

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 3月31日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2011

課題番号：21360384

研究課題名（和文）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モノリス体の高機能化

研究課題名（英文）Improvement of the Functions of Monolithic Microhoneycombs Obtained through the Ice Templating Method

研究代表者

向井 紳 (MUKAI SHIN)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70243045

研究成果の概要（和文）：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により作製したマイクロハニカム状モノリス体の複合化による高機能化を目指した。まずはÅオーダーからサブμmオーダーのサイズを有する活性種をモノリス体に固定化する技術確立した。これらの技術を利用し、光触媒、液相用固体酸触媒、イオン交換体として利用でき、流体に対する抵抗が非常に低いモノリス体の製造に成功した。さらに有機-無機ハイブリッドを前駆体に用いることにより、高い耐熱性を有するモノリス体の製造にも成功した。

研究成果の概要（英文）：This work was conducted to improve the functions of monolithic microhoneycombs obtained through the Ice Templating Method, a new micromolding technique developed by our research group. First, techniques to immobilize active species with sizes ranging from the angstrom level to the sub-micrometer level were developed. Using the developed techniques, monolithic microhoneycombs which can be used as photocatalysts, solid acid catalysts for liquid phase reactions and ion exchangers were successfully synthesized. Moreover, by using an organic-inorganic hybrid precursor, monoliths having extremely high thermal stabilities were also obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	6,300,000	1,890,000	8,190,000
2010年度	4,600,000	1,380,000	5,980,000
2011年度	2,700,000	810,000	3,510,000
年度			
年度			
総計	13,600,000	4,080,000	17,680,000

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：新規反応場、構造体反応場

## 1. 研究開始当初の背景

多孔質材料は触媒や吸着材として我々の生活をいろいろな場面で支えている。この材料は通常粒子として利用されるが、粒子はその内部まで効率よく利用するためには、そのサイズを小さくしなければいけない。しかし小さい粒子は流体に対する抵抗がどうして

も大きくなってしまふ。従って実際のプロセスでは流体抵抗を低くするために意図的に大きな粒子を利用するケースが多い。このような状況では材料を有効に利用しているとは言い難い。材料を予め内部へのアクセス性が良く、流体に対する抵抗が小さいモルフォロジーを持つように成型できれば、このジレ

ンマは避けることができる。このようなモルフォロジーとして  $\mu\text{m}$  サイズの直状流路が束になったようなマイクロハニカム状のモノリス体が挙げられるが、従来の技術ではこのモルフォロジーへの成型は不可能であった。

研究代表者らは多孔質材料の前駆体として広く利用されている湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結することで、材料をマイクロハニカム状に成型できることを見出した。凍結した際に前駆体内で発生し、凍結方向に成長する氷晶が実質的なテンプレートとなって材料が成型されるために氷晶テンプレート法と名付けたこの手法は種々の有機、無機湿潤ゲルに適用可能であるため、種々の機能を有するマイクロハニカム状モノリス体が製造可能である。しかし、得られる機能はある程度限定される。

## 2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ本研究ではマイクロハニカム状モノリス体の本格普及を加速すべく、そのさらなる高機能化を目的に実施した。具体的にはまずゾルゲル法では得にくい機能を有する活性種を積極的に導入し、モノリス体が利用可能な用途の拡大を図った。さらにモノリス体を有機-無機ハイブリッド化し、得られたハイブリッドの特異な性質をうまく利用して他の手法では得られない新規な機能をモノリス体に付与することを目指した。

## 3. 研究の方法

### [作製試料の概要]

まずはサイズが異なる活性種の固定化法について検討を行った。モデル活性種にはスルホ基( $\text{\AA}$ サイズ)、12 モリブドリン酸(nm サイズ、以下 PMo12 と略記)そしてチタニア微粒子(サブ  $\mu\text{m}$  サイズ)を用いた。スルホ基の固定化担体にはカーボンゲルのマイクロハニカム状モノリス体を、他の活性種についてはシリカのマイクロハニカム状モノリス体を利用した。スルホ基は熱濃硫酸による処理でモノリス体に固定化し、残りの2つの活性種についてはモノリス体作製時に原料に混合することで物理的に固定化した。PMo12 を固定化した試料の一部については固定化されている PMo12 のプロトン  $\text{H}^+$  を  $\text{Cs}^+$  により部分中和することにより、活性種の安定性を向上させた。最後にレジソルシノールホルムアルデヒド(RF)ゾルそして水ガラスから作製したシリカゾルを用い、有機-無機ハイブリッドのマイクロハニカム状モノリス体を作製した。得られたモノリス体を高温処理し、ハイブリッドを SiC に変換させた。

### [イオン交換能を有するモノリス体]

スルホ基を導入したカーボンゲルはイオン交換能が期待される。そこで走査型電子顕微鏡(SEM)で得られた試料のモルフォロジーを確認した後、NaCl 共存下で NaOH 水溶液を用いて滴定することによりそのイオン交換能を評価した。試料をイオン交換体として利用するには、流体抵抗が低いことが求められるため、水を通過させた際に生じる圧力損失を測定することにより、試料の流体抵抗を評価した。

### [固体酸性を有するモノリス体]

PMo12 が物理的に固定化されたシリカは、固体酸として利用できると考えられる。そこで SEM で試料のモルフォロジーを確認後、まずは試料からの PMo12 溶出特性をエタノールおよびエタノール・水混合溶液を溶媒に用い、回分式、流通式それぞれで評価した。流体抵抗はエタノールを流体に評価した。そして最後に試料の触媒活性を酢酸とエタノールから酢酸エチルを合成するエステル化反応をモデル反応に利用して評価した実験はエタノールと酢酸、および触媒酸性基の初期モル比を  $1 : 1 : 1.0 \times 10^{-4}$  で行った。

### [光触媒能を有するモノリス体]

チタニア微粒子を分散させたシリカは、光触媒として利用できると考えられる。そこで SEM で試料のモルフォロジーを確認後、試料に含まれるチタニアの結晶構造を X 線回折(XRD)測定により評価した。細孔特性を吸着法により評価し、光触媒性能はメチレンブルー還元反応により評価した。

### [高い耐熱性を有するモノリス体]

有機-無機ハイブリッドモノリス体を高温処理する前に、一部のサンプルについては有機ゲルの部分を燃焼除去し、有機、無機ゲルの混合状態を確認した。残りのサンプルについては高温処理し、SEM でモルフォロジーを確認するとともに XRD により SiC に変換されているかどうかを確認した。さらに吸着法により、得られた試料の細孔構造を評価した。

## 4. 研究成果

### [イオン交換能を有するモノリス体]

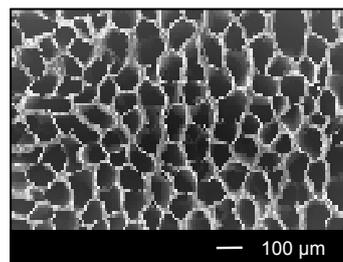


図1 代表的な試料の断面 SEM 像

スルホ基が固定化されたマイクロハニカム状カーボンゲルモノリス体の代表的な断面 SEM 像を図 1 に示す。試料はスルホ化後もマイクロハニカム構造を保っていることが確認できる。得られた試料は  $\mu\text{m}$  オーダーの直状マクロ孔と  $\mu\text{m}$  オーダーの厚みの壁を有するため、低い流体抵抗と短い拡散距離の両立が期待できる。

代表的な試料に水を通させた際の圧力損失を測定した結果を図 2 に示す。比較的高い線速でも試料によって生じる圧力損失は低いことが確認できた。図中の実線は、Hagen-Poiseuille の式を利用して計算した試料の平均開口径と同じ直径を有するキャピラリーの理論圧力損失である。計算値と実測値はほぼ一致していることから、試料は理想的なマイクロハニカムに近い構造を有していることが示唆される。

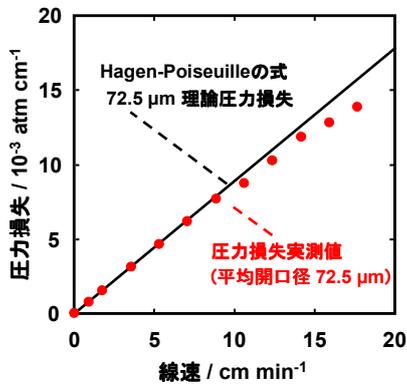


図 2 代表的な試料に水 (25°C) を通過させた際に生じる圧力損失

代表的な試料の滴定曲線を図 3 に示す。曲線の形状より、作製した試料は強酸性基と弱酸性基を有することが示唆された。強酸性基、弱酸性基はそれぞれスルホ基、カルボキシル基と推測される。酸密度は 2.2 mmol/g 程度と比較的高かった。よって、一連の試料は流体抵抗が非常に低いイオン交換体としての利用が期待できる。

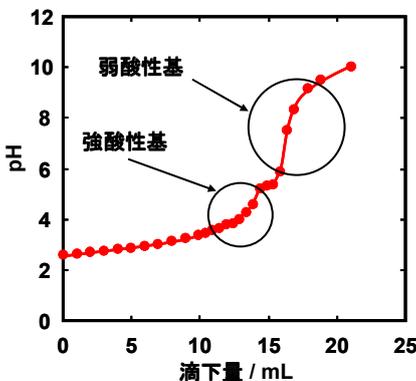
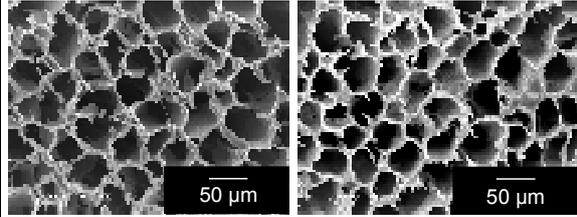


図 3 代表的な試料の滴定曲線

[固体酸性を有するモノリス体]



凍結乾燥後 部分中和後

図 4 代表的な試料の断面 SEM 像

PMo12 が固定化されたマイクロハニカム状シリカモノリス体の代表的な断面 SEM 像を図 4 に示す。試料はマイクロハニカム構造を有しており、 $\text{Cs}^+$  を用いて包含されている PMo12 のプロトンの一部を部分中和しても、その特異な構造を維持していることが確認できた。

回分式で溶出実験を実施した結果、溶出がほとんど観察されなかった。しかし流通式で実験を行ったところ、わずかながら溶出が見られた。回分式では、わずかに溶出した PMo12 によりシリカ内に残る PMo12 が安定化されるが、流通式では溶媒が常に入れ替わるため、この安定化効果が得られずに一部の PMo12、特に欠陥型の PMo12 がさらに溶出したものと考えられる。また溶媒中に水が含まれると、その割合に応じて溶出量が増加することがわかった。

反応実験の結果を図 5 に示す。今回用いた反応は反応により水が生成するため、PMo12 のプロトンを  $\text{Cs}^+$  により部分中和した試料を用いた。プロトンの 1/12 のみを部分中和した試料は、安定化されなかった PMo12 が初期に溶出するため最初は高い活性を示したが、活性はその後低下していった。一方、プロトンの 1/6 以上を部分中和した試料は、部分中和の程度に応じて活性はやや低くなるものの、活性を長期間維持できることが分かった。よって得られた試料は液体酸の代替として利用できることが期待される。

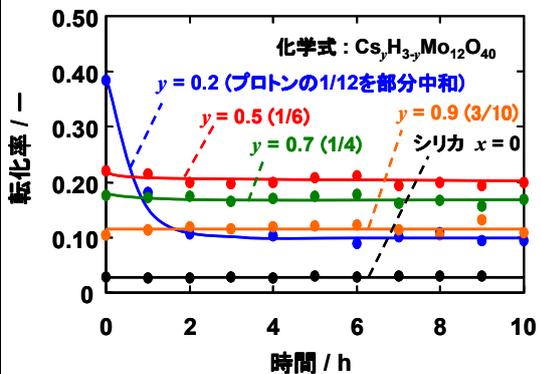


図 5 代表的な試料の反応活性

[光触媒能を有するモノリス体]

チタニア微粒子を内部に分散固定化したマイクロハニカム状シリカモノリス体の断面 SEM 像を図 6 に示す。凍結方向に沿って  $\mu\text{m}$  オーダーのマクロ孔が直状に発達していることが確認できる。この流路により紫外光が構造体深部まで到達し、さらに流路内の物質移動が容易になるため、これを光触媒反応に利用した際には速やかな反応の進行が期待できる。

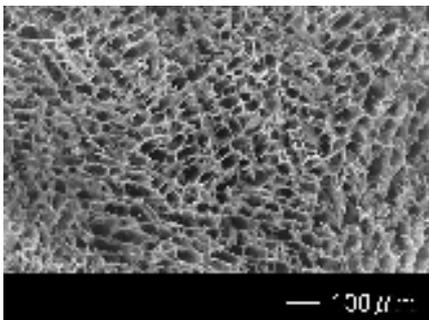


図 6 代表的な試料の断面 SEM 像

作製したシリカ-チタニアマイクロハニカムはチタニアを加えることによってわずかに流体抵抗が大きくなったが、シリカマイクロハニカム同様に低いことが確認できた。このことは大量の流体を処理しないといけない用途では大きなメリットとなると考えられる。

作製試料の XRD 回折パターンを図 7 に示す。アナターゼ型チタニアのピークが検出され、試料中にアナターゼ型チタニア結晶が存在することが確かめられた。

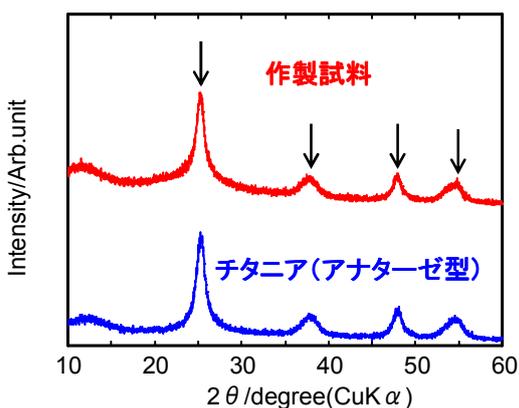


図 7 代表的な試料の XRD 回折パターン

代表的な試料と、今回用いたチタニア微粉末の窒素吸脱着等温線と BET 表面積を図 8 に示す。作製試料はチタニアのみの場合に比べて比表面積が倍増し、シリカと複合することでチタニアに吸着・濃縮作用が付与されたとと言える。

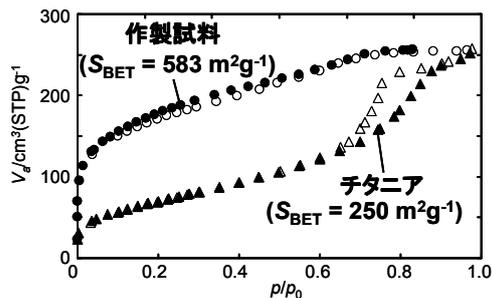


図 8 得られた試料の窒素吸脱着等温線と BET 表面積

今回はチタニアを 25 wt%、40 wt%含む試料を作製したが、両者の反応活性は変わらなかった。また、チタニア含有量が同じで表面積が異なる試料の反応活性を比較したところ、高表面積の試料ほど活性が高かった。チタニアをシリカと複合化し、吸着能を増大させた効果が示唆される。続いて濃度の異なる溶液を用い単位時間当たりのメチレンブルー供給物質量を一定にして光触媒性能を比較した。その結果を図 9 に示し、これより計算した反応速度を表 1 に示す。濃度を高くして流量を減少させると反応速度は最初は向上した。吸着作用が増強されたことにより活性点周りのメチレンブルー濃度が高くなった効果と考えられる。しかし、やがて反応速度は減少し始めた。流量の減少により、吸着帯の長さが短くなったこと、つまり有効に働く表面の面積が減少したことによるものと考えられる。

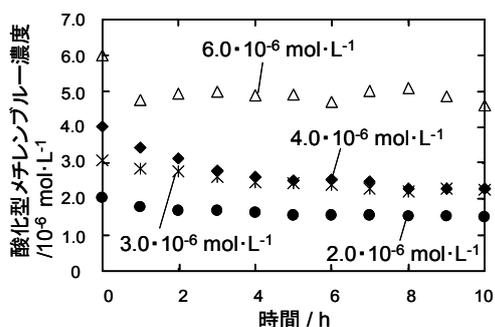


図 9 代表的な試料の光触媒能

表 1 各反応条件における反応速度

供給濃度 / $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$	流量 / $\text{mL}\cdot\text{h}^{-1}$	光照射面積 当たりの反応速度 / $10^{-8} \text{ mol}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$
2.0	22.5	1.59
3.0	15	2.25
4.0	11.25	2.46
6.0	7.5	1.07

[高い耐熱性を有するモノリス体]

高温耐性を有するモノリス体の前駆体として用いた有機-無機ハイブリッドモノリス体の代表的な写真と SEM 像を図 1 0 に示す。図より有機-無機の複合ゲルからマイクロハニカム状のモノリス体が作製可能であることが分かる。このモノリス体を空気雰囲気中で焼成したところ  $\mu\text{m}$  サイズの直状流路の壁に比較的均一に大きな細孔ができた。前駆体を構成する両ゲルがほぼ均一に混ざっていた示唆される。有機分を燃焼除去したモノリス体は、 $\mu\text{m}$  サイズの直状流路間に連結孔が存在するモノリス体として利用可能である。

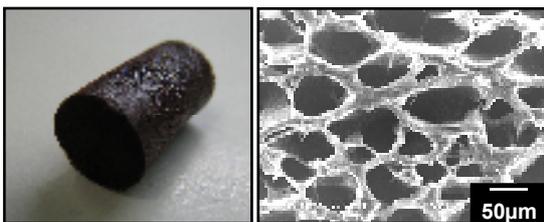


図 1 0 代表的な試料の乾燥後の全体図(左)と断面 SEM 像(右)

有機-無機ハイブリッドモノリス体を不活性雰囲気中で焼成して得られた試料の代表的な断面 SEM 像を図 1 1 に示す。焼成により多少の収縮が起きるものの特異なマイクロハニカム構造が維持されていることが確認できる。

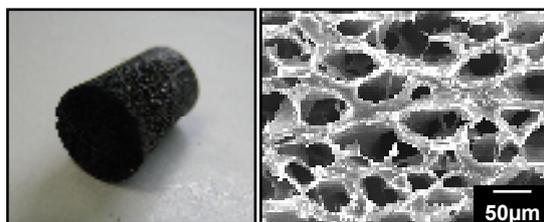


図 1 1 代表的な試料の焼成後の全体図(左)と断面 SEM 像(右)

焼成温度を変化させて得られた一連の試料の XRD 回折パターンを図 1 2 に示す。1500°C 付近から SiC の特徴ピークが現れ、焼成温度の上昇とともにピークの強度が増していることが確認できる。

一連の試料の窒素吸脱着等温線を図 1 3 に示す。これらの等温線を用いて算出した各試料の BET 表面積も同図内に示す。焼成温度の上昇に伴い、ミクロ孔、メソ孔の容積が共に減少していくものの、1600°C 処理でも  $100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  と比較的高い BET 表面積を有していることが確認できた。

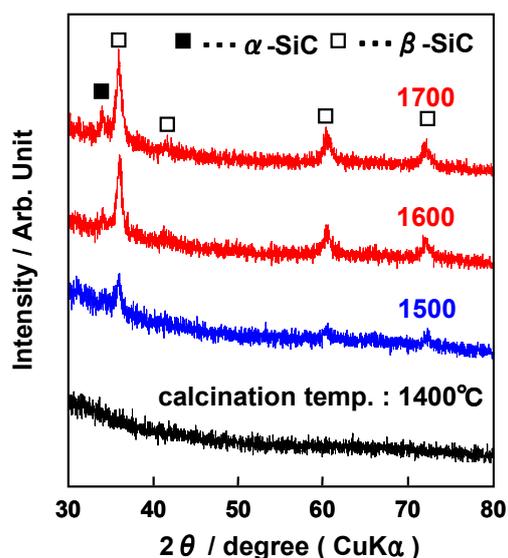


図 1 2 焼成温度を変化させて作製した試料の XRD 回折パターン

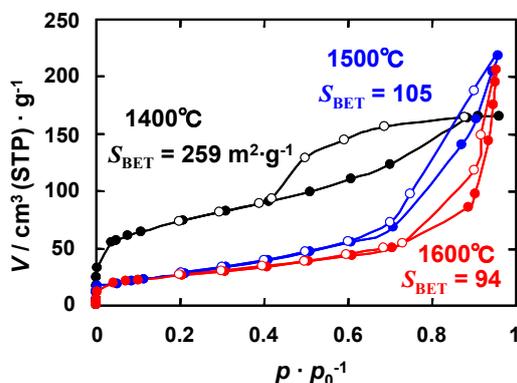


図 1 3 焼成温度を変化させて作製した試料の窒素吸脱着等温線と BET 表面積

## 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 4 件)

① 向井紳、村上一博、橋本昌俊、佐藤慶孝、Development of a Water Tolerant Solid Acid Catalyst with a Low Hydraulic Resistance Using the Ice Templating Method、Chemical Engineering Transaction、査読有、24 巻、2011、109-114

② 向井紳、三谷一紘、村田真哉、西原洋知、田門肇、Assembling of Nanoparticles Using Ice Crystals、Mat. Chem. Phys.、査読有、123 巻、2010、347-350

③ 向井紳、佐藤慶孝、Development of a Strong Acid Ion Exchange Resin with a Monolithic Microhoneycomb Structure Using the Ice Templating Method、Ind. Eng. Chem. Res.、査読有、49 巻、2010、10438-10441

④ 向井紳、小野寺和房、山田泉、Studies on

the Growth of Ice Crystal Templates during the Synthesis of a Monolithic Silica Microhoneycomb Using the Ice Templating Method、Adsorption、17 卷、2010、49-54

〔学会発表〕(計43件)

①向井紳、江口愛子、増田隆信、山田泉、Synthesis of a Tubular Radial Flow Module Equipped with a Hierarchical Pore System、EuropaCat X (招待講演)、2011年8月29日、グラスゴー大学、グラスゴー市、イギリス

②向井紳、The Ice Templating Method: A Unique Method to Synthesize Monolithic Microhoneycombs Equipped with a Hierarchical Pore System of Micro/Mesopores and Macropores、9th Korea-Japan Symposium on Materials & Interfaces (招待講演)、2010年11月1日、オーシャンリゾート、ヨース市、韓国

③向井紳、Synthesis of Monolithic Microhoneycombs Equipped with a Unique Hierarchical Pore System Using Ice Crystals as the Template、The 4th Korea-China International Conference on Multi-functional Materials and Applications (招待講演)、2010年11月25日、ハンソ大学、ソサン市、韓国

〔図書〕(計2件)

①向井紳、他、Associazione Italiana di Ingegneria Chimica (AIDIC)、AIDIC Conference Series, Volume 10、2011、7

②向井紳、他、Nova Science Publishers、Handbook of Hydrogels: Properties, Preparation and Applications (Chapter 16)、2009、19

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

○取得状況(計0件)

〔その他〕

ホームページ等

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

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

向井 紳 (MUKAI SHIN)

北海道大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：70243045