

平成21年 3月31日現在

研究種目：基盤研究(B)
 研究期間：2007～2008
 課題番号：19360355
 研究課題名（和文） 氷晶テンプレート法による水質維持・管理用高効率デバイスの開発
 研究課題名（英文） Development of High Performance Devices for Water Quality Control and Management
 研究代表者
 向井 紳 (MUKAI SHIN)
 北海道大学・大学院工学研究科・教授
 研究者番号：70243045

研究成果の概要：

水資源の水質を維持管理するためには、まず現状を正確に代表する検体を定期的にサンプリングし、サンプリングをした検体の成分を正確に分析し、その結果有害物質等が含まれていることが明らかとなれば、それを除去して浄化する手段を考えなければならない。本研究では研究代表者らが開発した氷晶テンプレート法を利用し、簡便な方法でサンプリングが可能な微量環境物質濃縮デバイス、流体に対する抵抗が低い分析や浄化に利用可能な吸着デバイスそして水質管理に利用可能なイオン交換デバイスを試作し、その高い性能を実証した。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	12,500,000	3,750,000	16,250,000
2008年度	2,300,000	690,000	2,990,000
年度			
年度			
年度			
総計	14,800,000	4,440,000	19,240,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・反応工学・プロセスシステム

キーワード：ゾルーゲル法、一方向凍結法、凍結ゲル化法、カーボンゲル、シリカゲル、ゼオライト、イオン交換樹脂

1. 研究開始当初の背景

水資源の水質を維持管理するためには、まず現状を正確に代表する検体を定期的にサンプリングし、サンプリングをした検体の成分を正確に分析し、その結果有害物質等が含まれていることが明らかとなれば、それを除去して浄化する手段を考えなければならない。これら一連の作業の全てに多孔質材料を利用したデバイスは不可欠であるが、それぞ

れの目的に応じてマクロ孔、メソ孔、ミクロ孔のサイズと割合がテーラーメイドにコントロールされた材料を利用するのが理想である。

水質の維持管理のためのデバイスで利用される多孔質材料に求められる性能は共通しているものが多い。多孔質材料の機能はほとんどがその表面で提供されるため、高い表面積が求められるのは当然であるが、気体と比較して粘度が高い水を処理ことになるた

め、圧力損失を極限まで低くして使用時の動力コストを抑制することも求められる。さらに、材料を利用する際も、再生する際も、応答が速い方が当然有利であるため、材料内の拡散距離が短い方が好ましい。しかし、例えば粒子状材料内の拡散距離を短くしようとして径を小さくすると、使用時の圧力損失が非常に高くなってしまふ等、これらの条件を全て同時に満たすのは非常に困難である。壁厚が1 μm 以下で流路サイズが μm オーダーの多孔質マイクロハニカムであれば全ての条件をある程度満たすことは可能であると思われる。しかし、従来の技術ではこのようなマイクロハニカムを作製することは不可能である

2. 研究の目的

研究代表者らは比較的柔らかいシリカ等の湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結することで、多孔質材料のマイクロハニカムが作製可能であることを見出した。“氷晶テンプレート法”と名付けたこの方法では、凍結を行う際に材料中に比較的均一な μm オーダーの径を持つ氷晶が規則正しく配向して成長し、これらの氷晶が実質的に鑄型となってゲルが理想に近い形状に成型される。この手法の特許は既に申請している(特開 2004-307294)。

そこで本研究では開発した手法を利用して、高度な構造制御が求められる水質維持管理用の高効率デバイスの開発を目的に実施した。

3. 研究の方法

[氷晶テンプレート法]

本研究では全ての試料を氷晶テンプレート法を利用して作製するため、まずはその方法の概略を説明する。氷晶テンプレート法は湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結することによりゲルをマイクロハニカム状に成型する手法である。具体的にはチューブ状の容器内に湿潤ゲルを作製し、定速モーターなどを利用して一定速度で低温に保たれた冷媒中に挿入することにより試料内部に配向した氷の微小な柱状結晶を成長させる。凍結後、低温で試料を保つことにより氷がテンプレートとなっている状態でエージングを行う。その後試料を解凍して乾燥を行うが、乾燥工程には材料の収縮を抑制するために凍結乾燥を利用する。その際の乾燥効率を上げるために、乾燥前に試料中の水を、低温での蒸気圧が比較的高く、表面張力が低い t-ブタノールで置換する。

[構造精密制御法の確立]

まずは調製条件調節による構造精密制御

の可能性について検討を行った。検討を行う条件は原料混合比、凍結温度、凍結速度などである。これらの条件を調節することにより、主に μm オーダーの構造(ハニカム開口径等)の制御を目指した。次に試料を解凍した後、乾燥する前に温度、pH が制御された溶液中でエージングし、Ostwald 熟成を利用することにより、nm オーダーの構造(マイクロ/メソ孔サイズ)の制御を試みた。これらの検討を通して、マイクロハニカムの μm オーダーの構造と nm オーダーの構造とを精密にそして独立に制御する手法の確立を目指した。

[微量環境物質濃縮デバイスの開発]

微量環境物質濃縮デバイスとは環境サンプリングのために用いられ、実質的にはシリンジ針内に多孔質材料を充填したものである。このデバイスは次のように使用される。まず、一定量の検体試料をサンプラー等によりデバイス内を通過させ、分析対象物を吸着剤内に濃縮させる。次にデバイスを少量の脱着用ガスが充填されたシリンジへ付け替え、通常の要領で脱着用ガスをデバイス経由でガスクロマトグラフに注入する。この時インジェクションポートの熱により分析対象物が脱着し、カラムに導入され、正確に定量される。つまり、このサンプリングデバイスを利用することで、非常に簡便な方法により希薄成分の定量が可能となる。しかし、シリンジ針内の流路は狭く、容積も小さいため、このデバイスで利用される吸着剤には高い吸着容量、高い応答性そして低い圧力損失が求められる。これらの点を考慮すると、氷晶テンプレート法で作製されるマイクロハニカムはこのデバイスに対して理想的な構造を有している。そこで確立したマイクロハニカム製造技術を狭小流路内の湿潤ゲルに適用することでデバイスを試作し、その性能を評価した。

[低圧損型吸着デバイスの開発]

吸着剤を利用した水処理では、微量の汚染物質を含む水を大量に精製しないといけないケースがほとんどである。少量の吸着剤で大量の水が処理できるのが理想であるが、処理の際には対象の水は全て処理に用いる吸着デバイスを通させないといけないため、効率が低い処理を行うには吸着剤の圧力損失を極限まで低下させる必要がある。マイクロハニカムの場合、ハニカム開口径を大きくすることで圧力損失は小さくすることが可能であるが、大きくすることで全体の容積が増加するため、圧力損失と容積のバランスが取れるようにハニカム開口径を調節する必要がある。そこで、開発した構造制御法でハニカム開口径がコントロールされた試料を作製する。次にそれぞれの試料を利用して水

処理用のカラムを実際に作製し、その流動特性と吸着性能を評価した。

[低圧損型イオン交換デバイス]

水質の維持管理には吸着デバイスとともにイオン交換デバイスも広く使用されている。そこで、本研究の最後にはイオン交換能を有するデバイスの開発を行った。現在までに氷晶テンプレート法を利用して、有機ゲルであるレゾルシノールーホルムアルデヒド (RF) ゲルをマイクロハニカム状に成型することに成功している。そこで今回の検討では、RF ゲルと類似の構造を有するフェノール系強酸カチオン交換樹脂を用いた。

4. 研究成果

[構造精密制御法の確立]

構造精密制御についてはまず、ハニカム開口径の制御について検討を行った。ここでは、一方向凍結と類似の現象である金属融液の一方向凝固を参考にした。金属融液の一方向凝固においては凝固後に現われる柱状晶の間隔は凝固速度 R と凝固面の温度勾配 G の積の逆数に比例することが明らかにされている。これを凍結に当てはめると R は凍結速度 r と取ることができ、 G は室温と凍結温度 T_f との差に比例すると考えることができる。よって、マイクロハニカムの開口径は $1/\{r(298-T_f)\}$ に比例することが予想される。実際に凍結速度と凍結温度を変化させて得られたハニカムの開口径を測定した結果、予想したようにパラメータ $1/\{r(298-T_f)\}$ に対し、開口径はほぼ直線的に増加することが分かった(図1)。すなわち、マイクロハニカムの開口径は凍結条件で制御可能であることが明らかとなった。

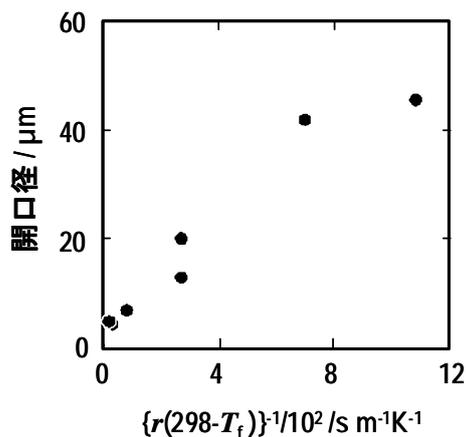


図1 結条件と開口径の関係

続いてハニカム壁内部の細孔構造の制御について検討を行った。一般的に、シリカ等

のゲルは湿潤状態でエージングすることにより、ゲルを構成しているナノ粒子の溶出・再析出が促進され、この現象を利用することにより細孔径をコントロールすることが可能である。そこで、一方向凍結ゲル化後、解凍したマイクロハニカムを、アンモニアで pH を調節した水溶液の中に入れ、90°C でエージングを行い、細孔構造の変化を調べた。pH を一定としてエージング時間を変化させた場合のメソ細孔径分布の変化を図2に示す。解凍後にエージングを行うことで、ハニカム壁内部の細孔構造を、連続的に変化させることが可能であることが明らかとなった。エージング時間を一定として pH を変化させた場合でも、同様な制御が可能であることも確認している。いずれの場合においても、細孔構造制御のためのエージングを開始する段階ではハニカム開口径は既に決まっているため、得られた結果はハニカム開口径の制御とは独立に細孔構造が制御可能であることを示している。

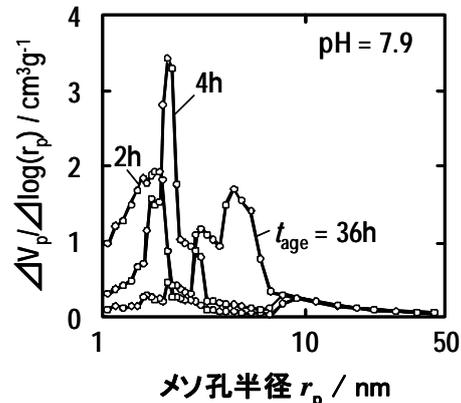


図2 凍結後エージングによる細孔構造制御

[微量環境物質濃縮デバイスの開発]

最初のデバイスとしてまずは水質維持に欠かせないサンプリングデバイスである微量環境物質濃縮デバイスを試作した。水に含まれる環境物質は非常に希薄であるため、その分析には濃縮デバイスが必要となる。最近サンプルをバイアルに入れた際に、気化してヘッドスペースに現れる物質を濃縮して分析する手法が開発されている。この手法は非常に簡便でありながら、正確な定量分析が可能である。そこで、この手法に必要なサンプリング用濃縮デバイスの開発を目指した。このデバイスは実質的にはシリンジ用の針の中に吸着材を充填したものである。針の内径はせいぜい数百 μm であるため、現在は吸着材をシリンジ内壁にコーティングするか、吸着材の微粒子を充填するかのいずれかの方法によりデバイスが作製されている。しかし、前者の方法で得られたデバイスは吸着容量が限られており、後者の方法ではデバイスの

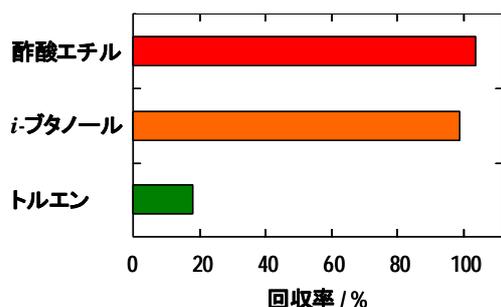


図3 試作デバイスの性能

圧力損失が非常に大きくなってしまいます。これらの問題はマイクロハニカム状の吸着材を代わりに充填することで解決できる。

開発した技術を用いればこのように改良されたデバイスが容易に作製できるものと考えられるため、その検証を行った。具体的には通常の試料作製法の中で、原料シリカゾル中にシリンジ針を挿入して、デバイスを作製した。このように得られたデバイスは通気度が非常に高いにもかかわらず、図3に示すように親水的な部位を有する物質に関しては確実に濃縮し、定量できることが分かった。

[低圧損型吸着デバイスの開発]



図4 低圧損型吸着デバイスの断面写真

汚染された水は基本的にろ過と吸着により浄化される。吸着法による処理ではカラムを利用した連続処理が有利であるが、その際に用いられるカラムの圧力損失が低い方が望ましいことは言うまでもない。また、カラムは再生して再利用できるのが理想であるが、それには早い吸脱着速度が実現できるカラムが有利である。一方、分析用のカラムでは、カラム内の吸着剤内の拡散距離を短く保つために、微小径の粒子状に成型された材料を利用する場合がほとんどである。このような充填カラムを利用すると、圧力損失が非常に大きくなってしまいます。

水晶テンプレート法により作製されるマ

イクロハニカムは材料内の拡散距離が短いにもかかわらず、流体を通過させた際の圧力損失は非常に小さい。よって浄化用や分析用の吸着デバイスとして高い能力を発揮するものと予想される。

カラムを作製する際に、カラム壁とマイクロハニカムの中にマイクロハニカムの流路サイズよりも大きな隙間が存在すると、カラムに流体を通過させた際に隙間への偏流が起きてしまい、マイクロハニカムはその高い性能を十分に発揮することが困難となる。そこで、実際にステンレスカラム内にマイクロハニカムが充填されたようなデバイスを試作した。その結果、図4に示すようにカラム壁とマイクロハニカムの間に問題となる隙間が存在しないようなカラムが作製可能であることが確認できた。このカラムに流体を通過させた際に生じる圧力降下を測定したところ、実測の圧力降下はマイクロハニカムがそのマクロ孔の平均サイズの内径を有するキャピラリーを束ねたようなマルチキャピラリー構造を有していると仮定して推算される圧力降下と同程度であることが確認できた。この結果はマイクロハニカム内のマクロ孔の屈曲や閉塞がほとんどないことを示唆する。また、この圧力降下を拡散距離が同程度の粒子を充填したカラムで生じる値と比較すると、100 分の一以下であることも分かり、マイクロハニカムが期待していたような流動特性を有していることが確認できた。

吸着実験により、カラム内に充填されたマイクロハニカムは開発した細孔制御技術により、ミクロ孔のみが主に発達した材料からメソ孔のみが主に発達した材料まで作り分けることが可能であることも確認した。これにより浄化用途から分析用途まで、水質の維持管理に必要なカラムの作製が可能であることが明らかとなった。

[低圧損型イオン交換デバイス]

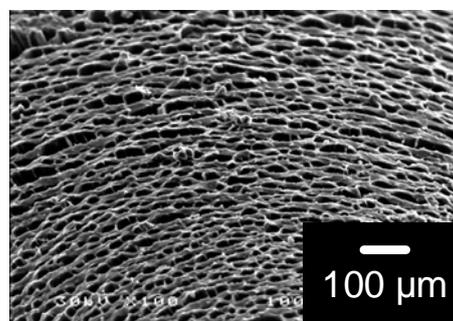


図5 低圧損型イオン交換デバイスの断面SEM像

フェノール系強酸カチオン交換樹脂に氷

晶テンプレート法を適用して得られた代表的な試料のSEM像を図5に示す。試料全体の形状は前駆体である湿潤ゲルの形状を保持した円柱状であったが、図より試料がマイクロハニカム構造を有することが確認できる。よって氷晶テンプレート法を利用することで、フェノール系強酸性カチオン交換樹脂をマイクロハニカム状に成型可能であることが分かった。

滴定により試料のイオン交換能を評価した結果、滴定曲線の形より試料が強酸性のカチオン交換樹脂であることが確認できた。

水溶液を利用した流通実験により、得られた試料の圧力損失が非常に低いことを確認した。また、材料内の拡散距離が非常に短いため、比較的高い流速でもデバイス内の樹脂のイオン交換能力の95%以上を利用できることも確認できた。

以上より、氷晶テンプレート法を用いることにより、強酸性のマイクロハニカム状イオン交換体が作製可能であることが明らかとなった。

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1件)

- ① S. R. Mukai, H. Nishihara and H. Tamon “Morphology Maps of Ice-templated Silica Gels Derived from Silica Hydrogels and Hydrosols,” 査読有, Microporous and Mesoporous Materials, 116, 166-170 (2008).

[学会発表] (計14件)

(海外)

- ① S. R. Mukai, Y. Yao, S. Murata and I. Yamada, “Production of Monolithic Silica Microhoneycombs with Various Dimensions Using the Refrigerant Ascending Type Ice Template Method,” The IUMRS International Conference in Asia 2008 2008年12月9日, 名古屋国際会議場, 名古屋市
- ② S. R. Mukai, S. Murata, K. Onodera and I. Yamada, “Synthesis of a Zeolite Column with a Monolithic Microhoneycomb Structure Using the Ice Template Method,” AIChE 2008 Annual Meeting, 2008年11月20日, フィラデルフィアコンベンションセンター, フィラデルフィア市(米国)

- ③ S. Murata, K. Onodera, I. Yamada, and S. R. Mukai, “Characterization of Monolithic Zeolite Microhoneycombs Prepared Through the Ice Template Method,” 8th Japan-Korea Symposium on Materials and Interfaces, 2008年11月6日, 京王プラザホテル, 札幌市

- ④ S. R. Mukai, S. Murata, K. Onodera, A. Eguchi, Y. Yao and T. Masuda, “Synthesis of Monolithic Columns Equipped with a Hierarchical Pore System of Micro/Mesopores and Macropores Using the Ice Template Method,” Symposium on Preparative and Industrial Chromatography and Allied Techniques 2008, 2008年9月28日, スイス連邦工科大学チューリッヒ校, チューリッヒ市(スイス)

- ⑤ S. R. Mukai, M. Hashimoto and S. Murata, “Synthesis of a Unique Monolithic Silica Microhoneycomb Including 12-Molybdophosphoric Acid Using the Ice Templating Method,” 20th International Symposium on Chemical Reaction Engineering, 2008年9月8日, 国立京都国際会館, 京都市

- ⑥ S. R. Mukai, S. Murata, K. Onodera, A. Eguchi, H. Wada and K. Kotera, “Synthesis of Porous Silica with Unique Morphology in Narrow Passages Using the Ice Templating Method,” AIChE 2008 Spring National Meeting, 2008年4月8日, New Orleans Convention Center, ニューオーリンズ市(米国)

- ⑦ S. R. Mukai, “Carbon Gels with Unique Morphologies and Their Applications,” CESEP 07, 2007年9月4日, Conference Centre, クラコフ市(ポーランド)

(国内)

- ⑧ 小野寺和房、村田真哉、山田泉、向井紳、「氷晶テンプレート法を用いて作製したシリカマイクロハニカムの構造解析」、第22回日本吸着学会研究発表会、2008年10月24日、九州大学(春日市)
- ⑨ 橋本昌俊、村田真哉、山田泉、向井紳、「氷晶テンプレート法を用いたヘテロポリ酸固定化シリカマイクロハニカムの製造」、2008年10月24日、九州大学(春日市)

- ⑩ 村田真哉、小野寺和房、山田泉、向井紳、
「氷晶テンプレート法による規則配列マ
クロ孔を有するゼオライト粒子成型体の
創製と特性解析」、第102回触媒討論会、
2008年9月24日、名古屋大学(名古屋市)
- ⑪ 村田真哉、小野寺和房、向井紳、「氷晶テ
ンプレート法によるマイクロハニカム状
ゼオライト粒子成型体カラムの開発」、化
学工学会第73年会、2008年3月17日、
静岡大学(浜松市)
- ⑫ 橋本昌俊、村田真哉、向井紳、「液相反応
用固体酸触媒として利用可能なヘテロポ
リ酸包含シリカマイクロハニカムの創製」、
触媒学会第100回触媒討論会、2007年9
月17日、札幌コンベンションセンター(札幌市)
- ⑬ 小野寺和房、村田真哉、向井紳、「氷晶テ
ンプレート法により作製したマイクロハ
ニカム状ナノ粒子成型体の構造制御」、化
学工学会第39回秋季大会、2007年9月
14日、北海道大学(札幌市)
- ⑭ 橋本昌俊、村田真哉、向井紳、「氷晶テン
プレート法によるヘテロポリ酸包含シリ
カマイクロハニカムの創製」、化学工学会
第39回秋季大会、2007年9月14日、北
海道大学(札幌市)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

向井 紳 (MUKAI SHIN)
北海道大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：70243045

(2) 研究分担者

辻 俊郎 (TSUJI TOSHIRO)
北海道大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：30163794

(3) 連携研究者

なし