

## 《 解 説 》

## メソポーラスシリカの量産化と調湿材としての応用

柳 正明, 藤井 亘, 笠間 勇輝, 南部 宏暢

太陽化学株式会社 インターフェイスソリューション事業部 研究開発グループ

筆者らは、界面活性剤を構造規定剤とし合成されるメソポーラスシリカ (2D-hexagonal 型) について量産化技術を構築し、業界に先駆けて商業化を行った (商品名「TMPS」)。筆者らはシリカの汎用性と安全性に着目し、化粧品から電子部品の低誘電材料にまで応用の可能性を拓いている。本稿では、特に調湿材としての応用に焦点をおいて紹介する。TMPS は狭い湿度域で急激な水の吸放出性を示す。また、細孔径を変じて湿度域を制御することも可能であり、デシカント除湿向けの吸着剤として有望である。筆者らは本用途の課題として、(1) 水蒸気耐久性向上、(2) ローター成形を掲げ検討を行った。まずシリカ骨格へ導入する異種金属の種類、量などを最適化した結果、TMPS はアルカリ蒸気を含む水蒸気下での耐久試験後も細孔構造を維持した。次に筆者らはTMPS を配合した抄紙を調製しコルゲート加工に取り組んだ結果、TMPS の細孔閉塞を極少とし抄紙重量当り 45 % を配合したローターの作製が可能となった。さらに、TMPS を利用した除湿試験機は 50 °C 以下の温風で再生が可能であった。また 1 年以上のフィールドテストを実施し、優れた除湿性能を維持した。

キーワード：メソポーラスシリカ、デシカント、低温再生、水蒸気耐久、コルゲートローター

## 1. はじめに

メソポーラスシリカは、1988 年に早稲田大学 黒田教授のグループにより発見<sup>1)</sup>された、言わば日本発の新素材である。その後、早稲田大学および (株) 豊田中央研究所の共同研究により、メソポーラスシリカ FSM-16 の合成が発表<sup>2,3)</sup>され、ほぼ同時期に Exxon Mobil 社のグループがメソポーラスシリカ MCM-41 の合成を報告<sup>4,5)</sup>した。これらの報告を契機に、界面活性剤の分子集合体をテンプレートとして合成される一連のメソポーラス材料に関する研究が急増することとなった。規則性ナノ空孔を有した材料という点、古くからゼオライトが知られている。ゼオライトおよびその類縁物質は、構造分類上でも

100 を優に超える報告例があるが、その多くは細孔直径が 1 nm 以下であり、自ずとその細孔に対しゲストとなる分子は低分子のものに限定される。一方、メソポーラス材料は、その名の通りメソ孔 (2 ~ 50 nm) を有しており、ゼオライトに比べその孔径は大きく、多くの分子をそのゲストとすることができる。すなわち、ゼオライトの細孔には侵入できないような嵩高い分子に対し、吸着性や分子篩効果などを示すところにメソポーラス材料の注目される所以がある。メソポーラス材料研究は材料面だけ見ても、シリカに始まり遷移金属酸化物、有機-無機ハイブリッド、炭素、さらには金属系へと発展するなど、一つの研究分野を形成したと言っても過言ではないだろう。

受理日：2010 年 1 月 21 日

〒510-0844 三重県四日市市宝町 1 番 3 号  
太陽化学株式会社 インターフェイスソリューション事業部 研究開発グループ

E-mail: myanagi@taiyokagaku.co.jp

## 2. メソポーラスシリカ「TMPS」の量産化

メソポーラスシリカは、その発見から 20 年近くが経過したが、近年まで一部に試薬での供給はあるものの、多くは各研究室において実験室レベルで合成され研究に供されるのみに留まっていた。量産化には、合成のスケールギャップや排水処理等の多数の

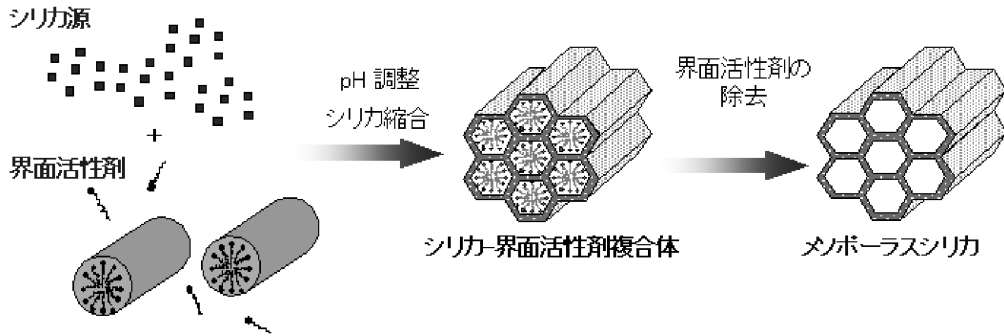


図1 メソポーラスシリカ「TMPS」の合成フロー

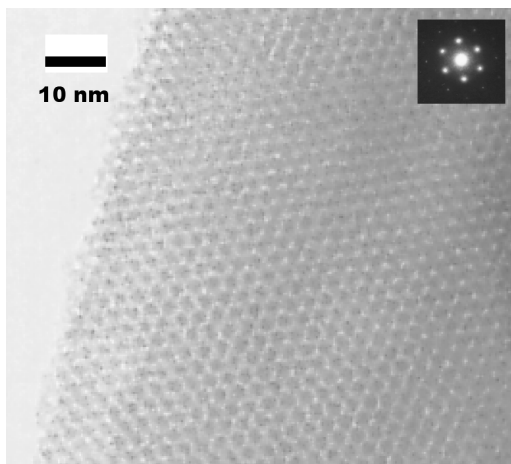


写真1 メソポーラスシリカ「TMPS (細孔径約 2.7 nm)」の透過電子顕微鏡像 ((株) 豊田中央研究所提供)

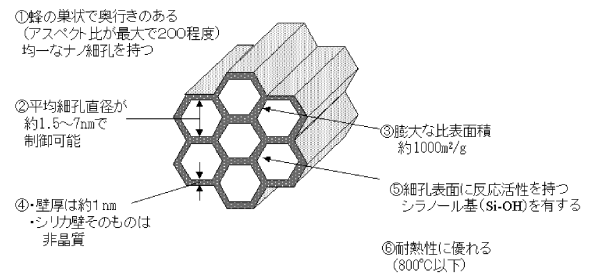


図2 メソポーラスシリカ「TMPS」の特徴

に成功した。

筆者らは、量産化したメソポーラスシリカを「TMPS (Taiyokagaku Meso Porous Silicas)」の名称で商品化している。TMPSは、界面活性剤を構造規定剤として介在させ、シリカ源の加水分解・重縮合によるシリカ骨格形成後、このシリカ・界面活性剤複合体より界面活性剤を除去することで合成される(図1)。さらに界面活性剤の分子長を变じることによって、シリカの細孔径を精密に制御することが可能となる。細孔の横断面は蜂の巣状の規則構造(透過電子顕微鏡写真; 写真1)をとっており、縦断面は奥行きのある2D-hexagonal型の細孔構造をとる。筆者らは無機シリカ源を原料に用い、有機溶媒を用いない水系で常圧の条件にてTMPSの合成を行っている。本手法は、量産における材料のハンドリングや環境負荷の面でも優れたものと考えられる。

TMPSの特徴を以下にまとめる(図2)。

- (1) 蜂の巣状で奥行きのある(アスペクト比が最大で200程度)均一な細孔を持つ
- (2) 平均細孔直径を約1.5~7 nmで制御が可能である

問題があり、どの企業も商業生産までに至っていない。筆者らは業界に先駆けてメソポーラスシリカの商業生産を果たしたのであるが、開発に取り組むキッカケとなったのは、メソポーラス材料の研究を当初からリードする(株)豊田中央研究所との出会いにあった。筆者らが所属する太陽化学(株)はシリカメーカーでもなければゼオライトメーカーでもない。1952年に食品用界面活性剤(乳化剤)を日本で初めて上市した企業である。現在は、食品分野や化粧品分野に界面活性剤を販売するのみに留まらず、界面制御技術を生かした製品群も上市している。筆者らが有する界面制御技術に(株)豊田中央研究所が着目したことにより、メソポーラスシリカ量産化に関する共同開発が開始し、2008年には、業界に先駆けて最大20 t/年スケールの実証プラントの稼働

表1 メソポーラスシリカ「TMPS」の測定値例

製 品	平均細孔直径 [nm] <sup>*1</sup>	比表面積 [m <sup>2</sup> /g] <sup>*2</sup>	製 品 測 定 値 例		
			細孔容積 [cm <sup>3</sup> /g] <sup>*3</sup>	高比重 [g/100 mL] <sup>*4</sup>	吸油量 [mL/100g] <sup>*5</sup>
TMPS-1.5	1.8	955	0.45	28.1	201
TMPS-4	4.0	970	0.94	21.0	509

<sup>\*1</sup> BJH法, <sup>\*2</sup> BET法, <sup>\*3</sup>  $\alpha$ s法, <sup>\*4</sup> タッピング測定, <sup>\*5</sup> JIS K5101-13-2 (煮あまに油法)

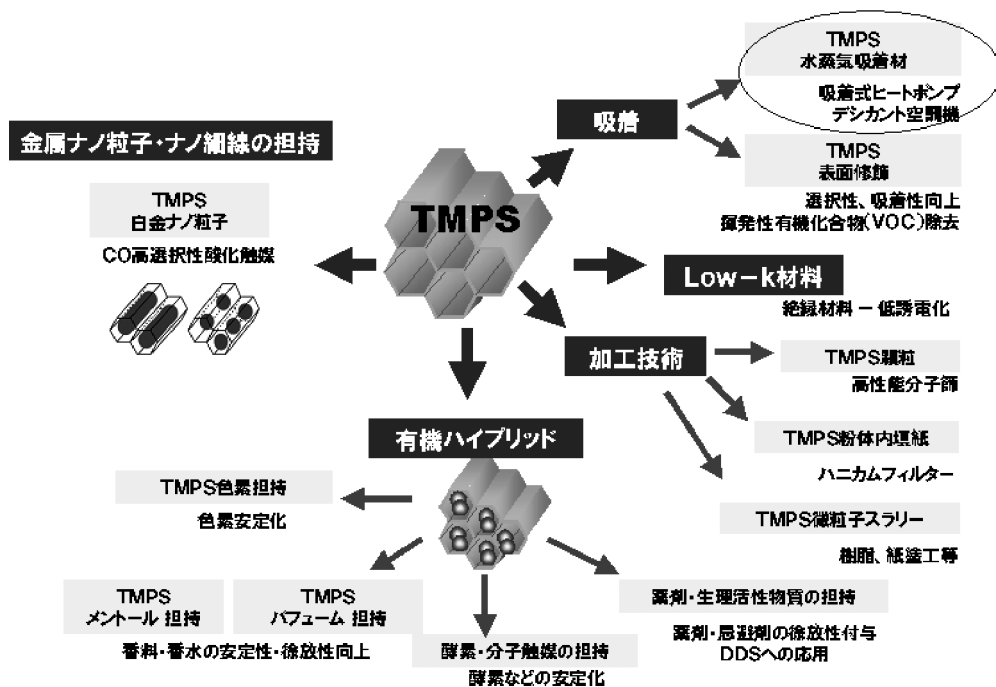


図3 メソポーラスシリカ「TMPS」の用途

- (3) 膨大な比表面積 (約1000 m<sup>2</sup>/g) を有する
- (4) 厚みが約1 nm (シリカ格子の2~3層分) の非晶質なシリカ壁からなる
- (5) 細孔表面に反応活性を持つシラノール基を有する
- (6) 耐熱性に優れる (800℃以下)  
スペックは表1を参照されたい。

筆者らはTMPSの持つ特徴を生かした用途として、吸着剤や触媒用途など図3に示す用途に関して多数の機関と開発を進めている。筆者らが数あるメソポーラス材料の中でメソポーラスシリカの量産化に取り組む理由の一つとしては、シリカの汎用性にある。シリカは日本薬局方、医薬部外品原料規格や食品添

加物としても認可された最も安全な金属酸化物とも言え、人体への安全性に優れている。また、資源的にみてもシリカはクラーク数順位1位の酸素と2位のケイ素からなり、地球上で最も普遍的に存在する物質と言える。筆者らは生活に身近な化粧品、トイレタリー製品などから、ナノ空間を生かした電子部品向けの低誘電材料にまで応用の可能性を拡げている。今回はその中でも特に水蒸気吸脱着特性を取り上げ、開発の取り組みについて紹介したい。

### 3. メソポーラスシリカ「TMPS」のデシカント除湿への応用

#### 3.1 「TMPS」の水蒸気吸脱着特性

TMPSは、膨大な比表面積と高規則性のナノ細孔

を有することから、特異な吸放湿特性を示す。メソポーラスシリカの水蒸気吸脱着特性は狭い相対湿度の範囲で大きな吸放湿を示し、また Kelvin 式に従い細孔径に応じた相対湿度において細孔の毛管凝縮を引き起こす。筆者らは TMPS-1.5, TMPS-2.7 (平均細孔直径約 2.7 nm), TMPS-4, シリカゲル (A 型) およびゼオライトについて水蒸気吸脱着測定を行った。測定には、日本ベル (株) 製 BELSORP-18PLUS を用いた。前処理として各試料を飽和水蒸気雰囲気下に 12 時間以上静置した後、真空脱水処理を行い測定に供した。TMPS は製造における界面活性剤の除去において高温処理を施すため、シリカ表面は疎水性に傾いており、そのままの状態では水蒸気吸脱着測定に供すると、吸着がより高い相対湿度で立ち上がる。さらに同一の試料を用い繰り返し水蒸気吸脱着測定を行うと、シリカ表面の親水化が徐々に促され、吸着等温線が次第に低湿度側にシフトしていく<sup>6)</sup>。この前処理により実際の使用に則した TMPS の吸脱着等温線が得られる。

測定した水蒸気吸脱着等温線を図 4 に示す。ゼオライトはその多くが、細孔径が 1 nm 未満であるため、極低相対湿度で飽和に達する。ゼオライトは水を強く吸着し再生時に高温が必要となるため、再生に必要なエネルギーは大きくなる。またシリカゲル (A 型) では、相対湿度の広い範囲で、なだらかな吸脱着を示すのに対し、3 つの TMPS では、ある相対湿度の狭い範囲で急激な吸脱着が起きる。細孔径の小さい TMPS-1.5 は、相対湿度 30% という乾いた雰囲気中で吸湿が開始する。沙漠の相対湿度は 20~25% と言われており、相対湿度 30% が如何に乾いた雰囲気中であるか分かって頂けるだろう。TMPS-1.5 は、相対湿度 30~40% の範囲で急激な水の吸脱着が起き、水の吸脱着量は、シリカゲル (A 型) と同等である。TMPS-4 は、平均細孔直径が約 4 nm と TMPS-1.5 に比べ大きく、水の急激な吸脱着が起こる相対湿度域は 55~70% の範囲と大きく高湿度域にシフトする。水の吸脱着量は、TMPS-1.5 の約 2 倍となっており、両者の違いは細孔容積に起因する。また、平均細孔直径が約 2.7 nm である TMPS-2.7 では、水の急激な吸脱着が起こる相対湿度域は 45~55% の範囲となり、これは TMPS-1.5 と TMPS-4 の中間に位置する。TMPS は、このように狭い湿度域で急激な水の吸放出性を持つため、湿度域に応じた細孔径

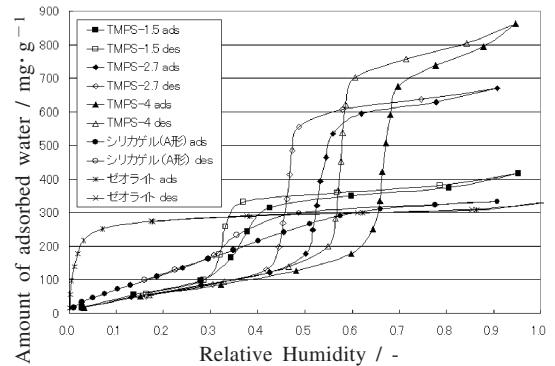


図4 各種吸着剤の水蒸気吸脱着等温線

を選択することで効率的に水の吸放出を行うことが可能となる。

### 3.2 デシカント除湿とは？

地球温暖化の警鐘が鳴らされるようになって久しい。京都議定書に基づく温室効果ガス削減が叫ばれているが、オフィスや商業施設に関連する民生業務部門の二酸化炭素排出量は、2007年に基準年である1990年比で約44%増<sup>7)</sup>となっている。また、これらのエネルギー消費の約半分が空調関連に使用されていると言われており、今後の環境・エネルギー問題を考える上で空調の省エネルギー化が大きくクローズアップされている。このような背景において、ヒートポンプやデシカント空調のような省エネルギー性の高い空調システムが注目を浴びている。筆者らは、前述した TMPS の持つ特異な吸放湿性が、デシカント除湿の吸着剤として優れた特性であることに着目した。

現在、最も多く用いられる除湿方式としては、冷却除湿方式がある。これは、一般のエアコンでも用いられているもので、冷却器により空気を露点まで過冷却し、冷却器上で結露させ除湿するものである。このように過冷却と再加熱を行うシステムでは、エネルギーロスが大きくなってしまふ。また過冷却による、所謂「冷房症」が問題となっている。

デシカント除湿とは乾燥剤を利用した空調システムである。デシカント (desiccant) とは、乾燥剤を意味する。デシカント除湿は過冷却を行うことなく、乾燥剤の力で直接空気中の水分を除去するものである。そのシステムは、大きく吸収式と吸着式の2つに大別される。前者は塩化リチウム溶液などを水の

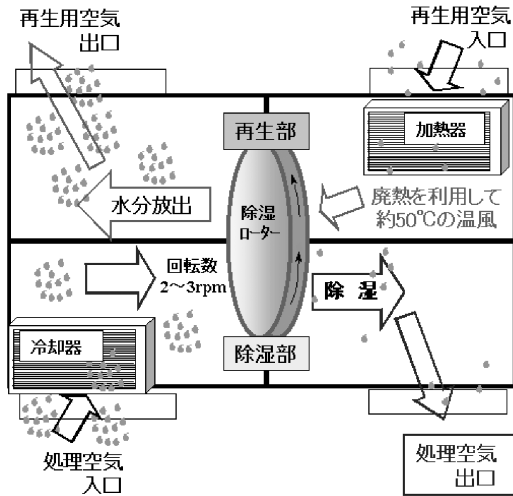


図5 デシカント除湿システムの一例

吸収材として用いたシステムであり、後者は吸着剤に各種の多孔体を用いたシステムである。前者は、設備的にも大型化するため、汎用的とはいえない。筆者らは装置のコンパクト化が可能な後者のシステムに着目し、TMPSの利用検討を行った。

### 3.3 「TMPS」を利用したデシカント除湿機

デシカント除湿システムの一例を図5に示す。吸着剤は吸湿すると同時に吸着熱が発生する。このため、吸着剤を塗布したローターの手前、あるいは直後に冷却器を設置する。本例は、前者のプレクール方式に当たる。除湿運転の流れを以下に記載する。

- (1) 冷却器に高湿度の処理空気を流通させる。
- (2) 吸着剤を塗布したローターを回転させ、区分けされたローター部（除湿部）に（1）のプレクールした高湿度の空気を流通させ、吸着剤により除湿する。
- (3) 水分を含み回転するローターのもう一方の区分け（再生部）に熱風を流通させてローターを乾燥させる。このようにして連続的な除湿運転が可能となる。

デシカント除湿システムにおけるエネルギー利用の高効率化および装置のコンパクト化の可否は、吸着剤の性能によるところが大きい。エネルギー利用の高効率化には、吸着剤の再生温度が重要となる。一般にシリカゲルを塗布したローターの再生温度は70℃以上、ゼオライトでは100℃以上の熱風が必要とされる。一方、TMPSを塗布したローターでは、

40～50℃で十分である。このように低温再生を可能とすることで、冷却器や他の熱源などから発生する低温廃熱の利用を可能とし、エネルギー効率に優れたシステムとすることができる。またTMPSは前述のように狭い相対湿度範囲で水蒸気の吸脱着量を多くとることが可能であり、これは必要とするローター容積の小型化に繋がる。TMPSはデシカント除湿向けの吸着剤として優れた潜在能力を有するものであるが、実用化においては幾つかの課題もある。筆者らは、主な課題として（1）水蒸気耐久性向上、（2）ローター成形の2つを掲げ検討を行った。

### 3.4 「TMPS」の水蒸気耐久性の向上

メソポーラスシリカ研究の初期から、メソポーラスシリカは加熱水蒸気下で容易に細孔構造が崩壊するとの報告<sup>8)</sup>がある。また、アンモニアのような塩基成分を含む加熱水蒸気下では、細孔構造がさらに崩壊しやすい。この問題を打破するための研究がなされており、シリカ骨格への異種金属の導入により、メソポーラスシリカの水蒸気耐久性が向上するとの報告<sup>9, 10)</sup>がある。筆者らはTMPSをベースにシリカ骨格への異種金属の導入検討を行い、異種金属の種類、導入量、および導入方法について最適化を行った。TMPS-1.5をベースに異種金属を導入した材料をTMPS-1.5Aとし、同様にTMPS-4に異種金属を導入した材料をTMPS-4Aとした。耐久性の加速試験として、アンモニア蒸気を含む飽和水蒸気下で加熱静置するという耐久試験を実施した。これは密閉容器に0.063 wt% アンモニア水溶液を1 ml 入れ、TMPS 100 mg をこれに直接接触しないように置き、60℃に加熱した。結果を図6と図7に示す。左図が耐久試験前の各試料の水蒸気吸脱着等温線である。右図が耐久試験後のものである。比較するとTMPS-1.5、TMPS-4は耐久試験後には、吸脱着量が大きく減少している。一方、金属種を導入したTMPS-1.5A、TMPS-4Aでは耐久試験後も吸脱着量を維持し、またメソ孔に由来する急激な吸脱着性も認められた。

### 3.5 「TMPS」を配合したローター成形

次にローター成形について述べる。TMPSは微粉末状を呈しており、デシカントローターの吸着剤として用いるためにはローターのハニカム基材に固定化が必要がある。固定化の手法として、まず含浸法が挙げられる。これは吸着剤とバインダーからなるスラリーを調製し、セラミックファイバー製ハニ

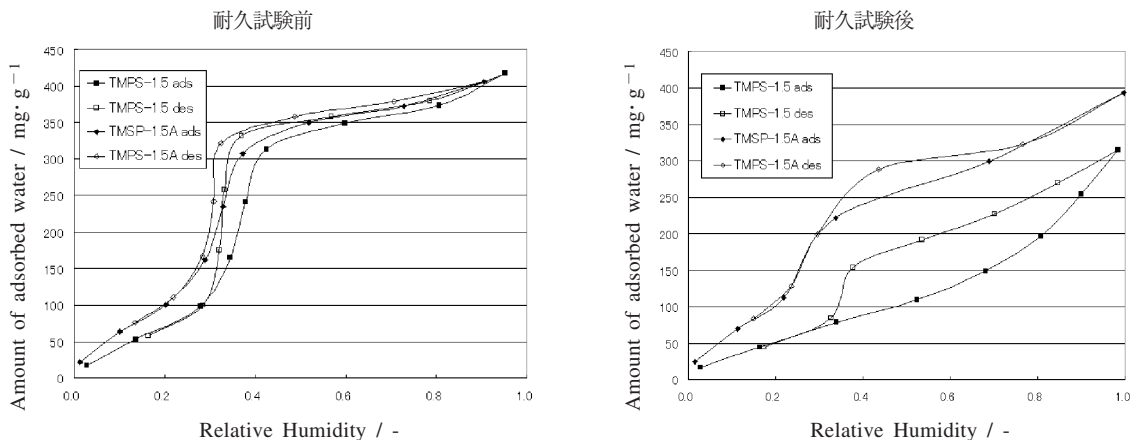


図6 TMPS-1.5, TMPS-1.5Aの水蒸気吸脱着等温線

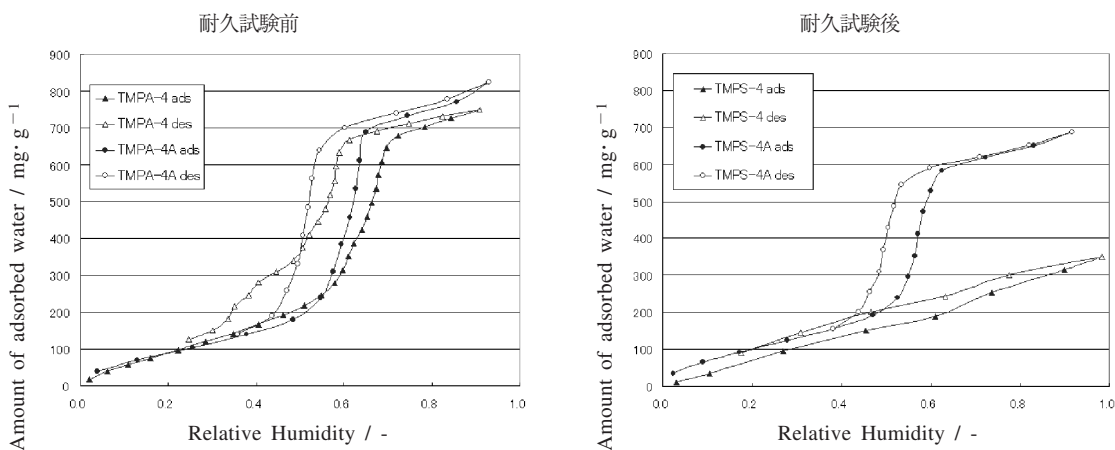


図7 TMPS-4, TMPS-4Aの水蒸気吸脱着等温線

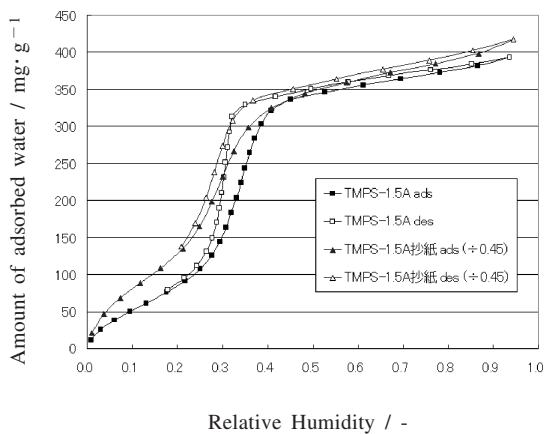


図8 「TMPS-1.5A 抄紙」の水蒸気吸脱着等温線

カムをスラリーに含浸，乾燥させることで固定化するものである。この手法の課題は，バインダーによる吸着剤の細孔閉塞を最少とすることはもちろん，それ以外にハニカムに吸着剤を均一かつ強固に固定させること，吸着剤によるハニカムの目詰りを防ぐことなどが挙げできる。このように含浸法は生産における品質安定の点で難易度が高いことから，筆者らはTMPSを有機繊維に抄きこみ，抄紙とした後，段ボールのように波状に折りこみ，次にこれを巻いてローターとするコルゲート加工の手法に取り組んだ。本取り組みにより，抄紙重量当り最大で45%のTMPSの配合が可能となった。TMPS-1.5Aとこれを用いた抄紙の水蒸気吸脱着等温線を図8に示す。抄紙にはTMPS-1.5Aを45 wt%含有しており，図8

にはTMPS-1.5Aを100 wt%に換算したものをプロットした。有機繊維のみの水吸脱着量は微量であり無視して良い。TMPS-1.5Aとその抄紙では水吸脱着量に差はなく、抄紙による細孔閉塞は極めて少ないと考えられる。これをコルゲート加工し、ローター化したものを表紙裏写真に示す。筆者らは本加工を三菱製紙(株)との共同開発により成し、TMPS抄紙コルゲートあるいはローターでの商業展開を進めている。

また、表紙裏の写真にTMPSを用いたローターを組み込んだデシカント除湿試験機を示す。本試験機のシステムは、図5に示した除湿システムを採用している。ローターはハニカムローター基材にTMPS-1.5Aを塗布したものをを用いており、試験機のほぼ中央部に配置している。ローターのサイズは直径30 cm×厚み10 cmである。試験機の大きさは約1.5 m×1 m×0.4 mであり、天井吊り下げを想定した造りとなっている。また、プレクール用の冷却器のコンプレッサーから発生する廃熱を再生用に利用することで、よりエネルギー効率の優れたものとしている。

本試験機は既に1年以上のフィールドテストを実施しており、期間中優れた除湿性能を維持しつつ運転することができた。ローターの再生は40～50℃の低温の温風で可能であった。

#### 4. おわりに

メソポーラスシリカの発見から20年近くが経過し、メソポーラス材料科学は、現在も大学を始めとする公的研究機関などで幅広い基礎研究がなされている。しかし、こと実用化に向けては、ようやく端を発したように思う。「基礎研究」と「応用開発」の間には技術的な隔りがあり、よく「開発における死の谷」と呼ばれているが、メソポーラスシリカの実用化も従来は「死の谷」を越えられずにいたのだと思う。筆者らは、メソポーラスシリカの商業生産を確立し、メソポーラスシリカの実用化の「死の谷」を一つクリアしたと捉えている。しかし実用化には、まだ幾つもの「死の谷」がある。メソポーラスシリカは、汎用材料として広範な用途での可能性があるが、デシカント除湿向け開発で述べたように、その実用化の達成には、そのものの持つ性質と利用の場を考え

た材料改質が必須であり、実用に耐えうる優れた成形技術も欠かせないものとする。また、これらの技術は、一企業で成り立つものではなく、良きパートナーシップがあって成り立つものであろう。筆者らは、広範な分野において今後も良きパートナーとの共同開発を進め、メソポーラスシリカ実用化の「死の谷」を乗り越えていきたい。

#### 謝辞

本文で紹介したメソポーラスシリカ量産化の成果は、(株)豊田中央研究所との共同開発および経済産業省助成事業「省エネルギー型化学技術創成研究開発」での研究に基づく。メソポーラスシリカを配合した抄紙およびコルゲートローターの成形は三菱製紙(株)との共同開発の成果による。また、メソポーラスシリカを用いたデシカント除湿試験機の開発は、(独)産業技術総合研究所 環境化学技術研究部門との共同開発の成果である。共同研究者と支援者にこの場を借りて深謝したい。

#### 文献

- 1) T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 988 (1990).
- 2) S. Inagaki, Y. Fukushima, A. Okada, T. Kurauchi, K. Kuroda, C. Kato, *Proc. 9th. International Zeolite Conf.*, **1**, 305 (1992).
- 3) S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **8**, 680 (1993).
- 4) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature.*, **359**, 710 (1992).
- 5) J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
- 6) S. Inagaki, Y. Fukushima, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **21**, 667 (1998).
- 7) 環境省資料「2007年度(平成19年度)の温室効果ガス排出量(確定値)について」
- 8) T. Tatsumi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, *Chem. Lett.*, **469** (1997).
- 9) K. Yano, Y. Fukushima, *J. Porous Mater.*, **10**, 223 (2003).
- 10) 遠藤明, 小森晃, 稲木由紀, 藤崎里子, 山本拓司, 大森隆夫, 中岩勝, 日本冷凍空調学会論文集., **21**, 329 (2004).

## Mass Production and Application for Humidity conditioning of Mesoporous Silica

Masaaki Yanagi, Wataru Fujii, Yuuki Kasama and Hironobu Nanbu

Taiyo Kagaku Co., Ltd., Interface Solution Division R&D Group

Taiyo Kagaku has successfully developed a surfactant template assisted mass production technology of mesoporous silica particularly with two-dimensional hexagonal type pore channels and commercializing under a brand name TMPS (Taiyokagaku Meso Porous Silicas). Designed TMPS are with safe and versatile features and thus, recommended to used in variety of diverse applications such as adsorbent, catalysis support, toiletries, materials for electronic industry, for example, low dielectric materials etc. The current report deals with a specific application of TMPS in a humidity control system due to its unique feature to hold and release a substantial quantity of adsorbed matrices (*i.e.* vapor of water or organic solvents) in desirable range of relative humidity depending on the application. Such features are attributed to its tunable narrow pore size distribution, wherein the humidity control phenomenon could be constantly regulated. TMPS are hydrothermally stable even in humidified ammonia vapors, since we have improved their durability via doping metals in the silica framework. This led us to apply TMPS as adsorbent material for desiccant type air-conditioners. We have successfully established a design of TMPS desiccant rotor with optimized content nearly 45 wt.% of TMPS embedded in thin sheet of papers and corrugated (systematically folded) in to rotor form of desired diameter depending on the scale of desiccant system. Noteworthy to mention that pore blockage problem was dramatically minimized in corrugated TMPS desiccant rotor system, which corresponds to its least occluded mesopores. Fabricated TMPS desiccant units are capable to perform desorption steps under 50 °C. Overall performance were tested under different environmental locations as a field test for more than one year and results revealed that TMPS desiccant constantly maintained an excellent dehumidification performance without any deviations. This clearly implies that TMPS is the promising candidate as an adsorbent for the desiccant type air-conditioning system.

Keywords: mesoporous silica, desiccant, energy-efficient air-conditioning, water vapor endurance, corrugated rotor