

VOC吸着能に優れたスーパーマイクロポーラスシリカの開発

VOC吸着能に優れた多孔質シリカを開発しました。高い吸着性能の秘訣は1nm前後の領域での細孔径のコントロールです。私達は分子やイオンの相互作用に着目し溶媒を使わない合成法にたどり着きました。

揮発性有機化合物 (VOC) の処理

揮発性有機化合物 (VOC) は、トルエン等に代表される有機化合物で、人体への悪影響や環境への負荷から、その処理が問題となっています。最も簡便なVOC処理方法は、VOCが混入した排気ガスを吸引し、吸着材により吸着除去する方法です。現在、最も一般的に使用されている吸着材は活性炭で、大きな比表面積と細孔容積を有し、非常に高い吸着性能を示します。しかし、可燃性であることや脱着性・再生性が低いことが問題点です。そのため、不燃性の安全性・再生性の高い次世代吸着材の開発が望まれています。シリカ系材料は不燃性で、再生性が高いことから、この目的において最も有望視されている材料です。我々は、メソポーラスシリカと呼ばれる新しい材料に着目し、VOC吸着性能、問題点を明らかにするとともに新たな材料開発を行いました。

メソポーラスシリカ

1990年初頭に黒田教授らによって初めて合成されたメソポーラスシリカ (MPS) は、シリンドー状の規則配列した細孔構造を有することが特徴のシリカです[1]。活性炭に匹敵する比表面積と細孔容積を有することから次世代の吸着材として注目されており、現在でも盛んに研究が進んでいます。一般的なシリカゲルと異なるのは、界面活性剤が水中で形成するミセルを鋳型とし

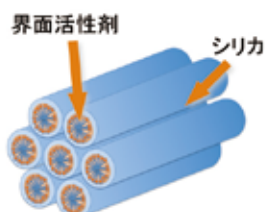


図1 メソポーラスシリカ概念図

て細孔ができる点で (図1)、約2.0~10nmの細孔径のそろった多孔質体が得られます。

メソポーラスシリカの問題点

MPSは静的環境下においては優れたVOC吸着能を示しますが、流通ガスからの吸着分離 (動的吸着) には向かないことが分かってきました。これは、メソ孔 (2.0~50nm) 内で起こる毛管凝縮現象では吸着力が弱く、効果的なVOCの吸着ができないためです。一方で、スーパーマイクロ孔 (0.7~2.0nm) では、細孔内で分子が壁に囲まれ、強く安定化する現象 (マイクロポアフィリング) が起きます。VOCの分子サイズは1nm以下であるため、動的環境下でVOCを効率的に除去するためには1.0nm前後の細孔が必須で、ターゲットとするVOCに最適なサイズの細孔をいかに多く有しているかが材料の性能を左右します。そのため、MPSを効果的なVOC吸着材とするためには細孔径を1nm以下にしたスーパーマイクロポーラスシリカ (SMPS) を用いることが必要になります。

メソポーラスシリカからスーパーマイクロポーラスシリカへ

図1に示したような六方配列したシリンドー状の細孔を有するMPSの場合、細孔径は、鋳型となる界面活性剤の炭素鎖長が決定します。これまでに炭素鎖長22~8までの界面活性剤が鋳型に用いられており、約4~1.5nmの細孔径を有する多孔質シリカが報告されています [1、2]。しかし、1nm以下の細孔を作った報告例はありません。その理由は、疎水基の炭素鎖6以下の界面活性剤を鋳型に用いることが出来ないためです [2、3]。これは、短い炭素鎖の界面活性剤が水中でミセルを形成しづらいことに起因します。そのため、先行研究では、界面活性剤をフッ素化し、-20℃の低温で合成する例 [4] などのSMPSが報告されており、1.2nm程度まで細孔径を減少させることに成

功しています。しかし、これらの特殊な合成条件は、工業的なスケールでの合成において大きなデメリットになり、また、1nm以下での細孔径のコントロールには至っていません。そこで私達の研究グループ（産技研と慶応大学）では、一般的なアルキルトリメチルアンモニウム塩を用いつつ、1nm前後で細孔径のコントロールを可能にする簡便な合成法の確立を目指しました。

スーパーマイクロポラスシリカの無溶媒合成

MPS合成系でのミセル形成は、シリケートイオンと界面活性剤の相互作用とそれらの相補的な自己集合に誘導される形で進行すると考えられています。私達の研究グループではこの点に着目し、それらの相互作用を系内で強化することを試みました。具体的には、溶媒の使用をやめ、系に添加する水の量も反応に必要な最小限にとどめました。つまり、ミセルの形成に必要な分子を極力、系から排除しました。この条件を用いると、反応系は界面活性剤とケイ酸イオンからなる濃厚な液体となり、前述した相互作用と自己集合が強化されます（図2）。この合成方法では、炭素鎖6、さらには炭素鎖4の界面活性剤を鋳型にしたSMPSの合成が可能になり、これまで不可能であった0.7~1.5nmの範囲でサブナノメートルオーダーでの平均細孔径制御が可能になりました。さらに、この方法では、反応に溶媒を使用しないため、製造コストの低減も見込まれます。また、反応容器の形状の透明なモノリス状や、球状ビーズ状、膜状に成形することも可能なため幅広い用途展開が可能になります。

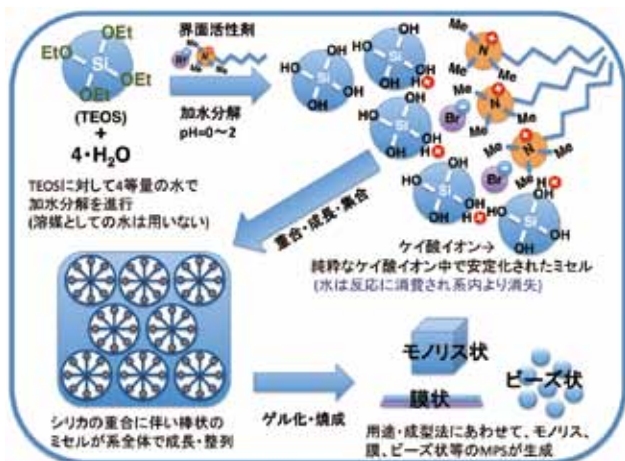


図2 無溶媒合成法の概念図

スーパーマイクロポラスシリカの吸着能

図3に、開発したSMPSのVOC（トルエン）の動的吸着能を示しました。トルエンの動的吸着能は細孔径の減少と共に増加し、約0.8nmの細孔径を有する試料において最も高いトルエン吸着能を示しました。この値は先行研究にある市販活性炭の値を凌駕しています[5]。このような高いVOC動的吸着能を有する不燃性材料はこれまでに例が無く、次世代の吸着材開発に向け、大きく前進したと言えます。

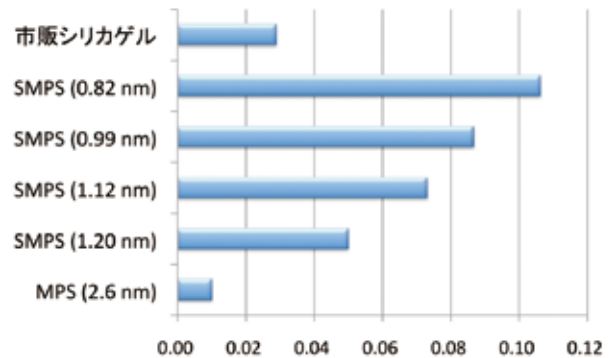


図3 多孔質シリカのVOC動的吸着能 (括弧内は平均細孔径)

参考文献

- [1] T. Yanagisawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1990, 63, 988. [2] J. S. Beck, J. C. Vartuli, G. J. Kennedy, C. T. Kresge, W. J. Roth, S. E. Schramm, Chem. Mater. 1994, 6, 1816. [3] T. Sawada, T. Yano, N. Isshiki, T. Isshiki, M. Iwamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 2008, 81, 407. [4] Y. Di, X. Meng, L. Wang, S. Li, F. Xiao, Langmuir, 2006, 22, 3068. [5] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa, M. Takemori, Langmuir, 2007, 23, 3095.

謝辞

本稿におけるVOC吸着材のためのスーパーマイクロポラスシリカの開発は、科学技術振興機構の東京都地域結集型研究開発プログラムの中で科学技術振興機構および東京都の支援のもと、慶應義塾大学理工学部応用化学科材料化学研究室の今井宏明 教授、緒明佑哉 助教、藤方健次 氏との共同研究で行った成果の一部であります。関係者の方々にこの場を借りてお礼申し上げます。

開発本部開発第二部 材料技術グループ

<西が丘本部>

渡辺 洋人 TEL 03-3909-2151 内線313

E-mail:watanabe.hiroto@iri-tokyo.jp