

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6111198号  
(P6111198)

(45) 発行日 平成29年4月5日(2017.4.5)

(24) 登録日 平成29年3月17日(2017.3.17)

(51) Int.Cl.

F 1

<b>B 0 1 D</b>	<b>53/32</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D	53/32	Z A B
<b>B 0 1 D</b>	<b>53/86</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 D	53/86	2 8 O
<b>B 0 1 J</b>	<b>35/02</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	35/02	N
<b>B 0 1 J</b>	<b>23/42</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	23/42	A
<b>B 0 1 J</b>	<b>23/44</b>	<b>(2006.01)</b>	B 0 1 J	23/44	A

請求項の数 10 (全 31 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2013-534586 (P2013-534586)
(86) (22) 出願日	平成24年9月4日(2012.9.4)
(86) 国際出願番号	PCT/JP2012/005600
(87) 国際公開番号	W02013/042328
(87) 国際公開日	平成25年3月28日(2013.3.28)
審査請求日	平成27年7月2日(2015.7.2)
(31) 優先権主張番号	特願2011-206650 (P2011-206650)
(32) 優先日	平成23年9月21日(2011.9.21)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)
(31) 優先権主張番号	特願2012-82869 (P2012-82869)
(32) 優先日	平成24年3月30日(2012.3.30)
(33) 優先権主張国	日本国(JP)

(73) 特許権者	391018341
	株式会社N B C メッシュテック
	東京都日野市豊田2丁目50番地の3
(74) 代理人	100087398
	弁理士 水野 勝文
(74) 代理人	100067541
	弁理士 岸田 正行
(74) 代理人	100128783
	弁理士 井出 真
(72) 発明者	池上 誠
	東京都日野市豊田2丁目50番地の3 株
	式会社N B C メッシュテック内
(72) 発明者	松本 貴紀
	東京都日野市豊田2丁目50番地の3 株
	式会社N B C メッシュテック内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】低温プラズマと触媒体を用いるガス処理装置および方法

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

処理対象のエチレンガスが流れる流路と、  
前記流路内に配置される第1の電極と第2の電極と誘電体と、電力を供給する電源部と、を少なくとも備え、前記第1の電極と前記第2の電極の間に前記電源部により電圧を印加して放電を発生させることによりプラズマを発生させるプラズマ発生部と、  
前記流路内における前記プラズマ発生部によって発生したプラズマが存在する位置に設けられる、前記処理対象のガスの反応を促進する触媒体であって、無機物質であるAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に担持された金属触媒粒子であるPtを有する触媒体と、

を備え、

前記電源部が、周波数が0.5 kHz以上2.0 kHz以下の交流の電力を供給することを特徴とするガス処理装置。

## 【請求項 2】

前記第1の電極と前記第2の電極と前記誘電体と前記触媒体は、前記処理対象のガスの流れ方向に並べて配置され、それぞれ前記ガスの流れ方向に通気性を有し、

前記触媒体は、前記流路における前記放電の発生空間または前記放電の発生空間よりも前記ガスの流れ方向の下流側に配置されることを特徴とする請求項1に記載のガス処理装置。

## 【請求項 3】

前記第1の電極と前記第2の電極と前記誘電体と前記触媒体は、前記ガスの流れ方向に

10

20

直交する方向に並べて配置されることを特徴とする請求項 1 に記載のガス処理装置。

**【請求項 4】**

前記触媒体は、前記金属触媒粒子が表面に担持される前記無機物質である無機粒子と、前記無機粒子を固定するための無機材料からなる基材と、をさらに備えることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 つに記載のガス処理装置。

**【請求項 5】**

前記触媒体は、前記金属触媒粒子が担持された無機粒子が多数充填されたものであることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 つに記載のガス処理装置。

**【請求項 6】**

前記第 1 の電極と前記第 2 の電極は、それぞれ所定の方向に延びる多数の電極から形成される櫛歯型の電極であり、前記処理対象のガスは、前記櫛歯型の電極と前記誘電体と前記触媒体で形成される空間を流れることを特徴とする請求項 1 から 5 のいずれか 1 つに記載のガス処理装置。 10

**【請求項 7】**

前記プラズマは、無声放電、沿面放電、コロナ放電、パルス放電の少なくとも 1 種類以上の放電プラズマであることを特徴とする請求項 1 から 6 のいずれか 1 つに記載のガス処理装置。

**【請求項 8】**

前記電源部の出力が 0 . 5 W 以上 3 . 0 W 以下であることを特徴とする請求項 1 から 7 のいずれか 1 つに記載のガス処理装置。 20

**【請求項 9】**

処理対象のエチレンガスの酸化分解反応を促進する触媒体である  $\text{Al}_2\text{O}_3$  に Pt が担持された触媒体が配置される範囲に、周波数が 0 . 5 kHz 以上 2 . 0 kHz 以下の交流の電力が供給されることにより発生する放電によってプラズマを発生させ、

前記プラズマに対して処理対象のエチレンガスを流通させて酸化分解することを特徴とするガス処理方法。

**【請求項 10】**

0 . 5 W 以上 3 . 0 W 以下の電力を供給して放電させることによって、前記プラズマを発生させることを特徴とする請求項 9 に記載のガス処理方法。

**【発明の詳細な説明】**

**【技術分野】**

**【0001】**

本発明は、低温プラズマと触媒体を利用して、有害なガスを酸化分解する装置およびその方法に関する。

**【背景技術】**

**【0002】**

近年、有害ガスの分解方法や分解装置として、低温プラズマを用いた方法や装置が提案されている。低温プラズマは装置が簡単であること、および反応性に富んだ活性種が利用できる化学反応であることから、反応が瞬時に進行するため、効率よくガス中に存在する有害ガスを分解することが期待できる。また、低温プラズマは、他の技術との複合化が容易であるため、様々な形態の複合プロセスが可能であることも知られている。しかしながら、効率化が不十分な場合、有害ガスの分解による副生成物が発生するため、多量のエネルギーを投入することが必要であり、そのため、空気からの窒素酸化物や多量のオゾンが発生するなどの問題がある。したがって、低温プラズマによる大気中の有害ガスの除去を実用化するには、窒素酸化物やオゾンの発生を抑制して有害ガスの分解効率を高めることが重要な課題である。 40

**【0003】**

このような課題を解決する方法として、プラズマを用いたエチレンガスの分解方法（特 50

許文献 1、特許文献 2 ) や、放電電極とアース電極(接地電極)との間にハニカム構造触媒を設置する方法(特許文献 3 ) や、マンガン系触媒を設置する方法(特許文献 4 ) などが提案されている。また、低温プラズマと触媒の併用において、これまでの触媒を利用する方法でのオゾンの発生や有害ガスの分解による副生成物の発生を、さらに改善する方法およびその浄化装置(特許文献 5 ) が提案されている。

**【先行技術文献】**

**【特許文献】**

**【0004】**

【特許文献 1】特開 2000 - 139198 号公報

10

【特許文献 2】特開 2003 - 158996 号公報

【特許文献 3】特開 2000 - 140562 号公報

【特許文献 4】特開 2002 - 336343 号公報

【特許文献 5】特開 2005 - 230627 号公報

**【発明の概要】**

**【発明が解決しようとする課題】**

**【0005】**

吸着によるガス浄化法では、短時間に吸着剤を再生することが必要となり、また、従来の吸着剤の再生方法は水蒸気による脱着、加熱脱着などの設備が必要となり、設備が大型化すること、および脱着方法によっては排水設備が必要となる場合がある。強誘電体のペレットを放電電極とアース電極との間に設置する方法では、誘電体の粒子径や充填量によつては高い電圧の印加が必要となり、それにより有害なオゾンや、空気から窒素酸化物が生成するという問題がある。また、ハニカム状の触媒を設置する方法では、有害ガスと触媒との接触を確保することが必要となり、そのため、放電電極とアース電極間距離が長くなり、安定にプラズマを発生させるために高い電圧を印加してエネルギーを多量に投入することが必要となることから、空気から窒素酸化物や多量のオゾンが生成するという問題がある。また本発明者らが提案した方法では、金属触媒能を付与した吸着剤を使用する為、金属触媒能を付与した吸着剤の量により処理する有害ガス濃度に限界があるという問題があった。また、ペレット状、ハニカム状の触媒を設置する場合、構造上の問題から、浄化装置のフレキシブルな設計が難しいなどの問題があった。

20

**【0006】**

30

そこで本発明は、上記課題を解決するためになされたものであつて、常温でVOC(揮発性有機化合物)などの有害ガスを酸化分解処理する装置および処理方法を提供することを目的とする。

**【課題を解決するための手段】**

**【0007】**

すなわち第 1 の発明は、処理対象のガスが流れる流路と、

前記流路内に配置される、第 1 の電極と第 2 の電極と誘電体と電力を供給する電源部とを少なくとも備え、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極の間に前記電源部により電圧を印加して放電を発生させることによりプラズマを発生させるプラズマ発生部と、

前記流路内における前記プラズマ発生部によって発生したプラズマが存在する位置に設けられる、前記処理対象のガスの反応を促進する触媒体であつて、無機物質上に存在する金属触媒粒子を有する触媒体と、

を備えることを特徴とするガス処理装置。

**【0008】**

第 2 の発明は、前記第 1 の電極と前記第 2 の電極と前記誘電体と前記触媒体は、前記処理対象のガスの流れ方向に並べて配置され、それぞれ前記ガスの流れ方向に通気性を有し、

前記触媒体は、前記流路における前記放電の発生空間または前記放電の発生空間よりも前記ガスの流れ方向の下流側に配置されることを特徴とする第 1 の発明に記載のガス処理装置。

40

50

**【0009】**

第3の発明は、前記第1の電極と前記第2の電極と前記誘電体と、前記触媒体は、前記ガスの流れ方向に直交する方向に並べて配置されることを特徴とする第1の発明に記載のガス処理装置。

**【0010】**

第4の発明は、前記触媒体は、少なくとも前記金属触媒粒子が固定され、無機材料からなる基材をさらに備えることを特徴とする第1から第3の発明のいずれか1つに記載のガス処理装置。

**【0011】**

第5の発明は、前記触媒体は、前記金属触媒粒子が表面に固定される無機粒子と、10

前記無機粒子を固定するための無機材料からなる基材と、をさらに備えることを特徴とする第1から第3の発明のいずれか1つに記載のガス処理装置。

**【0012】**

第6の発明は、前記触媒体は、前記金属触媒粒子が担持された無機粒子が多数充填されたものであることを特徴とする第1から第3のいずれか1つに記載のガス処理装置。

**【0013】**

第7の発明は、前記第1の電極と前記第2の電極は、それぞれ所定の方向に延びる多数の電極から形成される櫛歯型の電極であり、前記処理対象のガスは、前記櫛歯型の電極と前記誘電体と前記触媒体で形成される空間を流れることを特徴とする第1から第6の発明のいずれか1つに記載のガス処理装置。20

**【0014】**

第8の発明は、前記プラズマは、無声放電、沿面放電、コロナ放電、パルス放電の少なくとも1種類以上の放電プラズマであることを特徴とする第1から第7の発明のいずれか1つに記載のガス処理装置。

**【0015】**

第9の発明は、前記金属触媒粒子が、Pt、Au、CeO<sub>2</sub>、PdO、MnO<sub>2</sub>、CuO、Agの少なくとも一種類以上からなることを特徴とする第1から第8の発明のいずれか1つに記載のガス処理装置。

**【0016】**

第10の発明は、前記電源部が0.5kHz以上の出力周波数で電力を供給することを特徴とする第1から第9の発明のいずれか1つに記載のガス処理装置。30

**【0017】**

第11の発明は、処理対象のガスの酸化分解反応を促進する触媒体が配置される範囲に放電によってプラズマを発生させ、

前記プラズマに対して処理対象のガスを流通させて酸化分解することを特徴とするガス処理方法。

**【0018】**

第12の発明は、0.5kHz以上の出力周波数で電力を供給して放電させることによって、前記プラズマを発生させることを特徴とする第11の発明に記載のガス処理方法。

**【発明の効果】****【0019】**

本発明におけるガス処理装置は、触媒とプラズマを組み合わせることにより、有害物質等を含むガスを、低温でCOやホルムアルデヒドなどの反応中間物質を残さずにCO<sub>2</sub>へ酸化分解することが可能である。さらにプラズマにより、触媒表面への不純物や反応中間物質などの吸着を防ぐため、触媒性能の劣化を抑制でき、触媒活性を長期間確保できる。また、触媒を固定する基材を無機材料にすることにより、耐プラズマ性を備えることで触媒体が長期間使用可能となる。これにより、環境汚染を引き起こしたり、人体に悪影響を及ぼす揮発性有機化合物(VOC)等の有害物質を効率よく、酸化分解することが可能なガス処理装置を提供できる。

**【図面の簡単な説明】**

50

## 【0020】

【図1】本発明の実施形態に係るガス処理装置の断面模式図である。

【図2】本発明の実施形態に係る触媒微粒子を固定化した触媒体の模式図である。

【図3】本発明の他の実施形態に係る触媒体の模式図である。

【図4】本発明の他の実施形態に係る触媒体の模式図である。

【図5】本発明の他の実施形態に係る触媒体の模式図である。

【図6】本発明の他の実施形態に係るガス処理装置の模式図である。

【図7】本発明の他の実施形態に係るガス処理装置の模式図である。

【図8】本発明の他の実施形態に係るガス処理装置の断面模式図である。

【図9】本発明の他の実施形態に係るガス処理装置の断面模式図である。

10

【図10】本発明の他の実施形態に係るガス処理装置の模式図である。

【図11】本発明の他の実施形態に係るガス処理装置の模式図である。

【図12】本発明の他の実施形態に係るガス処理装置の模式図である。

## 【発明を実施するための形態】

## 【0021】

以下、本発明の実施形態について詳述する。

## 【0022】

## (第1実施形態)

図1は、本発明の実施形態であるガス処理装置200の断面を模式的に表した図である。ガス処理装置200は、処理対象ガスを含むガスが供給される流路内に配置される。そして、図1において、ガス処理装置200に対して矢印A方向に供給される処理対象ガスを含むガスを、ガス処理装置200において発生させるプラズマと、触媒体100の機能によって、CO<sub>2</sub>に酸化分解する装置である。

20

## 【0023】

ガス処理装置200は、印加電極11と、接地電極12と、誘電体13と、触媒体100と、電源部である(高圧)電源14とを備える。ガス処理装置200において、これら印加電極11と接地電極12と誘電体13と電源14は、プラズマを発生させるための部材・装置(プラズマ発生部)であり、電源14によって電圧が印加されることで、印加電極11と接地電極12と誘電体13によって、印加電極11と誘電体13との間に放電による低温プラズマ反応層が形成される。ガス処理装置200において、印加電極11と触媒体100と接地電極12と誘電体13はそれぞれ密着して構成される。なお、印加電極11と接地電極12のいずれか一方が第1の電極であり、他方が第2の電極である。また、他の実施形態において印加電極11と接地電極12がそれぞれ複数組み合わせられる場合にも、いずれか一方の種類の複数の電極それが第1の電極であり、他方の種類の複数の電極それが第2の電極である。

30

## 【0024】

印加電極11は、電源14によって電圧が印加される電極である。接地電極12は、接地線12aによって接地されている。そして、印加電極11、接地電極12および誘電体13は、電極面内をガスが通過できる通気性を有する構造である。具体的には、印加電極11と接地電極12と誘電体13の構造としては、格子状や簾状、パンチング加工などによる多孔状やエキスピンドメッシュ状の構造が挙げられ、これらの構造を2種以上組み合わせた構造であってもよい。印加電極11、接地電極12については、針状の構造でもよい。また、印加電極11と接地電極12と誘電体13は、上記した形状・構造のうち、同じ形状・構造であってもよい。図1では、印加電極11はメッシュのような開口が小さく多数存在し、接地電極12と誘電体13はパンチングによる多孔状のように開口は大きく少數にしてある。

40

## 【0025】

印加電極11および接地電極12としては、電極として機能する材料を用いることができる。印加電極11、接地電極12の材料としては、例えば、Cu、Ag、Au、Ni、Cr、Fe、Al、Ti、W、Ta、Mo、Coなどの金属やその合金を用いることができる。

50

きる。

**【 0 0 2 6 】**

誘電体13は、絶縁体となる性質を有していればよい。誘電体13の材料としては、例えば、 $ZrO_2$ 、 $-Al_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ 、アモルファスの $Al_2O_3$ 、アルミニナイトライド、ムライト、ステアライト、フォルステライト、コーディエライト、チタン酸マグネシウム、チタン酸バリウム、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Si-SiC$ 、マイカ、ガラスなどの無機材料や、ポリイミド、液晶ポリマー、PTFE (poly tetra fluoro ethylene)、ETFE (ethylene tetra fluoro ethylene)、PVF (poly vinyl fluoride)、PVDF (poly vinylidene difluoride)、ポリエーテルイミド、ポリアミドイミドなどの高分子材料が挙げられる。耐プラズマ性、耐熱性を考慮すると無機材料がより好ましい。

10

**【 0 0 2 7 】**

なお、後述する触媒体100が誘電体としての機能も備える場合（例えば、触媒体の一部が絶縁体であるような場合）、触媒体100を誘電体としても利用できるため、誘電体13を備えなくてもよい。

**【 0 0 2 8 】**

次に、触媒体100について説明する。図2は、本実施形態の触媒体100の断面の一部を模式的に表した図である。触媒体100は、処理対象ガスを二酸化炭素( $CO_2$ )に酸化分解する反応を促進する触媒である。さらに、本実施形態では触媒体100に対してプラズマを作用させるため、触媒体100によって促進される酸化分解反応がさらに促進される。

20

**【 0 0 2 9 】**

本実施形態の触媒体100は、ガスが通過可能な通気性を有する板状あるいはシート状の部材であり、基体10と、基体10に固定される触媒1などから構成される。触媒体100は、プラズマ発生部によって発生されたプラズマが存在する位置（範囲）に配置されている。具体的には、本実施形態では、印加電極11と誘電体13の間（放電空間）に配置されている。触媒体100は、図2において破線の両矢印Bで示す方向にガスが通過可能である。そのため、本実施形態の触媒体100は、フィルター状や、プレート状の部材にパンチング加工などの穿孔処理がされた複数の穴を有するものや、メッシュ状などの通気性を有する構造の基体10に、通気性が維持されるように触媒1が固定された構造となっている。この触媒体100は、ガス処理装置200においては、触媒1が固定されている面を印加電極11側（ガスの流れ方向における上流側）に向けて配置される方が好ましい。なお、例えば基体10がフィルター状やメッシュ状の場合、基体10内部には空間ができる、触媒体100の製造方法によっては基体10内部に触媒1を固定することもできる。また、基体10の両面に触媒1を固定してもよい。触媒1が基体10の内部にも固定される場合や、両面に固定される場合には、触媒体100をどちらに向けて配置してもよい。

30

**【 0 0 3 0 】**

触媒1は、触媒微粒子1-aが担体微粒子1-bに担持されたものである。触媒1は、担体微粒子1-bに結合したシランモノマー2が、基体10に対して化学結合3により結合することで、基体10に固定される。シランモノマー2による固定については後述する。

40

**【 0 0 3 1 】**

触媒1の触媒微粒子1-aは、処理対象ガスを $CO_2$ に酸化分解する反応を促進する触媒機能を有すれば、限定されるものではない。好ましくは酸化触媒能の高い、 $Au$ 、 $Pt$ 、 $CeO_2$ 、 $PdO$ 、 $MnO_2$ 、 $CuO$ がよい。

**【 0 0 3 2 】**

この触媒微粒子1-aは、粒径が0.5nm以上200nm以下程度であればよい。また、これらの触媒微粒子1-aは担体微粒子1-bに対して、0.1~20質量%分固定されるとが好ましく、0.5~10質量%とするのがより好ましい。20質量%以上担持させると、触媒微粒子1-aである触媒微粒子同士が凝集し、触媒活性が減少するから

50

である。0.1質量%以下では十分な触媒活性が得られないので好ましくない。

#### 【0033】

なお、触媒微粒子1-aとしては、上述のように、少なくとも処理対象ガスを二酸化炭素に酸化分解する反応を促進する触媒機能を有する微粒子が含まれている必要があるが、他の物質と組み合わせてもよい。具体的には、助触媒と触媒微粒子を組み合わせた助触媒粒子と触媒微粒子が混在するものや、各種金属元素を触媒微粒子と複合化させた複合微粒子からなる複合触媒であってもよい。触媒微粒子単独の場合や触媒微粒子に助触媒を混合させた場合には、触媒微粒子が多面体形状であるとともに上述の大きさの範囲内であればよい。また、他の金属元素を複合した複合微粒子の場合には、触媒微粒子の大きさが上述の大きさの範囲内であればよい。助触媒または複合触媒において用いる触媒微粒子以外の金属微粒子（ナノ粒子）としては、Pt、Pd、Irなどといった貴金属およびその酸化物、または卑金属およびそれらの酸化物などが挙げられる。これらの貴金属およびその酸化物、卑金属およびその酸化物の微粒子は2種以上混合されて、担体微粒子1-bの表面に担持されてもよい。10

#### 【0034】

担体微粒子1-bは、触媒微粒子1-aを担持させるとともに、基体10に担体微粒子1-bを介して触媒微粒子1-aを固定するための粒子である。担体微粒子1-bは、触媒微粒子1-aを担持させることができればどのようなものでもよいが、金属酸化物または主に物理的な吸着性を有する無機化合物を用いることが好ましい。20

#### 【0035】

金属酸化物としては、例えば、 $-Al_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ 、 $-Al_2O_3$ 、アモルファスの $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $ZnO_2$ 、 $Bi_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $MnO_2$ 、 $Mn_2O_3$ 、 $Nb_2O_5$ 、 $FeO$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $CuO$ 、 $Cu_2O$ 、 $NiO$ 、 $Ni_3O_4$ 、 $Ni_2O_3$ 、 $CoO$ 、 $Co_3O_4$ 、 $Co_2O_3$ 、 $WO_3$ 、 $CeO_2$ 、 $Pr_6O_{11}$ 、 $Y_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $PbO$ 、 $ThO_2$ などの単一の無機酸化物が挙げられる。また、金属酸化物としては、例えば、 $SiO_2 - Al_2O_3$ 、 $SiO_2 - B_2O_3$ 、 $SiO_2 - P_2O_5$ 、 $SiO_2 - TiO_2$ 、 $SiO_2 - ZrO_2$ 、 $Al_2O_3 - TiO_2$ 、 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 、 $Al_2O_3 - CaO$ 、 $Al_2O_3 - B_2O_3$ 、 $Al_2O_3 - P_2O_5$ 、 $Al_2O_3 - CeO_2$ 、 $Al_2O_3 - Fe_2O_3$ 、 $TiO_2 - CeO_2$ 、 $TiO_2 - ZrO_2$ 、 $TiO_2 - WO_3$ 、 $ZrO_2 - WO_3$ 、 $SnO_2 - WO_3$ 、 $CeO_2 - ZrO_2$ 、 $SiO_2 - TiO_2 - ZrO_2$ 、 $Al_2O_3 - TiO_2 - ZrO_2$ 、 $SiO_2 - Al_2O_3 - TiO_2$ 、 $SiO_2 - TiO_2 - CeO_2$ 、セリウム・ジルコニウム・ビスマス複合酸化物などの複合酸化物でもよい。尚、セリウム・ジルコニウム・ビスマス複合酸化物は一般式 $Ce_{1-x-y}Zr_xBi_yO_2$ で表わされる固溶体であり、X、Y、の値がそれぞれ0.1 X 0.3、0.1 Y 0.3、0.05 0.15の範囲である。30

#### 【0036】

また、物理的な吸着性を有する無機化合物としては、例えば、ケイ酸塩としては、ゼオライトA、ゼオライトP、ゼオライトX、ゼオライトYなどの合成ゼオライトや、クリノブチルライトやセピオラオライト、モルデナイトなどの天然ゼオライトなどや、カオリナイト、モンモリロナイト、酸性白土、珪藻土などの層状ケイ酸塩化合物や、オラストナイト、ネプツナイトなどの環状ケイ酸塩化合物が挙げられる。また、リン酸3カルシウム、リン酸水素カルシウム、ピロリン酸カルシウム、メタリン酸カルシウム、ハイドロキシアバタイトなどのリン酸塩化合物や、活性炭や、多孔質ガラスなども挙げられる。40

#### 【0037】

これらの担体微粒子1-bは処理対象のガス等の種類に応じて選択して使用されるものである。担体微粒子1-bの平均粒子径は、0.1μm以上500μm以下であれば良い。また、これらの担体微粒子1-bは単体で用いても、2種類以上混合して用いてもよい。なお、ここでいう平均粒子径とは、体積平均粒子径のことをいう。本明細書において、特に記載しない限りは、平均粒子径は体積平均粒子径とする。

#### 【0038】

触媒1の製造方法を説明する。触媒1は、触媒微粒子1-aが、多面体構造で担体微粒子1-bに固定できる方法であればよい。共沈法、析出沈殿法、ゾル-ゲル法、滴下中和沈殿法、還元剤添加法、pH制御中和沈殿法、カルボン酸金属塩添加法等の方法が挙げら50

れ、これらの方法は担体の種類により適宜使い分けることができる。

**【0039】**

次に、基体10は、触媒1を固定して、触媒体100を板状の部材として構成するための基材である。そして基体10は、上述のように、通気性を有する構造となっており、例えば、パンチング加工により多数の貫通孔が形成されているシート状のものや、繊維状、布状、メッシュ状で、織物、網物、不織布などから構成される繊維構造体(フィルター状)のものを用いることができる。その他、使用目的に合った種々の形状及びサイズ等のものを適宜利用できる。

**【0040】**

基体10は、耐プラズマ性と耐熱性に優れた無機材料が好ましい。これは、まず耐プラズマ性については、基体10はプラズマが存在する領域に配置されるため、耐プラズマ性を有することで、触媒体100の触媒機能を長期間維持できるためである。耐熱性については、ガス処理装置200の処理対象のガスは、燃料を燃焼して排出される、比較的温度の高い排ガスである場合もあり、排ガスを処理する場合には耐熱性が必要であるためである。なお、耐プラズマ性とは、プラズマ雰囲気中の耐久性であり、プラズマによる侵食のされにくさである。

**【0041】**

基体10に用いられる無機材料としては、具体的には金属材料や、セラミックスや、ガラスなどが好ましく、さらには金属、金属酸化物、ガラスがより好ましい。また、本実施形態では、触媒微粒子1-aが担持された担体微粒子1-bは、シランモノマー2によって基体10に固定されるが、シランモノマー2が脱水縮合反応により基体10に共有結合するためには、基体10は表面に酸化物の薄膜が形成されていることが好ましい。

**【0042】**

本発明の基体10に用いられる金属材料としては、タンゲステン、モリブデン、タントタル、ニオブ、TZM(Titanium Zirconium Molybdenum)、W-Re(tungsten-rhenium)などの高融点金属や、銀、ルテニウムなどの貴金属及びそれらの合金または酸化物、チタン、ニッケル、ジルコニウム、クロム、インコネル、ハステロイなどの特殊金属、アルミニウム、銅、ステンレス鋼、亜鉛、マグネシウム、鉄などの汎用金属およびこれら汎用金属を含む合金またはこれら汎用金属の酸化物を用いることができる。また、各種めっき及び真空蒸着や、CVD法や、スパッタ法などにより、上述した金属、合金または酸化物の被膜が形成された部材を金属材料として用いてもよい。

**【0043】**

なお、上述した金属表面及びその合金表面には、通常、自然酸化薄膜が形成されており、シランモノマー2を結合させるために、この自然酸化薄膜を利用することができる。この場合には、予め、酸化薄膜の表面に付着している油分や汚れを通常の公知の方法により除去することが、安定に、かつ、均一に担体微粒子1-bを固定するためには好ましい。シランモノマー2の結合のために自然酸化膜を利用する代わりに、金属表面又は合金表面に、公知の方法により化学的に酸化薄膜を形成したり、陽極酸化などの電気化学的な公知の方法により酸化薄膜を形成してもよい。

**【0044】**

さらに、本発明の基体10に用いられるセラミックスとしては、土器、陶器、せっけ、磁気などの陶磁器、ガラス、セメント、石膏、ほうろう及びファインセラミックスなどのセラミックスを用いることができる。構成するセラミックスの組成は、元素系、酸化物系、水酸化物系、炭化物系、炭酸塩系、窒化物系、ハロゲン化物系、及びリン酸塩系などのセラミックスを用いることができ、また、それらの複合物でもよい。

**【0045】**

また、本発明の基体10に用いられるセラミックスとしては、さらに、チタン酸バリウム、チタン酸ジルコン酸鉛、フェライト、アルミナ、フォルステライト、ジルコニア、ジルコン、ムライト、ステアタイト、コーディエライト、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、ニューカーボン、ニューガラスなどや、高強度セラミックス、機能性セラミ

10

20

30

40

50

ックス、超伝導セラミックス、非線形光学セラミックス、抗菌性セラミックス、生分解性セラミックス、及びバイオセラミックスなどのセラミックスを用いることが可能である。

#### 【0046】

また、本発明の基体10に用いられるガラスとしては、ソーダ石灰ガラス、カリガラス、クリスタルガラス、石英ガラス、カルコゲンガラス、ウランガラス、水ガラス、偏光ガラス、強化ガラス、合わせガラス、耐熱ガラス・硼珪酸ガラス、防弾ガラス、ガラス纖維、ダイクロ、ゴールドストーン（茶金石・砂金石・紫金石）、ガラスセラミックス、低融点ガラス、金属ガラス、及びサフィレットなどのガラスを用いることが可能である。

#### 【0047】

また、本発明の基体10にはその他に、普通ポルトランドセメント、早強ポルトランドセメント、超早強ポルトランドセメント、中庸熱ポルトランドセメント、低熱ポルトランドセメント、耐硫酸塩ポルトランドセメント、及びポルトランドセメントに高炉スラグ、フライアッシュ、シリカ質混合材を添加した混合セメントである高炉セメント、シリカセメント、及びフライアッシュセメントなどのセメントを使用することが可能である。

#### 【0048】

また、本発明の基体10にはその他に、チタニアや、ジルコニア、アルミナ、セリア（酸化セリウム）、ゼオライト、アパタイト、シリカ、活性炭、珪藻土などを使用することができる。さらに、本実施形態の無機酸化物には、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、錫などからなる金属酸化物を用いることも可能である。

#### 【0049】

次に、触媒1の基体10に対する固定方法について説明する。本実施形態における触媒1は、触媒微粒子1-aが担持された担体微粒子1-bの表面に結合したシランモノマー2が、脱水縮合反応して形成される化学結合3（共有結合）によって基体10と結合することにより基体10に保持されている。

#### 【0050】

シランモノマー2によって触媒微粒子1-aが担持された担体微粒子1-bを基体10に結合するメカニズムを説明する。担体微粒子1-bに結合したシランモノマー2は、不飽和結合部または反応性官能基を担体微粒子1-bに対して外側に向けて配向して結合する。これは、シランモノマー2の片末端であるシラノール基が親水性であるため、同じく親水性である担体微粒子1-bの表面に引きつけられやすく、一方、逆末端の不飽和結合部または反応性官能基は疎水性であるため、担体微粒子1-bの表面から離れようとするからである。このため、シランモノマー2のシラノール基は、担体微粒子1-bの表面に脱水縮合反応により共有結合し、シランモノマー2は不飽和結合部または反応性官能基を外側に向けて配向しやすい。したがって、多くのシランモノマー2については、不飽和結合部または反応性官能基を外側に向けて担体微粒子1-bと共有結合する。そして、担体微粒子1-bの表面に結合したシランモノマー2の外側に向いている不飽和結合部または反応性官能基は、この不飽和結合部または反応性官能基同士が結合して、担体微粒子1-b同士が結合すると共に、基体10の表面とも結合することにより、担体微粒子1-bが基体10に固定される。

#### 【0051】

換言すると、本実施形態で用いられる触媒体100では、不飽和結合部または反応性官能基を有する反応性に優れたシランモノマー2を用いることで、シランモノマー間の不飽和結合部または反応性官能基同士の化学結合3により基体10上の複数の担体微粒子1-b同士を結合するとともに、基体10と対向する担体微粒子1-b表面のシランモノマー2と基体10表面との間で不飽和結合部または反応性官能基による化学結合3を形成することで、担体微粒子1-bを基体10上に固定している。

#### 【0052】

脱水縮合により担体微粒子1-bに共有結合するシランモノマー2が有する不飽和結合部または反応性官能基としては、ビニル基、エポキシ基、スチリル基、メタクリロ基、アクリロキシ基及びイソシアネート基などが挙げられる。

10

20

30

40

50

## 【0053】

上記の不飽和結合部または反応性官能基を有するシランモノマー2の例としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、N-(N-ビニルベンジルアミノエチル)-2-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(ビニルベンジル)-2-アミノエチル-3-アミノプロピルトリメトキシシランの塩酸塩、2-(3、4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。  
10

## 【0054】

次に、触媒1を基体10に固定して触媒体100を製造する製造方法について説明する。  
。

## 【0055】

まず、不飽和結合部または反応性官能基を有するシランモノマー2を触媒微粒子1-aが担持された担体微粒子1-bに共有結合させる。担体微粒子1-bへのシランモノマー2の結合は通常の方法により形成させることができる。例えば、触媒微粒子1-aが担持された担体微粒子1-bが、水、メタノール、エタノール、M E K (methyl ethyl ketone)、アセトン、キシレン、トルエンなどの分散媒に分散した分散液にシランモノマー2を加え、その後、還流下で加熱させながら、担体微粒子1-bの表面にシランモノマー2を脱水縮合反応により共有結合させる方法がある。  
20

## 【0056】

また、別の方法として、触媒微粒子1-aが担持された担体微粒子1-bを粉碎により微粒子化し、微粒子化したものを上記いずれかの分散媒に分散して得られた分散液にシランモノマー2を加える、或いは、シランモノマー2を触媒微粒子1-aが担持された上記担体微粒子1-bに加えてから粉碎により微粒子化して分散媒に分散させる。そして、分散液を固液分離して100から180で加熱してシランモノマー2を担体微粒子1-bの表面に脱水縮合反応により共有結合させる方法でもよい。  
30

## 【0057】

ここで、触媒1におけるシランモノマー2の量は、担体微粒子1-bの平均粒子径にもよるが、担体微粒子1-bの質量に対して0.01質量%以上から40.0質量%以下であれば、担体微粒子1-b同士の結合および担体微粒子1-bと基体10との結合の結合強度は、実用上問題ない。なお、結合に関与しない余剰のシランモノマー2があつても良い。

## 【0058】

次に、シランモノマー2が表面に化学結合している担体微粒子1-bをメタノールやエタノール、M E K (methyl ethyl ketone)、アセトン、キシレン、トルエンなどの分散媒に混合し、分散させる。ここで、分散を促進させる為に、必要に応じて界面活性剤や、塩酸、硫酸などの鉱酸や、酢酸、クエン酸などのカルボン酸などを加えるようにしてもよい。続いて、ビーズミルやボールミル、サンドミル、ロールミル、振動ミル、ホモジナイザーなどの装置を用いて担体微粒子1-bを分散媒中で解碎・分散させ、担体微粒子1-bを含むスラリーを作製する。  
40

## 【0059】

続いて、以上のようにして得られた担体微粒子1-bが分散したスラリーを、基体10の表面に塗布する。スラリーの基体10への塗布方法としては、一般に行われているスピノコート法、ディップコート法、スプレーコート法、キャストコート法、バーコート法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法を用いればよく、目的に合った塗布ができれば特に限定されない。  
50

## 【0060】

そして、必要に応じて、加熱乾燥などで分散媒を除去することにより、基体10と、担体微粒子1-bとが化学結合する。具体的には、分散媒を除去することで、担体微粒子1-bの表面のシランモノマー2間で化学結合3を形成させることにより担体微粒子1-b同士を結合させるとともに、シランモノマー2と基体10との間に化学結合3を形成させることにより、担体微粒子1-bを基体10上に固定させる。

## 【0061】

本実施形態においては、基体10とシランモノマー2とを化学結合3させる方法として、グラフト重合による結合方法を用いることが好ましい。利用可能なグラフト重合としては、例えばパーオキサイド触媒を用いるグラフト重合、熱や光エネルギーを用いるグラフト重合、放射線によるグラフト重合（放射線グラフト重合）などが挙げられ、基体10や担体微粒子1-bの形状や形態に応じて適宜選択して用いられる。10

## 【0062】

なお、シランモノマー2のグラフト重合を効率良く、かつ、均一に行わせるために、予め、基体10の表面に対して、コロナ放電処理やプラズマ放電処理や、火炎処理や、クロム酸や過塩素酸などの酸化性酸の水溶液や水酸化ナトリウムなどを含むアルカリ性水溶液による化学的な処理、などの親水化処理をしてよい。

## 【0063】

以上が触媒体の構造および製造方法である。以上に説明した触媒体100によれば、基体10に結合した担体微粒子1-bは、シランモノマー2により強固に基体10上で保持されるので、触媒1が基体10から剥がれることを確実に防ぐことができる。20

## 【0064】

つぎに、ガス処理装置200に用いられる電源14は、高電圧を印加可能な電源である。電源14としては、交流高電圧、パルス高電圧などの高電圧電源、DCバイアスに交流あるいはパルスを重畠させた電源などを用いることができる。交流高電圧の例としては、正弦波交流、矩形波交流、三角波交流、鋸波交流などが挙げられる。この電源14により、印加電極11と接地電極12と誘電体13によって形成される放電空間にプラズマが発生するように、印加電極11と接地電極12に所定の電圧を印加すればよい。電源14による印加電圧は、処理対象ガスの濃度などにより変動するが、通常1～20kV、好ましくは2～10kVである。なお、プラズマを発生させるために電源14から供給される電力により発生させる放電の種類としては、プラズマを発生させることができれば特に限定されないが、たとえば無声放電や沿面放電やコロナ放電やパルス放電などであればよい。また、これらの放電が2種類以上組み合わされて発生してプラズマを発生させてもよい。30

## 【0065】

また、その電源の出力周波数は高周波数が好ましく、具体的には0.5kHz以上であればよい。さらには0.5kHz以上15kHz以下が好ましく、より好ましくは1kHz以上10kHz以下がよい。周波数が0.5kHzよりも小さいと中間生成物やオゾンの生成量が増え、15kHzよりも大きいと処理対象とするいずれのガスについても酸化分解が抑制されてしまう。

## 【0066】

以上が、本実施形態のガス処理装置200の構成である。40

## 【0067】

次に、以上に説明した本実施形態におけるガス処理装置200によるガスの酸化分解処理について説明する。まず、本実施形態のガス処理装置200における処理対象ガスとしては、VOC（揮発性有機化合物：Volatile Organic Compounds）などの燃料や溶剤などに含まれる揮発性を有する物質、あるいは一酸化炭素などのうち少なくともいずれかを含むガスである。つまり、これら複数種類のガスを含む混合ガスや、単独のガスである。VOCの具体例としては、芳香族炭化水素であるベンゼン、キシレン、トルエン、エチルベンゼン、スチレン、パラジクロロベンゼン、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、C=Oの二重結合（カルボニル基）を持つ化合物では、ケトン類である、アセトン、メチルエチルケトン（50

MEK)、アルコール類であるイソプロピルアルコール、メタノール、エステル類である酢酸エチル、フタル酸ジ-n-ブチル、アルデヒド類である、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒドなどがある。また、アルカン類である、エチレン、テトラデカン、有機リン系のクロルピリホス、ダイアジノン、その他、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン等が挙げられる。

#### 【0068】

処理対象のガスによって、プラズマを発生させるための好ましい電源の出力周波数は異なる。そのため、処理対象のガスの成分が予め特定されている場合には、ガスに応じて出力周波数が設定されてもよい。具体的には、COでは、0.5 kHz以上15 kHz以下がよく、エチレンなどのアルカン類では0.5 kHz以上7 kHz以下が好ましく、その他のVOCでは、0.5 kHz以上15 kHz以下がよい。この範囲の周波数であれば、中間生成物やオゾンの生成がなく、処理対象ガスが酸化分解される。従って、ガスが特定されている場合に上記範囲に出力周波数が設定されることで、中間生成物やオゾンを発生させることなくより確実にガスを酸化分解處理することができる。

10

#### 【0069】

ガスを処理する場合には、まず、電源14によって、印加電極11に電圧を印加した状態で、図1において印加電極11側から接地電極12側の方向(矢印A方向)に処理対象ガスを含むガスを供給することにより、プラズマと触媒により加温することなく常温で処理対象ガスを酸化してCO<sub>2</sub>に分解する。触媒のみであれば、ガスとの接触により触媒微粒子表面が被毒し、触媒活性が失われたり、CO<sub>2</sub>に変化する前の一酸化炭素やホルムアルデヒドなどの反応中間体を生じたりする。しかし、プラズマを併用することにより触媒表面がクリーニングされ触媒活性が保たれ、反応中間体の生成量もほとんどなく、処理対象のガスはCO<sub>2</sub>に酸化分解される。

20

#### 【0070】

なお、本実施形態のガス処理装置200は、対象ガスを処理して、CO<sub>2</sub>に分解することで無害化して、常温で大気中に排出できる。本実施形態のガス処理装置200において処理可能なガスであるVOCとしては、たとえば、工場や事業所で使用される塗料、接着剤、洗浄剤などの有機溶剤から揮発する物質が挙げられる。また、重油や灯油のほか液化石油ガス(LPG)や都市ガスなどの燃料から揮発する物質、あるいはこれらの燃料を燃焼した際の未燃焼のガスが挙げられる。また、農産物から発生するエチレンも挙げられる。さらに、自動車の内装材、住宅の建材・内装材、家電の筐体・部材などの素材からも揮発する物質などがある。また、処理対象である一酸化炭素としては、たとえば、工場や厨房の燃焼工程、あるいは家庭用暖房器具などで、不完全燃焼により生じる。このような処理対象ガスを含むガスを、触媒体100に対して流すとともにプラズマを作用させることにより、加温することなく、効率的に処理対象ガスをCO<sub>2</sub>に酸化分解することで無害化し、大気中へ排出することができる。

30

#### 【0071】

なお、本実施形態においては、ガス処理装置200が、触媒1を独立した触媒体100として備えるとして説明したがこれに限られない。プラズマ発生部と触媒体とが一体になった構成でもよい。すなわち、触媒1が、印加電極11、接地電極12あるいは誘電体13の表面に触媒微粒子1-aが固定化された構成でもよい。また、これらの構成を組み合わせてもよい。

40

#### 【0072】

また、本実施形態では、誘電体13を接地電極12に密着させた構成としたが、これに限られない。プラズマを発生させることができればよく、誘電体13が、少なくとも印加電極11と接地電極12のいずれかに密着していればよい。また、印加電極11と接地電極12のそれぞれに誘電体13を密着して配置し、その2つの誘電体13の間に触媒体100を備える構成にしてもよい。

#### 【0073】

また、本実施形態では、触媒体100は、印加電極11と誘電体13との間に配置され

50

ているとして説明したが、これに限られない。ガスの流路においてプラズマが存在する位置に触媒体 100 が存在すれば、処理対象ガスを CO<sub>2</sub> へ酸化分解する反応をより促進できるため、例えば、印加電極 11、誘電体 13、接地電極 12 で構成されるプラズマ発生部の、ガスの流れ方向における下流側に配置されてもよい。

#### 【0074】

また、本実施形態では、印加電極 11 をガスの流れ方向における上流側に配置するとして説明したが、これに限らず、接地電極 12 側からガスを流してもよい。

#### 【0075】

また、本実施形態においては、触媒微粒子 1-a が担持された担体微粒子 1-b をシランモノマー 2 などのシラン化合物によって固定するとして説明したがこれに限られない。その他の一般的な樹脂などで構成されるバインダーによって担体微粒子 1-b を固定してもよい。また、化学結合以外にも、ファンデルワールス力や物理的吸着など公知の固定方法を用いてもよい。

10

#### 【0076】

以上説明した本実施形態のガス処理装置 200 は、処理対象ガスを酸化分解する反応を促進する触媒体 100 と、プラズマとの組み合わせにより、効率良く処理対象ガスを酸化分解できると共に、分解処理の過程で触媒 1 が被毒しても、プラズマによって触媒 1 がクリーニングされるため、触媒体 100 の触媒活性を長期間維持することができる。従って、本実施形態によれば、長期間安定して処理対象ガスを酸化分解可能なガス処理装置 200 を実現できる。さらに、本実施形態において、基体 10 に結合した担体微粒子 1-b をシランモノマー 2 により基体 10 上に結合した場合、触媒 1 が基体 10 上に強固に固定され、剥がれなどを抑制することができる。よって、触媒 1 の脱落が防止され、処理対象ガスの酸化分解性能を長期間維持することができる。

20

#### 【0077】

##### (第 2 実施形態)

次に、第 2 実施形態を説明する。図 3 は、本実施形態における触媒体 100 の断面の一部を模式的に表した図である。なお、以下の説明において第 1 の実施形態と共通する構成については、同じ符号を付して説明を省略する。

#### 【0078】

本実施形態の触媒体 100 は、触媒微粒子 1-a が基体 10 の表面にファンデルワールス力や物理的吸着などにより固定されている。本実施形態の触媒微粒子 1-a は、無機微粒子ではなく基体 10 の表面に直接固定される。なお、触媒微粒子 1-a の粒径は第 1 実施形態と同様のものが好ましい。

30

#### 【0079】

触媒微粒子 1-a の基体 10 への担持量は、基体 10 に対して 0.5 ~ 20 質量 % とするのが好ましく、さらに 0.5 ~ 10 質量 % とするのがより好ましい。この理由としては、20 質量 % 以上担持させると触媒微粒子 1-a 同士が凝集し、触媒活性が減少するからである。

#### 【0080】

触媒微粒子 1-a を基体 10 に担持する方法としては特に限定されるものではないが、具体的な例として、共沈法、析出沈殿法、ゾル・ゲル法、滴下中和沈殿法、還元剤添加法、pH 制御中和沈殿法、カルボン酸金属塩添加法等の方法が挙げられ、これらの方法は担体の種類により適宜使い分けることができる。

40

#### 【0081】

以下に析出沈殿法を例として、本発明の触媒体の調整法について具体的に説明する。析出沈殿法の具体的な方法としては、まず、金化合物を溶解させた水溶液を 20 ~ 90 ℃、好ましくは 50 ~ 70 ℃ に加温、攪拌しながら、pH 3 ~ 10、好ましくは pH 5 ~ 8 になるようにアルカリ溶液にて調整し、その後、基体 10 に添加したのち、100 ~ 200 ℃ にて加熱乾燥する。

#### 【0082】

50

用いられる金化合物水溶液としては、例えば、 $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ や、 $\text{NH}_4\text{AuCl}_4$ や、 $\text{KAuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ や、 $\text{Kau}(\text{CN})_4$ や、 $\text{Na}_2\text{AuCl}_4$ や、 $\text{KAuBr}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ や、 $\text{NaAuBr}_4$ などが挙げられ、金化合物の濃度は $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ とするのが好ましい。

#### 【0083】

以上の本実施形態によれば、触媒微粒子1-aを直接、基体10に固定するため、基体そのものが担体となるので、担持微粒子を必要とせず、触媒微粒子の凝集を抑制できるという効果が得られる。

#### 【0084】

なお、本実施形態においても、触媒微粒子1-aは、助触媒との混合粒子でもよいし、複合粒子でもよい。10

#### 【0085】

また、触媒体100においては、基体10表面に、触媒微粒子1-aの他に、マンガンやコバルトなどの酸化物微粒子をさらに担持させたものでもよい。これはこれらの酸化物微粒子が、触媒微粒子1-aに有害物質が付着するのを抑制するので、長期に渡り、安定して触媒の活性が持続できるからである。特に、この酸化物微粒子は、プラズマでは分解されないような無機物質の有害物質が触媒微粒子1-aに付着するのを防止できるので効果的である。また、本実施形態では触媒微粒子1-aとして金(Au)を示したが、第1の実施形態で例示したPt、CeO<sub>2</sub>、PdOなどを用いる場合も同様に触媒体100を生成することができる。20

#### 【0086】

##### (第3実施形態)

次に第3実施形態を説明する。図4は、本実施形態の触媒体100の断面の一部を模式的に表した図である。第3実施形態の触媒体100は、触媒微粒子1-aが固定された無機粒子1-cが、通気方向に通気性を有する容器に多数充填されたものである。従って、図4に示す通気方向に処理対象のガスを含むガスを流すと、無機粒子1-c間の隙間を流れ、無機粒子1-c上の触媒微粒子1-aに接触して、処理対象ガスからCO<sub>2</sub>への酸化分解反応が促進される。なお、本実施形態の触媒微粒子1-aが担持された無機粒子1-cを収容する容器は、ガスが内部に入る面と内部から出していく面が、無機粒子1-cの粒径よりも小さい開口部が形成されるなど、通気性を確保しつつ無機粒子1-cが外部に漏れ出ない構造であればよい。また、この容器の材料は特に限定されないが、上述した実施形態における基体10の材料を用いてもよい。30

#### 【0087】

本実施形態の無機粒子1-cに用いられるものとしては、無機粒子1-bと同様の物質を用いてもよく、分解する対象ガス等の種類に応じて選択して使用されるものである。無機粒子1-cの平均粒子径は、100μm以上5000μm以下、好ましくは100~1000μmが良い。また、これらの無機粒子は単体で用いても、2種類以上混合して用いてもよい。

#### 【0088】

触媒微粒子1-aは、無機粒子1-cの表面に固定されている。この無機粒子1-cと触媒微粒子1-aとの複合粒子(他の機能性微粒子を併用する場合には母粒子である無機粒子1-cと触媒微粒子1-aと他の機能性微粒子との複合粒子)の製造方法は、無機粒子1-cと触媒微粒子1-aとを複合化できれば特に限定されないが、例えば、乳鉢などで無機粒子1-cと子粒子(触媒微粒子1-a)とを混ぜ合わせることで触媒微粒子1-aが無機粒子1-cに埋め込まれた複合粒子を形成することができる。また、その他に例えば、無機粒子1-cと触媒微粒子1-aを衝突させるなどして機械的に無機粒子1-cと子粒子を結合させる高速気流衝撃法や、無機粒子1-cと触媒微粒子1-aに強い圧力を加えることにより生じるエネルギーによって無機粒子1-cと触媒微粒子1-aとを結合させる表面融合法などのメカノケミカル法によっても形成することができる。40

#### 【0089】

50

具体的に、触媒微粒子1-aを無機粒子1-cに埋め込んで固定することにより複合微粒子を作成可能な装置としては、汎用的なボールミルの他、回転翼式では株式会社カワタのスーパーミキサー、震蕩式では浅田鉄工株式会社のペイントシェーカーなどが例示でき、この他にも株式会社奈良機械製作所製のハイブリダイゼーションシステム（登録商標）やホソカワミクロン株式会社のメカノフュージョン（登録商標）、媒体流動乾燥機などが例示されるが、特にこれらの装置には限定されない。

#### 【0090】

さらに、他の混合方法として、例えば転動式ボールミル、高速回転粉碎機、高速気流衝撃法粉碎機、媒体攪拌型ミル、機械的融合装置を用いることができる。これらの操作因子としては、例えば高速回転粉碎機にあっては、攪拌速度、メディア質量、攪拌時間などの調整などで触媒微粒子1-aの無機粒子1-cへの埋め込み度（埋め込まれる深さ）を調節でき、高速気流衝撃法粉碎機にあっては、キャリアガスの圧力、滞留時間などの調整などで触媒微粒子1-aの無機粒子1-cへの埋め込み度を調節できる。10

#### 【0091】

複合化処理では、無機粒子1-cに対する触媒微粒子1-aの割合が、0.5質量%以上、40質量%未満となるように、上述したような複合微粒子を作成可能な複合装置に投入される。また、上述の装置による複合化処理において、攪拌時間などを調整することで、表面が平滑な抗ウイルス剤の複合微粒子を形成することができる。つまり、複合化処理において、無機粒子1-cに触媒微粒子1-aが埋め込まれた後、さらにその複合微粒子が互いに衝突することにより、触媒微粒子1-aが無機粒子1-cにより深く埋め込まれるため、触媒微粒子1-aが無機粒子1-cの表面から突出していない滑らかな表面が形成される。20

#### 【0092】

本実施形態によれば、触媒微粒子1-aを比較的大きな無機粒子1-cに担持する構成により、触媒微粒子1-aが凝集せず、さらに、粒径が大きいため飛散しにくく基体に固定化する必要がない。

#### 【0093】

##### (第4実施形態)

次に、第4実施形態を説明する。図5は、本実施形態に係る触媒体100の断面の一部を模式的に表した図である。本実施形態は、触媒体100が、多孔質の酸化被膜の細孔内に触媒微粒子1-aが固定された構造であることを特徴とする。30

#### 【0094】

本実施形態の触媒体100は、基体10の表面に酸化皮膜4が形成されている。酸化皮膜4には多数の細孔5が形成されている。そして、酸化皮膜4の多数の細孔5内に、触媒微粒子1-aが充填されている。触媒体100は、通気性が必要であるため、例えば、パンチング加工により、触媒体100を貫通する穴が複数形成されている。そして、本実施形態の触媒体100は、ガス処理装置200において、酸化皮膜4側が、電極と対向し、かつ、ガスの流れ方向における上流の方向に向くように配置されるのが好ましい。

#### 【0095】

触媒体100は、金属板を陽極酸化処理して酸化被膜を形成した金属を、第1の実施形態において例示したいずれかの材料で形成した基体10の表面に接着などにより固定したものでもよいし、基体10としての金属板を酸化処理して、基体10の表面に酸化被膜4を形成したものでもよい。金属板としては、例えば、アルミニウム、タンタル、ニオブ、チタン、ハフニウム、ジルコニアム、亜鉛、タングステン、ビスマス、アンチモンが挙げられる。好ましくは、陽極酸化により細孔ができやすいアルミニウムやチタンがよい。なお、金属板の形状は特に限定されないが、全体の厚さは好ましくは、0.05~1.0mm、より好ましくは0.08~0.35mm、さらに好ましくは0.1~0.3mmである。

#### 【0096】

酸化処理の方法は公知の方法を用いることができ、例えば、酸濃度1~10質量%の溶50

液中で、酸化被膜を形成する金属板を陽極として通電する方法を用いることができる。陽極酸化処理に用いられる溶液としては、例えば磷酸、クロム酸、亜硫酸、硫酸、クエン酸、マロン酸、酒石酸水溶液等を使用することができ、結晶性を制御するためには加熱処理をしてもよい。また、 $\gamma$ -アルミナや $\alpha$ -アルミナなどの結晶性を有する酸化皮膜を形成する場合は、炭酸ナトリウムや、磷酸ナトリウムを含む水溶液中で火花放電をアルミニウム上に形成させる方法や、硫酸水素ナトリウムと硫酸水素案網にウムを含む溶融塩中で陽極酸化酸化するする方法が用いられる。金属板の金属材料によっては、陽極酸化により細孔5が形成され、酸化処理における印加電圧、処理温度、処理時間などの条件により、細孔5の径、細孔の間隔、膜厚などを調整することができる。

## 【0097】

10

触媒微粒子1-aは、酸化皮膜4の表面に吸着させ、さらに、処理対象ガスと接触しても脱着しない程度に酸化皮膜4に固定する。触媒微粒子1-aを酸化皮膜4に固定する方法は、特に限定されず、例えば、析出沈殿法、析出還元法、含漬法、イオン交換法、共沈法、沈着法、混練法、水熱合成法、気相合成法等の公知の方法を用いることができる。

## 【0098】

本実施形態によれば、金属材料などに触媒微粒子1-aを固定する場合、酸化被膜4の表面に固定されるため、強固に固定されるという効果が得られる。特に陽極酸化処理により形成される細孔5内に触媒微粒子1-aを固定した場合には、より強固に触媒体100に固定され、触媒微粒子1-aが脱落することが防止され、長期間安定して触媒作用が得られる。

20

## 【0099】

なお、本実施形態では、触媒微粒子1-aを酸化皮膜4に直接担持させるとして説明したが、これに限られない。酸化皮膜4の表面に担体微粒子1-bを析出させ、担体微粒子1-bの表面に触媒微粒子1-aを担持させてもよい。ただし、酸化皮膜4に触媒微粒子1-aを直接担持させる方法の方が、製造が容易である。

## 【0100】

## (第5実施形態)

次に、第5実施形態について説明する。図6は、本実施形態のガス処理装置300の模式図である。本実施形態は、ガス処理装置の他の実施形態である。具体的には、本実施形態のガス処理装置300は、第1の実施形態で説明したガス処理装置200を、処理対象のガスの流れ方向に複数積層させた構成であることを特徴とする。

30

## 【0101】

本実施形態は、ガス処理装置300は、複数の印加電極11と、複数の接地電極12と、複数の誘電体13と、複数の触媒体100と、電源14と、を備える。そして、本実施形態のガス処理装置300においては、印加電極11と接地電極12と誘電体13が交互に設置されて低温プラズマ反応層8が構成され、その低温プラズマ反応層8における印加電極11と接地電極12の間に、触媒微粒子が担持された触媒体100が配置されている。なお、印加電極11、触媒体100、誘電体13、接地電極12の1セットが、第1の実施形態のガス処理装置200に対応する。また、複数の印加電極11と複数の接地電極12のいずれかが第1の電極であり、他方が第2の電極である。また、複数の印加電極11と複数の接地電極12と複数の誘電体13と電源14とがプラズマ発生部を構成する。

40

## 【0102】

このガス処理装置300に対して、矢印aの方向で処理対象のガスが流入し、矢印bの方向で装置内から分解されたガスが排出される。ガス処理装置300において、上述のようにプラズマ反応層8は、印加電極11と接地電極12及び触媒体100が複数積層された多層構造となっている。各層に触媒を担持した触媒体100が設置され、それを多層構造とすることによって、それぞれの電極間において処理対象ガス等を高度に酸化分解することができる。

## 【0103】

以上より、本実施形態によれば、多層構造により、多量のガスを効率よく酸化分解でき

50

る。

#### 【0104】

##### (第6実施形態)

次に、第6実施形態を説明する。図7は、本実施形態のガス処理装置400の模式図である。図8は、本実施形態のガス処理装置400の断面を示す模式図である。なお、図7は、図8に示した構造のガス処理装置400を分解した状態を示す分解斜視図である。ガス処理装置400は、プレートまたはシート状の誘電体13の片面に印加電極11、反対の片面に接地電極12が設置され、誘電体13の両面で放電しプラズマを発生する特徴をもっている。また、本実施形態のガス処理装置400は、触媒体100の面に沿って処理対象のガスを流して処理する点がガス処理装置200や300と異なる。10以下、本実施形態のガス処理装置400の構成を説明するが、上述した実施形態における構成と共通する構成については同じ符号を付し説明を省略する。

#### 【0105】

本実施形態の印加電極11および接地電極12は、それぞれ、多数の電極で構成される櫛歯状の電極である。そして、印加電極11と、接地電極12と、誘電体13は、誘電体13が、印加電極11と接地電極12の少なくともいずれか一方に接触した状態で、配列される。従って、印加電極11と接地電極12と誘電体13が全て密着して積層されてもよい。また触媒体100とプラズマ存在領域9が重複するためには、印加電極11と接地電極12の厚さは、薄い方が好みしい。

#### 【0106】

印加電極11と接地電極12の間に交流で高電圧の電圧を印加すると、印加電極11と誘電体13との間で誘電体13上に沿面放電がおこり、プラズマが発生する。同様に、接地電極12と誘電体13との間で誘電体13の表面上に沿面放電がおこり、プラズマが発生する。20

#### 【0107】

次に、触媒体100は、これまでに説明した実施形態の触媒体と同様の構成である。そして、本実施形態の触媒体100は、図7に示すように、印加電極11の外側と接地電極12の外側に配置される。また、上述のように、ガス処理装置400では、処理対象のガスは、触媒体100を貫通するように流れのではなく、触媒体100に沿って流れて、CO<sub>2</sub>への酸化分解反応を促進する。従って、本実施形態の触媒体100は、上述したガス処理装置200や300において用いられる通気性を有する構造でもよいし、通気性のないシート状やプレート上の構造でもよい。30

#### 【0108】

また、触媒体100を通気性のない構造とする場合には、表面にエンボス加工などにより凹凸が形成されていてもよい。触媒体100の表面に凹凸が形成されていると、流通するガスとの接触面積が増加し、処理対象ガスからCO<sub>2</sub>への酸化分解反応をより促進することができる。

#### 【0109】

以上の構成の本実施形態のガス処理装置400において、ガスを処理する場合には、図7に(矢印c-dで)示すように、印加電極11の櫛歯と櫛歯の間に櫛歯に沿ってガスを流す。また、接地電極12側にガスを流す場合、櫛歯状の電極に通気性を持たせればよく、(接地電極12側の矢印c-dで示すように)通気性を有する接地電極12を通って印加電極11の櫛歯の方向に沿ってガスを流す。なお、この場合に触媒体100が通気性を有する場合には、ガスは電極側から隣接する触媒体100に抜けて通過したり、逆に触媒体100から電極に抜けて通過したりすることができる。40

#### 【0110】

また、電極の厚さが薄い場合、図8に示すように、プラズマ存在領域9が触媒体100の外側にあるため、図7の矢印a-bに示すように触媒体100の外側にガスを流してもよい。これにより、流れるガスは、印加電極11と接地電極12のそれぞれ外側に配置される触媒体100に接触しながら流れることで、処理対象ガスからCO<sub>2</sub>への酸化分解反50

応が促進される。さらに、印加電極 11 と誘電体 13 との間での放電によって発生するプラズマおよび接地電極 12 と誘電体 13 との間での放電によって発生するプラズマが、CO から CO<sub>2</sub>への酸化分解反応をさらに促進する。

#### 【0111】

本実施形態によれば、触媒体 100 の面に沿ってガスを流してガスを処理する構成としても、処理対象ガスから CO<sub>2</sub>への酸化分解反応が促進され、処理対象ガスを含むガスを効率よく CO<sub>2</sub>などに酸化分解するガス処理装置 400 を提供することができる。特に、触媒体 100 の面に沿ってガスを流すため、ガスと触媒体 100 との接触時間が増え、処理対象ガスから CO<sub>2</sub>への酸化分解反応において、より触媒体 100 による反応促進作用が得られる。

10

#### 【0112】

また、本実施形態では、誘電体 13 の両側で放電によるプラズマを発生させることができ、印加電極 11 と接地電極 12 と誘電体 13 の 1 セットで効率よくガスを処理することができる。

#### 【0113】

なお、本実施形態においては、ガス処理装置 400 として、誘電体 13 の一方の面側に印加電極 11 を配置し、誘電体 13 の他方の面側に接地電極 12 を配置して、それらの外側に触媒体 100 を配置した構成を説明したがこれに限られない。触媒体 100 が処理対象の流れるガスに接触し、かつ、印加電極 11 、接地電極 12 および誘電体 13 によって発生するプラズマの発生空間に処理対象のガスが流れ、プラズマが処理対象のガスに対して作用する構造であればよい。具体的には、誘電体の表面に触媒微粒子 1-a を固定するなどして、誘電体 13 が触媒体 100 としての機能も備えるようにすることで、触媒体 100 を省略することもできる。さらに触媒体 100 の外側に電極を配置する方法や、触媒体 100 を電極表面に固定する方法、またこれらを 2 種以上組み合わせてもよい。また、触媒体 100 や誘電体 13 が通気性を有する場合には、櫛歯に沿った方向ではなく、触媒体 100 や誘電体 13 の面に直交する方向に処理対象のガスを流通させてもよいことは言うまでもない。

20

#### 【0114】

##### (第 7 実施形態)

次に、第 7 実施形態を説明する。図 9 は、本実施形態のガス処理装置 500 を模式的に示した図である。本実施形態のガス処理装置 500 は、第 6 実施形態のガス処理装置 400 の変形例である。

30

#### 【0115】

ガス処理装置 500 は、第 6 実施形態のガス処理装置 400 が、電極 (11, 12) や誘電体 13 の積層方向に複数積層されて構成されたものである。このガス処理装置 500 では、処理対象のガスは、ガス処理装置 400 におけるガスの流路と同様に、電極の櫛歯の間から触媒体 100 を通る、あるいはガス処理装置 400 を積層する際、装置間にプラズマ存在領域が途切れない程度に隙間を設けて、その隙間にガスが流れる。そして、流れるガスは、触媒体 100 とプラズマの採用により処理対象ガスから CO<sub>2</sub>への酸化分解反応が促進される。

40

#### 【0116】

本実施形態によれば、ガス処理装置 500 は、ガス処理装置 400 が複数積層された構成であるため、処理対象のガスに含まれる処理対象ガスをさらに効率的に酸化分解することができるという効果が得られる。

#### 【0117】

##### (第 8 実施形態)

次に、第 8 実施形態を説明する。図 10 は、本実施形態の一例であるガス処理装置 600 の断面の一部を模式的に表した図である。本実施形態のガス処理装置 600 は、無声放電によりプラズマを発生させる。

#### 【0118】

50

ガス処理装置 600 は、高電圧電源 14 を用い電圧を印加してプラズマを発生させる印加電極 11 と接地電極 12 と誘電体 13 を設置した低温プラズマ反応層において、両電極の間に触媒体 100 が設置される。これらの電極と誘電体 13 と触媒体 100 とは互いに密着して積層されている。図 10 では、印加電極 11 と接地電極 12 の両方に対して誘電体 13 がそれぞれ密着して積層されているが、誘電体 13 はいずれか一つだけでもよい。

#### 【0119】

また、触媒体 100 は誘電体 13 に密着していてもよいし、密着していないなくてもよい。両方の誘電体に密着させる場合、触媒体 100 は通気性が必要であるが、少なくとも一方の誘電体 13 に密着させない場合は、触媒体 100 は通気性がなくても良い。本実施形態のガス処理装置 600 の場合は、図 10 の矢印 a 方向からガスを流入させ、他方の端部側から矢印 b 方向にガスを排出することで、ガスの分解を行う。ガス処理装置 600 は、多層構造として、多量のガスを効率よく分解でき、処理対象のガス量や、流速などの使用条件に応じて、処理対象ガスを効率よく酸化分解できるように設置される。触媒体 100 は単層でも複数層に分けてどちらでもよく、任意に設定できる。

#### 【0120】

##### (第 9 実施形態)

次に、第 9 実施形態を説明する。図 11 は、本実施形態のガス処理装置 700 の断面の一部を模式的に表した図である。本実施形態のガス処理装置 700 は、無声放電によりプラズマを発生させ、ガスを分解する。

#### 【0121】

ガス処理装置 700 は、筒型の印加電極 11 と接地電極 12 と触媒体 100 が、年輪状に径方向外側に積層して構成される円筒状の構造である。高電圧電源 14 を用い電圧を印加してプラズマを発生する印加電極 11 と接地電極 12 と誘電体 13 を設置した低温プラズマ反応層 8 に、両電極の間に触媒体 100 が設置される。図 11 では、印加電極 11 と接地電極 12 ともにそれぞれに対して誘電体 13 が密着して積層されているが、誘電体 13 はいずれか一つだけでもよい。

#### 【0122】

また、触媒体 100 は一方の誘電体 13 に密着していてもよいし、密着していないなくてもよい。ガス処理装置 700 の場合は、円形の両端面の一方からガスを流入させ、他方の端面側から排出することで、ガスの分解を行う。ガス処理装置 700 のプラズマ反応層 8 は、年輪状の多層構造としてもよく、多層構造として、第 5 の実施形態のガス処理装置 300 ( 図 6 ) または第 7 の実施形態のガス処理装置 500 ( 図 9 ) の多層構造の場合と同様に、多量のガスを効率よく分解できる。処理対象のガス量や、流速などの使用条件に応じて、処理対象ガスを効率よく酸化分解できるように、プラズマ反応層 8 に設置される、触媒体 100 の筒型年輪状の枚数は複数でも一枚でも任意に設定できる。

#### 【0123】

##### (第 10 実施形態)

次に、第 10 実施形態を説明する。図 12 は、本実施形態のガス処理装置 800 の構成を示す模式図である。本実施形態のガス処理装置 800 は、第 9 の実施形態で説明した円筒状のガス処理装置 700 を 4 つ組み合わせて構成されるものである。このように、円筒状のガス処理装置 700 を複数組み合わせることで、さらに多量のガスを処理できる。

#### 【0124】

なお、図 12 においては、ガス処理装置 800 は、ガス処理装置 700 を縦 2 列横 2 列で配列しているが、これに限られない。ガス処理装置 800 を設置する場所の形状などに合わせて、適宜配列することができる。例えば、縦や横に 1 列に並べてもよいし、ガス処理装置 800 の断面が長方形、台形、三角形などの各種多角形あるいは、円形になるよう、複数のガス処理装置 700 を配列してもよい。

#### 【実施例】

#### 【0125】

次に、実施例を挙げて本発明をより具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施

10

20

30

40

50

例のみに限定されるものではない。

### 【0126】

#### (触媒体の作製1)

アルミナ織物(100mm×100mm、(株)ニチビ製)の表面をアルカリ洗剤で洗浄後、イオン交換水で洗浄し、メタノールに浸漬後、乾燥機で乾燥させ、アルミナゾル(日産化学(株))に浸漬させ、エアープロアーで余剰分を除去した後、110、2分間仮乾燥した。その後、1300、2時間焼成した。続いて白金ナノ粒子コロイド液((株)徳力本店製、5nm)を処理したアルミナ織物の上にスプレーにて塗布した。次に、600、4時間乾燥させ白金担持した - アルミナ層を形成したアルミナ織物(触媒体)を作製した(第2実施形態の触媒体に相当)。この時の白金の担持量をICPにて測定したところ、1.5wt%であった。10

### 【0127】

#### (触媒体の作製2)

直径が500μmの純度99.99wt%の - アルミナビーズ(大明化学工業)にビスマスアセチルアセトナト白金を0.5wt%加えた後、乳鉢で混合し、アルミナビーズ表面にアセチルアセトナト白金を担持させた。次にアセチルアセトナト白金を担持したアルミナビーズを電気炉で450、4時間焼成することで0.9wt%の白金を担持した触媒体(第3実施形態の触媒体に相当)を得た。なお、この触媒は粒子であるので、実際に触媒体として使用する際には、処理ガスが通過でき、プラズマも存在できるように、通気性が維持されつつ粒子が漏れ出ないように、容器などに充填される。実施例では、後述のようにガス処理装置として図10に示す装置を用いるので、通気性を有するメッシュで包装して触媒体として用いた。20

### 【0128】

#### (触媒体の作製3)

99.7wt%で厚さ0.2mmのアルミニウム板(100mm×100mm)を、NaHSO<sub>4</sub>とNH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>とを重量比で1:1の割合で混合し170に加温して生成した溶融塩に浸漬する。そして対極にSUS304を用い、浸漬したアルミニウムを陽極として170Vの電位を印加することで、多孔質の - アルミナからなる酸化皮膜を形成した。次に、水洗して乾燥後、Pt(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>を2.0wt%溶解した水溶液をスプレーにて塗布し、電気炉で450、4時間焼成することで、白金を1.2g/m<sup>2</sup>担持したプレート状触媒体(第4実施形態の触媒体に相当)を得た。30

### 【0129】

#### (低温プラズマ反応器(ガス処理装置))

実施例では、低温プラズマを発生させる装置として、図10に示す低温プラズマ印加手段を備えたガス処理装置600を用いた。接地電極12はアルミナ板で形成し、印加電極11は誘電体13の外側に、銅テープにより形成した電極である。誘電体13は - アルミナである。印加電極11に接する誘電体13と、接地電極12に接する誘電体13との間の隙間(隙間は1mm)に反応に用いる白金を担持した触媒体100を配置した。触媒体100は前記の通り作製した3種類の各触媒体である。40

### 【0130】

ガス処理装置600は、処理ガスが図10の矢印a方向から流入させ矢印b方向に排出させるため(矢印b方向以外からガスが漏れないように)、図には記していないが、ガス流通方向に対して平行な両側面(触媒体100の図10紙面手前側の側面と奥側の側面)は塩ビ製の筐体で覆われている。40

### 【0131】

ガス処理装置600を用いて、印加電極11と接地電極12間に電圧を印加して印加電極11と接地電極12によって形成されるプラズマ反応層にプラズマを発生させ、処理対象のガスとしてエチレン(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)ガスを流通させ、室温にてC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>の除去(分解)試験を実施した。50

### 【0132】

プラズマの発生には、ファンクションジェネレータと高電圧アンプで構成されたAC高電圧電源を用いた。印加電圧は0~20kVpk-pkの範囲に設定した。放電出力は、V-Qリサー

ジュ法により求めた。

【0133】

$C_2H_4$ 酸化反応試験は、 $C_2H_4$ ガスの初期濃度が50ppm、流量が200mL/minになるよう調整し、ガス処理装置600に流通させた。ガス分析は、ガス処理装置600を通過したガスを、光路長2.4mのガスセルを装備したFTIRにより、 $C_2H_4$ 、CO、 $CO_2$ の定量分析を行なった。

【0134】

$C_2H_4$ ガスをガス処理装置600に流通させ、プラズマを印加してから15分後の $C_2H_4$ 、CO、 $CO_2$ の濃度を反応後のガス濃度とし、以下のように $C_2H_4$ 除去率、CO生成率、 $CO_2$ 生成率を求めた。

$$C_2H_4\text{除去率}(\%) = \{ (\text{初期}C_2H_4\text{濃度} - \text{反応後}C_2H_4\text{濃度}) / \text{初期}C_2H_4\text{濃度} \} \times 100 \quad 10$$

$$CO\text{生成率}(\%) = [(\text{反応後}CO\text{濃度}) / \{(\text{初期}C_2H_4\text{濃度}) \times 2\}] \times 100$$

$$CO_2\text{生成率}(\%) = [(\text{反応後}CO_2\text{濃度}) / \{(\text{初期}C_2H_4\text{濃度}) \times 2\}] \times 100$$

【0135】

また、分解したエチレンがCOまたは $CO_2$ 以外の反応中間体となった割合を以下のように求めた。

$$\text{反応中間体生成率}(\%) = C_2H_4\text{除去率}(\%) - CO\text{生成率}(\%) - CO_2\text{生成率}(\%)$$

【0136】

(実施例1～21)

触媒微粒子としては、Ptの他に、CeO<sub>2</sub>、PdO、Auを用いた。なお表1において、触媒体の形態としては、触媒体の作製1として作製した前記 - アルミナ層を形成したアルミナ織物の形態(織物形態)をaとし、触媒体の作製2として作製した前記平均粒子径500μmの - アルミナ粒子の形態(ビーズ形態)をb、触媒体の作製3として作製した同様に多孔質の - アルミナからなる酸化皮膜を形成したアルミニウム板(プレート形態)をcとして示す。電源装置14による放電出力は0.5、1.0、3.0Wとし、電源出力周波数を0.05、0.5、0.75、1.0、1.5、2.0、3.0、5.0、7.0、9.0kHzとした。

20

【0137】

(比較例1、2)

比較例1として、触媒をPtとし、触媒体の形態はa(織物形態)とし、プラズマを印加せず(触媒のみ)にエチレンガスを流通させた。比較例2として触媒を用いずに、放電出力は1.0W、電源の出力周波数を1.0kHzとして、プラズマを印加した。

30

【0138】

実施例と比較例の条件の詳細と、エチレン分解の結果を表1に示す。

【0139】

【表1】

	触媒成分	触媒体	放電出力(W)	周波数(kHz)	エチレン除去率(%)	CO <sub>2</sub> 生成率(%)	CO生成率(%)	中間体生成率(%)	発生オゾン濃度(ppm)
実施例1	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a	0.5	0.5	90.4	90.4	0.0	0.0	N.D <sup>1)</sup>
実施例2				0.75	88.2	88.2	0.0	0.0	同上
実施例3				1.0	86.1	86.1	0.0	0.0	同上
実施例4				1.5	84.3	84.3	0.0	0.0	同上
実施例5	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a	1.0	0.75	93.3	93.3	0.0	0.0	同上
実施例6				1.0	90.0	90.0	0.0	0.0	同上
実施例7				1.5	87.2	87.2	0.0	0.0	同上
実施例8				2.0	81.3	81.3	0.0	0.0	同上
実施例9				3.0	72.1	72.1	0.0	0.0	同上
実施例10	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	b	1.0	1.0	87.5	87.5	0.0	0.0	同上
実施例11				1.0	86.8	86.8	0.0	0.0	同上
実施例12	CeO <sub>2</sub>	a	1.0	1.0	79.1	79.1	0.0	0.0	同上
実施例13	PdO/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1.0	67.2	67.2	0.0	0.0	同上
実施例14	Au/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1.0	58.5	58.5	0.0	0.0	同上
実施例15	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a	3.0	1.0	85.3	85.3	0.0	0.0	同上
実施例16				3.0	79.7	79.7	0.0	0.0	同上
実施例17				5.0	51.9	51.9	0.0	0.0	同上
実施例18				7.0	29.1	29.1	0.0	0.0	同上
実施例19	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a	0.5	0.05	78.4	76.1	2.3	0.0	23.0
実施例20			1.0	0.05	92.9	83.0	9.9	0.0	104.0
実施例21			3.0	9	0.0	0.0	0.0	0.0	N.D
比較例1	Pt/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	a	—	—	0.0	0.0	0.0	0.0	N.D
比較例2	—	—	1.0	1.0	97.3	17.3	24.8	55.2	206.0

1) N.D (Not Detected) : 検出限界以下

## 【0140】

上記の結果から、触媒のみではエチレンは分解しない（比較例1）ことが確認された。また、プラズマのみ（比較例2）では、エチレンは分解するが、完全にCO<sub>2</sub>へ酸化分解せず、COとして多く残り、中間体、オゾンが多く生成されることが確認された。また、周波数が0.5kHz未満になるとエチレンが完全にCO<sub>2</sub>に分解せず、COとして残り、オゾンも生成されることが確認された。また7kHzを超えるとエチレンの除去率が大幅に低下することが確認された。

## 【0141】

次に、処理対象ガスをCOガスをガス処理装置600に流通させ、プラズマを印加してから15分後のCO、CO<sub>2</sub>の濃度を反応後のガス濃度とし、以下のようにCO除去率、CO<sub>2</sub>生成率を求めた。

$$\text{CO除去率( \% )} = \{ (\text{初期CO濃度} - \text{反応後CO濃度}) / (\text{初期CO濃度}) \} \times 100$$

$$\text{CO}_2\text{生成率( \% )} = \{ (\text{反応後CO}_2\text{濃度}) / (\text{初期CO濃度}) \} \times 100$$

## 【0142】

(実施例22～33)

触媒微粒子としてはAuを用い、担体化ジルコニアを用いた。電源装置14による放電出力は0.5、1.0、3.0Wとし、電源出力周波数を6、7、8、9、11、12、13、14、15kHzとした。

## 【0143】

(比較例3から4)

10

20

30

40

50

比較例3として、触媒をAuとし、触媒体の形態はa(織物形態)とし、プラズマを印加せず(触媒のみ)にCOガスを流通させた。比較例4として触媒を用いずに、放電出力は1.0W、電源の出力周波数を1.0kHzとして、プラズマを印加した。

#### 【0144】

実施例と比較例の条件の詳細と、COガス処理の結果を表2に示す。

#### 【0145】

【表2】

	触媒成分	触媒体	放電出力(W)	周波数(kHz)	CO除去率(%)	CO <sub>2</sub> 生成率(%)	中間体生成率(%)	発生オゾン濃度(ppm)
実施例22	Au/ZrO <sub>2</sub>	a	0.5	6.0	90.7	90.7	0.0	N.D <sup>1)</sup>
実施例23				7.0	90.6	90.6	0.0	同上
実施例24				8.0	91.2	91.2	0.0	同上
実施例25			1.0	9.0	90.4	90.4	0.0	同上
実施例26				11.0	89.8	89.8	0.0	同上
実施例27				12.0	90.5	90.5	0.0	同上
実施例28			3.0	13.0	91.4	91.4	0.0	同上
実施例29				14.0	90.7	90.7	0.0	同上
実施例30				15.0	90.0	90.0	0.0	同上
実施例31	Au/ZrO <sub>2</sub>	a	0.5	0.05	90.2	90.2	0.0	321.0
実施例32			1.0	0.1	91.6	91.6	0.0	524.0
実施例33			3.0	0.05	91.8	91.8	0.0	1134.0
比較例3	Au/ZrO <sub>2</sub>	a	—	—	85.8	85.8	0.0	N.D
比較例4	—	—	1.0	1.0	0.0	0.0	0.0	352.0

1) N.D (Not Detected) : 検出限界以下

#### 【0146】

上記の結果から、COガスがCO<sub>2</sub>に酸化する際に中間体の生成は確認できなかった。プラズマを印加せず、触媒のみ(比較例3)でもCOを酸化するが、プラズマを併用することで、CO除去率が高くなることで確認された。プラズマのみ(比較例4)では、COを酸化できないことが確認された。また周波数が0.5kHz未満(実施例31~33)になるとCOが完全にCO<sub>2</sub>に分解せず、COとして残り、オゾンも生成されることが確認された。

#### 【0147】

続いてCOガスを流通させ、室温にて経時によるCO酸化反応試験を実施した。CO酸化反応試験はCOガスの初期濃度が1000ppm、流量が500mL/minになるよう調整し、ガス処理装置600に流通させた。ガス分析は、ガス処理装置600を通過したガスを、光路長2.4mのガスセルを装備したFTIRにより、CO、CO<sub>2</sub>の定量分析を行なった。

#### 【0148】

(実施例34)

実施例22と同様に、触媒微粒子としてはAu/ZrO<sub>2</sub>を用いた。触媒体の形態はa(織物形態)とし、電源装置14による放電出力は0.5Wとし、電源出力周波数を6kHzとした。

#### 【0149】

(比較例5)

触媒をAuとし、触媒体の形態はa(織物形態)とし、プラズマを印加しなかった。

#### 【0150】

実施例と比較例の条件の詳細と、経時によるCO酸化反応試験の結果を表3に示す。

#### 【0151】

10

20

30

40

【表3】

	触媒成分	触媒体	放電出力(W)	周波数(kHz)	CO除去率(%)	
					ガス流通経過時間(hr)	
					0	20
実施例34	Au/ZrO <sub>2</sub>	a	0.5	6.0	90.7	87.7
比較例5	Au/ZrO <sub>2</sub>	a	—	—	85.8	60.3

10

## 【0152】

プラズマを印加しない(比較例5)場合、CO除去率が低下することが確認された。

## 【0153】

次に、MEK(CH<sub>3</sub>COC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)ガスをガス処理装置600に流通させ、プラズマを印加してから15分後のMEK、CO、CO<sub>2</sub>の濃度を反応後のガス濃度とし、以下のようにCO除去率、CO<sub>2</sub>生成率を求めた。

$$\text{MEK除去率( \% )} = \{ (\text{初期MEK濃度} - \text{反応後MEK濃度}) / \text{初期MEK濃度} \} \times 100$$

$$\text{CO生成率( \% )} = [(\text{反応後CO濃度}) / \{(\text{初期MEK濃度}) \times 4\}] \times 100$$

$$\text{CO}_2\text{生成率( \% )} = [(\text{反応後CO}_2\text{濃度}) / \{(\text{初期MEK濃度}) \times 4\}] \times 100$$

20

## 【0154】

また、分解したMEKがCOまたはCO<sub>2</sub>以外の反応中間体となった割合を以下のように求めた。

$$\text{反応中間体生成率( \% )} = \text{MEK除去率( \% )} - \text{CO生成率( \% )} - \text{CO}_2\text{生成率( \% )}$$

## 【0155】

(実施例35~46)

触媒微粒子としてはCeO<sub>2</sub>を用いた。電源装置14による放電出力は1.0、2.0、5.0、7.0Wとし、電源出力周波数を0.05、1、3、5、6、8、10、15、20kHzとした。

## 【0156】

30

(比較例6から7)

比較例6として、触媒をCeO<sub>2</sub>とし、触媒体の形態はa(織物形態)とし、プラズマを印加せず(触媒のみ)にMEKガスを流通させた。比較例7として触媒を用いずに、放電出力は1.0W、電源の出力周波数を1.0kHzとして、プラズマを印加した。

## 【0157】

実施例と比較例の条件の詳細と、MEK分解の結果を表4に示す。

## 【0158】

【表4】

	触媒成分	触媒体	放電出力(W)	周波数(kHz)	MEK除去率(%)	CO <sub>2</sub> 生成率(%)	CO生成率(%)	中間体生成率(%)	発生オゾン濃度(ppm)
実施例35	CeO <sub>2</sub>	a	2.0	1.0	80.3	80.3	0.0	0.0	N.D <sup>1)</sup>
実施例36				3.0	74.8	74.8	0.0	0.0	同上
実施例37				5.0	54.2	54.2	0.0	0.0	同上
実施例38			5.0	3.0	91.3	91.3	0.0	0.0	同上
実施例39				6.0	68.1	68.1	0.0	0.0	同上
実施例40				8.0	55.5	55.5	0.0	0.0	同上
実施例41			7.0	8.0	91.5	91.5	0.0	0.0	同上
実施例42				10.0	70.4	70.4	0.0	0.0	同上
実施例43				15.0	51.1	51.1	0.0	0.0	同上
実施例44	CeO <sub>2</sub>	a	1.0	0.05	14.8	5.1	7.2	2.5	326.0
実施例45			5.0	0.05	78.4	76.1	2.3	0.0	1432.0
実施例46			1.0	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	N.D
比較例6	CeO <sub>2</sub>	a	—	—	0.0	0.0	0.0	0.0	同上
比較例7	—	—	1.0	1.0	33.2	3.5	13.3	16.4	296.0

1) N.D (Not Detected) : 検出限界以下

10

20

## 【0159】

上記の結果から、MEKガスが触媒のみでは分解しない（比較例6）ことが確認された。また、プラズマのみ（比較例7）では、MEKガスは分解するが、完全にCO<sub>2</sub>へ酸化分解せず、COとして多く残り、中間体、オゾンが多く生成されることが確認された。また、周波数が0.5kHz未満になるとMEKガスが完全にCO<sub>2</sub>に分解せず、COとして残り、オゾンも生成されることが確認された。また15kHzを超えるとMEKガスの分解が全く行われないことが確認された。

## 【0160】

次に、C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>（トルエン）ガスをガス処理装置600に流通させ、プラズマを印加してから15分後のC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>、CO、CO<sub>2</sub>の濃度を反応後のガス濃度とし、以下のようにC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>除去率、CO生成率、CO<sub>2</sub>生成率を求めた。

30

$$\text{C}_7\text{H}_8\text{除去率} (\%) = \{(\text{初期C}_7\text{H}_8\text{濃度} - \text{反応後C}_7\text{H}_8\text{濃度}) / \text{初期C}_7\text{H}_8\text{濃度}\} \times 100$$

$$\text{CO生成率} (\%) = [(\text{反応後CO濃度}) / \{(\text{初期C}_7\text{H}_8\text{濃度}) \times 7\}] \times 100$$

$$\text{CO}_2\text{生成率} (\%) = [(\text{反応後CO}_2\text{濃度}) / \{(\text{初期C}_7\text{H}_8\text{濃度}) \times 7\}] \times 100$$

## 【0161】

また、分解したC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ガスがCOまたはCO<sub>2</sub>以外の反応中間体となった割合を以下のように求めた。

$$\text{反応中間体生成率} (\%) = \text{C}_7\text{H}_8\text{除去率} (\%) - \text{CO生成率} (\%) - \text{CO}_2\text{生成率} (\%)$$

## 【0162】

(実施例47～51)

40

触媒微粒子としては、PdOを用いた。なお表1において、触媒体の形態としては、触媒体の作製1として作製した前記-アルミナ層を形成したアルミナ織物の形態（織物形態）をaとし、触媒体の作製2として作製した前記平均粒子径500μmの-アルミナ粒子の形態（ビーズ形態）をb、触媒体の作製3として作製した同様に多孔質の-アルミナからなる酸化皮膜を形成したアルミニウム板（プレート形態）をcとして示す。電源装置14による放電出力1.0、5.0、7.0Wとし、電源出力周波数を0.5、6.0、15.0kHzとした。

## 【0163】

(比較例8から9)

触媒をPdOとし、触媒体の形態はa（織物形態）とし、電源の出力周波数を0.5Wとした

。

50

## 【0164】

実施例と比較例の条件の詳細と、C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>分解の結果を表5に示す。

## 【0165】

【表5】

	触媒成分	触媒体	放電出力(W)	周波数(kHz)	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> 除去率(%)	CO <sub>2</sub> 生成率(%)	CO生成率(%)	中間体生成率(%)	発生オゾン濃度(ppm)
実施例 47	PdO/ZrO <sub>2</sub>	a	1.0	0.5	77.4	77.4	0.0	0.0	N.D <sup>1)</sup>
実施例 48			5.0	6.0	83.5	83.5	0.0	0.0	同上
実施例 49			7.0	15.0	85.2	85.2	0.0	0.0	同上
実施例 50	PdO/ZrO <sub>2</sub>	a	1.0	0.1	25.2	11.1	10.8	3.3	324.0
実施例 51			7.0	20.0	0.0	0.0	0.0	0.0	N.D
比較例 8	PdO/ZrO <sub>2</sub>	a	—	—	0.0	0.0	0.0	0.0	同上
比較例 9	—	—	1.0	0.5	25.6	11.2	5.0	9.4	523.0

1) N.D (Not Detected) : 検出限界以下

## 【0166】

上記の結果から、C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ガスが触媒のみでは分解しない(比較例8)ことが確認された。また、プラズマのみ(比較例9)では、C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ガスは分解するが、完全にCO<sub>2</sub>へ酸化分解せず、COとして多く残り、中間体、オゾンが多く生成されることが確認された。また、周波数が0.5kHz未満になるとC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ガスが完全にCO<sub>2</sub>に分解せず、COとして残り、オゾンも生成されることが確認された。また15kHzを超えるとC<sub>7</sub>H<sub>8</sub>ガスの分解が全く行われないことが確認された。

## 【0167】

次に、実施例30の触媒体においてアルミナ織物の代わりにPET不織布を用い、比較例10とした。実施例30の触媒体と比較例10の触媒体を用いて、COガスを流通させ、プラズマを4時間照射し、基体の状態を確認したところ、アルミナ織物(実施例30)では、変化が見られなかつたが、PET不織布(比較例10)では劣化しており、耐プラズマ性が低いことが確認された。

## 【符号の説明】

## 【0168】

100 触媒体

200 ガス処理装置

300 他の実施形態のガス処理装置

400 他の実施形態のガス処理装置

500 他の実施形態のガス処理装置

600 他の実施形態のガス処理装置

700 他の実施形態のガス処理装置

800 他の実施形態のガス処理装置

1-a 触媒微粒子

1-b 無機微粒子

1-c 無機粒子

2 シランモノマー

3 化学結合

4 酸化皮膜

5 細孔

8 放電空間

9 プラズマ存在領域

10

20

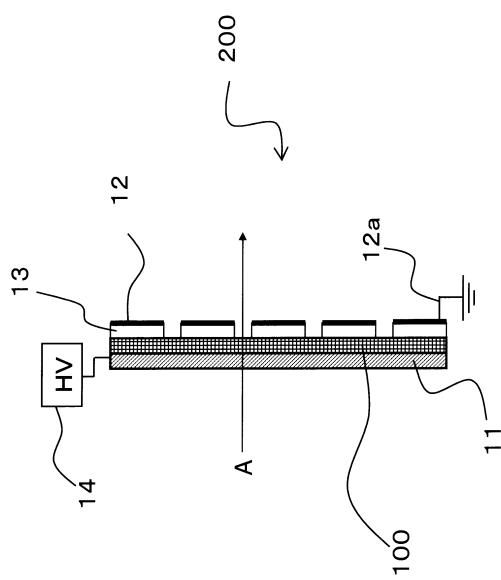
30

40

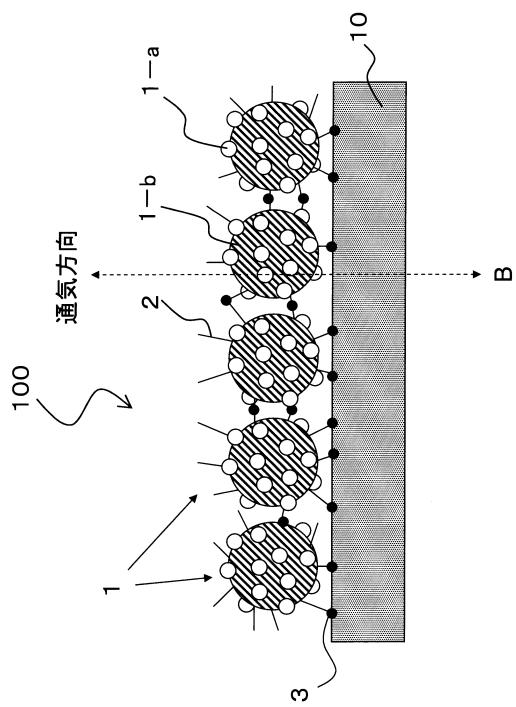
50

- 1 0 基体
- 1 1 印加電極
- 1 2 接地電極
- 1 3 誘電体
- 1 4 電源

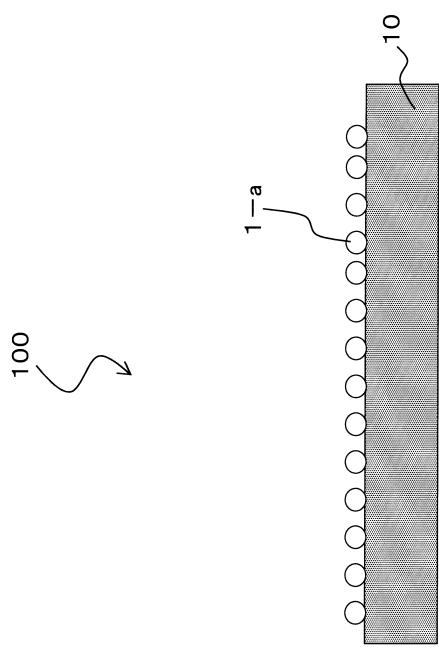
【図 1】



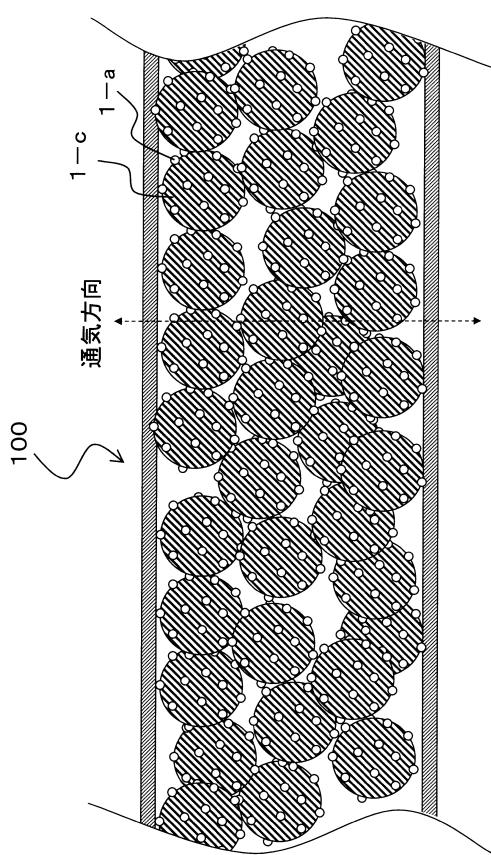
【図 2】



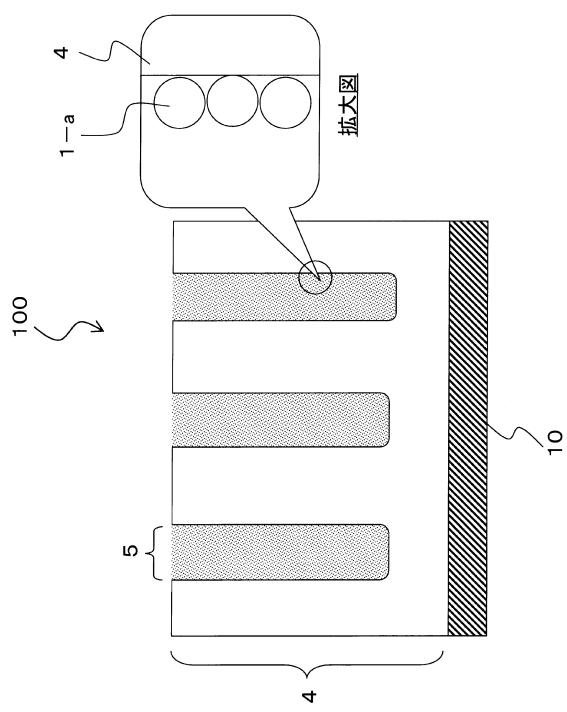
【図3】



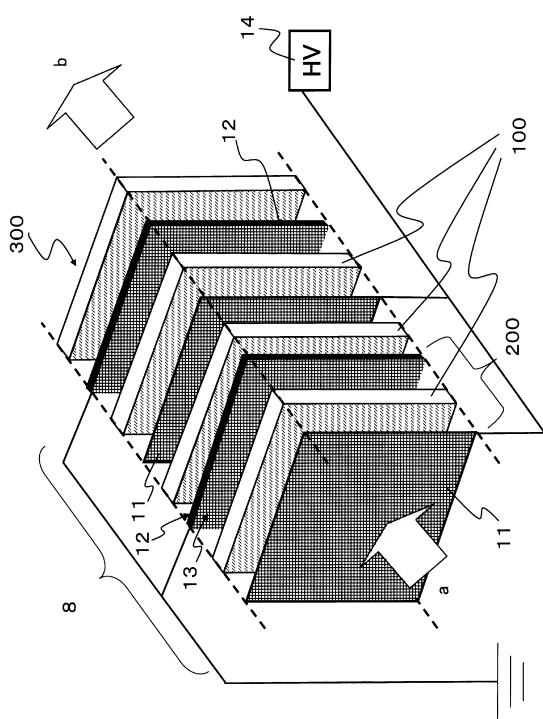
【図4】



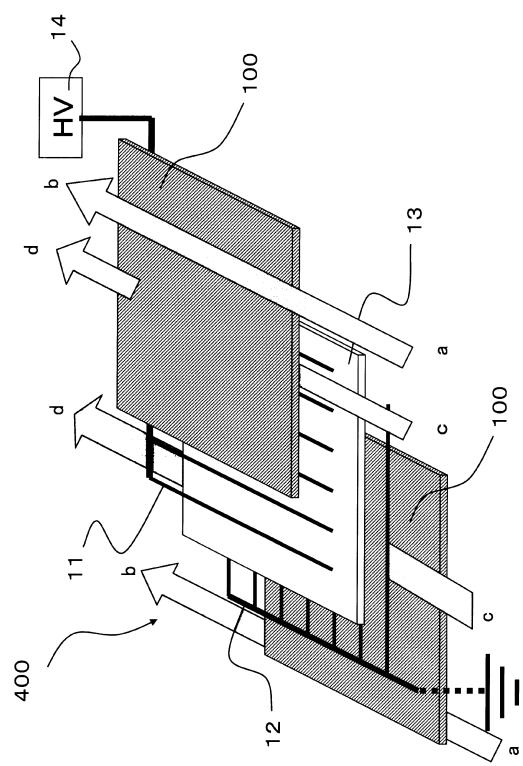
【図5】



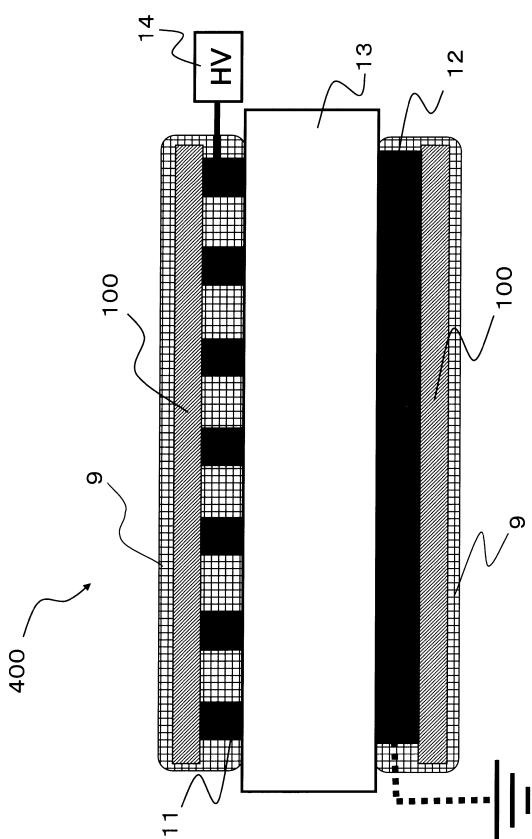
【図6】



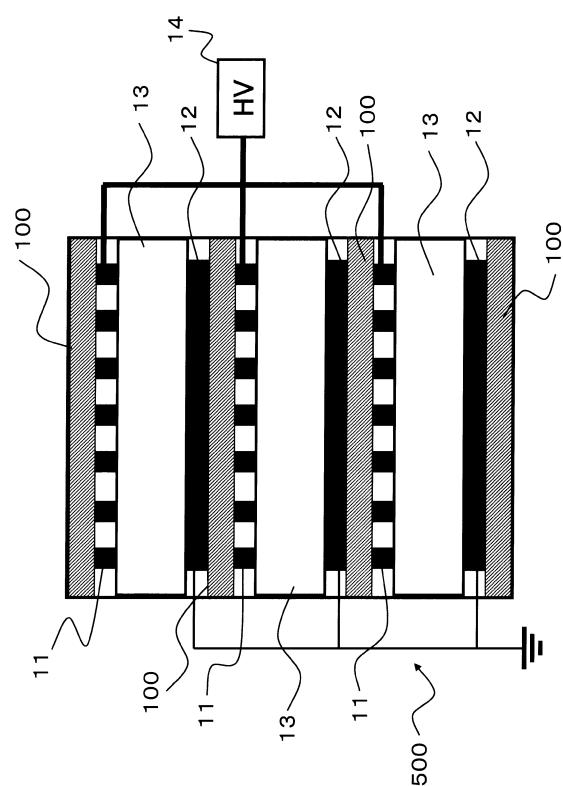
【図7】



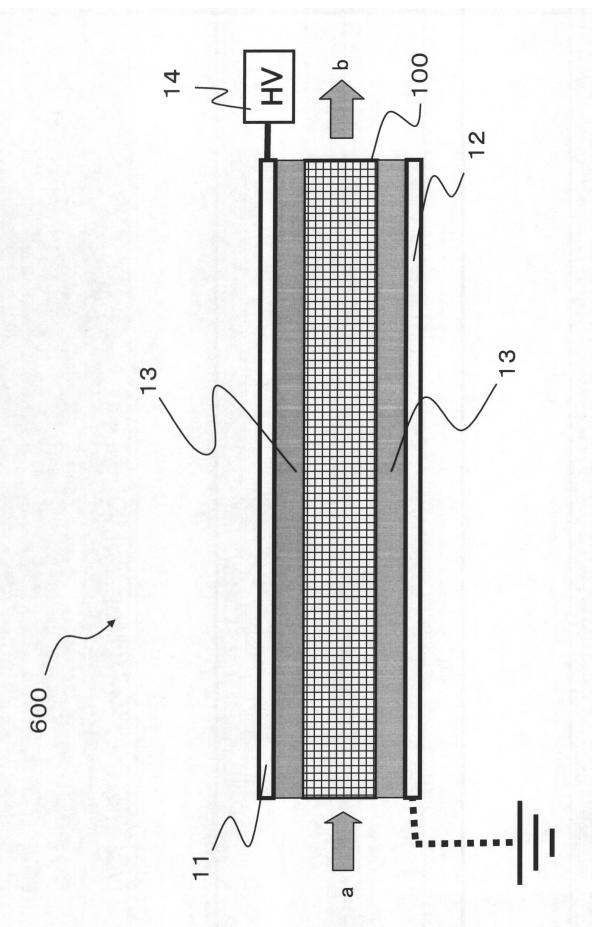
【図8】



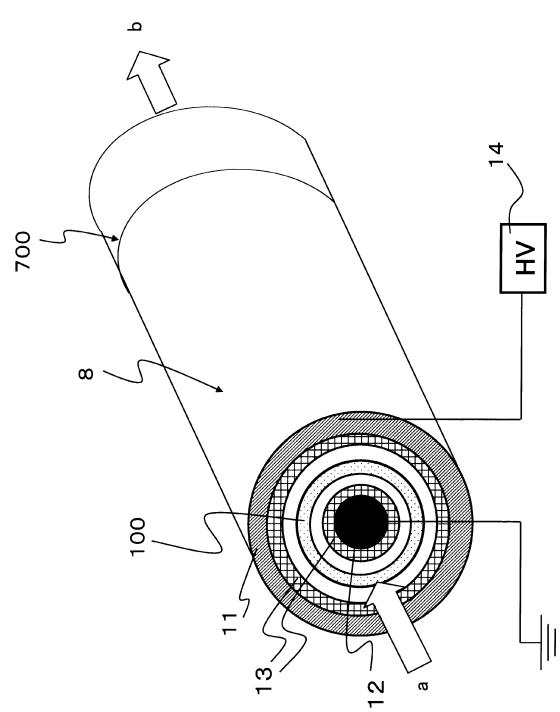
【図9】



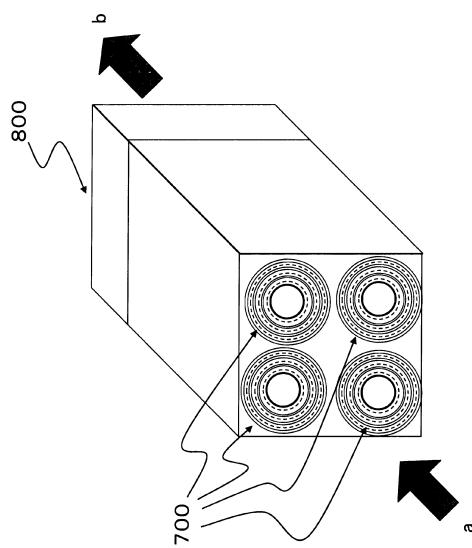
【図10】



【図 1 1】



【図 1 2】



---

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
B 01 J 23/10 (2006.01) B 01 J 23/10 A  
B 01 J 23/52 (2006.01) B 01 J 23/52 A

(72)発明者 中山 鶴雄  
東京都日野市豊田2丁目50番地の3 株式会社N B C メッシュテック内  
(72)発明者 直原 洋平  
東京都日野市豊田2丁目50番地の3 株式会社N B C メッシュテック内

審査官 小久保 勝伊

(56)参考文献 特開2007-144278 (JP, A)  
特開2008-049280 (JP, A)  
特開2005-349247 (JP, A)  
特開2010-234195 (JP, A)  
特開2003-158996 (JP, A)  
特開2005-313108 (JP, A)  
特開2012-061393 (JP, A)  
尾形敦ら, プラズマ駆動触媒反応によるVOC分解, ケミカルエンジニアリング, 日本, 2010  
年12月 1日, vol.55, No.12, pp.917-922

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B 01 D 53 / 32  
B 01 D 53 / 34 - 53 / 96  
A 61 L 9 / 00 - 9 / 22  
B 01 J 8 / 00 - 8 / 46  
B 01 J 19 / 00 - 19 / 32  
J S T P l u s ( J D r e a m I I )