

明 細 書

発明の名称：

吸着方法およびその方法に用いられるメソポーラスアルミナ

技術分野

[0001] 本発明は、吸着方法およびその方法に用いられるメソポーラスアルミナに関する。

本出願は、2020年8月6日に出願された米国仮特許出願第63／061,956号に基づく優先権を主張しており、その出願の全内容は本明細書中に参照として組み入れられている。

背景技術

[0002] 吸着材や触媒担体として多孔質金属酸化物を用いることが知られている。例えば特許文献1は、放射性セシウムおよびストロンチウムを天然水や汚染水から吸着除去する技術に関し、分相法多孔質ガラスからなるセシウム・ストロンチウム吸着材および吸着後に安定的なガラス固化体を形成するシステムを提案している。また、特許文献2には、 ^{99m}Tc ジェネレータのモリブデン(Mo)吸着材等として有用な多孔質金属酸化物とその製造方法が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：日本国特許出願公開2019-000764号公報

特許文献2：国際公開第2017／126602号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 特許文献1に記載された技術は、その大部分が SiO_2 により構成された分相法多孔質ガラスを用いることを前提とし（請求項1、段落[0051]等）、アルミナを主体とする吸着材を用いるものではない。また、特許文献1では、吸着材に吸着させる元素（吸着対象元素）がセシウムおよびストロン

チウムに限定され、他の元素の吸着は意図されていない。特許文献2は、多孔質アルミナその他の金属酸化物のMo保持量に関し、該多孔質金属酸化物の製造方法や構造上の特徴（比表面積、細孔容積、平均細孔径等）に着目しているが、Mo以外の元素を保持させることについては具体的に検討されていない。吸着材を用いる吸着方法であって、Mo以外の周期表第3～15族元素の吸着にも適用可能な吸着方法が提供されれば有益である。

[0005] 本発明は、かかる課題を解決する吸着方法の提供を目的とする。関連する他の目的は、上記吸着方法の実施に適した吸着材を提供することである。

課題を解決するための手段

[0006] この明細書によると、周期表の第4周期～第6周期かつ第3族～第15族に属する元素の吸着方法が提供される。その吸着方法は、メソポーラスアルミナを準備することと、上記メソポーラスアルミナに吸着対象元素を含む液を接触させて該吸着対象元素を上記メソポーラスアルミナに吸着させることと、を含む。上記吸着対象元素は、周期表の第4周期～第6周期かつ第3族～第15族に属する元素からなる群から選択される少なくとも1種である。上記メソポーラスアルミナとしては、以下の(1)～(3)の少なくとも1つを満たすものを使用する。

(1) 表面水酸基量が 3.5 mmol/g 以上である。

(2) CO_2 をプローブ分子に用いる昇温脱離分析において、ピーク温度 200°C 未満のピークで脱離する CO_2 量（以下「低温 CO_2 脱離量」ともいう。）が $5\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上である。

(3) NH_3 をプローブ分子に用いる昇温脱離分析において、ピーク温度 300°C 未満のピークで脱離する NH_3 量（以下「低温 NH_3 脱離量」ともいう。）が $25\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上である。

[0007] 上記(1)～(3)の1つまたは2つ以上を満たすことにより、該メソポーラスアルミナの単位重量あたりの上記吸着対象元素の保持量（吸着量）は、多くなる傾向にある。したがって、かかるメソポーラスアルミナを用いる上記吸着方法によると、上記吸着対象元素を効率よく吸着することができる

。

[0008] また、この明細書によると、以下の（１）～（３）：

（１）表面水酸基量が 3.5 mmol/g 以上である；

（２） CO_2 をプローブ分子に用いる昇温脱離分析において、ピーク温度 200°C 未満のピークで脱離する CO_2 量が 5 mmol/g 以上である；および

（３） NH_3 をプローブ分子に用いる昇温脱離分析において、ピーク温度 300°C 未満のピークで脱離する NH_3 量が 25 mmol/g 以上である；

の少なくとも１つを満たすメソポーラスアルミナが提供される。かかるメソポーラスアルミナは、上記吸着対象元素を効率よく吸着し得るので好ましい

。

発明を実施するための形態

[0009] 以下、本発明の好適な実施形態を説明する。なお、本明細書において特に言及している事項以外の事柄であって本発明の実施に必要な事柄は、当該分野における従来技術に基づく当業者の設計事項として把握され得る。本発明は、本明細書に開示されている内容と当該分野における技術常識とに基づいて実施することができる。

[0010] ここに開示される技術におけるメソポーラスアルミナは、以下において説明する所定の表面水酸基量、所定の低温 CO_2 脱離量および所定の低温 NH_3 脱離量の少なくとも１つを満たす。これらのうち２つ以上を満たすメソポーラスアルミナであってもよく、３つ全てを満たすメソポーラスアルミナであってもよい。

[0011] 上記メソポーラスアルミナが少なくとも所定の表面水酸基量を満たす態様において、該メソポーラスアルミナの表面水酸基量は 3.5 mmol/g 以上であり得る。この表面水酸基量を満たすメソポーラスアルミナは、より表面水酸基量が少ないメソポーラスアルミナに比べて、単位重量あたりの吸着対象元素の保持量が多くなる傾向にある。いくつかの態様において、上記表面水酸基量は、好ましくは 3.7 mmol/g 以上であり、例えば 4.0 mmol/g 以上であってよく、 4.5 mmol/g 以上でもよく、 5.0 mmol/g

mmol/g 以上でもよい。表面水酸基量の上限は特に制限されず、メソポーラスアルミナの比表面積との関係で理論上存在し得る量であればよい。製造容易性や取扱い性、保存性、品質安定性等の観点から、いくつかの態様において、上記表面水酸基量は、例えば 20 mmol/g 以下であってよく、15 mmol/g 以下でもよく、10 mmol/g 以下でもよく、8 mmol/g 以下でもよく、6 mmol/g 以下でもよい。

[0012] ここでいう表面水酸基量は、熱重量－示差熱分析（TG－DTA）により把握することができ、具体的には以下の方法により測定される。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

〔表面水酸基量の測定方法〕

測定対象のサンプルと水を入れた容器をデシケーター内に静置し、サンプル表面に存在する水酸基に水蒸気を吸着させる。十分な時間（好ましくは3時間以上）が経過した後、熱重量－示差熱測定装置により、上記サンプルを室温から5℃/分のレートで200℃まで昇温した後12時間ホールドし、該サンプルからの物理吸着水の脱離による重量減少を測定する。さらに、上記サンプルを5℃/分のレートで900℃まで昇温した後12時間ホールドして、隣り合う二つの水酸基の脱水縮合による脱水量を測定する。得られた結果から、次式により表面水酸基量 [mmol/g] を算出する。

$$\text{表面水酸基量 [mmol/g]} = 1.111 \times \Delta W 2 / (1 - \Delta W 1 / 100)$$

[0013] ここで、上記式中の $\Delta W 1$ は、室温から200℃までの昇温と200℃でのホールド後までの重量減少率 [wt %] を示す。上記式中の $\Delta W 2$ は、200℃から900℃までの昇温と900℃でのホールド後までの重量減少率 [wt %] を示す。

[0014] 上記メソポーラスアルミナが少なくとも所定の低温CO₂脱離量を満たす態様において、該メソポーラスアルミナの低温CO₂脱離量は5 μmol/g 以上であり得る。この低温CO₂脱離量を満たすメソポーラスアルミナは、より低温CO₂脱離量が少ないメソポーラスアルミナに比べて、単位重量あたりの

吸着対象元素の保持量が多くなる傾向にある。いくつかの態様において、上記低温 CO_2 脱離量は、好ましくは $8\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上であり、 $10\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上でもよく、 $12\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上でもよく、 $15\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上でもよく、 $20\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上でもよい。低温 CO_2 脱離量の上限は特に制限されず、メソポーラスアルミナの比表面積との関係で理論上可能な量であればよい。製造容易性や取扱い性、保存性、品質安定性等の観点から、いくつかの態様において、上記低温 CO_2 脱離量は、例えば $400\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下であってよく、 $300\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、 $250\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、 $200\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、 $100\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、 $70\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、 $50\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、 $30\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、 $20\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、 $15\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以下でもよい。

[0015] ここでいう低温 CO_2 脱離量は、 CO_2 をプローブ分子に用いる昇温脱離分析(CO_2 -TPD)により把握することができ、具体的には以下の方法により測定される。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

[低温 CO_2 脱離量の測定方法]

測定対象のサンプルを減圧下(1 Pa 以下)に 150°C で10時間放置した後、該サンプルを静置して 40°C に保った試料管中に CO_2 ガスを通して上記サンプルに CO_2 を十分に吸着させ、その後、 He ガスを用いて、約 3 kPa ～約 10 kPa の減圧下で過剰な CO_2 をパージアウトする。次いで、減圧下、 He 流通下で $5^\circ\text{C}/\text{分}$ で昇温しながら、各温度で脱離してくる CO_2 の濃度を四重極質量分析装置により測定する。得られたTPD脱離カーブをピーク分離し、各ピークの面積に基づいて該ピークにおける CO_2 脱離量を算出する。そのうちピーク温度が 200°C 未満のピークの面積から求められた CO_2 脱離量を、本サンプルの低温 CO_2 脱離量とする。四重極質量分析装置としては、Pfeiffer Vacuum GmbH社製の型式「OmniStar GSD301」(後述の実施例で使用)またはその同等品を用いることができる。

[0016] ここに開示される技術のいくつかの態様において、上記メソポーラスアルミナは、上述の方法により減圧下で測定される低温CO₂脱離量（以下、「減圧下低温CO₂脱離量」ともいう。）の代わりに、または該減圧下低温CO₂脱離量に加えて、以下の方法により測定されるCO₂脱離量（以下、「常圧下低温CO₂脱離量」ともいう。）を用いて特定されるものであってもよい。

〔常圧下低温CO₂脱離量の測定方法〕

測定対象のサンプルを、約1 a t mの常圧下、10℃/h rのレートで500℃まで昇温して60分ホールドした後、該サンプルを静置して35℃に保った試料管中にCO₂ガスを通して上記サンプルにCO₂を十分に吸着させ、その後、Heガスを用いて約1 a t mの常圧下で過剰なCO₂をパージアウトする。次いで、約1 a t mの常圧下、He流通下で10℃/h rのレートで500℃まで昇温しながら、各温度で脱離してくるCO₂の濃度を四重極質量分析装置により測定する。得られたTPD脱離カーブをピーク分離し、各ピークの面積に基づいて該ピークにおけるCO₂脱離量を算出する。そのうちピーク温度が200℃未満のピークの面積から求められたCO₂脱離量を、本サンプルの常圧下低温CO₂脱離量とする。四重極質量分析装置としては、M K S I n s t r u m e n t s U K L t d. の製品名「M K S C i r r u s 2」（後述の実施例で使用）またはその同等品を用いることができる。

[0017] メソポーラスアルミナの常圧下低温CO₂脱離量は、例えば5 μ m o l / g 以上であってよく、10 μ m o l / g 以上でもよく、20 μ m o l / g 以上でもよく、30 μ m o l / g 以上でもよい。常圧下低温CO₂脱離量の増大により、メソポーラスアルミナの単位重量あたりの吸着対象元素（例えばMo）の保持量は多くなる傾向にある。かかる観点から、いくつかの態様において、メソポーラスアルミナの常圧下低温CO₂脱離量は、35 μ m o l / g 以上であることが適当であり、45 μ m o l / g 以上であることが有利であり、55 μ m o l / g 以上であることが好ましく、75 μ m o l / g 以上でもよく、95 μ m o l / g 以上でもよく、110 μ m o l / g 以上でもよく、

130 $\mu\text{mol/g}$ 以上でもよく、140 $\mu\text{mol/g}$ 以上でもよく、150 $\mu\text{mol/g}$ 以上でもよい。常圧下低温 CO_2 脱離量の上限は特に制限されず、メソポーラスアルミナの比表面積との関係で理論上可能な量であればよい。製造容易性や取扱い性、保存性、品質安定性等の観点から、いくつかの態様において、上記常圧下低温 CO_2 脱離量は、例えば400 $\mu\text{mol/g}$ 以下であってよく、300 $\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、250 $\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、230 $\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、200 $\mu\text{mol/g}$ 以下でもよい。

[0018] 上記メソポーラスアルミナが少なくとも所定の低温 NH_3 脱離量を満たす態様において、該メソポーラスアルミナの低温 NH_3 脱離量は25 $\mu\text{mol/g}$ 以上であり得る。この低温 NH_3 脱離量を満たすメソポーラスアルミナは、より低温 NH_3 脱離量が少ないメソポーラスアルミナに比べて、単位重量あたりの吸着対象元素の保持量が多くなる傾向にある。いくつかの態様において、上記低温 NH_3 脱離量は、好ましくは30 mol/g 以上であり、40 $\mu\text{mol/g}$ 以上でもよく、50 $\mu\text{mol/g}$ 以上でもよく、60 $\mu\text{mol/g}$ 以上でもよく、70 $\mu\text{mol/g}$ 以上でもよい。低温 NH_3 脱離量の上限は特に制限されず、メソポーラスアルミナの比表面積との関係で理論上可能な量であればよい。メソポーラスアルミナの低温 NH_3 脱離量は、例えば700 $\mu\text{mol/g}$ 以下、500 $\mu\text{mol/g}$ 以下または400 $\mu\text{mol/g}$ 以下であり得る。製造容易性や取扱い性、保存性、品質安定性等の観点から、いくつかの態様において、メソポーラスアルミナの低温 NH_3 脱離量は、例えば300 $\mu\text{mol/g}$ 以下であってよく、200 $\mu\text{mol/g}$ 未満でもよく、150 $\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、100 $\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、80 $\mu\text{mol/g}$ 以下でもよく、60 $\mu\text{mol/g}$ 以下でもよい。

[0019] ここでいう低温 NH_3 脱離量は、 NH_3 をプローブ分子に用いる昇温脱離分析(NH_3 -TPD)により把握することができ、具体的には以下の方法により測定される。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

[低温 NH_3 脱離量の測定方法]

測定対象のサンプルを1 Pa以下の減圧下に150℃で10時間放置した後、該サンプルを静置して40℃に保った試料管中にNH₃/He混合ガスを通して上記サンプルにNH₃を十分に吸着させ、その後、Heガスに切り替え、約3 kPa～約10 kPaの減圧下、で過剰なNH₃をパージアウトする。次いで、減圧、He流通下で10℃/分のレートで昇温しながら、各温度で脱離してくるNH₃の濃度を四重極質量分析装置により測定する。得られたTPD脱離カーブをピーク分離し、各ピークの面積に基づいて該ピークにおけるNH₃脱離量を算出する。そのうちピーク温度が300℃未満のピークの面積から求められたNH₃脱離量を、本サンプルの低温NH₃脱離量とする。四重極質量分析装置としては、Pfeiffer Vacuum GmbH社製の型式「OmniStar GSD301」（後述の実施例で使用）またはその同等品を用いることができる。

[0020] ここに開示される技術において、メソポーラスアルミナの比表面積は、特に限定されない。上記比表面積は、例えば凡そ50 m²/g以上であり得る。いくつかの態様において、吸着対象元素との接触面積を大きくする観点から、上記比表面積は、凡そ100 m²/g以上であることが有利であり、凡そ130 m²/g以上であることが好ましく、凡そ150 m²/g以上であることがより好ましく、凡そ190 m²/g以上でもよく、凡そ220 m²/g以上でもよい。また、メソポーラスアルミナの強度や耐久性の観点から、いくつかの態様において、上記比表面積は、例えば凡そ500 m²/g以下であってよく、凡そ400 m²/g以下でもよく、凡そ300 m²/g以下でもよく、凡そ270 m²/g以下でもよく、凡そ220 m²/g以下でもよい。比表面積は、窒素ガス吸着量測定法（BET法）により測定することができる。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

[0021] ここに開示される技術において、メソポーラスアルミナの平均細孔径は特に限定されないが、典型的には凡そ2 nm～凡そ50 nmの範囲内である。いくつかの態様において、上述した比表面積を実現しやすくする観点から、上記平均細孔径は、凡そ40 nm以下であることが適当であり、凡そ30 nm

m以下であることが好ましく、凡そ25 nm以下であることがより好ましく、凡そ20 nm未満でもよく、凡そ15 nm未満でもよく、凡そ13 nm未満でもよく、凡そ11 nm未満でもよく、凡そ9 nm未満でもよい。また、いくつかの態様において、吸着対象元素との接触効率等の観点から、上記平均細孔径は、凡そ4 nm以上であることが適当であり、凡そ6.5 nm以上であることが好ましく、凡そ8 nm以上でもよく、凡そ10 nm以上でもよく、凡そ13 nm以上でもよく、凡そ16 nm以上でもよい。平均細孔径は、窒素ガス吸着量測定法（BJH法）により測定することができる。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

[0022] ここに開示される技術において、メソポーラスアルミナの細孔容積は特に限定されない。いくつかの態様において、吸着対象元素との接触効率等の観点から、上記細孔容積は、凡そ0.2 cm³/g以上であることが適当であり、凡そ0.4 cm³/g以上であることが好ましく、凡そ0.5 cm³/g以上であることがより好ましく、凡そ0.7 cm³/g以上でもよく、凡そ1.1 cm³/g以上でもよい。また、メソポーラスアルミナの強度や耐久性の観点から、いくつかの態様において、上記細孔容積は、例えば凡そ3.0 cm³/g以下であってよく、凡そ2.2 cm³/g以下でもよく、凡そ1.7 cm³/g以下でもよく、凡そ1.2 cm³/g以下でもよく、凡そ0.8 cm³/g以下でもよい。細孔容積は、窒素ガス吸着量測定法により測定することができる。後述の実施例についても同様の方法が採用される。

[0023] ここに開示される技術におけるメソポーラスアルミナは、重量当たりの吸着対象元素の保持量を高めやすいことから、 γ -アルミナ（活性アルミナと称されることもある。）が生成するように焼成することが好ましい。メソポーラスアルミナが γ -アルミナであることは、例えばX線回折により確認することができる。

[0024] ここに開示される技術におけるメソポーラスアルミナの製造方法は、特に限定されない。当業者は、公知の1または2以上の技術に基づいて、製造方法の選択、使用する材料の選定、製造条件や処理条件の設定等を適切に行う

ことにより、本明細書により開示される所定の表面水酸基量、所定の減圧下低温 CO_2 脱離量（または、所定の常圧下低温 CO_2 脱離量）および所定の低温 NH_3 脱離量のうち1つ、2つまたは3つを満たすメソポーラスアルミナを製造することができ、ここに開示されるいずれかの吸着方法に用いられるメソポーラスアルミナを準備することができる。

[0025] 上記公知技術の例には、アルミニウム源と細孔形成剤と水性溶媒とを混合して調製したスラリーを乾燥させて得られたアルミナ前駆体を焼成すること、アルミナゾルやアルミナ水和物を焼成すること、界面活性剤のミセルを細孔形成のテンプレートに用いるゾルーゲル法により得られたアルミナ前駆体から焼成や洗浄等の手法により界面活性剤を除去すること、蒸発誘起自己組織化法を用いて製造すること、等が含まれるが、これらに限定されない。上記焼成は、 γ -アルミナが生成するように行うことが好ましい。例えば、凡そ 500°C 以上かつ凡そ 800°C 以下（より好ましくは、凡そ 550°C 以上かつ凡そ 700°C 以下、または凡そ 650°C 以上 750°C 以下）の焼成温度を好ましく採用し得る。

[0026] 上記アルミニウム源としては、有機アルミニウム化合物またはその加水分解物を利用し得る。上記有機アルミニウム化合物としては、例えばアルミニウムイソプロポキシド等のアルミニウムアルコキシドを用いることができる。上記細孔形成剤またはテンプレートの例としては、焼成温度以下の加熱により分解してガスを生じる無機化合物（好ましくは、アンモニウム塩、炭酸塩および炭酸水素塩の少なくとも1つに属する化合物。例えば炭酸アンモニウム、炭酸水素アンモニウム、炭酸水素ナトリウム）、加熱により分解除去可能な有機化合物（例えば、グルコース等のポリマーや、ポリジアミノピリジンナノスフェア等のようなポリマーナノスフェア）等が挙げられるが、これらに限定されない。上記アルミニウム源（例えばアルミニウムアルコキシド）100重量部に対する上記細孔形成剤（例えば上記無機化合物）の使用量は、例えば50重量部以上、好ましくは100重量部以上とすることができる。

- [0027] ここに開示される吸着方法は、上述した所定の表面水酸基量、所定の減圧下低温 CO_2 脱離量（または、所定の常圧下低温 CO_2 脱離量）および所定の低温 NH_3 脱離量のうち1つ、2つまたは3つを満たすメソポーラスアルミナを準備することと、そのメソポーラスアルミナに吸着対象元素含有液を接触させることとを含む。上記吸着方法は、ここに開示されるメソポーラスアルミナを用いて好ましく実施することができる。メソポーラスアルミナに吸着対象元素含有液を接触させることにより、該吸着対象元素含有液に含まれる吸着対象元素を上記メソポーラスアルミナに吸着させることができる。ここで、吸着対象元素を上記メソポーラスアルミナに吸着させることは、該上記メソポーラスアルミナを用いて吸着対象元素を除去または分離することとしても把握され得る。したがって、この明細書により開示される事項には、メソポーラスアルミナを用いて吸着対象元素を吸着、分離または除去する技術が含まれる。
- [0028] 上記吸着対象元素は、周期表の第4～6周期かつ第3～15族に属する元素からなる群から選択される少なくとも1種である。いくつかの態様において、上記吸着対象元素は、周期表の第4～6周期（例えば第4～5周期）かつ第4族～第15族に属する元素であってもよく、第4～6周期（例えば第4～5周期）かつ第3族～第14族に属する元素であってもよく、第4～6周期（例えば第4～5周期）かつ第4族～第14族に属する元素であってもよく、第4～6周期（例えば第4～5周期）かつ第4族～第12族に属する元素であってもよい。また、いくつかの態様において、上記吸着対象元素は、周期表の第4周期かつ第3～15族（好ましくは第4～14族、例えば第4～12族）に属する元素であってもよく、第5周期かつ第3～15族（好ましくは第4～14族、例えば第4～12族）に属する元素であってもよい。ここに開示される吸着方法において吸着対象となり得る元素の具体例には、Ti, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Zr, Mo, Pbが含まれるが、これらに限定されない。
- [0029] 吸着対象元素含有液における吸着対象元素の含有量は、特に限定されない

。いくつかの態様において、吸着対象元素の含有量は、例えば0 g/Lより大きく20 g/L以下であり得る。ここに開示されるメソポーラスアルミナは、吸着対象元素の含有量が例えば20000 ppm以下、10000 ppm以下または5000 ppm以下である吸着対象元素含有液から吸着対象元素を吸着する用途にも好ましく用いられ得る。吸着対象元素の含有量は、例えば1 ppm以上、10 ppm以上または100 ppm以上であり得る。

[0030] 特に限定するものではないが、吸着対象元素含有液のpHは、例えば2～12程度であってよく、2～10でもよく、2～8でもよい。ここに開示される技術は、例えばpHが2～6である吸着対象元素含有液に好ましく適用され得る。メソポーラスアルミナの耐久性の観点から、吸着対象元素含有液のpHは、凡そ2.5以上であることが有利である。いくつかの態様において、pHは、3以上でもよく、4以上でもよく、4.5以上でもよい。他のいくつかの態様において、pHは、5.5以下であってよく、4以下でもよく、3以下でもよい。吸着対象元素含有液のpHを調整するために、必要に応じて適量のpH調整剤を用いることができる。上記pH調整剤としては、例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、塩酸、硝酸、硫酸等を用いることができるが、これらに限定されない。pH調整剤は、1種を単独でまたは2種以上を適宜組み合わせる用いることができる。

[0031] メソポーラスアルミナに接触させる吸着対象元素含有液の温度は、特に限定されず、例えば0℃～60℃程度であり得る。いくつかの好ましい態様において、吸着対象元素含有液の温度は、10℃以上でもよく、20℃以上でもよく、また、50℃以下でもよく、40℃以下でもよい。操作の容易性等の観点から、室温（典型的には20℃～30℃）で接触させる態様を好ましく採用し得る。

[0032] メソポーラスアルミナに吸着対象元素含有液を接触させる態様は特に限定されず、例えば通液や浸漬により接触させることができる。通液は、ワンパスで行ってもよく、吸着対象元素含有液を循環させて行ってもよい。

[0033] ここに開示されるいずれかのメソポーラスアルミナは、吸着対象元素の吸

着用途のほか、種々の分野において各種の用途に好ましく用いられ得る。ここに開示されるいずれかのメソポーラスアルミナの用途の例には、金属イオン吸着材、金属イオン分離材、液体吸着材、液体ろ過材、液体分離材、ガス吸着材、ガスろ過材、ガス分離材、吸水材、保水材、調湿材、排水処理材、芳香・消臭用担体、食品用精製・除菌材、医薬品菌体その他の菌体の分離・濃縮材、ドラッグデリバリー用担体、化粧品用材、触媒担体、バイオリアクター・微生物担持用材、湿度センサー用材、吸音・消音材、断熱材、遮熱材等が含まれるが、これらに限定されない。この明細書により開示される事項には、上述したいずれかの用途にメソポーラスアルミナを用いることや、かかる用途において用いられるメソポーラスアルミナが包含され得る。

[0034] この明細書により開示される事項には、以下のものが含まれる。

〔1〕 周期表の第4周期～第6周期かつ第3族～第15族に属する元素の吸着方法であって、

以下の(1)～(3)：

(1) 下記の方法で測定される表面水酸基量が 3.5 mmol/g 以上である；

(2) 下記の方法で測定される減圧下低温 CO_2 脱離量が 5 mmol/g 以上である；および

(3) 下記の方法で測定される低温 NH_3 脱離量が 25 mmol/g 以上である；

の少なくとも1つを満たすメソポーラスアルミナを準備することと、

上記メソポーラスアルミナに吸着対象元素を含む液を接触させて該吸着対象元素を上記メソポーラスアルミナに吸着させることと、
を含み、

上記吸着対象元素は、周期表の第4周期～第6周期かつ第3族～第15族に属する元素からなる群から選択される少なくとも1種である、吸着方法。

〔表面水酸基量の測定方法〕

測定対象のサンプルと水を入れた容器をデシケーター内に静置し、サンプリング

ル表面に存在する水酸基に水蒸気を吸着させる。十分な時間（好ましくは3時間以上）が経過した後、熱重量－示差熱測定装置により、上記サンプルを室温から5℃／分のレートで200℃まで昇温した後12時間ホールドし、該サンプルからの物理吸着水の脱離による重量減少を測定する。さらに、上記サンプルを5℃／分のレートで900℃まで昇温した後12時間ホールドして、隣り合う二つの水酸基の脱水縮合による脱水量を測定する。得られた結果から、次式により表面水酸基量 [mmol/g] を算出する。

$$\text{表面水酸基量 [mmol/g]} = 1.111 \times \Delta W_2 / (1 - \Delta W_1 / 100)$$

[減圧下低温CO₂脱離量の測定方法]

測定対象のサンプルを減圧下（1Pa以下）に150℃で10時間放置した後、該サンプルを静置して40℃に保った試料管中にCO₂ガスを通して上記サンプルにCO₂を十分に吸着させ、その後、Heガスを用いて、約3kPa～約10kPaの減圧下で過剰なCO₂をパージアウトする。次いで、減圧下、He流通下で5℃／分で昇温しながら、各温度で脱離してくるCO₂の濃度を四重極質量分析装置により測定する。得られたTPD脱離カーブをピーク分離し、各ピークの面積に基づいて該ピークにおけるCO₂脱離量を算出する。そのうちピーク温度が200℃未満のピークの面積から求められたCO₂脱離量を、本サンプルの減圧下低温CO₂脱離量とする。

[低温NH₃脱離量の測定方法]

測定対象のサンプルを1Pa以下の減圧下に150℃で10時間放置した後、該サンプルを静置して40℃に保った試料管中にNH₃/He混合ガスを通して上記サンプルにNH₃を十分に吸着させ、その後、Heガスに切り替え、約3kPa～約10kPaの減圧下、で過剰なNH₃をパージアウトする。次いで、減圧、He流通下で10℃／分のレートで昇温しながら、各温度で脱離してくるNH₃の濃度を四重極質量分析装置により測定する。得られたTPD脱離カーブをピーク分離し、各ピークの面積に基づいて該ピークにおけるNH₃脱離量を算出する。そのうちピーク温度が300℃未満のピークの面

積から求められた NH_3 脱離量を、本サンプルの低温 NH_3 脱離量とする。

[0035] 〔2〕 上記メソポーラスアルミナとして、少なくとも上記〔2〕を満たすメソポーラスアルミナを準備する、上記〔1〕に記載の方法。

[0036] 〔3〕 上記メソポーラスアルミナとして、少なくとも上記〔2〕および下記〔4〕：

（4）下記の方法で測定される常圧下低温 CO_2 脱離量が $5 \mu\text{mol/g}$ 以上（例えば $35 \mu\text{mol/g}$ 以上）である；

を満たすメソポーラスアルミナを準備する、上記〔1〕に記載の方法。

〔常圧下低温 CO_2 脱離量の測定方法〕

測定対象のサンプルを、約 1atm の常圧下、 10°C/hr のレートで 500°C まで昇温して60分ホールドした後、該サンプルを静置して 35°C に保った試料管中に CO_2 ガスを通して上記サンプルに CO_2 を十分に吸着させ、その後、 He ガスを用いて約 1atm の常圧下で過剰な CO_2 をパージアウトする。次いで、約 1atm の常圧下、 He 流通下で 10°C/hr のレートで 500°C まで昇温しながら、各温度で脱離してくる CO_2 の濃度を四重極質量分析装置により測定する。得られたTPD脱離カーブをピーク分離し、各ピークの面積に基づいて該ピークにおける CO_2 脱離量を算出する。そのうちピーク温度が 200°C 未満のピークの面積から求められた CO_2 脱離量を、本サンプルの常圧下低温 CO_2 脱離量とする。

[0037] 〔4〕 周期表の第4周期～第6周期かつ第3族～第15族に属する元素の吸着方法であって、

以下の（1）、（3）、（4）：

（1）上記〔1〕に記載の方法で測定される表面水酸基量が 3.5mmol/g 以上である；

（3）上記〔1〕に記載の方法で測定される低温 NH_3 脱離量が $25 \mu\text{mol/g}$ 以上である；および

（4）下記の方法で測定される常圧下低温 CO_2 脱離量が $5 \mu\text{mol/g}$ 以上（例えば $35 \mu\text{mol/g}$ 以上）である；

の少なくとも1つを満たすメソポーラスアルミナを準備することと、

上記メソポーラスアルミナに吸着対象元素を含む液を接触させて該吸着対象元素を上記メソポーラスアルミナに吸着させることと、
を含み、

上記吸着対象元素は、周期表の第4周期～第6周期かつ第3族～第15族に属する元素からなる群から選択される少なくとも1種である、吸着方法。

[常圧下低温CO₂脱離量の測定方法]

測定対象のサンプルを、約1 atmの常圧下、10℃/hrのレートで500℃まで昇温して60分ホールドした後、該サンプルを静置して35℃に保った試料管中にCO₂ガスを通して上記サンプルにCO₂を十分に吸着させ、その後、Heガスを用いて約1 atmの常圧下で過剰なCO₂をパージアウトする。次いで、約1 atmの常圧下、He流通下で10℃/hrのレートで500℃まで昇温しながら、各温度で脱離してくるCO₂の濃度を四重極質量分析装置により測定する。得られたTPD脱離カーブをピーク分離し、各ピークの面積に基づいて該ピークにおけるCO₂脱離量を算出する。そのうちピーク温度が200℃未満のピークの面積から求められたCO₂脱離量を、本サンプルの常圧下低温CO₂脱離量とする。

- [0038] [5] 上記メソポーラスアルミナとして、少なくとも上記(4)を満たすメソポーラスアルミナを準備する、上記[4]に記載の方法。
- [0039] [6] 上記メソポーラスアルミナは、100 m²/g以上の比表面積を有する、上記[1]～[5]のいずれかに記載の方法。
- [0040] [7] 上記メソポーラスアルミナは、2 nm以上30 nm以下の平均細孔径を有する、上記[1]～[6]のいずれかに記載の方法。
- [0041] [8] 上記吸着対象元素を含む液は、pHが2～6である、上記[1]～[7]のいずれかに記載の方法。
- [0042] [9] 上記[1]～[8]のいずれかに記載の方法に用いられる、メソポーラスアルミナ。
- [0043] [10] 周期表の第4周期～第6周期かつ第3族～第15族に属する元

素の吸着に用いられるメソポーラスアルミナであって、以下の（１）～（３）：

（１）上記〔１〕に記載の方法で測定される表面水酸基量が 3.5 mmol/g 以上である；

（２）上記〔１〕に記載の方法で測定される減圧下低温 CO_2 脱離量が 5 mmol/g 以上である；および

（３）上記〔１〕に記載の方法で測定される低温 NH_3 脱離量が 25 mmol/g 以上である；

の少なくとも１つを満たす、メソポーラスアルミナ。

[0044] 〔１１〕 少なくとも上記（２）を満たす。上記〔１０〕に記載のメソポーラスアルミナ。

[0045] 〔１２〕 少なくとも上記（２）および下記（４）：

（４）上記〔４〕に記載の方法で測定される常圧下低温 CO_2 脱離量が 5 mmol/g 以上（例えば 35 mmol/g 以上）である；

を満たす、上記〔１１〕に記載のメソポーラスアルミナ。

[0046] 〔１３〕 周期表の第４周期～第６周期かつ第３族～第１５族に属する元素の吸着に用いられるメソポーラスアルミナであって、以下の（１）、（３）、（４）：

（１）上記〔１〕に記載の方法で測定される表面水酸基量が 3.5 mmol/g 以上である；

（３）上記〔１〕に記載の方法で測定される低温 NH_3 脱離量が 25 mmol/g 以上である；および

（４）上記〔４〕に記載の方法で測定される常圧下低温 CO_2 脱離量が 5 mmol/g 以上（例えば 35 mmol/g 以上）である；

の少なくとも１つを満たす、メソポーラスアルミナ。

[0047] 〔１４〕 少なくとも上記（４）を満たす。上記〔１３〕に記載のメソポーラスアルミナ。

[0048] 〔１５〕 上記メソポーラスアルミナは、 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を

有する、上記〔10〕～〔14〕のいずれかに記載のメソポーラスアルミナ。

[0049] 〔16〕 上記メソポーラスアルミナは、2 nm以上30 nm以下の平均細孔径を有する、上記〔10〕～〔15〕のいずれかに記載のメソポーラスアルミナ。

実施例

[0050] 以下、本発明に関するいくつかの実施例を説明するが、本発明にかかる具体例に示すものに限定することを意図したものではない。

[0051] <<実験例1>>

<メソポーラスアルミナの調製>

(調製例1)

室温下において容器に蒸留水970 gを投入し、攪拌しながら炭酸アンモニウム60 gを投入して溶解させた後、粉末状のアルミニウムイソプロポキシド32 gを投入し、室温下で24時間攪拌を継続して中間液を調製した。この中間液を耐熱容器に移し、80℃で48時間乾燥させて、アルミナ前駆体粉末を得た。これを大気雰囲気下の焼成炉にて700℃で5時間焼成した後、解砕して50メッシュの金網に通過させた。このようにしてサンプル1のメソポーラスアルミナ（比表面積219 m²/g、細孔容積1.63 cm³/g、平均細孔径11.1 nm）を調製した。

[0052] (調製例2)

炭酸アンモニウムの使用量を30 gに変更した他はサンプル1のメソポーラスアルミナの調製と同様にして、サンプル2のメソポーラスアルミナ（比表面積224 m²/g、細孔容積0.61 cm³/g、平均細孔径9.6 nm）を調製した。

[0053] (調製例3)

市販のアルミナゾル（日産化学社製、AS-200）を、大気雰囲気下の焼成炉にて700℃で5時間焼成した後、解砕して50メッシュの金網に通過させた。このようにしてサンプル3のメソポーラスアルミナ（比表面積2

0.4 m²/g、細孔容積0.49 cm³/g、平均細孔径8.3 nm)を調製した。

[0054] サンプル4としては、市販のメソポーラスアルミナ (Sigma Aldrich社、製品番号199966、Brockmann活性度I、比表面積154 m²/g、細孔容積0.25 cm³/g、平均細孔径6 nm)を使用した。

[0055] <表面水酸基量、減圧下低温CO₂脱離量、低温NH₃脱離量の測定>

サンプル1～4の表面水酸基量 (S_{OH})、減圧下低温CO₂脱離量 (L_{CO₂}) および低温NH₃脱離量 (L_{NH₃})を、それぞれ上述の方法により測定した。結果を表1に示す。

[0056] <吸着試験 (吸着方法の実施)>

サンプル1～4のメソポーラスアルミナを、直径4.6 mm、長さ50 mmのカラムに充填した。室温において、吸着対象元素としてのMoを含む液を、ポンプを用いて5 mL/分の速度で上記カラムに通過させた。カラムを通過前および通過後の液のMo濃度を高周波誘導結合プラズマ発光分析 (ICP-OES; Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry)により決定し、通過前に対する通過後のMo減少量をサンプル1 gあたりの数値に換算することにより、Mo保持量 [mg/g]を算出した。カラムに通過させる液としては、0.25重量%のモリブデン酸ナトリウム水溶液を、硝酸を用いてpHを2.5 (Mo濃度は900 ppm)に調整して使用した。結果を表1に示す。

[0057] [表1]

表 1

サンプル	S _{OH} [mmol/g]	L _{CO₂} [μmol/g]	L _{NH₃} [μmol/g]	Mo保持量 [mg/gAl ₂ O ₃]
1	3.81	13.3	71.5	119
2	4.69	22.8	67.1	61
3	5.18	13.4	54.4	81
4	3.21	0	19.7	45

[0058] なお、上記で得られたサンプルにつき、上述の方法で常圧下低温CO₂脱離

量を測定したところ、サンプル1は167.0 $\mu\text{mol/g}$ であり、サンプル3は146.6 $\mu\text{mol/g}$ であった。また、サンプル4の常圧下低温 CO_2 脱離量は、サンプル1、3に比べて著しく少なかった。これらの測定結果および表1に示す各サンプルのMo保持量からわかるように、常圧下低温 CO_2 脱離量とMo保持量との間に正の相関が認められた。上述の吸着試験において、カラムに通過させる液のpHを2.0に変更した場合にも、常圧下低温 CO_2 脱離量とMo保持量との間に同様の相関が認められた。

[0059] <<実験例2>>

実験例1において吸着試験に用いたサンプル1、3および4について、Zr, Co, Cr, Cu, NiおよびZnの各々を吸着対象元素として、同様の吸着試験を行い、各金属元素の保持量を求めた。カラムに通過させる吸着対象元素含有液としては、各元素を約1000 ppmの濃度で含むICP用標準液（メルク社）を、KOHを用いてpHを2.5または5に調整して使用した。結果を表2に示す。なお、表2中のN/Aは未実施であることを示している。

[0060] [表2]

サンプル	表 2 金属保持量 [mg/g Al_2O_3]											
	Zr		Co		Cr		Cu		Ni		Zn	
	pH2.5	pH5	pH2.5	pH5	pH2.5	pH5	pH2.5	pH5	pH2.5	pH5	pH2.5	pH5
1	N/A	15	N/A	11	4	9	4	14	N/A	12	N/A	11
3	50	9	1	6	4	7	4	7	2	6	4	8
4	20	5	0.1	1	0.7	1	1	4	0.2	1	0.3	2

[0061] 以上、本発明の具体例を詳細に説明したが、これらは例示にすぎず、特許請求の範囲を限定するものではない。特許請求の範囲に記載の技術には、以上に例示した具体例を様々に変形、変更したものが含まれる。

請求の範囲

- [請求項1] 周期表の第4周期～第6周期かつ第3族～第15族に属する元素の吸着方法であって、
以下の(1)～(3)：
(1) 表面水酸基量が 3.5 mmol/g 以上である；
(2) CO_2 をプローブ分子に用いる昇温脱離分析において、ピーク温度 200°C 未満のピークで脱離する CO_2 量が $5\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上である；および
(3) NH_3 をプローブ分子に用いる昇温脱離分析において、ピーク温度 300°C 未満のピークで脱離する NH_3 量が $25\text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上である；
の少なくとも1つを満たすメソポーラスアルミナを準備することと、
前記メソポーラスアルミナに吸着対象元素を含む液を接触させて該吸着対象元素を前記メソポーラスアルミナに吸着させることと、
を含み、
前記吸着対象元素は、周期表の第4周期～第6周期かつ第3族～第15族に属する元素からなる群から選択される少なくとも1種である、吸着方法。
- [請求項2] 前記メソポーラスアルミナは、 $100\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の比表面積を有する、請求項1に記載の方法。
- [請求項3] 前記メソポーラスアルミナは、 2 nm 以上 30 nm 以下の平均細孔径を有する、請求項1または2に記載の方法。
- [請求項4] 前記吸着対象元素を含む液は、 pH が2～6である、請求項1～3のいずれか一項に記載の方法。
- [請求項5] 請求項1～4のいずれか一項に記載の方法に用いられる、メソポーラスアルミナ。
- [請求項6] 周期表の第4周期～第6周期かつ第3族～第15族に属する元素の吸着に用いられるメソポーラスアルミナであって、以下の(1)～(

3) :

(1) 表面水酸基量が 3.5 mmol/g 以上である ;

(2) CO_2 をプローブ分子に用いる昇温脱離分析において、ピーク温度 200°C 未満のピークで脱離する CO_2 量が $5 \text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上である ; および

(3) NH_3 をプローブ分子に用いる昇温脱離分析において、ピーク温度 300°C 未満のピークで脱離する NH_3 量が $25 \text{ }\mu\text{mol/g}$ 以上である ;

の少なくとも1つを満たす、メソポーラスアルミナ。