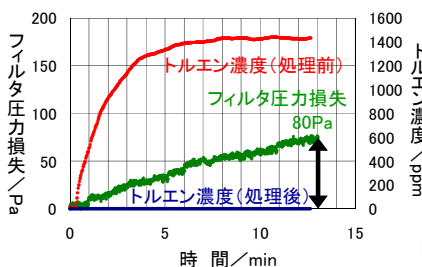


図5 ミスト・VOC 同時処理性能

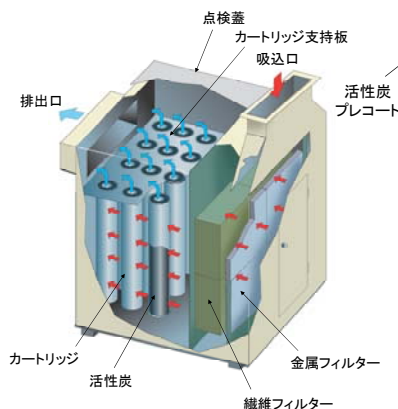


図6 A案構造

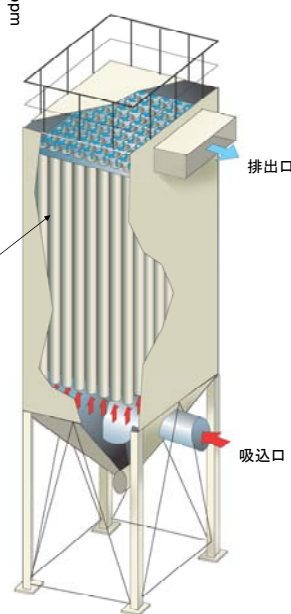


図7 B案構造

表 2 実機基本仕様

	A案方式	B案方式
構成	フィルター部+吸着部	円筒形ろ布
寸法 (m)	w1.7×L1.9×H2	□1.75×H6.75
設置面積 (m ²)	3.3	3.1
活性炭種類	破砕活性炭	粉末活性炭
LV (m/min)	15	1.5
SV (1/h)	11000	150000
設備圧損 (Pa)	2100	3800
設備動力 (kw)	15	20.7

木質系吸着材の開発

〔I〕 研究開発の目的

VOC（揮発性有機化合物）などの排ガス処理には各種方式があるが、低濃度のガス処理においては、吸着方式がよく使われている。また、その吸着材としては、活性炭、ゼオライト、シリカゲル等があるが、VOC などの非極性成分を吸着させるためには、吸着材表面が非極性の活性炭が向いており、実際にも多く使用されている。そこで、未利用や廃棄物系のバイオマスから VOC 吸着用活性炭を開発し、輸入活性炭の代替品として利用できれば、輸送等のコスト低下やそれに伴う CO₂ 排出量抑制、循環型社会の形成、資源の有効活用に繋がり、また、VOC の発生を抑制することで地域環境の改善にも貢献することができる。

〔II〕 研究開発の内容

以下のような未利用または廃棄物系のバイオマス資源を原料として、VOC 吸着材の開発を行った。

(1) 廃樹皮からの活性炭

多摩地域、新木場などにある製材所や木材市場から、製品としては利用されない樹皮が大量に廃棄されている（図1）。その廃樹皮は、一部は燃料として使用されているが、発熱量が低いことや煙の発生量が多いなどの理由により、ほとんどが焼却処分されている。この廃樹皮や低質材を原料として図2のようなペレット状に成形したものを活性炭の原料とした。

(2) バイオエタノール残渣からの活性炭

近年、資源の枯渇や地球温暖化などの問題から、従来の化石燃料の代替品として、再生可能でカーボンニュートラルであるバイオマス原料とするバイオエタノールへの関心が高まっている。バイオエタノールは、トウモロコシやサトウキビなどから製造されるが、食糧との競合などの問題があるため、非食品の木材などを原料としたセルロース系バイオエタノールが注目されている。セルロース系バイオエタノールの製造過程において、リグニン分解できないため、リグニン残渣として排出される（図3）。このリグニン残渣も活性炭の原料とした。

(3) 活性炭の作製

これらのバイオマス原料を、炭化、賦活などの工程を経ることにより活性炭にするが、その炭化、賦活工程における、温度や時間、使用ガスなどについて最適な製造条件の検討を行い、VOC 吸着に適した活性炭の開発を行った。



図1 木材市場に積まれた廃樹皮
(多摩木材センター)



図2 低質材（木部）と廃樹皮の混合ペレット
(枠内数値は木部：廃樹皮の混合比率)

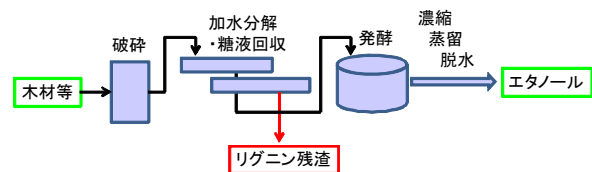
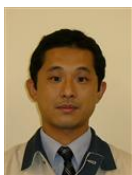


図3 セルロース系バイオエタノール製造工程で発生するリグニン残渣

研究開発体制



瓦田研介



井上 潤



萩原利哉

【リ ー ダ】 瓦田研介 東京都立産業技術研究センター

【参画研究者】 井上潤 東京都立産業技術研究センター

萩原利哉 東京都立産業技術研究センター

【参画企業】 NPO 法人 日本炭化研究協会

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

市販のヤシガラ活性炭について、吸着性能の指標である BET 比表面積の測定を行ったところ、1000m²/g 程度であった。一方、廃樹皮から作製した活性炭の BET 比表面積は 804m²/g であった。樹皮には灰分と呼ばれる無機成分が多く含まれているため、比表面積が大きくなりにくい。そこで、酸処理を行うことにより灰分の除去を行った。その結果、比表面積は 923 m²/g となり、酸処理前よりも約 15%増加した。

このように酸処理を行えば比表面積は増加するものの、製造工程が増えるために、製造コストが増加してしまう。そこで木部と樹皮を混合することにより、酸処理をしなくとも十分な VOC 吸着性能を有する活性炭の開発を行うことにした。木部と樹皮をある割合で混合したペレットから作製した活性炭の収率と比表面積の関係は図4のようになった。樹皮のみの活性炭と木部のみの活性炭の比較を行うと、同一収率において木部のみの活性炭の方が比表面積は高い。しかし、木部に比表面積が低い樹皮を 25%混合した活性炭については、特に収率が 5~15%において、木部 100%の活性炭よりも比表面積が高い活性炭となることが判った。

バイオエタノール製造工程で排出されるリグニン残渣を原料とする活性炭は、BET 比表面積が 1000m²/g であり、市販活性炭と同程度の高比表面積であった。

これらの開発した活性炭と市販の活性炭の BET 比表面積、ミクロ孔（細孔径 2nm 以下）容積、メソ孔（細孔径 2~50nm）容積の比較を行った（図5）。比表面積は、廃樹皮活性炭、リグニン残渣活性炭とともに、市販の活性炭とほぼ同等であり、木部・樹皮混合活性炭は市販活性炭よりも約 40%大きかった。細孔容積については、開発した活性炭は、市販の活性炭よりもメソ孔容積が大きいという特徴があった。メソ孔は吸着速度に影響するため、吸着速度が速いことが期待される。

また、代表的な VOC の一つであり、塗料の溶剤としてもよく使用されるトルエンによる吸着性能の評価も行った（図6）。その結果、リグニン残渣より作製した活性炭は市販の活性炭とほぼ同等のトルエン吸着性能を有していた。また、木部・樹皮混合活性炭は市販活性炭と比較して、トルエンの吸着性能が大きく向上しており、VOC 吸着材として十分な性能を有していることが判った。

〔Ⅳ〕 今後の展望

未利用または廃棄物系のバイオマスより、市販のヤシガラ活性炭に匹敵する VOC 吸着性能を有する活性炭を作製することができた。量産化を行うためには、今回の研究で検討した製造条件を基に製造規模のスケールアップを図り、量産可能な製造条件の検討を行う必要がある。また、活性炭は VOC 吸着材以外にも様々な用途で使用されている。この研究において開発した活性炭も VOC 吸着材以外での利用が可能であり、特徴を生かした用途での利用も期待される。

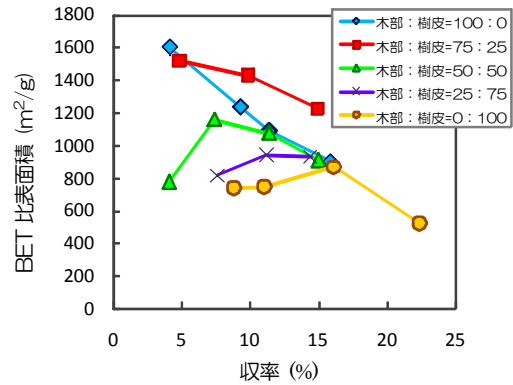


図4 木部・樹皮混合活性炭の収率と BET 比表面積

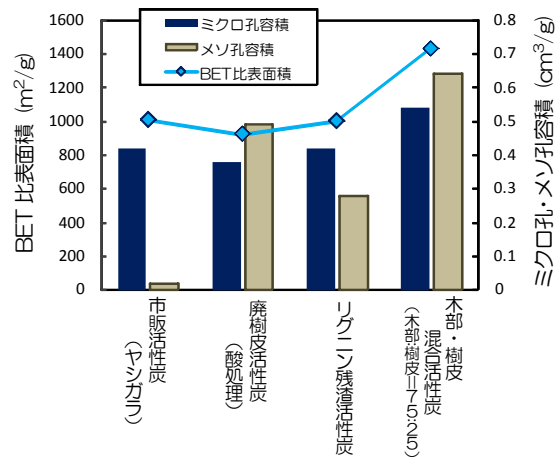


図5 開発した活性炭と市販活性炭の特性比較

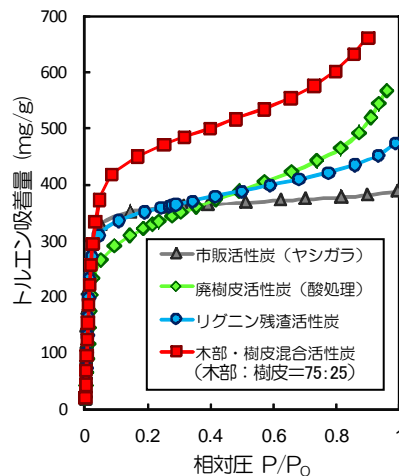


図6 トルエン吸着等温線

メソポーラスシリカ吸着材の開発

〔Ⅰ〕 研究開発の目的

高い VOC 動的吸着能と優れた脱着能を有する吸着材の開発を目的に、メソポーラスシリカ(MPS)の新規合成法を考案し、ナノ細孔構造とマクロ形態の制御を目指した。MPS は不燃性で、可燃性 VOC の吸着材として安全性が高く、かつ紫外光域で透明で、光触媒との複合化も期待できる。また、MPS の細孔はシリンダー状のため脱着性が高く、吸脱着サイクル特性に優れる。一方、大風量の気体流からトルエンなど低分子 VOC を吸着（動的吸着）するには、直径 1 nm 前後のマイクロ孔が必須だが、従来法では 1.5 nm 以下の細孔生成は難しかった。また、通常の MPS は微粉体であり、吸着材等の用途には性能低下しない成形法が必要である。本研究では、1 nm レベルの細孔径制御およびマクロ形態制御の 2 点に着目し、VOC 吸着に最適な MPS の開発を行った。

〔Ⅱ〕 研究開発の内容

メソポーラスシリカ (MPS) は界面活性剤ミセルを鋳型として合成され、2~10 nm の均一で規則性の高い細孔構造を有する多孔質体である。高い比表面積と細孔容積を有することから、吸着材への応用が期待されているが、合成コストの高さと動的吸着能の低さが問題であった。また、通常 MPS は数 μm 程度の微粒子で得られ、装置への搭載には造粒が必要であるが、一般的なバインダを用いた造粒法は、MPS の性能が損なわれてしまう問題があった。本研究では、実際の処理条件に近い条件で吸着材の性能と細孔の関連性を調査した結果、大風量の気体流で VOC を吸着するためにはマイクロ孔 (<2 nm) が必要であることが判明した。これまでの手法では大容積を有するマイクロ孔型 MPS を合成することは難しかったが、我々は新しく MPS の無溶媒合成法を開発し、安価で簡便な方法によって主細孔のマイクロ孔化に成功し、高い VOC の動的吸着能をもつ MPS を合成した。さらに、この手法では MPS の成形が容易であり、装置への搭載が容易なモノリスやビーズの製造が可能となった。

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

(1) MPS 主細孔のマイクロ孔化と無溶媒合成法の開発

細孔径はミセルを形成する界面活性剤の炭素数に依存するが、水溶液環境では短い炭素数の界面活性剤のミセル形成が困難となり、1 nm 以下の細孔をもつ MPS の合成は困難であった。そこで、我々はシリカ源のテトラエトキシ

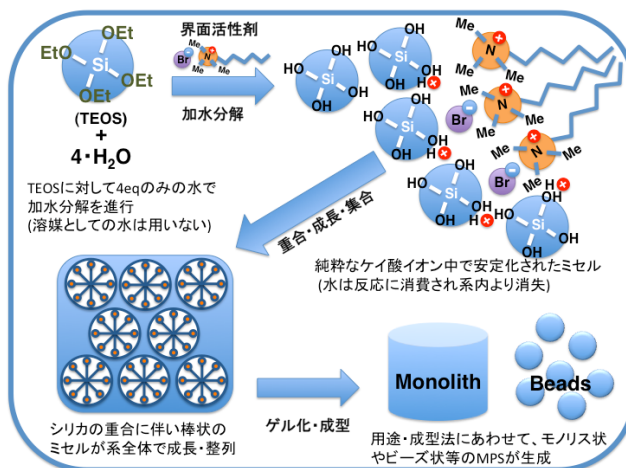


図1 MPS 無溶媒合成法の模式図

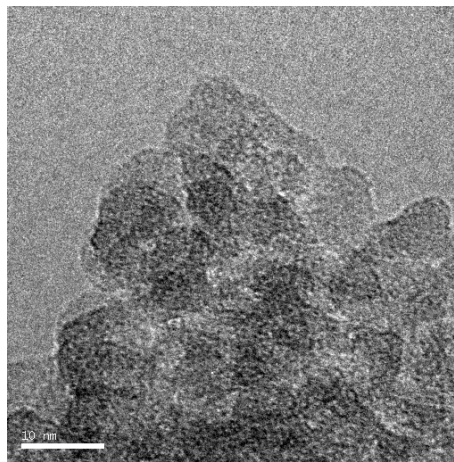
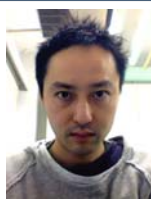


図2 無溶媒合成法で得られた MPS の TEM 像

研究開発体制



今井 宏明



渡辺 洋人

[リ - ダ] 今井 宏明 慶応義塾大学教授

[参画研究者] 渡辺 洋人 東京都立産業技術研究センター

シラン (TEOS) の加水分解の化学量論量の水を系に添加する、無溶媒合成法を考案した(図1)。この条件では、TEOS の加水分解が完了した段階で、ほぼ純粋なケイ酸イオン液体を生成できるため、短い炭素鎖の界面活性剤を用いても MPS を合成でき、これまで合成困難であった主細孔径 1 nm 以下の MPS も合成可能となった(図2、表1)。

(2) ミクロ孔型 MPS の VOC 動的吸着能評価

塗装工場等での VOC 処理を想定して、大風量・低濃度下 (1 m/s, 100 ppm) でのトルエン動的吸着能を評価した。その結果、炭素数 6 の界面活性剤を用いたモノリス状 MPS では、市販のシリカゲルや既存の MPS で最高の性能が報告されている SBA-15 に比べて 2~3 倍と高い動的吸着能を示した(図3)。この値は標準的な活性炭と比較すると 1/2~1/3 程度の性能だが、細孔径の最適化と細孔容積の増加で MPS の VOC 吸着能を飛躍的に向上させることが可能であることを示した。

(3) MPS のマクロ形態制御

無溶媒合成法の反応溶液は、ほぼ純粋なケイ酸イオンと界面活性剤ミセルからなる。そのため、反応後は系全体がゲル状になり、これを乾燥することで無色透明なモノリス状の MPS が得られた。また、ゲル化前の反応溶液を塩基性溶液に滴下することで 1~5 mm 程度のピース状の MPS を得ることができる(図4)。無溶媒反応を用いれば、その他にも、膜状、繊維状など種々のマクロ形態制御が可能であり、吸着装置に適した形状を任意に作製することができる。

(4) MPS のナノ形態制御

今回開発した無溶媒反応において、界面活性剤濃度や第2の界面活性剤を併用することで、MPS のナノ構造の制御が可能であった。例えば、鑄型用界面活性剤を過剰に添加した場合、あるいはポリエチレングリコール (PEG) を添加した場合、MPS の粒子径を約 5~20 nm にまで低下させ(図5)、このナノ粒子の間隙に由来する直径約 50 nm のメソ孔の形成、および 1670 m²/g という比表面積を実現することができた。このメソ孔への毛管凝縮により、静的環境下では極めて高い VOC 吸着能を示すことが確認され、新規な VOC 吸着システムへの応用が考えられる。また、このような細孔制御は動的条件下でも VOC の拡散効率を上げ、吸脱着能を向上させる効果が期待できる。

(IV) 今後の展望

本研究では 0.5~1 nm 範囲の規則細孔を有する MPS を、汎用的な界面活性剤と簡便なプロセスで合成可能とした。得られた MPS は高い静的・動的吸着能を有し、生産性・成形性が高いことから、VOC 吸着材をはじめとして、湿度調整剤、デシカント空調、触媒担持、などの応用用途に広く実用化が可能である。今後は更なる細孔容積の増加、脱着を含めたサイクル特性とナノサイズ化の効果の検証を行いつつ、細孔構造の特異性に着目した機能性複合材料の開発を進めて行く。

表1 無溶媒合成法で得られた MPS の細孔解析結果

界面活性剤 炭素数	BET 比表面積 m ² /g	細孔容積 cm ³ /g	平均細孔径 nm
16	1203	0.58	2.1 ⁽¹⁾
8	552	0.27	1~1.2 ⁽²⁾
6	617	0.32	0.8~1 ⁽²⁾
PhCH ₂ -	480	0.25	-

(1) BJH 法, (2) GCMC 法

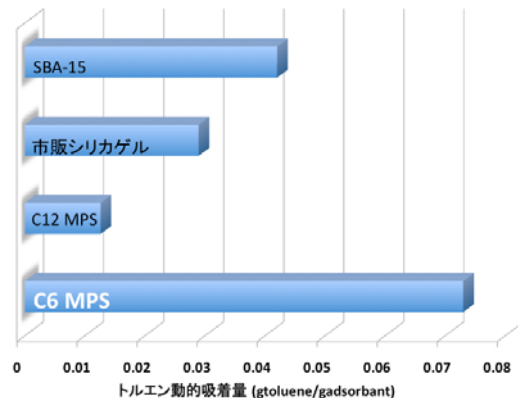


図3 種々の吸着材のトルエン動的吸着量



図4 MPS ピース外観写真

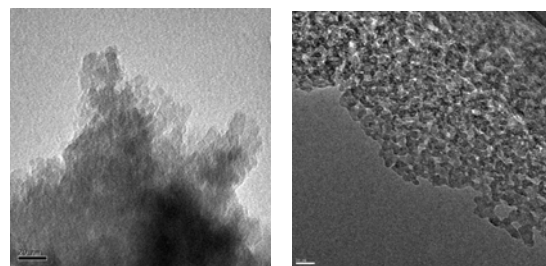


図5 MPS ナノ粒子の TEM 像、過剰添加 (左), PEG 添加 (右)

工場塗装における VOC 排出実態の解明

〔I〕 研究開発の目的

2004年に改正された大気汚染防止法の揮発性有機化合物(VOC)抑制制度により、工場・事業所等の固定発生源のVOC削減が法制化され、VOC発生主要因の一つとされる塗装工場からのVOC排出はその削減が急務となっている。本研究では、これまで明らかになっていない塗装工場のVOC排出実態を調査解明し、試作した塗装工場を模擬する実験装置、塗装シミュレータを使用して、塗装工場の吹き付け塗装時のVOC排出を模擬し、塗装ブース・乾燥炉による各工程から放出されるVOCの濃度、排出量、成分などVOC処理装置を開発するためのデータの収集とVOC削減に向けた排出工程での検討を行う。

〔II〕 研究開発の内容

VOC発生主要因の一つである塗装工場は、工業の発達している大都市にその多くが存在している小規模工場で、小ロット・多品種を特徴とした塗装加工を行っている。

しかし、これら塗装施設におけるVOC排出実態に関する調査・解析が行われ、公表された事例は少ない。そこで本研究では、現場の課題を正確に把握してVOC処理装置の開発につなげ、塗装工場のVOCを削減させるための基礎的なデータを得るための検討を行う。

(1) 工場塗装におけるVOC排出実態の解明

工業製品への塗装を専業とする小規模塗場の吹き付け塗装施設の排気ダクトから排出されるガスに対して、FID式VOC濃度計を用いて測定を行うと共に、塗装ブースの種類・大きさ、塗布機器、使用した塗料などの塗装加工内容と関連させてVOC排出実態を解析した(図1)。



図1 塗装工場でのVOC実態調査

(2) 塗装シミュレータの試作とVOC発生状況の検討

VOC処理装置開発やVOC抑制の検討を行うために、実際の塗装工場を模擬しながら希望したVOC排出条件における性能評価、解析を可能とするための塗装シミュレータを試作した(図2)。塗装シミュレータは、エアバランス式塗装ブースと熱風乾燥炉に分かれており、それぞれ排気ダクトにVOC測定口を取り付け、ダクト中心部より排ガスを試料採取管を通じてFID式VOC濃度計に導入して連続的に測定が可能な装置で、ポンプでの吸引により分析のためのサンプリングも可能な構造とした(図3)。この塗装シミュレータを用いて、塗装条件の違いにより排出されるVOCの解析と塗料、塗装およびブースの風量調節により目的に応じたVOC排出状況を作り出せるように検討した。

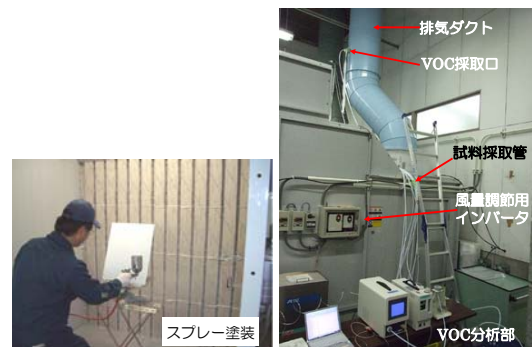


図2 塗装シミュレータの試作

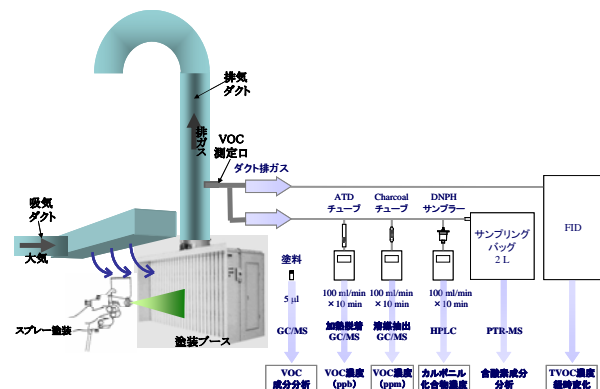


図3 塗装シミュレータにおける排ガス分析構成図

研究開発体制



木下 稔夫



吉川 孝



水越厚史



平野康之

〔リ ー ダ〕 木下 稔夫 東京都産業技術研究センター
 〔参画研究者〕 吉川 孝 東京工業塗装組合 理事
 水越厚史 東京都立産業技術研究センター
 平野康之 東京都立産業技術研究センター

〔参画企業〕 東京工業塗装協同組合

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

(1) 工場塗装における VOC 排出実態の解明

調査した5事業所（6ダクト）の塗装施設は、ハンドスプレーによるバッチ式の塗装施設で、使用する塗料はメラミン樹脂塗料が最も多く、その作業比率も大半を占めていた。FID式 VOC 濃度計を用いて、塗装施設のスプレー塗布に伴うダクト内排ガスの VOC 濃度連続測定を行った結果から、排出される VOC の濃度パターンは、短い周期の中で変動幅が大きく、周期や変動幅そのものも変わりやすい傾向にあった。また、被塗物や塗料が変わることにより VOC 濃度の波形や最大値も変化し、排出量も異なってくるのがわかった。これら調査時における各排気ダクトの VOC 排出実態をまとめたデータを表1に示す。吹き付けを行う塗装ブースの1排気ダクトあたりの排ガス量は、平均で 182m³/min、また VOC 濃度は 266ppmC で、これらから算出される VOC 排出量はトルエン換算で 1.5kg/h、1日のスプレー作業時間を6時間とすると1排気ダクト平均1日9kgのVOCを排出するという実態が解明できた。

(2) 塗装シミュレータの試作と VOC 発生状況の検討

塗装シミュレータを使用して、小規模塗装工場において最も一般的な塗装方式と塗料であるエアスプレー方式とメラミン樹脂塗料を用いて塗装した場合、スプレー、セッティング、乾燥工程から放出される VOC 量は、その多くがスプレー工程の排気ダクトからの放出であることがわかった（図4）。塗装作業において、塗料噴出量、スプレー噴出と停止の時間、ブース排気量を調整することにより、希望に近い VOC 濃度とパターンを作ることが可能となった。

また、メラミン樹脂塗料以外の焼付け型塗料として、塗装工場において多く用いられる熱硬化アクリル樹脂塗料、エポキシ樹脂塗料についても、塗装工程ごとの濃度変化と VOC 成分を明らかにした（2.2.1 との連携）。メラミン樹脂塗料を含むいずれの塗料においても、スプレー工程からの VOC 排出割合は 75%以上を示したが、各塗料、塗装工程により VOC 濃度、排出量、成分、臭気は異なることが示唆できた。

表1 中小塗装工場の VOC 排出実態まとめ
(5事業所6ダクト)

使用した塗料の種類と数		メラミン樹脂塗料(18) ウレタン樹脂塗料(4) その他(1)	ラッカー塗料(4) エポキシ樹脂塗料(3)	
項目	範囲	平均値		
使用塗料の平均揮発分(%)	25~57	43		
ダクト面積 (m ²)	0.25~0.68	0.44		
ダクト内風速 (m/s)	4.6~9.0	6.8		
ダクト排ガス量	m ³ /min	69~367	182	
	m ³ /h	4140~22032	10940	
	VOC濃度(ppmC)	平均値	127~377	266
	最小値	11~120	68	
	最大値	406~1501	984	
VOC 排出量	炭素数1のVOCに換算した容量	m ³ /h	1.0~4.5	2.6
		(L/h)	0.7~3.0	1.7
	(L/日)*	4.0~17.8	10.4	
	(kg/h)	0.6~2.6	1.5	
	(kg/日)*	3.5~15.4	9.0	

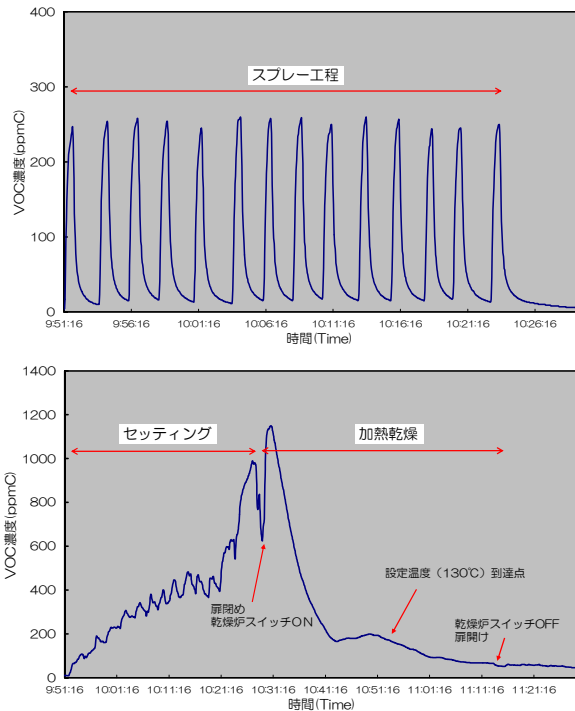


図4 スプレー塗装工程における VOC 濃度経時変化
(メラミン樹脂塗料)

〔Ⅳ〕 今後の展望

塗装シミュレータを用いた VOC 排出実態の解析技術を活用して、開発する VOC 処理技術および処理装置やその構成要素に対して、シミュレータによって処理能力の解析を行い、実用性の高い処理技術、装置の開発に取り組む。また、各種の塗料および塗装機器、塗装作業条件の違いなどの検討による VOC 削減効果を塗装シミュレータにより評価し、その成果を広く産業界に普及する。

金属繊維フィルターの開発

〔I〕 研究開発の目的

中小塗装工場では、エアガン等を用いて塗料を高圧で吹き付け塗装を行う場合、塗料の一部が雰囲気中にミストとして飛散する。この塗料ミストを捕集する従来のフィルターは、ポリエステル繊維やガラス繊維などからなる不織布を加工したものをしていた。しかしながら、塗装ミストは樹脂成分が多いため、捕集後のフィルターの再生処理は難しく、殆どは埋立てや焼却処分されている。このため、再生して繰り返し使用することができるフィルターが求められている。

そこで、本研究ではフィルターの繰り返し使用を考慮して、1,000℃以上の耐熱性を有する金属繊維を使用し、その繊維で捕集効率が高い不織布構造の編物を考案し、フィルターへの活用を試みた。さらに、塗装ブースシミュレータを用いて、模擬的に塗料を噴霧して、市販品と開発品のフィルターによるミスト捕集効率の評価を行った。

〔II〕 研究開発の内容

(1) 交捻糸及び金属繊維フィルターの開発

耐熱性金属繊維には、線径 30 μm と 60 μm の金属線を使用した。収縮糸には、編成・熱水処理後に生じる 50%以上の強い収縮や、沸騰水処理後に耐熱性金属繊維 100%の組成にするため、水溶性ピニロン繊維で高収縮タイプの糸とした。捻糸機には、積極的に撚りをかけられるリング加撚機構を有する合捻糸機を用い、耐熱性金属繊維と水溶性収縮繊維の交捻糸を試作した（図1）。

編機の給糸装置は、糸のビシやカール発生の抑制及び安定した給糸を行うため、ビリ防止の装置を使用した。さらに、編み針は耐久性を考慮して DLC 加工を施し編成を行った（図2）。編物の収縮及び水溶性糸の溶解には、小判ダライを用いて、浴槽に浸漬し熱水及び沸騰水処理を施した。

(2) フィルター性能試験

フィルター性能試験は、実際の塗装を模擬した方法で行った。図3の性能評価装置は、塗装ミスト発生部、ミスト捕集用フィルター性能試験部、VOC 吸着材性能試験部、風量計測部、風量調整部などからなり、可変な条件での測定を可能とした。

塗装ミスト発生部に難燃性のクラフト紙からなる 1 次フィルターを 2 枚設置した。ミスト捕集フィルター性能試験部に試験用フィルターを設置した。スプレーガンを用いて塗料を噴霧した後、1 次フィルターを通過したフィルター上流側のミストと、試験フィルターで捕集され、これを通過したフィルター下流側のミストにより、ミスト捕集効率や圧力損失を測定した。



図1 金属繊維と収縮繊維の交捻糸

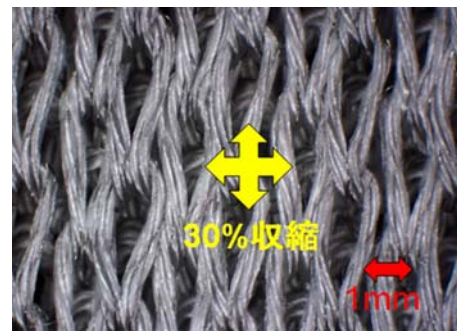


図2 収縮処理前の金属繊維編物



図3 フィルター性能評価装置

研究開発体制



樋口明久



堀江 暁

【リ ー ダ】 樋口明久 東京都立産業技術研究センター
 【参画研究者】 堀江 暁 東京都立産業技術研究センター

【参画企業】 日本バイリーン株式会社

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

(1) 金属繊維フィルターの開発

撚り数や水溶性収縮糸本数と収縮率の関係を検討した。その結果、撚り数 400 回/m 以下、収縮繊維が 1 本以上であれば、熱処理後に交撚糸を 50%以上収縮可能であった。交撚糸で編成した後、熱水処理を施すことで面積が 30%収縮され、高密度化が図れるとともに、収縮繊維の収縮力により金属繊維が不規則に変形して、不織布のフィルターを模擬した網目状の構造が形成された (図4)。

(2) 金属繊維フィルターの性能

①線径及び積層枚数と捕集効率の関係

線径、積層枚数などを変化させた金属繊維編物を、風速 3m/sの条件で塗装ミストを捕集したときの捕集効率を検討した。結果を図5に示す。金属繊維編物は、細線化や積層枚数の増加にともない、捕集効率や圧力損失が増加する傾向を示した。また、未収縮の金属繊維編物の捕集効率が低い値を示した。これは、収縮による変形、高密度化に加え、細線化や積層枚数の増加により、慣性衝突の回数が増加して、高い捕集効率を示したと考えられる。

②市販フィルターとの比較

7枚積層した金属繊維編物と市販品の不織布フィルターを比較した結果を図6に示す。開発品は、高捕集効率を有する市販品Aと比較して、捕集効率は低い値を示したが、使い捨てフィルターである市販品BやCのフィルターと同程度の捕集効率を有していた。

また、風速 1m/sでのフィルターの上流側と下流側のミスト粒度分布は、1次フィルターを通過したフィルター上流側のミストは、バラツキが見受けられるが、0.4~11 μm に分布し、2.1~3.3 μm のものが多かった。通過したミストにおいては、分布の山が細かい粒径に移行する傾向を示した。なお、1次フィルター通過前の塗装ミスト(スプレーから噴出するミスト)は主に10~80 μm に分布している。

③再生後のフィルター性能

ミスト捕集後の金属繊維編物について、トルエンを使用し再生処理を施し、同一条件(風速 1m/s、7枚積層)で、フィルター性能の再試験を行った。その結果、再生後も捕集効率の低下は認められなかった(図7)。

〔Ⅳ〕 今後の展望

本研究により金属繊維を活用した不織布構造を有する編物の製造に成功した。開発品をフィルターに使用することで、塗装工場から排出される大量の塗装ミストを効率良く捕集でき、しかも、フィルターごと再生することで、繰り返し使用が可能であった。現在、企業へのライセンス及び技術移転を図っており、今後は塗装業界などへの普及を進めていく。

さらに開発品は、無機繊維や収縮繊維の材質を、使用用途に合わせて選択することで、多種多様な用途に供することが可能であり、フィルター以外に、燃焼バーナー用マットや断熱材、燃料電池用部材などへの応用が期待できる。



図4 収縮後の金属繊維フィルター

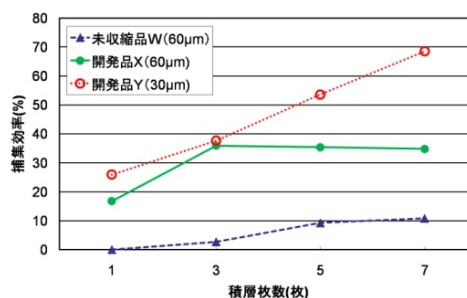


図5 線径と積層枚数と捕集効率の関係

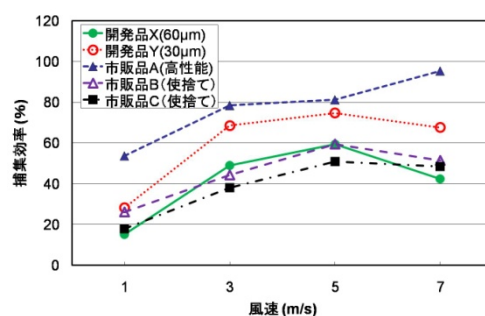


図6 市販品と開発品の捕集効率の比較

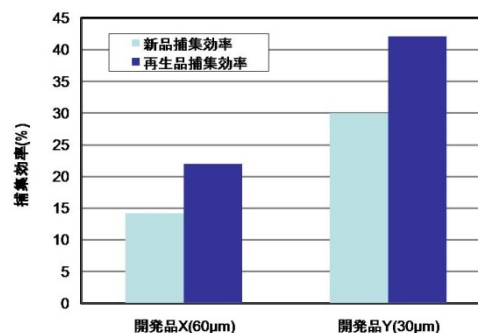


図7 再生処理前後の捕集効率の比較

〔I〕 研究開発の目的

固定発生源から排出されるVOCを削減するため、従来はVOCを吸着材（例えば、活性炭やメソポーラスシリカ等）に吸着させて除去する吸着法が採られてきた。しかしこれらの吸着材は、頻りに交換・再生させる必要があり、ランニングコストの面で問題があった。このような問題点を解決するため、VOC回収処理を念頭に置いたVOC捕捉技術の確立が必要である。そこで本研究では、VOCの大量吸収と容易な脱着が期待できる高分子吸収材に着目し、気体状態のVOCを迅速かつ大量に吸着できる材料の開発を目的として研究を進めた。

〔II〕 研究開発の内容

一般に用いられている“吸着材”は、吸着速度は速いが吸着量は不十分である。このような課題を解決するために、より捕捉能力の高い材料が求められている。ポリスチレン(PS)のような“吸収材”は目的分子を構造内部に取り込むため、自重の何倍も吸収する可能性を秘めている。図1にトルエン飽和蒸気圧下での活性炭とPSのトルエン吸着量を示す。吸着量に着目すると、PSは吸着の初速度は小さいものの、最終的に活性炭の約1.8倍のトルエンを吸着した。しかし、今回の対象物質が気体状態のVOCであることから、吸着量に関しては期待が持てるものの、吸着速度に関しては改善する必要がある。そこで、吸収能力と吸着能力を併せ持つ材料の開発を進めることとした。

吸収材に吸着能力を付与方法として、以下の2つを考えた。1つ目は、VOCとの親和性が高い不揮発不活性溶媒を吸収材に含ませてゲル状にする方法(ゲル状吸収材)である。混合した不揮発性溶媒が吸収材の代わりに気体状態のVOCを迅速に捕捉し、吸収材内部へと誘導することが期待できる。2つ目は、吸収材構造中に細孔をつくり、多孔質部分と吸収材部分を共存させる方法(多孔質吸収材)である。これは吸着材に見られる多孔質構造を、有機合成により吸収材の構造へ組み込み、吸着能を付与するものである。いずれの方法でも、ベースとなる吸収材の選択が重要である。疎水性の高分子吸収材は、VOCとの親和性が高い上、水分の影響が少ない。さらに、構造変換が容易という点でも適している。そこで本研究では、ポリスチレン(PS)を基本骨格として用いた。

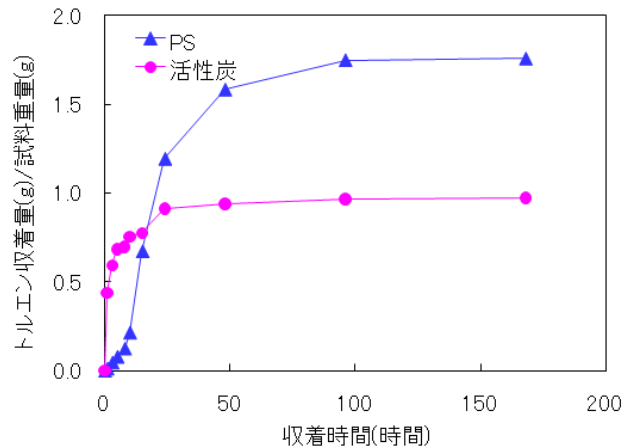


図1 PSと活性炭におけるトルエンの吸着挙動 (飽和蒸気圧下)

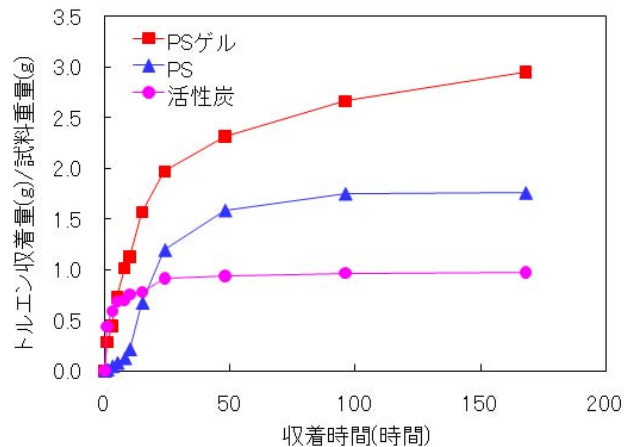


図2 PSゲル、PS、活性炭におけるトルエンの吸着挙動 (飽和蒸気圧下)

研究開発体制



紋川 亮



中川朋恵



秋山恭子

〔リ ー ダ〕 紋川 亮 東京都産業技術研究センター

〔参画研究者〕 中川朋恵 東京都産業技術研究センター
秋山恭子 東京都産業技術研究センター

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

ゲル状吸収材は、2 塩基性エステル系溶媒を PS と混合しゲル化させることにより得た。混合比や溶媒の種類を変化させ、収着量、収着速度、材料の形態安定性を比較したところ、ジメチルアジバート溶媒を用い、PS との混合比を 1 : 1 としたものが最適であった。図 2 に、PS ゲル、PS、活性炭におけるトルエンの収着挙動を示す。PS ゲルのトルエンの収着量は、PS と比較して、約 2 倍、活性炭の約 3 倍多かった。また、PS ゲルの収着速度は、PS より速く、活性炭と同程度であった。これらの結果から、PS ゲルは、従来の吸着材と比較して、VOC を収着する能力に優れていることが明らかになった。

多孔質吸収材は、ポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体(PS-DVB)にリンカー分子を加えて Friedel-Crafts アルキル化反応を行うことで合成した(図 3)。PS-DVB 共重合体中の DVB 架橋度や、リンカー分子種の組み合わせを変えることで、性質の異なる種々の多孔質吸収材を合成した。得られた材料についてトルエンの収着性能を調査し、VOC の迅速かつ大量収着に適した材料を選定した。合成した多孔質体のトルエンに対する収着挙動を比較すると、吸着能と吸収量の間に負の相関が観察された。吸着能と吸収量のバランスに注目すると、DVB の架橋度が 1%、リンカーが CMME の多孔質吸収材(比表面積=943m³/g)のトルエン収着能力が、速度・量の両面のバランスが良く、最も優れている結果となった。図 4 に、多孔質吸収材、PS、PS ゲルにおけるトルエン収着挙動の観察結果を示す。収着時間が 1 時間の場合、多孔質吸収材の収着量は、PS ゲルの 2 倍、PS の 18 倍多かった。これは、高い比表面積を持つ多孔質吸収材の方が、PS ゲルや PS よりもトルエン分子との接触確率が高く、トルエンの収着速度が速かったためであると考えられる。また、多孔質吸収材は、流通法による脱着実験の結果、吸着材に比べてトルエンの脱着性能が高いことも明らかになった。本材料は、吸着・吸収・脱着性能が高く、VOC の回収処理に有用である。

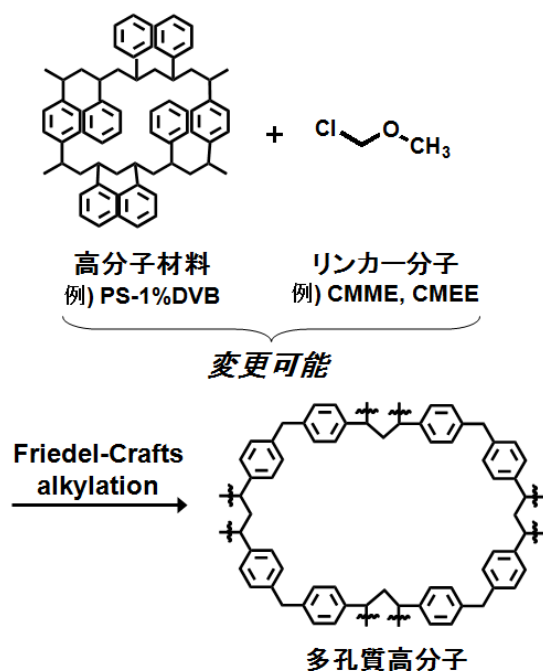


図 3 Friedel-Crafts アルキル化による多孔質吸収材の合成法

CMME : クロロメチルメチルエーテル

CME E : クロロメチルエチルエーテル

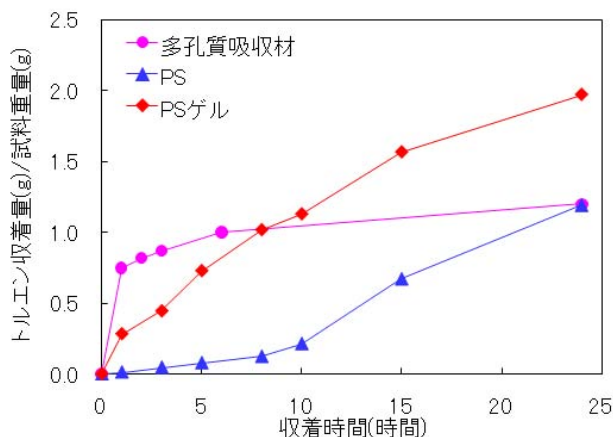


図 4 多孔質吸収材におけるトルエンの収着挙動 (飽和蒸気圧下)

〔Ⅳ〕 今後の展望

高分子吸収材は、取扱いが簡便で、従来の吸着材よりも VOC の収着能(収着量及び収着速度)の向上が見込まれる。それに伴い、VOC 収着能力の限界などの問題が解決するとともに、吸着材の交換や再生を頻繁に行う必要がなくなるため、ランニングコストをも抑えることができる。また、このゲルは真空熱処理により VOC 成分の脱離が可能であり、VOC の溶液回収への応用が期待できる。さらに、今回得られた種々の多孔質吸収材誘導体の知見をもとに分子設計を行うことで、トルエンに留まらず他の溶媒に対しても効率的に収着可能な材料となることも期待できる。

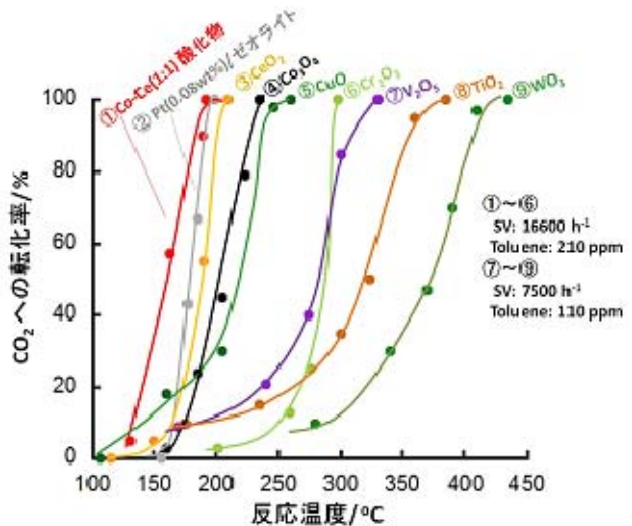
〔I〕 研究開発の目的

悪臭処理のニーズは塗装、印刷、クリーニング、ごみ処理、食品など多業種に渡っている。悪臭成分は微量でも匂いとして感じるために近隣住民の苦情を引き起こしやすく、特に工場と住居が密接している都市部において匂い処理の必要性が高まっている。本テーマでは塗装工場の乾燥炉から排出される VOC を、乾燥時の熱も利用しながら触媒で酸化分解して、無臭・無害化することに焦点を当てて研究を行った。塗料品の乾燥過程においては、塗料に含まれる VOC 成分の変質により悪臭が発生し、ヤニ成分や触媒毒などの問題も生じるため、それらに対応できる中小企業向けの安価な装置の開発が求められている。

〔II〕 研究開発の内容

VOC (悪臭成分も含む) の処理には活性炭吸着や薬液吸収、燃焼など種々の方式がある。燃焼式には直接燃焼式と触媒燃焼式があり、いずれも VOC を水と炭酸ガス CO_2 まで完全燃焼させることで無臭・無害化する。直接燃焼式は 800°C 程度の高温が必要であるのに対し、触媒燃焼式は $250\sim 350^\circ\text{C}$ の低温でも VOC を完全酸化することが可能なので注目されている。現在、一般に使用されている触媒は白金などの貴金属であるが、それらは高価でしかも表面積の大きい担持体が必要なため、非貴金属の酸化物触媒に置き換える研究が世界中で進められている。開発した触媒コバルト-セリウム Co-Ce (1:1) 酸化物と既成の白金 Pt 触媒の材料価格を試算すると、元素の重さの割合も考慮に入れて、単位重さ当たり Co-Ce (1:1) 酸化物の材料のコストは Pt の約 $1/2,700$ になる。さらに今回開発した触媒は白金触媒に必要な担持体(ハニカム型セラミックなど)の製作費用が不要になり、その分のコストも削減できる。

本テーマでは VOC 成分の一つであるトルエンを用い、様々な金属酸化物を触媒として分解活性を評価した。白金触媒と比較した結果の一部を図 1 に示す。活性は反応温度に対する CO_2 への転化率(完全分解)で表す。また、2つ以上の元素を複合させた複合酸化物について、作製方法を工夫しながら合成し、トルエン分解に高い活性を示す触媒の探索を行った。さらに、実機への導入を視野に入れて押出成形法による触媒の成形を試みるとともに、実際の塗装品の乾燥工程と VOC 処理工程を実機の $1/100$ スケールで再現したシミュレータを自作した(図 2)。これらの触媒やシミュレータを用いて、塗装品の乾燥過程で発生する悪臭成分を含む VOC の触媒処理能力を検証した。



(触媒量 1 ml, O₂ 13%)

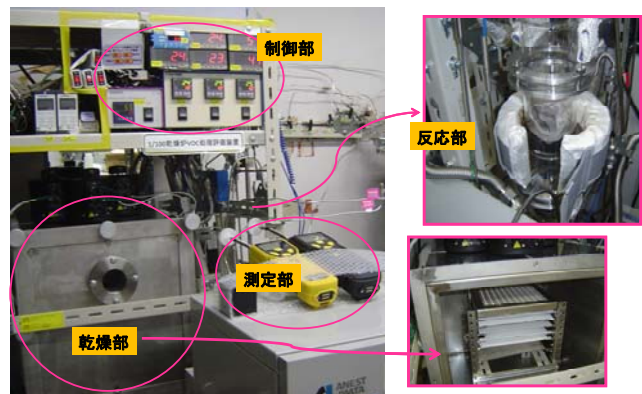


図2 1/100 スケール乾燥炉用 VOC 処理シミュレータ

研究開発体制



堂免 一成



染川 正一



瀬戸山 亨

[リ - タ] 堂免一成 東京大学工学系研究科 教授
 [参画研究者] 染川正一、篠田勉、渡邊禎之、石川麻子
 東京都立産業技術研究センター

[参画企業] 瀬戸山亨 株式会社三菱化学科学技術研究センター
 株式会社三菱化学科学技術研究センター

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

図1より、Ce、Co、Cu の酸化物が低温で活性を示すことが明らかになったので、それら各元素の割合や合成手法を変えながら触媒開発を進めてきた。検討の結果、銅酸化物 CuO を適量担持させた高比表面積の Co-Ce(1:1mol) 酸化物が、白金触媒よりも低い反応温度でトルエンを分解できることを見出した(図3)。さらに長時間の連続反応を行い、2週間後も安定してトルエンを完全分解できることを確認した(図4)。これらの成果は特許出願し¹⁾、日本化学会の速報誌と新聞記事に掲載された^{2,3)}。

次に触媒を装置に導入する際に反応管の閉塞を防ぐために成形する必要があるため、触媒の成形法の研究を行った。様々な検討の結果、バインダーとして粘土粉末、成形可塑性にメチルセルロースを適量用いると本触媒の強度や活性を維持する上で有効だということが明らかになった。

開発した成形触媒の性能を実機に近い条件で検証するために、実際の乾燥炉と同じ悪臭成分を含む VOC を発生させることができる 1/100 スケールのシミュレータを用いて、成形触媒による VOC 処理の試験を行った。図5はシミュレータから出された排気ガスの触媒処理を行う前(上)と後(下)で、その VOC 濃度を比較したものである。乾燥初期に 600 ppm まで上昇した VOC は、触媒処理後には 2.5 ppm まで減少しており、乾燥設定温度が 130℃に達した辺りでは処理後の VOC 濃度は大気中と同程度の濃度になって、臭気レベルは 0 まで低下した。なお、設定温度に達した以後の VOC 濃度は 50 ppm 以下と低いにも関わらず、臭気レベルは 1708 と乾燥初期よりも高くなっており、排出される臭気は乾燥過程で初期より強くなる傾向を示した。

【参考文献】1) 特願 2009-218022. 2) Shouichi Somekawa, Leny Yuliaty, Asako Ishikawa, Kazuhiro Takanabe, and Kazunari Domen, Chem. Lett. 39 (2010) 2627. 3) 化学工業日報 2010年2月3日付 記事, 日刊工業新聞 2010年2月3日付 記事.

〔Ⅳ〕 今後の展望

これまで、白金に代わる安価な非貴金属酸化物触媒の研究は数多く行われてきた。しかしながら、触媒活性が低いことや熱的に不安定などのため、脱臭装置には実用化されていない。本プロジェクトでは、安価な酸化物触媒を用いて、新しい装置を開発し、これまでヤニや触媒毒、湿度などの問題で処理装置の導入が困難だった乾燥炉分野での実用化を目指す。安価な装置価格と運転コストのメリットを生かして中小企業へ普及し、塗装工場の乾燥炉から発生する VOC と悪臭を削減する。現在は実機レベルでの試験と触媒・装置材料の量産方法の構築に向けての準備を進めている。

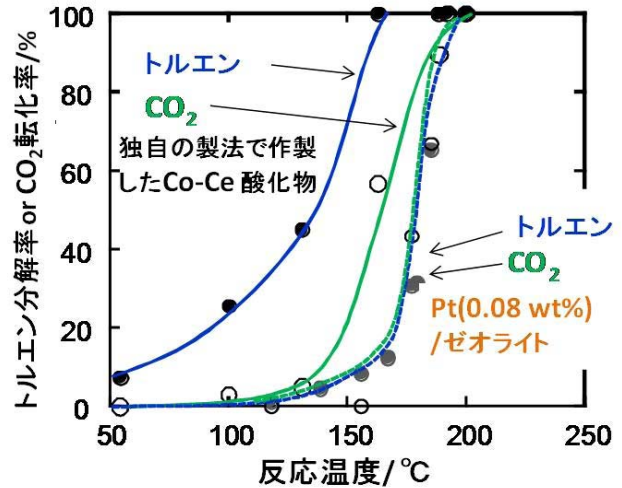


図3 開発した触媒と Pt 触媒の比較
(トルエン濃度 100ppm、触媒量 1g、SV 16600 h⁻¹)

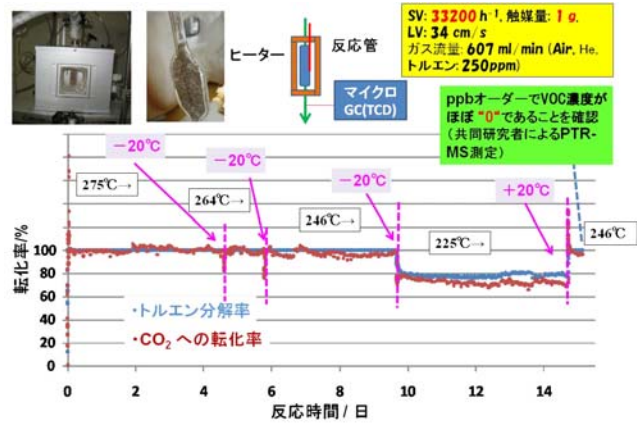


図4 開発した触媒の分解性能の経時変化

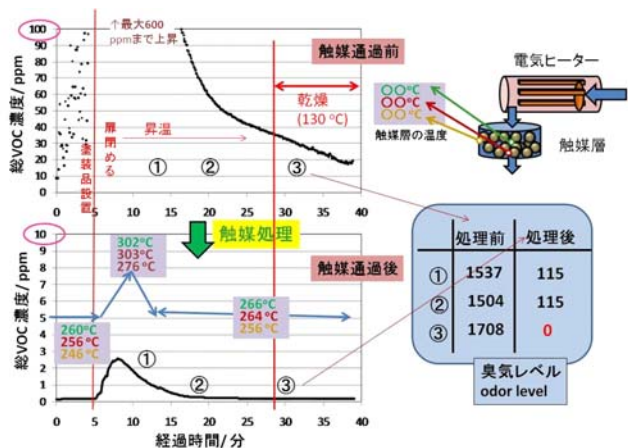


図5 触媒処理前後の VOC 濃度変化
(乾燥炉シミュレータ、触媒量 100mL、SV 30000 h⁻¹)

〔Ⅰ〕 研究開発の目的

VOC は大気汚染だけでなく土壌汚染をも引き起こし、製造業やクリーニング店の事業転換及び工場建替え等の阻害要因となっている。土壌汚染の約半分がテトラクロロエチレン、トリクロロエチレンなどの VOC であり、重金属（六価クロム、鉛、水銀など）に匹敵する汚染の広がりを見せている。東京の土壌汚染対策法に基づく指定区域は、土地の面積の小さいものが多く、鍍金業の 17m² を最小に、大半が 1,000m² 以下である。また、住宅やオフィスなどの近接した土地が多く、隣接する道路の幅も狭くて掘削除去が困難な場合が多い。そこで、大掛かりな土木工事が不要で、維持管理も容易な狭小サイト向け土壌浄化装置の開発を目的とした。

〔Ⅱ〕 研究開発の内容

従来の VOC 汚染土壌浄化装置を図 1 に示す。地下に漏洩した VOC は、土壌間隙中の原液、ガス、地下水中原液、溶解分として存在する。従来の浄化装置は、土壌間隙中のガスを吸引し、活性炭が充填されたタンクに通気するものである。ガス中の VOC は活性炭に吸着され、浄化された空気が排出される。土壌間隙中の VOC ガスが排除されることにより、土壌間隙中の VOC 原液、地下水に溶解した VOC は土壌ガス中に移行する。これにより、土壌間隙中の VOC ガスのみならず、VOC 原液、地下水中の VOC も除去される。この浄化装置は主に、吸引井戸、真空ポンプ、活性炭吸着槽から構成される非常に簡易なものであり、狭小サイトに適している。しかし、活性炭の交換が必要であることと、使用済み活性炭の運搬途中における VOC の漏洩が懸念されている。

開発技術は、活性炭吸着槽の代わりとして、光触媒による VOC 分解槽を用いるものである。光触媒の作用を図 2 に示す。光触媒に紫外線などのエネルギーを与えることによって空気中の酸素はスーパーオキシドイオンに変換する。スーパーオキシドイオンは強力な酸化剤であり、VOC を分解することができる。光触媒のエネルギー源としては紫外線ランプが一般的であるが、非常に高価であるため、ケミカルランプ、蛍光灯の使用を試みた。同時に、代表的な光触媒である酸化チタンに加え、近年可視光応答型として開発が進められている酸化タングステンについても検討した。

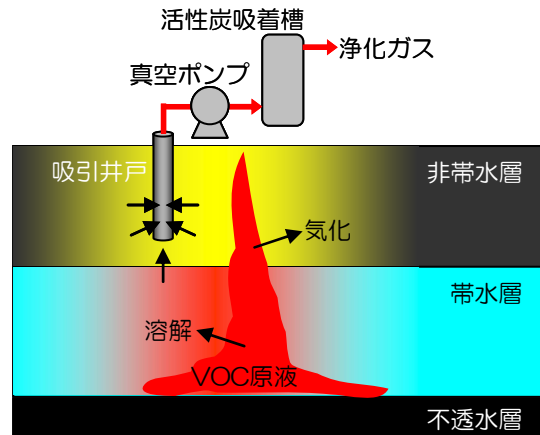


図1 従来の VOC 汚染土壌浄化装置

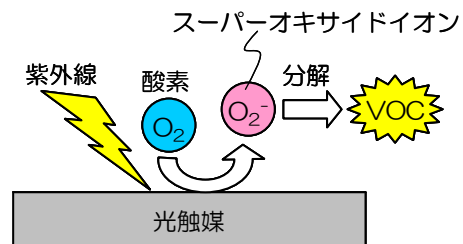
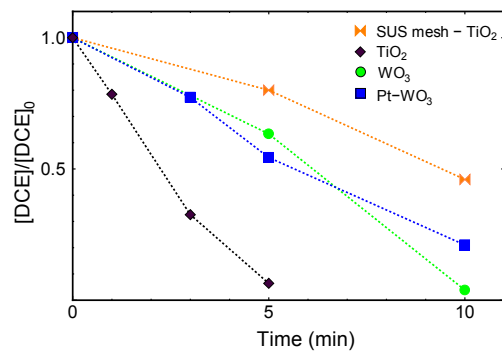


図2 光触媒による VOC の分解

図3 光触媒による cis-DCE の分解
(光源: ケミカルランプ)

研究開発体制



宮林哲司 小坂幸夫 紋川亮 杉森博和 秋山恭子

〔リ ー ダ〕 宮林哲司 株式会社日立[®]ラントテクノロジ -
 〔参画研究者〕 小坂幸夫、杉森博和、秋山恭子、
 紋川 亮

東京都立産業技術研究センター

〔参画企業〕 株式会社日立[®]ラントテクノロジ -

また、光触媒によるVOC分解を一次反応と仮定すると、分解前のVOC濃度が高いほど単位時間当たりのVOC分解量が多くなり、設備をコンパクト化できる可能性がある。そこで、光触媒による分解の前処理として吸着材による濃縮を試みた。

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

(1) 装置の目標仕様

本プロジェクトのVOC処理装置の目標である設置面積3.3m²以下、価格300万円以下を達成するためには、できるだけ市販品を利用することが必要であり、主機となる触媒分解塔の仕様を以下のように設定した。

- ・分解塔形状：250Aパイプ、高さ1.5m×8塔
- ・光源：40W直管ランプ、長さ1.2m×1本/塔

また、ドラム缶1本分のテトラクロロエチレン(PCE)が存在する汚染サイトを5年以内に浄化するためには、式①で示される分解速度が必要である。

$$C = C_0 \cdot e^{-0.75T} \quad \text{①}$$

ここで、C：PCE分解目標値(30ppm)、C₀：PCE初期濃度(仮定値100ppm)、T：分解時間(min)、0.75：分解速度定数である。

(2) 光触媒と吸着材の基礎性能

光源、触媒を選定するため、静的環境におけるcis-1,2-ジクロロエチレン(cis-DCE)分解実験を行った。結果を図3に示す。市販の酸化チタン(TiO₂)や酸化タングステン(WO₃)を利用することにより、cis-DCEを効率的に分解できることを確認した。また、処理装置に実装するために、TiO₂を電気泳動電着法にてステンレス繊維に固定し、同様の実験を行った(SUS mesh-TiO₂)。

触媒分解塔をコンパクトにするためには、土壤ガスを濃縮することが有効である。そこで、PCEを吸着させた各種吸着材について、温度に対するPCE脱着挙動を検証した。熱重量測定-FTIR発生ガス同時分析(TG-FTIR)を用いて解析した結果を図4に示す。PCEの脱着に要する時間を比較すると、合成高分子系及びシリカ系吸着材が活性炭に比べ脱着性に優れ、80℃という比較的低温で脱着が可能であることを明らかにした。

(3) サイト実験結果

実際の土壤汚染サイトで実施した小型触媒分解塔を用いた実験の様子を図5に示す。Glass FiberにTiO₂を固定したもののPCE分解速度定数は1.57であり、目標値を満足することができた(図6)。

〔Ⅳ〕 今後の展望

今後、製品化に当たっては、以下の確認が必要である。

- ① 実寸の触媒分解塔を用いた長期実証実験
- ② 吸脱着塔の連続実験

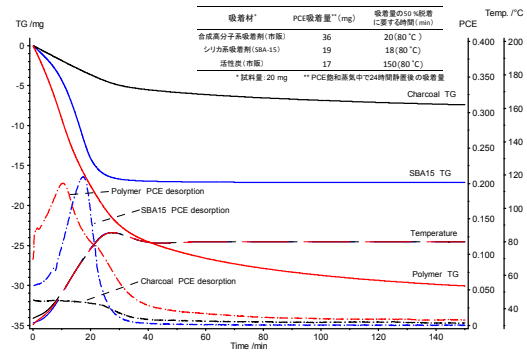


図4 各種吸着材のPCE脱着特性 (室温から2 K/minで昇温、80℃で保持)



図5 サイト実験の様子

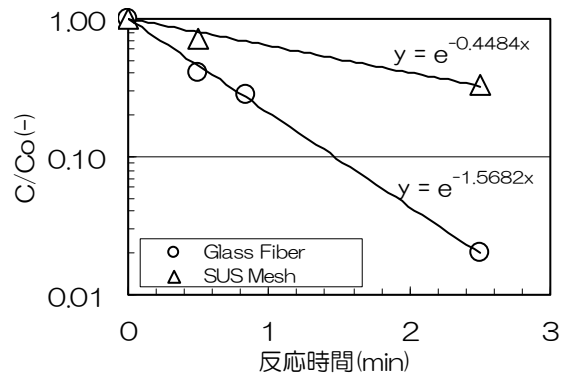


図6 サイト実験におけるPCE分解

〔I〕 研究開発の目的

ドライクリーニングや金属部品の洗浄剤として使用されてきたテトラクロロエチレン(PCE)、トリクロロエチレン(TCE)などの揮発性有機塩素化合物は、難溶性および難分解性物質であるため、土壤へ浸透し地下水を介して長期間にわたり汚染形態を示すことから社会的問題となってきた。土壤中のVOCを分析するにはこれまでヘッドスペース法や溶媒抽出法などが用いられているが、回収率が低いこと、抽出溶媒を多量に使用すること、抽出操作が煩雑であることなどが問題点として挙げられる。本研究では簡易な操作で分析が可能な固相マイクロ抽出法(SPME法)の測定方法及び定量精度を検討し、さらに汚染サイトからの試料を用いて、SPME法の地下水および土壤中のVOC分析に対する有用性を検討した。

〔II〕 研究開発の内容

(1) SPME法の最適化及び定量精度の検討

精製水及び市販の園芸用土に土壤汚染物質測定用12種揮発性有機化合物混合標準溶液(1,1-ジクロロエチレン、ジクロロメタン、シス1,2-ジクロロエチレン、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、ベンゼン、1,2-ジクロロエタン、トリクロロエチレン、シス-1,3-ジクロロプロペン、トランス-1,3-ジクロロプロペン、1,1,2-トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、各1 mg/mL)をそれぞれ100 µg/Lとなるように添加し、標準試料を調製した。水試料はバイアルに5 mL採り、内標準物質p-プロモフルオロベンゼン(1 mg/L) 0.1 mLを加え、食塩を約30%となるように添加し、測定溶液とした。一方、土壤試料は、バイアルに汚染土壤試料を約0.5 g入れ、30%食塩水5 mL、内標準物質p-プロモフルオロベンゼン 0.1 mLを加え、測定溶液とした。それぞれの測定溶液は、水浴上で加熱温度、加熱時間を検討し、SPMEでの抽出時間を検討した(図1)。また、同一の水試料、土壤試料についてSPME法、ヘッドスペース法、メタノールによる溶媒抽出法を用いて測定しSPME法の定量精度を検討した。

(2) 汚染サイト試料の測定

東京都内のクリーニング店から地下水、土壤を採取した(図2)。地下水は敷地内から1地点採取し、ガラス容器中で水中保存した。土壤試料は敷地内から4地点、地表から0.5、2、4、6mと深度別にガラス容器に採取し水中保存した。地下水はSPME法、ヘッドスペース法で分析し、土壤はSPME法、メタノールによる溶媒抽出法で分析を行いそれぞれ比較した。



図1 SPMEによる抽出操作

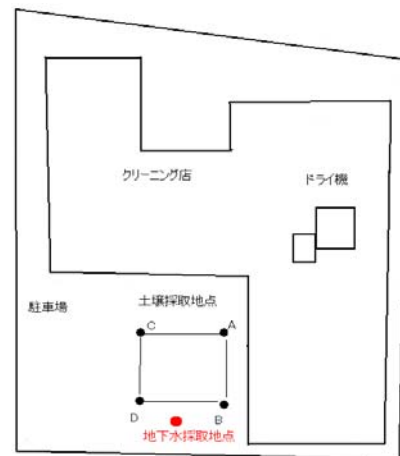
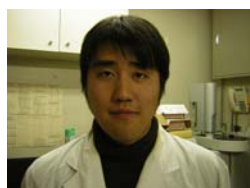


図2 汚染サイトの見取り図

研究開発体制



貝瀬 利一



野田 和廣

[リレー] 貝瀬利一 東京薬科大学生命科学部教授

[参画研究者] 野田和廣 東京薬科大学生命科学研究科修士2年

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

(1) SPME 法の最適化及び定量精度の検討

SPME 法について前処理条件を検討したところ、加熱温度を 70 °C、加熱時間を 30 分、SPME による抽出時間を 5 分と設定した際に、良好な抽出効率を得られた。また、SPME 法の繰り返し試験では、水および土壌試料共に相対標準偏差 (RSD) は 10% 以下であり、ヘッドスペース法、溶媒抽出法の RSD と比較してもほぼ同程度であり、SPME 法の定量精度が良好であることが示された。

(2) 汚染サイト試料の測定

地下水からはドライクリーニング溶剤である PCE の他に、土壌微生物による分解生成物とみられる TCE、1,1-ジクロロエチレン (1,1-DCE)、シス-1,2-ジクロロエチレン (cis1,2-DCE) が高濃度で検出された。一方、土壌試料ではそれぞれの地点から PCE、TCE、1,1-DCE、cis1,2-DCE が検出され、また 1,2-ジクロロエタン (1,2-DCEthane) が検出された (図 3)。クリーニング店付近は比較的工場が多く、1,2-DCEthane は工場で使用していた溶剤が流入した可能性が示唆された。土壌試料について SPME 法と溶媒抽出法を用いて VOC 測定濃度を比較したところ、測定濃度比は 0.92~1.30 とほぼ同程度の値を示した。また、2 種の分析手法間にて t 検定を行ったところ、有意差は見られず ($p > 0.5$)、SPME 法が地下水および土壌中の VOC の測定に有用であることが示された。土壌 B 地点の深度 4~6 m 付近においてナフタレン等の重油成分が検出された。これは過去にボイラー燃料タンクが地下に埋設されたため、重油が土壌に漏出汚染している恐れが考えられた。溶媒抽出法では重油成分により VOC のピークが妨害され検出できなかったが、SPME 法にて測定を行ったところ、VOC が 1~6 $\mu\text{g/L}$ 検出された (図 4、図 5)。これは SPME のファイバーによる物質の選択性、すなわち、ファイバーに VOC が濃縮される一方で、重油混合物はファイバーに保持されにくいため、VOC の検出が可能になったと考えられた。

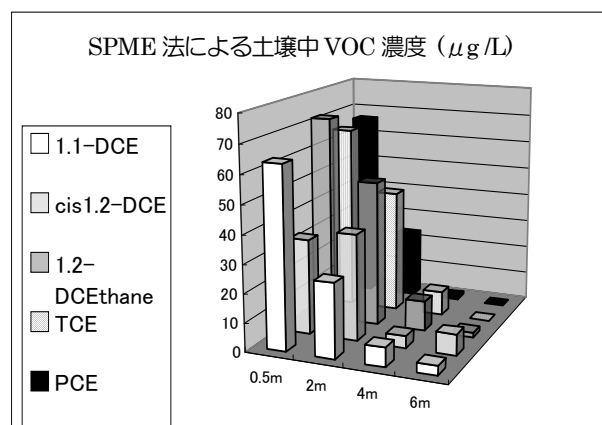


図 3 土壌 A 地点における VOC 濃度

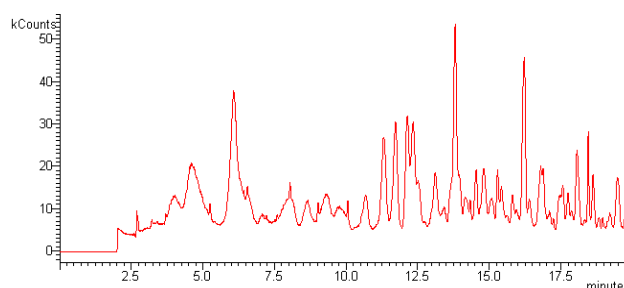


図 4 溶媒抽出法による土壌 B 地点におけるクロマトグラム

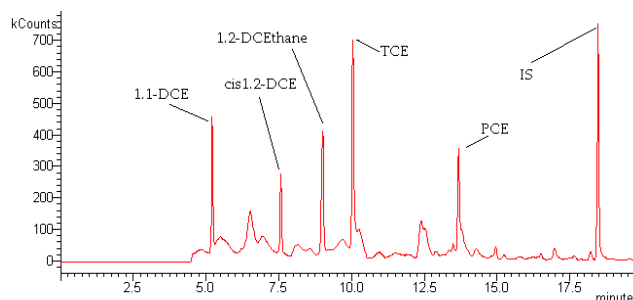


図 5 SPME 法による土壌 B 地点におけるクロマトグラム

〔Ⅳ〕 今後の展望

SPME 法での試料前処理条件を検討し、再現性試験を行ったところ、ヘッドスペース法および溶媒抽出法とほぼ同程度であり、SPME 法の定量精度が良好であることが示された。また、汚染サイトから採取した土壌を SPME 法と溶媒抽出法にて分析し、それぞれの測定比を比較した結果 0.92~1.30 とほぼ同程度の値を示し有意差も見られなかったことから、SPME 法が地下水および土壌中の VOC の測定に有用であることが示された。現在、SPME 法による汚染サイト土壌サンプルを測定した実施例が少ないため、今後さらに汚染サイトの土壌サンプリングおよび測定を行い、SPME 法が様々な汚染サイトにおいても、土壌中の VOC の測定に有用であることを示したい。

担持体の開発(ポーラスアルミナ)

〔I〕研究開発の目的

光触媒は室温でも触媒活性を示し、有機物を分解することが可能であることから、室内の空気の浄化、脱臭、あるいは殺菌などへの利用が始まっている。中でも、酸化チタンは有機物の分解能力が高いことから、VOC 処理に有望な光触媒と考えられている。光触媒を VOC 処理システムとして実用化させるためには、光触媒の表面積の増大をはじめ、触媒反応の効率を飛躍的に向上させる必要がある。中でも、光触媒を固定する担持体の構造設計、素材の選定が重要な課題となる。

アルミニウムを特定の酸性電解液中で陽極酸化することにより形成されるポーラスアルミナ膜は、ナノスケールの直行細孔が高密度に配列したユニークな構造を有する(図 1)。適切な条件での陽極酸化により、細孔配列を高度に規則化させることも可能である。また、ポーラスアルミナは短波長光も透過する透明な媒体でもある。本研究グループは、ポーラスアルミナにもとづく透明担持体を作製し、これに光触媒を固定する方法について検討を進めている。対象ガスを細孔内に通過させながら光照射を行うことにより、細孔の深部まで光触媒活性を維持し、高い処理能力を発揮する VOC 処理プロセスを提案する(図 2)。

〔II〕研究開発の内容

細孔内を通過するガスの流量は、細孔のサイズに大きく影響する。ポーラスアルミナにもとづく触媒担持体の作製では、VOC ガスの高い透過流量を得ることを目的とし、従来よりも大きい細孔サイズのポーラスアルミナの形成条件についての検討を進めた。ポーラスアルミナの細孔サイズは陽極酸化時の化成電圧に比例し、200V で陽極酸化したときの細孔サイズは 100~300nm 程度となる。本研究では、200V 以上の高電圧下での陽極酸化を可能とする電解条件の探索を行った。

更に高効率の VOC 処理プロセスを目的とし、より表面積の大きい 3 次元形状の細孔構造を有する透明触媒担持体についても研究を進めた。結晶方位が制御されたアルミニウム箔を、塩酸を含む水溶液中で電解エッチングしてトンネルピット配列(ピット径数ミクロン、深さ数 10 ミクロン)を形成し、これを陽極酸化することによってトンネルピットの壁面にポーラスアルミナを形成した。このとき、トンネルピットがランダムに配列したエッチド箔のアルミニウムを効率良く陽極酸化し、アルミニウム箔が透明化する条件について探索を行った。

ポーラスアルミナの細孔への光触媒の担持では、チタニアゾールを用いた湿式プロセスにより、ナノスケールの細孔壁への固定化条件の検討を行った。

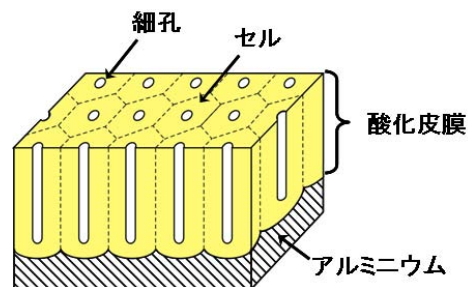


図1 ポーラスアルミナの模式図

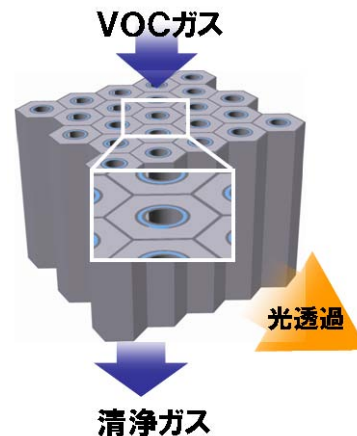


図2 ポーラスアルミナを用いた VOC 処理プロセス

研究開発体制



益田秀樹

【リ ー ダ】 益田秀樹 首都大学東京 都市環境学部 教授
 【参画研究者】 海老原健 日本軽金属株式会社
 松澤繁光 エヌ・イー・ケムキャット株式会社

【参画企業】 日本軽金属株式会社
 エヌ・イー・ケムキャット株式会社

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

200V を超える高電圧での陽極酸化条件の探索では、電解液にクエン酸を用いると安定して陽極酸化を行えることがわかった。図3に、0.13Mのクエン酸水溶液中で400Vでの陽極酸化を行って得られたポーラスアルミナの破断面SEM像を示す。平均細孔間隔が約 $1\mu\text{m}$ 、膜厚が約 $2\mu\text{m}$ のポーラスアルミナの形成が確認された。この試料の細孔径は約200nmであるが、ポーラスアルミナをリン酸などの水溶液中で化学的にエッチングすると細孔壁が均等に溶解するため、ポストエッチング処理で細孔サイズを最適化することも可能である。

3次元形状のポーラスアルミナ膜の作製と透明媒質化では、トンネルピットがランダムに配列したエッチド箔を効率良く陽極酸化する必要があることから、ポーラスアルミナの成長が柔軟な陽極酸化条件の探索を進めた。これまでの陽極酸化では硫酸、しゅう酸、リン酸の水溶液を使用してきたが、今回の検討ではクロム酸の水溶液を使用し、5Vの低化成電圧でアルミニウムエッチド箔を陽極酸化することにより、トンネルピットの壁面から成長したポーラスアルミナが効率良くアルミニウムを消費し、箔を透明化できることがわかった。図4は、クロム酸水溶液中で陽極酸化したアルミニウムエッチド箔の陽極酸化時間と透過率の関係調べた結果であるが、30分以上の陽極酸化でエッチド箔の光透過が確認され、40分の陽極酸化で透過率が約10%まで上昇し、透明媒質化を達成することができた¹⁾。

ポーラスアルミナの細孔への光触媒（酸化チタン）の担持手法については、アルミナソルの細孔壁への析出条件の最適化により、ナノスケールの細孔の壁面に均一に酸化チタンをコートすることが可能となった。図5にその結果を示すが、細孔サイズ約50nm、細孔深さ約700nmの高アスペクト比ポーラスアルミナの細孔壁面全面に酸化チタンの微細構造が形成されていることが確認されている。

【参考文献】1) Isei Mizuki, Toshiaki Kondo, Kazuyuki Nishio, and Hideki Masuda, Japanese Journal of Applied Physics, **48**, 020218 (2009).

〔Ⅳ〕 今後の展望

これまでの研究で陽極酸化ポーラスアルミナの細孔サイズを幅広く設定することが可能となり、更に3次元形状の大面积ポーラスアルミナ膜も得られていることから、これらに光触媒を担持し、VOCガスの分解効率の確認を行っていく予定である。

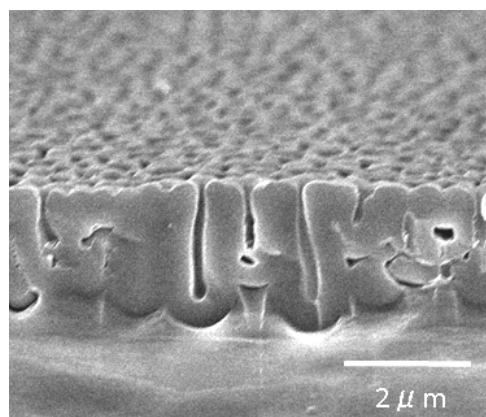


図3 細孔間隔 $1\mu\text{m}$ のポーラスアルミナ

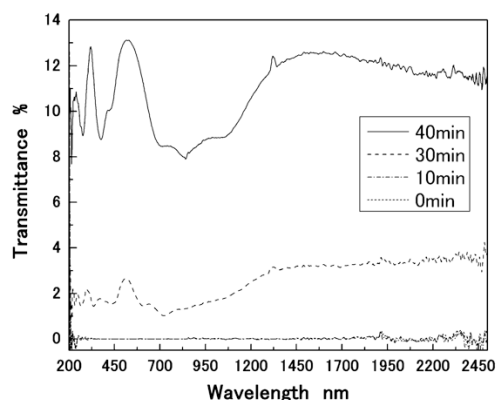


図4 アルミニウムエッチド箔の陽極酸化により得られた3次元多孔質透明媒体

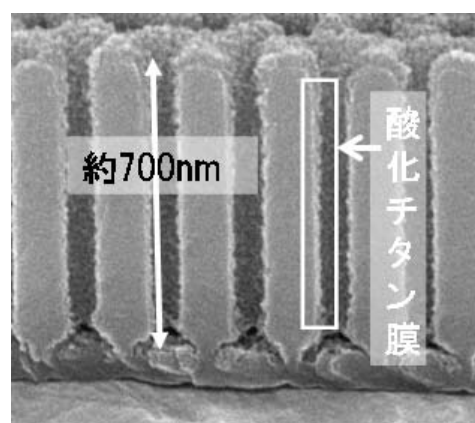


図5 酸化チタンを細孔壁に固定したポーラスアルミナ膜

機能性表面を有する担持体の開発

〔I〕 研究開発の目的

環境浄化材料は吸着材、可視光応答型光触媒、担持体の組み合わせが重要であり、吸着材や光触媒保持用のカートリッジやカプセル等の担持体の作製を検討し、VOC 処理装置に組み込み高効率な処理装置の製品化につなげる。小型で高効率 VOC 処理を実現するために3次元構造を有し、さらにその表面に機能を付与するマイクロカプセル型担持体の開発を目的とする。

具体的には、金属材料のプレス成形技術により、小型で高精度かつ高強度な3次元構造体を創製し、粉体材料の回収及び再処理が容易な担体を試作する。また、担持体表面にカーボンナノチューブを合成し、表面に多数のカーボンナノチューブを垂直配列することにより、担持体表面積をドラスティックに拡大し、VOCなどの吸着補助などの役割を果たす。

〔II〕 研究開発の内容

本研究では、金属薄材を用いて高効率なマイクロ3次元形状創製について検討した。具体的には、マイクロ金型を用いたプレス成形、及び高エネルギービームを用いたマイクロ溶接によるマイクロ円筒形状の形成を試みた。図1に卓上型サーボプレス機とマイクロ金型を示す。図2に電子ビーム溶接の概要図とマイクロ部品固定用治具を示す。金型を用いた3次元成形は大変高効率であり、製品の量産に適している。一方、精密金型を製作する必要があるため、小型化に従い、加工精度が課題となる。一方、高エネルギービーム溶接は金型を必要とせず、密閉性を要する構造の製作に有効であるため、加工部品に応じて手法を選択する。あるいはこれら手法の組み合わせを用いることが有効である。

吸着材、可視光応答型光触媒などの担持体として、マイクロな3次元構造に表面機能を付与する目的で、金属基板と透明樹脂基板表面にカーボンナノチューブを垂直配向することを試みた。図3にカーボンナノチューブ合成装置概要を示す。基板材料をエタノール雰囲気中で加熱することにより、基板表面にカーボンナノチューブが垂直配向で合成される。

金属基板を用いる場合は、金属薄材成形がカーボンナノチューブ合成への影響を明らかにするために、プロセスの最適化について検討した。樹脂基板を用いる場合は、カーボンナノチューブを別の基板上に合成し、それを樹脂基板へ転写を行い、その転写特性について検討した。



図1 金属薄材プレス成形機とマイクロ金型

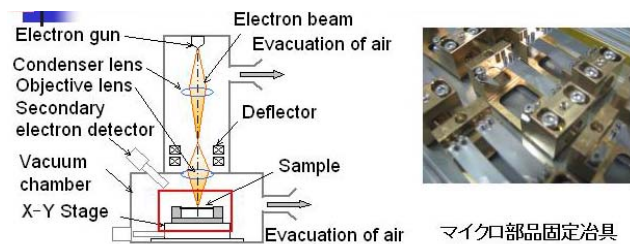


図2 電子ビーム溶接装置概要

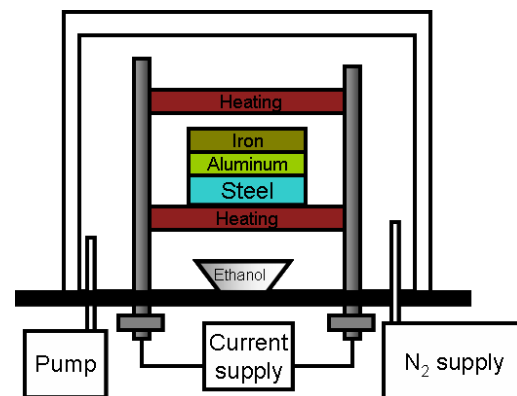


図3 カーボンナノチューブ合成装置概要

研究開発体制



楊 明



郭 偉

【リ ー ダ】 楊 明 首都大学東京システムデザイン研究科 教授

【参画研究者】 郭 偉 東京都立産業技術研究センター

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

金属プレス成形を用いた金属薄材（SUS304H、 $t=0.02\text{mm}$ ）を円筒形状に成形することができた。この場合の円筒形状の直径 $\Phi=1\text{mm}$ で、図4に各プロセスにおける形成品を示す。精密プレス成形によるマイクロ3次元形状の高効率成形が可能であることが分かった。また、精密な接合面が求められる場合に対応して、円筒状に成形した後、高エネルギー電子ビーム溶接を行った。薄材の場合、熱容量が小さく、剛性が低いため、溶接が大変困難とされたが、本研究では、板厚 $10\mu\text{m}$ と $20\mu\text{m}$ のステンレス鋼及びチタンに対して、適切な溶接条件で溶接に成功した。これらの条件を用いて円筒状に成形したチタン材（ $t=0.02\text{mm}$ 、 $\Phi=2\text{mm}$ ）の溶接を行い、その結果を図5に示す。

図6にステンレス鋼の表面に垂直配向したカーボンナノチューブの写真を示す。さらに、金属薄材の成形がカーボンナノチューブ合成への影響を調べるために、3次元構造への成形と触媒膜のコーティングプロセス順を変えて実験を行った。3次元構造成形後触媒膜コーティングの場合は、触媒膜の3次元構造の側面への堆積が十分に行われず、合成したカーボンナノチューブ長さが底面に対して、側面が若干短いことが分かった。一方、触媒膜コーティング後に3次元構造成形を行う場合はカーボンナノチューブ長さが均一であり、優れた機能表面が得られた。ただし、この場合コーナー部に金型との接触により、若干カーボンナノチューブが成長しない箇所が見受けられる。

また、可視光応答型光触媒などの担持体として、透明樹脂の表面にカーボンナノチューブの転写を行った。その結果を図7に示す。カーボンナノチューブの縦方向の剛性を利用して、ほぼすべてを樹脂基板に転写することが出来た。この場合、樹脂はPDMSを用いた。

【参考文献】1) Hiroki Ogawa, Ming Yang, Yukiko Matsumoto, Wei Guo, Welding of metallic foil with electron beam, J. of Solid Mechanics and materials Engineering, 3-4(2009), 647-655.

2) Ryuichi KOBAYASHI, Ming YANG, Nanostructured surface by self-assembly of carbon nanotubes for bio-analysis, J. of Solid Mechanics and materials Engineering, 3-2(2009), 366-374.

3) 特願 2009-117120.

〔Ⅳ〕 今後の展望

これまで、3次元マイクロ担持体の製作、及びカーボンナノチューブ垂直配向による表面機能創製に関する要素技術に関する研究開発を行ってきた。今後は、用途に応じてこれらの要素技術を適切に組み合わせて、高性能デバイス設計、開発に適用したい。また、これらの要素技術は、VOC吸着処理のみならず、その他の環境浄化や生化学分析などのマイクロ機能デバイスへの応用も期待される。

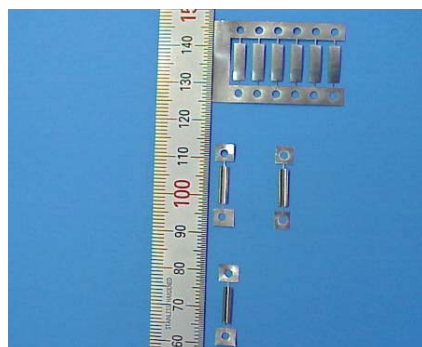


図4 プレス成形金属薄材の円筒構造

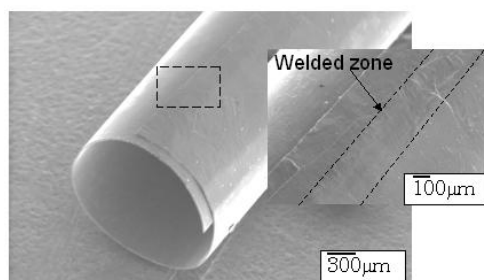


図5 電子ビーム溶接による金属薄材マイクロ円筒形状作製

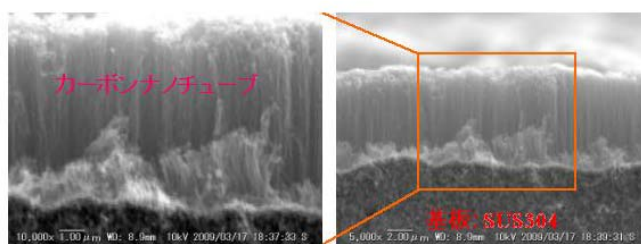


図6 金属基板表面に垂直配向したカーボンナノチューブ

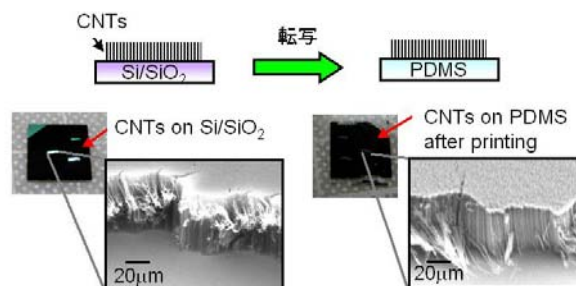


図7 カーボンナノチューブの樹脂材料表面への転写

アパタイト吸着材の開発

〔I〕 研究開発の目的

本研究では、環境汚染や悪臭の原因物質であるVOCの除去の為に、廃骨を原料としたヒドロキシアパタイト-光触媒複合体の開発を行った。焼成した廃骨を粉砕することによりナノ粒子化し、吸着に必要な2~5nm程度のメソ細孔を有する多孔質アパタイトを開発することを目標とした。また、粉砕工程で起こるメカノケミカル反応を制御することによって、材料自体の高機能化も同時に達成し、高付加価値の材料開発も目的とした。

〔II〕 研究開発の内容

骨の主成分はヒドロキシアパタイト(HAp)と呼ばれるリン酸カルシウムであり、悪臭やウィルスなどの除去を目的に、環境浄化材料としての効果が期待されている。一方、近年では廃骨処理が問題となっており、東京都だけでも年間1万t近くの骨が廃棄されている。BSE問題以降、廃骨を飼料に用いることはできなくなり、他の材料に転用する場合にも1000℃以上での焼却処理が義務づけられている。焼却処理した廃骨は焼結により著しく粒成長している(図1)。そのため、吸着材として用いるためには多孔質にし、比表面積と細孔容積を増加させる必要がある。本研究では粉砕法によりHApをナノ粒子化し、粒子間隙に2~5nm程度のメソ細孔を生成させ、同時に、光触媒とナノレベルで複合化させる技術を開発した。さらに、粉砕中に応力を駆動力として進行する化学反応(メカノケミカル反応)を制御し、アパタイトの耐酸性向上や光触媒能の付与を行い、廃骨を高機能材料に転化させる方法を開発した。

〔III〕 研究開発の成果

(1) メソ細孔を有するアパタイトの生成

アパタイトを単純に粉砕した場合、微粒子化は進行するが、粒子間隙が失われるほど極度に凝集してしまう(図2)。この凝集は、粉砕過程で生成する粒子間の架橋結合に起因し、結合は粒子表面水酸基間のメカノケミカル脱水縮合反応で生成することが明らかになった。この問題を乾・湿式の二段階粉砕を行うことで解決した。架橋結合は湿式粉砕過程で加水分解され、粉砕後の粒子は20~50nmまでナノ粒子化し、比表面積は約80m²/gまで増加した(図3)。乾式粉砕で見られた凝集は抑制され、粒子間隙には平均細

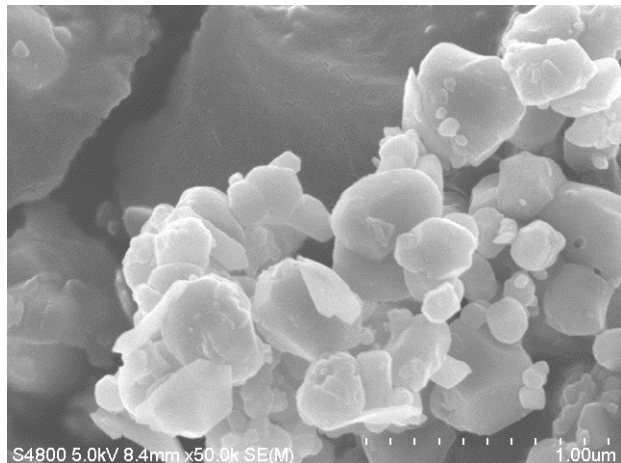


図1 焼成骨粉のSEM画像

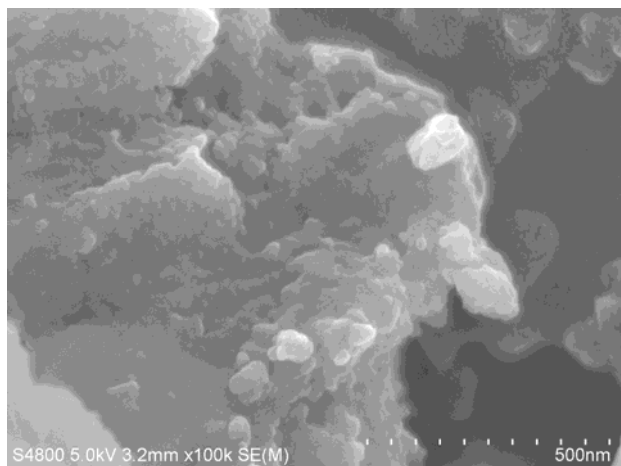
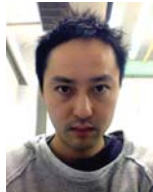


図2 乾式粉砕後の凝集したHAp粒子のSEM画像

研究開発体制



仙名 保



渡辺 洋人



柳 捷凡

〔リ ー ダ〕 仙名 保 慶応義塾大学 名誉教授
(前代表研究者)

〔参画研究者〕 渡辺 洋人 東京都立産業技術研究センター
柳 捷凡 東京都立産業技術研究センター

〔参画企業〕 奈良機械製作所
テクノファームアクセス株式会社

有機物を添加することで、比表面積は約 120 m²/g まで増加、細孔径は 6 nm 程度まで減じた。尿素のアミノ基は HAp 表面の Ca 原子との相互作用が強いいため、効果的な粉砕助剤として機能する。対して、PTFE などの親和性が低い有機物の場合には粉砕助剤効果は得られなかった。

(2) メカノケミカル反応によるフッ素アパタイトの生成

HAp は、塩基性下では水にほとんど溶解しないが、酸性下では水に溶解する。そのため、HAp 材料は酸性雨の影響を受ける屋外での使用には適さない。HAp の水酸基をフッ素イオンで置き換えたフッ素アパタイト (FAp) は酸性下での溶解度が低く、酸性条件下でも安定な材料として用いられる。我々は、フッ素を有する有機化合物を粉砕助剤に用いることで廃骨を FAp 化することに成功した。粉砕助剤効果の高いアミノ基とフッ素の両方を有する化合物の添加により、効果的なナノ粒子化とフッ素化が達成できる。湿式粉砕のみではフッ素化率が著しく低下するため、乾式・湿式の二段階粉砕がこの場合も有効であった。

(3) アパタイト-二酸化チタンのナノ複合体および光触媒チタンアパタイトの生成

HAp と二酸化チタン (TiO₂) の複合体は有害物の吸着・分解が可能な材料であり、HAp の Ca 原子を Ti 原子で置き換えたチタンアパタイト (TiHAp) は、単独で光触媒活性を示す。本研究では TiO₂ と HAp を粉砕法でナノ複合体を得る技術を開発した。さらに、粉砕助剤としてトリフルオロアセタミド (FAA) を用いると、TiO₂ 側にもフッ素とアミノ基由来の窒素がドーピングされ可視光応答性が付与できた。また、HAp の Ca 原子が Ti 原子に置き換わり、TiHAp の生成が進行する (図 4)。Ca-Ti の交換は FAA 無添加では進行せず、TiO₂ へのフッ素ドーピングによる酸素欠陥の過剰導入が表面の Ti の結合状態を不安定化し、Ca-Ti の交換を可能にすると考えられる。TiO₂ との共粉砕はさらに比表面積を増大させ、最大で約 170 m²/g、細孔容積、0.21 cm³/g を達成した (図 5)。

特願 2008-263686「多孔質アパタイトおよびその製造方法」・特願 2008-263687「フッ素アパタイトの製造方法」
特願 2009-266467「家畜骨残渣の処理方法」

〔IV〕 今後の展望

本研究は、高機能光触媒アパタイトを廃骨より製造することを可能とした。HAp が本来有する吸着能に加え、マイクロ・メソ細孔を有するため、VOC 等の種々の有害物質の除去に効果を発揮する。フッ素化は、屋外での使用や酸性ガスの処理を可能とし、幅広い環境下での応用展開が期待される。光触媒との粉砕によるナノ複合体は、二酸化チタンへの可視光応答性付与のみならず、アパタイトの光触媒化も同時に進行するため、効率的な有害物の分解が期待できる。合成アパタイトと比較して、粉砕のみの単純な工程、かつ安価な廃棄物を原料とするメリットは大きく、幅広い用途での実用化を進めていきたい。

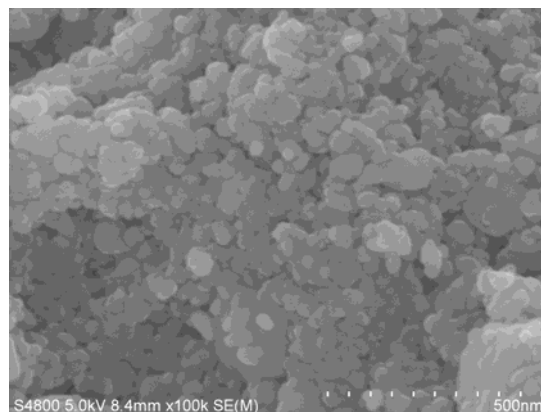


図3 二段階粉砕で得られたHAp ナノ粒子のSEM 画像

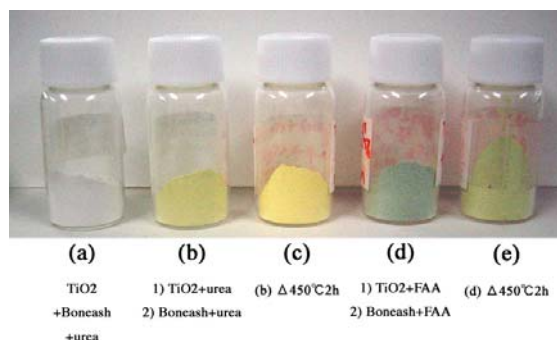


図4 可視光を吸収する TiO₂-アパタイトナノ複合体 (a) TiO₂、(b) N ドープ型、(c) N ドープ型焼成後、(d) N, F ドープ型、(e) N, F ドープ型焼成後

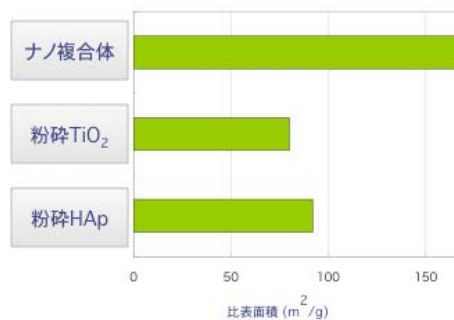


図5 粉砕して得られたナノ粒子の比表面積

プラズマによるVOC処理装置の開発

〔I〕 研究開発の目的

VOC の削減技術・低減技術には、吸着法や分解法など多くが検討・実施されている。本研究では、分解法の一つとしてプラズマを用いたガス浄化方法に着目した。この方法では、プラズマ放電場中（プラズマ空間内）に処理対象の VOC ガスを導入することで、VOC がその場で分解されるため運用が簡単である。また、処理効率を向上させるため、貴金属（白金、パラジウム、ロジウム等）の触媒を併用することもある。問題点としては、装置の小型化を検討する必要があること、分解時の副生成物対策を考慮すること、があげられる。

これらを踏まえ、大気圧プラズマ励起と触媒活性を時空間的に共存させた化学反応器（PACT）¹⁾を基礎とし、改良により小型化とVOC分解効率向上を図る²⁾ことを目的とした。また、可変要因の定量的把握を行い、広範囲な濃度と風量への対応可能性と、副生成物の抑制を検証した。

研究の成果をもとに、低濃度（～100ppm）、低風量（～2Nm³/m）条件下での分解率50%以上を達成し、オフィスや病院等でも使用できる、VOC等の小型有害ガス処理装置を実現することを目標とした。

〔II〕 研究開発の内容

化学反応器の分解効率向上のため、プラズマ発生用電極及び電源の改良を行い、電源装置の出力改善と電極の面積積化により、従来の6倍の出力を有する試作機を作製し、図1に示す簡易ガス分解評価装置を用いて検証した。

電極は、プラズマ励起と触媒活性との相乗効果を効率化するため、図2に示す構造とした。すなわち、プラズマ発生電極の表面に触媒材料を担持し、処理対象ガスがプラズマと触媒に同時に接触するように工夫した。

図3に、VOCの一種である酸化エチレン（滅菌ガスとして医療機関で用いられる）の分解特性を評価した結果を示す。ブロックダイアグラムに示すように、簡易ガス分解評価装置の内部に100ppmの濃度となるようにボンベから酸化エチレンガスを供給した。このときの初期濃度をガスクロマトグラフにより測定した。その後、1分間シャッタ



図1 簡易ガス分解評価装置

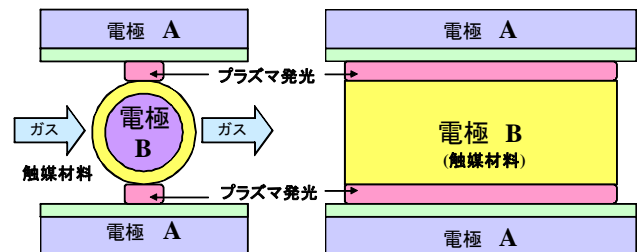


図2 プラズマ発生電極の模式図

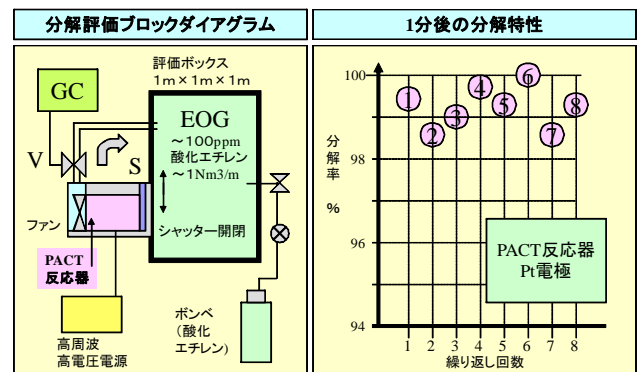


図3 酸化エチレンの分解評価ブロックダイアグラムと、処理開始1分後の分解結果

研究開発体制



林 佑二



三尾 淳

【リ ー ダ】 林 佑二 インパクトワールド株式会社 代表取締役
 【参画研究者】 三尾 淳 東京都立産業技術研究センター

【参画企業】 インパクトワールド株式会社

ーを開けて分解処理を行い、再び濃度を測定して分解率を算出した。図3右の測定結果から、8回の評価でいずれも分解率98%を上回っており、迅速かつ効率良く環境を浄化できることが確認できた。

プラズマによるVOC分解で発生する副生成物のうち、特にオゾンについて検証を進めている。現在までに、化学反応器の運転条件を種々設定することでオゾンの発生を抑制することを試みており、低減の可能性を見出している。

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

図4は、本研究の成果をもとに開発した医療用ガス分解装置の実用化機である。本装置は、「プラズマと触媒が共存する環境を作り出す技術」PACT (Plasma Assisted Catalytic Technology)をキーワードにして、低濃度・小風量条件下でのVOC、特に、医療用滅菌ガスの酸化エチレンガスを高効率で分解・浄化が可能な、医療用ガス分解装置として販売を開始した³⁾。

表1にこの装置の主な仕様を示した。一般の家庭用コンセントに接続可能であり、机にも設置できるサイズとしている。本装置はプラズマと触媒の相乗効果を引き出すため、電極に印加する電圧は可変とした。なお、放電部の電極表面には白金触媒を施している。

図5に、開発した医療用ガス分解装置により酸化エチレン分解特性を示す。ステンレス(SUS)電極よりも白金触媒電極において分解速度が速く、短時間で法規制値(1ppm以下)を達成できることがわかる。この処理時間は最速で1分以内を実現可能である。

【参考文献】

- 1) 米国特許 5474747 (1995年)
- 2) 特願 2009- 204833
- 3) インパクトワールド株式会社ホームページ、URL：
<http://www.impact-world.jp/>

〔Ⅳ〕 今後の展望

平成20年12月に、関東経済産業局長から中小企業基盤整備機構新連携補助金の「新連携コア企業」(課題名「プラズマ・触媒融合技術による有害ガス浄化サービスの事業化」)に認定された。本研究により開発したガス分解装置を事業の中心に据え、種々の環境における有害ガス処理を視野にいたした活動を開始している。引続き連携企業及び関連機関の協力を得ながら、都市環境の改善の一助となるべく研究開発と事業化を推進していく所存である。



図4 開発した医療用ガス分解装置

表1 開発した医療用ガス分解装置の仕様

項目	仕様
用途	亜酸化窒素、酸化エチレン
風量(m ³ /分)	最大 2 m ³ /分
入力	AC 100V
消費電力(W)	300W
寸法(mm)	W280 D320 H390
質量(kg)	10.0
メンテナンス	フィルター類

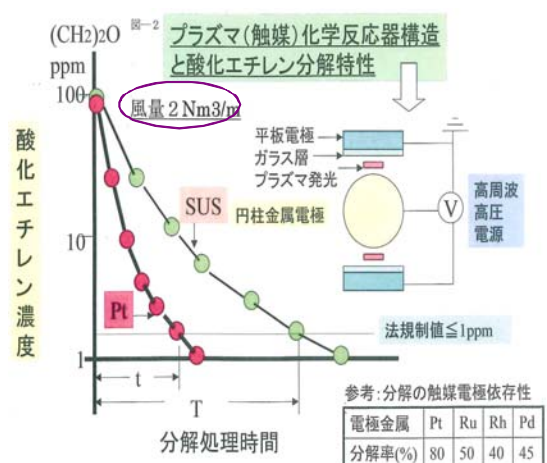


図5 開発した分解装置の特性

VOC バイオセンサの開発

〔I〕 研究開発の目的

室内環境中の揮発性有機化合物(volatile organic compound: VOC)によるシックハウス症候群等の健康被害が指摘されている。代表的な VOC の一つであるホルムアルデヒド(formaldehyde: FA)は健康への強い影響が知られており、国際がん研究機関において、発がん性が認められるグループ 1 に分類されている。従来、生活環境における FA は建物自身に由来するものが主であったが、近年は厚生労働省などによる規制(室内濃度指針: 80ppb)とメーカーによる対策が進み、主な発生源は住居内に持ち込まれる家具等の各種製品へと変わってきた。FA の放散量は温度に影響されるため、一日の中でもその濃度は大きく変動する。特に省エネルギー住宅などの気密性の高い建物では、放散 FA が蓄積しないよう換気等の適切な対策を講じる必要がある。そこで、本研究では、安全・安心な生活環境作りを目的として、多様なガス成分が混在する環境中で FA を高感度・選択的にモニタリング可能な生化学式ガスセンサ(バイオスニファ)の開発を行った。

〔II〕 研究開発の内容

FA を計測するためのセンサとして、pH 指示薬の変色域を読み取る検知管法や、酸化物表面における吸着と酸化反応による電子移動度の変化を利用した半導体センサ等が販売されている。しかし、これらの計測方法は共存する他のガス成分に影響を受けやすい(選択性が低い)、連続的な計測が行えない、絶対的な感度が不足している、等の理由から室内環境の管理には課題があった。

他方、タンパク質である酵素の中には、FA と酸化型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NAD⁺)を認識して、ギ酸と還元型の NADH を生成するホルムアルデヒド脱水素酵素(formaldehyde dehydrogenase: FALDH)が存在する。反応生成物である NADH は波長 340nm の紫外線に対して蛍光特性を有するため、その蛍光強度を調べることで FA の定量が可能である(図 1)。

本研究では、この性質を利用することで FA を高感度に連続モニタリングする新しい生化学式ガスセンサ(バイオスニファ)を開発した(図 2)。酵素の分子認識機能はタンパク質の立体構造によるため、気相中、つまり乾燥した状態では活性が失われる。そこで、①反応生成物である NADH を高感度に計測する短波長の紫外線 LED を用いた光ファイバ式の NADH 蛍光検出システム及び、②FALDH を固定化した感応膜を隔膜とし、NAD⁺を含むリン酸緩衝液を感応膜に常時供給するとともに、反応生成物等を洗浄除去するフローセルを開発し、これらを組み合わせることで FA の連続計測を可能とした。

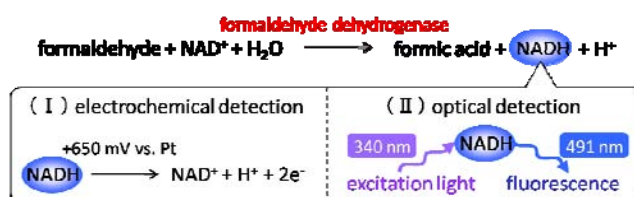


図 1 ホルムアルデヒドの計測原理

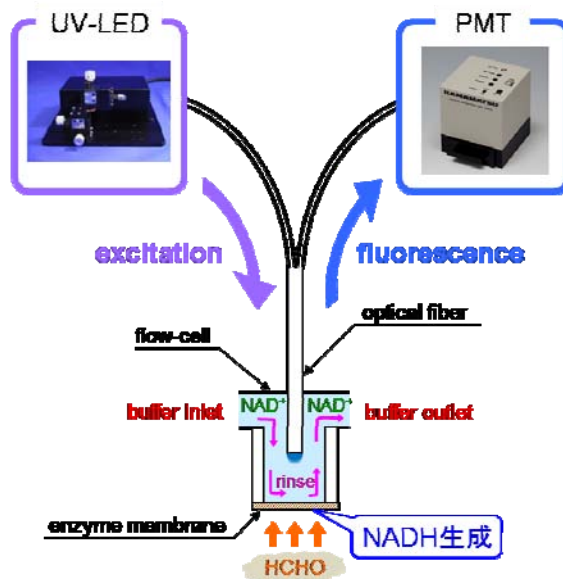


図 2 光学式ホルムアルデヒドの検出原理

研究開発体制



三林浩二



工藤寛之



荒川貴博



月精智子

[リ ー ダ] 三林浩二 東京医科歯科大学 教授
 [参画研究者] 工藤寛之 東京医科歯科大学 講師
 荒川貴博 東京医科歯科大学 助教
 月精智子 東京都立産業技術研究センター

[参画企業] 柴田科学株式会社

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

本テーマでは、事業開始より現在まで先に述べた① NADH 蛍光検出システムと②FALDH を隔膜としたフローセルを中心に開発を進めてきた。図3は開発したFA用バイオスニファの外観写真である。

①NADH 蛍光検出システムは、UV-LED をNADH の励起光源として用いることで、従来の水銀ランプ等と比較すると消費電力や発熱が大幅に低減され、可搬性の高い小型のシステムとなっている。検出器に光電子増倍管を用いることで、NADH を 10 nM からの高感度で計測が可能である。本蛍光検出システムは生化学式ガスセンサのみならず、多様な NADH 蛍光検出型のバイオセンサにも応用可能で、アルコール脱水素酵素を用いたエタノールセンサや、アミノ酸代謝異常症の評価を目的とした医療用バイオセンサなどへの展開も進めている。

②フローセルを上記 NADH 蛍光検出システムのプローブに組み合わせることで、FA 用バイオスニファを構築した。フローセルは、外形 6mm のアクリル製で、先端に感応膜が固定されている。図 4 は開発したバイオスニファによるFA ガスのモニタリング結果を示したものである。FA ガスの負荷に伴う著しい蛍光出力の上昇と安定値が得られた。また、ガスの負荷を停止した際には、リン酸緩衝液の洗浄効果によって出力が初期値を回復した。特性評価の結果、FA に対する定量範囲は 2.5ppb~15000ppb と高い感度と広いダイナミックレンジを得ることができた。また、FALDH を分子認識素子として用いたことでガス選択性も飛躍的に向上し、FA 以外には殆ど応答を示さない、高い選択性が得られた。

以上、本研究を通じて、環境中でFA を高感度・選択的にモニタリング可能なバイオスニファが開発された。開発したセンサは従来技術と比較して約 10 倍の感度を実現しており、本事業のテーマとして掲げている「安全・安心な環境」を生活環境において構築するために必要な性能をほぼ満足するものである。現在は、開発したバイオスニファを用いて、環境評価に向けた応用についても検討を行っており、生活環境の向上に資するものと期待される。

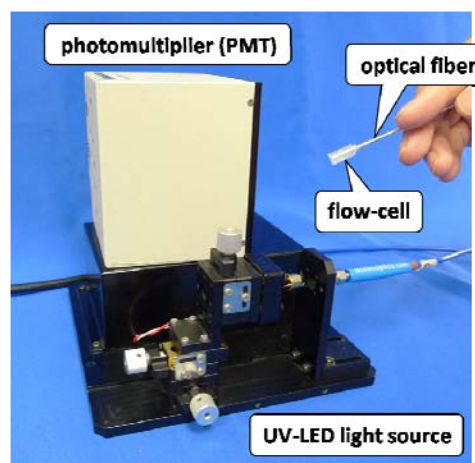


図3 FA用バイオスニファの外観写真

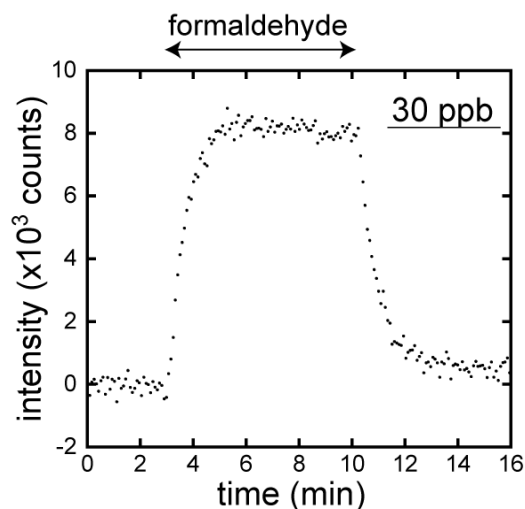


図4 FAガスに対する蛍光出力

表1 光学式ホルムアルデヒド用バイオスニファの仕様

	半導体センサ	ガス検知管	バイオスニファ
感度	20 ppb	50 ppb	2.5 ppb
ガス選択性	低	中	高
連続計測	可	不可 (30分計測)	可

〔Ⅳ〕 今後の展望

今後は、センサの高感度化とともに、実際の環境中 FA 評価や実用化を念頭に置いた参画企業との共同開発を進めていく予定である。また、開発したシステムは固定化する酵素を変更することによって多様な成分の計測に適用することが可能である。将来的には、環境中の化学物質のみならず、呼気等に含まれる揮発性生体成分の計測等にも応用し、非侵襲の医用スクリーニング等に展開していく。

〔I〕 研究開発の目的

本グループでは「バイオセンサ用 MEMS 技術の開発」と題して、出来る限り小型・安価なデバイスで、大気中の VOC の高感度・高速な計測を実現することを目的として研究を行っている。具体的には、東京医科歯科大学が開発した「バイোসニファ」と呼ばれる酵素反応を利用した非常に高感度な VOC センサを、早稲田大学が保有するマイクロマシンテクノロジー、ナノテクノロジー技術を駆使して ON CHIP 化し、ポータブルなマルチチャンネル VOC 計測システムを実現することを目指している。

〔II〕 研究開発の内容

(1) バイোসニファの ON CHIP 化

図 1 にバイোসニファの原理を示す。大気中に浮遊する各種 VOC を隔膜を通して液相に溶解させ、酵素膜と反応させてその結果をセンサで検出する構造となっている。センサには光学式センサ又は電気化学センサを用い、酵素反応で生成する「NADH」という物質を計測することによって、VOC の濃度がわかるようになっている（図 1 は光学式センサを使った蛍光計測の場合の例）。この構造を ON CHIP 化する際に改良点として以下の 2 つの点に着目した。
①隔膜を除去して気相と液相を直接接触させ、気相を液相に取り込む速度を速くすること。
②センサの原理として光学的検出を用い、マルチアレイ化して多種類の VOC の同時計測や、集光による測定感度の更なる高感度化を目指すこと。図 2 に今回の開発要素の全体図を示す。現在のところ気相溶解部と計測部を別々に検討しており、目処が立ったところで、2 つの要素を一体化した CHIP を作製する計画である。

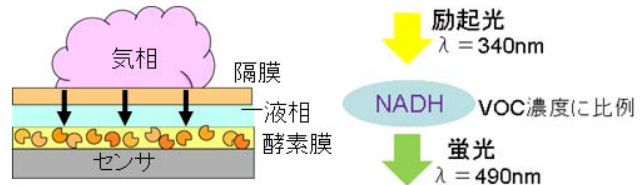


図 1 バイোসニファの原理

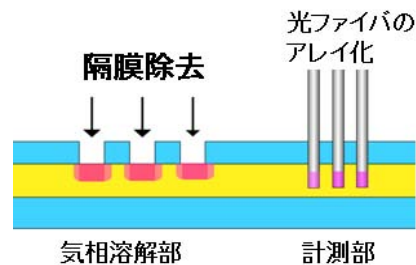


図 2 ON CHIP 型バイোসニファの模式図（断面図）

(2) 2μTAS 技術の利用

早稲田大学の独自技術として μTAS (Micro Total Analysis System) 技術の利用が上げられる。ガラスやプラスチック基板上に、数 100 ミクロン以下程度の流路を作ると、流体が通常とは違う動きをする。図 3 は Y 字型気相溶解デバイスにおける流体シミュレーションの例であるが、穴の大きさをうまく設計すれば、気液混合部に於いて液相（赤）や気相（青）が反対側に流れ込むことなくきれいな二層流になること、及び取り込まれた気相は液相内で殆ど拡散せず、隔壁の表面を流れることが分かる。このような μTAS 技術を駆使して、バイোসニファの ON CHIP 化を試みている。

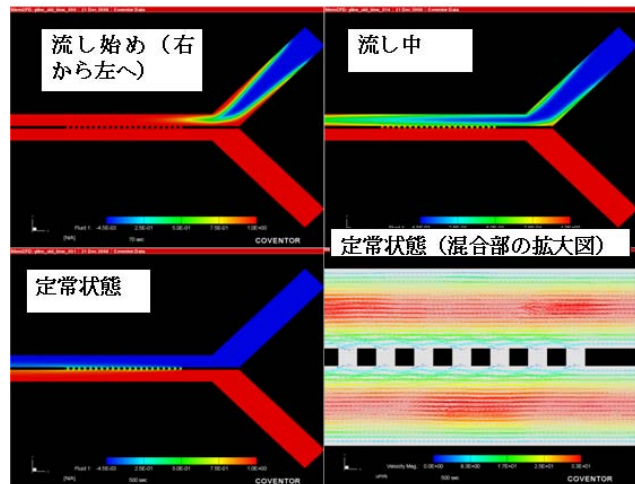


図 3 マイクロ流体シミュレーションの例

研究開発体制



関口哲志

荒川貴博

天野めぐみ

〔リ ー ダ〕 関口哲志 早稲田大学ナノテクノロジー研究所 准教授

〔参画研究者〕 荒川貴博 東京医科歯科大学生体材料工学研究所 助教
天野めぐみ 早稲田大学 理工学術院

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

(1) 気相溶解デバイス

まず、気液直接接触の有効性を確認するためにシリコンゴムの一種である PDMS を用いて気液層流型テストデバイスを作製した(図4)。これは、同一基板上に同じ形状で気液接触部に穴が空いているもの(本研究のコンセプト)と空いていないもの(従来型のバイオスニファに相当)を作製し、気相から液相への酸素ガスの透過度の比較を行うデバイスである。比較した結果を図5に示す。PDMSは元々酸素を良く通すのですが、グラフより、穴が空いているものの方が(図4-A) ガスの取り込み応答が早く、また、早く平衡状態に達することが分かり、本研究のアドバンテージが確認された。そこで、より実際の使用環境に近い形状で確認を行うため、上部から気体を取り込むタイプのデバイスを作製し、エタノールガスをターゲットとして計測を行った。図6に上部気体取り込みデバイスの外観図と蛍光顕微鏡による画像観察により得られた画像をソフトウェア処理して数値化したデータのグラフを示す。図6より、簡易的な蛍光測定において、エタノール濃度 0.01~100%が計測可能なことが分かった。簡易測定レベルではあるが、目標としている感度には未だ遠く及ばないため、更にデバイスデザインを改良し、現在擬似的にガス濃縮を行うような構造を設計し、感度を上げることを検討している。

(2) 光導波路型計測部の検討

光導波路型計測部に関しては、当初図7に示すような光ファイバアレイを試作していたが、加工に非常な工数がかかり、安価で大量生産という目的に適さないことから、パイレックスガラス基板又は PDMS 基板を使用した光導波路型デバイスのプロトタイプを作製し、計測部と一体化して ON CHIP 化を狙うことにした。本研究で計測する光は、励起光が 340nm、蛍光が 490nm といずれも紫外領域に近く、石英ガラス以外ではなかなか光の伝達が難しいが、当グループでの検討の結果、PDMS の作製条件を検討することにより、減光/自家蛍光が問題にならない光導波路が作製可能であることが分かった(図7 蛍光透過確認実験参照)。用途に応じ、PDMS 等のプラスチック、及び石英ガラスを使い分け、更に光導波路とマイクロレンズを一体化し集光して光学的強度を上げるべく現在検討中である。

【参考文献】1) M. Amano, **T. Arakawa**, H. Sato, **T. Sekiguchi**, S. Shoji H. Kudo, H. Saito, K. Mitsubayashi
ECS Transactions, 16 (14) 117-122 (2008)

〔Ⅳ〕 今後の展望

今後は、気相溶解デバイスと光導波路を1CHIP上に一体化し、小型で高感度な VOC 計測が可能なデバイスを開発していくとともに、マルチアレイ化して1CHIP上で多種のVOCの同時計測を可能としていく予定である。

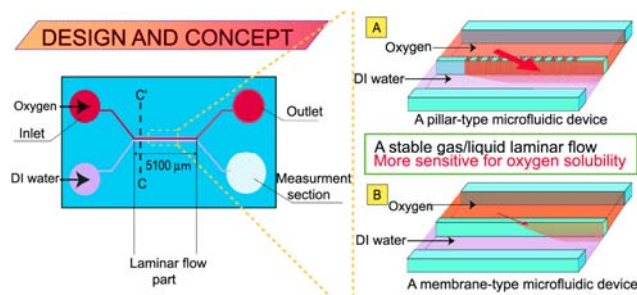


図4 気液直接接触型/膜透過型テストデバイス

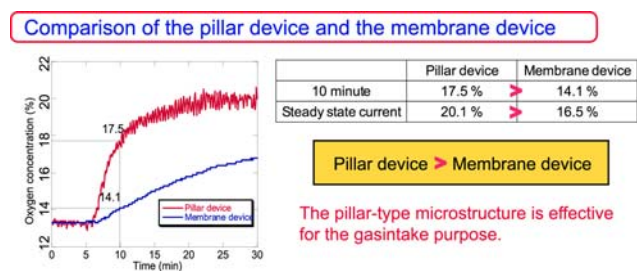


図5 直接接触型/膜透過型の比較結果

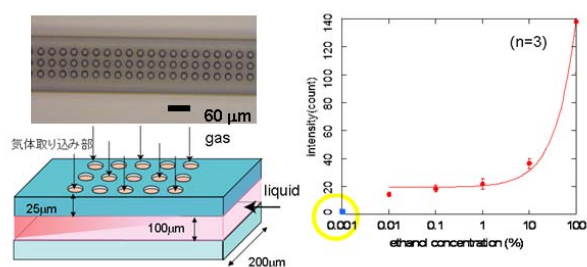


図6 上部気体取り込みデバイスの概観と計測結果

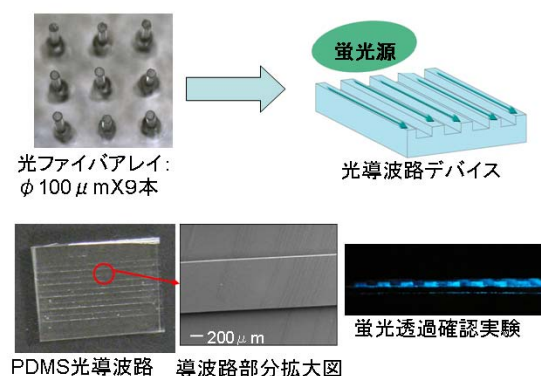


図7 光導波路型デバイスと蛍光透過の様子

VOC 処理装置用センサの開発

〔I〕 研究開発の目的

VOC 処理装置において、吸着材の能力を最大限に発揮させるためには、吸着材の破過点を正確に検知する必要がある。また、処理装置の遠隔監視や自動運転のためにも VOC 濃度の監視が欠かせない。しかし、既存の VOC 検知法やセンサは処理装置に組み込んで使うことが難しい。公定法の「水素炎イオン化検出法 (FID)」は水素炎を使用するため無人で運転するのが困難で、「赤外線検出法 (NDIR)」は VOC を炭酸ガスに分解した後で赤外線の吸収量を計るために装置が複雑で高価になる。比較的安価な「触媒燃焼式センサ」は感度が不足し、「酸化半導体センサ」は低濃度でのドリフトが大きい。したがって、低濃度を安定して測定可能な装置用センサの開発を目的とした。なお、既存の半導体センサの利用方法は、同じ 2-1-②の「VOC 処理リサイクルシステムの開発」中で検討した。

〔II〕 研究開発の内容

センサの感度は、トルエンの許容値が 50ppm (日本産業衛生学会勧告) であるため、その 1/10 の 5ppm を目標とした。寿命は、測定を 12 時間/日で 1 年以上連続させるために、5,000 時間とした。製造コストは 3 万円以下を目指した。上記の要件を満たす可能性のあるものとして、①交流駆動型光イオン化検出器 (交流駆動 PID: Photo-Ionization Detector)、②局在表面プラズモン共鳴センサ (LSPR センサ: Localized Surface Plasmon Resonance Sensor) の開発を行った。

(1) 交流駆動 PID

ガスをイオン化して検出する PID は、感度が高く断続的な使用に適している。特にゼロ点のリセットが容易と言う特長がある。しかし、従来の PID はイオン検出用電極が汚染されると指示値への影響が大きく、塗装ミストなどの付着で大きな誤差が生じる。また、微小な信号を扱うために増幅器のドリフト対策が必要である。そこで、イオンに正弦波電圧を与えて、流れる電流を位相検波する方式の新しい PID を開発した。そのブロック図と電極配置を図 1、従来 PID との比較を表 2 に示す。

(2) LSPR センサ

表面プラズモンを利用したセンサは様々な種類が提案されている。本研究では、製造コストを下げるために構造の簡単な透過型 LSPR を採用した。しかしこの方式は VOC を直接測定するには感度が不足するため、金のナノドット上にメソポーラスシリカを被覆するなどの新しい工夫を加えた。構造と試作工程を図 2 に示す。

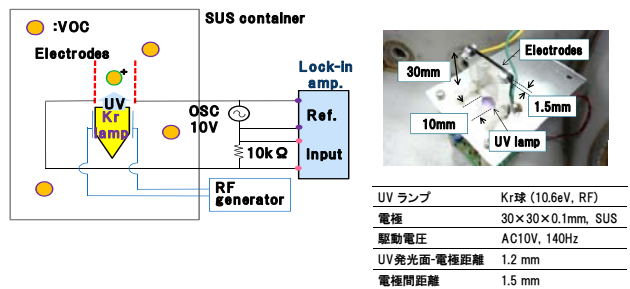


図 1 交流駆動 PID のブロックと電極配置

表 1 開発 PID と従来 PID の比較

		開発品	従来PID方式
特徴	測定電流	交流	直流
	電極	誘電体、金属被覆可	金属のみ
効果	塗装ミスト付着	測定可能	測定不能(感度消失)
	メンテナンス	長期間不要	必要
	ドリフト	なし	あり
	耐腐食	強	弱

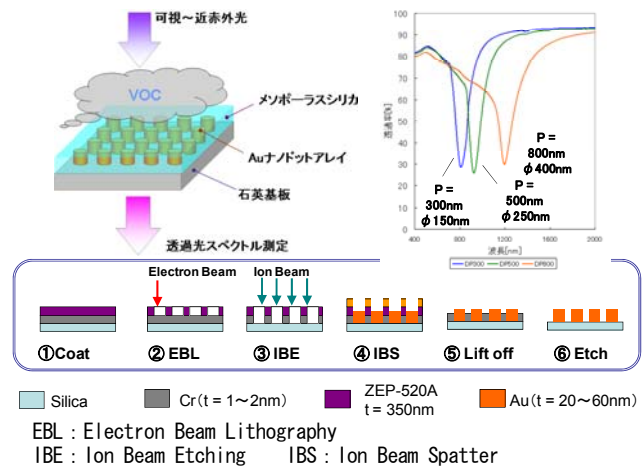


図 2 開発 LSPR センサの構造と試作工程

研究開発体制



加沢エリト 中野信夫 細川理彰 吉田裕道

【リ ー ダ】 加沢エリト 東京都立産業技術研究センター
 【参画研究者】 中野信夫 理研計器株式会社
 細川理彰 ナブノン株式会社
 小林丈士、平野康之、吉田裕道 東京都立産業技術研究センター

【参画企業】 理研計器株式会社、ナブノン株式会社

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

(1) 交流駆動PID

試作した交流駆動PIDのトルエン、n-ブタノール、トリクロロエチレンの濃度に対する電流出力を図3に示す。VOC濃度は電流の大きさと位相の回転から読み取ることができ、トルエンで約1ppmまでは容易に検出可能であった。電極を厚さ10 μ mのポリイミド膜で被覆し、40ppmのトルエンを流した状態で紫外線ランプをオン・オフしたときの出力の応答を図4に示す。ポリイミド被膜の影響は小さく、絶縁物で電極を保護することも可能なことがわかった。この結果は、開発品が塗装ミストなどの汚染物質の付着や電極の酸化に強いことを示している。また、微小信号の増幅には交流アンプを使用するため、電子回路のドリフトが無視でき、回路の温度補償やオフセット調整が不要になった。ただし、検出するイオン電流が微小なために、電極部分をシールドして電磁ノイズを除去する必要があった。

(2) LSPR センサ

ナノドットの基盤への密着性と共振特性を改善した。図5(a)に金のナノドット(直径400nm、高さ40nm、ピッチ800nm)の下地にクロム層を挿入した場合の例を示す。クロム層(約2nm)によって基盤との密着性を向上させると共にこれを酸化することによってQ値を大きくすることができた。また、使用したメソポーラスシリカ(MPS)のトルエン吸着特性を図5(b)に示す。以上の工夫により、大気中のVOCを直接測定することが可能になった。図6にトルエン測定例を示す。光源にはLEDを使用し、特別な信号処理をせずリアルタイムで30ppm程度まで測定できた。今後、目標の5ppmに到達するためには、さらにノイズ除去などの方法を開発する必要である。

【参考文献】1) 特願 2009-53490、 2) 特願 2009-105359、 3) 特願 2009-106520

〔Ⅳ〕 今後の展望

交流駆動PIDは十分な感度と安定性を持つことが明らかになった。これまでの実験では電極を内蔵した筐体全体に紫外線を照射していたが、今後は細い流路を作製しその部分だけに紫外線を照射する構造に変更し、応答性を向上させ、形状を小型化する。また、製造コスト上は輸入品である紫外線ランプが高額になるため、製品化にあたってはランプの低価格化を図りたい。

LSPR センサは、感応部を小型チップ上に同時に多数製造でき、光学系もドットの変更などで自由度高く設計できる。光学系の寿命は開発要件を十分に満たしているが、課題は、増感のために使用したMSPの吸着特性を長時間にわたり安定させること、歩留まり良く同一特性の薄膜を作製することである。実用化に向けては、MPSの開発と共同研究が必要である。

センサは、VOC 処理装置の高性能化と低コスト運転のため、また、処理結果の安全性の監視と評価の上で欠かせない。フェーズⅡの後半では、センサ素子の開発と並行して、周辺回路とソフトウェアについても研究を進める予定である。

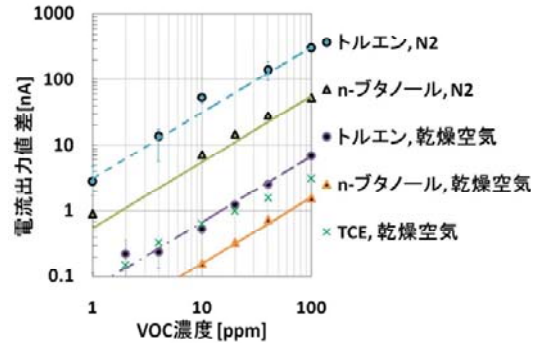


図3 交流駆動PIDのVOC濃度と出力電流

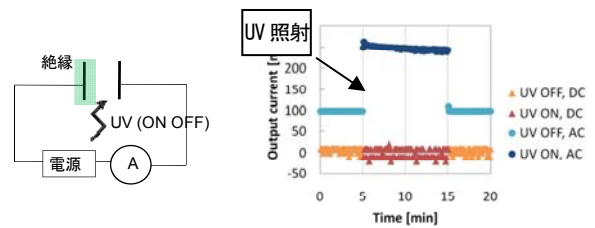
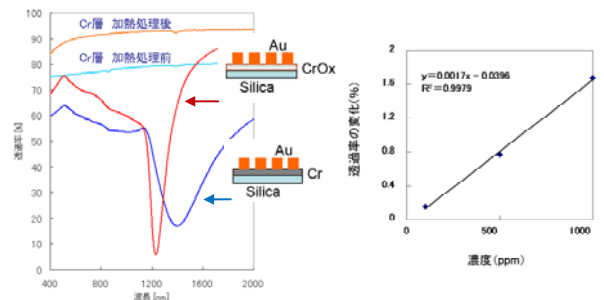


図4 交流駆動PIDに絶縁被覆電極を使用した場合の応答



(a) クロム層酸化によるQ値変化 (b) MPSトルエン吸着特性
図5 LSPR センサの特性改善の方法(共振のQ値増加とMPSによる感度向上)

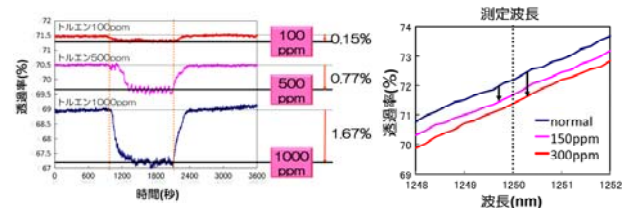


図6 LSPR センサによるトルエン測定例(左:リアルタイムの応答特性、トルエン濃度による透過率の変化)

VOC 処理リサイクルシステムの開発

〔I〕 研究開発の目的

既存の塗装ブースに設置可能な低コストの VOC 排ガス処理装置の具現化のために、吸脱着処理が同時に行われる従来の処理装置を吸着装置と脱着装置とに分離して運用できるシステムの実現を試みている。吸着と脱着の各工程を分離し、塗装ブース（排出サイト）では吸着工程のみとすれば投資負担を軽減でき設置面積を抑制できることと、活性炭等吸着体に吸着された VOC を専門工場等（処理サイト）で一括して脱着できれば脱着効率を向上できるという可能性を秘めている。しかしその一方で、本システムでは、活性炭等の吸着材の輸送手段が必要となることから、輸送コストを低減するための新たな解決策が求められることになる。輸送手段まで含めた表題のリサイクルシステムを、エネルギーパフォーマンスを最小化した分離処理システムで樹立しようとするものである。そのために VOC 処理装置向けのセンシング技術の構築と、センシング対象となる処理装置を模擬し、連続的に吸着試験が実施可能な、吸脱着試験装置の実現を目的として研究開発を進めた。

〔II〕 研究開発の内容

対象とする塗装ブースでは、塗装ミストを含んだ平均濃度 700ppmC(トルエン換算 100ppm)の VOC ガスが、断続的に排出される。

基本的な吸着装置の構成は、塗装ブースからの廃棄ガスを活性炭等の吸着材で吸着して浄化するというものとなるが、吸着材の前後に VOC センサを設置し、前置の VOC センサは、吸着材への VOC 吸着量を計量する。そして、後置の VOC センサは、吸着材が破過していないかどうかを検出する。これら両者によって、吸着材の破過に至るまでの予想時間と、装置が確実に機能しているかどうかを確認でき、吸着材の輸送コストを抑えることが可能になる。その際に問題となるのは、塗装ミストあるいは連続運転によってセンサの劣化が進行することであり、センサの異常を検出するための手段①が必要となる。また、測定対象濃度に有効となる低コストの VOC センサは、既存センサの中では半導体型センサに絞られるが、図 1 に示す試験装置によってセンサの出力電圧をサンプリングした結果、半導体型センサは大気の状態によってゼロ点が変わるとともに、電源供給直後あるいは VOC ガス投入後からの浄化ガスによるゼロ点への復帰時間が図 2 のとおり極めて長いため、ゼロ点の予測とキャリブレーション時間の短縮方法②が必要となる。さらに、長時間に渡ってセンサの性能を確認するには、実際に吸着材の前後にセンサを取り付け、連続的に VOC ガスを発生させて吸着させるのと同時に、吸着材を再生する脱着機構を備えた自動流路切替えが可能な吸脱着試験装置③が必要となる。以上①～③の課題を解決するため、実験装置の設計と実装を行った。



図 1 初期のセンサ試験装置

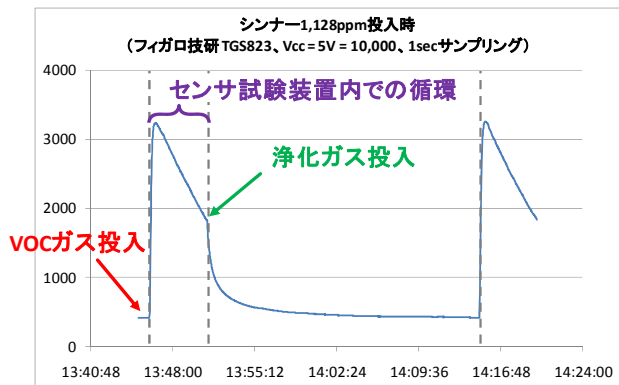


図 2 VOC ガス投入後の半導体型センサの挙動

研究開発体制



森川 潔 武田有志 佐藤俊彦 佐取 朗

【リ ー ダ】 森川 潔 株式会社モリカワ 代表取締役社長
 【参画研究者】 武田有志 東京都立産業技術研究センター
 佐藤俊彦 東京都立産業技術研究センター
 佐取 朗 立教大学 元教授
 【参画企業】 株式会社モリカワ

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

課題①に対して開発したセンシング機構は、VOC センサが 2 つ設置されており、片方のセンサで吸着材への VOC ガス投入量を常時計量し、他方のセンサで吸着材からの浄化ガスを計測する。また、プログラミングされたバルブにより流路を切り替えることで、吸着材への VOC ガスを 2 つのセンサで同時に計測でき、2 つのセンサレベルを比較することでセンサの劣化状況を監視できる仕組みになっている。流路に取り付けるセンサに対しては、防爆、かつ、交換が容易、そして、信号劣化抑制のため、A/D 変換チップを内蔵可能な SUS 製のプラグ式ネジ込み治具を開発した (図3)。

課題②における半導体型センサの立上り/立下り時間については、センサ出力に対して過渡解析を行った結果、表 1 に示す 2 つの曲線が得られた。これらの曲線が得られたことで、最小二乗法を適用することにより、センサの出力値が安定するまで待つ場合と比べ、誤差が 5%未滿であれば、立上り時間は 0.555 倍、すなわち、1.80 倍、立下り時間は 0.0176 倍、すなわち、56.8 倍の速さでセンサの到達値 (ゼロ点) を予想可能である。

課題③に対して開発した吸脱着試験装置は、吸着材が充填される 2 つの吸脱着塔ならびに流路切替えバルブから構成されており、すべての主要なバルブは右側にある制御盤から電氣的に開閉することが可能となっている (図4)。装置は、一方の吸脱着塔が吸着している間に、もう一方の吸脱着塔が脱着できるようにプログラムすることができ、吸着材前後の VOC ガス濃度を連続的に長時間、繰り返してセンシングすることが可能である。本装置は、VOC センサの耐久試験に利用できるだけでなく、吸着材の繰返し吸着性能を測る、あるいは、吸脱着塔の形状を変えての圧力損失を計測できる装置となっている。

以上の結果、VOC 処理リサイクルシステムに向けた計測制御技術を開発できた。

- 【参考文献】 1) 特開 2009-210455 号公報、
2) 特開 2009-125670 号公報

〔Ⅳ〕 今後の展望

半導体型以外のセンサとしては、低コストであるものとして接触燃焼式が候補の 1 つとして挙げられるが、低濃度域での感度が鈍いという問題があるものの、脱着工程での高濃度領域では機能を発揮することが予想できる。接触燃焼式センサを使って脱着工程でのセンシング技術開発についても今後、進めて行かなければならない課題である。よって、今回の開発による低濃度域までのカバーは、例えば、行政における PRTR 制度のための VOC ガス常時計測手段としての利用が期待できる。また、開発したセンシング機構により VOC センサの信頼性が向上することから、VOC ガス濃度によるパワーコントロールに活用でき、処理装置の省エネルギー化へと展開して、システムのダウンサイジングに大きく寄与できるものと考えている。

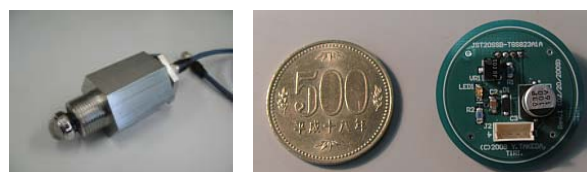
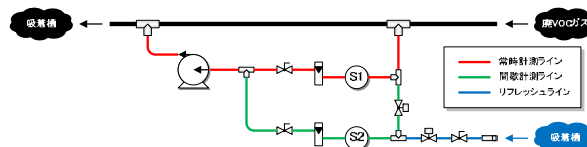


図3 開発したセンシング機構とセンサプラグ

表1 センサレベル取得までの時間短縮率

a) 立上り (VOC ガス投入後) の応答曲線

$$V_{out}(x,t) = G_{gas}(x) \times (1 - e^{-t/\tau}) + V_{out}(t_0)$$

b) 立下り (浄化ガス投入後) の応答曲線

$$V_{out}(x,t) = V_{out}(t_0) - G_{air}(x) \times (1 - e^{-\sqrt{t}/\tau})$$

誤差	立上り時間 (時間短縮率)	立下り時間 (時間短縮率)
5%未滿	5 秒 (0.555)	25 秒 (0.0176)
3%未滿	5 秒 (0.555)	98 秒 (0.0690)
1%未滿	9 秒 (1.000)	443 秒 (0.3120)



図4 開発したセンシング環境となる吸脱着試験装置

〔I〕 研究開発の目的

「安全・安心」な VOC 処理技術に必要な条件として、処理後に排出されるガスが大気汚染（SPM や光化学オキシダント）の原因にならないこと、悪臭の原因にならないこと、健康への悪影響を及ぼさないこと等が挙げられる。本研究テーマでは、これらの視点に基づき、中小規模の塗装工場等において排出されるガス（処理前ガス）と VOC 処理装置から排出されるガス（処理後ガス）に含まれる VOC の特徴をフィールド調査やラボ実験によって明らかにし、「安全・安心」な VOC 処理技術を開発するための留意点をまとめた。得られた知見をもとに開発された VOC 処理技術の評価し、より「安全・安心」な処理技術を備えた装置の開発につなげることが研究の目的である。

〔II〕 研究開発の内容

本テーマにおける VOC 処理技術の評価のための研究項目を表1に示した。

(1) 処理前ガスの VOC 調査

はじめに、開発する処理装置が対象とする VOC を明確にするため、小規模印刷工場および塗装工場において排出される VOC の実態調査を行った。VOC の分析には GCMS および HPLC を用いた。また、塗装ブースシミュレータにおいて、代表的な塗料に関して、塗装工程ごとの VOC 成分と濃度を明らかにした（テーマ 1-1-④との連携）。特に、塗装工程のうち乾燥工程にて排出される VOC は悪臭の原因として危惧されていることから、臭気濃度による評価を行った。

(2) 処理後ガスの VOC 調査

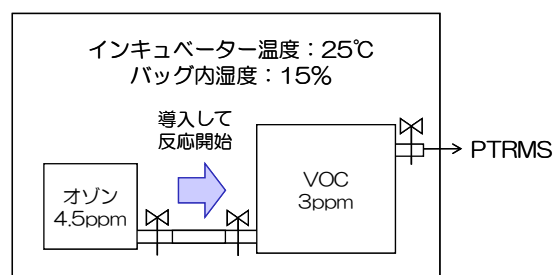
既存の処理装置を導入している工場において、処理後のガスに含まれる VOC を分析し、処理技術の評価した。また、処理後ガスの VOC の大気における動態を明らかにするため、VOC 排出施設付近において PID モニタによって TVOC 濃度を連続測定し、気温等の自然的条件との関係を調査した。

VOC 処理技術として注目されているオゾン酸化処理の効果をラボ実験によって検証した。サンプリングバッグ内で VOC とオゾンとを反応させたときに生成する VOC を詳細に解析した（図1）。分析には含酸素化合物を含む VOC の濃度を連続測定できる PTRMS（陽子移動反応質量分析計）を用いて、オゾン酸化によって生成する VOC を経時的に観測した。

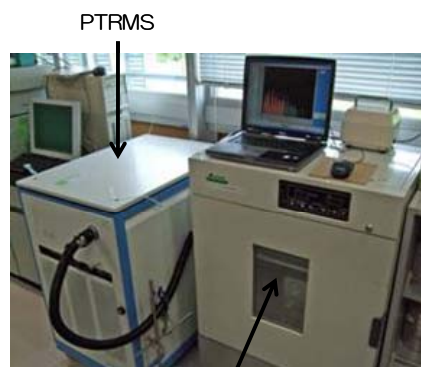
上記の調査で検討した分析法により、開発された熱触媒によるトルエン処理後の排出ガスの測定を行い、処理技術の評価を行った（テーマ 1-2-①との連携）。

表1 VOC 処理技術の評価のための研究項目

	フィールド調査	ラボ実験
処理前ガス	塗装工場等において排出される VOC の実態調査	塗装ブースシミュレーター実験 (1.1.4)
処理後ガス	処理装置から排出されるガス中の VOC 実態調査 VOC の大気中動態調査	オゾンによる VOC 酸化処理実験 熱触媒処理後の排出ガス中の VOC の分析 (1.2.1)



実験方法



インキュベーター

図1 オゾンによる VOC の酸化処理実験

研究開発体制



柳沢幸雄



水越厚史



野口美由貴

[リ - タ]

柳沢幸雄 東京大学大学院新領域創成科学研究科教授

[参画研究者]

水越厚史、木下稔夫、染川正一 東京都立産業技術研究センター
野口美由貴、倪悦勇、山下喬子、石塚祐輔 東京大学

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

(1) 処理前ガスの VOC 調査

印刷工場では、印刷機の洗浄作業による VOC の排出や UV 照射のために発生したオゾンとの酸化反応による含酸素物質の生成の可能性が示唆された。塗装工場では、塗料成分に含まれない物質が塗装や乾燥ダクトで検出され、塗装や乾燥工程において VOC が生成している可能性が示唆された。

塗装ブースシミュレータ実験の結果、乾燥工程においてアルデヒド類の濃度が上昇し、臭気濃度（濃度/嗅覚閾値）の合計値が高くなることがわかった（図2）。アルデヒド類は一般に活性炭での吸着処理が困難であるため、乾燥炉においては、触媒燃焼等、吸着以外の処理方法が望ましいといえる。

(2) 処理後ガスの VOC 調査

ハニカム式濃縮装置（活性炭フィルター）と流動層吸着装置（粒状活性炭）の処理前後のガスを分析したところ、低分子量のアルデヒド類の処理率が低く、処理後のガスには ppb レベルで多成分の VOC が存在した。また、吸着した物質が脱離する現象が確認された。このことから、多成分の VOC、特に、アルデヒド類を処理することが既存の VOC 処理技術の課題といえる。

VOC 排出施設付近における大気中 VOC の調査では、逆転層が形成されている時間帯に TVOC 濃度が上昇することが明らかになった（図3）。VOC 成分には脂肪族炭化水素やアルデヒド類が多く、本地域住民の皮膚症状や呼吸器症状の訴えとの関連が示唆された。したがって、VOC 処理装置の設置に際しては、自然的条件などの局所性を考慮する必要があるといえる。

オゾンによる VOC の酸化処理実験の結果、VOC をオゾン処理すると、元の VOC は減少しても別の VOC が生成し、総質量数は増加する傾向が見られた（図4）。また、生成する VOC は経時的に高質量化し、粒子化している可能性が示唆された。これらの傾向は、VOC 酸化処理技術を評価するうえで留意点と考えられる。

開発された熱触媒によるトルエン分解処理後の排出ガスは、上記の留意点を考慮し、GCMS、HPLC、PTRMS により分析した。その結果、処理後ガスは室内空気濃度レベルにまで低減し、臭気指数も大きく減少することが確認された。

〔Ⅳ〕 今後の展望

引き続き装置開発グループと連携し、フィールド調査やラボ実験で得られた知見をもとに、開発された処理技術および処理装置を評価する。今後は、処理装置を実際に設置した状態での評価も行い、既存の装置と比べてコスト面だけでなく性能面の優位性を保証するためのデータを収集していく。

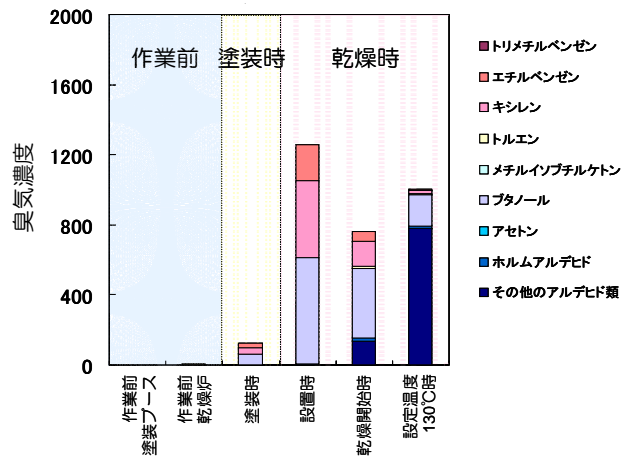


図2 塗装工程ごとの臭気濃度（メラミン樹脂）

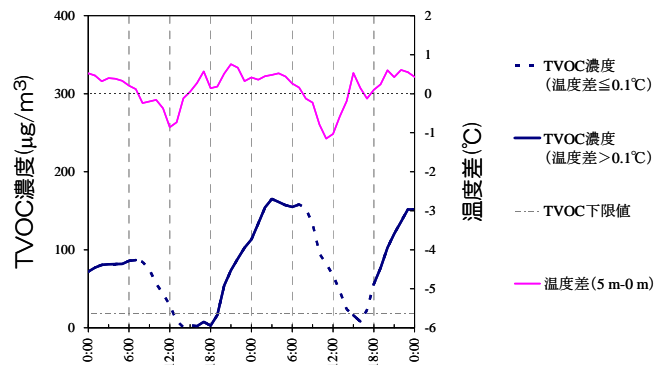


図3 高さ方向の温度差と TVOC 濃度の関係

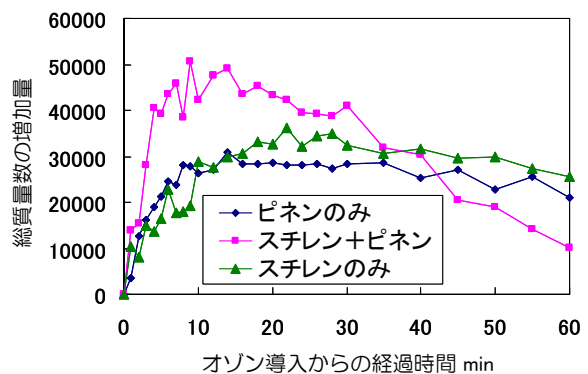


図4 オゾン導入後の VOC 総質量数の変化

〔I〕 研究開発の目的

近年、粒径 $10\mu\text{m}$ 未満の浮遊粒子状物質（SPM）濃度は、大気環境基準をほぼ達成する状況になってきている。しかし、より粒径の小さい粒子の健康影響が大きいことから、粒径 $2.5\mu\text{m}$ 以下の微小粒子（PM_{2.5}）の大気環境基準が新たに平成 21 年 9 月に設定された。この PM_{2.5} の成分として、大気中での光化学反応等により二次的に生成される粒子状物質（二次生成粒子）が存在すること、その原因物質として VOC の寄与が大きいことが懸念されている。

本研究では、粒子状物質中に含まれる VOC 由来の有機成分の分析技術を検討し、大気環境中での粒子の生成に及ぼす VOC の影響を明らかにすることで、本プログラムの対象とする VOC 処理装置の開発に貢献することを目的とした。

〔II〕 研究開発の内容

(1) 粒子状物質中の有機成分分析手法の検討

粒子状物質の採取には、電子式低圧インパクト（Electrical Low Pressure Impactor (ELPI), DEKATI）を用いた（図 1）。ELPI に導入された粒子はコロナ放電により荷電され、低圧型カスケードインパクトにより空気力学的粒径に従い、粒径が $0.007\sim 4\mu\text{m}$ の 12 段階に分級される。各分級段のアルミ箔で粒子を捕集する。有機成分の分析には、加熱脱着装置（TDS3/CIS4, Gerstel）及びガスクロマトグラフ質量分析計（7890A/5975C, Agilent Technologies）を使用した（以下、「GC/MS」）。ELPI により採取した各分級段のアルミ箔を加熱脱着用のチューブに直接挿入し、GC/MS により分析した。自動車燃料及び潤滑油、自動車排出ガス、環境大気等の予備的測定により、微量有機成分の分析が可能であることを確認した。

(2) 環境大気及び自動車排出ガス中の粒子成分比較

大気中で二次的に生成される微小粒子中の有機成分の実態について検討するために、排気管から排出されるディーゼル排出粒子と大気中の粒子状物質との比較を行った。ディーゼル車の測定には、東京都環境科学研究所の大型自動車排出ガス実験システム（図 2）を用いた。試験車には最新排出ガス規制適合の大型ディーゼル車を使用した。また、大気中の $1\mu\text{m}$ 以下の粒子状物質を対象に、粒径分布と成分組成を同時に計測可能なエアロゾル質量分析計（Aerosol Mass Spectrometer (AMS), Aerodyne Research）を用いて、ELPI と同時に大気測定を行い、測定結果を比較した。

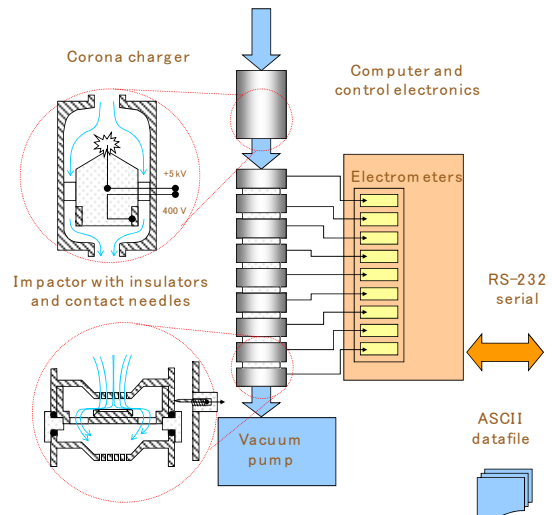
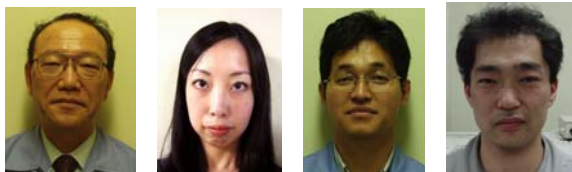


図 1 電子式低圧インパクト



図 2 大型自動車シャシダイナモメータ

研究開発体制



横田久司 吉野彩子 上野広行 木下輝昭

〔リ ー ダ〕 横田久司 東京都環境科学研究所
 〔参画研究者〕 吉野彩子* 東京都立産業技術研究センター
 上野広行 東京都環境科学研究所
 木下輝昭 東京都環境科学研究所
 （*印：現 首都大学東京）

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

(1) 大気および自動車排ガス粒子中の成分比較

ディーゼル排出粒子と大気中粒子の加熱脱着GC/MSによる有機成分クロマトグラムを例を図3に示す。実験に使用した大型ディーゼル車にはDPFが搭載され、粒子状物質の排出が非常に少ない状態であった。そのため、ディーゼル排出粒子では燃料や潤滑油由来成分が顕著であったが、大気中粒子においては、それらに加えカルボン酸類など大気中光化学反応により二次的に生成する物質が多く検出された。

(2) 二次生成粒子の推定

AMSでリアルタイム計測した粒径1μm以下の有機成分濃度とELPIで測定した粒子濃度との間で高い相関が得られ、特に、光化学生成による酸化性有機物（カルボン酸やジカルボン酸等）の指標とされる質量電荷比 $m/z = 44$ の相関が最も高くなっていた。それに対して、一次生成有機物（飽和炭化水素化合物等）の代表的な指標である $m/z = 57$ との相関は低い傾向であった。以上のことから、大気中の粒子においては燃焼、燃料由来などの一次排出物質よりも大気中での光化学反応等により二次的に生成する物質が特徴的であるという結果が得られた。

(3) PM2.5 に占める有機成分

東京都が平成20年度に測定した都内17地点のPM2.5の平均的な成分組成を図4に示す。濃度の高い成分は、炭素成分（元素状炭素：Elemental Carbon (EC)、有機炭素：Organic Carbon (OC))、硫酸イオン (SO_4^{2-})、硝酸イオン (NO_3^-)、塩化物イオン (Cl^-)、アンモニウムイオン (NH_4^+) 等である。

このうち、OCは、ディーゼル排出粒子や燃焼由来の粒子など、発生源から粒子として排出される粒子（一次粒子）のほか、有機溶剤などのVOCが大気中で粒子化したもの（二次生成粒子）なども含まれているといわれており、その由来は必ずしも明らかになっていない。有機成分が含まれると考えられるOCは20%弱を占めており、上述の結果からもVOCに起因する微小粒子の影響は過小ではないことが推定される。

〔Ⅳ〕 今後の展望

今後、PM2.5対策を進めていくためには、ばいじんや自動車排出粒子などの一次粒子だけでなく、二次生成粒子への対応が重要であり、都では、PM2.5に関する大規模な調査を実施している。

本研究では、VOCに起因する粒子状物質の生成機序の解明を図るとともに、本プロジェクトで開発された環境浄化技術の環境面からの評価手法を検討する予定である。

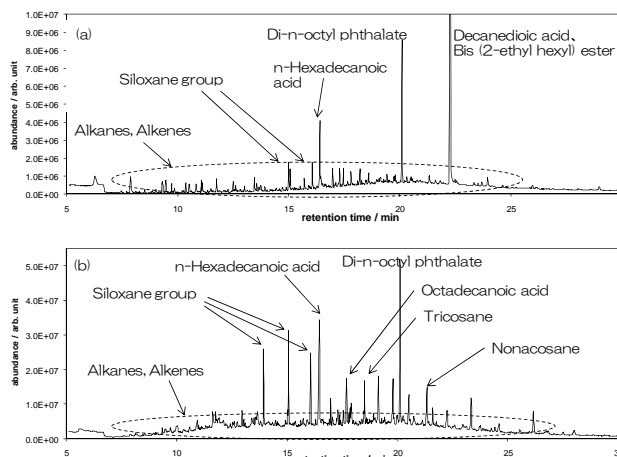


図3 加熱脱着GC/MSによる有機成分クロマトグラム
(a) ディーゼル自動車排出ガス中粒子
(b) 大気中粒子

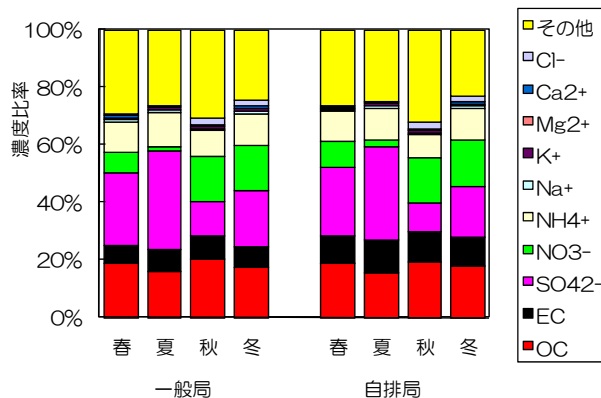


図4 PM2.5の成分比率の例
(東京都におけるPM2.5調査結果 平成20年度)

電気移動度分級器（DMA）の開発

〔I〕 研究開発の目的

浮遊粒子状物質（SPM, Suspended Particulate Matter）は、気中に固体もしくは液体の粒子が安定して浮遊している状態を言う。この浮遊粒子状物質は、地球環境における大気中の雲形成プロセスを決定する主要因とされ、多くの場合人為起源のものは粒径が小さく健康への影響も少なくないとされている。近年は、ナノテクノロジーの発展などに伴い、数十 nm（ナノメートル=1/100万ミリメートル）の粒子の測定、制御、健康影響に注目が集まっている。

本研究は、VOC（揮発性有機化合物）、ディーゼル排ガスなどを含む環境中の浮遊粒子状物質の分級、捕集、測定を行う機器の開発を通して、有害物質の低減技術・監視技術に寄与することを目的としている。

〔II〕 研究開発の内容

従来から行われている浮遊粒子状物質の計測方法として幾つかの方法が存在するが、時間分解能が悪い（1時間以上）、粒度分布の情報が得られない、ナノ粒子を測れない、などの問題を抱えていた。

この問題を解決するため、まず要素開発として、粒子を高分解能に分級できる DMA（電気移動度分級器）と大粒子からナノ粒子まで感度が変わらない FCE（ファラデーカップエレクトロメーター）の開発を行った。次に開発した DMA と FCE を組合せて粒度分布測定器の開発を行った。さらに FCE を応用した表面積計測装置の開発にも取り組んだ。

DMA の概要を図1に示す。DMA は、サンプリングした粒子を Am241 で平衡荷電状態にし、二重円筒管の外筒から導入する。二重円筒管は、高圧電源（HV）により電場が構成されており、荷電を持った粒子は、電場に応じた速度で内筒側へ引き寄せられる。小さな粒子は内筒へ衝突し、大きな粒子は外部へ排出される。目的とした粒子だけが内筒下流に設けたスリットを通して排出することが出来る。

一方、FCE（ファラデーカップエレクトロメーター）は、内部に入ってきた荷電量を高感度に計測することができる装置である。DMA から排出される粒子の荷電分布は、計算により精度よく求められることが知られており、DMA と FCE を組合せることで、得られる荷電量から粒子の個数濃度を算出することが出来る。FCE は、粒子の荷電量にのみ影響されるため、その感度は粒径の大小には関係しない。そのため、近年粒子計測で良く使われる凝縮核計数器（CPC）のように、粒径 20nm 以下（機種により異なる）

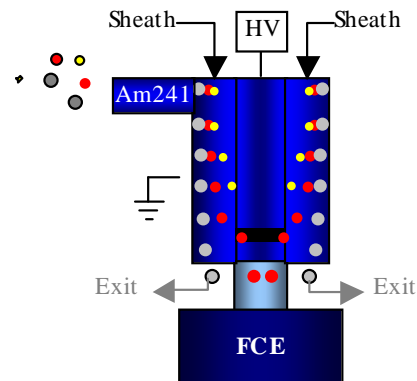


図1 粒度分布測定器の概要

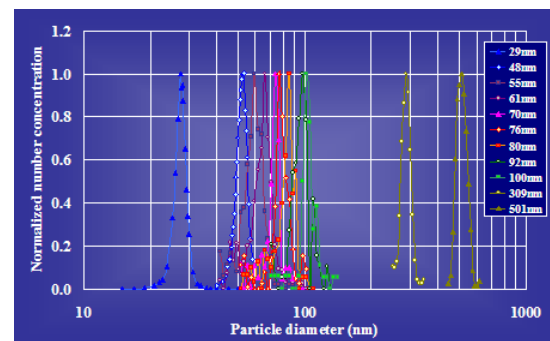


図2 標準粒子の測定結果

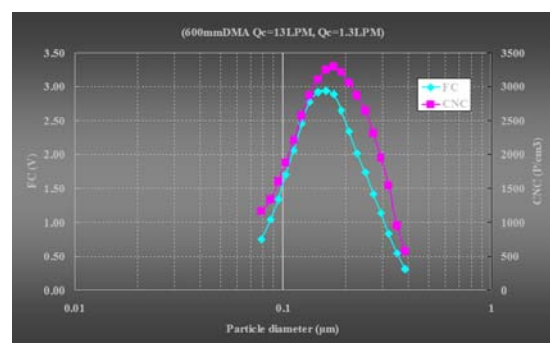


図3 たばこ煙の測定結果

研究開発体制



新関 満



小山 博巳



井川 誠司

〔リ ー ダ〕 新関 満 柴田科学（株）顧問
 〔参画研究者〕 小山 博巳 柴田科学（株）開発部担当役員
 井川 誠司 柴田科学（株）開発部員

で起きるとされる粒子の数え落としがないという利点がある。

また、浮遊粒子の表面積を測る計測器の開発も行っている。粒子はある条件で大量のイオン場を通過すると見かけの表面積に応じた荷電を持たせることができる。そこでDMAで一定の粒径に揃えた粒子を、この装置を通して表面積に応じた荷電を持たせ、FCEでその荷電量を測る装置の開発も行った。これにより、従来計測できなかった浮遊粒子の表面積を測ることが出来る。粒子の表面積計測は、粒径や組成と並んで人体や環境への影響を評価する新たな物理量として期待されている。

〔Ⅲ〕 研究開発の成果

図2に、開発したDMAの分級特性を確認するため、標準粒子として使われるポリスチレンラテックス粒子（PSL粒子）の測定結果を示す。これにより、開発したDMAが1レンジ（10～100nm, 100～1000nm）を最大22段階に分級することが出来ることを確認した。図3は、開発したDMAとFCE（図4）を組合せてたばこ煙の粒度分布を測定した結果で、開発した装置を使って他の測定器と同様な結果が得られることを確認した。

この結果を受けて2008年から分級レンジ別（10～100nm, 30～600nm, 50～1000nm）に3種類の粒度分布測定器の販売を開始した。その1つを図5に示す。図5は、主に100nm以下のナノ粒子を計測するためのもので、寸法365(W)×319(D)×829(H)、重量27Kgとなっている。

その一方、従来のDMAのサンプリング流量最大0.6LPM程度を、30LPMまでサンプリング可能な大流量でサンプリングでき、さらに粒子の個数濃度と表面積を同時に計測できる大流量型の粒度分布測定器の製作を行った。その外観を図6に示す。

〔Ⅳ〕 今後の展望

現在、図6の大流量型粒度分布測定装置を用いて、東京都環境科学研究所及び東京都立産業技術研究センターと合同で、定期的な測定を行っている。ここでは、主に大気じんを目的とした測定（既存の他の測定器との比較、昼夜連続測定）を行っている。結果は、測定値だけでなく、装置の耐久性向上や機構的な不具合、ソフトウェアの改良に役立っている。具体的には、測定用ソフトウェアの不具合や計測時間の短縮、解析プログラムのなどについて課題が明らかになっており、これらを1つ1つ改良しよりよい製品化に向けて今後取組む予定である。



図4 開発したFCE



図5 開発した粒度分布測定器



図6 開発した大流量型粒度分布測定器

◇ 出願特許一覧 ◇

<平成 18 年度>

No.	発明の名称	出願番号
1	土壌の浄化方法及び装置	特願 2007-65667 号

<平成 19 年度>

No.	発明の名称	出願番号
2	揮発性有機物吸収材及びその製造方法	特願 2007-211689 号
3	揮発性有機物除去装置及び揮発性有機物検出方法	特願 2007-211714 号
4	吸着槽の交換時期監視システム及びこれを具備する揮発性有機物処理装置	特願 2007-303522 号
5	バイオセンサシステム	特願 2008-8191 号
6	揮発性有機物処理回収ユニット及びこれを有する処理回収システム	特願 2007-320334 号
7	揮発性有機物分解菌用担持体及び汚染土壌の浄化方法	特願 2008-81958 号
8	揮発性有機化合物吸着材とその製造方法、並びに樹皮又はその成型体の利用方法	特願 2008-48769 号

<平成 20 年度>

No.	発明の名称	出願番号
9	編針及びその製造方法	特願 2008-145511 号
10	トルエン検出センサシステム及びトルエンの検出方法	特願 2008-127030 号
11	編成体及びその製造方法	特願 2008-174673 号
12	揮発性有機化合物ガス含有空気の吸脱着装置及び吸脱着方法	特願 2008-332608 号
13	触媒と分解方法*	特願 2008-243159 号
14	吸収材及びその製造方法*	特願 2008-207817 号
15	アバタイトおよびその製造方法*	特願 2008-263686 号
16	アバタイトの製造方法*	特願 2008-263687 号
17	VOC センサ*	特願 2009-53490 号
18	回収システム及び回収方法*	特願 2009-73154 号
19	揮発性有機化合物吸着材とその製造方法、並びに樹皮又はその成型体の利用方法*	特願 2009-046676 号
20	吸着材とその製造方法*	特願 2009-055710 号
21	吸収材とこの製造方法*	特願 2009-075049 号

<平成 21 年度>

No.	発明の名称	出願番号
22	VOC センサ*	特願 2009-105359 号
23	浄化装置及び浄化方法*	特願 2009-134259 号
24	吸着体と処理装置*	特願 2009-106510 号

25	VOCセンサ*	特願 2009-106520 号
26	ガス浄化装置*	特願 2009-204833 号
27	トルエン検出センサシステム及びトルエンの検出方法	PCT/JP2009/058891
28	編針及びその製造方法	特願 2009-134114 号
29	残渣処理方法*	特願 2009-266467 号
30	触媒と分解方法*	特願 2009-218022 号

*印の特許出願は、未公開であり、名称を簡略化しています。

◇ 研究員一覧 ◇

<雇用研究員 (10名)>

No.	氏名	所属	テーマ
1	佐藤 俊彦	東京都立産業技術研究センター	1-1-①
2	小島 正行	東京都立産業技術研究センター	1-1-①
3	井上 潤	東京都立産業技術研究センター	1-1-②
4	萩原 利哉	東京都立産業技術研究センター	1-1-②
5	渡辺 洋人	東京都立産業技術研究センター	1-1-③
6	染川 正一	東京都立産業技術研究センター (東京大学堂免研究室 出向)	1-2-①
7	秋山 恭子	東京都立産業技術研究センター	1-3-①
8	郭 偉	東京都立産業技術研究センター (首都大学東京楊研究室 出向)	1-3-②
9	月精 智子	東京都立産業技術研究センター (東京医科歯科大学三林研究室 出向)	2-1-①
10	水越 厚史	東京都立産業技術研究センター (東京大学柳沢研究室 出向)	2-2-①

<参画研究員 (58名)>

No.	氏名	所属	テーマ
11	伊瀬 洋昭	東京都立産業技術研究センター	1-1-①
12	平野 康之	東京都立産業技術研究センター	1-1-①
13	森川 潔	株式会社モリカワ	1-1-①
14	森川 潤一	株式会社モリカワ	1-1-①
15	加藤 浩二	日立プラント建設サービス株式会社	1-1-①
16	原口 裕光	日立プラント建設サービス株式会社	1-1-①
17	白石 稔	特定非営利活動法人 日本炭化研究協会	1-1-②
18	増田 清	特定非営利活動法人 日本炭化研究協会	1-1-②
19	瓦田 研介	東京都立産業技術研究センター	1-1-②
20	今井 宏明	慶應義塾大学 理工学部 教授	1-1-③
21	柳 捷凡	東京都立産業技術研究センター	1-1-③
22	富岡 孝宏	日本バイリーン 株式会社	1-1-④
23	樋口 明久	東京都立産業技術研究センター	1-1-④
24	堀江 暁	東京都立産業技術研究センター	1-1-④
25	木下 稔夫	東京都立産業技術研究センター	1-1-④
26	吉川 孝	東京工業塗装協同組合 理事	1-1-④
27	紋川 亮	東京都立産業技術研究センター	1-1-⑤
28	中川 朋恵	東京都立産業技術研究センター	1-1-⑤
29	木下 健司	東京都立産業技術研究センター	1-1-⑤
30	堂免 一成	東京大学大学院 工学系研究科 化学システム工学専攻 教授	1-2-①
31	瀬戸山 亨	株式会社三菱化学科学技術研究センター	1-2-①
32	篠田 勉	東京都立産業技術研究センター	1-2-①
33	吉田 輝久	株式会社日立プラントテクノロジー	1-3-①
34	宮林 哲司	株式会社日立プラントテクノロジー	1-3-①
35	小坂 幸夫	東京都立産業技術研究センター	1-3-①
36	杉森 博和	東京都立産業技術研究センター	1-3-①
37	渡邊 禎之	東京都立産業技術研究センター	1-3-①
38	貝瀬 利一	東京薬科大学 生命科学部 環境動態化学研究室 教授	1-3-①

39	野田 和廣	東京薬科大学 生命科学部 環境動態化学研究室	1-3-①
40	益田 秀樹	首都大学東京 都市環境学部 材料化学コース 教授	1-3-②
41	海老原 健	日本軽金属株式会社	1-3-②
42	松澤 繁光	エヌ・イーケムキャット株式会社	1-3-②
43	楊 明	首都大学東京 システムデザイン研究科 ヒューマン・エレクトロニクスシステム専攻 教授	1-3-②
44	三林 浩二	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 計測分野 教授	2-1-①
45	工藤 寛之	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 計測分野 講師	2-1-①
46	荒川 貴博	東京医科歯科大学 生体材料工学研究所 計測分野 助教	2-1-①
47	関口 哲志	早稲田大学 ナノテクノロジー研究所 准教授	2-1-①
48	天野 めぐみ	早稲田大学 理工学術院	2-1-①
49	宮川 拓真	柴田科学株式会社	2-1-①
50	吉田 裕道	東京都立産業技術研究センター	2-1-②
51	中野 信夫	理研計器株式会社	2-1-②
52	細川 理彰	ナブソン株式会社	2-1-②
53	加沢 エリト	東京都立産業技術研究センター	2-1-②
54	小林 丈士	東京都立産業技術研究センター	2-1-②
55	佐取 朗	立教大学 前教授	2-1-②
56	武田 有志	東京都立産業技術研究センター	2-1-②
57	柳沢 幸雄	東京大学大学院 新領域創成科学研究科 環境学専攻 教授	2-2-①
58	横田 久司	東京都環境科学研究所	2-2-②
59	上野 広行	東京都環境科学研究所	2-2-②
60	木下 輝昭	東京都環境科学研究所	2-2-②
61	吉野 彩子	東京都立産業技術研究センター	2-2-②
62	新関 満	柴田科学株式会社	2-2-②
63	小山 博巳	柴田科学株式会社	2-2-②
64	井川 誠司	柴田科学株式会社	2-2-②
65	仙名 保*	慶応義塾大学 名誉教授 (本事業 前代表研究者)	—
66	濱田 憲二*	株式会社奈良機械製作所	—
67	林 佑二*	インパクトワールド株式会社	—
68	三尾 淳*	東京都立産業技術研究センター	—

*印 平成20年度まで参画

*東京都立産業技術研究センターの了承なく、無断での転載・複写を禁止します。

登録番号 21(西)22


平成22年3月5日 発行

発 行 地方独立行政法人
東京都立産業技術研究センター
地域結集事業推進部 企画チーム
神田 基、城 照彰

〒115-8586 東京都北区西が丘3-3-10
TEL (03)3909-2151(代表)
FAX (03)-3909-2590
URL <http://www.iri-tokyo.jp>

印 刷 神谷印刷株式会社
〒115-0043 東京都北区神谷一丁目20番8号
電話 03-3912-2571

【中核機関】

 地方独立行政法人 東京都立産業技術研究センター

〒115-8586 東京都北区西が丘3-13-10

TEL:03-3909-2151(代表) FAX:03-3909-2590

