

令和 4 年 5 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02503

研究課題名（和文）マイクロ流路が精密に導入された多孔質モノリス体の設計法構築

研究課題名（英文）Establishment of a Method to Design and Synthesize Porous Monoliths with Precisely Introduced Microchannels

研究代表者

向井 紳 (Mukai, Shin)

北海道大学・工学研究院・教授

研究者番号：70243045

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は μm サイズの流路が精密に導入された機能性多孔質モノリス体の設計法構築を目的に実施した。まずは作製が困難であった数十 μm ～数百 μm の流路サイズを有するモノリス体を効率良く製造可能な方法を二つ確立した。これらの方法で得られる一連のモノリス体を利用し、吸着関連の用途で構造最適化の手法を確立した。次いで気液固三相反応等、より高度な利用法でモノリス体とその最大の機能を発揮できるように流路形状を含めた構造の最適化を図った。以上の検討を通して、マイクロ流路が精密に導入された多孔質モノリス体の設計法を構築した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

吸着材や触媒として利用可能な多孔質材料をハニカム状に成型することで、材料の用途での特性を向上させることが可能であるが、従来の製造法では流路サイズを数百 μm よりも小さくすることが困難であった。以前に多孔質材料をサブ μm ～数十 μm サイズの流路を有するモノリス体に成型可能な手法を開発したが、本研究では成型可能な流路サイズの範囲が数十 μm ～数百 μm である技術を開発した。一連の手法を使い分けることでサブ μm からmmの範囲の流路サイズを有するモノリス体がシームレスに製造可能となった。これにより種々の用途、種々のスケールにおいて、多孔質材料の特性を向上させることが可能となった。

研究成果の概要（英文）：This project was conducted to establish a method to design and synthesize porous monoliths with precisely introduced microchannels. First, two methods to synthesize monoliths having microchannels in the size range of a few tens of micrometers to a few hundred micrometers were developed. Next, a series of monoliths were synthesized using these methods, and a method to optimize the dimensions of monoliths to maximize their performances when they are used in adsorption as well as reaction processes, especially gas-liquid-solid three phase reaction processes, was established.

研究分野：化学工学

キーワード：反応・分離工学 触媒・化学プロセス ナノ材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

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広く利用されている。多孔質材料はほとんどの場合粒子状に製造あるいは成型され、カラム等の容器に充填されて利用されている。粒子状の多孔質材料はその径を小さくすることで材料内の拡散距離が短くなり、内部へのアクセス性が向上するが、一方で流体に対する抵抗が大きくなってしまふ。つまり材料の内部へのアクセス性と流体に対する抵抗はトレードオフの関係にあり、高い流体抵抗を避けるためにあえて大きめの粒子を利用している場合も少なくない。従って粒子の形状では材料が本来持っている機能を最大限に発揮することは一般的に困難である。

多孔質材料をモノリス体化し、それに幅が μm オーダーで壁の厚さも μm オーダーの配向した直状流路を導入することができれば、このトレードオフの関係を断ち切ることができるという発想から研究代表者らはこのようなモノリス体を比較的簡便な方法で製造可能な”氷晶テンプレート法”を開発した。この方法では湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結した際に、その内部で配向成長する針状氷晶をテンプレートにして流路を導入する方法であり、これを利用することで上述したようなモノリス体を得られる。現在までにこのようなモノリス体を用いることで、種々の用途において多孔質材料のパフォーマンス向上を確認することができている。しかしこの手法ではサブ μm から数十 μm 程度の範囲でしか流路サイズの制御ができず、流路壁の厚さも流路サイズと連動するため独立に制御することができないため、利用できる場面は限定されている。

2. 研究の目的

本研究ではまずは今まで作製が困難であった流路サイズが数十 μm から数百 μm のモノリス体の製造法の確立について検討を実施した。続いて種々の用途において、モノリス体が優れた特性を示すことが可能であることの実証を目指した。モノリス体の用途としては、最初に流通系における吸着について検討し、その後モノリス体のより高度な使い方が求められる気液固三相反応について検討を行った。

3. 研究の方法

(1) 熱可塑性ファイバーをテンプレートに用いたモノリス体製造

モノリス体製造法について、まずは直状流路の鋳型として熱分解による除去が容易な樹脂のファイバーを用いるファイバーテンプレート法について検討を行った。ファイバーの径や導入量を変化させることで流路径と流路密度の同時制御を目指した。さらに、本手法で得られた試料がモノリス形状を保ったまま賦活できる強度を有することから、吸着容量向上に向けて賦活による高表面積化についても検討を行った。

原料にレゾルシノール (R)、ホルムアルデヒド (F)を用い、炭酸ナトリウム (C)を触媒、水 (W)を溶媒としてRFゾルを調製した。得られたゾルをファイバー(ポリエステル製・繊維径 69 or 165 μm)を充填した円柱状の容器に注入しゲル化させた。次にゲル化した試料中の水を tert-ブチルアルコール(TBA)で置換し、凍結乾燥させた後に N_2 流通下 1273 K で炭素化と同時に鋳型を熱分解して Fiber-templated Carbon Gel Monolith (FCGM)を得た。さらに、一部の試料に対して 16.7 vol% CO_2 流通下 1273 K で賦活処理を行った。

(2) 光造形 3D プリンターにより製造したテンプレートを用いたモノリス体製造

ファイバーテンプレート法では得られるモノリス体の構造制御性には限界がある。そこで、高精度な光造形3Dプリンターにより作製した樹脂テンプレートを用いて流路径や流路密度を高精度に制御することを検討した。市販の光造形用レジンは不活性雰囲気下の焼成で分解除去しても多くの残留物を生じるため、得られるモノリス体の流路は閉塞しやすい。そこでまずは残留物が生じにくいレジンを開発し、これを用いて直状流路導入の制御性を検討した。さらに賦活によるモノリス体の高表面積化を行い、吸着容量の向上を図った。

モノマー、光重合開始剤、光吸収剤を吟味し、造形性が高く熱分解後の残留率が少ないレジンを開発した。続いて開発したレジンをを用いてLCD式またはDLP式光造形3Dプリンターにより3D CADでデザインした鋳型を造形した。まずはR、F、Cを溶媒のWに溶解させ作製したRFゾルを鋳型と共に円柱状の容器に加えゲル化させた。次にゲル化した試料中の水をTBAで置換し、凍結乾燥させた後に真空下1273 Kで炭素化と同時に鋳型を熱分解してStereolithographic-resin-templated Carbon Gel Monolith (SCGM)を得た。さらに、一部の試料に対して16.7 vol% CO_2 流通下1273 Kで賦活処理を行った。

(3) モノリス体の特性評価

まずは得られたモノリス体の吸着特性評価として試料に濃度 100 ppm、空塔速度 3 cm min^{-1} 、温度 323 Kでフェノール水溶液を流通し、吸着試験を行った。

一方で本研究で得られるモノリス体は、マイクロ流路を束ねたような構造を有することから、ナンバリングアップされたマイクロリアクターとしての利用も期待できる。細い流路内で気液が接触しやすく、高い反応活性が見込まれることから、気液固三相反応に向けたモノリス状触媒としての利用に適していると考えられる。そこで、得られたモノリスCGに白金を担持し、4-ニトロフェノール(4-NP)の水素化反応により、モノリス体の三相反应用触媒としての可能性を評価した。

FCGM を賦活して得られた試料(AFCGM)に目標白金担持量を 5 wt%として、Incipient wetness 法によりジニトロアンミン白金()硝酸溶液を含浸させ、還元処理をすることで白金担持 AFCGM (Pt/AFCGM)を作製した。触媒活性評価として 4-NP と水素ガスを試料下部から連続的に導入し、水素化反応を行った。

4. 研究成果

(1)熱可塑性ファイバーをテンプレートに用いたモノリス体製造

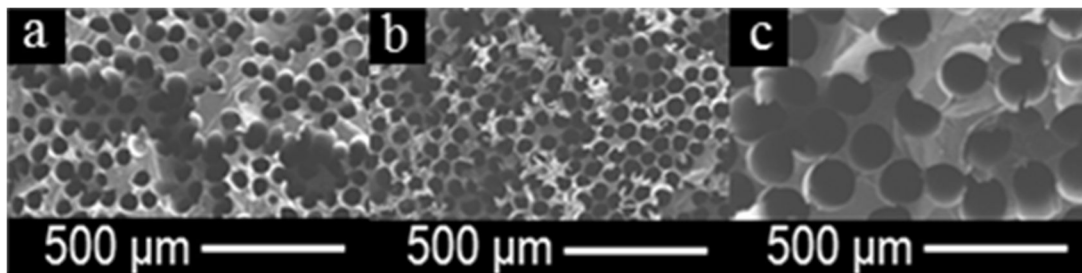


Fig.1 FCGM の断面 SEM 像
(流路径 [μm] / 流路密度 [個 mm²] = (a) 60 / 150、(b) 60 / 210、(c) 160 / 26)

鋳型であるファイバーの導入量と繊維径が異なる FCGM の断面 SEM 像を Fig.1 に示す。ファイバー導入量に応じて FCGM の流路密度は 150 から 210 個 mm⁻²へと変化しており、ファイバー導入量の変更だけで流路密度とその間隙の拡散距離を制御することに成功した。また、SEM 像より平均流路径がファイバーの繊維径とほぼ同じ 60 μm (a,b) または 160 μm (c) であることが確認でき、ファイバーの繊維径により流路径の制御にも成功した

賦活した試料の N₂ 吸着測定の結果から、賦活度 (Burn Off、B.O.) 47%の FCGM は未賦活の試料に比べてミクロ孔容積が 0.24 cm³g⁻¹ から 0.64 cm³g⁻¹、BET 表面積が 620 m²g⁻¹ から 1630 m²g⁻¹ へ増加していた。このことから、FCGM はモノリス形状を保ったまま賦活処理による高表面積化が可能であることが確認された。

(2)光造形 3D プリンターにより製造したテンプレートを用いたモノリス体製造

開発したレジンへの光吸収剤の添加が与える影響を調べるために露光時間に対する硬化深度を測定した (Fig.2)。吸収剤の添加量が増えるに伴い硬化深度が緩やかに増加している。光の浸透深さが小さいほど複雑な造形に有利であるため、光の浸透深さを小さくすることで構造制御性を向上できたと言える。市販のレジンは不活性雰囲気下の焼成で約10%の残留物を生じるがモノマーや添加剤の検討により、残留率を3.0%まで低減させることに成功した。そこでこのレジンを用いてμmスケールで円柱を配列させた鋳型樹脂を造形し SCGMを製造した。流路径および賦活度が異なるSCGMの断面SEM像を

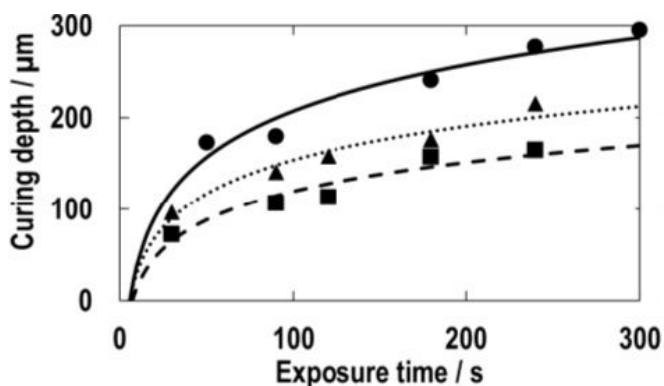


Fig. 2 異なる露光時間に対する硬化深度変化
(吸収剤濃度=●0wt%、▲0.3wt%、■0.4wt% 曲線:working curve)

Fig.3に示す。ここから、デザインした位置および径の流路が導入されていることが観察されたため、本手法により高精度に直状流路を導入できることが判明した。

賦活前後の試料のN₂吸着測定結果より、B.O. 44%のSCGMは未賦活の試料と比べ、ミクロ孔容積が0.24 cm³g⁻¹から0.80 cm³g⁻¹、BET表面積が473 m²g⁻¹から1477 m²g⁻¹へ増加していた。

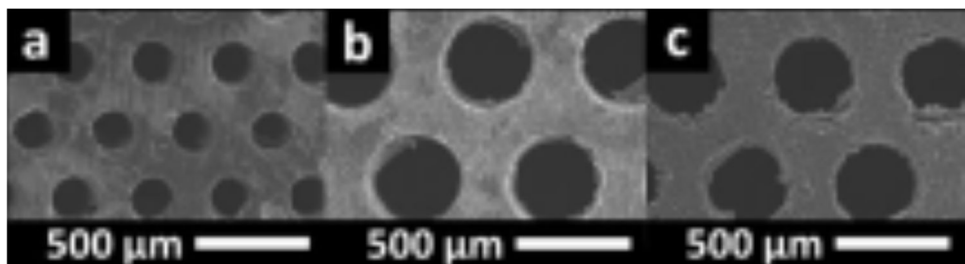


Fig.3 SCGM の断面SEM 像
 (流路径[μm] / 流路壁厚さ[μm] / 賦活度[%] = (a) 205 / 130 / 0 (b) 378 / 187 / 0 (c) 350 / 211 / 41)

これより、SCGMはモノリス形状のまま高表面積化が可能であることが確認できた。さらに粒子充填カラムと比較して流体抵抗が低かったため、SCGMは高速な流体処理が可能な吸着材としての利用が期待される。

(3)モノリス体の特性評価

賦活度が異なるFCGMの流通式フェノール吸着測定により得られた破過曲線をFig.4に示す。破過曲線の形が対称的なS字型をしており、FCGMは流通式で効率的にフェノールを分離可能であることが確認された。また、B.O.の増加に従いフェノール吸着容量も増加したことから、賦活処理による高表面積化により吸着容量を増大させることが可能であることが確認できる。

作製したFCGMと賦活後に白金を担持したPt/AFCGMの断面SEM像をFig.5に示す。賦活処理と白金担持を行った後もマイクロ流路が破壊されることなく、特異なモルフォロジーを維持されていることが確認できる。

流路密度と賦活度の異なるPt/AFCGMの評価結果をTable 1に示す。N₂吸着測定により、AFCGMはFCGMと比べ、マイクロ・メソ孔容積とBET表面積の増加が増大していることが確認された。また、PXRD測定やTEMによる観察からAFCGMには径が2~3 nmのPt粒子が担持できていることが確認できた。これらのことから、賦活処理によりFCGMに高分散な状態で白金を担持可能であると判明した。触媒活性評価では、未賦活の試料は反応活性を示さなかったが、賦活した試料では活性がみられた。また、流路密度が大きい試料の方が高い反応活性を示した。これらの活性の違いは、白金の粒子径に加え、流路数の増加による三相間の接触面積の増加が要因だと考えられる。これに加え、流路壁厚さの減少による試料内部の拡散性向上も要因の1つとして考えられる。以上の結果より、Pt/AFCGMは気液固三相反応用モノリス状触媒に非常に適していることが確認できた。

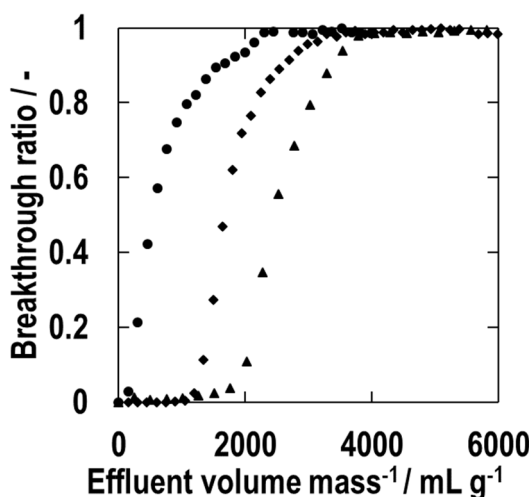


Fig. 4 賦活度の異なる FCGM に対するフェノール吸着時の破過曲線 (流路径:60 μm)
 (B.O.[%]/流路密度[個 mm⁻²]:● 0 / 150、 16 / 150、 ▲ 40 / 210)

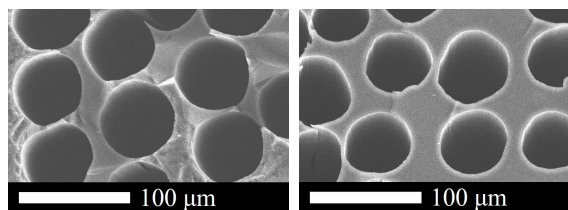


Fig. 5 試料断面 SEM 像
 (A: FCGM、 B: Pt/AFCGM)

Table 1 流路密度と賦活度の異なる Pt/AFCGM の評価結果

流路密度 [個 mm ⁻¹] / 賦活度 [%]	160 / 0	160 / 28	210 / 25
マイクロ孔容積 [cm ³ g ⁻¹]	0.25	0.57	0.53
メソ孔容積 [cm ³ g ⁻¹]	0.27	0.44	0.42
Pt 担持率 [wt%]	3.3	4.6	4.5
Pt 結晶子径 [nm]	20	2.3	2.7
流体接触面積 [cm ²]	67	67	85
平均流路壁厚さ [μm]	25	25	12
反応転化率 [%]	0	46	68

マイクロ孔、メソ孔容積は白金担持前の値
 反応条件: H₂/4-NP フィード組成 = 12 mol mol⁻¹
 LHSV = 68 h⁻¹

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Seiichiro Yoshida, Shinichiro Iwamura, Isao Ogino and Shin R Mukai	4. 巻 25
2. 論文標題 Continuous-flow Separation of Cesium Ion by Ammonium Molybdophosphate Immobilized in a Silica Microhoneycomb (AMP-SMH)	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Adsorption	6. 最初と最後の頁 1089-1098
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10450-019-00060-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kazuya Takahashi, Seiichiro Yoshida, Kasama Urkasame, Shinichiro Iwamura, Isao Ogino and Shin R Mukai	4. 巻 25
2. 論文標題 Carbon Gel Monoliths with Introduced Straight Microchannels for Phenol Adsorption	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Adsorption	6. 最初と最後の頁 1241-1249
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10450-018-00007-z	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 3件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 向井 紳
2. 発表標題 直状マイクロ流路が導入された多孔質モノリス体の製造と応用
3. 学会等名 日本セラミックス協会第34回秋季シンポジウム (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shin Mukai
2. 発表標題 Monolithic Microhoneycombs of Functional Materials Synthesized Using Ice Crystals as the Template
3. 学会等名 International Chemical Engineering Symposia 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 三國 凌輔、岩村 振一郎、荻野 勲、向井 紳
2. 発表標題 矩形型直状マイクロ流路の導入によるモノリス型吸着材の高機能化(学術奨励賞受賞)
3. 学会等名 第30回化学工学・粉体研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 菅原 卓弥、岩村 振一郎、向井 紳
2. 発表標題 光造形テンプレートにより精密に直状流路が導入された多孔質炭素モノリス体の開発(優秀学生賞受賞)
3. 学会等名 化学工学会第86年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shin R. Mukai
2. 発表標題 Synthesis of Porous Monoliths with Straight and Aligned Microchannels Using Thermoplastic Fibers as the Sacrificial Template
3. 学会等名 13th International Conference on the Fundamentals of Adsorption (FOA13) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 菅原 卓弥、岩村 振一郎、荻野 勲、向井 紳
2. 発表標題 ファイバーテンプレート法を用いて直状流路を導入した微小径モノリス型吸着材の開発
3. 学会等名 第29回化学工学・粉体研究発表会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	岩村 振一郎 (Shinichiroh Iwamura) (10706873)	北海道大学・工学研究院・助教 (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------