

## 《 解 説 》

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

向井 紳

北海道大学大学院工学研究科有機プロセス工学専攻

シリカ等の比較的柔らかな湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結した後、解凍、乾燥することで、 $\mu\text{m}$ サイズの直状流路を持つマイクロハニカム状のモノリス体を作製可能であることを以前に見出している。ゼオライト粒子を分散させて作製したシリカ湿潤ゲルにこの手法を適用したところ、同様な構造を有するモノリス体を作製可能であることが分かった。モノリス体内に発達している流路は、シリカがバインダーとなって固められたゼオライトの壁から成り、その厚みは粒子サイズと同オーダーである。つまり、このモノリス体は直状マクロ孔にゼオライト粒子のマイクロ孔が直結している特異な細孔の階層構造を有する。また、流体を通過させた際の圧力降下が低いことも確認できた。よってこの手法を利用することで、内部の拡散距離が短く、流体を通過させた時の抵抗が低いモノリス体を得ることが可能である。

キーワード：ゼオライト粒子、成型体、氷晶テンプレート法、一方向凍結、ゾルゲル法

## 1. はじめに

ゼオライトは触媒、吸着剤やイオン交換剤等として様々な分野において利用されている。ゼオライトは粉末状に製造される場合が多く、その大きさはその種類や製造法によって異なるものの、ほとんどがサブ $\mu\text{m}$ から数 $\mu\text{m}$ の範囲内にある。このような微小粒子は材料内の拡散距離が短いという利点があるが、外部表面積が大きくなるため、流体と接触させた際の抵抗が大きくなってしまいう問題点もある。そこでこのような $\mu\text{m}$ サイズの微小粒子をそのままカラム等の容器に充填して利用することは稀であり、バインダーを利用して径がサブ $\text{mm}$ や $\text{mm}$ オーダーの粒子に予め成型してから利用するケースがほとんどである。

このような成型粒子（マクロ粒子）は内部にマク

ロ孔が発達するように製造されている。これらのマクロ孔がゼオライト結晶（マイクロ粒子）への拡散路を提供してくれるが、マクロ粒子内の実質的な拡散速度はマイクロ粒子内のマイクロ孔のみならずこれらのマクロ孔にも影響を受ける。マクロ孔、マイクロ孔のいずれの拡散抵抗が支配的になるかはマクロ粒子、マイクロ粒子それぞれの有効拡散係数、そしてそれぞれの大きさ、長さによる。

マクロ孔はマイクロ粒子間に形成されるため、その大きさはマイクロ粒子の大きさにある程度支配される。マイクロ粒子が小さいと、間に形成されるマクロ孔も小さくなる。従ってマイクロ粒子内の拡散抵抗を小さくしようとマイクロ粒子を小さくしても、マクロ孔も同時に小さくなって拡散抵抗が大きくなってしまふ。つまりこのような場合には思うように拡散抵抗を減らすことができないこととなる。

これらの問題はゼオライト粒子を材料内部の拡散抵抗が小さく、流体に対する抵抗も小さくなるような形状に成型することができれば解決可能と考えられる。理想的な形状として、図1に示すようなマイクロハニカム状モノリス体を挙げるができる。

受理日：2009年3月25日

〒060-8628 札幌市北区北13条西8丁目

北海道大学大学院工学研究科有機プロセス工学専攻

e-mail: smukai@eng.hokudai.ac.jp

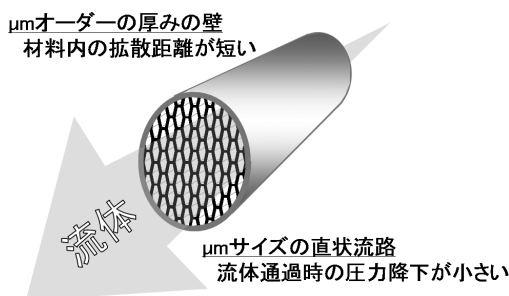


図1 多孔質マイクロハニカム状モノリス体とその特徴

ハニカム状材料は触媒担体等として広く利用されているが、その流路サイズは小さいものでもせいぜいサブmmオーダーである。従来の技術では流路サイズがこれよりもさらに小さい $\mu\text{m}$ オーダーのハニカム状材料を製造するのは非常に困難である。

## 2. 氷晶テンプレート法

エージングを十分に行うことで強度を高めたシリカ等の湿潤ゲルを方向性を持たせて凍結（一方向凍結）すると、断面が多角形で、径が $\mu\text{m}$ オーダーのマイクロ繊維が得られることをMahlerらは1980年代中頃に報告している<sup>1)</sup>。同様な手法がいくつかの研究グループにより利用されているが<sup>2,3)</sup>、このような繊維ができるメカニズムは次のように考えられている。湿潤ゲルの一方向凍結を行う際に、まずその内部に氷晶核が発生し、これが凍結と同じ方向に成長することでゲル内に配向した氷柱群が形成される。ゲルはこれらの氷柱によって分断されるが、同時に氷柱に水も奪われているため結果的に濃縮されることとなる。この濃縮により縮合反応が加速され、ゲルはますますその強度を増す。完全に凍結されたゲルを解凍、乾燥するとマイクロ繊維の束が最終的に残る。

この手法は長くて強度がある繊維を得ることを目的に開発されたため、エージングをしっかりと行って強度を高めたゲルが前駆体として専ら利用されてきた。しかし材料ができるメカニズムを考えると、同様な手法を強度が異なる湿潤ゲルに適用すれば異なるモルフォロジーを有するゲルが得られることが予想される。また、凍結操作がゾルのゲル化を促進する（いわゆる凍結ゲル化<sup>4,6)</sup>）ことを考えると、この手法は硬化前のゾルにも適用可能であると考えら

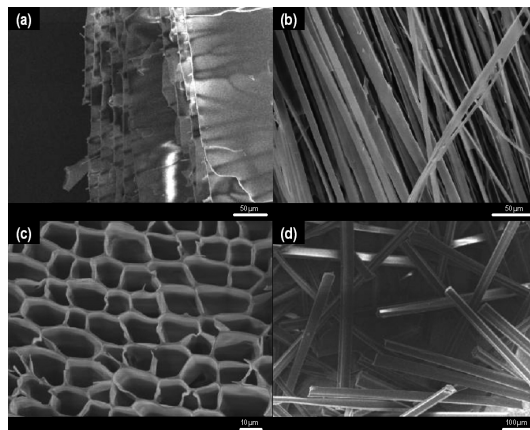


図2 氷晶テンプレート法により作製したシリカゲル。  
(a) ラメラ, (b) 平板状繊維, (c) マイクロハニカム状モノリス体, (d) 多角形断面の繊維

れる。そこで実際に一方向凍結を粘度の異なるシリカゾル、そして強度の異なるシリカ湿潤ゲルに適用してみることにした。

前駆体となるシリカのゾルあるいは湿潤ゲルは種々の原料から作製可能であるが、最初の検討では安価な水ガラスを原料に利用した<sup>7-9)</sup>。まず水ガラスを純水で希釈して得られる溶液中の $\text{SiO}_2$ 濃度を調節後、そのpHをイオン交換樹脂とアンモニア水を用いて調節し、均一なシリカゾルを調製した。これを一定時間エージングさせることで得られたゾルやゲルを、液面が一定に保たれた冷媒中に一定速度で挿入することで一方向凍結を行った。凍結した試料をエージングした後に解凍し、乾燥して試料を完成させたが、凍結・解凍後の湿潤状態の細孔構造を極力維持するために、乾燥工程には凍結乾燥を用いた。

このようにして得られた代表的なシリカゲルのSEM像を図2に示す。Mahlerらが報告したように十分にエージングすることで強度を高めた湿潤ゲルを一方向凍結すると多角形断面の繊維が得られた(図2(d))。また、予想していたように前駆体として利用するゾルの粘度やゲルの強度を変えることで、出発溶液の組成が同一であっても異なるモルフォロジーのゲルを得ることができた。調製直後の粘度の低いゾルを一方向凍結するとラメラ状のゲルが得られ(図2(a))、ある程度粘度が増大したゾルを凍結するときしめんのような平板状繊維が得られた(図2(b))。一方でゲル化寸前のゾルや、ゲル化したての

湿潤ゲルを凍結すると、シリカのマイクロハニカム状モノリス体が得られた (図2(c))。

一方向凍結によりモノリス体得られる場合には、その形状は合成に利用した容器の形状を反映したものとなる。最初の検討は図3(a)に示すポリプロピレンチューブを利用して行ったため、得られたモノリス体は同図に示すように円柱状となった。この円柱状試料を軸に対して水平方向、垂直方向に切断して走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察すると (図3(b), (c)), 配向している  $\mu\text{m}$  サイズのマクロ孔が確認できる。また、モノリス体内に通常のシリカと同様にミクロ孔やメソ孔が発達していることが吸着実験により確認できた。これらの結果より、得られたマイクロハニカム状のモノリス体はミクロ/メソ孔がマクロ孔に直結している特異な細孔の階層構造を有していることが分かった。

この手法では、*in situ*で生成する  $\mu\text{m}$  サイズの氷晶が実質的にテンプレートとなって材料が成型されている。そこで、この方法を“氷晶テンプレート法 (Ice Templating Method)”と名付けた。この手法の原理を考えるとゾルゲル法で得られる材料一般に適用可能であると考えられる。現在までに有機ゲルであるレゾルシノール-ホルムアルデヒドゲル<sup>10-11)</sup>や複合ゲルであるシリカ-アルミナゲル<sup>12)</sup>に適用可能であることを実証している。また、他のテンプレート法と異なり、解凍、乾燥という単純な工程によりテンプレートの除去が可能であり、低コストで環境負荷が低い手法であることも大きな特徴である。

### 3. 氷晶テンプレート法によるゼオライト粒子のマイクロ成型

前述のように、開発したテンプレート法は原理的にはゾルゲル法で作製可能な材料一般に適用可能と考えられる。このようなゲルをバインダーに利用することによって、この手法を粒子をマイクロハニカム状のモノリス体に成型する手法として利用できるのではないかと考えた。そこで、粒子を分散させて作製した湿潤ゲルへ氷晶テンプレートを適用してみた<sup>13-14)</sup>。

バインダーにシリカ、成型する粒子にはこれと同質のハイシリカY型ゼオライト (東ソー (株), HSZ-390HUA, 以下USYと略記) を利用し検討を行った。まずは水ガラスよりシリカゾルを調製し、これに含

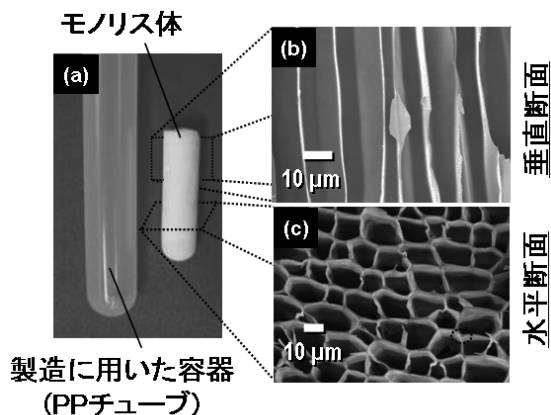


図3 氷晶テンプレート法により作製したシリカゲルのマイクロハニカム状モノリス体。(a) 全体像, (b) 垂直断面SEM像, (c) 水平断面SEM像

まれるシリカに対して  $x \text{ g-zeolite (g-silica)}^{-1}$  となる量のゼオライト粒子を加え、超音波を利用して分散させた。シリカがゲル化した後、エージングによりその硬さを調節し、一方向凍結を実施した。完全に凍結した試料を解凍、乾燥し、試料を完成させた。

シリカゾルにUSYを添加しても、そのpH、ゲル化時間はほとんど変化せず、USYを含まないものと同様な強度を有するUSY分散湿潤ゲルが得られた。これを一方向に凍結し、乾燥して得られたモノリス体の断面SEM像を図4(a)に示す。USYを含まないものと比較して流路のサイズや形状のばらつきが多いものの、モノリス体がマイクロハニカム構造を有していることが確認できる。因みに、エージングを十分に行った同様なUSY分散湿潤ゲルを一方向凍結したところ、図4(b)に示すような繊維状の成型体得られた。つまりUSYを含まないシリカゲルと同様に、エージング時間を調節することにより、得られる成型体のモルフォロジーの制御が可能である。

### 4. ゼオライト粒子成型体の特性

マイクロハニカム状のモルフォロジーを持つようにゼオライト粒子を成型できることが確認できたため、成型された粒子がその結晶構造を維持しているかどうかをX線回折により確かめた。図5に代表的なゼオライト粒子成型体のX線回折パターンを示す。成型体の回折パターンにはUSYの特徴的なピークがはっきり確認でき、材料の製造過程においてUSYは

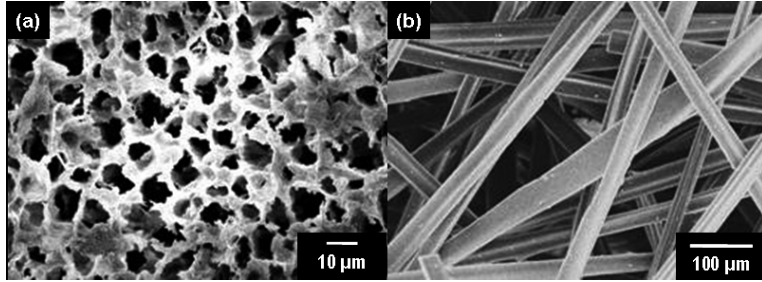


図4 氷晶テンプレート法により作製したゼオライト粒子成型体。(a) マイクロハニカム状モノリス体, (b) 繊維

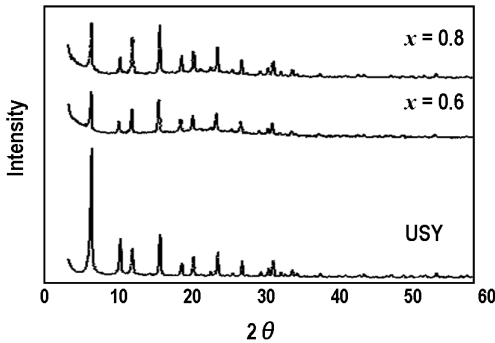


図5 代表的なゼオライト粒子成型体のXRDパターン

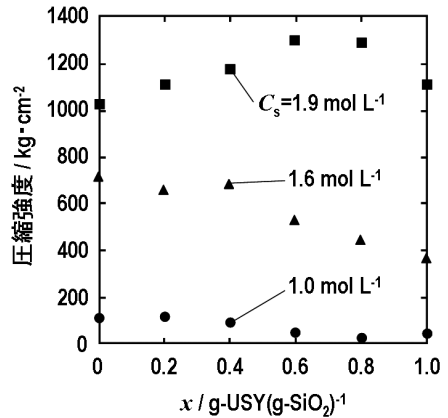


図7 代表的なゼオライト粒子成型体の圧縮強度

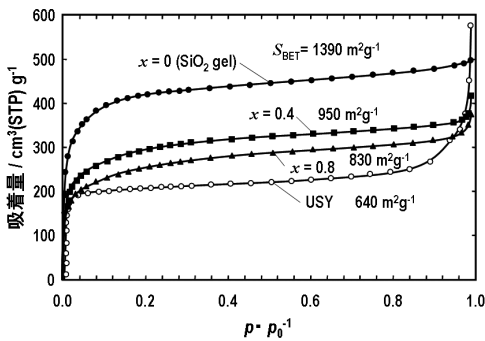


図6 代表的なゼオライト粒子成型体の吸着等温線 (-196 °C)

その構造を維持していることが確認できた。

成型体においてバインダーの役割を担っているシリカゲルは、製造条件によってはかなり緻密な構造を取りうる。そこで成型体内のゼオライト粒子の細孔がシリカゲルにより塞がれているかどうかを確認するため、得られた粒子成型体のナノ細孔の特性を吸着法により評価した。図6に代表的な試料の窒素吸着等温線を示す。比較のため、USYを添加せずに

氷晶テンプレート法によって作製したシリカゲルと粉末状USYの等温線も示す。USY単独の等温線からは当然ながらマイクロ孔の発達が確認できるが、粒子内あるいは粒子間に発達していると考えられるメソ孔の存在も確認できる。氷晶テンプレート法で作製したシリカゲルは一般的なシリカゲルと比較してマイクロ孔が非常に発達するのが特徴であり、 $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 近いBET表面積をもつものも珍しくない。今回得られた粒子成型体は、それに含まれるシリカゲル、USYの量に応じた等温線、BET表面積を示しており、成型による細孔の閉塞はほとんど起きていないものと考えられる。

粒子成型体は厚さ $1 \mu\text{m}$ 程度の壁により形成されているため、強度がそれほど高くないことが懸念される。そこで作製に用いたシリカゾル中のシリカ濃度( $C_s$ )、そしてUSY包含量が異なる試料の流路方向の圧縮強度をロードセルを用いて測定した。その結果を図7に示す。原料に用いたシリカゾル中のシリカ濃度が低いと壁の形成が不十分になる傾向が確認

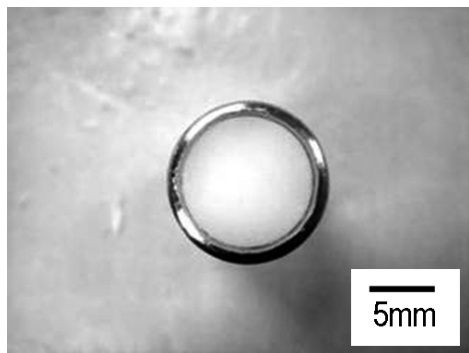


図8 ステンレスカラム内に作製したマイクロハニカム状ゼオライト粒子成型体

できたが、強度もあまり高くなかった。しかしシリカ濃度が比較的高いゾルを利用した場合には高い強度が得られ、USYの包含量を多くしてもその強度は維持されることが明らかとなった。マイクロハニカム構造という特異なモルフォロジーのため、流路壁が薄くてもある程度の強度は確保できたものと考えられる。

氷晶テンプレート法で得られるゼオライト粒子成型体は、サブmmやmmオーダーの大きさで作製することで、従来の粒子と同様な利用の仕方が考えられる。しかし、比較的大きいモノリスとしても作製可能であるため、そのようなモノリスをそのままカラムに充填して利用することも考えられる。そこで実際にステンレスカラム内に粒子成型体を作製してみた。このようにして得られた代表的なカラムの断面写真を図8に示す。このようなカラムではモノリス体とカラム壁の間に間隙があると、流体が選択的にその間隙を流れてしまい、期待していたような性能が得られないことも考えられる。しかし、氷晶テンプレート法で得られる成型体は乾燥時にほとんど収縮しないため、間隙ができたとしても大きい物でも成型体のマクロ孔程度である。よって、このような間隙の影響は少ないものと考えられる。

ゼオライト粒子成型体に期待される最大の利点は、拡散距離（壁厚）が短いにも関わらず、流体を通過させた際に生じる圧力降下が低いことである。そこで最後にステンレスカラム内で作製したモノリス体に空気を通過させた際に生じる圧力降下を測定した。その結果、実測の圧力降下はモノリス体と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た場合に推算される圧力降下と同程度であることが確認できた。この結果はモノリス体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1以下であることも分かり、モノリスが期待していたような特性を有していることが確認できた。

## 5. おわりに

今回新規なゼオライト粒子成型法を紹介させていただいたが、検討期間がまだ短く、確認すべき内容、解決すべき問題点はまだまだ数多く残っている。例えば実質的なバインダーとなるシリカゲルとの同質性を重視して、今回はほとんどシリカしか含まないUSYをゼオライトに選択したが、このようなゼオライトは少ない。当然アルミニウムを含むようなゼオライトを成型する場合には、シリカゲルのゲル化挙動への影響が心配される。しかし氷晶テンプレート法自身非常に簡便で汎用的な手法であり、適用可能な材料が多いことを考えると、バインダーを変更したり、操作条件を工夫したりすることで、ゼオライトのみならず、種々の粒子状機能性材料の成型に利用可能になるものと考えられる。これを実現すべく、検討を重ねていく予定である。

## 謝 辞

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）平成18年度産業技術研究助成事業06B44702aと日本学術振興会（JSPS）科学研究費補助金基盤研究（B）19360355（2007）からの助成によって行われました。

## 文 献

- 1) W. Mahler and M. F. Bechtold, *Nature*, **285**, 27 (1980).
- 2) T. Kokubo, Y. Teranishi, and T. Maki, *J. Non-Cryst. Solids*, **56**, 411 (1983).
- 3) T. Maki and S. Sakka, *J. Mat. Sci. Lett.*, **5**, 28 (1986).
- 4) J. Laurie, C. M. Bagnall, B. Harris, R. W. Jones, R. G. Cooke, R. S. Russell-Floyd, T. H. Wang, and F. W. Hammett, *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148**, 320 (1992).
- 5) M. J. Statham, F. Hammett, B. Harris, R. G. Cooke, R. M. Jordan, and A. Roche, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*,

- 13, 171 (1998).
- 6) D. Koch, L. Andresen, T. Schmedders, and G. Grathwohl, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **26**, 149 (2003).
- 7) S. R. Mukai, H. Nishihara, and H. Tamon, *Microporous Mesoporous Mater.*, **63**, 43 (2003).
- 8) S. R. Mukai, H. Nishihara, and H. Tamon, *Chem. Commun.*, 874 (2004).
- 9) S. R. Mukai, H. Nishihara, and H. Tamon, *Microporous Mesoporous Mater.*, **116**, 166 (2008).
- 10) H. Nishihara, S. R. Mukai, and H. Tamon, *Carbon*, **42**, 899 (2004).
- 11) S. R. Mukai, H. Nishihara, T. Yoshida, K. Taniguchi, and H. Tamon, *Carbon*, **43**, 1563 (2005).
- 12) H. Nishihara, S. R. Mukai, Y. Fujii, T. Tago, T. Masuda, and H. Tamon, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3231 (2006).
- 13) S. R. Mukai, K. Mitani, H. Nishihara, and H. Tamon, Proc. AIChE 2006 Spring National Meeting, Orlando U.S.A. (2006).
- 14) S. R. Mukai, S. Murata, K. Onodera, and I. Yamada, Proc. AIChE 2008 Annual Meeting, Philadelphia U.S.A. (2008).
- 

## Synthesis of a Zeolite Column Having Straight and Aligned Macropores Using the Ice Templating Method

Shin Mukai

Division of Chemical Process Engineering,  
Graduate School of Engineering, Hokkaido University

Previously, we found that a porous gel having a monolithic microhoneycomb structure with straight and aligned  $\mu\text{m}$ -sized channels can be synthesized by unidirectionally freezing a soft precursor hydrogel of the material. In this work, we applied this method to a silica hydrogel in which zeolite particles were uniformly dispersed, and found that this mixture could be casted into a monolith having a similar microhoneycomb structure. The monolith consists of walls formed by zeolite particles bound by silica, the thickness of which is similar to the size of the particles. Therefore, such monoliths can be regarded to have a unique hierarchical pore system in which micropores of the zeolite are directly connected to  $\mu\text{m}$ -sized macropores. We also verified that the pressure drop which occurs when fluids are passed through such monoliths is extremely small. Therefore this method allows the synthesis of a monolith in which short diffusion paths and low resistance to fluid flows are compatible, a feature which cannot be achieved in materials synthesized in the form of particles.

Keywords: Zeolite particles, Monolith, Ice templating method, Unidirectional freezing, Sol-gel transition