

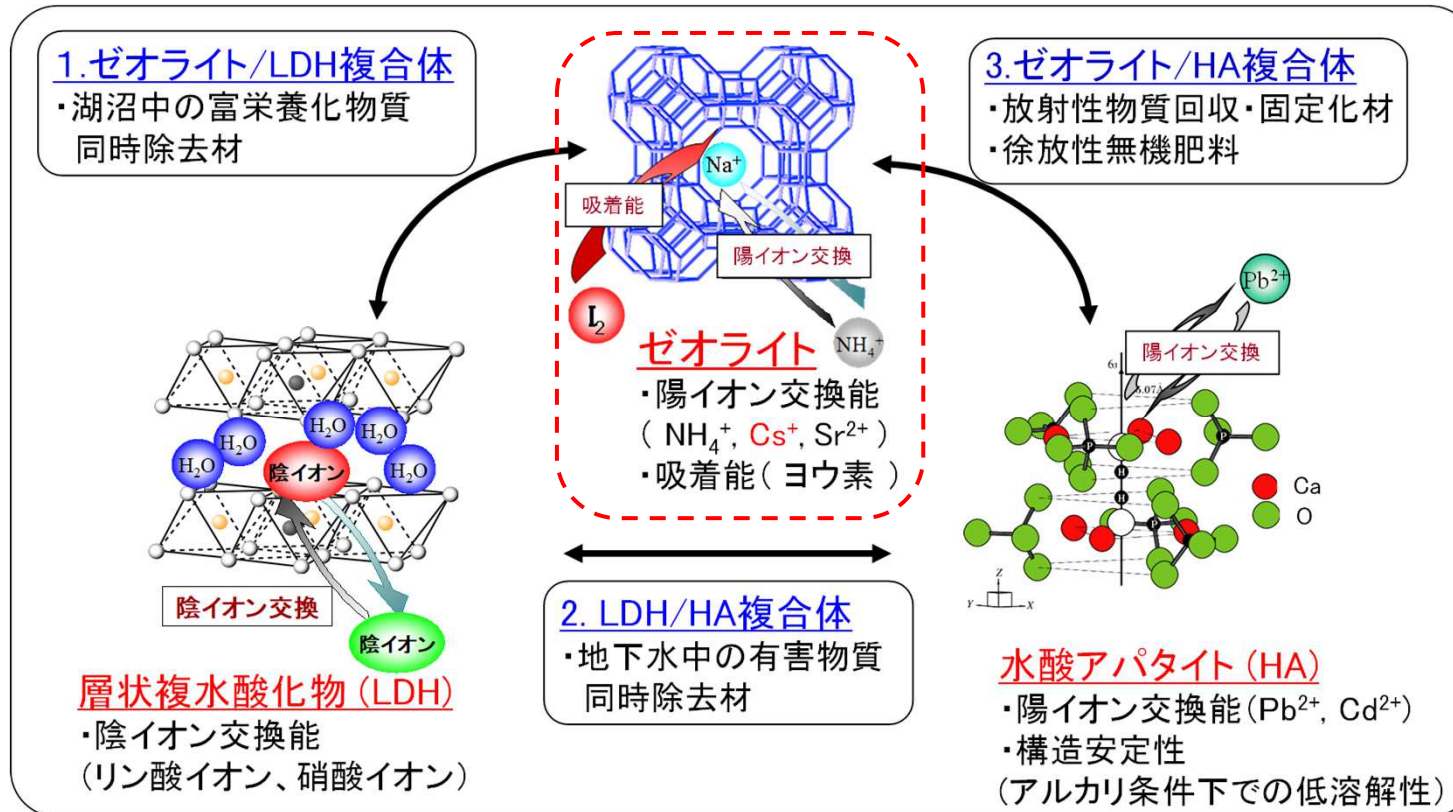
地熱水中のシリカから直接 メソポーラスシリカを製造

法政大学 生命科学部 環境応用化学科
教授 渡邊雄二郎

令和7年7月10日

研究室での主な取り組み

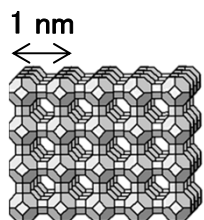
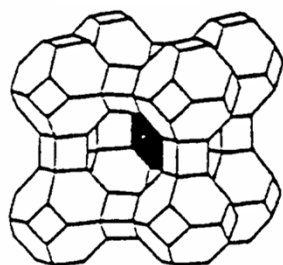
水及び土壌環境の修復を目的に、汚染水中の溶存化学種の動態や汚染土壌中の鉱物種を詳細に分析評価し、対象汚染物質の回収に適した環境に優しい高機能性材料の開発を行う。



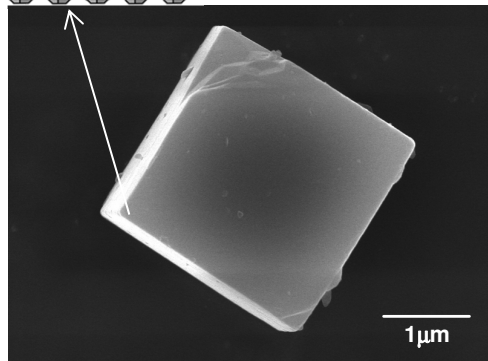
吸着剤の分類

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)の分類

ミクロポア
~2 nm

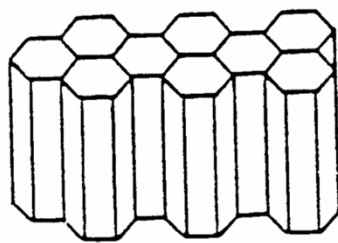


ゼオライト

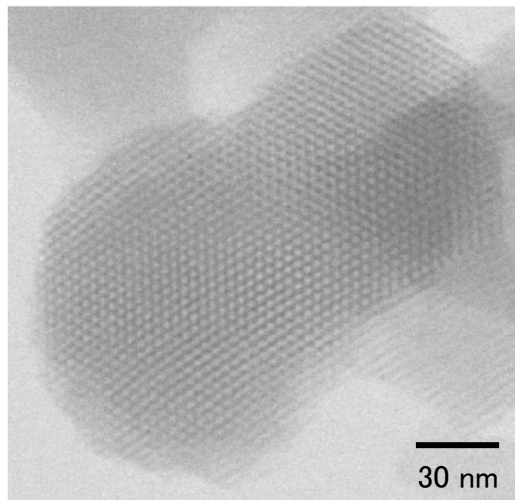


ゼオライトAのSEM像

メソポア
2~50 nm



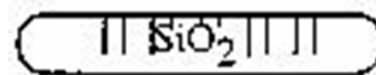
MCM-41



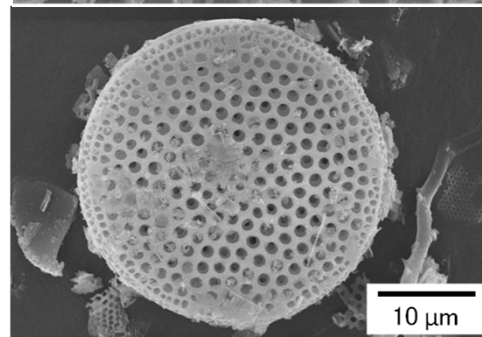
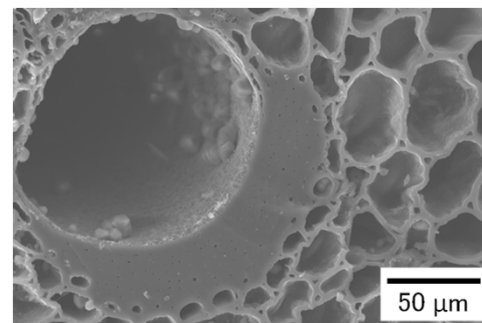
MCM-41 の TEM像

天然に存在しない
高価な材料！

マクロポア
50 nm~



シリカゲル、珪藻土、活性炭

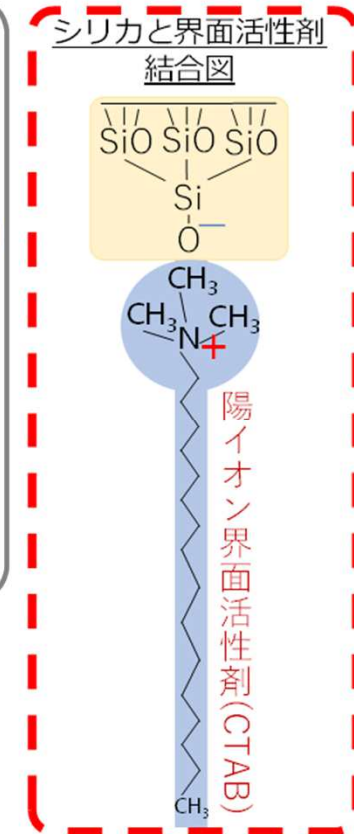
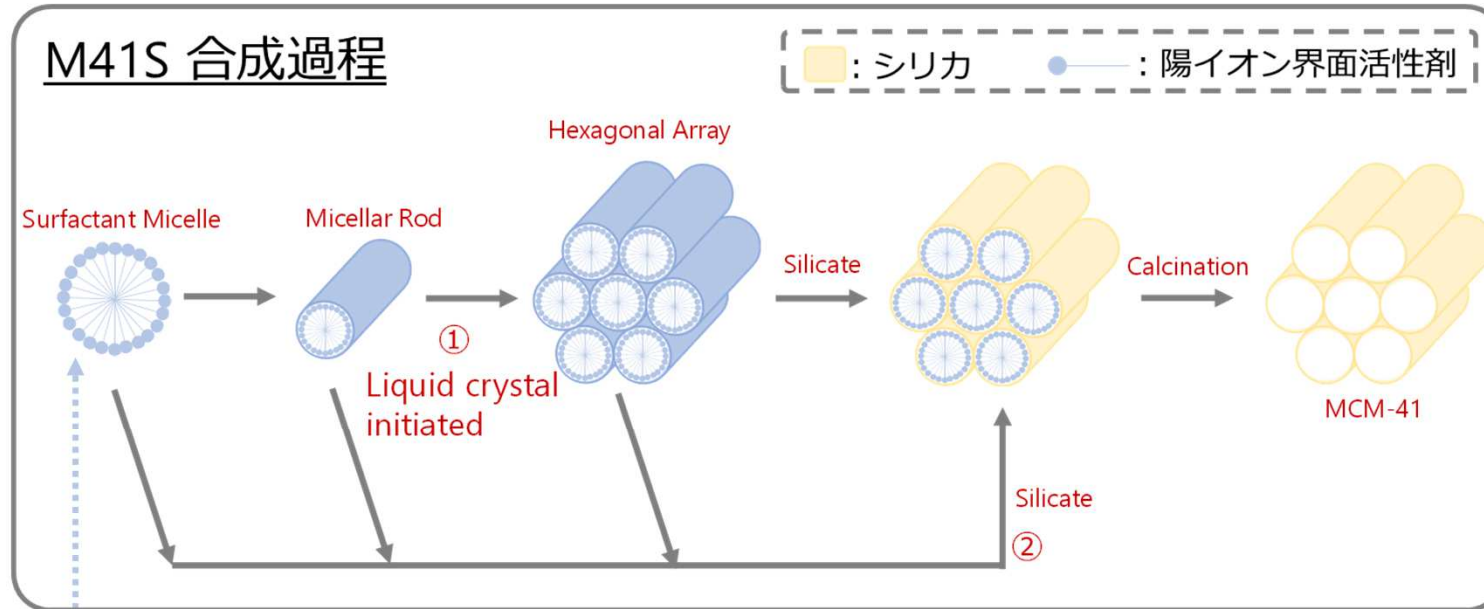


活性炭(上)と珪藻土(下)の SEM像

自由を生き抜く実践知

メソポーラスシリカの合成過程

Roth, W. J, et al, Studies in Surface and Catalysis 157, 2005, 91-109.



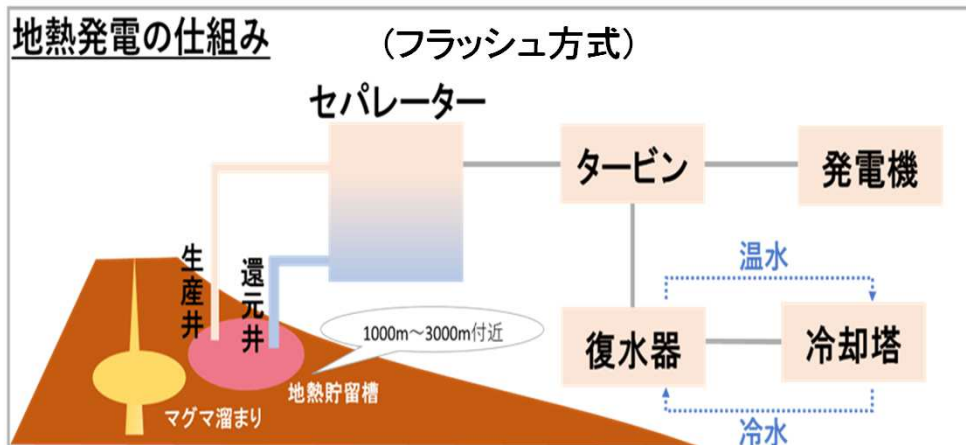
Critical micelle concentration (cmc): 臨界ミセル濃度
→ ミセル形成に必要な界面活性剤の最小濃度

用途

- ・触媒 ・吸着剤
- ・イオン交換剤 ・光学材料
- ・太陽光発電用ソーラーパネル

大きな比表面積(約1000m²/g)

地熱発電



問題点

- ・ロード時間が長い・開発地域の合意
- ・技術的課題(シリカスケール問題)

シリカ重合速度:

$$-dC/dt = k(C - C_e)^n$$

k : rate constant

C : dissolved silica concentration

C_e : solubility of amorphous silica

n : reaction order ($n > 0$)

高温、高pHがシリカのポリマー化を促進

対策

- ①シリカスケールの除去
→ 産業廃棄物(処理コスト増)
- ②シリカスケール抑制法, 有用資源化

・高温還元法 : フラッシュ時、重合進行

・pH調整法 : 酸による配管の劣化

・薬剤添加法 : 沈殿物の資源化が困難

(CaO, 臭化セチルトリメチルアンモニウム(CTAB) etc..)

加藤耕一, 上田晃 J. Soc. Inorg. Mater. Jpn., 17, 436-443 (2010).

CTABを用いたメソポーラスシリカの合成

自由を生き抜く実践知

メソポーラスシリカ合成に関連した先行研究

CTABを用いた地熱水中のシリカの除去:
少量のCTAB(CTA^+)とポリケイ酸が反応
⇒重合することによる沈殿(非晶質シリカ)

H. Kitsuki et al., *J. Geo. Res. Soc. Jpn.*, 8, 1-14 (1985).

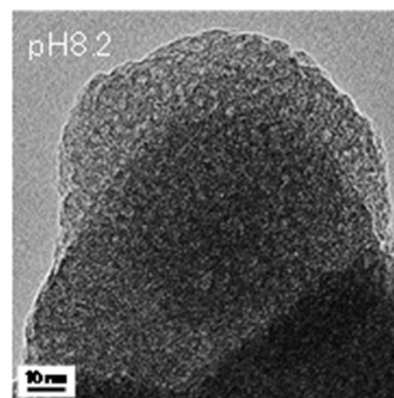
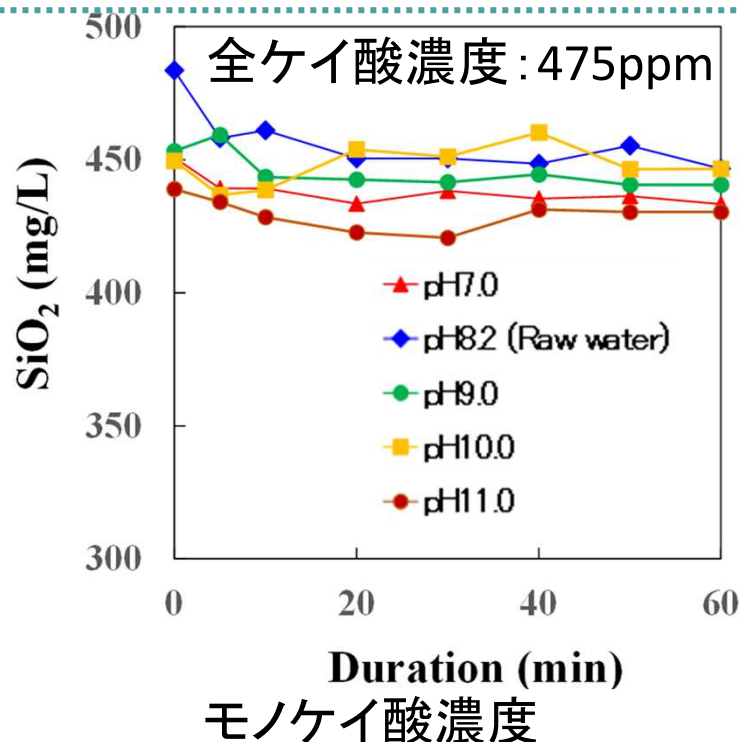
シリカスケール(沈殿物)を用いたメソポーラスシリカの合成:アルカリ条件下でのシリカスケールとCTABとの反応(沈殿物との反応)

S.A. Bagshaw et al., *Micro. Meso. Mater.*, 39, 67-75 (2000).

希薄な地熱水中のシリカからメソポーラスシリカを直接合成

地熱水の特長

- モノケイ酸で多く存在
- 80~90℃の水温
- メソポーラスシリカが合成可能な条件
- Alを微量に含有
 $\text{Si}/\text{Al}=267(\text{mol比})$



TEM像
(pH8.2)

目的

地熱水から合成した
メソポーラスシリカの
特性評価

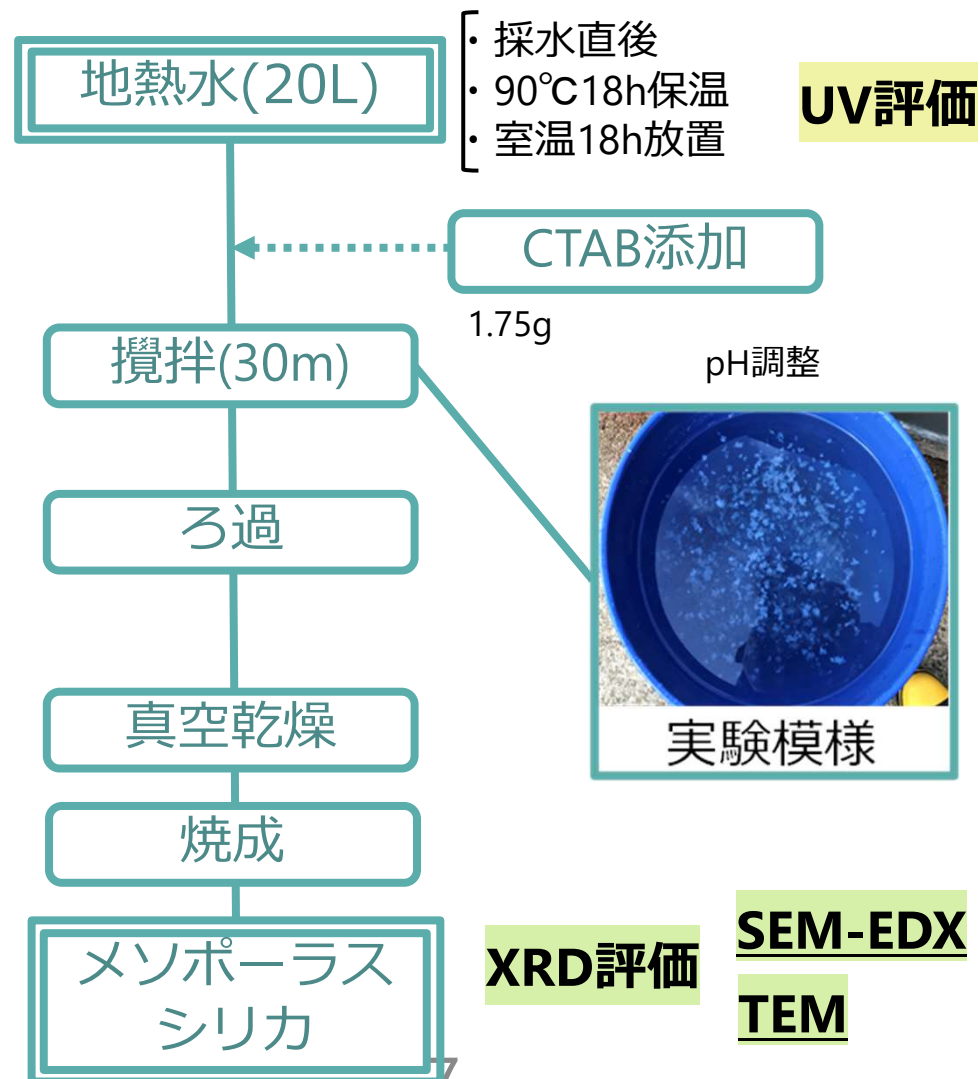
地熱水の 化学組成

Dissolved species	Concentration (mg/L)
Na ⁺	406
K ⁺	41.2
Ca ²⁺	15.5
Mg ²⁺	<0.01
Fe ²⁺	<0.01
Al ³⁺	0.8
Cl ⁻	431
SO ₄ ²⁻	225
HCO ₃ ⁻	86
SiO ₂	475
pH	8.2
EC (mS/m)	201

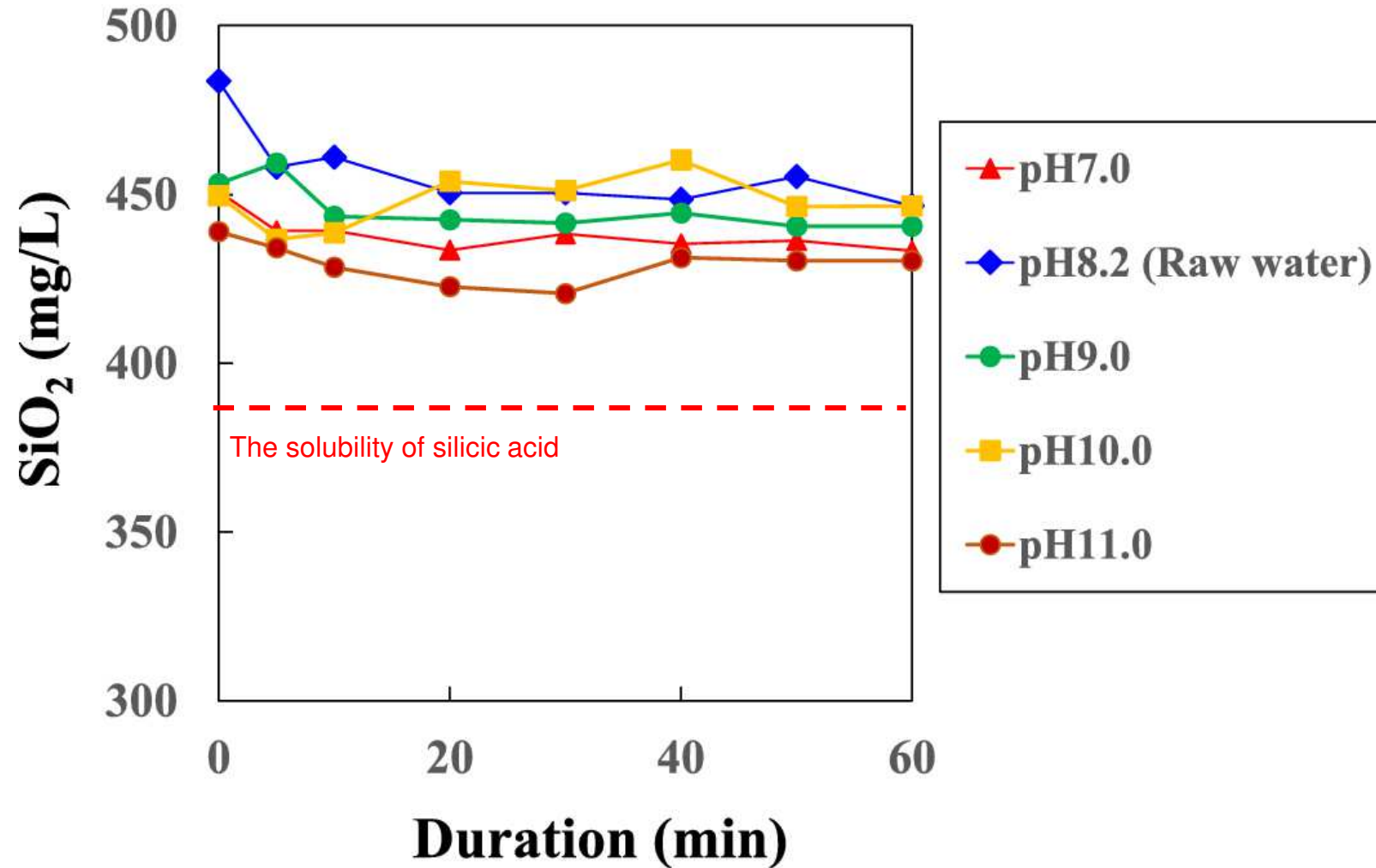
Data supplied by Mitsubishi Material Co. Ltd.

Date of sampling: 2020/7/21

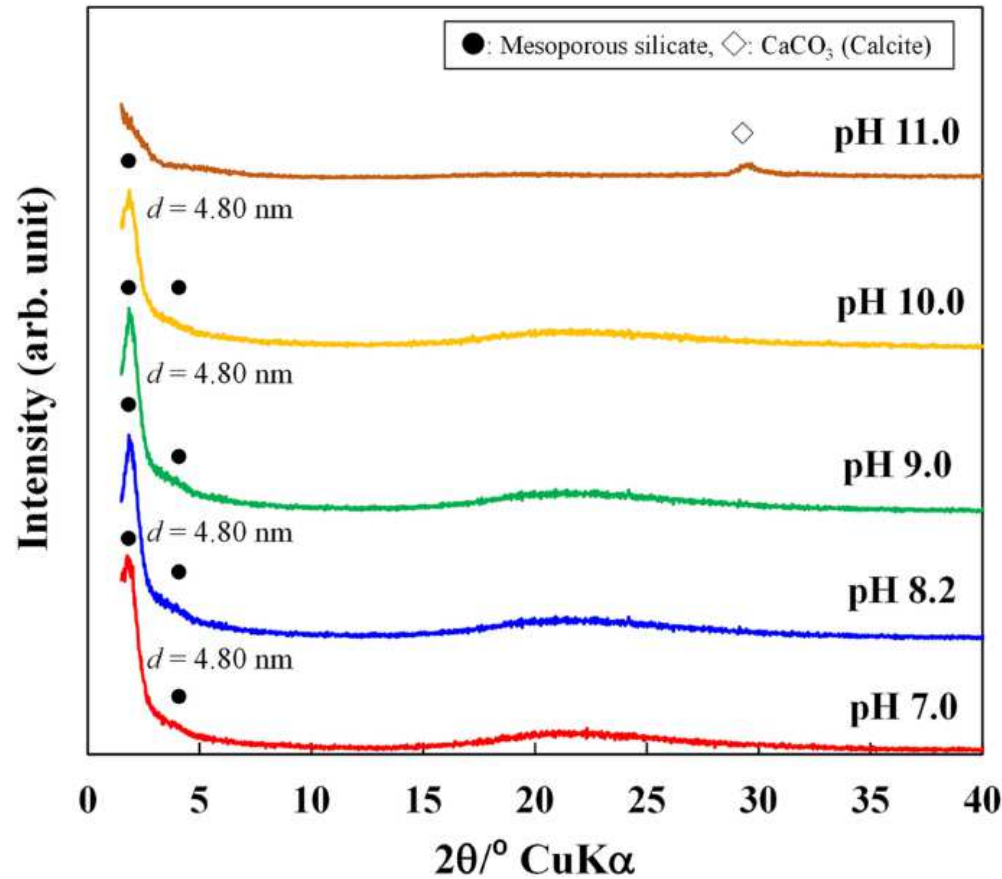
地熱水を用いた メソポーラスシリカの合成



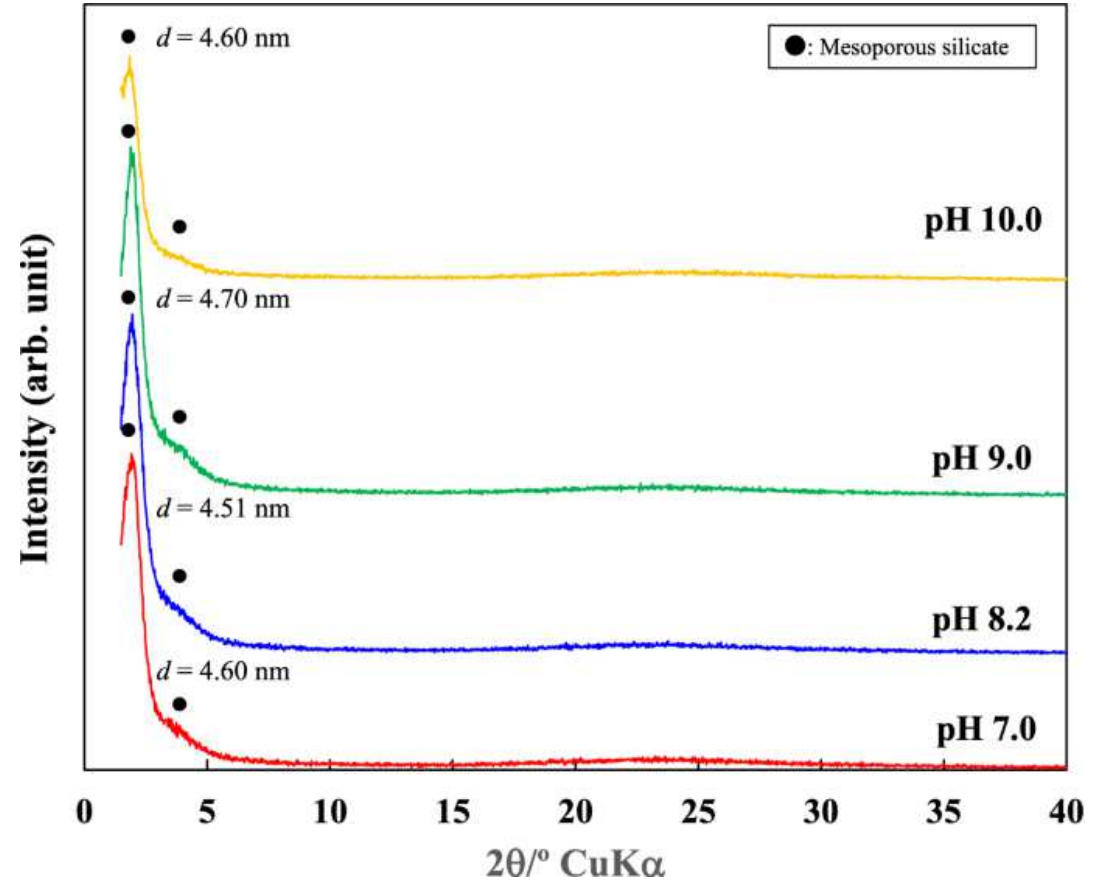
モノケイ酸濃度(大沼地熱発電所)



沈殿物のXRDパターン

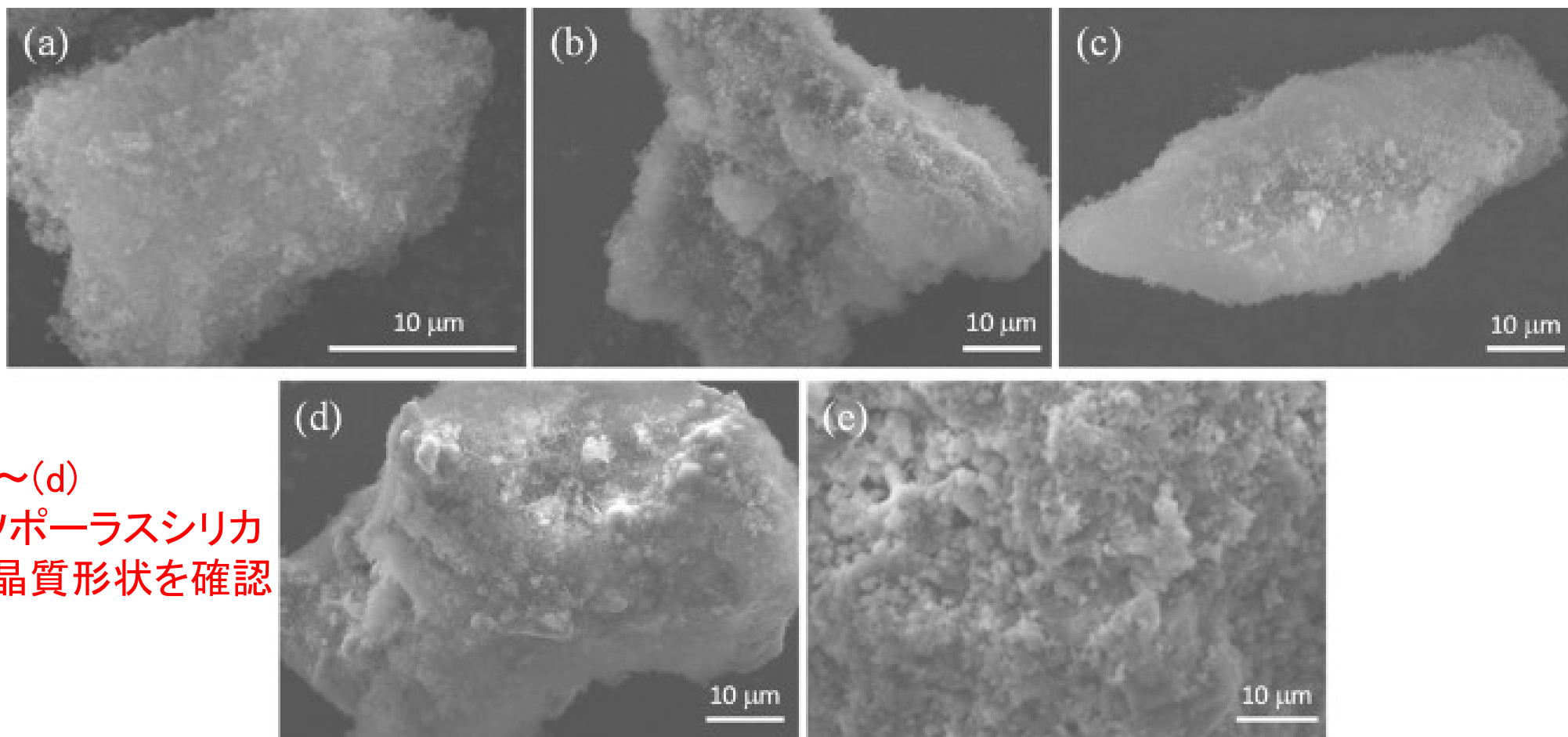


焼成物のXRDパターン



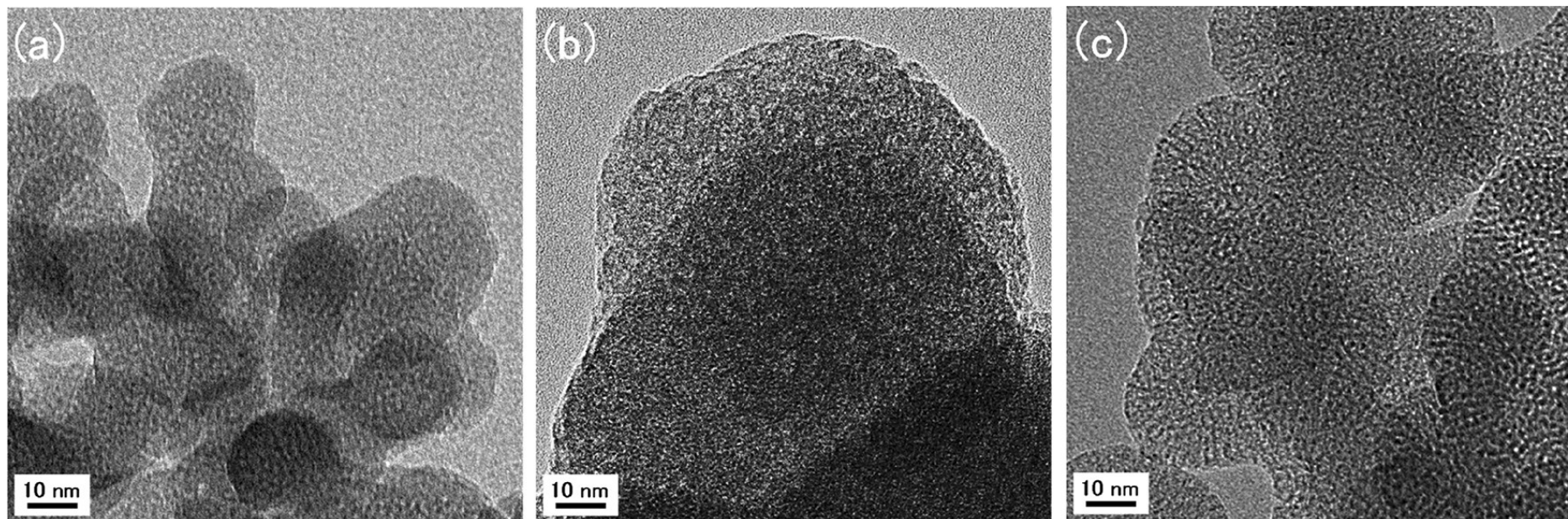
メソポーラス構造の回折ピークを確認

沈殿物のSEM写真 (a) pH 7.0, (b) pH 8.2, (c) pH 9.0, (d) pH 10.0, (e) pH 11.0.



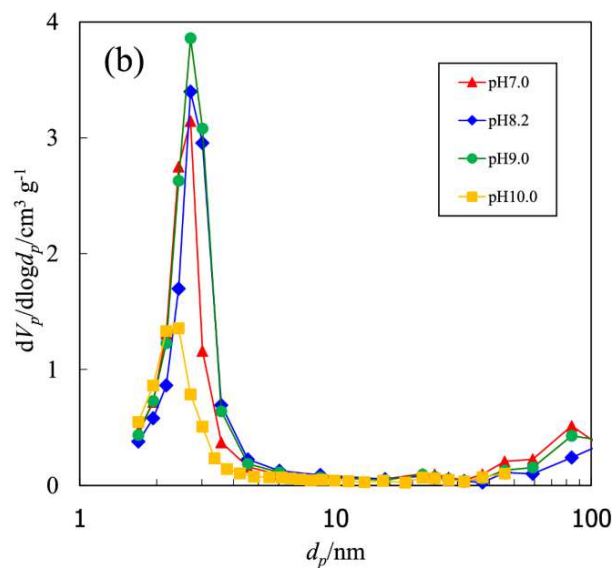
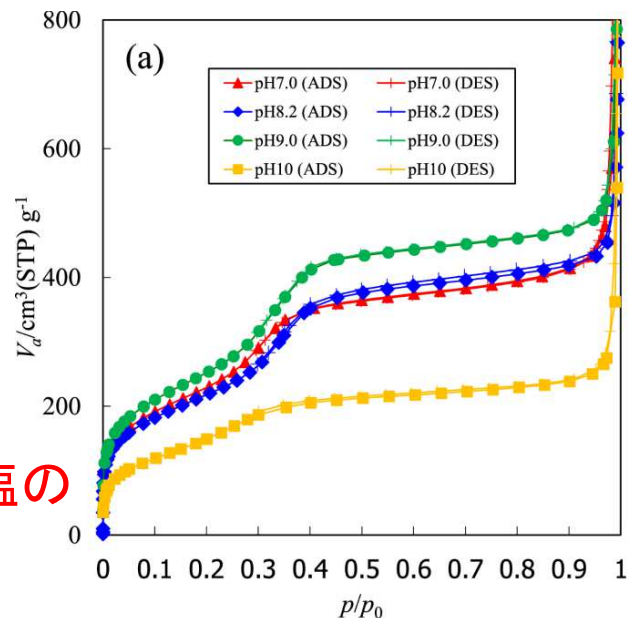
(a)～(d)
メソポーラスシリカ
非晶質形状を確認

焼成した沈殿物のTEM写真 (a) pH 7.0, (b) pH 8.2, (c) pH 9.0



2～3 nm のメソ細孔を確認

メソポーラスケイ酸塩の
吸着等温線と一致

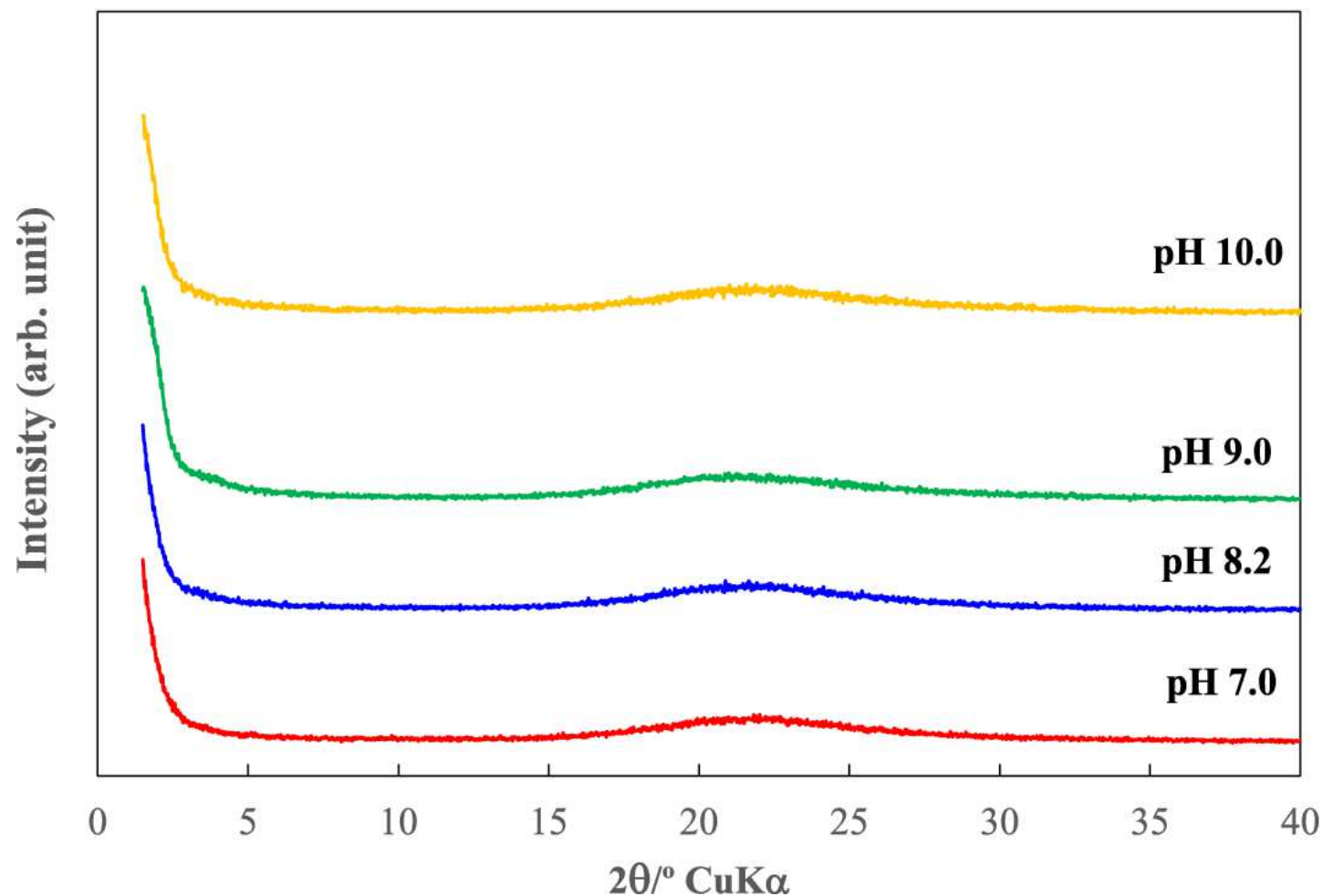


焼成した沈殿物のN₂吸着等温線
と細孔分布

pH	Surface area (m ² /g)	Pore diameter (nm)	Pore volume (cm ³ /g)
7.0	834	2.8	0.6
8.2	814	2.8	0.6
9.0	919	2.8	0.7
10.0	551	2.6	0.4

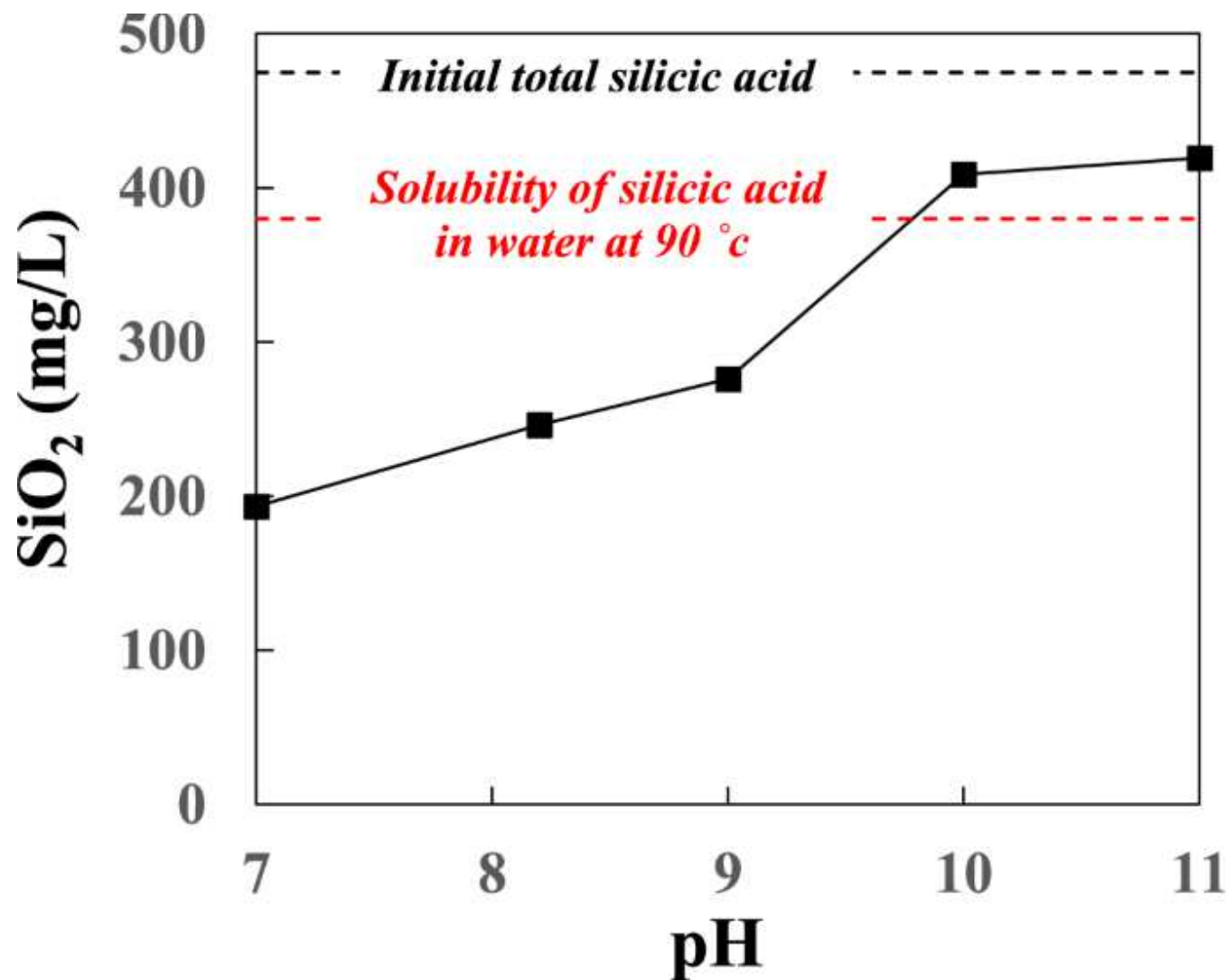
pH7~9 で800 m²/g以上の高い
比表面積

4週間以上経過後の地熱水から作製した沈殿物のXRDパターン



メソポーラス構造の
回折ピークなし
→ ポリマーシリカのため

合成pHとシリカ濃度の関係



沈殿物の化学組成 (wt%)

pH	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Ca	Na	K	Cl
7	46.2	2.23	0.00	0.02	0.00	0.23
8	44.5	2.25	0.08	0.13	0.15	0.27
9	48.9	2.29	0.02	0.00	0.03	0.13
10	45.8	3.78	0.04	0.01	0.02	0.07
11	35.5	1.11	16.61	0.65	0.05	0.30

pH7~9
シリカの溶解度以下
→ シリカスケールの抑制

評価：アンモニウムイオン吸着試験

生成物 0.1 g

+

10 ppm, 100 ppm
NH₄Cl 30 mL

室温 24 h 50 rpm 接触

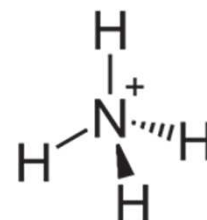


固液分離

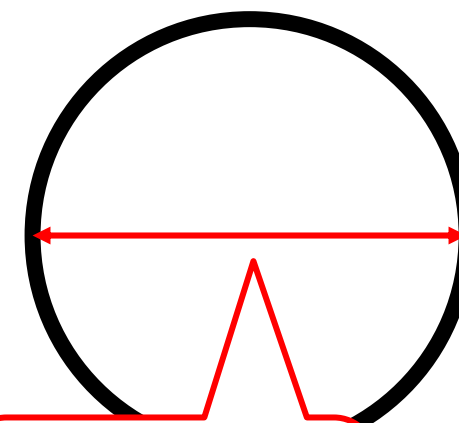


液相：アンモニウムイオン分析
(インドフェノールブルー法)

NH₄⁺イオン



直径：
0.35nm



メソポーラス
シリカ細孔径
：2~50 nm

地熱水から作製したメソポーラスシリカは
イオン交換性を有しているため
アンモニウムイオンを吸着した。

試料名	NH ₄ ⁺ 初期濃度 [mmol/L]	吸着量 [mmol/g]	吸着率 [%]
地熱発電所の地熱水を用いて 合成したメソポーラスシリカ	0.53 (10 ppm) 5.33 (100 ppm)	0.079 0.760	49.4 47.5
オルトケイ酸ナトリウム を用いて 合成したメソポーラスシリカ	0.53 (10 ppm) 5.33 (100 ppm)	0.000 0.070	0.0 4.4

新技術の特徴・従来技術との比較

- ・ 本技術は地熱水から凝集されたシリカ沈殿物からではなく、シリカ濃度が低濃度である地熱水を用いてメソポーラスシリカを直接合成することができる。
- ・ 地熱水からのシリカ析出を抑制する技術としてpH制御や温度制御等が報告されているが、効率性等の課題が残っている。本技術は、シリカ析出を抑制すると共に、有用材料であるメソポーラスシリカを得る技術であり、極めて有用な技術である。

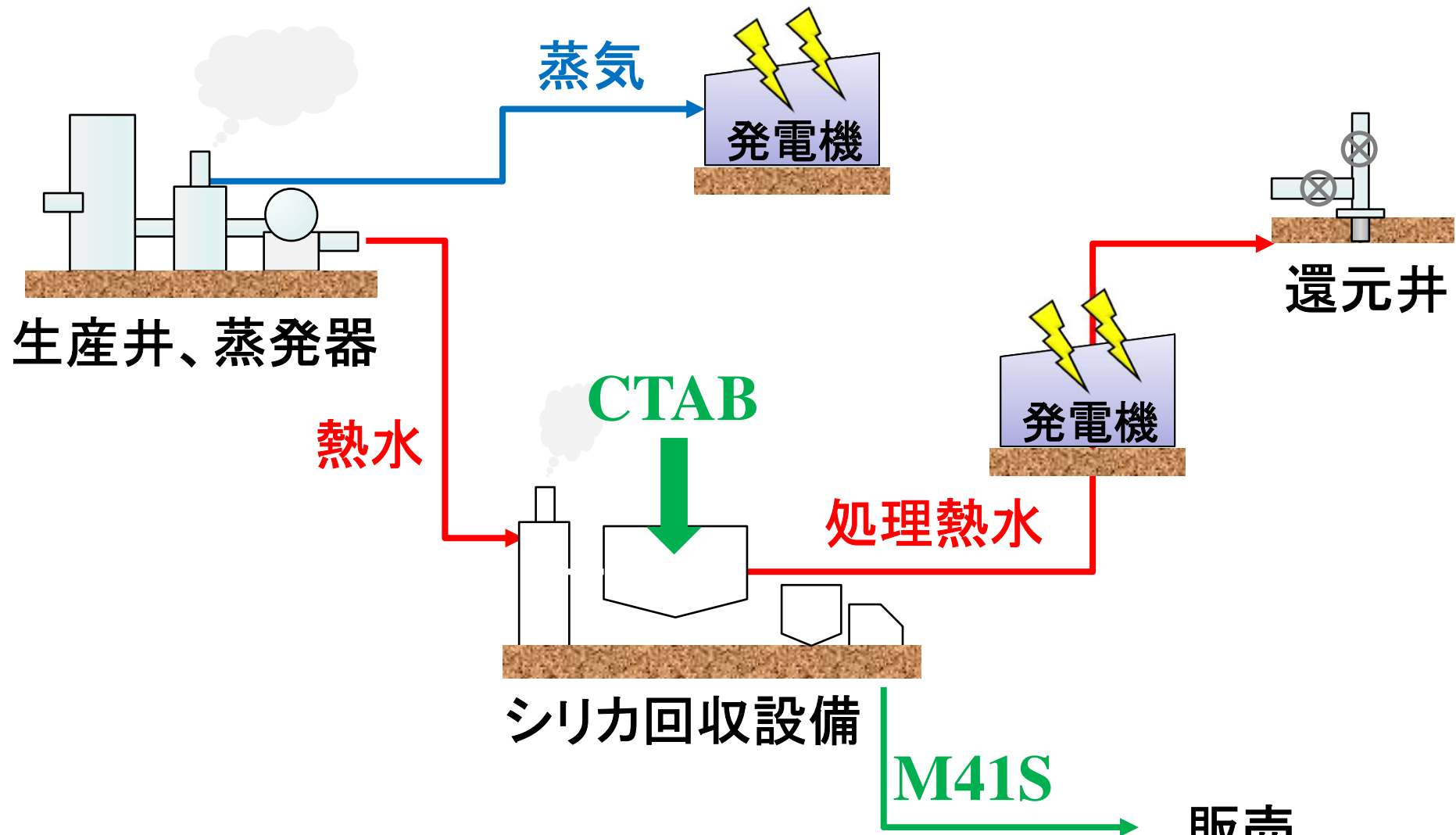


図 シリカ回収の流れ
(出典 富山大学)

想定される用途

- 本技術の特徴を生かすためには、分離技術（泡沫分離等）を確立することで連続製造のメリットが大きいと考えられる。
- また、界面活性剤の再利用にも繋がる。
- また、作製されたメソポーラスシリカに着目すると、触媒や環境浄化といった分野や用途に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- 現在、地熱水からメソポーラスシリカが合成可能なところまで開発済み。しかし、実用規模の分離・界面活性剤再利用の点が未解決である。
- 今後、泡沫分離や他のシリカ含有環境水からのメソポーラスシリカの合成について実験データを取得していく。

社会実装への道筋

時期	取り組む課題や明らかにしたい原理等	社会実装へ取り組みについて記載
基礎研究	・地熱水からメソポーラスケイ酸の合成技術は確立	
現在	・連続的な分離・界面活性剤再利用が実現	
2年後	・設備設計の進展 ・連続分離・再利用に関する技術が実現	:JSTのA-STEP事業等へ応募し研究資金獲得
5年後	・地熱発電所における製造プロセスの評価(メソポーラスシリカの連続合成)	評価基礎データの提供 サンプル提供が実現
10年後	・用途に応じた各種メソポーラスシリカの製造	サンプル提供 試験サービスの実現

企業への期待

- 未解決の分離・回収技術については、泡沫分離等の技術により克服できると考えている。
- 地熱関連、多孔質ケイ酸塩の製造に関する技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、地熱水の利用、その他シリカスケール等の対策を検討している、実施している企業、地熱、環境分野への展開を考えている企業には、本技術の導入が有効と思われる。

企業への貢献、PRポイント

- 本技術は低コストでメソポーラスシリカを製造可能なため、連続分離・回収技術を確立することでより企業に貢献できると考えている。
- 本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで科学的な裏付けを行うことが可能。
- 本格導入にあたっての技術指導

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : メソポーラスケイ酸の合成方法及び合成装置、並びに地熱発電装置
- 出願番号 : 特願2020-158947
- (特許第7539139)
- 出願人 : 法政大学
- 発明者 : 渡邊雄二郎

お問い合わせ先

**法政大学 研究開発センター
リエゾンオフィス**

T E L 042-387-6501

F A X 042-387-6335

e-mail liaison@ml.hosei.ac.jp