

高性能吸着剤ハスクレイ[®]の開発

— 粘土系ナノ粒子による省エネシステム用吸着剤の開発展開 —

鈴木 正哉^{1*}、前田 雅喜²、犬飼 恵一²

温室効果ガス削減が求められる状況の中、優れた省エネシステムに利用可能な吸着剤として、水蒸気吸着性能に優れかつ低温熱源を用いて再生が可能な無機多孔質物質ハスクレイを開発した。この論文では、粘土の研究と天然に存在するナノ物質の研究を経て、ハスクレイの合成に至った経緯、および省エネ用吸着剤として広く利用されるために必要な事項を示す。

キーワード：ハスクレイ、省エネ、低温再生、デシカント空調、調湿材料、合成法

Development of HASClay[®] as a high-performance adsorption material

– Developing adsorbents for energy conservation systems from a kind of clay nanoparticle –

Masaya SUZUKI^{1*}, Masaki MAEDA² and Keiichi INUKAI²

Given the need to reduce greenhouse gases, we have developed an inorganic porous material, HASClay, which possesses excellent water vapor adsorptive efficiency, and the ability to dehydrate using a low grade heat source. In this paper, we explain how the synthetic process of HASClay was developed from a study of naturally existing clay and nanomaterials, and the requirements for widespread use as an adsorption material for energy conservation.

Keywords: HASClay, energy conservation, desiccant air conditioning, moisture conditioning material, synthesis method

1 研究の目的

2015年12月にパリで開催された国連気候変動枠組条約第21回締約国会議(COP21)において、京都議定書以降の新たな枠組みとしてパリ協定が採択された。地球温暖化防止に向けた温室効果ガス削減については、日本においてもさらなる省エネが必要とされる。日本における省エネ技術は、温室効果ガスの削減が社会問題となった1990年以降革新的な技術の発展を遂げた。廃熱の利用も進み、現在100℃以上の廃熱は効率的に利用されているが、100℃未満の低温廃熱の利用技術は、今もなお求められている。

低温廃熱を利用した省エネシステムとしては、吸着剤に水蒸気やアンモニア等を吸脱着させることにより生じる発熱・吸熱を利用した吸着式ヒートポンプ(吸着式冷凍機)や、除湿を効果的に行うことによって省エネ効率を上げることのできるデシカント空調システムの二つが挙げられる。デシカント空調は、吸着剤を含むデシカントローターを用い

て除湿を行った後に、温度を目的温度にまで下げる空調システムである。デシカント空調システムの概略図を図1に示す。除湿部分は、処理ゾーンと再生ゾーンに分かれており、

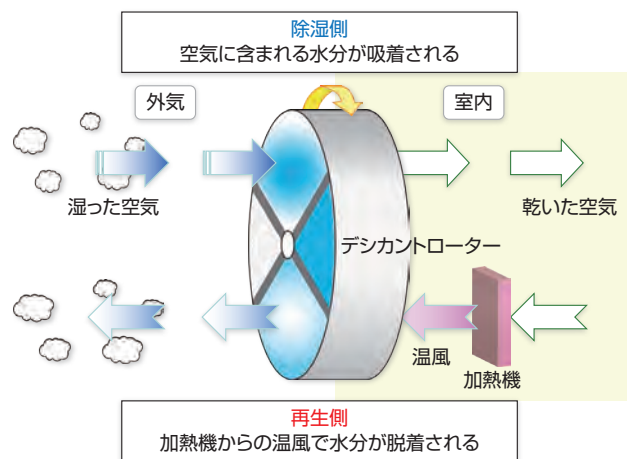


図1 水蒸気吸着剤を用いたデシカント空調概略図

1 産業技術総合研究所 地圏資源環境研究部門 〒305-8567 つくば市東 1-1-1 中央第7、2 産業技術総合研究所 構造材料研究部門 〒463-8560 名古屋守山区下志段味穴ヶ洞 2266-98

1. The Research Institute for Geo-Resources and Environment, AIST Tsukuba Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba 305-8567, Japan * E-mail: masaya-suzuki@aist.go.jp, 2. Structural Materials Research Institute, AIST 2266-98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan

処理ゾーンでは外気から取り込んだ空気の除湿を行った後に室内に供給するのに対し、再生ゾーンでは加熱機で温めた室内空気を用いて処理ゾーンで吸着した水蒸気を脱着させ再生している。吸着式ヒートポンプやデシカント空調システムの開発は1990年代には確立していたが、吸着剤としてはゼオライトやシリカゲルが用いられていたため、100℃以下の低温を用いて吸脱着が可能な吸着剤が求められていた。

そのような背景から、日本では1990年代後半から2000年代前半にかけ、40～80℃の低温で再生が可能な吸着剤の開発が行われた。AFI型あるいはCHA型の低温再生型ゼオライト(AQSOA[®])、メソポーラスシリカ(TMPS)、高分子吸着剤(タフチック[®])等の吸着剤の開発がなされた。当時粘土系ナノ物質としてアロフェンやイモゴライトも候補として挙げられており、それらの水蒸気吸着等温線を図2に示す^{[1][4]}。図2の水蒸気吸着等温線からわかるように、吸着等温線は大きく分けて二つに分類され、低温再生型ゼオライトやメソポーラスシリカのように、ある相対湿度範囲において急激な立ち上がりを示すS字型の等温線を示すものと、高分子吸着剤やアロフェンのように、急激な立ち上りを示さず、相対湿度と水蒸気吸着量が直線的な関係を示す直線型とがある。吸着式ヒートポンプでは、システムにおける作動環境温度、廃熱温度、冷水温度が制御されており、それら

3つの温度によって吸着剤の稼動湿度範囲が決まることから、吸着剤としては、稼動湿度範囲内に急激な立ち上がりを含むS字型の吸着剤の方が適している。一方デシカント空調は、さまざまな湿度の空気を取り込むため、幅広い湿度範囲で吸着が可能な直線型の吸着剤の方が適している。

このような状況において、①吸着式ヒートポンプは、すでに普及している吸収式ヒートポンプに比べて装置が2倍程度大きくなってしまいメリットが感じられないこと、②これまで手がけてきたアロフェンおよびイモゴライトの吸着等温線が中湿度領域において直線型を示すことから、デシカント空調をターゲットとし、高分子吸着剤と同等の性能を有する無機水蒸気吸着剤の開発に挑むことに至った。

2 初期の開発経緯(1990年代～2005年)

2.1 土壌中に存在するナノ粒子

著者らが所属していた旧工業技術院名古屋工業技術研究所は、昭和27年に設立されて以来、セラミックスや金属を中心とした研究を行っていたが、設立時に統合された研究所の一つである陶磁器試験所は、第6部(後にセラミックス応用部)に引き継がれ、その後も窯業に関する研究が進められてきた。著者らは、当時セラミックス応用部原料技術研究室に所属しており、窯業原料となる粘土についての研究を行うとともに、粘土の有する多孔質を利用した研究を行っていた。その粘土の中で、興味深い形態を有するものがアロフェンやイモゴライトであった。

ナノカプセルやナノチューブというと、C₆₀フラーレンやカーボンナノチューブがすぐに思い浮かぶが、火山灰に由来する風化土壌の中にもナノカプセルやナノチューブが存在する。それらは、アロフェンおよびイモゴライトという物質であり、アロフェンは直径3.5～5.0nmのナノカプセルの形を、イモゴライトは外径1.8～2.2nm・長さ数十nm～数μmのナノチューブの形をしている。アロフェンおよびイモゴライトの構造模式図を図3に^{[5][6]}、透過型電子顕微鏡写真を図4に示す^[7]。アロフェンおよびイモゴライトの基本構造は、水酸化アルミニウムからなるギブサイトシートの内側に、頂点が水酸基となっているSiO₄四面体が底面の3個の酸素原子をアルミニウムと共有する形で結合している。この構造はSi-O-Si結合を含まず、ケイ素と結合したギブサイトシートの酸素原子距離はかなり短くなっている。このミスフィットによりギブサイトシートが湾曲しアロフェンおよびイモゴライトの構造体を形成している。

アロフェンおよびイモゴライトは、軽石や火山灰等火山噴出物に由来する土壌にしばしば見られることから、1990年頃までは主に土壌学の分野において研究がなされてきたが、その後、触媒としての機能やガス貯蔵物質としての検

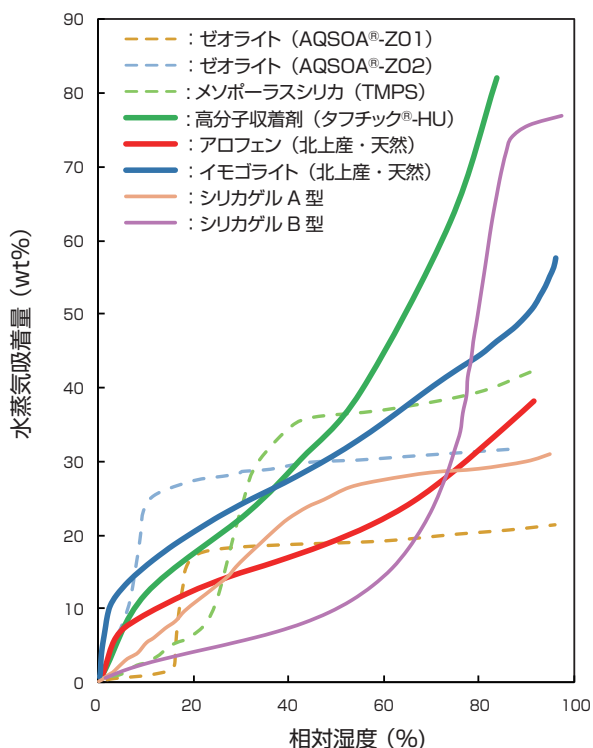


図2 低温再生可能な吸着剤の水蒸気吸着等温線 (AQSOA[®]-Z01^[2]、AQSOA[®]-Z02^[2]、TMPS^[3]、タフチック[®]-HU^[4])

討がなされた。これらはナノサイズの特異な形状と、高い比表面積を有しているばかりでなく、水との親和性及び吸着能力にも非常に優れているため、有害汚染物質吸着剤、生活環境の湿度を自律的に制御する調湿材料、さらにはポリマーナノコンポジットとしての応用や、医療分野への応用が検討されている^[8]。

2.2 アロフェンを用いた調湿建材の開発

日本の家屋は、従来木造土壁建築により調湿性、防露性、防かび性の良い建築物が建てられていたが、建築物の高気密化が進められ結露による問題が生じた。それにより空調設備を必要としていたが、省エネや設備の観点から建材自体に調湿機能を持たせた調湿建材の開発が行われた。

その調湿建材として用いられたのがアロフェンであり、アロフェンは、湿度が高くなると吸湿し、湿度が低くなると放湿することから、人が快適に生活できる湿度範囲に保つあるいは近づけることができる。このアロフェンを用いた調湿タイルの開発を、企業と共同で行い実用化した^[9]。このアロフェンを用いた調湿タイルは、産総研中部センターの建物にも使用されている。

2.3 イモゴライトの開発

イモゴライトは、天然に存在するナノチューブであるが、

天然に存在する量は極めて少ないため、合成を行う必要があった。合成自体は1977年にFarmerらによってすでになされているが、希薄濃度での合成であったため、合成工程に脱塩工程を加えることにより従来よりも10倍程度高濃度での合成に成功した^[10]。しかしこれでも1Lの溶液を乾燥させても数g程度しか回収できず、生産効率性としては一般の粘土系合成品と比べて一桁以上少ないものであった。一方イモゴライトについて吸着式ヒートポンプ用熱交換剤としての評価を水和熱測定によって行ったところ、40℃の再生でも優れた能力を有することを明らかにしたが^[11]、実用的な評価を行うには至らなかった。

3 新規吸着剤の開発過程（2005年～現在）

3.1 イモゴライトからの脱却

2003年までに、イモゴライトの合成およびヒートポンプ蓄熱剤としての評価を終えた後、ナノチューブの利用としてのさまざまな応用も見据え、実用化および新たな用途開発に向けた活動を開始した。

その最初のきっかけとして2004年にJSTから委託を受けた一般社団法人新技術協会の調査委託により「イモゴライト合成・応用技術研究会」が立ち上げられ、環境対

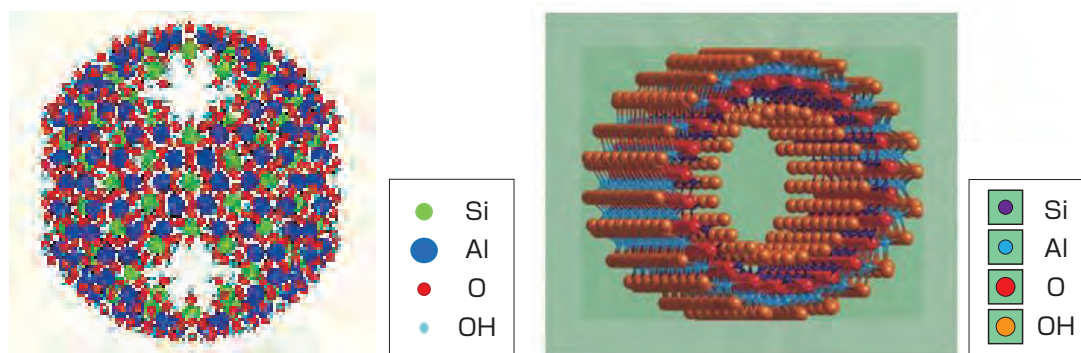


図3 アロフェンおよびイモゴライトの構造モデル(左:アロフェン^[5]、右:イモゴライト^[6])

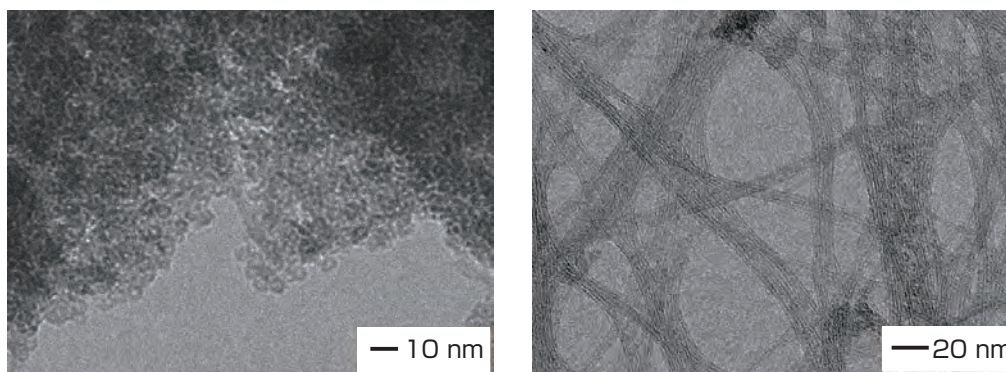


図4 アロフェンおよびイモゴライトの電子顕微鏡写真(左:アロフェン^[7]、右:イモゴライト^[7])

策技術分野・省エネ対策技術分野・生活環境分野についての検討が行われた。また2006年には中部センターにて立ち上げた「イモゴライト研究会」、そして国際ナノテクノロジー総合展・技術会議（通称、nano tech 展）ナノテックへの出展等展示会へも積極的に参加させていただき機会を頂き、企業からさまざまな声を聴かせていただくきっかけを頂いた。

イモゴライトの開発分野として、従来から検討してきたデシカント空調や調湿建材のみならず、繊維との複合化、ゴムとの複合化、細胞固定化剤、香りのリリースコントロール等、著者らには想像できない世界が多くあることがわかった(図5)。またイモゴライトは、ナノチューブであることから、その生体への安全性評価として、北海道大学と共同研究を行った。

多くの企業と話し合いや共同研究を行った結果、得られた重要なポイントとして、以下の項目が挙げられる。

- ・性能がどれだけ良くても、実験室レベルで合成ができる状況に留まっていて、将来的に企業から販売できる体制の見込みがないと、利用する側の企業として販売を見据えた評価を行うことは難しい。
- ・実験室レベルでいくら合成できたとしても、製造メーカーにおいては工業的な規模での合成が可能な合成法でな

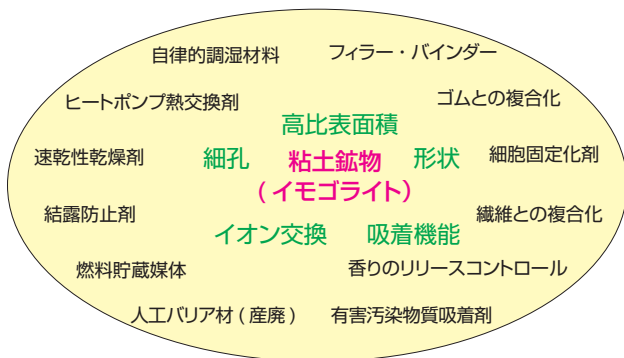


図5 イモゴライトを用いた利用分野

いとトンレベルでの生産は厳しい。

・性能が良くても、価格が高いと用途範囲が狭まれ、社会への広い普及は見込めないことや、コストの観点から他の物質と混合して利用するため当初の性能が発揮できない。(かろうじてコストが高くても展開できるのは医療分野だけであった。)

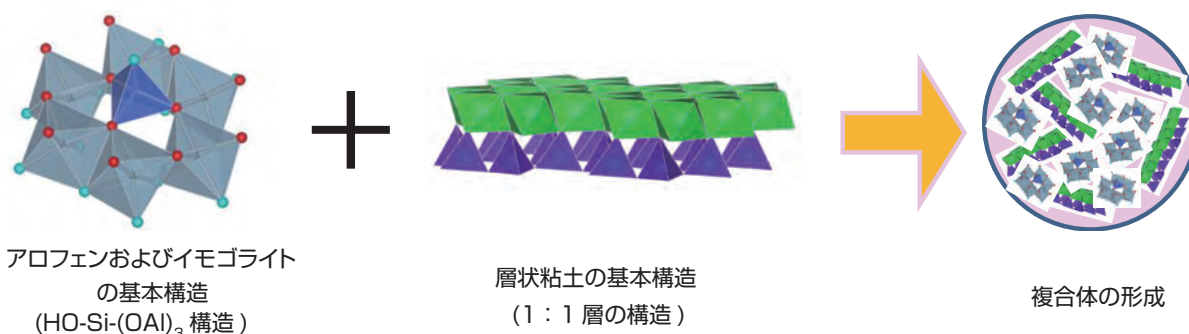
・アスベストの問題事例があることも含め、イモゴライトの物性や乾燥後の形状を伝えても、ナノチューブに関する安全性については、懸念を頂いている。

以上の結果を踏まえ、どんなに性能が興味深く、また国プロに十分提案できるだけの開発ニーズがあったとしても、産総研である以上研究レベルで留まっては意味がなく、コスト的に見合いかつ将来的に実用化につながる材料開発を行うことが必要との結論に達し、医療分野以外のイモゴライトの研究を終えることとした。

3.2 目標の条件を設定した新規吸着剤の開発

上記に述べたイモゴライトでの研究を糧に、次の材料開発を行うにあたっては、アロフェンおよびイモゴライトの基本構造である HO-Si-(OAl)₃ 構造と層状粘土の単位層とによる複合体構造を形成する可能性を想定して検討を行った。この新規吸着剤の構造形成模式図を図6に示す。この構想における背景として、アロフェンおよびイモゴライトの基本構造である HO-Si-(OAl)₃ 構造は、Si/Al モル比が0.5となるように調整したケイ酸水溶液とアルミニウム水溶液を混合した時点で形成する^[12]。そこで、Si/Al モル比をさらに増大させることでモル比が1.0である層状粘土の1:1層も形成することが可能となり、両者の構造を有する複合体が形成される可能性があると考えた。

その一方で、コストおよび量産が可能となる収率の目標値を設定した。販売価格としては、吸着剤として世間に広く利用されているシリカゲル(100円/kg程度)とゼオライト(1,000円/kg程度)の間の価格で販売されることを目標とした。そのために必要な合成条件を含めた最低限の事項を先に決め、開発にあたることとした。以下にその項



アロフェンおよびイモゴライトの基本構造 (HO-Si-(OAl)₃ 構造)

層状粘土の基本構造 (1:1層の構造)

複合体の形成

図6 新規吸着剤構造形成模式図

目を示す（図7）。

- ①合成コストの観点から、原料コストの安い物質を用いて合成が可能とする。最終的には水ガラス、硫酸アルミニウム、水酸化ナトリウムを原料として合成可能となるようにする。
- ②トンレベルでの工業的な合成が可能となるよう、加熱温度が100℃未満で一般的に普及しているゼオライトの合成法にて行えるようにする。
- ③1日に1サイクルで合成可能な方法とする。
- ④合成効率（収率）を、加熱時の濃度として1 Lの溶液に対して乾燥後の固形分量が100 g以上であるようにする。

上記の①～④のように条件を拘束することにより、検討するパラメーターは少なくなるが、その中で最も重要なパラメーターをSi/Alモル比とした。

このような条件を設定した上で、さらに性能として相対湿度60%における吸着量が30 wt%を超え吸着等温線が直線型である物質の合成を試みた。その結果、最終的にハスクレイ[®] (HASClay[®]) という優れた水蒸気吸着剤を合成するに至った^[13]。

このハスクレイ[®]の命名の由来は、X線回折図形において、非晶質な含水アルミニウムケイ酸塩 (HAS: Hydroxyl Aluminum Silicate) のピークと層状構造は示さないものの粘土のシートに由来するピーク (Clay) が見られること、また生成物は2種類の混合物でなく1種類の生成物からなることから、HASとClayの複合体とみなし、HASClayと名付けた。またハスクレイの性能は当初の目標値であった相対湿度60%における吸着量30 wt%を大きく超える45 wt%程度であったことから、将来的な吸着剤としての有望性を鑑み、登録商標の権利化を行った。

3.3 ハスクレイの構造の探求と性能による区分

しかしハスクレイ[®]に辿りつくまでには、2年以上の長い時間を要した。最初にハスクレイ[®]のきっかけとなる物質（ハスクレイグレードⅢ：以下ハスクレイGⅢ）の合成が可能となったが、粉末X線回折等通常の分析法では、アロ

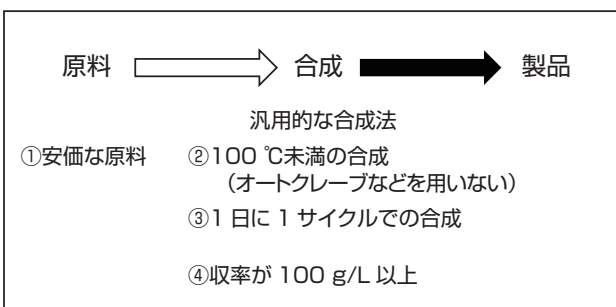


図7 新規吸着剤の合成に必要な条件

フェンやSi/Al系非晶質物質との違いを識別することができず、かろうじて固体NMRによる違いを示すことが可能という状況であった。

この物質の構造を明らかにするため、当初3.2節で示した制限を一旦はずし、物質の同定を行うことに研究をシフトした。合成工程では、イモゴライトの高濃度合成においては不可欠であった遠心分離による塩化ナトリウムや硫酸ナトリウム等の塩類の除去や、98℃以下で行っていた合成温度を110℃以上に上げての検討を行った。その結果、塩類除去を行うことにより、水蒸気吸着性能が向上し（ハスクレイグレードⅡ：以下ハスクレイGⅡ）、さらに塩類を除去し200℃で4時間加熱することにより、非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶性粘土の複合体からなる最も高性能なハスクレイ[®]（ハスクレイグレードⅠ：以下ハスクレイGⅠ）という、粉末X線回折図形からもはっきりと識別できる物質の発見に至った。またハスクレイGⅡおよびⅢは、98℃で40日加熱すると、ハスクレイGⅠになることから、別名ハスクレイ前駆体と称した。

ハスクレイGⅠとハスクレイGⅢについて、それぞれの粉末X線回折図形を図8に^[13]、²⁹Si-NMRスペクトルを図9に^{[14][15]}、透過型電子顕微鏡写真を図10に示す^{[14][16]}。

粉末X線回折において、ハスクレイGⅠでは、 $2\theta = 21^\circ$ と 35° 付近に層状粘土鉱物の(*hk*0)の反射に相当するブロードなピークと、 $2\theta = 26^\circ$ と 40° 付近の非晶質アルミニウムケイ酸塩に特徴的であるブロードなピークの2種類のピークが見られる。それに対し、ハスクレイGⅢでは、 $2\theta = 26^\circ$ と 40° 付近に見られる非晶質アルミニウムケイ酸塩に特徴的なブロードなピークのみが見られる。

次に²⁹Si-NMRスペクトルにおいて、ハスクレイGⅠでは、-78 ppmの鋭いピークと-86、-110 ppmのブロードなピー

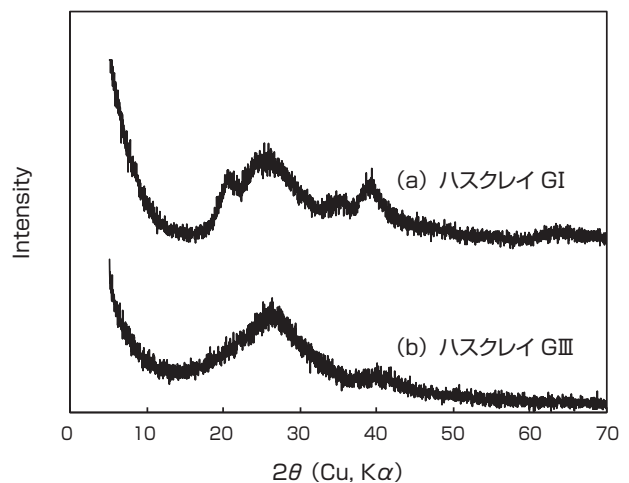


図8 ハスクレイの粉末X線回折図形 (左：ハスクレイGⅠ^[13]、右：ハスクレイGⅢ^[13])

クが見られ、-78 ppm の鋭いピークは、アロフェンおよびイモゴライトと類似の構造に起因するピークであり、残りの-86 ppm のピークはバーミキュライトのような層状アルミニウムケイ酸塩の構造に相当するピーク、および-110 ppm のピークは Si 四面体においてすべて Si-O-Si の結合となる構造に起因するピークが示されていた。またハスクレイ G III では、²⁹Si-NMR スペクトルにおいてアロフェンおよびイモゴライトと類似の構造に起因する-78 ppm に鋭いピークを示し、もう一つはバーミキュライトのような層状アルミニウムケイ酸塩の構造に相当する-86 ppm のピークが示されていた。

そして透過型電子顕微鏡観察において、ハスクレイ G I は約 10 nm 程度のサイズの粒子からなるのに対し^[14]、ハスクレイ G III は 2-3 nm のサイズを有するアロフェンのような中空球状粒子と 2-10 nm のサイズの粒子からなっている^[16]。

このようにハスクレイ G III の粉末 X 線回折図形は、非晶質アルミニウムケイ酸塩の回折パターンを示しており、透過型電子顕微鏡における観察においても、他の非晶質アルミニウムケイ酸塩と区別することができない。この非晶質ア

ルミニウムケイ酸塩における差別化を図ったのが固体 ²⁹Si-NMR スペクトルであり、アロフェンおよびイモゴライト構造に由来するピークと、粘土の構造に由来する二つのピークを有することを示した。

合成された 3 種類のハスクレイの区分と比較を表 1 に、それらの水蒸気吸着等温線を図 11 に示す。ハスクレイの性能において、加熱前に脱塩を行うことにより性能が向上するのは、イモゴライトの形成と関係があると推測される。イモゴライトの合成においては、塩化物イオン等の陰イオンが存在するとナノチューブの成長が阻害されることが知られている^[10]。このことからイモゴライトのような構造がある程度発達するためには、陰イオンを除く必要があると推測される。

ところで、この 200 °C での加熱というものは、イモゴライトを研究してきた者にとってはタブーであった。それはイモゴライトを合成する際に 120 °C 以上加熱を行うと分相しイモゴライトが生成できないという事実を知っていたからである^[17]。それを救ったのは、アシスタント職員の「ハスクレイグレード III を高温で加熱したらどうなるのですか？」の一言

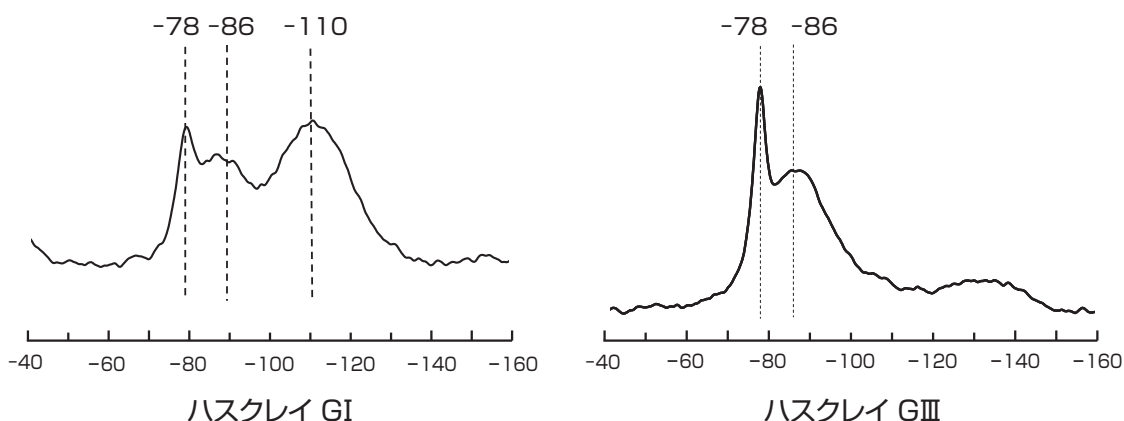


図 9 ハスクレイの ²⁹Si-NMR スペクトル (左:ハスクレイ G I^[15]、右:ハスクレイ G III^[14])

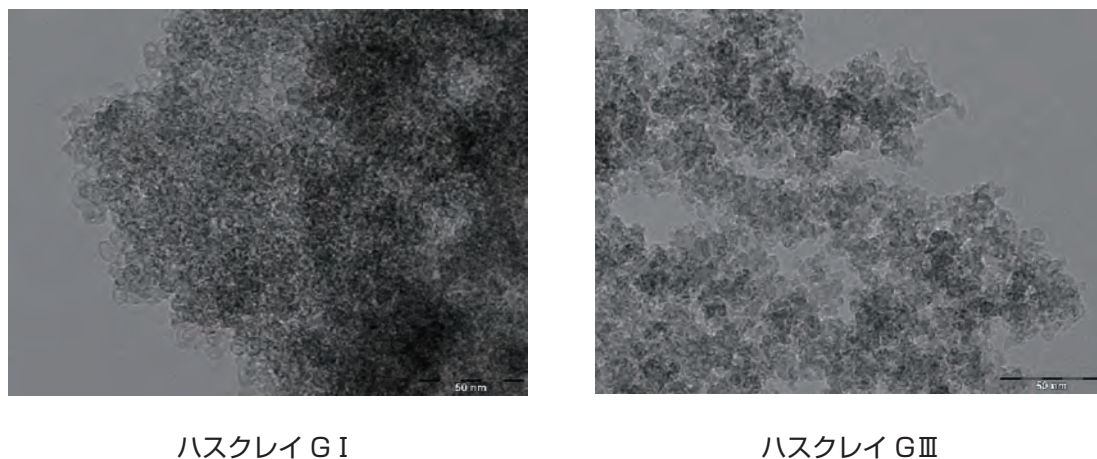


図 10 ハスクレイの透過型電子顕微鏡写真 (左:ハスクレイ G I^[16]、右:ハスクレイ G III^[14])

表1 ハスクレイの区分と比較

名称	合成温度	加熱前脱塩	製造コスト	比表面積
HASClay [®] -GI	150 ~ 200 °C	あり	高い	750 ~ 850 m ² /g
HASClay [®] -GII	80 ~ 100 °C	あり	やや低い	550 ~ 650 m ² /g
HASClay [®] -GIII	80 ~ 100 °C	なし	低い	450 ~ 550 m ² /g

であり、そのときプロジェクトがほぼ終わりにかけていて時間的に余裕があったため、実際に分相することを確認するつもりだったのが、逆に新物質の発見となった。このときに重要だと思ったことは、これまでの経験をそのまま類推して捉えてはいけないこと、そして素人のアイデアや意見は拒否せず取り入れることである。しかしハスクレイグレードIを発見するまでに、ハスクレイグレードIIIの発見から1年以上の年月を経ている。

4 吸着剤開発後のシナリオ

4.1 初期の製品化における産総研の役割

優れた吸着剤の開発は可能となったが、工業的な大量合成においてはその合成方法の簡便さから、当面ハスクレイグレードIII品での市場化を進めることとなった。

当初の一番の目的であった、デシカントローターでの検討は、イモゴライトを用いてデシカントローターを作成したという企業との共同研究の中で、新物質ハスクレイグレー

ドIIIにて検討を進めることとなった。粉体として1 kg程度までは問題なく合成もでき、紙すきとしてのテストでよい結果が得られていた。しかし次の段階は、実際に紙を漉いてローターを作成する段階へと移行したが、そのときに必要な量は粉体として40 kgであった。合成メーカーに依頼しても引き受けてもらえるかどうか分からないことに加え、時間的に半年以上かかることが予想されたため、産総研にて合成を行うことになった。1バッチで1 kgの合成が可能であることは確認済みであったが、加熱合成後の洗浄にかかる時間がネックになり、最終的には「水ひ」（この場合ハスクレイと大量の水を混合した後静置することにより、容器内に重力で沈んだハスクレイと水を分離する洗浄法）により行うことにより解決したが、大量の合成を繰り返し行うことによって、ハスクレイの合成において必要なコツを得ることができたことは大きな収穫であった。最終的には、約8カ月の間に40 kgの合成を3回行った。その結果、デシカントローターとして良い性能が出そうなことから、イモゴライトの合成を担当していただいた企業に依頼したところ早くハスクレイの合成を引き受けていただいた。いずれもまだプレスリリースを行う前の段階であったが、この時点で合成を行う企業と合成品を利用する企業とが動き出していたことは、その後の展開において重要であった。

ハスクレイを合成企業から提供できる状況が進みつつあることは、その後のプレスリリースを行うにあたって、非常に重要な要素であった。

デシカントローターの開発にあたっては、産総研が吸放出性の優れた素材の合成法を開発、合成メーカーがトンオーダーでの合成も可能となる大量合成法の開発とデシカントローター作製にあたって適切な粒子分布となるような粉砕の調整、そしてデシカントローター製作メーカーでは、合成メーカーから供給されるハスクレイ前駆体を用いて高性能なローターの作製を行うという枠組みで開発が行われた。

4.2 用途拡大に向けた展開

当初ハスクレイの開発は、デシカント空調用吸着剤として開発を行ったが、水蒸気の吸着剤に優れていることから、デシカント空調以外の用途も検討を進めてきた。

中でも調湿建材としての評価では、ハスクレイと石膏を

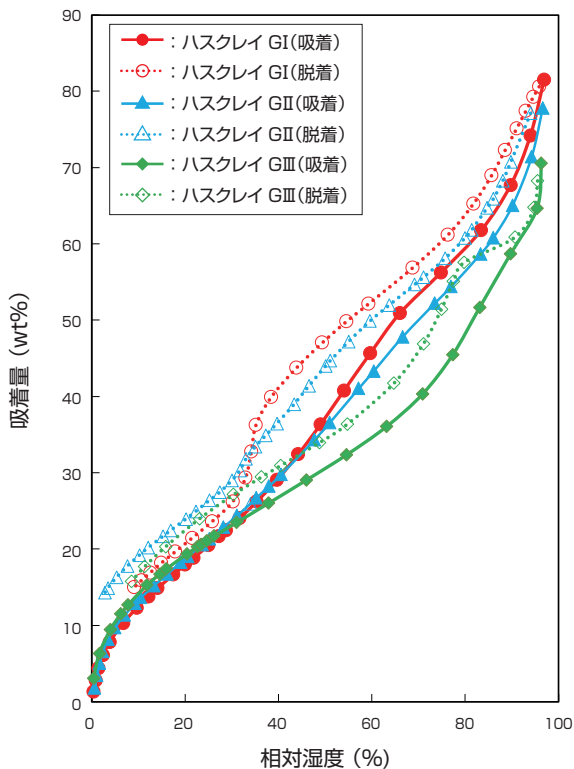


図11 ハスクレイの水蒸気吸着等温線

配合した内装仕上材を施工した結果、冷房用消費電力量を低減できることを実証した^[18]。産総研中部センターの環境調和型建材実験棟にて実証時の施工の様子を図12に示す。この調湿建材の評価において、テストピースだけでなく、部屋としての調湿性能を評価まで行っていることは研究所レベルではあまり例がなく、実際の使用に近い形で評価できることは重要なことであるが、これは2.2節にて示したアロフェンを用いた調湿建材の研究を行った経験を有していることが大きかった。

調湿建材の研究においては、合成メーカーで合成されたハスクレイ前駆体を供給し、そのハスクレイ前駆体を用いて、産総研中部センターの環境調和型建材実験棟にて施工、そしてその性能評価を産総研が行う体制にて進められた。

また二酸化炭素の吸着評価においては、広く一般に用いられているゼオライトと比較して、大気圧以上の圧力において吸着量が多いことを示した^[19]。二酸化炭素の吸着については、イモゴライトを用いて、高压条件下にて二酸化炭素を貯蔵できる物質としての開発を依頼されていた背景がある。

4.3 市場拡大に向けた展開

上記のように、水蒸気および二酸化炭素における吸着性能を示すことができたこと、またハスクレイの企業による生産やデシカントローターの製作見込みも立ったことから、さらなる幅広い市場拡大に向け、プレスリリースを行った。水蒸気についてはハスクレイグレードIのデータを用い2008年10月に、二酸化炭素についてはハスクレイグレードIIIのデータを用い2008年12月に行った。

プレスリリース後の反応は大きく、特に水蒸気の吸着については関心が高く、数多くの問い合わせを受けた。一方二酸化炭素については、製鉄・セメント等の二酸化炭素排出量の多い企業からの問い合わせはあったが、それ以外は教育系等のサイエンス雑誌からの問い合わせが多かった。

外部からの要望については、内部では想定できない内容が多く、共同研究を経て共同での特許出願も進めた。一



図12 ハスクレイ含有内装仕上材の施工の様子（於：産総研中部センター）

つの素材そして一つの応用は想定可能であるが、それ以外については外部と連携を図ることの重要性を感じた。プレスリリースを行ってから1年後のハスクレイの利用展開について図13に示す。図5に示したイモゴライトを用いた利用分野と図13に示したハスクレイを用いた利用分野は基本的に同じであるが、より詳細にイモゴライトとハスクレイを比較すると、水蒸気の吸着においてイモゴライトは低湿度領域と高湿度領域において吸脱着量が多く、ハスクレイは中湿度領域において吸脱着量が多いことから、よりデシカント空調用に適した材料となっている。その一方で、イモゴライトの形状はチューブ状であるのに対し、ハスクレイの形状は粒状であるため、イモゴライトの用途として検討されていたフィラーとしての利用は、ハスクレイではできないことになる。

また二酸化炭素を用いたビニールハウス栽培での光合成促進は、衝撃的な研究であった。一般に二酸化炭素の回収・利用は、地球温暖化防止のための二酸化炭素排出削減であることが多いが、農業分野での二酸化炭素利用は、地球温暖化防止のためではなく、純粋に生産性の向上と品質の向上のためであった。幸運にもイチゴの品種開発および栽培の達人である奈良県農業研究開発センターの方と一緒に開発を行うことができ、公的資金の獲得を通じて、従来になかった二酸化炭素回収・利用システムの開発にまで至った^[20]。公的資金申請時では、ハスクレイを用いて二酸化炭素を貯留すると明言していたが、効率性から研究開発途中にゼオライトに変える決断もプロジェクトの成功であったと思える。

この二酸化炭素の回収・利用に関する研究体制は、産総研が二酸化炭素の回収にあたって適切な材料の選定、奈良県農業総合センターおよび農研機構東北農業研究センターが二酸化炭素施用の効果をイチゴ、バラ、トルコギキョウで検討し、企業が排ガスの温度を下げる熱交換や二酸化炭素貯留層等システム全般の製作、およびNOx・SOx除去装置と除湿システムの構築を担当し、開発が進められた。

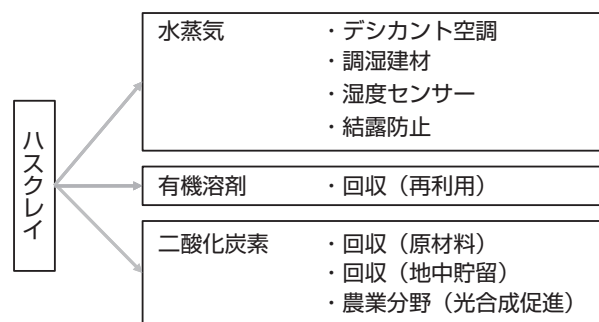


図13 ハスクレイを用いた利用分野

5 今後の課題

これまでハスクレイの開発および現在までの応用展開について述べてきたが、これら一連のフローを図14に示す。このフローを振り返っても感じるが、もしいきなりハスクレイの発見から始まっていたら、今のようになっぴりとした体制の構築は難しかったと思われる。粘土鉱物の研究、そこから発展した調湿材料と天然土壤中のナノ物質の研究、そしてイモゴライトの合成と用途開発。これらの経緯を経て初めて達することができたものであり、かつそれまでの経験が生きているからこそ今があると思われる。

しかし、ハスクレイはまだ大きな社会貢献へと結びついていない。ハスクレイを広く利用できるようにするため、現時点での課題は、ハスクレイ粉体から利用しやすい形態へ代えることである。造粒体の製造は必須であり、デシカントローターもさまざまな要望に応えられるようにすることが必要である。

そして今後の展開として、大きく2点挙げられる。材料としては、当初の新素材開発の目標であったハスクレイGIと同等の性能を有する吸着剤を、100℃以下の低温でかつ安価な材料にて大量合成できる物質を見出すことである。またハスクレイの生産量を増加させるためにも、新たなシステムを開発し、新規産業を構築していくことが必要である。ある大学の先生に、「材料を開発したものが、その材料を一番よく知っている。だから材料を開発したものが、良いシステムを開発する一番近いところにいる」と言われたことがある。

当初の目的を達成するべく材料の開発を今後も行うとともに、材料を普及させるための新たなシステムの設計・構築に今後も臨んでいく。

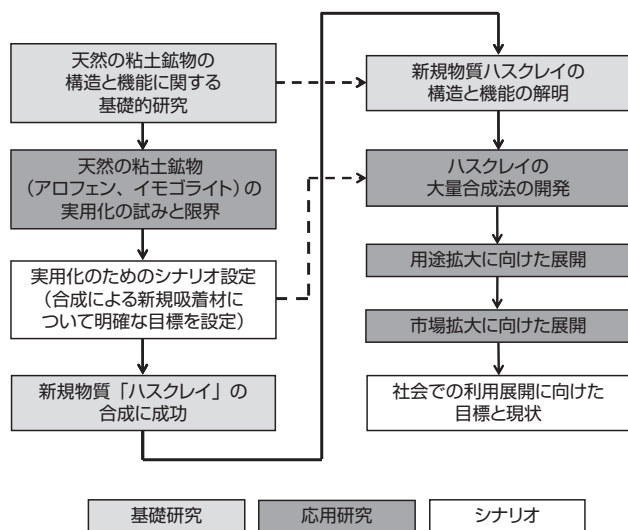


図14 ハスクレイの開発および現状までのフロー

参考文献

- [1] 鈴木正哉: 吸着式熱エネルギーシステムにおける低温再生型熱交換材の開発と現状, *J. Society Inorganic Materials, Japan*, 14, 383–389 (2007).
- [2] 三菱樹脂株式会社: ゼオライト系水蒸気吸着剤, https://www.mpi.co.jp/products/industrial_materials/im010.html, 閲覧日2016-03-25.
- [3] 太陽化学株式会社: 金属ナノ粒子担持メソポーラスシリカ, <http://taiyo-chem.com/2008/10/14/tmpsfunc>, 閲覧日2016-03-25.
- [4] 日本エクスラン工業株式会社: 機能性微粒子, <http://exlan.co.jp/products/beads/index.html>, 閲覧日2016-03-25.
- [5] Z. Abidin, N. Matsue and T. Henmi: Dissolution mechanism of nano-ball allophane with dilute alkali solution, *Clay Sci.*, 12 (4), 213–222 (2004).
- [6] AIST Today: ナノチューブ状アルミニウムケイ酸塩の高濃度合成法, 3 (11), 36 (2003).
- [7] 日本粘土学会編: アロフェン・イモゴライト, *粘土ハンドブック第3版*, 技報堂出版, 88–92 (2009).
- [8] 鈴木正哉: アロフェン・イモゴライトの合成と応用, *粘土科学*, 50 (2), 81–87 (2011).
- [9] 福水浩史, 横山 茂: アロフェン系調湿建材に関する研究, *日本建築学会技術報告集*, 10, 21–24 (2000).
- [10] 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治: 無機溶液からのアロフェン・イモゴライトの合成, *粘土科学*, 40, 1–14 (2000).
- [11] 鈴木正哉, 大橋文彦, 犬飼恵一, 前田雅喜, 渡村信治, 溝田忠人: アロフェン・イモゴライトの水和エンタルピー測定と熱交換材としての評価, *日本セラミックス協会誌*, 109, 681–685 (2001).
- [12] 鈴木正哉, 平館俊太郎: イモゴライトの合成過程におけるケイ素とアルミニウムの化学状態変化, *第50回粘土科学討論会講演要旨集*, 154–155 (2006).
- [13] 鈴木正哉, 前田雅喜: 土系無機多孔質材料によるデシカント空調用吸着剤の開発, *日本冷凍空調学会論文集*, 29 (1), 89–96 (2012).
- [14] M. Suzuki, R. Nakanishi, K. Inukai, M. Maeda, S. Hiradate and K. Tsukimura: A new amorphous aluminum-silicate: High performance adsorbent for water vapor and carbon dioxide, *Trans Mat. Res. Soc. Japan*, 34 (2), 367–370 (2009).
- [15] 鈴木正哉: ハスクレイ, デシカント空調システムの基礎理論と最新技術, S&T出版, 92–100 (2015).
- [16] 産総研: 安価な高性能無機系吸放出材を開発, プレスリリース, 掲載日2008/10/08.
- [17] 鈴木正哉: イモゴライトの生成温度領域と生成速度について, *日本鉱物科学会講演要旨集*, 163 (2001).
- [18] 前田雅喜, 犬飼恵一, 鈴木正哉: 結晶性粘土と非晶質アルミニウムケイ酸塩複合体の実用化に関する研究—内装建材への応用—, *第57回粘土科学討論会講演要旨集*, 174–175 (2013).
- [19] 鈴木正哉, 池田智英子, 田尻耕治, 犬飼恵一, 前田雅喜: 気圧以上の圧力に依存して吸着・脱離可能な二酸化炭素吸着剤, 特許第5229916号 (2013).
- [20] 鈴木正哉: 加温機排気中の二酸化炭素回収・精製再利用システムの開発, *二酸化炭素の直接利用最新技術*, エヌ・ティー・エス出版, 55–63 (2013).

執筆者略歴

鈴木 正哉（すずき まさや）

1996年東京大学大学院理学研究科（鉱物学専攻）修了後、同年工業技術院名古屋工業技術研究所セラミックス応用部に入所。2001年産総研地圏資源環境研究部門に異動、現在同部門地圏化学研究グループ長。名工研入所以来、低結晶性粘土（イモゴライト）および非晶質物質の生成・合成と吸着に関する研究に従事。天然での現象を基に高レベル放射性廃棄物処分におけるコロイドの移行や省エネに向けた熱の有効利用に関する応用研究を展開。この論文では、合成および二酸化炭素の吸着に関する研究を担当した。



前田 雅喜（まえだ まさき）

1984年愛知教育大学卒業、同年名古屋大学アイソトープ総合センター勤務後、1988年名古屋工業技術試験所入所、窯業原料および調湿建材等に関する研究に従事。2002年東京工業大学博士（工学）取得、2015年より産総研構造材料研究部門循環材料グループ上級主任研究員。この論文では、調湿建材および水蒸気の吸着に関する研究を担当した。



犬飼 恵一（いぬかい けいいち）

1990年名古屋大学大学院理学研究科化学専攻修士課程修了。同年工業技術院名古屋工業技術試験所セラミックス応用部入所。2001年北海道大学で博士号（理学）取得。現在産総研構造材料研究部門材料表面グループ主任研究員。名大では、生物無機化学を専攻し、名工研入所後、人工粘土（カオリナイト）、セピオライトの有効利用、博士課程では、粘土LB膜の作成等、粘土鉱物に関わる研究に従事。産総研では、省エネ対策としてのイモゴライト・ハスクレイの研究に取り組んでいる。この論文では、窒素吸着および有機溶剤の吸着に関する研究を担当するとともに、イモゴライト研究会の担当を行った。

**査読者との議論****議論1 全体について**

コメント（富樫 茂子：産業技術総合研究所）

天然の粘土鉱物の構造や機能に関する基礎的な研究成果をベースとして、粘土鉱物の社会での新規利用を実現するために、明確な目標を設定したシナリオにより、合成粘土鉱物ハスクレイを開発し、企業との共同研究を通じて実用化に至った展開が示されています。

天然の粘土鉱物の利用の限界に気づいた後、合成へシフトし、合成された新規物質ハスクレイの構造や機能を解明するために、一旦基礎的な研究に戻したことが、その後のハスクレイの合成方法の改善やその機能の利用分野の拡大の実現に結びついています。

このように、明確な目標のあるシナリオを設定した上で、柔軟に基礎と応用の間を行き来しつつシナリオを展開して、企業との共同研究を通じて、利用の範囲を広げており、シンセシオロジー論文として高く評価できます。

コメント（清水 敏美：産業技術総合研究所）

この論文は、非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶性粘土の複合体からなるハスクレイ®とよぶ無機多孔質物質の開発経緯とデシカント空調用吸着剤等への応用について述べています。天然の

ナノ構造吸着剤であるアロフェンやイモゴライトに限界を感じ、それらから脱却し、新たな吸着剤開発に対する多くの要求性能を克服してきたシナリオが時系列に整理されています。省エネ用吸着剤としての要求性能を安価な原料、合成コスト、大量生産、吸着性能の観点から解決した興味ある研究開発シナリオが述べられており、シンセシオロジーにふさわしい内容と言えます。

議論2 シナリオの展開について

コメント（富樫 茂子）

記述されている全体のシナリオの展開について、フロー図を追加してください。その際にこの論文の各項目をいれて構成し、作成にあたってはこれまでのシンセシオロジー論文を参考にしてください。

回答（鈴木 正哉）

全体のシナリオの展開についてコメントを参考にそれぞれの項目について、基礎研究・応用研究・シナリオの3つに区分し、「5今後の課題」に、図14として追加しました。

議論3 要素技術の構成について

コメント（清水 敏美）

初稿の論文構成は、通常の研究開発物語として時系列的に整理されているのみで、シンセシオロジー論文における構成的な論理展開に欠けている気がします。デシカント空調用吸着剤の最終ターゲットとした場合に、合成収率の飛躍的向上、トンレベルの大量生産化、原料コストや吸着剤コストの低減、ナノチューブ状物質の安全性、直線型吸着等温線を示す吸着性能の向上が解決課題のように見えます。そのための要素技術として、合成時の濃度条件、反応温度、塩類除去操作、加熱条件等が記述されています。しかし、課題と要素技術との相関関係が明確ではありません。著者がどのような研究開発シナリオを描き、どのように克服してきたかの観点から、もう少し技術的に詳細な記述（特に、初稿の3.2や3.3節の部分）に書き換える必要があります。そのためには、まず要素技術の構成図を描くことが重要です。全く同一の例ではありませんが過去に吸着剤等の開発に関わるシンセシオロジー論文で、要素技術の構成や開発体制図面等について参考になる文献があります。要素技術に関しては“有機ナノチューブの大量生産化と実用化への展開”[*Synthesiology*, 1, 183-189 (2008)]、“人工物と天然物の比較による高分子ゲル”[*Synthesiology*, 5, 171-178 (2012)]等が、さらに、企業との関わりに関する開発体制については“硝酸イオン選択吸着材”[*Synthesiology*, 4, 151-156 (2011)]等を参考にしてください。

回答（鈴木 正哉）

構成的な論理展開を行う上で、要素技術の構成図を描くことが必要とのご助言をありがとうございます。有機ナノチューブや高分子ゲルと異なり無機物質はなかなか要素技術の構成図を表しにくいように感じておりますが、これまでの知見を基に3.2節に記しました。また技術的な詳細な記述につきましては、3.3節に追記しました。また開発体制につきましては、4章に文章として追記しました。

議論4 ハスクレイの定義、誕生由来と命名について

コメント（清水 敏美）

初稿では、ハスクレイの本質と実体が不明確です。論文中では原料コスト、合成コスト、生成収量、合成収率等に関する課題を解決するための戦略として、Si/Alモル比に着目したとあります。組成比が一定の天然イモゴライトに対し、天然アロフェンは非晶質でモル比が0.5~1.0と不定であることにヒントを得て、モル比を変化させながら得た各生成物の水蒸気吸着特性を検討したことが推察されます。しかし、ハスクレイの最終グレードを決定して

いるのはSi/Alモル比や、その吸着特性ではなく、合成条件、特に温度や塩類除去操作等の製造法の相違であるように見えます。

ハスクレイはそもそも合理的な合成条件下でのみ製造できる特定の構造を有する生成物なのか、それとも合成条件を変化させて得た、単一反応過程の生成物なのか、ハスクレイの本質に関して、特に化学を専門とする読者は非常に興味があります。ハスクレイの構造化学的、形態学的、分析化学的な帰属、定義について現在、知り得ている情報を公開可能な範囲で記述してください。知財戦略の観点から、他のアルミニウムケイ酸塩を主成分とする類似吸着剤からどのように差別化しているのかについても議論が必要な気がします。

関連して、開発のために2年の月日を要したハスクレイ誕生の決定的要素、ハスクレイのグレード化の必要性についてさらなる記述をお願いします。さらに、ハスクレイは登録商標名のようにですが、命名の由来やなぜ登録商標を権利化する戦略をとったのかも追加の議論が欲しいところです。

回答（鈴木 正哉）

ハスクレイに関する物質や帰属について、説明を行っておりませんでしたので、3.3節にて記しました。またハスクレイの命名の由来は、X線回折図形において、非晶質含水アルミニウムケイ酸塩（HAS: Hydroxyl Aluminum Silicate）のピークと層状構造は示さないものの粘土のシートに由来するピーク（Clay）が見られること、また生成物は2種類の混合物でなく1種類の生成物からなることから、HASとClayの複合体とみなし、HASClayと名付けた次第です。登録商標の権利化と併せて、3.2節に記しました。

議論5 ナノ吸着剤の構造について

コメント（清水 敏美）

アロフェンやイモゴライトはナノメートルスケールのサイズを有する独立した構造体として明確なサイズや次元を有しています。一方、ハスクレイはイモゴライトの純度の低い、非晶質アルミニウムケイ酸塩と低結晶性粘土の複合体のように見えます。そこで、一般読者のハスクレイに対する理解を深めるために、既知であるアロフェンやイモゴライトの構造図、さらにハスクレイを実感するために粉末材料等の可視化できる写真を掲載することを勧めます。

回答（鈴木 正哉）

ご指摘のようにアロフェンおよびイモゴライトの構造図、およびハスクレイの電子顕微鏡写真については、ハスクレイの要素技術の構成や、ハスクレイの構造を示す上で欠かせないものであります。アロフェンおよびイモゴライトの構造図は2.1節に、ハスクレイの電子顕微鏡写真については3.3節に記しました。

議論6 開発体制と役割分担について

コメント（清水 敏美）

デシカント空調用吸着剤、室内用調湿材料、二酸化炭素回収・施用システム材料等企業との共同研究を進めるにあたって、公的研究機関と企業とが進めたそれぞれの課題解決のための要素技術、また、その役割分担等に関して追加の議論が欲しいところです。

回答（鈴木 正哉）

公的研究機関と企業とが進めたそれぞれの課題解決について、デシカント空調・室内用調湿材料、そして二酸化炭素回収・施用システムについて、役割分担も含め4章においてそれぞれ記しました。

議論7 ハスクレイを用いた利用分野

質問（富樫 茂子）

初稿の図で示されているイモゴライトを用いた利用分野に対して、ハスクレイの利用分野には、実用化の可能性以外に何か違いがあるのでしょうか。

回答（鈴木 正哉）

最終稿の図5で示したイモゴライトを用いた利用分野とハスクレイの利用分野は基本的に同じです。細かく検討しますと、水蒸気の吸着においてイモゴライトは低湿度領域と高湿度領域において吸脱着量が多く、ハスクレイは中湿度領域において吸脱着量が多いことから、よりデシカント空調用に適した材料となっています。一方で、イモゴライトの形状はチューブ状であるのに対し、ハスクレイの形状は粒状であるため、イモゴライトの用途として検討されていたフィラーとしての利用は、ハスクレイでは利用できないこととなります。上記の内容につきまして、「4.3 市場拡大に向けた展開」に追記しました。