

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4804616号  
(P4804616)

(45) 発行日 平成23年11月2日(2011.11.2)

(24) 登録日 平成23年8月19日(2011.8.19)

(51) Int. Cl.	F I
<b>BO1D 53/28 (2006.01)</b>	BO1D 53/28
<b>BO1D 53/26 (2006.01)</b>	BO1D 53/26 I O I A
<b>BO1J 20/18 (2006.01)</b>	BO1J 20/18 E
<b>CO1B 33/26 (2006.01)</b>	CO1B 33/26
<b>CO1B 37/00 (2006.01)</b>	CO1B 37/00

請求項の数 6 (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-284216 (P2000-284216)	(73) 特許権者	000003609 株式会社豊田中央研究所
(22) 出願日	平成12年9月19日(2000.9.19)		愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1
(65) 公開番号	特開2001-157815 (P2001-157815A)	(73) 特許権者	000004260 株式会社デンソー
(43) 公開日	平成13年6月12日(2001.6.12)		愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地
審査請求日	平成19年5月25日(2007.5.25)	(74) 代理人	110000394 特許業務法人岡田国際特許事務所
(31) 優先権主張番号	特願平11-266136	(72) 発明者	矢野 一久 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(32) 優先日	平成11年9月20日(1999.9.20)	(72) 発明者	佐々木 有理 愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道4 1番地の1 株式会社豊田中央研究所内
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		最終頁に続く
前置審査			

(54) 【発明の名称】 多孔体及びその製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

界面活性剤の存在下、製造する多孔体の骨格原料を含む溶液中で、前記骨格原料を縮合させて縮合物を得る工程と、該縮合物から界面活性剤を除去する工程と、を備え、

前記縮合物を得る工程をアルカリ条件下で行い、

前記溶液の溶媒が水であり、

前記界面活性剤がオクチルトリメチルアンモニウムハライドであり、

前記骨格原料がジケイ酸ナトリウムであり、

製造する多孔体の骨格原料を構成する金属酸化物の金属原子の、溶液中における濃度が  $0.055 \sim 0.274 \text{ mol/l}$  であり、

(界面活性剤/骨格原料の骨格構成金属原子)のモル比が  $0.53 \sim 1.81$  であり、

前記界面活性剤の濃度が  $0.060 \sim 0.147 \text{ mol/l}$  である、多孔体の製造方法

。

【請求項2】

界面活性剤の存在下、製造する多孔体の骨格原料を含む溶液中で、前記骨格原料を縮合させて縮合物を得る工程と、該縮合物から界面活性剤を除去する工程と、を備え、

前記縮合物を得る工程をアルカリ条件下で行い、

前記溶液の溶媒が水であり、

前記界面活性剤がオクチルトリメチルアンモニウムハライドであり、

前記骨格原料がテトラアルコキシシランであり、

製造する多孔体の骨格原料を構成する金属酸化物の金属原子の、溶液中における濃度が  
0.050 ~ 0.200 mol / l であり、

(界面活性剤 / 骨格原料の骨格構成金属原子) のモル比が 0.35 ~ 3.97 であり、  
前記界面活性剤の濃度が 0.070 ~ 0.396 mol / l である、多孔体の製造方法

。【請求項 3】

界面活性剤の存在下、製造する多孔体の骨格原料を含む溶液中で、前記骨格原料を縮合  
させて縮合物を得る工程と、該縮合物から界面活性剤を除去する工程と、を備え、

前記縮合物を得る工程をアルカリ条件下で行い、

前記溶液の溶媒が水及びアルコールの混合液であり、

前記界面活性剤がデシルトリメチルアンモニウムハライドであり、

前記骨格原料がテトラアルコキシシランであり、

製造する多孔体の骨格原料を構成する金属酸化物の金属原子の、溶液中における濃度が  
0.022 ~ 0.150 mol / l であり、

(界面活性剤 / 骨格原料の骨格構成金属原子) のモル比が 0.20 ~ 7.60 であり、  
前記界面活性剤の濃度が 0.030 ~ 0.165 mol / l である、多孔体の製造方法

。【請求項 4】

界面活性剤の存在下、製造する多孔体の骨格原料を含む溶液中で、前記骨格原料を縮合  
させて縮合物を得る工程と、該縮合物から界面活性剤を除去する工程と、を備え、

前記縮合物を得る工程をアルカリ条件下で行い、

前記溶液の溶媒が水及びアルコールの混合液であり、

前記界面活性剤がオクチルトリメチルアンモニウムハライドであり、

前記骨格原料がテトラアルコキシシランであり、

製造する多孔体の骨格原料を構成する金属酸化物の金属原子の、溶液中における濃度が  
0.030 ~ 0.140 mol / l であり、

(界面活性剤 / 骨格原料の骨格構成金属原子) のモル比が 0.86 ~ 16.54 であり

前記界面活性剤の濃度が 0.120 ~ 0.500 mol / l である、多孔体の製造方法

。【請求項 5】

請求項 1 または請求項 2 に記載の製造方法によって得られる多孔体であって、

前記縮合物を得る工程を 60 ~ 80 で 2 ~ 24 時間行って得られる、骨格を有する多  
孔体であり、

該多孔体の、細孔容積 (V) を細孔直径 (D) で微分した値 (dV / dD) を細孔直径  
(D) に対してプロットした細孔径分布曲線において dV / dD 値が最も大きくなる中心  
細孔直径が 1.3 ~ 1.8 nm であり、

25 における水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が 10% で 0.1 g / g 以下、  
28% で 0.2 g / g 以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体。

【請求項 6】

請求項 3 または請求項 4 に記載の製造方法によって得られる多孔体であって、

前記縮合物を得る工程を室温 ~ 100 で 1 ~ 48 時間行って得られる、骨格を有する  
多孔体であり、

該多孔体の、細孔容積 (V) を細孔直径 (D) で微分した値 (dV / dD) を細孔直径  
(D) に対してプロットした細孔径分布曲線において dV / dD 値が最も大きくなる中心  
細孔直径が 1.3 ~ 1.8 nm であり、

25 における水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が 10% で 0.1 g / g 以下、  
28% で 0.2 g / g 以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

20

30

40

50

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、多孔体及びその製造方法に関し、詳しくは、水蒸気吸着能に優れたシリカ等からなる多孔体に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

孔径  $1.5 \text{ nm} \sim 30 \text{ nm}$  の細孔を有するシリカ多孔体が合成されてきている。J. Am. Chem. Soc., 114, 10834 (1992)、USP5,256,277、USP5,334,368には、界面活性剤とシリカゾルから細孔径の均一なシリカ多孔体の合成方法が記載されている。また、Bull. Chem. Soc. Japan., 69,1449(1996)には、界面活性剤と層状ケイ酸塩からのシリカ多孔体の製造が記載されている。また、特開平10-182144号公報には、アルキルアミンとアルコキシシランからの分子篩材料の製造方法が記載されている。

10

## 【0003】

低い相対蒸気圧下においても高い水蒸気吸着能を発揮するような多孔体としては、細孔径が小さく、しかも細孔径分布が均一であることが必要である。しかしながら、J. Am. Chem. Soc., 114, 10834 (1992)に報告されている方法では、界面活性剤がミセルを形成し、それを鑄型として合成が進行するので、界面活性剤がミセルを形成しにくいオクチルトリメチルアンモニウムハロゲン化物及びデシルトリメチルアンモニウムハロゲン化物を用いて細孔径の小さいシリカ多孔体を合成するのは難しかった。また、Chem. Mater. 11, 1110 (1999)に報告されている方法では、界面活性剤が臨界ミセル濃度以上の条件で合成を行っているために、とくに、オクチルトリメチルアンモニウムハロゲン化物を用いた場合には、細孔径が大きな多孔体しか得られない。また、特開平10-182144号公報に報告されている方法では、電荷を持たないアルキルアミンを原料として用いており、シリカイオンとの比が均一な複合体を合成するのが難しい。このため、細孔径分布の均一なシリカ多孔体を合成することは難しかった。したがって、現在まで、低い相対蒸気圧下においても高い水蒸気吸着能を発揮する多孔体は得られていない。

20

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明では、高い水蒸気吸着能を備える多孔体を提供すること、及びそのような多孔体の製造方法を提供することを、目的とする。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

上記した従来の課題を解決する手段として、本発明では、以下の多孔体及びその製造方法を提供する。

30

## 【0006】

(1) 界面活性剤の存在下、製造する多孔体の骨格原料を含む溶液中で、前記骨格原料を縮合させて縮合物を得る工程と、該縮合物から界面活性剤を除去する工程と、を備え、前記縮合物を得る工程をアルカリ条件下で行い、前記溶液の溶媒が水であり、前記界面活性剤がオクチルトリメチルアンモニウムハライドであり、前記骨格原料がジケイ酸ナトリウムであり、製造する多孔体の骨格原料を構成する金属酸化物の金属原子の、溶液中における濃度が  $0.055 \sim 0.274 \text{ mol/l}$  であり、(界面活性剤/骨格原料の骨格構成金属原子)のモル比が  $0.53 \sim 1.81$  であり、前記界面活性剤の濃度が  $0.060 \sim 0.147 \text{ mol/l}$  である、多孔体の製造方法。

40

(2) 界面活性剤の存在下、製造する多孔体の骨格原料を含む溶液中で、前記骨格原料を縮合させて縮合物を得る工程と、該縮合物から界面活性剤を除去する工程と、を備え、前記縮合物を得る工程をアルカリ条件下で行い、前記溶液の溶媒が水であり、前記界面活性剤がオクチルトリメチルアンモニウムハライドであり、前記骨格原料がテトラアルコキシシランであり、製造する多孔体の骨格原料を構成する金属酸化物の金属原子の、溶液中における濃度が  $0.050 \sim 0.200 \text{ mol/l}$  であり、(界面活性剤/骨格原料の骨格構成金属原子)のモル比が  $0.35 \sim 3.97$  であり、前記界面活性剤の濃度が  $0.070 \sim 0.396 \text{ mol/l}$  である、多孔体の製造方法。

50

(3) 界面活性剤の存在下、製造する多孔体の骨格原料を含む溶液中で、前記骨格原料を縮合させて縮合物を得る工程と、該縮合物から界面活性剤を除去する工程と、を備え、前記縮合物を得る工程をアルカリ条件下で行い、前記溶液の溶媒が水及びアルコールの混合液であり、前記界面活性剤がデシルトリメチルアンモニウムハライドであり、前記骨格原料がテトラアルコキシシランであり、製造する多孔体の骨格原料を構成する金属酸化物の金属原子の、溶液中における濃度が  $0.022 \sim 0.150 \text{ mol/l}$  であり、(界面活性剤/骨格原料の骨格構成金属原子)のモル比が  $0.20 \sim 7.60$  であり、前記界面活性剤の濃度が  $0.030 \sim 0.165 \text{ mol/l}$  である、多孔体の製造方法。

(4) 界面活性剤の存在下、製造する多孔体の骨格原料を含む溶液中で、前記骨格原料を縮合させて縮合物を得る工程と、該縮合物から界面活性剤を除去する工程と、を備え、前記縮合物を得る工程をアルカリ条件下で行い、前記溶液の溶媒が水及びアルコールの混合液であり、前記界面活性剤がオクチルトリメチルアンモニウムハライドであり、前記骨格原料がテトラアルコキシシランであり、製造する多孔体の骨格原料を構成する金属酸化物の金属原子の、溶液中における濃度が  $0.030 \sim 0.140 \text{ mol/l}$  であり、(界面活性剤/骨格原料の骨格構成金属原子)のモル比が  $0.86 \sim 16.54$  であり、前記界面活性剤の濃度が  $0.120 \sim 0.500 \text{ mol/l}$  である、多孔体の製造方法。

#### 【0007】

(5) (1) または (2) に記載の製造方法によって得られる多孔体であって、前記縮合物を得る工程を  $60 \sim 80$  で  $2 \sim 24$  時間行って得られる、骨格を有する多孔体であり、該多孔体の、細孔容積 (V) を細孔直径 (D) で微分した値 ( $dV/dD$ ) を細孔直径 (D) に対してプロットした細孔径分布曲線において  $dV/dD$  値が最も大きくなる中心細孔直径が  $1.3 \sim 1.8 \text{ nm}$  であり、25 における水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が 10% で  $0.1 \text{ g/g}$  以下、28% で  $0.2 \text{ g/g}$  以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体。

(6) (3) または (4) に記載の製造方法によって得られる多孔体であって、前記縮合物を得る工程を室温  $\sim 100$  で  $1 \sim 48$  時間行って得られる、骨格を有する多孔体であり、25 における水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が 10% で  $0.1 \text{ g/g}$  以下、28% で  $0.2 \text{ g/g}$  以上の水蒸気吸着能を有する、多孔体。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。本発明の各多孔体の各水蒸気吸着能は、水蒸気吸着等温線において、それぞれ特定の相対蒸気圧における水蒸気吸着量によって特定される。

#### 【0009】

水蒸気吸着能は、水蒸気吸着等温線を測定することによって得られる。一般に、細孔内に吸着質が毛管凝縮により吸着する場合は、ケルビン (Kelvin) 式が成り立つ。ここでケルビン式とは、細孔半径  $r$  と、吸着質が毛管凝縮を起こす相対蒸気圧 ( $P/P_0$ ) の関係を示す式であり、下記 (1) 式で表される。

$$\ln(P/P_0) = - (2V_L \cos \theta) / rRT \quad (1)$$

ここで、 $V_L$ 、 $\theta$  及び  $r$  は、それぞれ、吸着質液体のモル体積、表面張力、及び接触角を示し、 $R$  は気体定数、 $T$  は絶対温度を示している。

#### 【0010】

したがって、本発明において、水蒸気吸着等温線を得る場合、多孔体の表面を水和し、水分を除去した後、一定温度で測定することが好ましい。水和処理により水の接触角が小さくなり毛管凝縮を起こす相対蒸気圧が小さくなり、また、試料と水との接触履歴によらないで再現性の良好な水蒸気吸着等温線を得ることができる。例えば、多孔体をイオン交換水に多孔体表面が水和される時間 (好ましくは、少なくとも 4 時間、より好ましくは少なくとも 8 時間、さらに好ましくは少なくとも一晚) 浸漬し、ろ過・真空乾燥することにより水分を除去した後、25 で測定する。多孔体表面が水和されることにより、安定した水蒸気吸着等温線が得られる。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 1 】

本多孔体は、水蒸気吸着等温線の測定に先んじて以下の前処理が行われていることが好ましい。すなわち、本前処理は、試料 0.5 g を水（イオン交換水）20 ml に分散後、30 分間超音波処理を行い、一晚静置し、ろ過により水を除去した後、一昼夜自然乾燥する。さらに、吸着等温線測定の直前に、25 で  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  mmHg で 3 時間以上真空排気を行う。なお、多孔体に対して後述する耐熱水試験を実施する場合には、前記水に替えて、80 の熱水が用いられる。本明細書における実施例及び比較例では、いずれも本前処理がなされている。

## 【 0 0 1 2 】

また、本多孔体のいずれも、以下の具体的条件で水蒸気吸着等温線が測定されることが好ましい。例えば、日本ベル製の BELSORP 18 を用いて、以下の条件で実施される。

試料温度 : 25

空気恒温槽温度 : 50

基準容量 : 180.98 ml

平衡時間 : 500 秒

本明細書の実施例及び比較例においては、いずれもこの条件が採用されている。

## 【 0 0 1 3 】

また、本発明の多孔体は、その X 線回折パターンにおいて、1 nm 以上の d 値に相当する回折角度に 1 本以上のピークを持つことが好ましい。X 線回折ピークはそのピーク角度に相当する d 値の周期構造が試料中にあることを意味する。上記 X 線回折パターンは、細孔が 1 nm 以上の間隔で規則的に配列した構造を反映したものである。すなわち、かかる回折パターンを有するメソ多孔体は、その回折パターンの示す構造の規則性から、細孔径に均一性があるといえる。

## 【 0 0 1 4 】

（細孔径分布）

本発明の多孔体は、細孔径分布曲線における中心細孔直径の  $\pm 40\%$  の細孔範囲に全細孔容積の 60% 以上が含まれることが好ましい。細孔径分布曲線は、次のようにして求められる。細孔径分布曲線とは、例えば細孔容積 (V) を細孔直径 (D) で微分した値 ( $dV/dD$ ) を細孔直径 (D) に対してプロットした曲線を言う。その細孔分布曲線の  $dV/dD$  値が最も大きくなる（最大ピークを示す）細孔直径を中心細孔直径という。細孔径分布曲線は、例えば窒素ガスの吸着量測定により得られる吸着等温線から種々の計算式で導かれる。吸着等温線の測定法を以下に例示する。この方法において最もよく用いられるガスは窒素である。

## 【 0 0 1 5 】

まず、多孔体を、液体窒素温度 (-196 ) に冷却して、窒素ガスを導入し、その吸着量を定容量法あるいは重量法で求める。導入する窒素ガスの圧力を徐々に増加させ、各平衡圧に対する窒素ガスの吸着量をプロットすることにより吸着等温線を作成する。この吸着等温線から、Cranston-Inklay 法、Dollimore-Heal 法、BJH 法等の計算式により、細孔径分布曲線を求めることができる。そして、例えば、細孔径分布曲線における最大のピークが 3.00 nm にある場合、中心細孔直径は 3.00 nm となる。このとき、「細孔径分布曲線における中心細孔直径の  $\pm 40\%$  の細孔範囲に全細孔容積の 60% 以上が含まれる」とは、細孔直径が 1.80 ~ 4.20 nm の範囲にある細孔の容積の総計が、全細孔容積（ガス吸着法で測定できる上限の 50 nm 以下の孔径を備える細孔全体の容積）の 60% 以上を占めているということである。具体的には、細孔分布曲線における細孔直径 1.80 nm ~ 4.20 nm にある細孔の細孔容積の積分値が、曲線の全積分値の 60% 以上を占めているということである。このような「細孔径分布曲線における最大ピークを示す細孔直径の  $\pm 40\%$  の範囲に全細孔容積の 60% 以上が含まれる」メソ多孔体は、実質的には細孔径が十分に均一であることを意味するものである。

## 【 0 0 1 6 】

10

20

30

40

50

本発明の多孔体の細孔の形態は、1次元的にトンネル状に延びたものや、3次元的に箱状あるいは球状の細孔が結合したものを挙げることができる。また、本発明の多孔材料の細孔構造としては、2次元ヘキサゴナル構造、3次元ヘキサゴナル ( $P6mm, P63/mmc$ )、キュービック ( $Ia3d, Pm3n$ )、ラメラ、不規則構造などがあるが、これらに限定されないで、各種構造の多孔材料を包含する。

【0017】

本発明の多孔材料の形態としては、粉末、顆粒、支持膜、自立膜、透明膜、配向膜、球状、繊維状、基板上のパーニング、 $\mu m$ サイズの明瞭な形態をもつ粒子などを挙げることができる。

【0018】

本発明の多孔体としては、例えば、金属酸化物の重合した骨格、典型的には、シリケート骨格を有する多孔体(シリカ多孔体)を挙げることができる。本多孔体は、かかる金属-酸素結合が網目状となって、全体として多孔体を構成している。例えば、シリケート骨格におけるケイ素原子に代えて、アルミニウム、ジルコニウム、タンタル、ニオブ、ズズ、ハフニウム、マグネシウム、モリブデン、コバルト、ニッケル、ガリウム、ベリリウム、イットリウム、ランタン、鉛、バナジウム等の他の金属原子を有する骨格を有する多孔体も挙げることができる。また、シリケート骨格あるいは上記他の金属原子と酸素原子との結合を含む骨格中に、上記他の金属原子あるいはケイ素原子を含む、骨格を有する多孔体も使用できる。

【0019】

なお、本多孔体の基本骨格について説明したが、かかる基本骨格を構成する原子に結合する側鎖部分には、各種金属原子、有機官能基、無機官能基が付加されていてもよい。例えば、チオール基、カルボキシル基、メチル基やエチル基等の低級アルキル基、フェニル基、アミノ基、ビニル基等を有するものが好ましい。

【0020】

本発明の多孔体は、界面活性剤の存在下、製造しようとする多孔体の骨格原料の溶液中における濃度が $0.4 mol/l$ 以下、界面活性剤/骨格原料のモル比が $0.05$ 以上 $50$ 以下の範囲である溶液中で、骨格原料を縮合させ、その後、該縮合物から界面活性剤を除去することによって得られる。骨格原料の溶液中の濃度が $0.4 mol/l$ を超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎる傾向があり、前記モル比が $0.05$ 未満であると、細孔の形成が不完全であり、 $50$ を超えると、細孔径の均一性が低下するからである。例えば、層状のシリケート(カネマイト等)を骨格原料として、界面活性剤の溶液中で縮合させることによって形成することができる(製造方法(1))。また、ケイ酸ナトリウム、シリカ、あるいはアルコキシシラン等の骨格原料を界面活性剤の溶液中で縮合させることによって形成することもできる(製造方法(2))。以下、本発明の多孔体を得るのに好ましい製造方法(1)及び(2)について説明する。

【0021】

多孔体の製造方法(1)

上記層状シリケート等の層状体を骨格原料として用いる方法について説明する。以下、典型例としてシリケート骨格の多孔体製造方法について説明する。骨格原料として使用できる層状シリケートとしては、カネマイト( $NaHSi_2O_3 \cdot 3H_2O$ )、ジケイ酸ナトリウム結晶( $Na_2Si_2O_5$ 、 $Na_2Si_2O_3$ )、マカタイト( $Na_2Si_4O_9 \cdot 5H_2O$ )、アイアライト( $Na_2Si_8O_{17} \cdot XH_2O$ )、マガディアイト( $Na_2Si_{14}O_{29} \cdot XH_2O$ )、ケニヤイト( $Na_2Si_{20}O_{41} \cdot XH_2O$ )等からなる群から選択される少なくとも1種あるいは2種以上を使用することができる。

【0022】

また、その他の層状シリケートとして、例えば、セピオライト、モンモリロナイト、パーミキュライト、雲母、カオリナイト、スメクタイトのような粘土鉱物を酸性水溶液で処理してシリカ以外の元素を除去したものも使用できる。さらに、層状シリケート以外の水ガラス、ガラス、無定型ケイ酸ナトリウム、シリコンアルコキシド(テトラエチルオルト

10

20

30

40

50

シリケート等)等からなる群から選択される1種または2種以上を使用することができる。

#### 【0023】

一方、この方法で使用できる界面活性剤は、特に制限はない。一般的には、陽イオン性、陰イオン性あるいは非イオン性である各種の界面活性剤を用いることができる。典型的には、アルキルトリメチルアンモニウム ( $C_nH_{2n+1}N(CH_3)_3$ ;  $n$ は2~18の整数)、アルキルアンモニウム、ジアルキルジメチルアンモニウム、ベンジルアンモニウムの塩化物、臭化物、ヨウ化物あるいは水酸化物等の陽イオン性界面活性剤が使用できる。また、この他、脂肪酸塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリエチレンオキサ

10

サイド系非イオン性界面活性剤等が用いられる。特に、相対蒸気圧が10%で0.1g/g以下、28%で0.2g/g以上の水蒸気吸着能を有する多孔体を得ようとする場合、アルキルトリメチルアンモニウムが特に好ましく、アルキル鎖の炭素数(上記式中の $n$ )が8であるアルキルトリメチルアンモニウムがさらに好ましい。ハロゲン化物の場合、ハロゲン原子は、塩素あるいは臭素であることが好ましい。なお、界面活性剤は、これらのうち1種類でも、あるいは2種類以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0024】

上記した層状シリケートと界面活性剤とは、アルカリ条件下において混合され、層状シリケートが部分的に縮合される。界面活性剤は、溶液中において臨界ミセル濃度以下の濃度であることが好ましい。臨界ミセル濃度以下の希薄な界面活性剤濃度であると、層状シリケート表面のSiO<sub>2</sub>-とイオン結合した界面活性剤だけが鑄型となると考えられ、ミセルを鑄型とした場合に較べて余分な界面活性剤が除けるため、細孔径が小さく、規則正しい構造が形成されやすい。

20

#### 【0025】

例えば、オクチルトリメチルアンモニウムハライドの場合、温度にもよるが、0.05 mol/l ~ 0.15 mol/lの範囲であることが好ましい。0.05 mol/l未満であると、細孔の形成が不完全であり、0.15 mol/lを超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。より好ましくは、0.075 ~ 0.13 mol/lである。

#### 【0026】

一方、層状シリケート等の骨格原料の溶液中における濃度は、0.0055 mol/l ~ 0.33 mol/lであることが好ましい。0.0055 mol/l未満であると細孔径の均一性が損なわれるからであり、0.33 mol/lを超えると細孔の形成が不完全であるからである。なお、本明細書において、骨格原料の濃度は、骨格原料を、その骨格原料が構成する金属酸化物骨格中の金属原子のモル数を基準として算出される。シリケート骨格を得るための骨格原料の場合、Siのモル数を基準とする。例えば、ジケイ酸ナトリウム ( $Na_2Si_2O_5$ ) の場合、当該金属原子をSiとし、Siのモル数に換算される。すなわち、ジケイ酸ナトリウム1モルは、Si換算では2モルとなる。より好ましくは、0.05 ~ 0.2 mol/lである。さらに、この反応系において、界面活性剤と骨格原料のモル比(界面活性剤のモル数/骨格原料の骨格構成金属原子のモル数)は、0.15 ~ 36であることが好ましい。0.15未満であると、細孔の形成が不完全であり、36を超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。より好ましくは、1 ~ 20である。

30

40

#### 【0027】

この反応系を構成する溶媒は、好ましくは水である。他に、水と混合するアルコール等の有機溶媒を混合した混合溶媒も使用できる。

#### 【0028】

縮合反応は、上記層状シリケートを分散させた溶液を30 ~ 100 (より好ましくは60 ~ 80、さらに好ましくは70 ~ 80)の加熱条件下で行うことが好ましく、また反応時間は2 ~ 24時間とすることが好ましい。また、加熱反応中は分散溶液を攪拌するほうが好ましい。分散溶液のpHは縮合反応中の初期の段階(典型的には1 ~ 5時間)は10以上に調整するのが好ましく、その後(典型的には1時間以上経過後)は10以下

50

とするのがよい。pH制御は水酸化ナトリウムのようなアルカリおよび塩酸のような酸によって行われ得る。このようなpH制御により、結晶性および耐熱性に優れる多孔体を得ることができる。なお、上記カネマイトはアルカリ性であるので溶媒が水の場合には、通常、特に処理を施さずとも分散溶液のpHは10以上となり得る。

#### 【0029】

このような脱水縮合反応を行うことによって、使用した界面活性剤をテンプレートとしたメソ孔を有する構造体(メソ多孔体前駆体)が形成される。而して、縮合反応終了後、分散液より固形生成物(メソ多孔体前駆体)を濾過・回収する。ここで、得られた固形生成物を脱イオン水で繰り返し洗浄することが好ましい。洗浄後、固形生成物を乾燥するとよい。その後、好ましくは550以上の温度で焼成処理するか或いは塩酸/エタノール溶液等による浸漬処理(H<sup>+</sup>置換処理)することにより、テンプレートとして前駆体細孔内に取り込まれていた界面活性剤を除去することができる。例えば、陽イオン性の界面活性剤を使用した場合は、少量の塩酸を添加したエタノール中に固形生成物を分散させ、50~70で加熱しながら攪拌を行う。陰イオン性の界面活性剤であれば、陰イオンを添加した溶媒中で界面活性剤が抽出され得る。また、非イオン性の界面活性剤の場合は、溶媒だけで抽出される。なお、上記焼成処理を行う場合には、着火防止のため不活性ガス(窒素等)雰囲気で行うのが好ましい。しかし、この場合でも焼成処理の終期には空気等の酸化雰囲気にしたほうがカーボン等の残存防止の観点から好ましい。

10

#### 【0030】

以上の処理工程により、テンプレートが除去された部分がすなわち細孔となり、所望する多孔体が合成され得る。

20

#### 【0031】

なお、層状体を使用する多孔体製造方法では、Si以外の元素を含む基本骨格を有する層状体を用いて、このような基本骨格を有する多孔体を製造することもできる。上記多孔体にSi以外の元素を添加する方法として、(1)原料である層状シリケート中に予めSi以外の元素を組み込む方法(即ち他の元素を含む層状シリケートを使用する方法)、(2)メソ多孔体の合成中に他元素を含む物質を添加する方法が挙げられる。このようなSi以外の元素(例えば、アルミニウム)を付与するためには、硝酸アルミニウムやアルミン酸ナトリウム等を用いることができる。なお、本製造方法で得られる多孔体は、Cranston-Inklay法やBJH法等によって得られる中心細孔直径が、1.3~1.8nmであることが好ましい。

30

#### 【0032】

多孔体の製造方法(2)

次に、本発明の多孔体を得るのに適した、他の製造方法について説明する。以下、本発明の多孔体を得るのに好ましい多孔体の製造方法について説明する。この方法では、骨格原料として、ケイ酸ナトリウム、シリカ、あるいはアルコキシシラン等の骨格原料を界面活性剤の溶液中で縮合させる。

#### 【0033】

骨格原料としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラプロポキシシラン等のテトラアルコキシシラン、メチルトリメトキシシラン等のアルキルアルコキシシランが用いられることが多い。好ましくは、炭素数1~4のアルコキシ基を3個あるいは4個有する、テトラアルコキシシランあるいはアルキルアルコキシシランである。これらのアルコキシシランは、1種類あるいは2種類以上を組み合わせることもできる。好ましくはテトラアルコキシシランであり、炭素数1~3のアルコキシ基を備えるテトラアルコキシシランである。典型的には、テトラエトキシシランやテトラメトキシシランである。本製造法に使用する界面活性剤としては、上述の層状シリケートを用いる層間架橋製造法で例示した界面活性剤が好ましく使用できる。特に好ましいのは、オクチルトリメチルアンモニウムハライドおよびデシルトリメチルアンモニウムハライドである。ハライドは、好ましくは、塩素あるいは臭素であり、より好ましくは臭素である。

40

#### 【0034】

50

上記したアルコキシシランと界面活性剤とは、アルカリ条件下において、混合され、縮合される。反応系の溶媒は、水、あるいは水とアルコール等の水と混合する有機溶媒との混合溶媒であることが好ましい。このような有機溶媒として、好ましくはメタノールである。反応系のpH制御は水酸化ナトリウムのようなアルカリおよび塩酸のような酸によって行う。陽イオン性界面活性剤を用い、アルカリ下の反応系を形成することが好ましい。水のみでの反応系の場合、pH 10以上のアルカリ下で反応させた後、さらに、塩酸等の酸で中和してpHを9以下とすることが好ましい。より好ましくはpH 8以下とする。また、水/アルコールの反応系の場合、pH 10以上のアルカリ下での反応後、特に酸で中和しなくてもよく、そのまま反応させることにより、縮合は進行する。

**【0035】**

水/アルコールの混合液の反応系におけるメタノール等のアルコールの混合比率は、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを用いる場合には、20wt%以下であることが好ましく、デシルトリメチルアンモニウム(ハライド)を用いる場合には、10~40wt%である。

**【0036】**

界面活性剤の濃度は、オクチルトリメチルアンモニウムハライドの場合は、臨界ミセル濃度以下であることが好ましい。例えば、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを水のみを反応溶媒として用いる場合、0.05mol/l以上0.15mol/l以下であることが好ましい。0.05mol/l未満であると、細孔の形成が不完全であり、0.15mol/lを超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。より好ましくは、0.13mol/l以下である。また、水/メタノール混合溶媒を用いる場合には、0.1mol/l以上0.5mol/l以下であることが好ましい。0.1mol/l未満であると、細孔の形成が不完全だからであり、0.5mol/lを超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。より好ましくは、0.12~0.2mol/lである。また、デシルトリメチルアンモニウムハライドを水/メタノール混合溶媒を用いる場合には、0.01mol/l以上0.15mol/l以下であることが好ましい。0.01mol/l未満であると細孔の形成が不完全であり、0.15mol/lを超えると細孔径の均一性が損なわれるからである。より好ましくは、0.03~0.1mol/lである。

**【0037】**

骨格原料の濃度は、界面活性剤の濃度によっても異なるが、0.01mol/l以上0.2mol/l以下であることが好ましい。0.01mol/l未満では、生成粒子が非常に微小であり、回収が困難であり、0.2mol/lを超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎるからである。特に、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを水のみを反応溶媒として用いる場合には、骨格原料の濃度は、0.01mol/l以上0.2mol/l以下であることが好ましい。0.01mol/l未満では、生成粒子が非常に微小であり、回収が困難であり、0.2mol/lを超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎるからである。より好ましくは、0.05~0.12mol/lである。また、界面活性剤/骨格原料(骨格構成金属原子のモル数に換算したもの)のモル比は、0.07以上50以下であることが好ましい。より好ましくは、3~20である。

**【0038】**

また、オクチルトリメチルアンモニウムハライドを、水/メタノール混合溶媒中で用いる場合には、骨格原料の濃度は、0.02mol/l以上0.15mol/l以下であることが好ましい。0.02mol/l未満では、生成粒子が非常に微小であり、回収が困難であり、0.15mol/lを超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎるからである。より好ましくは、0.05~0.11mol/lである。また、界面活性剤/骨格原料(典型的にはSi)のモル比は、0.6~25であることが好ましく、より好ましくは、1.5~10である。

**【0039】**

さらに、デシルトリメチルアンモニウムハライドを水/メタノール混合溶媒中で用いる場合には、0.01mol/l以上0.15mol/l以下であることが好ましい。0.

10

20

30

40

50

0.1 mol/l未満では、生成粒子が非常に微小であり、回収が困難であり、0.15 mol/lを超えると、多孔体の細孔径が大きくなりすぎるからである。より好ましくは、0.02~0.11 mol/lである。また、界面活性剤/骨格原料(典型的にはSi)のモル比は、0.07~1.5であることが好ましく、より好ましくは、0.5~1.0である。

【0040】

反応時の温度は、-50~100の範囲である。反応系が水のみを溶媒とする場合、好ましくは60~80の範囲である。また、反応系が、水/メタノール混合溶媒の場合、室温でもよい。反応時間は反応系によって適宜異なり得るが、典型的には1時間~48時間またはそれ以上の時間行ってもよい。例えば、水のみを反応系溶媒とする場合、pH10以上で1時間以上、pH9以下(より好ましくは、pH8以下)で3時間以上とするのが好ましい。いずれのpH下においても攪拌することが好ましい。縮合反応後、生成した沈殿あるいはゲル状態の固形分を濾過し、洗浄し、乾燥し、さらに、上述の焼成処理またはH<sup>+</sup>置換処理と同様の処理を行うことによって、界面活性剤を除去することによって多孔体を得ることができる。すなわち、焼成による方法では、固形生成物を300~1000(好ましくは400~700)に加熱する。加熱時間は30分以上が好ましい。完全に有機物を除去するためには1時間以上加熱することが特に好ましい。なお、上記と同様、焼成処理は着火防止のために400程度までは不活性ガス(窒素等)雰囲気で行うのが好ましい。

10

【0041】

一方、アルコール等でH<sup>+</sup>置換処理する方法では、界面活性剤の溶解度が大きい溶媒に少量の界面活性剤と同電荷のイオン成分を添加した溶液に固形生成物を分散、攪拌した後に固形成分を回収することにより行う。上記溶媒としては例えばエタノール、メタノール、アセトン等を用いることができる。

20

【0042】

なお、この製造方法においても、Si以外の元素(例えば金属元素)を含む基本骨格からなる多孔体を製造することもできる。典型的には、基本骨格を形成する原料物質として上記ケイ酸ソーダ、シリカ、あるいはアルコキシシランとともに他の元素を含む化合物を加えて上記縮合反応を行うことによって実現される。

【0043】

これらの製造方法(1)及び(2)によれば、細孔径が小さく、かつ細孔径分布が均一な多孔体を得ることができる。得られた多孔体が細孔径が小さくかつ細孔径分布が均一であることにより、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%で水蒸気吸着量が0.1g/g以下であり、28%で0.2g/g以上(好ましくは0.25g/g以上)の水蒸気吸着特性を有する多孔体を得ることができる。また、骨格を有する多孔体であって、水蒸気吸着等温線において、相対蒸気圧が10%以上28%以下の範囲のいずれか2点における水蒸気吸着量の差が、0.16g/g以上(好ましくは、0.18g/g以上)である多孔体を得ることができる。なお、本製造方法で得られる多孔体は、Cranston-Inklay法やBJH法等によって得られる中心細孔直径が、1.3~1.8nmであることが好ましい。

30

40

【0044】

【0045】

【0046】

【0047】

【0048】

【0049】

【0050】

【0051】

【0052】

【0053】

50

【 0 0 5 4 】	
【 0 0 5 5 】	
【 0 0 5 6 】	
【 0 0 5 7 】	
【 0 0 5 8 】	
【 0 0 5 9 】	
【 0 0 6 0 】	
【 0 0 6 1 】	
【 0 0 6 2 】	
【 0 0 6 3 】	10
【 0 0 6 4 】	
【 0 0 6 5 】	
【 0 0 6 6 】	
【 0 0 6 7 】	
【 0 0 6 8 】	
【 0 0 6 9 】	
【 0 0 7 0 】	
【 0 0 7 1 】	
【 0 0 7 2 】	
【 0 0 7 3 】	20
【 0 0 7 4 】	
【 0 0 7 5 】	
【 0 0 7 6 】	
【 0 0 7 7 】	
【 0 0 7 8 】	
【 0 0 7 9 】	
【 0 0 8 0 】	
【 0 0 8 1 】	
【 0 0 8 2 】	
【 0 0 8 3 】	30
【 0 0 8 4 】	
【 0 0 8 5 】	

## 【実施例】

多孔体の製造方法(1)に対応する実施例群

## 実施例 1

水1lにオクチルトリメチルアンモニウムブ`ロミト` 25gおよびジケイ酸ナトリウム5gを添加した。70 に昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸約25mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25 で水蒸気吸着等温線を作成した。本シリカ多孔体は、均一で、しかも小さな細孔が形成されているので、細孔径に対応した特定の相対蒸気圧で吸着量が顕著に増加する。相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.25g/gであった。

## 【 0 0 8 6 】

## 実施例 2

水1lにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド37gおよびジケイ酸ナトリウム25gを添加した。70 に昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸約125mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25 で水蒸気吸着等温線を作成した

ところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06 g/g, 相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.22 g/gであった。

【0087】

#### 実施例3

水1lにオクチルトリメチルアンモニウムフ<sup>®</sup>ロミト<sup>®</sup> 15.1gおよびジケイ酸ナトリウム10gを添加した。70 に昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸約50mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06 g/g, 相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.24 g/gであった。

10

【0088】

#### 比較例1

水1lにオクチルトリメチルアンモニウムフ<sup>®</sup>ロミト<sup>®</sup> 25gおよびジケイ酸ナトリウム50gを添加した。70 に昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸約250mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06 g/g, 相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.12g/gであった。

20

【0089】

#### 比較例2

水1lにオクチルトリメチルアンモニウムフ<sup>®</sup>ロミト<sup>®</sup> 126gおよびジケイ酸ナトリウム10gを添加した。70 に昇温後、3時間攪拌した。次いで2規定塩酸約50mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.08g/g, 相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.15g/gであった。

30

【0090】

#### 比較例3

5gの型ジケイ酸ナトリウムを100mlの水に分散後、30分攪拌することによりカネマイトを調製した。濾過後、濃度が0.14mol/lのオクチルトリメチルアンモニウムブロミド溶液70mlにカネマイトを分散し、70 で3時間攪拌した。2規定塩酸で中和し、pHを8.5に調整した。その後、3時間攪拌して白色粉末を分離ろ過した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成後の粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%、28%、32%での水蒸気吸着量は、それぞれ、0.06g/g、0.16g/g、0.21g/gであった。

40

【0091】

#### 製造方法(2)に対応する実施例群

##### 実施例4

水950mlにオクチルトリメチルアンモニウムフ<sup>®</sup>ロミト<sup>®</sup> 100g、テトラメトキシシラン15.2g及び1mol/lの水酸化ナトリウム溶液50mlを添加した。70 に昇温後、1時間攪拌した。次いで2規定塩酸約50mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.24 g/gであった。

【0092】

50

## 実施例 5

水 9 7 5 m l にオクチルトリメチルアンモニウムフ`ロミト` 25g、テトラメトキシシラン7.6 g 及び 1 m o l / l の水酸化ナトリウム溶液 2 5 m l を添加した。70 に昇温後、1時間攪拌した。次いで2規定塩酸約 25mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、2 5 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.22 g/gであった。

【 0 0 9 3 】

## 実施例 6

水 9 0 0 m l にオクチルトリメチルアンモニウムフ`ロミト` 17.6g、テトラメトキシシラン30.4 g 及び 1 0 0 m l の 1 m o l / l 水酸化ナトリウム溶液を添加した。70 に昇温後、1時間攪拌した。次いで2規定塩酸約100mlで中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、2 5 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.21 g/gであった。

【 0 0 9 4 】

## 比較例 4

水 7 5 0 m l にオクチルトリメチルアンモニウムフ`ロミト` 25g、テトラメトキシシラン76 g 及び 1 m o l / l の水酸化ナトリウム溶液 2 5 0 m l を添加した。70 に昇温後、1時間攪拌した。次いで2規定塩酸約 2 5 0 m l で中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、2 5 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.11 g/gであった。

【 0 0 9 5 】

## 比較例 5

水 9 5 0 m l に、オクチルトリメチルアンモニウムフ`ロミト` 151gテトラメトキシシラン15 g 及び 1 m o l / l の水酸化ナトリウム溶液 5 0 m l を添加した。70 に昇温後、1時間攪拌した。次いで2規定塩酸約 5 0 m l で中和後、再び3時間攪拌した。ろ過・洗浄を5回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、2 5 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.07 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.14 g/gであった。

【 0 0 9 6 】

## 実施例 8

水750ml、メタノール250mlにテ`シルトリメチルアンモニウムフ`ロミト` 15.4gおよび1規定水酸化ナトリウムを22.8ml添加した。そこにテトラメトキシシラン13.2 g を添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、2 5 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.32 g/gであった。

【 0 0 9 7 】

## 実施例 9

水600ml、メタノール400mlにテ`シルトリメチルアンモニウムフ`ロミト` 46.2gおよび1規定水酸化ナトリウムを5.6ml添加した。そこにテトラメトキシシラン3.3 g を添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過

10

20

30

40

50

・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.28 g/gであった。

【0098】

実施例10

水900ml、メタノール100mlにテ`シルトリメチルアンモニウムフ`ロミト` 8.4gおよび1規定水酸化ナトリウムを39.4ml添加した。そこにテトラメトキシシラン22.8gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過  
 ・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550  
 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.25 g/gであった。

10

【0099】

比較例6

水750ml、メタノール250mlにテ`シルトリメチルアンモニウムフ`ロミト` 8.4gおよび1規定水酸化ナトリウムを52.5ml添加した。そこにテトラメトキシシラン30.4gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過  
 ・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550  
 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.06 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.17 g/gであった。

20

【0100】

比較例7

水900ml、メタノール100mlにテ`シルトリメチルアンモニウムフ`ロミト` 84gおよび1規定水酸化ナトリウムを39.4ml添加した。そこにテトラメトキシシラン22.8gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過  
 ・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550  
 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.08 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.13g/gであった。

30

【0101】

実施例11

水960ml、メタノール40mlにオクチルトリメチルアンモニウムフ`ロミト` 37.8gおよび1規定水酸化ナトリウムを22.8ml添加した。そこにテトラメトキシシラン13.2gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過  
 ・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550  
 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.21 g/gであった。

40

【0102】

実施例12

水800ml、メタノール200mlにオクチルトリメチルアンモニウムフ`ロミト` 126.1gおよび1規定水酸化ナトリウムを7.94ml添加した。そこにテトラメトキシシラン4.6gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ

50

過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.21 g/gであった。

【0103】

実施例13

水900ml、メタノール100mlにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド 30.3gおよび1規定水酸化ナトリウムを36.8ml添加した。そこにテトラメトキシシラン21.3gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥して、25 で水蒸気吸着測定を行った。相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.05 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.23 g/gであった。

10

【0104】

比較例8

水900ml、メタノール100mlにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド 37.8gおよび1規定水酸化ナトリウムを78.9ml添加した。そこにテトラメトキシシラン45.7gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.08 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.16 g/gであった。

20

【0105】

比較例9

水800ml、メタノール200mlにオクチルトリメチルアンモニウムブロミド 201gおよび1規定水酸化ナトリウムを78.9ml添加した。そこにテトラメトキシシラン45.7gを添加すると完全に溶解後、白色粉末が析出してきた。室温で8時間攪拌後、一晩放置した。ろ過・洗浄を3回繰り返して白色粉末を得た。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。焼成粉末の一部を水に分散後一晩放置した。吸引ろ過後自然乾燥し、25 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%での水蒸気吸着量は0.08 g/g、相対蒸気圧が28%での水蒸気吸着量は0.13 g/gであった。

30

【0106】

比較例10

29重量%のデシルトリメチルアンモニウムブロミド水溶液をイオン交換樹脂に通して、デシルトリメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を得た。この溶液50.75gに8.75gのテトラエトキシシランを添加して1時間攪拌した。ポリプロピレン製容器に移し替えた後にスチームボックスで24時間加熱した。生成物をろ過後、温水およびアセトンで洗浄した。この白色粉末を熱風乾燥機で3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、相対蒸気圧が10%、28%、32%での水蒸気吸着量は、それぞれ0.06 g/g、0.12 g/g、0.28 g/gであった。

40

【0107】

比較例11

18.7gのケイ酸ソーダ粉末を水30gに溶解後、10gの水に1.2gの濃硫酸を混合した液を加えた。10分攪拌後、オクチルトリメチルアンモニウムブロミド11.6gを含む29重量%の水溶液を添加した。30分攪拌後、オートクレーブ容器に入れ、140 で2日間加熱した。生成物をろ過後、水で洗浄した。この白色粉末を熱風乾燥機で

50

3日間乾燥後、550 で焼成することにより、有機成分を除去した。この多孔体につき、25 で水蒸気吸着等温線を作成したところ、水蒸気圧が10%、28%、32%での水蒸気吸着量は、それぞれ0.07g/g、0.15g/g、0.22g/gであった。

【0108】

【0109】

【0110】

【0111】

【0112】

【0113】

【0114】

10

【0115】

【0116】

【0117】

【0118】

【0119】

【0120】

【0121】

【0122】

【0123】

【0124】

20

【0125】

【0126】

【0127】

【0128】

【0129】

【0130】

【0131】

【0132】

【0133】

【0134】

30

【発明の効果】

本発明によれば、低水蒸気圧下において高い水蒸気吸着能を備える、多孔体が提供される。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I  
C 0 1 B 39/00 (2006.01) C 0 1 B 39/00  
C 0 1 B 39/02 (2006.01) C 0 1 B 39/02

- (72)発明者 中村 忠司  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 堀井 満正  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 福嶋 喜章  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内
- (72)発明者 佐藤 英明  
愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 株式会社デンソー内

審査官 山本 吾一

- (56)参考文献 特開平06-024867(JP,A)  
特開平04-238810(JP,A)  
特開平10-130013(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01D 53/28  
B01J 20/00  
C01B 33/00  
C01B 37/00  
C01B 39/00