

平成21年 4月17日現在

研究種目：基盤研究（A）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18201014
 研究課題名（和文） 水熱反応を用いた超低環境負荷・高機能メソ多孔体—ナノゲートマテリアル—の合成
 研究課題名（英文） Synthesis of functional mesoporous material-nanogate material—using hydrothermal reaction（low environmental load process）
 研究代表者
 石田 秀輝（ISHIDA HIDEKI）
 東北大学・大学院環境科学研究科・教授
 研究者番号：10396468

研究成果の概要：

本研究では、地球内部で起こっている続成作用のメカニズムを工学的に応用した200℃程度の水熱合成法を用いて、低環境負荷合成による高機能環境親和材料の合成と応用方法の検討を行った。これまでに報告のほとんどなかった Al を多量に含む粘土鉱物を用いた水熱固化に成功した。水熱合成により作製した固化体には、3-20nm の範囲にブロードなナノサイズの細孔が多数存在した。これらのナノ細孔を利用することで、高い水蒸気の吸放出特性や、VOC ガスのような有害ガスの吸着特性を有する材料であることを見出し、安全で安心して、快適に過ごせる住空間の創出に寄与できる材料設計を可能にした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	16,900,000	5,070,000	21,970,000
2007年度	5,100,000	1,530,000	6,630,000
2008年度	7,600,000	2,280,000	9,880,000
年度			
年度			
総計	29,600,000	8,880,000	38,480,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学、環境技術/環境材料

キーワード：環境材料、ナノ材料、人間生活環境、二酸化炭素排出削減

1. 研究開始当初の背景

第1次オイルショックを契機に省エネルギー政策として進められてきた高気密高断熱住宅の普及が急激なアレルギー疾患という健康被害を起し、これに対する空気清浄機などの機器導入により、家庭のエネルギー消費は1973年比220%に迫り、地球環境への負荷はもはや対処療法的な手段では回避できない。床や壁や天井が無電源で室内気候を感じし、制御できれば、健康やエネルギー問題

に大きなインパクトを与えるだけでなく、革新的な新しい暮らし方・住まい方の提案になると考えている。このためには、ナノオーダーの細孔を大量に有する(毛細管凝縮を利用し、高気密・高断熱住宅内の湿度(温度)を自動制御する)材料を超低エネルギーで合成する必要がある。人間が快適と感ずる40-70%に相対湿度を調整する、また、湿度が90%以上となり発生する結露を防止するためには、ケルビン式(気体の相対圧力と細孔径の関係

を表した式)より計算上 3-20nm の直径を有する細孔が必要となる。上述のような範囲でブロードな細孔径分布を持つ材料を開発することは、新しい暮らし方を提案する上で重要となる。

日本には古来より、温度・湿度を一定に保つために、土蔵を用いて食料等の貯蓄を行っていることから、土蔵の構成物である粘土鉱物が主成分である土を、快適住空間創出のために導入することは有効であると考えられるが、粉体のままではさらなるアレルギーを引き起こす恐れがある。そのため、固化体を合成することが求められる。しかしながら、粘土鉱物を固めるために、焼成すると緻密化しナノ細孔が存在しない。そのために、粘土鉱物の構造を破壊せずに固化する技術が必要とされる。

2. 研究の目的

固化技術として、比較的地表に近いところで堆積物の自重による圧力と地殻内の 100℃ 以上の水(熱水)によって堆積物の固化が起こる続成作用(diagenesis)のメカニズムを利用した水熱合成法を採用し、同時に固化を閉鎖系で行うことにより、材料の内外同圧となることを利用した固液間の反応制御によりナノメートルサイズの細孔を大量に生成させる。本研究では、地表付近に大量に貯蔵する粘土鉱物を出発物質として 200℃ 程度までの飽和蒸気圧下での超低エネルギー水熱固化により、強度を有するナノメートルサイズの細孔を有する多孔体の合成を目的に以下の課題を重点的に検討する

(1) 粘土鉱物の凝集構造や加熱脱水により生成するナノオーダーの細孔、初成的にナノ構造を持った粘土鉱物(アロフェン)の構造を破壊することなく、さらに水熱固化によって新たな細孔を生成する技術及び細孔制御因子の解明

(2) 水蒸気吸放出機能、揮発性有機化合物(VOC)のような有害ガス吸着機能の評価

3. 研究の方法

CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O 系のスラリー状での水熱合成において、これまでに hidroゲネット(Ca₃Al₂(SiO₄)(OH)₉)が生成・成長することで、水熱固化体の強度発現を阻害することが報告されている。本研究では、hidroゲネットの結晶の成長を抑制するために、成型体を作製し、粒子間距離を制御し反応場を縮小することと、飽和水蒸気圧下で水熱処理を行うことで反応を抑制することを考えた。

出発原料として、カオリナイト、カオリナイトの熱処理によって脱水したメタカオリナイトや、中空ナノ粒子であるアロフェンの

ような粘土鉱物と、ケイソウ土やゼオライトを用いた。これらに消石灰を添加し、成型体を一軸加圧成型により作製した。カオリナイト、メタカオリナイトを用いた場合には、石英をさらに混合し、成型体を作製した。得られた成型体を、ステンレス製の耐圧容器に静置し、200℃以下の飽和蒸気圧下で所定時間養生した。

固化メカニズムを解明する方法として、所定時間水熱処理後のサンプルの微細構造を走査型電子顕微鏡(SEM)や水銀圧入法、窒素吸着法で評価し、結晶相の変化をX線回折(XRD)により評価した。

合成したサンプルの水蒸気の吸放出特性については、2種類の方法(湿度変動法、温度変動法)で評価を行った。温度を一定にした密閉箱中に、合成したサンプルを静置し、飽和塩溶液で湿度を変動させたときの、重量変化を天秤により測定した(湿度変動法、参照 JIS A 1470-1)。この測定により、合成したサンプルの湿度変動時の水蒸気の吸着・放出に対する応答性を評価できる。一方、温度変動法では、水蒸気量を一定にした密閉箱中にサンプルを同封し、温度・湿度を保持した。その後、24 時間周期で、15-30℃の温度範囲でサインカーブを描くように温度変化させたときの密閉箱内部の湿度変化を測定した(参照 JIS A 1470-2)。これにより、温度変化時の飽和水蒸気圧変化に伴う湿度の変動を調べることができ、合成したサンプルの調湿性能を評価できる。

有害ガス吸着特性評価として、ガスバック法を用いた吸着試験を行った。アンモニアガス、ホルムアルデヒドガスを対象ガスとした。

4. 研究成果

出発原料に汎用的なメタカオリナイト(Al₂O₃・2SiO₂)、消石灰、石英を用いて、水熱処理を行うと、強度発現阻害因子として考えられているhidroゲネットが、出発原料の溶解により生成したが、10MPa以上の曲げ強度が有する固化体の作製に成功した。成型体作成時の成型圧を制御することにより、水熱固化中に生成するhidroゲネットの大きさ(ナノメートルサイズ)や形状(板状・球状)を制御することができ、これまでに問題となっていたhidroゲネットを水熱固化体の強度発現因子として作用させることを見出した。また、窒素ガス吸着法により、作製した水熱固化体は、ナノ細孔を多数有するものであり、成型圧の制御により、容易に水熱固化体の細孔の大きさや容量を制御することが可能となった。生成したナノ細孔は、hidroゲネットの絡み合い構造の間隙に起因した。合成した材料の応用として、室内空間を快適にする調湿材料を検討した。湿

度変動法による水蒸気の吸着放出試験では、合成した固化体は迅速に水蒸気を吸着、あるいは、放出することを見出した。さらに、温度変動法により湿度制御特性を評価した結果、市販材料に比較し、湿度変動幅は小さくなり、優れた調湿性能を有することが示された。

これまでに水蒸気の吸放出時の細孔の大きさと相対湿度の関係は Kelvin 式によって説明することができ、細孔容量が大きいほど、各湿度において吸着量が多いと考えられていたが、その詳細な水蒸気の吸着メカニズムについては議論されていない。水蒸気の吸着・脱着試験結果より、材料を構成する素材が同じ場合では、細孔容量のみに依存した。しかしながら、材料が異なると、材料の細孔容量に依存せず、水蒸気と材料の親和力や細孔径分布が、水蒸気の吸放出特性に対して重要な役割を担うことを、Langmuir 式や固体核磁気共鳴法による測定により解明した。また、湿度変動法における水蒸気の吸着・脱着挙動は、McBain 式より水蒸気の拡散と、その後のナノ細孔内への吸着によるものと推測された。今後、新規な調湿材料の設計指針として、水蒸気と親和力が高い素材を選定し、水蒸気の拡散に寄与するマイクロメーターオーダーの細孔が存在し、毛細管凝縮に寄与するナノメーターサイズの細孔が多数存在する微細構造を有する多孔体を提案できる。

Al 成分を多く含有するアロフェンは、ナノサイズの中空粒子であり、その殻構造は多孔質であるために、イオン交換や保持能、水分保持特性に優れているが、粉体でありために、応用しにくい問題点がある。焼結による固化は困難であることが報告されており、本提案における水熱プロセスは、アロフェンの得意な構造を保持しながら固化するのに効果的であると考えられる。アロフェンに消石灰を添加し、成型体を作成後、水熱処理を行うと、アロフェンは非晶質であり、反応性が高いために、120℃以上の処理温度となると、アロフェン自身が溶解することによって、固化体を得られなかった。しかし、80℃以下の場合では、アロフェンの構造が保持され、固化体を作製することに成功した。アロフェンを構成物としたバルク体の合成に世界で初めて成功し、様々な環境分野での応用が期待できる。

上述のように、材料の反応性と析出物の形態や量を制御することが、固化体の作製には重要であることを見出した。成型体を作製し、水熱処理を行うことで、粒子間に生成した析出物を強度発現因子として作用させる材料設計をもとに、優れた特性を有するが固化ができないために応用されにくかったゼオライトやアロフェン、ケイソウ土のような初性的にナノ細孔を有する天然資源の固化を行

った。

天然のケイソウ土、天然のゼオライトでは、消石灰を適量添加し、水熱合成を行うことで、トバモライト($5\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)を主相とした結晶が、成型体中の粒子間に多数生成し、バインダーとしての役割を担うことで適度な強度を有する固化体を合成できることを明らかとした。出発原料に用いた素材の溶解析出反応によるトバモライトの生成が、強度発現に生成に寄与し、トバモライト結晶の析出による絡み合い構造により、ナノサイズの微細な細孔が形成され、トバモライトの粒子サイズによって、その細孔構造が制御できた。これらの合成した固化体は、ナノサイズの細孔が新たに付与されたことにより、出発原料である天然のケイソウ土やゼオライトよりも高い水蒸気吸着特性を示した。また、市販の調湿材料と合成した固化体を、温度変動法・湿度変動法により比較実験を実施した結果、合成したサンプルの方が、高い調湿性能を有することが示された。ゼオライトを用いて合成した固化体は、アンモニアガスやシックハウス症候群の原因物質であるホルムアルデヒドを短期間で吸着した。これは、ゼオライト単体よりも優れた特性を示しており、高い有害ガス吸着特性を有することを明らかにした。一方、ケイソウ土を用いて合成した固化体は、水浄化用フィルターとしての応用を検討しており、擬似汚水として、メチレンブルー溶液を用いた吸着特性を評価した結果、水浄化剤として用いられているケイソウ土単体よりも吸着特性が向上した。これらの結果より、ゼオライト、あるいは、ケイソウ土とトバモライトを複合化することが吸着特性改善に寄与したと考えられる。

本研究で実施した天然資源を用いた低環境負荷プロセスで、多孔質化、および、高機能化することは、これまでに報告例はなく、新規環境材料として注目されるとともに、今後のものづくりイノベーションに繋がるものと期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 9 件)

1. H. Maeda and E. H. Ishida, "Water vapor adsorption and desorption on materials hydrothermally solidified from clay minerals", *Journal of the American Ceramic Society*, 査読有, in press.
2. H. Maeda and E. H. Ishida, "Water vapor adsorption and desorption of mesoporous materials derived from metakaolinite by hydrothermal treatment", *Ceramic*

International, 査読有, Vol. 35 (2009) pp. 987-990.

3. H. Maeda, Y. Hashimoto, and E. H. Ishida, "Solidification mechanism of allophone by hydrothermal reaction", Applied Clay Science, 査読有, Vol. 44 (2009) pp. 71-74.

4. H. Maeda, T. Okada, and E. H. Ishida, "Hydrothermal solidification of zeolite/tobermorite composites", Journal of the Ceramics Society of Japan, 査読有, Vol. 117 (2009) pp. 147-151.

5. H. Maeda and E. H. Ishida, "Water vapor adsorption and desorption of mesoporous materials derived from metakaolinite by hydrothermal treatment", Ceramic International, 査読有, Vol. 35 (2009) pp. 987-990.

6. Z. Jing, H. Maeda, K. Ioku, and E. H. Ishida, "Hydrothermal synthesis of mesoporous materials from diatomaceous earth", AICHE Journal, 査読有, Vol. 53 (2007) pp. 2114-2122.

7. H. Maeda, T. Yamazaki, K. Ioku, and E. H. Ishida, "Hydrothermal preparation of solidified materials from metakaolinite, quartz and slaked lime", Journal of the Ceramics Society of Japan, 査読有, Vol. 115 (2007) pp. 447-449.

8. Z. Jing, F. Jin, N. Yamasaki, and E. H. Ishida, "Hydrothermal synthesis of a novel tobermorite-based porous materials from municipal incineration bottom ash", Industrial and Engineering Chemistry Research, 査読有, Vol. 46 (2007) pp. 2657-2660.

9. Z. Jing, F. Jin, T. Hashida, N. Yamasaki, and E. H. Ishida, "Hydrothermal solidification of blast furnace slag by formation of tobermorite", Journal of Materials Science, 査読有, Vol. 46 (2007) pp. 2657-2660.

[学会発表] (計 3件)

1. H. Maeda, "Investigation of water vapor adsorption on humidity controlling materials", IUMRS-ICA 2008, 2008/12/9, Nagoya.

2. H. Maeda, "Hydrothermal synthesis of mesoporous materials derived from metakaolinite", International symposium on ecotopia science, 2007/11/24, Nagoya.

3. H. Maeda, "Preparation of hydrothermally solidified materials with humidity control properties", 7th pacific rim conference on ceramic and glass

technology, 2007/11/13, Shanghai, China.

[図書] (計 0件)
なし

[産業財産権]
○出願状況 (計 1件)
名称: 無機水熱固化体およびその製造方法ならびに水熱固化体を使用したもの
発明者: 石田秀輝、景鎮子、前田浩孝、古川柳蔵、岡田大邦、鈴木浩一
権利者: 鈴木浩一
種類: 特許権
番号: 特願 2008-074333
出願年月日: 平成 20 年 3 月 21 日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計 0件)
なし

[その他]

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 秀輝 (ISHIDA HIDEKI)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号: 10396468

(2) 研究分担者

井奥 洪二 (IOKU KOUJI)
東北大学・大学院環境科学研究科・教授
研究者番号: 60212726

前田 浩孝 (MAEDA HIROTAKA)
東北大学・大学院環境科学研究科・助教
研究者番号: 20431538

(3) 連携研究者

なし