

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 17 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24760626

研究課題名(和文)ゼオライトナノシートを単層集積させたマイクロ反応デバイスの創成

研究課題名(英文)Preparation of microreactor-type solid catalysts via immobilization of zeolite nanosheets

研究代表者

荻野 勲(Ogino, Isao)

北海道大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60625581

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円、(間接経費) 1,050,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ゼオライトの微粒子をマイクロチャネル壁面に集積固定化することで、ゼオライトの分子認識能とマイクロリアクターの機能を併せ持った高度な機能を有する固体触媒材料の創製に取り組んだ。ゼオライト微粒子として、ゼオライトナノシートやゼオライトナノクリスタルを用い、マイクロチャネルを有する担体の前処理条件や、ゼオライト微粒子の固定化手法を検討することにより、目標とする固体触媒の開発を行った。

研究成果の概要(英文)：This research aims to synthesize high-performance solid catalysts via immobilization of zeolite nanosheets or nanocrystals, which exhibit molecular recognition properties, on the microchannels of a solid support. We investigated the pre-treatment conditions of the solid support as well as immobilization methods and successfully prepared a solid catalyst, which potentially exhibits the aimed catalytic properties.

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：化学工学 反応・分離工学 触媒

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトナノシートやゼオライトナノクリスタルなどのゼオライト微粒子は、粒子内マイクロ孔内の拡散距離が通常の方法で合成されるゼオライト粒子より短い。そのため、基質の低拡散抵抗の観点から触媒として利用する上で魅力的な材料と考えられる。しかし、こうしたゼオライト微粒子は再凝集しやすく、そのため実際の使用においては本来の性能を最大限に利用しきれないことが予想される。そこで、例えばゼオライトナノシートのシート層間にアモルファスシリカなどをピラーとして導入し層間を拡張することで、層間を利用できる触媒材料の開発が行われてきた。

2. 研究の目的

本研究では、ゼオライトナノシートやナノクリスタルの性能を最大化し、かつ新たな機能を付加した材料の開発を目指すことを目的とした。より具体的には、ゼオライト微粒子をマイクロチャンネル(直状でマイクロメートルオーダーのマクロ孔)壁面に薄層で集積固定化することで、微粒子内マイクロ孔への基質アクセス性を確保し、かつマイクロチャンネル自体の機能(迅速な物質移動や基質のシャープな滞留時間分布)をあわせもった材料の開発を目指した。

3. 研究の方法

最初に、平滑ガラス基板へのゼオライトナノクリスタル集積固定化を検討し、その結果を踏まえてマイクロチャンネル流路壁面への固定化検討を行った。ゼオライトナノクリスタルは、非イオン性界面活性剤を使用して合成されたものを用いた。

(1) 平滑ガラス基板上への固定化

ゼオライトの固定化に先立って、ガラス基板をカチオン性ポリマーで処理することも検討した。処理後のガラス基板を、ゼオライトナノクリスタル分散溶液に浸漬してその表面に固定化を行った。

(2) マイクロチャンネル流路への固定化

マイクロチャンネル流路への固定については、マイクロチャンネルを多数保有するモノリス型担体(マイクロハニカム型担体)を選択した。この担体は、シリカの湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結し、その際に生成するロッド状の氷晶がゲル中でマイクロチャンネルを生成するテンプレートとして作用する。本研究では、シリカ系のマイクロハニカム型モノリス体を合成し、固定化に先立ってその前処理条件についても検討した。

4. 研究成果

(1) 平滑基板上への固定化

石英ガラス平滑基板をメタノール/塩酸及び濃硫酸により洗浄し、さらにカチオン性高

分子電解質(ポリ塩化ジメチルアンモニウムもしくはポリエチレンイミン)とアニオン性高分子電解質(ポリスチレンスルホン酸)によって表面処理を施した。その後、処理したガラス基板をゼオライトナノクリスタルの分散液に浸し固定化を行った。種々検討した結果、カチオン性高分子電解質で前処理することでナノシートが基板の上に集積できることがわかった。

(2) マイクロチャンネル壁面上への固定化
マイクロハニカム型シリカモノリス体へのゼオライトナノクリスタル固定化については、シリカの高分子電解質による表面処理の有無、シリカの焼成条件、固定化に使用するゼオライト分散水溶液の濃度などを中心に種々検討した。その結果、1273Kで焼成したマイクロハニカム型シリカモノリス体中のマイクロチャンネル上に約11wt%のゼオライトを含浸法により固定化できることがわかった。得られた試料のSEM観察により、固定化されたゼオライト微粒子は、マイクロチャンネルを閉塞することなく数層程度の厚み(数100nm)をもって固定化されていることが確認された(図1)。

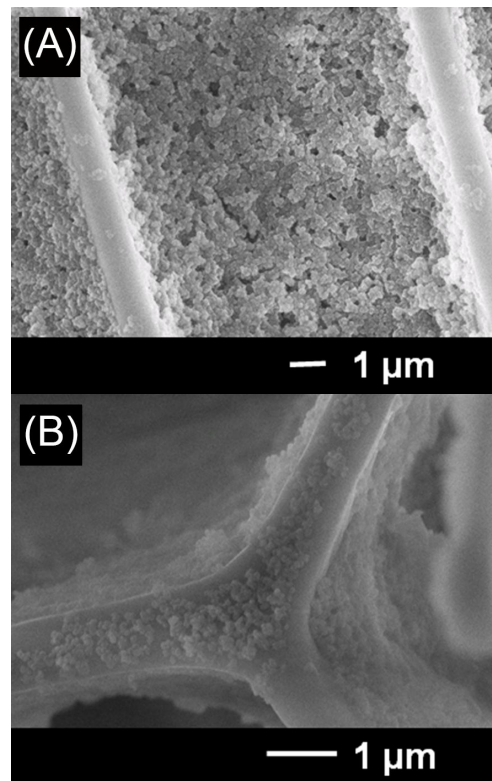


図1.ゼオライトナノクリスタルを固定化したマイクロハニカム型シリカのSEM像:(A)マイクロチャンネル縦断面(B)モノリス横断面

固定化後のシリカモノリス体に水を流通させ、圧力損失を測定した所、モノリス体中のマイクロチャンネル平均開口径にHagen-Poiseuilleの法則を適用して計算される圧力損失と良い一致を示した。この結果

は、ゼオライト微粒子によってマクロ孔の閉塞がほとんど起こっていないことを示唆するものと考えられる。また、水の流通時にゼオライト微粒子の脱離は観測されなかった。

氷晶をテンプレートとして調製したシリカ系マイクロハニカム型モノリス体は、通常ハニカム壁内がマイクロポーラスであり、比較的機械的強度が低い。しかし、1273Kで焼成した試料を窒素吸着測定により測定したところ、ハニカム壁内のミクロ孔が完全に消失することがわかった。そして、ミクロ孔の消失により、モノリス体は約10 kg/cm²の高い機械的強度を示すことが分かった。一方で、焼成後もマイクロハニカム構造は保持されており、マイクロチャンネル流路へのゼオライト固定化を行うことができた。ゼオライトナノクリスタルを固定化した後のハニカム体はマイクロ孔が発達し、担持量と窒素吸着データから、固定化試料中のマイクロ孔容積は、固定化したゼオライトのマイクロ孔容積に相当することが分かった(図2参照、モノリス体の吸着量は固定化されているゼオライト単位重量あたりに変換している)。

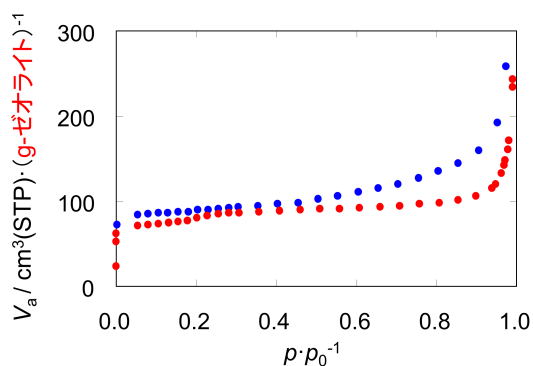


図2. 窒素吸着測定データ(吸着量はゼオライト単位重量あたり): ゼオライトナノクリスタル(●); ゼオライトナノクリスタルを固定化したシリカ系マイクロハニカム型モノリス体(●)

また、得られたハニカム体の酸点を滴定によって求めたところ、固定化されたゼオライト中に含まれる全酸点量とほぼ一致した。これらの結果から、ゼオライトにダメージを与えることなく固定化処理が行えたことが示唆された。

以上の結果をまとめると、含浸法を用い担体の前処理条件を最適化することで、ゼオライトナノクリスタルのマイクロチャンネル壁面への固定化に成功した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 3件)

Isao Ogino, Yuya Yokoyama, Shinichiro Iwamura, Shin R. Mukai: "Exfoliation of Graphite Oxide in Water without Sonication: Bridging

Length Scales from Nanosheets to Macroscopic Materials" Chem. Mater. 26, 3334-3339 (2014), 査読有
Isao Ogino, Einar A. Eilertsen, Son-Jong Hwang, Thomas Rea, Dan Xie, Xiaoying Ouyang, Stacey I. Zones, Alexander Katz: "Hetero-Atom Tolerant Delamination of Layered Zeolite Precursor Materials" Chem. Mater. 25, 1502-1509 (2013), 査読有
Takanobu Masuda, Isao Ogino, Shin R. Mukai: "Immobilization of Magnesium Ammonium Phosphate Crystals within Microchannels for Efficient Ammonia Removal" Water Sci. Technol. 67, 359-365 (2013), 査読有

〔学会発表〕(計 12件)

Isao Ogino, Daiki Andoh, Yoshitaka Satoh, Shinichiro Iwamura, Shin R. Mukai: "Synthesis of a Non-Conventional Monolithic Catalyst for Continuous Flow Reaction Systems" 247th ACS National Meeting & Exposition, (2014/3/19), Dallas, USA

Isao Ogino, Daiki Andoh, Shin R. Mukai: "Microreactor-Type Catalytic Material Synthesized by Immobilizing Nanosheets of Mg-Al Layered Double Hydroxides in a Monolithic Silica" The Sixteenth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysts, (2013/8/6), Sapporo, Japan

Isao Ogino, Kazuhiro Murakami, Yoshitaka Satoh, Shin R. Mukai: "Synthesis of a Honeycomb-Type Carbon-Based Acid Catalyst for Flow Reaction Systems" 23rd North American Catalysis Society Meeting, (2013/6/4), Louisville, USA

Isao Ogino, Yuki Miyoshi, Yoshitaka Satoh, Shin R. Mukai: "Strengthening on Monolithic Silica with Microhoneycombs Synthesized Using Ice Templating Method" The 6th International Conference on Multi-Functional Materials and Applications, (2012/11/23), Daejeon, Korea (Invited)

Yoshitaka Satoh, Isao Ogino, Shin R. Mukai: "Tuning the Hierarchical Pore Structure of Monolithic Silica Having Honeycomb Structure via the Ice Templating Method" The 6th International Conference on Multi-Functional Materials and Applications, (2012/11/23), Daejeon, Korea

Kazuhiro Murakami, Seiichiro Yoshida,

Masatoshi Hashimoto, Isao Ogino, Shin R. Mukai: "Synthesis of Silica Microhoneycomb-Immobilized Heteropoly Acid Catalyst for Liquid-Phase Esterification Reaction" 10th Japan-Korea Symposium on Materials & Interfaces, (2012/11/8), Kyoto, Japan

Isao Ogino, Stacey I. Zones, Alexander Katz: "General Heteroatom-Tolerant Method for Delamination of Layered Zeolite Precursors" ZMPC2012, (2012/7/30) Hiroshima, Japan

横山裕也, 荻野勲, 向井紳: "酸化グラフェンの新規調製法" 第40回炭素材料学会, 京都教育文化センター, 京都市, 平成25年12月5日

安藤大輝, 荻野勲, 向井紳: "マイクロリアクター型固体触媒の合成" 第112回触媒討論会, 秋田大学, 秋田, 平成25年9月9日

荻野勲: "二次元ゼオライトナノシートの合成" JPIJS 北海道・東北地区講演会, 北海道大学, 札幌市(招待講演), 平成25年1月29日

荻野勲: "ゼオライト層状前駆体の層剥離によるゼオライトナノシートの合成" トークインシャワー2012年, 直方いこの村, 直方市(招待講演), 平成24年9月9日

荻野勲: "ゼオライト層状前駆体の層剥離" 第52回オーロラセミナー, 十勝幕別温泉グラングリオホテル 幕別町(招待講演), 平成24年8月7日

〔産業財産権〕

出願状況(計 1件)

名称: 酸化グラフェン含有液の製造方法及びその利用

発明者: 向井紳, 荻野勲, 横山裕也

権利者: 北海道大学

種類: 特許

番号: 特願 2013-79572

出願年月日: 平成25年4月5日

国内外の別: 国内

〔その他〕

ホームページ等

<http://mde-cp.eng.hokudai.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

荻野 勲 (OGINO, Isao)

北海道大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号: 60625581