

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2011年5月12日(12.05.2011)

PCT

(10) 国際公開番号

WO 2011/055604 A1

- (51) 国際特許分類:
B01J 23/75 (2006.01) C02F 1/72 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2010/067237
- (22) 国際出願日: 2010年10月1日(01.10.2010)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2009-254059 2009年11月5日(05.11.2009) JP
特願 2010-094509 2010年4月15日(15.04.2010) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日清紡ホールディングス株式会社(Nisshinbo Holdings Inc.) [JP/JP]; 〒1038650 東京都中央区日本橋人形町二丁目3番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 堀口 晋市(HORIGUCHI, Shinichi) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba (JP). 山崎 清和(YAMAZAKI, Kiyokazu) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホール

ディングス株式会社内 Chiba (JP). 鎌田 浩司(KAMATA, Koji) [JP/JP]; 〒2670056 千葉県千葉市緑区大野台1-2-3 日清紡ホールディングス株式会社内 Chiba (JP).

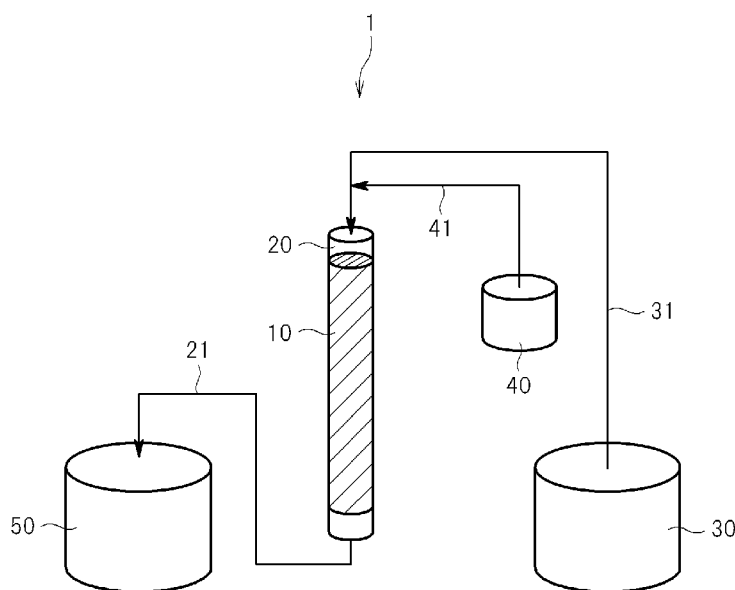
- (74) 代理人: 特許業務法人はるか国際特許事務所(HARUKA PATENT & TRADEMARK ATTORNEYS); 〒1510051 東京都渋谷区千駄ヶ谷五丁目27番7号 日本プランズウィックビル9階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア

[続葉有]

(54) Title: CARBON CATALYST AND USE THEREOF

(54) 発明の名称: 炭素触媒及びその用途

[図1]



(57) Abstract: Disclosed is a carbon catalyst having an excellent catalytic activity on the decomposition of hydrogen peroxide. Specifically disclosed is a carbon catalyst (10) for use in the decomposition of hydrogen peroxide, which is produced by carbonizing a raw material comprising an organic compound that acts as a carbon source, a metal and an electrically conductive carbon material to produce a carbonized material, impregnating the carbonized material with a metal and heating the resulting product.

(57) 要約: 優れた過酸化水素分解触媒活性を有する炭素触媒を提供する。本発明に係る炭素触媒は、炭素源としての有機化合物、金属及び導電性炭素材料を含む原料の炭素化により得られた炭素化材料に金属を含浸させ、さらに熱処理を施して得られた過酸化水素分解用炭素触媒(10)である。

WO 2011/055604 A1

(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ 添付公開書類:

(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

明 細 書

発明の名称：炭素触媒及びその用途

技術分野

[0001] 本発明は、炭素触媒及びその用途に関し、特に、過酸化水素分解能を有する炭素触媒に関する。

背景技術

[0002] 溶液中に含有される過酸化水素を分解するための触媒としては、例えば、白金や二酸化マンガン等の金属触媒が使用されている。また、賦活処理された活性炭や、賦活され白金を担持した活性炭を過酸化水素の分解に使用することも提案されている（例えば、特許文献1，2）。

[0003] 一方、排水を処理する方法として、当該排水のpHを酸性に調整するとともに過酸化水素及び鉄（II）化合物を添加するフェントン法が使用されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平05-000811号公報

特許文献2：特開2009-90178号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、白金触媒は、高価であり、埋蔵量による制限を受けるため、汎用的な触媒としては必ずしも好ましくない。また、二酸化マンガンは環境への負荷が大きく、pHが低い場合には溶出するため、使用できるpH範囲に制限がある。

[0006] また、活性炭は、単独では活性が十分に高いとは言えず、処理に必要な量が比較的多くなり、白金を担持する場合には上述のようにコスト等の問題が避けられないという問題があった。

[0007] また、フェントン法による排水処理方法においては、被処理物質を酸化処

理するために化学当量の鉄（I I）化合物を供給し続けなければならず、また、処理時にはpHを酸性に調整し、処理後には中和する必要があるため操作が煩雑であり、さらに、副産物として生成される鉄含有沈殿物の処理が必要といった問題があった。

[0008] 本発明は、上記課題に鑑みて為されたものであり、優れた過酸化水素分解触媒活性を有する炭素触媒及びその用途を提供することをその目的の一つとする。

課題を解決するための手段

[0009] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る過酸化水素分解用炭素触媒は、昇温脱離法における150℃から400℃での一酸化炭素の脱離量及び二酸化炭素の脱離量の合計が、0.02gあたり0.06mmol以上であることを特徴とする。本発明によれば、優れた過酸化水素分解触媒活性を有する炭素触媒を提供することができる。

[0010] また、前記一酸化炭素の脱離量が0.01mmol以上であり、前記二酸化炭素の脱離量が0.05mmol以上であることとしてもよい。

[0011] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る過酸化水素分解用炭素触媒は、炭素源としての有機化合物、金属及び導電性炭素材料を含む原料の炭素化により得られた炭素化材料に金属を含浸させ、さらに熱処理を施して得られたことを特徴とする。本発明によれば、優れた過酸化水素分解触媒活性を有する炭素触媒を提供することができる。

[0012] また、前記いずれかの過酸化水素分解用炭素触媒は、溶液中、気体中又はミスト中の過酸化水素を分解するために使用されることとしてもよい。また、前記いずれかの過酸化水素分解用炭素触媒は、過酸化水素の存在下で溶液中、気体中又はミスト中の有機物の分解を促進するために使用されることとしてもよい。

[0013] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る過酸化水素分解用触媒成形体は、前記いずれかの過酸化水素分解用炭素触媒と、高分子バインダーと、を含むことを特徴とする。本発明によれば、優れた過酸化水素分解触

媒活性を有する触媒成形体を提供することができる。

[0014] また、前記高分子バインダーは、水溶性高分子と非水溶性高分子とを含むこととしてもよい。また、前記過酸化水素分解用触媒成形体は、前記過酸化水素分解用炭素触媒と、水溶性高分子と非水溶性高分子とを含む前記高分子バインダーと、を含有する成形体を水溶液で処理し、前記高分子バインダーに含まれる前記水溶性高分子を前記成形体から除去することにより形成された多孔構造を有することとしてもよい。

[0015] これらの場合、前記水溶性高分子は、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール及びポリビニルアルコールからなる群より選択される1種又は2種以上であることとしてもよい。

[0016] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る触媒組成物は、前記いずれかの過酸化水素分解用炭素触媒と、水溶性高分子及び非水溶性高分子を含む高分子バインダーと、を含むことを特徴とする。本発明によれば、優れた過酸化水素分解触媒活性を有する炭素触媒を含む触媒組成物を提供することができる。

[0017] 上記課題を解決するための本発明の一実施形態に係る処理装置は、前記いずれかの過酸化水素分解用炭素触媒が固定化された触媒部を備え、前記触媒部に過酸化水素を含有する溶液、気体又はミストを接触させることにより、前記溶液、前記気体又は前記ミストを処理することを特徴とする。本発明によれば、優れた過酸化水素分解触媒活性を有する炭素触媒を含む処理装置を提供することができる。

発明の効果

[0018] 本発明によれば、優れた過酸化水素分解触媒活性を有する炭素触媒及びその用途を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0019] [図1]本発明の一実施形態に係る過酸化水素分解用炭素触媒を含む処理装置の一例について、その主な構成を示す説明図である。

[図2]本発明の一実施形態に係る過酸化水素分解用炭素触媒の製造方法の一例

に含まれる主な工程を示す説明図である。

[図3]本発明の一実施形態において過酸化水素分解用炭素触媒を昇温脱離法により評価した結果の一例を示す説明図である。

[図4]本発明の一実施形態に係る過酸化水素分解用炭素触媒の触媒活性を評価した結果の一例を示す説明図である。

[図5]本発明の一実施形態に係る過酸化水素分解用炭素触媒の触媒活性を評価した結果の他の例を示す説明図である。

発明を実施するための形態

[0020] 以下に、本発明の一実施形態について説明する。なお、本発明は本実施形態で示す例に限られない。

[0021] まず、本実施形態に係る過酸化水素分解用炭素触媒（以下、「本触媒」という。）について説明する。本発明の発明者らは、後述する炭素触媒の製造方法と並行して、過酸化水素分解触媒活性の高い炭素触媒を実現するための炭素構造について独自に鋭意検討を重ね、その結果、本触媒に係る発明をするに至った。

[0022] 本触媒は、例えば、昇温脱離法における150℃から400℃での一酸化炭素の脱離量及び二酸化炭素の脱離量の合計が、0.02gあたり0.06mmol以上である炭素触媒である。すなわち、0.02gの本触媒を昇温脱離法により評価すると、当該本触媒を150℃から400℃まで加熱する間に脱離する一酸化炭素及び二酸化炭素の総量は、0.06mmol以上となる。

[0023] この場合、本触媒は、例えば、昇温脱離法における150℃から400℃での一酸化炭素の脱離量が0.01mmol以上であり、二酸化炭素の脱離量が0.05mmol以上である炭素触媒とすることができる。

[0024] また、昇温脱離法における150℃から400℃での一酸化炭素の脱離量及び二酸化炭素の脱離量の合計は、例えば、0.07mmol以上とすることもできる。この場合、例えば、一酸化炭素の脱離量が0.01mmol以上であり、二酸化炭素の脱離量が0.06mmol以上であるとすることが

できる。

[0025] また、本触媒は、例えば、昇温脱離法における150°Cから900°Cでの一酸化炭素の脱離量及び二酸化炭素の脱離量の合計が、0.02gあたり0.4mmol以上である炭素触媒である。この場合、本触媒は、例えば、昇温脱離法における150°Cから900°Cでの一酸化炭素の脱離量が0.3mmol以上であり、二酸化炭素の脱離量が0.1mmol以上である炭素触媒とすることができる。

[0026] また、昇温脱離法における150°Cから900°Cでの一酸化炭素の脱離量及び二酸化炭素の脱離量の合計は、例えば、0.02gあたり0.46mmol以上とすることもできる。この場合、例えば、一酸化炭素の脱離量が0.33mmol以上であり、二酸化炭素の脱離量が0.13mmol以上であるとすることができる。

[0027] 昇温脱離法における一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量は、公知の方法により求めることができる。すなわち、まず、所定の昇温脱離装置内において、炭素触媒に熱処理を施すことによって、当該炭素触媒の表面から官能基（含酸素化合物）を脱離させる。次いで、この熱処理が施された炭素触媒に酸素ガスを接触させて、当該炭素触媒の表面に酸素を化学吸着させる。その後、炭素触媒に再び熱処理を施して、当該炭素触媒の表面からの官能基（含酸素化合物）の脱離に伴い発生する一酸化炭素及び二酸化炭素を定量する。

[0028] 昇温脱離法における150°Cから400°C又は900°Cでの一酸化炭素の脱離量及び二酸化炭素の脱離量は、炭素触媒を150°Cまで加熱し、その後、当該炭素触媒をさらに加熱して、その温度が400°C又は900°Cに上昇するまでの間に脱離した一酸化炭素の総量及び二酸化炭素の総量として求められる。

[0029] このような昇温脱離法は、炭素材料の活性表面積（Active Surface Area: ASA）の評価に使用される。すなわち、炭素触媒に含まれる炭素網面の炭素原子（エッジ炭素）は不飽和のsp²電子を有していることから化学的に活性であることが証明されている。

- [0030] エッジ炭素は、当該エッジ炭素に対する酸素原子の吸着量を測定することにより定量化が可能であり、これが活性表面積として炭素触媒の触媒反応性の尺度とされる。この活性表面積を定量する方法として、昇温脱離法が使用される。
- [0031] 炭素触媒に含まれるエッジ面はベーサル面に比べて酸素が吸着しやすいことから、表面官能基を高温での加熱により除去した炭素触媒に酸素を吸着させ、その後、当該炭素触媒を再び加熱して一酸化炭素及び二酸化炭素の放出量（脱離量）を定量することにより、当該炭素触媒のエッジ面を間接的に定量することができる。したがって、昇温脱離法により測定される一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量の増加は、炭素触媒の活性表面積の増加を表し、当該炭素触媒の触媒活性の増加を表す。
- [0032] 本発明の発明者らは、鋭意検討を重ねた結果、炭素触媒が、昇温脱離法において上述のような一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離が発生する炭素構造を有することにより、その過酸化水素分解触媒活性が従来に比べて向上することを独自に見出した。
- [0033] 本触媒は、昇温脱離法により測定される一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量が、従来の炭素触媒に比べて大きいことから、活性表面積が大きく、反応性の高いエッジ面を多く含み、その結果、従来の炭素触媒に比べて高い過酸化水素分解触媒活性を示すと考えられる。
- [0034] 窒素吸着BET法により求めた本触媒の比表面積は、例えば、 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることができ、好ましくは $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上とすることができる。より具体的に、本触媒の表面積は、例えば、 $200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることができ、好ましくは $300\text{ m}^2/\text{g}$ 以上、 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とすることができる。
- [0035] このような本触媒は、例えば、溶液中、気体中又はミスト中の過酸化水素を分解するために使用される過酸化水素分解用炭素触媒とすることができる。すなわち、この場合、本触媒は、分解及び除去すべき過酸化水素を含有する溶液、気体又はミストを処理するための触媒である。処理の対象となる過

酸化水素含有溶液としては、例えば、コンタクトレンズの洗浄に使用する、過酸化水素を含有する洗浄液や、漂白及び染色工程時又は当該工程後に残存した過酸化水素を含有する排液が挙げられる。

[0036] そして、この場合、本触媒によって、過酸化水素を含有する溶液、気体又はミストを処理する方法（以下、「本方法」という。）は、例えば、分解すべき過酸化水素を含有する溶液、気体又はミストを、本触媒と接触させることによって、当該溶液、気体又はミストに含有される過酸化水素を分解及び除去する方法とすることができる。

[0037] また、本触媒は、例えば、過酸化水素の存在下で溶液中、気体中又はミスト中の有機物の分解を促進するために使用される過酸化水素分解用炭素触媒とすることができる。すなわち、この場合、本触媒は、分解及び除去すべき有機物を含有する溶液、気体又はミストを処理するための触媒である。本触媒は、優れた過酸化水素分解触媒活性を有するため、過酸化水素の存在下で、溶液、気体又はミストに含有される有機物の分解反応を促進することができる。処理の対象となる有機物含有溶液としては、例えば、工場の排水や、生物処理では分解できない難分解性の有機排液、半導体及び液晶デバイスの製造時に使用される超純水をつくるためのリサイクル排水が挙げられる。

[0038] そして、この場合、本方法は、例えば、過酸化水素に加えて、分解すべき有機物をさらに含有する溶液、気体又はミストを本触媒と接触させることによって、当該溶液、気体又はミストに含有される当該有機物を分解及び除去する方法とすることができる。

[0039] 本実施形態に係る過酸化水素分解用触媒成形体（以下、「本触媒成形体」という。）は、上述の過酸化水素分解用炭素触媒（本触媒）と、高分子バインダーと、を含む過酸化水素分解用触媒成形体である。

[0040] 高分子バインダーとしては、本触媒成形体の成形に有効なものであれば特に限られず、任意の1種又は2種以上を使用することができる。すなわち、例えば、本触媒成形体は、上述のような溶液の処理に好ましく使用されるため、非水溶性の高分子を含むことが好ましい。この非水溶性高分子は、非水

溶性であってバインダーとして使用できるものであれば特に限られず、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、スチレン-ブタジエンヘテロ高分子、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリ塩化ビニル、ポリエステル、ポリアミド、ポリスチレンからなる群より選択される1種又は2種以上とすることができる。

[0041] また、高分子バインダーは、水溶性高分子と非水溶性高分子とを含むこととしてもよい。すなわち、この場合、高分子バインダーは、水溶性高分子と非水溶性高分子との混合物とすることができる。

[0042] 水溶性高分子は、当該水溶性高分子を含む本触媒成形体を水溶液中に浸漬して保持することにより、当該水溶液中に溶解し、当該本触媒成形体から除去できるものであれば特に限られず、例えば、ポリアクリル酸、ポリアクリルアミド、ポリイソプロピルアクリルアミド、ポリエチレングリコール、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、澱粉からなる群より選択される1種又は2種以上とすることができる。

[0043] 高分子バインダーが水溶性高分子を含む場合、本触媒成形体は、例えば、上述の過酸化水素分解用炭素触媒と当該高分子バインダーとを含有する成形体を水溶液で処理し、当該高分子バインダーに含まれる当該水溶性高分子を当該成形体から除去することにより形成された多孔構造を有するものとすることができる。

[0044] すなわち、この場合、本触媒成形体の製造においては、まず、本触媒と、水溶性高分子及び非水溶性高分子を含む高分子バインダーと、を含む原料を調製する。次いで、この原料を所定の形状に成形することにより成形体を得る。そして、この成形体を水溶液中に浸漬して保持する等、水溶液で処理することにより、当該成形体から水溶性高分子を溶出させる。この水溶性高分子の溶出によって、成形体の表面及び内部には多孔構造が形成される。こうして、多孔構造を有する本触媒成形体が得られる。

[0045] このような多孔構造を有する本触媒成形体は、表面積が大きいため、当該

本触媒成形体に含まれる本触媒の活性を有効に利用することができる。なお、本触媒成形体の形状は特に限られず、例えば、繊維状、棒状、フィルム状、シート状、板状、ブロック状、円柱状、多角柱状、粒状、ペレット状、粉状、中空体、発泡体とすることができる。

[0046] また、本実施形態に係る触媒組成物（以下、「本触媒組成物」という。）は、上述の過酸化水素分解用炭素触媒（本触媒）と、水溶性高分子及び非水溶性高分子を含む高分子バインダーと、を含む触媒組成物である。本触媒組成物は、本触媒と、水溶性高分子及び非水溶性高分子を含む高分子バインダーと、を混合することにより製造することができる。

[0047] 本触媒組成物は、上述のような多孔構造を有する本触媒成形体の製造に好ましく使用することができる。すなわち、例えば、本触媒組成物が流動性を有する組成物（例えば、スラリー）である場合には、まず、当該本触媒組成物を所定の基材に塗布し、又は所定の型内に充填する。次いで、基材上又は型内で本触媒組成物を乾燥させることにより、成形体を形成する。

[0048] そして、上述のように、この成形体を水溶液で処理して水溶性高分子を除去することにより、多孔構造を有する本触媒成形体を製造することができる。具体的に、例えば、本触媒組成物が塗布用組成物である場合には、当該本触媒組成物を基材表面に薄く塗布し、次いで、上述のように乾燥及び水溶性高分子の除去を行うことにより、多孔構造を有するフィルム状の本触媒成形体を製造することができる。

[0049] この場合、本触媒成形体は、例えば、本触媒の活性を発揮する上で有利な多孔構造を有するとともに、基材上に強固に固定され、当該本触媒が脱離しない（いわゆる粉落ちのない）成形体とすることができる。

[0050] また、本触媒成形体は、基材と、バインダーを使用することなく当該基材に担持された本触媒と、を含む過酸化水素分解用触媒成形体とすることもできる。すなわち、この場合、例えば、熱可塑性樹脂製の基材を使用することができる。具体的に、例えば、乾式にて熱可塑性樹脂製の基材を、当該熱可塑性樹脂の軟化点温度付近に加温し、当該基材の表面が熔融した状態で、当

該表面に本触媒を付着させることにより、バインダーを使用することなく、本触媒成形体を製造することができる。このような本触媒成形体においては、基材の表面に本触媒を安定して固体化し、当該表面に当該本触媒含む薄い触媒層を形成することができる。

- [0051] なお、本触媒を基材に担持して利用する態様は、上述した本触媒成形体や本触媒組成物の例に限られない。すなわち、基材は、本触媒を担持するものであれば特に限られない。具体的に、例えば、紙、綿、天然繊維、合成繊維、半合成繊維、化学繊維等の有機繊維担体や、無機繊維担体を使用することができる。また、セラミック（例えば、アルミナやコージライト）、タイル、ガラス等の無機材料や、金属を使用することもできる。
- [0052] また、本触媒を含む分解材の形状は、上述の例に限られず、例えば、繊維状、ウール状、棒状、フィルム状、シート状、網状、ハニカム状、プリーツ状、コルゲート状、コルゲートハニカム状、板状、ブロック状、円柱状、多角柱状、粒状、ペレット状、粉状、中空体、発泡体、多孔構造とすることができる。また、このような分解材は、例えば、粉末、スラリー、塗料、ケーキ、紙、織物、編地、不織布、フィルター、塗工シート、多層体、ゲル、イオンゲル、イオン液体ゲルとすることもできる。
- [0053] また、本触媒及び本触媒を含む分解材の用途としては、例えば、過酸化水素を含む廃水の処理（漂白・染色排水、難分解性有機排液）、リサイクル排液、原子炉廃水、オゾン除去（オゾン分解物）、食品加工、過酸化水素系の金属処理液の廃液処理、電子工業における過酸化水素含有液の処理、過酸化水素のミスト・ガスの処理、着色廃水の脱色処理（過酸化水素との併用）、銅エッチング廃液処理、過酸化水素の分解による水素リッチ化合物からの水素製造処理、酸素生成処理、空気清浄装置（過酸化水素除去）、空気除菌装置、過酸化水素の分解ガスを利用した固液分離触媒、過酸化水素の分解からの酸化水製造触媒、過酸化水素分解物（活性酸素）を利用した化学品合成触媒が挙げられる。また、本触媒及び本触媒を含む分解材の利用対象としては、例えば、大気、土壌、海水、汚水、浄水、工業用水、工場排ガス、内燃機関か

らの排ガス、分析機器からの排ガスが挙げられる。

[0054] 次に、本実施形態に係る処理装置（以下、「本装置」という。）について説明する。本装置は、上述した過酸化水素分解用炭素触媒（本触媒）が固定化された触媒部を備え、当該触媒部に過酸化水素を含有する溶液、気体又はミストを接触させることにより、当該溶液、気体又はミストを処理する装置である。

[0055] 図1は、本装置の一例について、その主な構成を示す説明図である。なお、ここでは、過酸化水素を含有する溶液を処理する場合を例として説明する。図1に示す例において、本装置1は、本触媒10が固定化された触媒部20と、処理の対象となる溶液（原水）を供給するための原水供給部30と、過酸化水素を供給するための過酸化水素供給部40と、当該触媒部20により処理された溶液（処理液）を回収するための処理液回収部50と、を備えている。

[0056] 触媒部20は、本触媒10が固定化され、原水が接触できるものであれば特に限られない。すなわち、図1に示す例において、触媒部20は、内部に本触媒10が固定化された筒状体となっている。触媒部20に本触媒10を固定化する方法は、固定化された当該本触媒10が機能し得るものであれば特に限られず、例えば、触媒部20の内面に本触媒を塗布により固定化する方法や、触媒部20の内部に、本触媒を固定化した成形体（例えば、ペレット状、繊維状、板状の上述した本触媒成形体）や上述の本触媒組成物を充填する方法を採用することができる。

[0057] ここで、本装置1による溶液の処理について説明する。すなわち、まず、本装置1に接続されたポンプ等の送液装置（不図示）を作動させて、原水供給部30から供給流路31を介して、原水を触媒部20に流入させる。このとき、過酸化水素供給部40から添加流路41を介して、触媒部20に流入する前の原水に過酸化水素を添加する。したがって、触媒部20には、過酸化水素が添加された原水が流入する。

[0058] 触媒部20に流入した原水は、当該触媒部20に固定化されている本触媒

10と接触しながら、当該触媒部20内を流通する。触媒部20内を流通する原水は、本触媒10により処理される。すなわち、過酸化水素存在下における本触媒10の触媒活性によって、原水に含有されている有機物を効率よく分解する。

[0059] そして、本触媒10により処理され、触媒部20から流出した処理液は、回収管路21を介して処理液回収部50に回収される。こうして、本装置1によって、原水中に比べて有機物の含有濃度が効果的に低減された処理液を効率よく得ることができる。

[0060] なお、本装置の構成は、図1に示す例に限られない。すなわち、本装置は、原水を処理することのできる触媒部20を備えていれば、図1に示すような他の構成を備える必要はない。例えば、本装置は、図1に示すような連続的な処理を行う装置ではなく、バッチ式で処理を行う装置とすることもできる。また、本装置は、溶液の場合と同様に、過酸化水素を含有する気体又はミストを処理することもできる。

[0061] 次に、本実施形態に係る過酸化水素分解用炭素触媒の製造方法（以下、「本製造方法」という。）について説明する。図2は、本製造方法の一例に含まれる主な工程を示す説明図である。図2に示すように、本製造方法は、炭素化工程S1と、金属含浸工程S2と、熱処理工程S3と、を含む。

[0062] 炭素化工程S1においては、炭素源としての有機化合物、金属及び導電性炭素材料を含む原料を炭素化して炭素化材料を得る。原料に含まれる有機化合物は、炭素化できるものであれば特に限られず、任意の1種又は2種以上を使用することができる。すなわち、有機化合物としては、高分子量の有機化合物（例えば、熱可塑性樹脂や熱硬化性樹脂等の樹脂）及び低分子量の有機化合物の一方又は両方を使用することができ、バイオマスを使用することもできる。

[0063] また、有機化合物としては、例えば、窒素を含有する有機化合物を好ましく使用することができる。窒素を含有する有機化合物は、その分子内に窒素原子を含むものであれば特に限られず、任意の1種又は2種以上を使用する

ことができる。

[0064] また、有機化合物としては、例えば、金属に配位可能な配位子を好ましく使用することができる。すなわち、この場合、その分子内に1又は複数個の配位原子を含む有機化合物を使用する。より具体的に、例えば、配位原子として、その分子内に窒素原子、リン原子、酸素原子、硫黄原子からなる群より選択される1種又は2種以上を含む有機化合物を使用することができる。また、例えば、配位基として、その分子内にアミノ基、フォスフィノ基、カルボキシル基、チオール基からなる群より選択される1種又は2種以上を含む有機化合物を使用することもできる。

[0065] 具体的な有機化合物としては、例えば、ピロール、ビニルピリジン、イミダゾール、2-メチルイミダゾール、アニリン、ポリスルホン、ポリアミノビスマレイミド、ポリイミド、ポリビニルアルコール、ポリベンゾイミダゾール、ポリアミド、ポリエーテル、ポリエーテルエーテルケトン、セルロース、リグニン、キチン、キトサン、絹、毛、ポリアミノ酸、核酸、DNA、RNA、ヒドラジン、ヒドラジド、尿素、アイオノマー、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリメタクリル酸、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアクリルニトリルからなる群より選択される1種又は2種以上を使用することができる。

[0066] 有機化合物は、例えば、本製造方法により製造される炭素触媒の活性を向上させる成分として、ホウ素、リン、酸素、硫黄からなる群より選択される1種又は2種以上をさらに含有することもできる。

[0067] 原料に含まれる金属は、本製造方法により製造される炭素触媒の活性を阻害しないものであれば特に限られず、任意の1種又は2種以上を使用することができる。この金属は、例えば、周期表の3族～16族からなる群より選択される1種又は2種以上とすることができる。すなわち、周期表の3A族（3族）元素、4A族（4族）元素、5A族（5族）元素、6A族（6族）元素、7A族（7族）元素、8族（8族、9族及び10族）元素、1B族（

- 1 1 族) 元素、2 B 族 (1 2 族) 元素、3 B 族 (1 3 族) 元素、4 B 族 (1 4 族) 元素、5 B 族 (1 5 族) 元素及び6 B 族 (1 6 族) 元素からなる群より選択される1種又は2種以上を使用することができる。
- [0068] また、金属としては、例えば、遷移金属 (周期表の3族から12族) を好ましく使用することができる。さらに、遷移金属としては、周期表の3族から12族の第4周期に属する金属を好ましく用いることができる。
- [0069] 具体的には、例えば、スカンジウム (Sc)、チタン (Ti)、バナジウム (V)、クロム (Cr)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、銅 (Cu)、亜鉛 (Zn)、イットリウム (Y)、ジルコニウム (Zr)、ニオブ (Nb)、モリブデン (Mo)、ルテニウム (Ru)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、ランタノイド (セリウム (Ce) 等) 及びアクチノイドからなる群より選択される1種又は2種以上を好ましく使用することができ、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅からなる群より選択される1種又は2種以上をより好ましく使用することができる。
- [0070] 金属は、当該金属の単体又は当該金属の化合物として使用することができる。金属化合物としては、例えば、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属炭素化物、金属錯体を使用することができ、金属塩、金属酸化物、金属硫化物、金属錯体を好ましく使用することができる。なお、上述の有機化合物として配位子を使用する場合には、原料中において金属錯体が形成されることとなる。
- [0071] 原料に含まれる導電性炭素材料は、本製造方法により製造される炭素触媒に導電性を付与し又は当該炭素触媒の導電性を向上させるものであれば特に限られず、任意の1種又は2種以上を使用することができる。すなわち、導電性炭素材料としては、例えば、導電性を有し、それ自身では触媒活性を有しない炭素材料を使用することができる。
- [0072] 具体的に、例えば、カーボンブラック、カーボンナノチューブ、カーボンナノホーン、カーボンファイバー、カーボンフィブリル、黒鉛粉末からなる

群より選択される1種又は2種以上を使用することができる。

[0073] また、導電性炭素材料としては、原料に含まれる上述の金属が予め担持されたものを使用することもできる。すなわち、この場合、例えば、炭素触媒の活性や耐酸化性能を向上させる遷移金属を担持した導電性炭素材料を使用することができる。遷移金属としては、例えば、スカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、イットリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、ランタノイド（セリウム等）及びアクチノイドからなる群より選択される1種又は2種以上を使用することができる。

[0074] 炭素化工程S1においては、炭素化に先立って、上述のような有機化合物、金属及び導電性炭素材料を含む原料を混合する。原料を混合する方法は特に限られず、例えば、乳鉢や攪拌装置を使用することができる。また、有機化合物、金属及び導電性炭素材料を粉末状で混合する粉体混合や、溶媒を添加して混合する溶媒混合等、1種又は2種以上の混合方法を使用することもできる。

[0075] そして、炭素化工程S1においては、上述のように調製した原料を炭素化する。すなわち、原料を加熱して、当該原料を炭素化できる所定温度（炭素化温度）で保持する。

[0076] 炭素化温度は、原料を炭素化できる温度であれば特に限られず、例えば、300℃以上とすることができる。より具体的に、炭素化温度は、例えば、300℃以上、1500℃以下とすることができ、好ましくは400℃以上、1200℃以下とすることができ、より好ましくは500℃以上、1100℃以下とすることができる。

[0077] 原料を炭素化温度まで加熱する際の昇温速度は、特に限られず、例えば、0.5℃/分以上、300℃/分以下とすることができる。原料を炭素化温度で保持する時間（炭素化時間）は、原料を炭素化できる時間であれば特に限られず、例えば、5分以上とすることができる。より具体的に、炭素化時間は、例えば、5分以上、240分以下とすることができ、好ましくは20

分以上、180分以下とすることができる。また、炭素化は、窒素等の不活性ガス下（例えば、不活性ガスの流通下）で行うことが好ましい。

[0078] こうして、炭素化工程S1においては、原料の炭素化により生成された炭素化材料を得る。なお、得られた炭素化材料は、粉砕することもできる。炭素化材料を粉砕する方法は、特に限られず、例えば、ボールミルやビーズミル等の粉砕装置を使用することができる。粉砕後の炭素化材料の平均粒径は、例えば、150 μ m以下とすることができ、好ましくは45 μ m以下とすることができる。

[0079] また、得られた炭素化材料に窒素原子を導入（ドーピング）することもできる。窒素原子を導入する方法としては、例えば、アンモオキシデーション法やCVD法等の気相ドーピング法、液相ドーピング法又は気相-液相ドーピング法を使用することができる。具体的に、例えば、アンモニア、メラミン、アセトニトリル等の窒素源を炭素化材料と混合し、得られた混合物を窒素、アルゴン、ヘリウム等の不活性ガス雰囲気下で550 $^{\circ}$ C以上、1200 $^{\circ}$ C以下の温度で、5分以上、180分以下の時間保持することにより、当該炭素化材料の表面に窒素原子を導入することができる。また、得られた炭素化材料に、水蒸気賦活、二酸化炭素賦活、リン酸賦活、アルカリ賦活、水素賦活、アンモニア賦活、酸化窒素による賦活、電解賦活等の賦活処理及び/又は硝酸酸化、混酸酸化、過酸化水素酸化等の液相酸化を施すこともできる。

[0080] 続く金属含浸工程S2においては、上述の炭素化工程S1で得られた炭素化材料に金属を含浸させる。炭素化材料に含浸させる金属は、本製造方法により製造される炭素触媒の活性を阻害しないものであれば特に限られず、任意の1種又は2種以上を使用することができる。

[0081] この金属は、例えば、周期表の3族~16族からなる群より選択される1種又は2種以上とすることができる。また、金属としては、例えば、遷移金属（周期表の3族から12族）を好ましく使用することができる。さらに、遷移金属としては、周期表の3族から12族の第4周期、第5周期又は第6周期に属する金属を好ましく用いることができる。

- [0082] 具体的に、例えば、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ランタン、セリウム、タンタルからなる群より選択される1種又は2種以上を好ましく使用することができ、チタン、鉄、ジルコニウム、ルテニウム、セリウムからなる群より選択される1種又は2種以上をより好ましく使用することができる。
- [0083] また、金属含浸工程S2においては、上述の炭素化工程S1で使用した原料に含まれる金属とは異なる種類の金属を炭素化材料に含浸させることもできる。すなわち、例えば、アルミニウム、ケイ素、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、インジウム、スズ、ランタン、セリウム、タンタル、鉛からなる群又はチタン、鉄、ジルコニウム、ルテニウム、セリウムからなる群より選択され、且つ上記原料に含まれる金属とは異なる1種又は2種以上を炭素化材料に含浸させることができる。
- [0084] 金属は、当該金属の単体又は当該金属の化合物として使用することができる。金属化合物としては、例えば、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金属窒化物、金属硫化物、金属炭素化物、金属錯体を使用することができ、金属塩、金属酸化物、金属硫化物、金属錯体を好ましく使用することができる。
- [0085] 金属含浸工程S2で炭素化材料に金属を含浸させる方法は、当該炭素化材料の少なくとも表面に当該金属を含浸させることのできるものであれば特に限られず、例えば、当該炭素化材料を、当該金属を含有する溶液に接触させる方法を使用することができる。
- [0086] すなわち、例えば、金属含有溶液中に炭素化材料を浸漬して保持することにより、当該炭素化材料に金属を含浸させることができる。この場合、煮沸した金属含有溶液中で炭素化材料を保持することもできる。また、金属含有溶液としては、酸性の溶液を使用することもできる。この場合、金属含有溶液のpHは、例えば、1以上、6以下とすることができる。

- [0087] 続く熱処理工程 S 3 においては、上述の金属含浸工程 S 2 において金属が含浸された炭素化材料に熱処理を施す。熱処理は、炭素化材料を所定の温度（熱処理温度）で保持することにより行う。
- [0088] すなわち、熱処理工程 S 3 においては、例えば、炭素化材料を 300℃以上で加熱する。この熱処理温度は、例えば、400℃以上とすることもできる。より具体的に、熱処理温度は、例えば、300℃以上、1500℃以下とすることができ、好ましくは400℃以上、1400℃以下とすることができ、より好ましくは500℃以上、1300℃以下とすることができる。
- [0089] 熱処理温度は、上述の炭素化温度と同一の温度とすることができ、異なる温度とすることもできる。すなわち、熱処理温度は、例えば、炭素化工程 S 1 における原料の炭素化温度以下の温度とすることができ、当該炭素化温度より低い温度とすることもできる。また、熱処理温度は、炭素化温度より高い温度とすることもできる。
- [0090] 具体的に、例えば、炭素化工程 S 1 における炭素化温度が400℃以上、1100℃以下であった場合には、熱処理温度は300℃以上、1000℃以下であって且つ当該炭素化温度以下又は当該炭素化温度より低い温度とすることができる。
- [0091] 炭素化材料を熱処理温度まで加熱する際の昇温速度は、特に限られず、例えば、0.5℃/分以上、300℃/分以下とすることができる。炭素化材料を熱処理温度で保持する時間（熱処理時間）は、熱処理による効果が得られる時間であれば特に限られず、例えば、5分以上とすることができる。より具体的に、熱処理時間は、例えば、5分以上、240分以下とすることができ、好ましくは20分以上、180分以下とすることができる。また、熱処理は、窒素等の不活性ガス下（例えば、不活性ガスの流通下）で行うことが好ましい。
- [0092] こうして、熱処理工程 S 3 においては、金属含浸後に熱処理された炭素化材料を得る。なお、得られた炭素化材料は、粉砕することもできる。炭素化材料を粉砕する方法は、特に限られず、例えば、ボールミルやビーズミル等

の粉碎装置を使用することができる。粉碎後の炭素化材料の平均粒径は、例えば、 $150\ \mu\text{m}$ 以下とすることができ、好ましくは $45\ \mu\text{m}$ 以下とすることもできる。

[0093] 本製造方法においては、この熱処理工程S3で得られた炭素化材料を、炭素触媒として得ることができる。このような炭素化工程S1、金属含浸工程S2及び熱処理工程S3を含む本製造方法によれば、従来に比べて活性の向上した炭素触媒を製造することができる。すなわち、本製造方法は、特に、上述の金属含浸工程S2及び熱処理工程S3を含むことにより、炭素触媒の活性を効果的に高めることができる。

[0094] 本製造方法においては、炭素化工程S1において触媒活性を有する炭素化材料を得ることができるが、さらに当該炭素化材料に金属含浸処理及び熱処理を施すことによって、その触媒活性を顕著に高めることができる。

[0095] 金属含浸処理及び熱処理によって炭素触媒の活性が向上する機構としては、例えば、当該金属含浸処理及び熱処理によって、炭素化により形成された炭素構造とは異なる新たな炭素構造が形成されることが考えられる。

[0096] なお、原料に含まれる金属は、炭素化材料の表面及び内部の全体に分散して配置することができるのに対し、金属含浸工程S2において当該炭素化材料に含浸された金属は、主に当該炭素化材料の表面及びその近傍に局所的に配置される。

[0097] したがって、金属含浸処理及び熱処理は、炭素化材料に対する表面処理という側面を有するといえる。この点からも、金属含浸処理及び熱処理により形成される炭素構造は、炭素化により形成される炭素構造とは異なるものであると考えられる。

[0098] また、本製造方法においては、必要に応じて（例えば、炭素化後に金属が不要となる場合）、炭素化材料に含まれる金属を除去する処理（金属除去処理）を行うこともできる。

[0099] すなわち、本製造方法は、上述の熱処理工程S3において熱処理が施された炭素化材料に金属除去処理を施す金属除去工程と、当該金属除去処理が施

された炭素化材料に熱処理を施す金属除去後熱処理工程と、をさらに含むことができる。

- [0100] 金属除去処理は、炭素化材料に含まれる金属を除去し、又は当該金属の量を低減できる処理であれば特に限られず、例えば、酸による洗浄処理や電解処理を実施することができる。
- [0101] 酸洗浄に使用する酸は、金属除去処理の効果が得られるものであれば特に限られず、任意の1種又は2種以上を使用することができる。すなわち、例えば、塩酸（例えば、濃塩酸）、硝酸（例えば、濃硝酸）及び硫酸（例えば、濃硫酸）からなる群より選択される1種又は2種以上を使用することができる。2種以上の酸を使用する場合には、例えば、濃塩酸と濃硝酸とを所定の体積比で混合して調製された混酸（例えば、王水）や、濃硝酸と濃硫酸とを所定の体積比で混合して調製された混酸を使用することができる。
- [0102] 酸洗浄の方法は、金属除去処理の効果が得られるものであれば特に限られず、例えば、酸を含有する溶液中に炭素化材料を浸漬して保持する方法を使用することができる。この場合、煮沸した酸溶液中で炭素化材料を保持することもできる。
- [0103] 続く金属除去後熱処理工程においては、上述の熱処理工程S3における熱処理と同様の熱処理を行う。こうして、金属除去後熱処理工程においては、金属除去後に熱処理された炭素化材料を得る。なお、得られた炭素化材料は、上述の熱処理工程S3における熱処理が施された炭素化材料と同様に、粉碎することもできる。
- [0104] そして、本製造方法においては、この金属除去後熱処理工程で得られた炭素化材料を、炭素触媒として得ることができる。このような金属除去処理及び金属除去後熱処理を行うことにより、活性がより向上した炭素触媒を製造することができる。すなわち、この場合、例えば、炭素化材料から金属成分を除去し、活性点を露出させることにより、炭素触媒の活性を効果的に高めることができる。
- [0105] なお、本製造方法においては、炭素化工程S1で得られた炭素化材料に上

述のような金属除去処理を施すことなく、金属含浸工程 S 2 において金属含浸処理を行うことができる。すなわち、この場合、金属含浸工程 S 2 においては、原料に含有されていた金属を炭素化材料から除去することなく、当該炭素化材料に金属を含浸させる。また、炭素化材料に金属除去処理を施した後、金属含浸処理を行うこともできる。すなわち、この場合、金属含浸工程 S 2 においては、原料に含有されていた金属が除去された炭素化材料に金属を含浸させる。

[0106] また、本製造方法は、上述の熱処理工程 S 3 において熱処理が施された炭素化材料にさらに金属を含浸させる追加金属含浸工程と、当該追加金属含浸工程において金属が含浸された当該炭素化材料に熱処理を施す追加熱処理工程と、をさらに含むこともできる。すなわち、本製造方法は、例えば、炭素化工程 S 1、金属含浸工程 S 2、熱処理工程 S 3、追加金属含浸工程及び追加熱処理工程を含む。

[0107] 追加金属含浸工程において炭素化材料に含浸させる金属は、本製造方法により製造される炭素触媒の活性を阻害しないものであれば特に限られず、任意の 1 種又は 2 種以上を使用することができる。

[0108] この金属は、例えば、周期表の 3 族～ 16 族からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上とすることができる。また、金属としては、例えば、遷移金属（周期表の 3 族から 12 族）を好ましく使用することができる。さらに、遷移金属としては、周期表の 3 族から 12 族の第 4 周期、第 5 周期又は第 6 周期に属する金属を特に好ましく用いることができる。

[0109] 具体的に、例えば、チタン、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、ランタン、セリウム、タンタルからなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を好ましく使用することができ、チタン、鉄、ジルコニウム、ルテニウム、セリウムからなる群より選択される 1 種又は 2 種以上をより好ましく使用することができる。

[0110] また、追加金属含浸工程においては、上述の炭素化工程 S 1 で使用した原

料に含まれる金属とは異なる種類の金属を炭素化材料に含浸させることもできる。すなわち、例えば、アルミニウム、ケイ素、チタン、クロム、マンガ
ン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ
、モリブデン、ルテニウム、インジウム、スズ、ランタン、セリウム、タン
タル、鉛からなる群又はチタン、鉄、ジルコニウム、ルテニウム、セリウム
からなる群より選択され、且つ上記原料に含まれる金属とは異なる 1 種又は
2 種以上を炭素化材料に含浸させることができる。

[0111] また、追加金属含浸工程においては、上述の金属含浸工程 S 2 で含浸させ
た金属とは異なる種類の金属を炭素化材料に含浸させることもできる。すな
わち、例えば、アルミニウム、ケイ素、チタン、クロム、マンガ、鉄、コ
バルト、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ジルコニウム、ニオブ、モリブデ
ン、ルテニウム、インジウム、スズ、ランタン、セリウム、タンタル、鉛か
らなる群又はチタン、鉄、ジルコニウム、ルテニウム、セリウムからなる群
より選択され、且つ金属含浸工程 S 2 で炭素化材料に含浸させた金属とは異
なる 1 種又は 2 種以上を炭素化材料に含浸させることができる。また、追加
金属含浸工程においては、金属含浸工程 S 2 で含浸させた金属とは異なる種
類の金属であって、4 価をとり得る金属を炭素化材料に含浸させることもで
きる。すなわち、この場合、例えば、金属含浸工程 S 2 において 2 価又は 3
価の金属を炭素化材料に含浸させ、追加金属含浸工程において 4 価の金属を
当該炭素化材料に含浸させることができる。

[0112] 金属は、当該金属の単体又は当該金属の化合物として使用することができ
る。金属化合物としては、例えば、金属塩、金属酸化物、金属水酸化物、金
属窒化物、金属硫化物、金属炭素化物、金属錯体を使用することができ、金
属塩、金属酸化物、金属硫化物、金属錯体を好ましく使用することができる
。

[0113] 追加金属含浸工程で炭素化材料に金属を含浸させる方法は、当該炭素化材
料の少なくとも表面に当該金属を含浸させることのできるものであれば特に
限られず、例えば、当該炭素化材料を、当該金属を含有する溶液を炭素化材

料に接触させる方法を使用することができる。

- [0114] すなわち、例えば、金属含有溶液中に炭素化材料を浸漬して保持することにより、当該炭素化材料に金属を含浸させることができる。この場合、煮沸した金属含有溶液中で炭素化材料を保持することもできる。また、金属含有溶液としては、酸性の溶液を使用することもできる。この場合、金属含有溶液のpHは、例えば、1以上、6以下とすることができる。
- [0115] 続く追加熱処理工程においては、上述の熱処理工程S3における熱処理と同様の熱処理を行う。なお、追加熱処理工程における熱処理温度は、上述の熱処理工程S3における熱処理温度と同一の温度とすることができ、異なる温度とすることもできる。
- [0116] こうして、追加熱処理工程においては、追加金属含浸処理後に熱処理された炭素化材料を得る。なお、得られた炭素化材料は、上述の熱処理工程S3における熱処理が施された炭素化材料と同様に、粉砕することもできる。また、本製造方法においては、上述の追加金属含浸工程及び追加熱処理工程を2回以上繰り返すこともできる。
- [0117] そして、本製造方法においては、この追加熱処理工程で得られた炭素化材料を、炭素触媒として得ることができる。このような追加金属含浸処理及び追加熱処理を行うことにより、活性がより向上した炭素触媒を製造することができる。すなわち、この場合、例えば、さらに新たな炭素構造を形成することにより、炭素触媒の活性を効果的に高めることができる。
- [0118] また、本製造方法は、上述の追加金属含浸工程及び追加熱処理工程と、上述の金属除去工程及び金属除去後熱処理工程と、をさらに含むこともできる。すなわち、本製造方法は、例えば、炭素化工程S1、金属含浸工程S2、熱処理工程S3、金属除去工程、金属除去後熱処理工程、追加金属含浸工程及び追加熱処理工程を含む。
- [0119] この場合、追加金属含浸工程においては、熱処理工程S3における熱処理後に、金属除去処理及び金属除去後熱処理が施された炭素化材料に、再び金属を含浸させる。追加金属含浸工程及び追加熱処理工程を2回以上繰り返す

場合には、各追加熱処理工程における熱処理後の炭素化材料に、金属除去処理及び金属除去後熱処理を施すこともできる。

[0120] また、本製造方法は、上述の熱処理工程 S 3 において熱処理が施された炭素化材料に酸処理を施す酸処理工程と、当該酸処理が施された当該炭素化材料に熱処理を施す酸処理後熱処理工程と、をさらに含むこともできる。すなわち、本製造方法は、例えば、炭素化工程 S 1、金属含浸工程 S 2、熱処理工程 S 3、酸処理工程及び酸処理後熱処理工程を含む。

[0121] 酸処理に使用する酸は、酸処理の効果が得られるものであれば特に限られず、任意の 1 種又は 2 種以上を使用することができる。すなわち、例えば、塩酸（例えば、濃塩酸）、硝酸（例えば、濃硝酸）及び硫酸（例えば、濃硫酸）からなる群より選択される 1 種又は 2 種以上を使用することができる。2 種以上の酸を使用する場合には、例えば、濃塩酸と濃硝酸とを所定の体積比で混合して調製された混酸（例えば、王水）や、濃硝酸と濃硫酸とを所定の体積比で混合して調製された混酸を使用することができる。

[0122] 酸処理の方法は、酸処理の効果が得られるものであれば特に限られず、例えば、酸を含有する溶液中に炭素化材料を浸漬して保持する方法を使用することができる。この場合、煮沸した酸溶液中で炭素化材料を保持することもできる。なお、上述の金属除去工程において炭素化材料を酸洗浄することにより、当該炭素化材料に酸処理を施すこともできる。すなわち、金属除去のための酸洗浄は、表面処理としての酸処理の一態様とすることができる。

[0123] 続く酸処理後熱処理工程においては、上述の熱処理工程 S 3 における熱処理と同様の熱処理を行う。こうして、酸処理後熱処理工程においては、酸処理後に熱処理された炭素化材料を得る。なお、得られた炭素化材料は、上述の熱処理工程 S 3 における熱処理が施された炭素化材料と同様に、粉砕することもできる。また、本製造方法においては、上述の酸処理工程及び酸処理後熱処理工程を 2 回以上繰り返すこともできる。

[0124] そして、本製造方法においては、この酸処理後熱処理工程で得られた炭素化材料を、炭素触媒として得ることができる。このような酸処理及び酸処理

後熱処理を行うことにより、活性がより向上した炭素触媒を製造することができる。すなわち、この場合、例えば、炭素化材料の表面及びその近傍に新たな官能基を導入することにより、炭素触媒の活性を効果的に高めることができる。

[0125] また、本製造方法は、上述の酸処理工程及び酸処理後熱処理工程と、上述の金属除去工程及び金属除去後熱処理工程と、をさらに含むこともできる。すなわち、本製造方法は、例えば、炭素化工程 S 1、金属含浸工程 S 2、熱処理工程 S 3、金属除去工程、金属除去後熱処理工程、酸処理工程及び酸処理後熱処理工程を含む。

[0126] この場合、酸処理工程においては、熱処理工程 S 3における熱処理後に、金属除去処理及び金属除去後熱処理が施された炭素化材料に、酸処理を施す。酸処理工程及び酸処理後熱処理工程を 2 回以上繰り返す場合には、各酸処理後熱処理工程における熱処理後の炭素化材料に、金属除去処理及び金属除去後熱処理を施すこともできる。

[0127] このように、本触媒は、例えば、炭素源としての有機化合物、金属及び導電性炭素材料を含む原料の炭素化により得られた炭素化材料に金属を含浸させ、さらに熱処理を施して得られた炭素触媒とすることができる。

[0128] この場合、本触媒は、上述した本製造方法により好ましく製造することができる。すなわち、本触媒は、例えば、上述の炭素化工程 S 1、金属含浸工程 S 2 及び熱処理工程 S 3 を含む本製造方法により製造された炭素触媒とすることができる。また、この場合の本触媒も、昇温脱離法において上述のような一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離が発生する炭素構造を有する炭素触媒とすることができる。

[0129] 次に、本実施形態に係る具体的な実施例について説明する。

実施例 1

[0130] [実施例 1-1：過酸化水素分解用炭素触媒 P C o F e の製造]

まず、炭素化の対象となる原料を調製した。すなわち、1.5 g のポリアクリロニトリル-ポリメタクリル酸共重合体 (P A N / P M A) を 30 mL

のジメチルホルムアミドに溶解させた後、1.5 gの2-メチルイミダゾールと、1.5 gの塩化コバルト六水和物 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と、を加え、室温で2時間攪拌した。こうして得られた混合物に、ケッチェンブラック (ECP600JD、ライオン株式会社製) が、原料に含有される固形分の30重量%となるように加え、乳鉢を用いて混合した。得られた混合物を、60°Cで12時間、真空乾燥した。

[0131] さらに、この混合物を大気中で加熱して、30分間で室温から150°Cまで昇温し、続いて2時間かけて150°Cから220°Cまで昇温した。その後、混合物を220°Cで3時間保持し、当該混合物の不融化を行った。こうして、炭素化材料の原料を調製した。

[0132] 次に、原料の炭素化を行った。すなわち、上述のように不融化処理した原料を石英管に入れ、イメージ炉にて、20分間窒素パージし、加熱により18分かけて室温から900°Cまで昇温した。その後、この原料を900°Cで1時間保持し、炭素化を行った。こうして、炭素化材料を得た。

[0133] さらに、この炭素化材料を粉砕した。すなわち、遊星ボールミル (P-7、フリッチュジャパン株式会社製) 内に直径が10mmのジルコニアボールをセットし、当該遊星ボールミルによって炭素化材料を回転速度650rpmで5分間粉砕する処理を10サイクル行った。その後、粉砕した炭素化材料を取り出し、目開き106 μm の篩いを通過した炭素化材料を、粉砕された微粒子状の炭素化材料として得た。

[0134] 次に、金属含浸処理を行った。すなわち、300mLの蒸留水に2gの塩化鉄 (III) 六水和物 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を加えて調製した溶液を沸騰させ、当該鉄含有溶液に上述の炭素化材料を2g加えた。そして、沸騰中の鉄含有溶液中で攪拌しながら3時間、炭素化材料に鉄を含浸させた。その後、ろ過膜 (孔径1.0 μm 、Millipore製) を使用して、炭素化材料を含む溶液をろ過し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。回収された炭素化材料を60°Cで12時間、真空乾燥させた。さらに、乾燥した炭素化材料を乳鉢で粉砕した。

[0135] 次に、熱処理を行った。すなわち、上述のように金属含浸処理を施した炭素化材料を石英管に入れ、イメージ炉にて20分間窒素パージし、加熱により14分かけて室温から700℃まで昇温した。その後、炭素化材料を700℃で1時間保持した。

[0136] さらに、この熱処理後の炭素化材料を粉砕した。すなわち、遊星ボールミル内に直径が10mmのジルコニアボールをセットし、当該遊星ボールミルによって炭素化材料を回転速度450rpmで5分間粉砕する処理を4サイクル行った。その後、粉砕した炭素化材料を取り出し、目開き106μmの篩いを通過した炭素化材料を、粉砕された微粒子状の過酸化水素分解用炭素触媒(PCoFe)として得た。

[0137] [実施例1-2：過酸化水素分解用炭素触媒PCoFeAWの製造]

上述の実施例1-1で得られた過酸化水素分解用炭素触媒(PCoFe)に酸洗浄による金属除去処理を施した。

[0138] すなわち、炭素触媒(PCoFe)1gに100mLの濃塩酸を加え、1時間攪拌した。炭素触媒を沈殿させ、溶液を除去した後、濃塩酸と蒸留水とを1:1(体積比)で混合した溶液を100mL加え、1時間攪拌した。炭素触媒を沈殿させ、溶液を除去した後、蒸留水を100mL加え、1時間攪拌した。この炭素触媒を含有する溶液を、ろ過膜(孔径1.0μm、Millipore製)を使用して、炭素化材料を含む溶液をろ過し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。回収された炭素化材料を60℃で12時間、真空乾燥させた。さらに、乾燥した炭素触媒を乳鉢で粉砕した。

[0139] 次に、金属除去後熱処理を行った。すなわち、上述のように金属除去処理を施した炭素触媒を石英管に入れ、イメージ炉にて20分間窒素パージし、加熱により14分かけて室温から700℃まで昇温した。その後、この炭素触媒を700℃で1時間保持した。

[0140] さらに、この熱処理後の炭素触媒を粉砕した。すなわち、遊星ボールミル内に直径が10mmのジルコニアボールをセットし、当該遊星ボールミルによって炭素化材料を回転速度450rpmで5分間粉砕する処理を4サイク

ル行った。その後、粉碎した炭素化材料を取り出し、目開き $106\ \mu\text{m}$ の篩いを通過した炭素化材料を、粉碎された微粒子状の過酸化水素分解用炭素触媒 (PCoFeAW) として得た。

[0141] [実施例 1-3 : 過酸化水素分解用炭素触媒 CoFeAW の製造]

炭素化材料の原料として、PAN/PMA を含まない次の原料を使用した以外は、上述の実施例 1-2 と同様にして、炭素触媒 (CoFeAW) を製造した。

[0142] すなわち、 $30\ \text{mL}$ のジメチルホルムアミドに、 $1.5\ \text{g}$ の 2-メチルイミダゾールと、 $1.5\ \text{g}$ の塩化コバルト六水和物 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) と、を加え、室温で 2 時間攪拌した。こうして得られた混合物に、ケッチェンブラック (ECP600JD、ライオン株式会社) が、原料に含有される固形分の 43 重量%となるように加え、これらを乳鉢を用いて混合した。得られた混合物を、 60°C で 12 時間、真空乾燥した。乾燥した混合物に、上述の実施例 1-1 と同様の加熱処理を施すことにより、炭素化材料の原料を調製した。そして、以降は上述の実施例 1-2 と同様にして、粉碎された微粒子状の過酸化水素分解用炭素触媒 (CoFeAW) を得た。

[0143] [実施例 1-4 : 過酸化水素分解用炭素触媒 PCoFeAWZr の製造]

上述の実施例 1-2 で得られた過酸化水素分解用炭素触媒 (PCoFeAW) に追加金属含浸処理を施した。

[0144] すなわち、 $300\ \text{mL}$ の蒸留水に $2\ \text{g}$ の塩化酸化ジルコニウム八水和物 ($\text{ZrCl}_2\text{O} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) を加えて調製した溶液を沸騰させ、当該ジルコニウム含有溶液に炭素触媒 (PCoFeAW) を $2\ \text{g}$ 加えた。そして、沸騰中のジルコニウム含有溶液中で攪拌しながら 3 時間、炭素触媒にジルコニウムを浸させた。その後、ろ過膜 (孔径 $1.0\ \mu\text{m}$ 、Millipore 製) を使用して、炭素触媒を含む溶液をろ過し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。回収された炭素触媒を 60°C で 12 時間、真空乾燥させた。さらに、乾燥した炭素触媒を乳鉢で粉碎した。

[0145] 次に、追加熱処理を行った。すなわち、上述のように追加金属含浸処理を

施した炭素触媒を石英管に入れ、イメージ炉にて20分間窒素パージし、加熱により14分かけて室温から700℃まで昇温した。その後、この炭素触媒を700℃で1時間保持した。

[0146] さらに、この熱処理後の炭素触媒を粉砕した。すなわち、遊星ボールミル内に直径が1.5mmのジルコニアボールをセットし、当該遊星ボールミルによって炭素触媒を回転速度450rpmで5分間粉砕する処理を4サイクル行った。その後、粉砕した炭素触媒を取り出し、目開き106μmの篩いを通過した炭素触媒を、粉砕された微粒子状の過酸化水素分解用炭素触媒（PCoFeAWZr）として得た。

[0147] [実施例1-5：過酸化水素分解用炭素触媒PCoFeAWHNO₃の製造]
上述の実施例1-2で得られた過酸化水素分解用炭素触媒（PCoFeAW）に酸処理を施した。

[0148] すなわち、1gの炭素触媒（PCoFeAW）に、100mLの濃硝酸を加え、常温で3時間攪拌した。その後、ろ過膜（孔径1.0μm、Millipore製）を使用して、炭素触媒を含む溶液をろ過し、ろ液が中性になるまで蒸留水で洗浄した。回収された炭素触媒を60℃で12時間、真空乾燥させた。さらに、乾燥した炭素触媒を乳鉢で粉砕した。

[0149] 次に、酸処理後熱処理を行った。すなわち、上述のように酸処理を施した炭素触媒を石英管に入れ、イメージ炉にて20分間窒素パージし、加熱により14分かけて室温から700℃まで昇温した。その後、この炭素触媒を700℃で1時間保持した。

[0150] さらに、この熱処理後の炭素触媒を粉砕した。すなわち、遊星ボールミル内に直径が10mmのジルコニアボールをセットし、当該遊星ボールミルによって炭素触媒を回転速度450rpmで5分間粉砕する処理を4サイクル行った。その後、粉砕した炭素触媒を取り出し、目開き106μmの篩いを通過した炭素触媒を、粉砕された微粒子状の過酸化水素分解用炭素触媒（PCoFeAWHNO₃）として得た。

[0151] [比較例1-1：炭素触媒PCoAWの製造]

金属含浸処理、熱処理及び当該熱処理後の粉碎処理を行わなかった以外は、上述の実施例 1-2 と同様にして、比較例 1-1 に係る触媒として、粉碎された微粒子状の炭素触媒 (PCoAW) を得た。

[0152] [比較例 1-2 : 二酸化マンガン触媒 MnO_2 の準備]

比較例 1-2 に係る触媒として、二酸化マンガン (FMV、東ソー株式会社製) を準備した。

[0153] [比較例 1-3 : ケッチェンブラックの準備]

導電性炭素材料であるケッチェンブラック (ECP600JD、ライオン株式会社) を比較例 1-3 に係る炭素化材料として準備した。

[0154] [昇温脱離法による評価]

上述の実施例 1-2 ~ 5 で製造した過酸化水素分解用炭素触媒、比較例 1-1 で製造した炭素触媒及び比較例 1-3 で準備したケッチェンブラック (KB) のそれぞれについて、昇温脱離法による評価を行った。すなわち、昇温脱離装置 (日本ベル株式会社製) に炭素触媒を設置し、キャリアガス (He) を 50 mL/分で流通させた高真空下で当該炭素触媒を加熱し、脱離したガスを四重極質量分析計 (Quadrupole Mass Spectrometer: QMS) で測定した。

[0155] 具体的に、まず、炭素触媒の前処理 (熱処理による触媒表面官能基の脱離) を行った。すなわち、炭素触媒 0.02 g を石英製の反応管中央部に充填し、昇温脱離装置にセットした。装置内を 5°C/分の昇温速度で 50°C に昇温し、40 分保持することにより、装置を安定させた。その後、炭素触媒を加熱し、10°C/分の昇温速度で 900°C に昇温することにより、当該炭素触媒の熱処理を行い、その表面の官能基を脱離させた。

[0156] 次に、炭素触媒の表面に酸素を吸着させた。すなわち、まず、装置内を 150°C で 10 分保持することにより、装置を安定させた。その後、上述のように熱処理が施された炭素触媒に酸素 (O_2) ガスを 5 体積% になるように流通させ、150°C で 20 分保持することにより、当該炭素触媒の表面 (主にエッジ面) に酸素を化学吸着させた。

- [0157] 次に、炭素触媒に熱処理を施し、脱離する一酸化炭素（CO）及び二酸化炭素（CO₂）を測定した。すなわち、装置内にヘリウム（He）ガスを150°Cで25分流し、化学吸着していない酸素を脱気した。次に、装置内を再び10°C/分の昇温速度で150°Cから900°Cに昇温した。この昇温の間、ヘリウム（He）ガスを50mL/分で流通させ、含酸素化合物の脱離によって生じる一酸化炭素及び二酸化炭素を検出し、温度（横軸）と検出強度（縦軸）との相関関係を記録した。
- [0158] そして、脱離した一酸化炭素及び二酸化炭素の量を求めた。すなわち、熱処理を開始した150°Cから、定量したい温度（400°C又は900°C）までの一酸化炭素及び二酸化炭素の検出強度の積分値（検出強度面積）をそれぞれ計算した。一方、所定量のシュウ酸カルシウム一水和物（CaC₂O₄・H₂O）を基準物質として用いて、一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量と、検出強度面積と、の相関関係を示す検量線を作成した。具体的には、シュウ酸カルシウムの含有量が250、500、750、1000μmolとなるようにアルミナとシュウ酸カルシウム一水和物（CaC₂O₄・H₂O）を混合した試料0.02gに上述の条件で熱処理を行って検量線を得た。そして、測定により得た検出強度面積と、検量線と、に基づいて、炭素触媒からの一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量（放出量）を定量した。
- [0159] 図3には、各炭素触媒について、昇温脱離法における150°Cから400°C又は900°Cでの一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量を評価した結果を示す。図3に示すように、金属含浸処理が施された過酸化水素分解用炭素触媒（実施例1-2~5）の脱離量は、当該金属含浸処理が施されていない炭素触媒（比較例1-1）及び導電性炭素材料（比較例1-3）のそれに比べて、顕著に大きかった。すなわち、金属含浸処理によって、昇温脱離法における一酸化炭素及び二酸化炭素の脱離量が顕著に増加した。
- [0160] この結果は、金属含浸処理によって、炭素触媒に含まれる炭素のエッジ面が増加したこと、すなわち、活性表面積が増加したことを示す。したがって、後述の実施例2、3で示された過酸化水素分解触媒活性の向上は、金属含

浸処理によるエッジ面の増加（活性表面積の増加）によるものと考えられた。

実施例 2

[0161] [過酸化水素分解触媒活性の評価]

上述の実施例 1-2~4 で製造した過酸化水素分解用炭素触媒、比較例 1-1 で製造した炭素触媒及び比較例 1-2 で準備した二酸化マンガン触媒のいずれか 1.5 mg を、過酸化水素 (H_2O_2) を 3400 mg/L の濃度で含有する水溶液 30 mL に添加し、スターラーで攪拌しながら室温 (27°C) で 20 分保持した。

[0162] この過酸化水素水溶液においては、触媒の添加後、直ちにガスが発生した。20 分経過後、直ちに過酸化水素水溶液を孔径 0.45 μm のメンブレンフィルターでろ過し、触媒と水溶液とを分離した。そして、ろ液の過酸化水素濃度を過マンガン酸滴定により定量した。また、過酸化水素の分解率を次の式により算出した；「分解率 (%) = {処理前の過酸化水素濃度 (mg/L) - 処理後の過酸化水素濃度 (mg/L)} / 処理前の過酸化水素濃度 (mg/L) × 100」。

[0163] 図 4 は、このようにして各触媒の過酸化水素分解触媒能を評価した結果を示す。図 4 に示すように、過酸化水素分解用炭素触媒を使用することにより（実施例 2-2~4）、比較例 2-1 に係る二酸化マンガン触媒及び比較例 2-2 に係る炭素触媒を使用した場合に比べて、高い過酸化水素分解率が達成された。すなわち、実施例 2-2~4 で使用した過酸化水素分解用炭素触媒は、比較例 2-1, 2 で使用した触媒に比べて顕著に高い過酸化水素分解触媒活性を有することが確認された。

[0164] なお、上述の触媒に代えて、カーボンブラック（ケッチェンブラック ECP 600 JD、ライオン株式会社製）、黒鉛粉末（KS 5-75、ティムカルジャパン株式会社製）又は水蒸気賦活活性炭（白鷺 TC、日本エンバイロケミカルズ株式会社製）1.5 mg を、過酸化水素 (H_2O_2) を 3400 mg/L の濃度で含有する水溶液 30 mL に添加した場合には、目視による分

解ガスの発生は認められず、実質的に反応が起こらなかった。

実施例 3

[0165] [過酸化水素分解用触媒成形体の製造]

非水溶性高分子であるポリビニルブチラール1000（PVB：重合度900-1100、和光純薬工業株式会社製）をメタノールに10重量%となるように溶解したPVB溶液と、水溶性高分子であるポリアクリル酸（PMA：Mw=25000、和光純薬工業株式会社製）をメタノールに10重量%となるように溶解したPMA溶液と、を体積比4：1で混合することにより、高分子バインダー溶液を調製した。

[0166] この高分子バインダー溶液に、上述の実施例1-2で製造した過酸化水素分解用炭素触媒（PCoFeAW）を50重量%となるように添加し混合することにより、触媒スラリー（塗布用触媒組成物）を調製した。この触媒スラリーを表面積が1cm²の基板表面に塗布して乾燥させることにより、触媒及び高分子バインダーからなる成形体を作製した。

[0167] 次に、この成形体を水中に浸漬することにより、当該成形体からポリアクリル酸を溶出させた。こうして、ポリアクリル酸を除去することにより形成された多孔構造を有する、フィルム状の過酸化水素分解用触媒成形体を得た。

[0168] [二酸化マンガン含有触媒成形体の製造]

過酸化水素分解用炭素触媒に代えて、二酸化マンガン（FMV、東ソー株式会社製）（MnO₂）を使用した以外は、上述の過酸化水素分解用触媒成形体と同様にして、ポリアクリル酸を除去することにより形成された多孔構造を有する、フィルム状の二酸化マンガン含有触媒成形体を得た。

[0169] [過酸化水素分解触媒活性の評価]

上述のようにして得られた過酸化水素分解用触媒成形体を、過酸化水素を3000mg/Lの濃度で含有する水溶液に浸漬し、室温（27℃）で120分保持した。120分経過後、直ちに過酸化水素水溶液から過酸化水素分解用触媒成形体を取り出した。そして、処理後の水溶液に含有される過酸化

水素濃度を過マンガン酸滴定により定量し、上述の実施例 1 と同様に、過酸化水素の分解率を算出した。その結果、過酸化水素の分解率は 36%であった。

[0170] 一方、過酸化水素分解用触媒成形体に代えて、上述のようにして得られた二酸化マンガン含有触媒成形体を使用した以外は同様にして過酸化水素水溶液を処理したところ、過酸化水素の分解率は 14%であった。

[0171] すなわち、過酸化水素分解用炭素触媒を含有する触媒成形体は、二酸化マンガンを含有する触媒成形体に比べて高い過酸化水素分解触媒活性を有することが確認された。

実施例 4

[0172] [実施例 4-1: 過酸化水素分解用炭素触媒による水処理 1]

処理の対象とする原水として、pHが6.5~7.5の排水を準備した。この原水をろ過して懸濁物質を除去することにより得られたろ液は、COD Mnが53mg/L、COD Crが99mg/L、TOCが54mg/L、色度が391であった。また、この原水を10000rpmで10分間遠心分離して懸濁物質を除去することにより得られたろ液のBODは40mg/Lであった。

[0173] なお、COD Mnは、JIS K 0102-17に準拠した方法により測定し、COD Crは、JIS K 0102-20に準拠した方法により測定した。また、TOCは、HACH社製の水質分析計（DR2400）を用い、管理番号10173のTOC（中濃度）測定方法に準拠した方法により測定し、色度は、当該水質分析計を用い、管理番号8025の色度測定法（Platimun-Cobalt Standard Method法）に準拠した方法により測定した。

[0174] そして、過酸化水素分解用炭素触媒により、原水を処理した。すなわち、まず、容積500mLの容器に原水200mLを入れた。この原水に、上述の実施例 1-2で製造した過酸化水素分解用炭素触媒PCoFeAWを、濃度が400mg/Lとなるように添加した。さらに、原水中の濃度が100

mg/Lとなるように予め調整した過酸化水素水を2 mL加えた。

[0175] そして、この炭素触媒及び過酸化水素を含有する原水を室温（27℃）で15分間振とうした。振とう後、処理液を孔径0.45 μmのフィルターでろ過し、炭素触媒を分離した。得られたろ液のCOD_{Mn}、COD_{Cr}、TOC及び色度を測定した。

[0176] [実施例4-2：過酸化水素分解用炭素触媒による水処理2]

原水中の濃度が500 mg/Lとなるように予め調整した過酸化水素水を添加した以外は、上述の実施例4-1と同様にして、過酸化水素分解用炭素触媒PCoFeAWにより、原水を処理した。

[0177] [実施例4-3：過酸化水素分解用炭素触媒による水処理3]

過酸化水素分解用炭素触媒を添加する前に、予め原水に硫酸を添加し、pHを3~4に調整した以外は、上述の実施例4-2と同様にして、過酸化水素分解用炭素触媒PCoFeAWにより、原水を処理した。

[0178] [比較例4-1：フェントン法による水処理1]

フェントン法により、上述の原水を処理した。すなわち、まず、原水に硫酸を添加し、pHを3~4に調整した。この原水200 mLを容積500 mLの容器に入れた。次いで、この原水に、塩化鉄(II) (FeCl₂)を、原水中での濃度が400 mg/Lとなるように添加した。さらに、原水中の濃度が100 mg/Lとなるように予め調整した過酸化水素水を2 mL加えた。

[0179] そして、この塩化鉄(II)及び過酸化水素を含有する原水を室温（27℃）で15分間振とうした。振とう後、処理液に水酸化ナトリウムを添加して、鉄を水酸化物として沈殿させた。次いで、処理液をろ紙（ADVANTEC 5C）でろ過することにより、沈殿物を除去した。ろ液をさらに孔径0.45 μmのフィルターでろ過した。得られたろ液のCOD_{Mn}、COD_{Cr}、TOC及び色度を測定した。

[0180] [比較例4-2：フェントン法による水処理2]

原水中の濃度が500 mg/Lとなるように予め調整した過酸化水素水を

添加した以外は、上述の比較例 4-1 と同様にして、フェントン法により、原水を処理した。

[0181] [比較例 4-3 : 二酸化マンガンの水処理]

炭素触媒に代えて二酸化マンガ (MnO_2) を使用した以外は、上述の実施例 4-1 と同様にして、当該二酸化マンガにより、原水を処理した。

[0182] [比較例 4-4 : 酸化コバルトの水処理]

炭素触媒に代えて酸化コバルト (CoO) を使用した以外は、上述の実施例 4-2 と同様にして、当該酸化コバルトにより、原水を処理した。

[0183] [水質改善触媒活性の評価結果]

図 5 には、各例における水質改善触媒活性の評価結果を処理条件とともに示す。なお、図 5 の CODCr 欄に示す「-」は、測定を行わなかったことを示す。

[0184] 図 5 に示すように、過酸化水素分解用炭素触媒を使用することにより、原水の CODMn、CODCr、TOC 及び色度を効果的に低減することができた (実施例 4-1 ~ 3)。すなわち、過酸化水素分解用炭素触媒は、過酸化水素の存在下で、高い有機物分解触媒活性を示すことが確認された。

[0185] しかも、フェントン法 (比較例 4-1, 2) のように pH を酸性領域に調整することなく、pH 6.5 ~ 7.5 という中性の原水に過酸化水素分解用炭素触媒を過酸化水素とともに添加するだけで、十分な水質改善が達成できた (実施例 4-1, 2)。

[0186] これに対し、二酸化マンガ又は酸化コバルト (比較例 4-3, 4) を使用した場合には、過酸化水素分解用炭素触媒を使用した場合ほどの水質改善効果は得られなかった。なお、「 H_2O_2 添加原水」欄に示すように、原水の濃度が 500 mg/L となるように過酸化水素を添加するのみでは、水質は何ら改善されなかった。

請求の範囲

- [請求項1] 昇温脱離法における150℃から400℃での一酸化炭素の脱離量及び二酸化炭素の脱離量の合計が、0.02gあたり0.06mmol以上である
ことを特徴とする過酸化水素分解用炭素触媒。
- [請求項2] 前記一酸化炭素の脱離量が0.01mmol以上であり、前記二酸化炭素の脱離量が0.05mmol以上である
ことを特徴とする請求項1に記載された過酸化水素分解用炭素触媒。
- [請求項3] 炭素源としての有機化合物、金属及び導電性炭素材料を含む原料の炭素化により得られた炭素化材料に金属を含浸させ、さらに熱処理を施して得られた
ことを特徴とする過酸化水素分解用炭素触媒。
- [請求項4] 溶液中、気体中又はミスト中の過酸化水素を分解するために使用される
ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載された過酸化水素分解用炭素触媒。
- [請求項5] 過酸化水素の存在下で溶液中、気体中又はミスト中の有機物の分解を促進するために使用される
ことを特徴とする請求項1乃至3のいずれかに記載された過酸化水素分解用炭素触媒。
- [請求項6] 請求項1乃至5のいずれかに記載された過酸化水素分解用炭素触媒と、
高分子バインダーと、
を含む
ことを特徴とする過酸化水素分解用触媒成形体。
- [請求項7] 前記高分子バインダーは、水溶性高分子と非水溶性高分子とを含む
ことを特徴とする請求項6に記載された過酸化水素分解用触媒成形

体。

[請求項8] 前記過酸化水素分解用炭素触媒と、水溶性高分子と非水溶性高分子とを含む前記高分子バインダーと、を含有する成形体を水溶液で処理し、前記高分子バインダーに含まれる前記水溶性高分子を前記成形体から除去することにより形成された多孔構造を有する

ことを特徴とする請求項6に記載された過酸化水素分解用触媒成形体。

[請求項9] 前記水溶性高分子は、ポリアクリル酸、ポリエチレングリコール及びポリビニルアルコールからなる群より選択される1種又は2種以上である

ことを特徴とする請求項7又は8に記載された過酸化水素分解用触媒成形体。

[請求項10] 請求項1乃至5のいずれかに記載された過酸化水素分解用炭素触媒と、水溶性高分子及び非水溶性高分子を含む高分子バインダーと、を含む

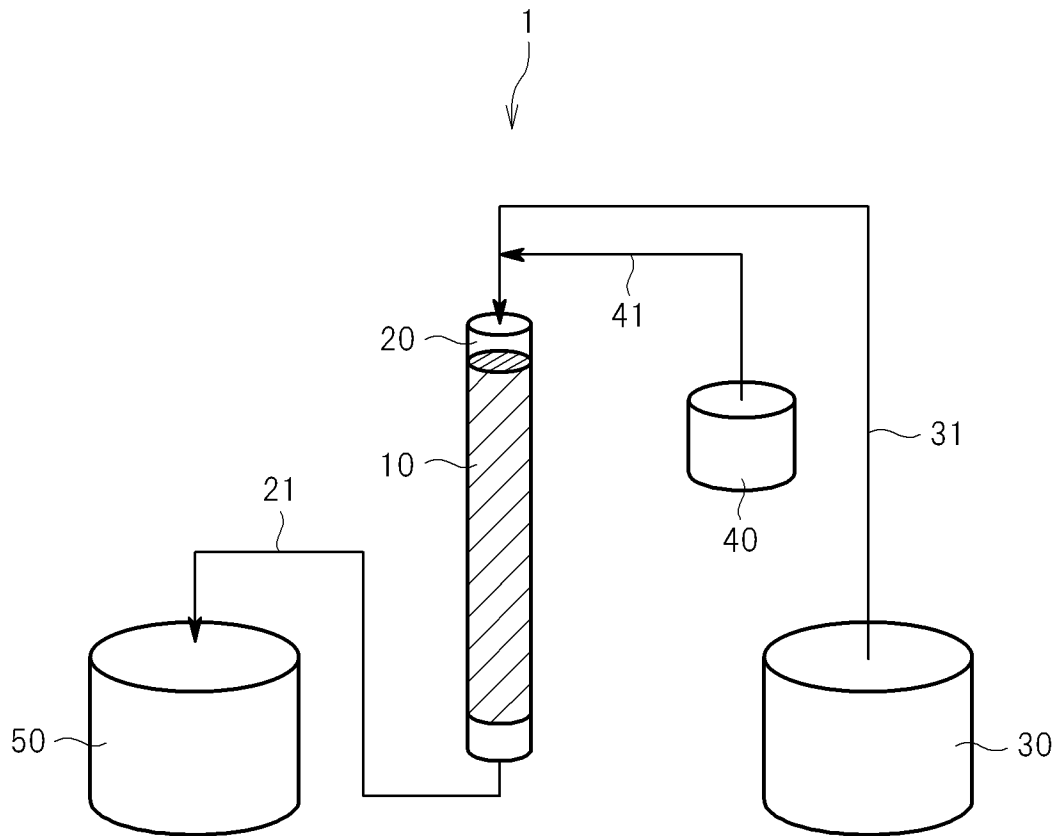
ことを特徴とする触媒組成物。

[請求項11] 請求項1乃至5のいずれかに記載された過酸化水素分解用炭素触媒が固定化された触媒部を備え、

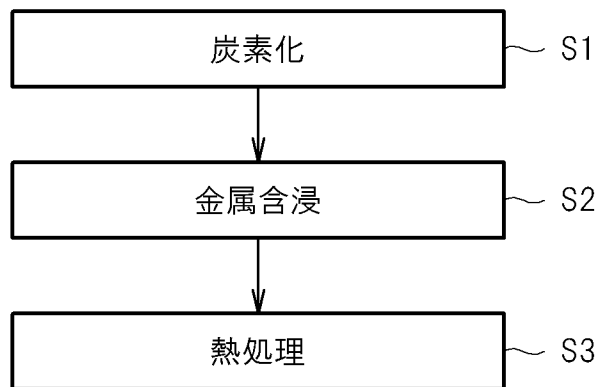
前記触媒部に過酸化水素を含有する溶液、気体又はミストを接触させることにより、前記溶液、前記気体又は前記ミストを処理する

ことを特徴とする処理装置。

[図1]



[図2]



[図3]

	炭素触媒	400°C		900°C	
		CO(mmol)	CO ₂ (mmol)	CO(mmol)	CO ₂ (mmol)
比較例1-1	PCoAW	0.007	0.006	0.243	0.072
比較例1-3	KB	0.004	0.007	0.122	0.025
実施例1-2	PCoFeAW	0.013	0.064	0.353	0.158
実施例1-3	CoFeAW	0.032	0.112	0.675	0.257
実施例1-4	PCoFeAWZr	0.025	0.072	0.531	0.193
実施例1-5	PCoFeAWHNO ₃	0.018	0.067	0.400	0.160

[図4]

	触媒	処理後の過酸化水素濃度 (mg/mL)	過酸化水素分解率 (%)
未処理	—	3400	0
比較例2-1	MnO ₂	1261	63
比較例2-2	PCoAW	1849	47
実施例2-3	CoFeAW	163	93
実施例2-2	PCoFeAW	262	92
実施例2-4	PCoFeAWZr	701	79

[図5]

	触媒	H ₂ O ₂ 添加濃度 (mg/L)	pH	COD _{Mn} (mg/L)	COD _{Cr} (mg/L)	TOC (mg/L)	色度
原水	—	0	6.5~7.5	53	99	54	391
H ₂ O ₂ 添加原水	—	500	調整せず	52	—	54	390
比較例4-1	FeCl ₂	100	3~4に調整	25	46	22	12
比較例4-2		500	3~4に調整	19	44	21	9
比較例4-3	MnO ₂	100	調整せず	43	—	46	341
比較例4-4	CoO	500	調整せず	43	—	45	297
実施例4-1	PCoFeAW	100	調整せず	19	46	26	60
実施例4-2		500	調整せず	17	44	20	51
実施例4-3		500	3~4に調整	21	39	14	42

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067237

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J23/75 (2006.01) i, *B01J37/00* (2006.01) i, *C02F1/72* (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J23/75, *B01J37/00*, *C02F1/72*

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JDreamII)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2003-266081 A (Unitika Ltd.), 24 September 2003 (24.09.2003), claims; paragraphs [0011], [0021]; examples (Family: none)	1-11
A	JP 2005-254129 A (Kyodo Kumiai Ratesuto), 22 September 2005 (22.09.2005), claims; examples 1 to 3 (Family: none)	1-11
A	JP 7-155609 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 20 June 1995 (20.06.1995), claims; examples (Family: none)	1-11

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 December, 2010 (20.12.10)

Date of mailing of the international search report
28 December, 2010 (28.12.10)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2010/067237

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-000811 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 08 January 1993 (08.01.1993), claims & US 5338462 A & US 5242879 A & EP 490317 A1 & DE 69102405 C & DE 69102405 D & CA 2057184 A & KR 10-1994-0010111 B & CA 2057184 A1	1-11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J23/75(2006.01)i, B01J37/00(2006.01)i, C02F1/72(2006.01)i

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. B01J23/75, B01J37/00, C02F1/72

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2010年
 日本国実用新案登録公報 1996-2010年
 日本国登録実用新案公報 1994-2010年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 JSTPlus(JDreamII)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2003-266081 A (ユニチカ株式会社) 2003.09.24, 【特許請求の範囲】、【0011】、【0021】、 【実施例】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 2005-254129 A (協同組合ラテスト) 2005.09.22, 【特許請求の範囲】、【実施例1】 - 【実施例3】 (ファミリーなし)	1-11

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

<p>* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p>	<p>の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献</p>
---	---

国際調査を完了した日 20.12.2010	国際調査報告の発送日 28.12.2010
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 哲 電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 7-155609 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1995.06.20, 【特許請求の範囲】, 【実施例】 (ファミリーなし)	1-11
A	JP 5-000811 A (三菱瓦斯化学株式会社) 1993.01.08, 【特許請求の範囲】 & US 5338462 A & US 5242879 A & EP 490317 A1 & DE 69102405 C & DE 69102405 D & CA 2057184 A & KR 10-1994-0010111 B & CA 2057184 A1	1-11