

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26289287

研究課題名(和文) 一方向凍結を利用した多孔質繊維のテンプレート合成と構造制御法の開発

研究課題名(英文) Template synthesis of porous fibers by using unidirectional freezing and development of structure-control method

研究代表者

田門 肇 (Tamon, Hajime)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30111933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,500,000円

研究成果の概要(和文)：一方向凍結を利用して、優れたナノ細孔特性と光触媒特性を有するチタニアクライオゲル繊維と種々のチタン含有率のチタニア シリカクライオゲル繊維を作製することに成功した。また、一方向凍結と水蒸気結晶化により、高結晶化度の中空状MFI型ゼオライト繊維を作製でき、構造規定剤濃度、水蒸気結晶化温度および水蒸気結晶化時間を用いて結晶化度、結晶粒径を独立制御できることが明らかとなった。次に、フェノールとホルムアルデヒドから作製した有機ゲルをバインダーとして利用すれば、繊維状のアルミナ焼結体を作製でき、一方向凍結条件とゾルへの超音波印加によって、モルフォロジーや細孔構造の制御が可能であることが分かった。

研究成果の概要(英文)：Titania cryogel fibers and titania-silica cryogel fibers with various titania contents were synthesized by using unidirectional freezing. Since the fibers prepared had higher BET surface areas and larger mesopore volumes than those of a commercial photocatalyst, P-25, they showed higher photocatalytic activity towards the decomposition of large organic molecules than P-25. Hollow fibers of MFI type zeolite with high crystallinity were also synthesized by unidirectional freezing and steam-assisted crystallization. Their degree of crystallinity and crystal size could be independently controlled by the concentration of structure-directed agency, the crystallization temperature and the crystallization time. Next, fibrous sintered bodies of alumina were synthesized by using organic gels prepared from phenol and formaldehyde as a binder. Their morphology and porous structure could be controlled by the conditions of unidirectional freezing and the application of ultrasonic wave to gels.

研究分野：分離工学

キーワード：一方向凍結 多孔質繊維 テンプレート合成 ゾルーゲル法 多孔構造制御

1. 研究開始当初の背景

多孔性材料はミクロ細孔内の拡散抵抗により本来の機能を十分に発揮できていないことが多い。そこで、充填時に流体の圧力損失が極めて小さい繊維状材料が注目されている。例えば、ゼオライトの場合、その特性を最大に引き出すには、任意の形状・大きさに成形する必要があるが、ゼオライトは自己焼結性が乏しいために従来の水熱合成法では微結晶の粉末しか得られない。そのため、有機高分子等のバインダーを用いて用途に適した形状・大きさに成形されているが、バインダーを使用することでゼオライトの性能低下などの問題が生じる。従って、ゲルやセラミックスを繊維状に成形する新しい手法を開発することは学術上、實際上重要な研究課題である。

著者らは、湿潤ゲルの一方向凍結によって成長する氷の結晶(氷柱)をテンプレートとしてマイクロハニカム状シリカゲルの合成に世界で初めて成功している(S. R. Mukai, et al., *Chem. Commun.*, 874, 2004; H. Nishihara, et al., *Chem. Mater.*, 17, 683, 2005)。本マイクロハニカムは、ミクロオーダーの流路から構成されており、気孔の連結性が極めて高い理想的な材料である。また、一方向凍結によってシリカゲル繊維の作製も可能である(S. Mukai, et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 63, 43, 2003)。これら著者らの一連の研究は世界的に高い評価を得ている(Z.-Y. Yuan and B.-L. Su, *Mater. Chem.*, 16, 663, 2006; M. C. Gutiérrez, et al., *Chem. Mater.*, 20, 634, 2008)。これまで培ってきた氷晶テンプレート法に関する知見は種々の材料の繊維状成形手法の確立に役立つ。

本研究では、ゲルの一方向凍結によって氷晶を成長させ、凍結乾燥によって繊維状に成形し、構造規定剤(Structure-Directing Agent: SDA)を使用して水蒸気雰囲気中で結晶化(W. Xu, et al., *Chem. Commun.*, 755, 1990; M. Matsukata, et al., *Topics in Catalysis*, 9, 77, 1999)、あるいは高温で焼成すれば、種々の多孔性繊維を作製できるという着想で研究を実施する。

2. 研究の目的

本研究は、担体やバインダーを使用することなく、多孔質繊維を製造する新しい方法を確立し、モルフォロジーと細孔構造の階層制御法を開発することを目的とする。具体的には、ゾルゲル重合で合成したゲルの一方向凍結により繊維状に成形する。また、必要に応じて結晶化操作あるいは焼結を促進する焼成操作を組み合わせることによって、クライオゲル繊維(チタニア,チタニア シリカ)、ゼオライト繊維、アルミナ焼結体繊維を作製する。

3. 研究の方法

氷晶成長を利用するテンプレート合成によって多孔質繊維を創製する。繊維の作製は、

ゲルの一方向凍結を用いた繊維の作製、繊維の結晶化あるいは焼結の2プロセスから成る。多孔質繊維の作製においては、一方向凍結による繊維状成形、内部多孔構造形成、十分な機械的強度の確保が重要である。これらの要求を満たす多孔質繊維を作製し、モルフォロジーと細孔構造の階層制御に関して実験的に検討し、吸着試験や光触媒試験を通して実用性を検討する。

(1) クライオゲル繊維の作製

チタニアクライオゲル繊維 (TCF)

チタニウムイソプロポキシド (TTIP) とエタノールを混合した溶液に、氷で冷却しながら 12 N 塩酸とエタノールの混合液を徐々に添加した。得られたチタニアゾルを透析チューブ(セルロース製,分画分子量 3500,直径 11.5 mm)に入れ,2 L の純水(脱イオンした蒸留水)で 48 h 透析(24 h 毎に純水を交換)することにより,透明なチタニア湿潤ゲルを合成した。その後,湿潤ゲルを純水で満たしたチューブ状のセルに入れ,一定速度($v_f=6 \sim 50$ cm/h)で冷媒($T_f=-196 \sim -50$ °C)中に挿入することにより試料内部に氷の柱状結晶を成長させた。解凍後,*t*-ブタノールで溶媒置換し,-10 °C で凍結乾燥することにより TCF を作製した。

チタニア-シリカクライオゲル繊維 (TSCF)

テトラメトキシシラン (TMOS) にエタノールを加えて攪拌した溶液に,1 N 塩酸を加え,1.5 h 攪拌して部分的に加水分解させた。その後,TTIP を加え,80 °C で攪拌しながら 2 h 還流した。最後に,1 N 塩酸を加えて完全に加水分解と重縮合反応を進行させることにより,チタニア-シリカ湿潤ゲルを合成した。原料組成はモル比で TMOS:エタノール:塩酸 = 1:3:0.1 に固定した。また,TMOS と TTIP の混合比を変化させることで,Ti 含有率が 5 mol%,10 mol%,20 mol% の3種類の TSCF を作製した。ゲル化後に適切な時間のエージングを行った試料をエタノール/純水の混合溶液(体積比 1/2)で洗浄した後,さらに純水で洗浄した。次に,湿潤ゲルを純水で満たしたチューブ状のセルに入れ,一定速度($v_f=6 \sim 50$ cm/h)で冷媒($T_f=-196 \sim -50$ °C)中に挿入することにより,試料内部に氷の柱状結晶を成長させた。解凍後,*t*-ブチルアルコールで溶媒置換し,-10 °C で凍結乾燥することにより TSCF を作製した。

(2) ゼオライトゲルの作製

SiO₂ 基準で 1.7 M のケイ酸ナトリウム水溶液(水ガラス)を調製し,強酸性イオン交換樹脂を用いて pH = 3 に調節した。30 °C でゲル化およびエージングを行った後,ゲルを液体窒素に 5 ~ 30 cm/h で挿入して一方向凍結を行った。凍結したゲルを解凍し,ゲル中の溶媒を *t*-ブチルアルコールで置換した後,-10 °C で凍結乾燥を行った。さらに,乾

燥したゲルを 800 °C で 2 h 焼成することで前駆体となるシリカゲル繊維を作製した。

所定濃度の SDA および必要に応じて $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ を混合した溶液にシリカゲル繊維を浸し、そのまま乾燥させることで SDA 含有前駆体繊維を調製した。担持量は溶液濃度によって調節した。この試料を蒸留水が入ったオートクレーブ内に、水とは直接触れないように設置し、110 ~ 180 °C において所定時間の水蒸気結晶化 (Steam-Assisted Crystallization: SAC) を行った。SDA には水酸化テトラプロピルアンモニウム (TPAOH) を用いた。結晶化後、SDA 除去のため、得られた試料を 600 °C で 4 h 焼成した。

(3) 多孔質アルミナ繊維の作製

フェノール (P) とホルムアルデヒド (F) に、触媒として炭酸ナトリウム (C)、希釈剤として純水 (W) を加え、スターラーで攪拌した。ここで $P/F = 0.5 \text{ mol/mol}$, $C = 0.4 \text{ mol/L}$, $P = 0.3 \sim 0.6 \text{ mol/L}$ とした。直後に α -アルミナ粉末 (粒子径 500 nm) を α -アルミナ/PF ゲル = 1.0 g/g で添加した。得られたアルミナ粉末分散 PF ゾルを、鑄型となる内径 8 mm のガラス管が入ったスクリー管に注ぎ、スクリー管を一定速度で回転させながら 90 °C の恒温槽内にてゲル化させた。その後、150 °C のオートクレーブ内にて適切な時間のエージングを行った後、ゲルをガラス管から取り出し、純水で洗浄した。得られた円柱状のアルミナ粉末分散 PF 湿潤ゲルを純水で満たした PP チューブに入れ、-196 °C に保った冷媒中に一定速度で垂直に挿入することで、一方向凍結操作を施した。その後試料を凍結乾燥し、得られたアルミナ粉末分散 PF クライオゲルを空気雰囲気下で焼成することで PF クライオゲルの燃焼除去とアルミナ粉末の焼結を同時に行い、多孔質アルミナ繊維を作製した。

上述の作製手順において、アルミナ粉末分散 PF ゾルを調整してスクリー管に注いだ後、スクリー管を回転させながら水温を 90 °C に保った超音波洗浄器内で、超音波を印加しつつゲル化させた。

4. 研究成果

(1) クライオゲル繊維

チタニアクライオゲル繊維 (TCF)

モルフォロジーとナノ構造

凍結乾燥後の TCF の全体像を図 1 a に示す。一方向凍結法では、凍結されたチタニア湿潤ゲルの内部には多角形の氷柱が凍結方向と平行に成長するので、解凍・乾燥後には図 1 a に示したような繊維束が得られる。図 1 b は TCF のレーザー顕微鏡像である。レーザー顕微鏡像による観察から、TCF の繊維径は約 10 ~ 30 μm で、長さは数 cm であることを確認した。すなわち TCF は、繊維状光触媒の担体として最も多く使用されている市販品のガラス繊維とほぼ同じモルフォロ

ジーをもつことがわかる。また、図 1 b 中で TCF が重なっている部分を矢印で示したが、奥に存在する TCF が透けて見えるのがはっきりと確認できる。すなわち TCF は透明であるので、可視光の波長よりも小さいナノ粒子によって構成されていると考えられる。このことを確かめるため、SEM による観察を行った。全体像を図 1 c に、1 本の TCF の断面の拡大像を図 1 d にそれぞれ示す。図 1 d より、TCF は多角形の断面を持つことがわかるが、これは一方向凍結した際、TCF が多角形の断面を持つ氷の柱状結晶に取り囲まれて形成されるためである。また、TCF の側面は滑らかであるが、内部は非常に小さいナノ粒子によって構成されていることが確認できる。すなわち、TCF はカーボンクライオゲルやシリカクライオゲルなど、他のクライオゲルと同様なナノ構造 (コロイド状ナノ粒子の凝集体) をしていることがわかる。よって、他のクライオゲルと同様に、TCF はナノ粒子の間にメソ孔を有する。

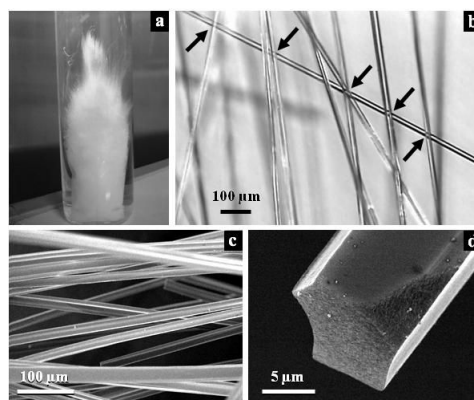


図 1 典型的な TCF の画像 (a: 全体像, b: 共焦点レーザー顕微鏡像, c: SEM 像, d: 繊維断面の SEM 像)

TCF の光触媒能

種々の温度で焼成した TCF と市販品の光触媒である P25 を用いて、サラダ油の光触媒分解実験を実施した。その結果、いずれの温度で焼成した TCF も市販品である P25 よりも高い光触媒能を有することがわかった。この理由としては、いずれの TCF もナノ細孔特性が P25 よりも優れているためと考えられる。

TCF が繊維形状であることに由来する利点に関する検討を行った。図 2 はメチレンブルーを吸着させた TCF 充填カラムの UV 照射前後の写真である。ガラス管に TCF を充填し、片側のみから UV を照射したが、24 h の UV 照射後には、カラムの反対側においてもメチレンブルーの青色は完全に消失した。メチレンブルーは光触媒が無い状態では UV により分解されず、また反対に光触媒に吸着した状態でも UV 照射が無い状態では分解されないため、光触媒能のテスト分解物質として広く試用されている。ゆえに、TCF

充填カラムには片側からのみ UV を照射したにもかかわらず、反対側まで UV が届いてメチレンブルーが光触媒分解されたものと考えられる。すなわち、TCF 充填カラムは UV の透過性に優れた、高い光触媒能を有する光触媒カラムであることが示唆された。



図 2 UV 照射による TCF 充填カラム内のメチレンブルーの光触媒分解

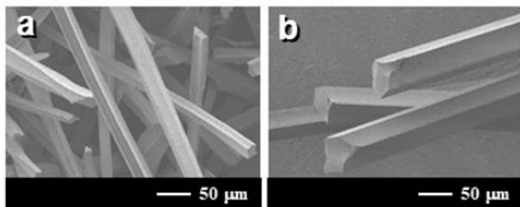


図 3 異なる凍結条件で作製した Ti 含有率 20 mol% の TSCF の SEM 写真([a] $T_f = -196^\circ\text{C}$, $v_f = 50\text{ cm/h}$, 繊維径 $24\ \mu\text{m}$, [b] $T_f = -196^\circ\text{C}$, $v_f = 6\text{ cm/h}$, 繊維径 $61\ \mu\text{m}$)

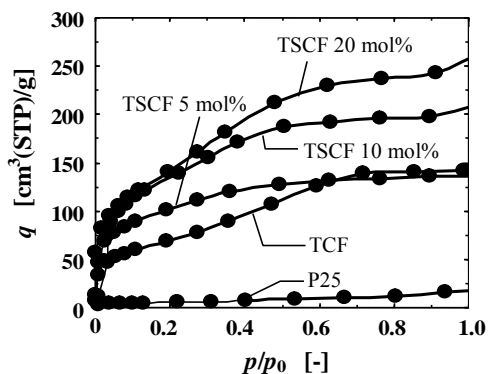


図 4 25 °C におけるアセトン蒸気の吸着等温線

チタニア - シリカゲル繊維 (TSCF) ゼル - ゲル重合温度とゲル化後のエージング時間を調節して合成したチタニア - シリカ湿潤ゲルを一方方向に凍結することで、Ti 含有率が 5 mol%, 10 mol%, 20 mol% の TSCF の作製に成功した。また、TSCF, TCF のいずれを作製する場合においても、図 3 に示すように v_f を変化させることで繊維径の

異なる試料を作製可能であることがわかった。 v_f によって繊維径を変化させても、TSCF や TCF 内部の細孔特性は影響を受けないことも確認している。

TSCF, TCF, 市販品の粉末状光触媒 (P25) におけるアセトン蒸気の吸着等温線を図 4 に示す。作製した TSCF, TCF のアセトン吸着能は P25 より大幅に高いことが確認できる。また、サラダ油の光触媒分解実験の結果を図 5 に示す。この図の縦軸はサラダ油の分解量、横軸は UV 照射時間である。いずれの Ti 含有率の TSCF も市販品である P25 よりも高い光触媒能を有することがわかる。この理由としては、いずれの TSCF もナノ細孔特性が P25 よりも優れているためと考えられる。この結果は、TSCF の光触媒能は TCF とほぼ同様に高いことを示唆する。

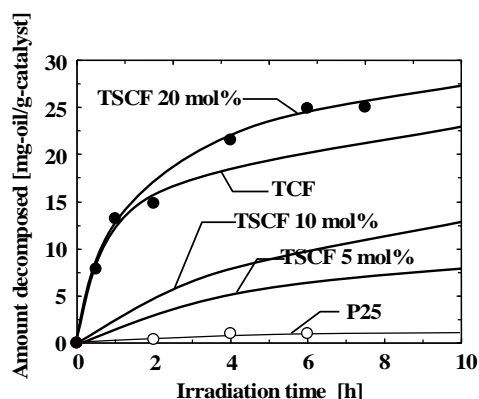


図 5 TSCF, TCF, P25 を用いたサラダ油の光触媒分解

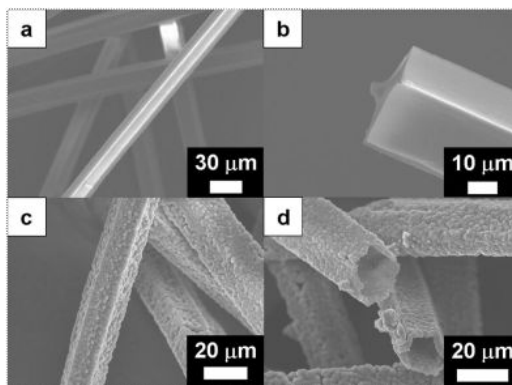


図 6 前駆体シリカゲル繊維 (a, b) とシリカライト繊維 (c, d) の SEM 画像

(2) ゼオライト繊維

ゼオライト繊維のモルフォロジー

代表的な前駆体シリカゲル繊維と結晶化後のシリカライト繊維の SEM 像を図 6 に示す。図 6 より、前駆体の形状を保持したまま結晶化が進行し、中空状の繊維が得られたことが確認できる。この図は繊維の中空化は水蒸気結晶化過程で生じることを示唆する。また、結晶化前後の XRD パターンより、結晶化後の繊維は、結晶化が進行した MFI

型のシリカライト-1 であると同定されている。また、結晶骨格中に Al 原子を含んだゼオライト中空繊維が作製できることを NMR, XRD 測定によって確認し, Si/Al 比に応じてゼオライト繊維の親水性が変化する知見も得られている。

結晶化度と結晶径の制御

図7はシリカライト繊維の結晶化度に及ぼす SAC 時間と SAC 温度の影響を示す。ここで, SDA を前駆体に担持するための SDA 含浸液濃度は 3.0 wt% である。結晶化度は, SAC 温度と SAC 時間の増加とともに増加し, 80% に達することがわかる。結晶化度に及ぼす SDA 濃度の影響も既に明らかにされている。結晶化度は SDA 濃度とともに増加する知見が得られている。

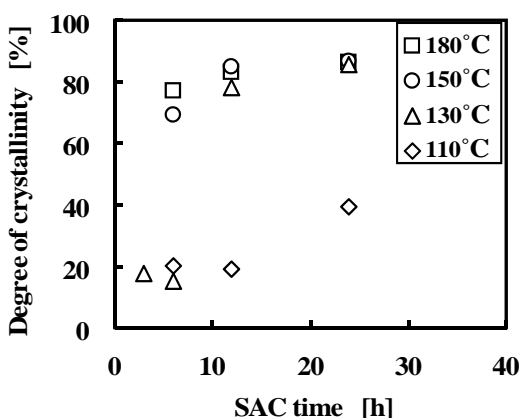


図7 シリカライトの結晶化度に及ぼす SAC 時間と SAC 時間の影響 (SDA 濃度: 3.0 wt%)

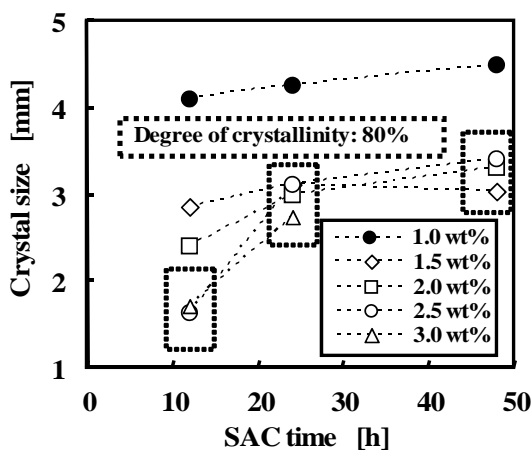


図8 シリカライト結晶径に及ぼす SAC 時間と SDA 含浸液濃度の影響 (水蒸気結晶化温度: 130 °C)

図8に結晶径の SDA 含浸液濃度依存性を示す。結晶径は SAC 時間とともに増大し, SDA 含浸液濃度の増加とともに減少することが分かる。結晶化度 80% 一定で, SDA 含浸液濃度によって結晶径を変化できる知見も得られている。したがって, SDA 含浸液濃

度, 水蒸気結晶化条件によって結晶化度と結晶径を制御できることになる。

(3)アルミナ焼結体繊維の作製

PF ゲル原料組成の影響

多孔質アルミナ焼結体繊維の作製においてバインダーとして利用する PF ゲルの原料組成が, 繊維径および細孔特性に及ぼす影響を検討した。図9は, 各 P [mol/L] を用いて作製したアルミナ焼結体繊維の SEM 像と平均繊維径を示す。PF ゲル原料組成における P を大きくしたところ, 細孔特性には大きな変化は見られなかったが, 平均繊維径は増大した。なお, 焼成の前後でも平均繊維径が P とともに増大する知見も図9のように得られている。

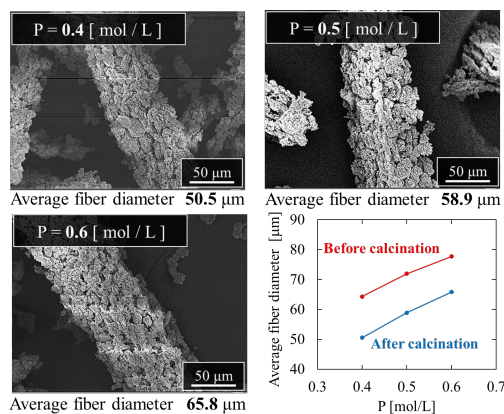


図9 繊維径に及ぼす原料組成の影響

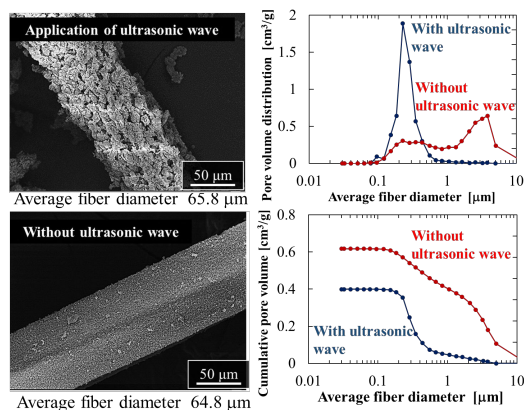


図10 細孔特性に及ぼす超音波印加の影響

超音波印加の影響

多孔質アルミナ焼結体繊維の直径および細孔特性に及ぼす, ゼルへの超音波印加の影響を検討した。図10に示すとおり, 超音波印加を行う場合と行わない場合で繊維径に大きな変化は見られなかったが, 超音波を印加した場合は細孔分布のピーク位置が大きく左に移動した。これは, 超音波印加を行わない場合にはアルミナ粉末が凝集しており, 凝集体同士の間隙がピークとして発現したが, 超音波を印加することにより凝集を防ぐこ

とができたためと考えられる。

(4) まとめ

以上の研究成果から、TCF と TSCF は、開発目標（繊維径：10 ~ 30 μm ，アスペクト比：1000 以上，高光触媒能，BET 表面積：300 m^2/g 以上，メソ細孔容積：0.2 cm^3/g 以上）を達成しており，高効率な繊維状光触媒として様々な応用が期待される。

ゼオライト繊維の開発目標は，繊維径：10 ~ 30 μm ，アスペクト比：1000 以上，結晶化度：60% 以上，BET 表面積：300 m^2/g 以上，ミクロ細孔容積：0.2 cm^3/g 以上である。本研究成果は，開発目標を満たすゼオライト繊維の作製に成功したことを示唆するものである。

アルミナ焼結体繊維に関しては，開発目標である繊維径：200 μm 以下，アスペクト比：1000 以上，細孔径：100 ~ 1000 nm，空隙率：60% 以上の繊維を作製でき，繊維径とマクロ細孔構造を合成条件および超音波印加によって制御できることが分かった。

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)

田門 肇，高効率分離を目指したデザインと多孔構造制御，分離技術，査読無，46 巻，2016，338-244

〔学会発表〕(計 8 件)

Hajime Tamon, Takashi Iwaya, Hiroki Mori, and Noriaki Sano, Synthesis of Zeorite Fibers by Unidirectional Freezing and Steam-Assisted Crystallization, 19th International Drying Symposium (IDS 2014), 2014/8/24-27, Lyon (France)

田門 肇，吸着分離の基礎と吸着材設計の勘どころ，化学工学会関西支部第 27 回 CES21 講演会，2015/1/30，大阪市立大学文化交流センター（大阪府・大阪市）

田門 肇，氷に学ぶモノづくり - 氷晶成長を利用した多孔性材料のモルフォロジー制御 - ，徳島化学工学懇話会，2015/6/19，徳島大学（徳島県・徳島市）

Hajime Tamon, Synthesis of Fibers by Unidirectional Freezing of Precursor Hydrogels, 22nd Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2015), 2015/9/24-25, Bangkok (Thailand)

Hajime Tamon, Tetsuo Suzuki and Noriaki Sano, Controlling Macroporous Structure of Monolith by Unidirectional Freezing of Hydrogel and Slurry, 20th International Drying Symposium

(IDS 2016), 2016/8/7-10, Nagaragawa Convention Centre (Gifu)

Hajime Tamon, Takashi Iwaya, Hiroki Mori, and Noriaki Sano, Synthesis of Zeorite Fibers by Ice-Templating and Steam-Assisted Crystallization of Hydrogels, 22nd International Congress of Chemical Engineering (CHISA 2016), 2016/8/27-31, Prague (Czech)

Hajime Tamon, Synthesis of Monolithic and Fibrous Zeolites by Unidirectional Freezing of Precursor Hydrogels, 9th Regional Conference on Chemical Engineering (RCChE 2016), 2016/11/21-22, Kuala Lumpur (Malaysia)

田門 肇，高効率分離を目指したデザインと多孔構造制御，第 22 回関西地区分離技術講演会，2016/12/9，大阪市立大学文化交流センター（大阪府・大阪市）

〔図書〕(計 1 件)

Hajime Tamon, Takashi Iwaya, Hiroki Mori, and Noriaki Sano, Proceedings of 19th International Drying Symposium, ADP Science, 2014, 8

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田門 肇 (TAMON, Hajime)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：3 0 1 1 1 9 3 3

(2) 研究分担者

鈴木哲夫 (SZUKI, Tetsuo)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号：5 0 2 4 3 0 4 3

(3) 連携研究者

佐野紀彰 (SANO, Noriaki)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：7 0 2 9 5 7 4 9