

令和元年9月11日現在

機関番号：84307

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K14853

研究課題名(和文) フッ化物を用いないCHA型アルミノフォスフェートの合成と膜化

研究課題名(英文) Fluoride-free synthesis of CHA-type aluminophosphate crystals and membranes

研究代表者

瀬下 雅博 (Seshimo, Masahiro)

公益財団法人地球環境産業技術研究機構・その他部局等・主任研究員

研究者番号：50708584

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：新規ゼオライト膜素材としてCHA型アルミノフォスフェート合成検討を行い、AlPO₄-34のフッ化物フリー合成に成功した。合成ゲル組成の検討から、AlPO₄-34の精製範囲は極めて狭く、生成物分布は合成ゲル中に含まれるP2O₅と(TEA)20の比が支配的であることが明らかとなった。またケージあたりのOSDAの量が同じCHAとAEIでは、OSDAの立体配座の違いが、それぞれの構造形成に關与する可能性が示唆された。膜合成では、種結晶の結晶性が膜形成に大きく影響することが明らかとなった。結晶性の高い種結晶を用いることで比較的の高い透過選択性を示す膜が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アルミノフォスフェート(AlPO₄-n)は電荷を補償するためのカウンターカチオンを必要とせず、膜化することができれば高い透過性能を発揮することが期待できる。AlPO₄-34は0.38 nmの3次元細孔を有しており、脱水用途で用いることができる。これを還流費が1に近い系や共沸をとる系に適用することができれば、蒸留法と比較して分離にかかるエネルギーおよび設備コストの大幅な削減が期待できる。

研究成果の概要(英文)：We studied CHA type aluminophosphate synthesis as a novel zeolite membrane material and succeeded in fluoride-free synthesis of AlPO₄-34. From the study of the synthesis gel composition, it was revealed that the range of formation of AlPO₄-34 was extremely narrow, and the product distribution was dominated by the ratio of P2O₅ to (TEA) 20 contained in the synthesis gel. In addition, in CHA and AEI where the amount of OSDA per cage is the same, it is suggested that conformational differences of OSDA may be involved in the formation of their respective structures. In the film synthesis, it was revealed that the crystallinity of the seed crystal greatly affects the film formation. By using highly crystalline seed crystals, a membrane exhibiting relatively high permselectivity was obtained.

研究分野：膜分離

キーワード：CHA aluminophosphate fluoride-free synthesis membrane

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

蒸留工程は化学工業プロセスにおいて、化学産業全体の消費エネルギーの40%程度を占めており、莫大なエネルギーを消費する工程である。これまで、さまざまな蒸留工程の省エネルギー化が図られてきたが、その技術開発は飽和状態であると言わざるを得ない。そこで近年注目を集めているのが分離膜を用いた膜分離技術であり、蒸留工程を膜分離に置き換えることで抜本的な省エネルギー化が図れるとして期待されている。分離膜は有機膜と無機膜に大別され、特に無機膜は機械的強度、耐薬品性、耐熱性に優れており、蒸留代替技術としての膜分離の素材として好適であるといえる。規則性マイクロ多孔体のひとつであるアルミノフォスフェート ($\text{AlPO}_4\text{-}n$) の骨格は -AlO_4 および -PO_4 を基本構造とし3次元ネットワークを形成している。骨格構造内の組成は常に $\text{Al:P} = 1:1$ となっており、それにより互いの電荷を打ち消しあい骨格内の電気的中性が維持されている。そのため骨格内に電荷を補償するための対カチオンを必要としないため、膜化した場合に他のゼオライト種と比較して高い透過性能が期待できる。 $\text{AlPO}_4\text{-}n$ の中でもCHA構造を有する $\text{AlPO}_4\text{-}34$ は0.38 nmの細孔および3次元構造を有している。また $\text{AlPO}_4\text{-}n$ は親水性を有しているため、小分子混合物の分離のみならず、脱水膜としての適用も期待される。

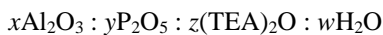
2. 研究の目的

本研究では、規則性マイクロ多孔体のひとつであるアルミノフォスフェート ($\text{AlPO}_4\text{-}n$) は交換カチオンを持たず、高い透過性能が期待される。なかでもCHA型の $\text{AlPO}_4\text{-}34$ は8員環3次元構造を有しており、水の分離のみならず小分子混合物への応用も期待できる。しかしながら $\text{AlPO}_4\text{-}34$ を膜化した報告例はなく、さらに合成ゲル中にフッ化物 (特にHF) が用いられている。そこで本研究ではフッ化物を用いない $\text{AlPO}_4\text{-}34$ の合成に徹底的にこだわり、 $\text{AlPO}_4\text{-}34$ 結晶の形成プロセスを詳細に追跡し、膜化を行う。

3. 研究の方法

(1) フッ化物フリー条件下における $\text{AlPO}_4\text{-}34$ 結晶の合成と結晶化機構についての検討

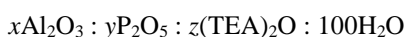
原料には水酸化アルミニウム (Al(OH)_3 、Aldrich)、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド (TEAOH、35wt%、Aldrich)、リン酸 (H_3PO_4 、80%、関東化学) を精製せずに用いた。合成ゲル組成は以下のように計算して原料を投入した。



また得られた結晶はX線回折分析 (XRD)、電界放出型電子顕微鏡 (FE-SEM)、エネルギー分散型X線分光法 (SEM-EDX)、 N_2 吸着、赤外分光法 (IR)、ラマン分光、固体核磁気共鳴法 (NMR)、示差熱重量分析 (TG-DTA) を用いてキャラクタリゼーションを行った。

(2) フッ化物フリー条件下における $\text{AlPO}_4\text{-}34$ 膜の合成

得られた結晶を種結晶として、Seed-assisted hydrothermal synthesis 法を用いて下記の合成ゲル組成にて膜を合成した。種結晶はDip-coating法により多孔質アルミナ支持体上に塗布した。



得られた膜は、XRD、FE-SEM、SEM-EDX を用いてキャラクタリゼーションを行い、図1に示す透過分離試験装置を用いて水/IPA 蒸気透過試験により膜性能を評価した。

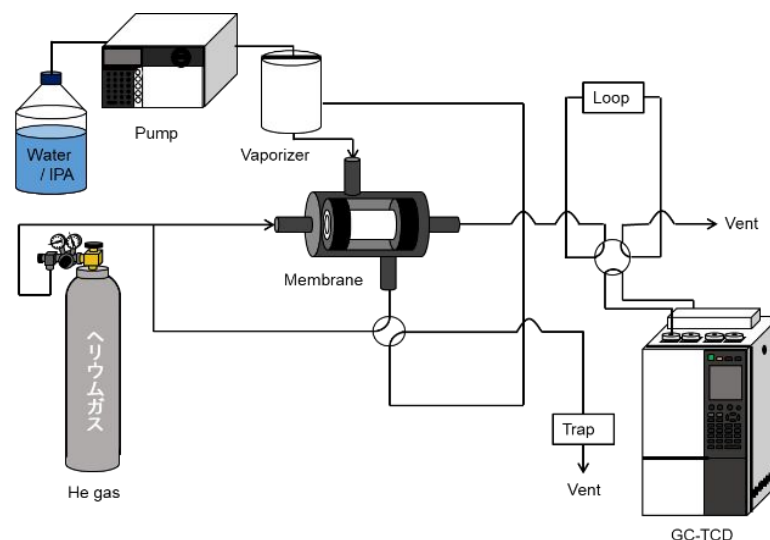


図1 水/IPA 蒸気透過分離試験装置概略図

4. 研究成果

(1) フッ化物フリー条件下における $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 結晶の合成と結晶化機構についての検討

Al_2O_3 、 P_2O_5 、 $(\text{TEA})_2\text{O}$ の 3 成分に対して三角プロットしたものを図 2 に示す。ただし、三角プロットであるため軸の X、Y、Z は Al_2O_3 、 P_2O_5 、 $(\text{TEA})_2\text{O}$ の各組成の相対値を示している。生成物分布は X の値については影響が少ないが、Y、Z の値について敏感であることがわかる。また、Z 軸の原点方向に向かうほど、つまり Y/Z が大きいほど AFI 型や Dense phase といった、骨格密度の高い生成物が得られやすいことがわかる。

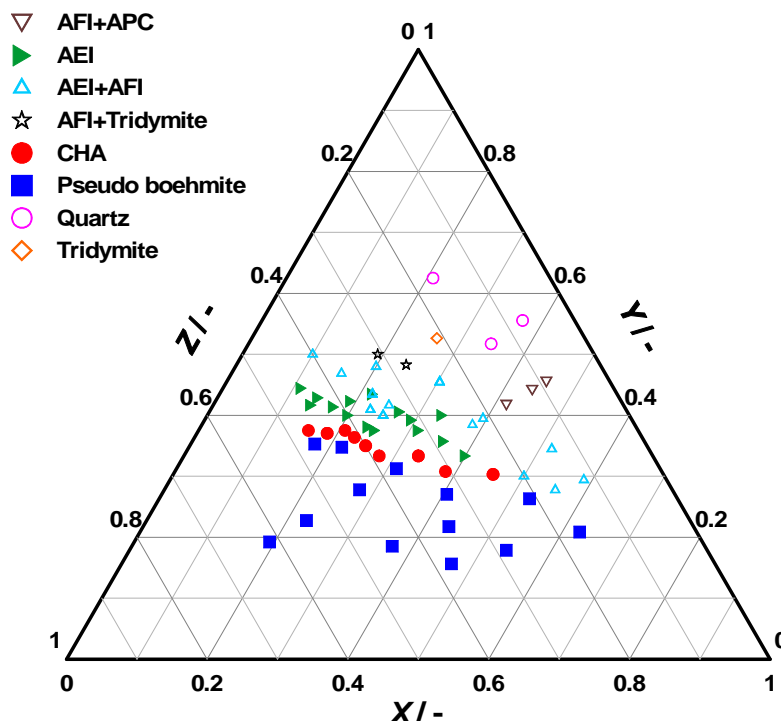


図 2 フッ化物フリー条件下における $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 結晶の生成物分布

Y/Z の増加により骨格密度の大きい生成物が得られることが明らかになった。骨格密度に違いがあれば、 AlPO_4 骨格内にゲスト分子として存在する OSDA の量も変化することが推察される。そこで、比較的影響の少ない X を 0.20 ± 0.03 に固定した一連のサンプルについて、TG 測定より AlPO_4 骨格単位あたりのゲスト分子としての OSDA の量の算出を試みた。その結果、AFI 型が生成する組成域からは TEAOH の量が減少しており、生成物の骨格密度とゲスト分子の TEAOH の量に相関がみられた。一方 CHA 型と AEI 型については TEAOH/ AlPO_4 の値はほぼ一定であり、ユニットセルあたりの TEAOH は CHA 型では 3、AEI 型では 4 と計算され、ケージあたりに換算するとそれぞれ 1 分子の TEAOH が存在する計算となり、差が見られなかった。骨格のもつ負電荷からその補償に必要な OSDA の量が変化するとした仮説は、AFI 型が生成する領域以降のみ説明が出来るが、CHA 型、AEI 型がそれぞれ生成する領域については TEAOH/ AlPO_4 の値は同じであり、OSDA の量から説明をすることが出来ない。そこで、ゲスト分子の OSDA の状態について検討を行なった。TEA カチオンは tg.tg と tt.tt の 2 種類の立体配座をとることが知られており、その存在比はラマン分光法から半定量可能である。測定したラマンスペクトルを図 3 に示す。660 cm^{-1} 付近のピークが tg.tg、670 cm^{-1} 付近のピークが tt.tt に由来しており、図 3 より定性的に Y/Z が小さい領域では tg.tg の割合が多いことがわかる。図 3 から tg.tg と tt.tt それぞれのピークについてローレンツ関数でフィッティングを行い、積分値の比から tg.tg と tt.tt の存在比を算出した。AEI 型や AFI 型の生成する組成域では $(\text{tg.tg})/(\text{tt.tt}) = 0.2$ 程度であるのに対して、CHA 型のみ $(\text{tg.tg})/(\text{tt.tt}) = 0.6$ であり、tg.tg の割合が多いことが確認された。

(2) フッ化物フリー条件下における $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 膜の合成

図 4 に異なるゲル組成で膜を合成し、得られた生成物の分布を示す。種結晶が存在する影響で、粉末では AEI 型が生成していた領域でも CHA 型の生成が確認されたが、Y/Z をさらに大きくすると 2 次元 8 員環細孔を有する AEN 型が生成した。種結晶を担持しているにも関わらず異なる構造が生成することから、膜の成長はいわゆる種結晶のエピタキシャル成長によるのではなく、1 度溶解してから再び結晶化する、ゼオライト水熱転換のような機構で起きているのではないかと考えられる。Y/Z = 1 の膜で最も He 透過量は小さくなり、 $1.0\text{Al}_2\text{O}_3 : 1.0\text{P}_2\text{O}_5 : 0.8(\text{TEA})_2\text{O} : 100\text{H}_2\text{O}$ の組成が最適であることが示唆された。

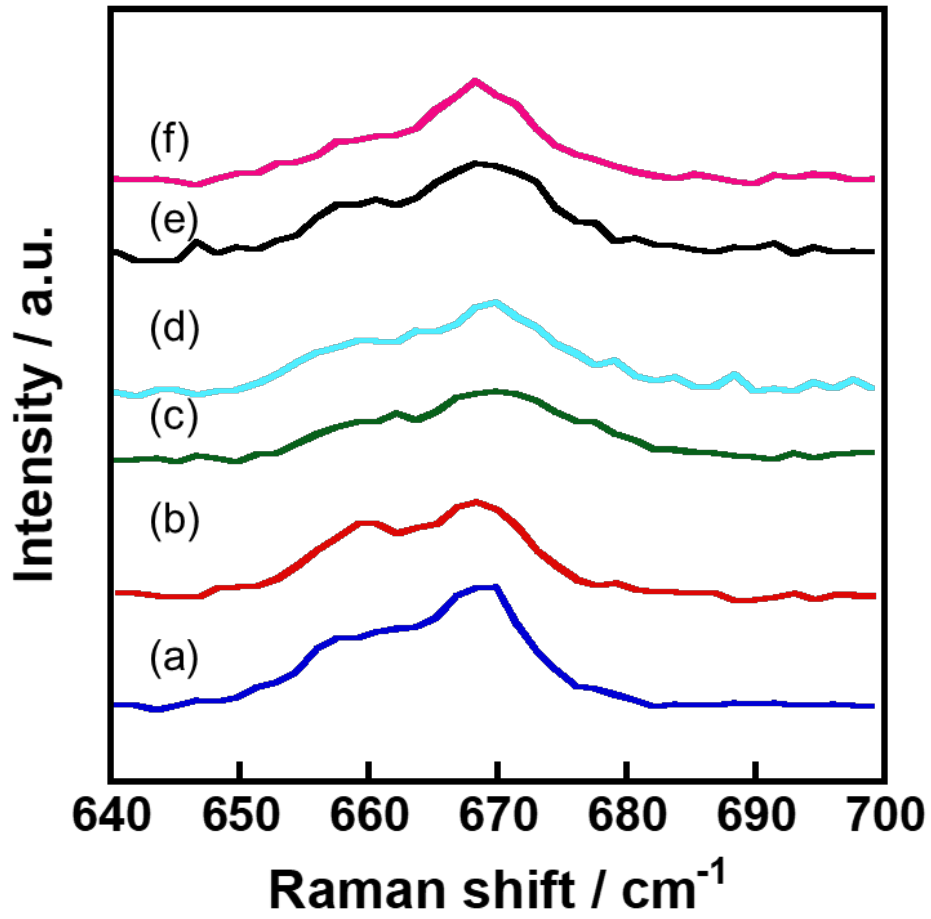


図3 異なる Y/Z における $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 結晶のラマンスペクトル
 Y/Z = (a)0.38, (b)0.42, (c)0.50, (d)0.58, (e)0.68, (f)0.88

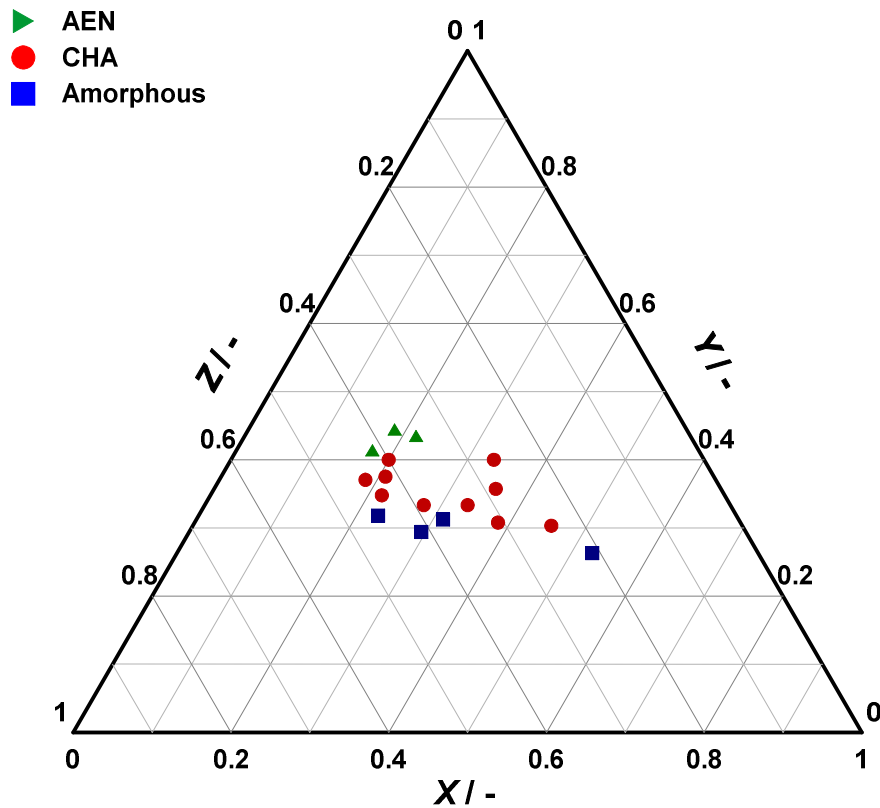


図4 フッ化物フリー条件下における $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 膜の生成物分布

担持した種結晶にアモルファスが多ければ、膜として十分な透過分離性能が得られないと考え、

種結晶の結晶性の向上を目的として2段階合成を試みた。2段階合成することによりXRDのCHA構造由来のピークはシャープになり、強度も増加した。また、SEM観察から2段階合成によって観察される結晶の数が増加し、擬ペーマイトの粒子が観察されなくなっている。以上より、2段階合成した種結晶は1段階合成よりも高い結晶性を有しているといえる。

Seed1(1段階合成)、Seed2(2段階合成)を用いて合成した膜の水/IPA透過分離性能は図5に示す。Seed1を用いた膜ではSeed2を用いた膜よりも全温度域で高い分離係数を示した。Seed2の分離係数は10程度であった。また膜の透過分離性能の向上を目的として、Seed1、Seed2を1段階目の膜の種結晶として多段階合成を行った膜の水/IPA透過分離性能を図6に示す。Seed2を用いることで膜表面の不均一な成長を抑制し、Seed1よりも高い分離性能を示した。

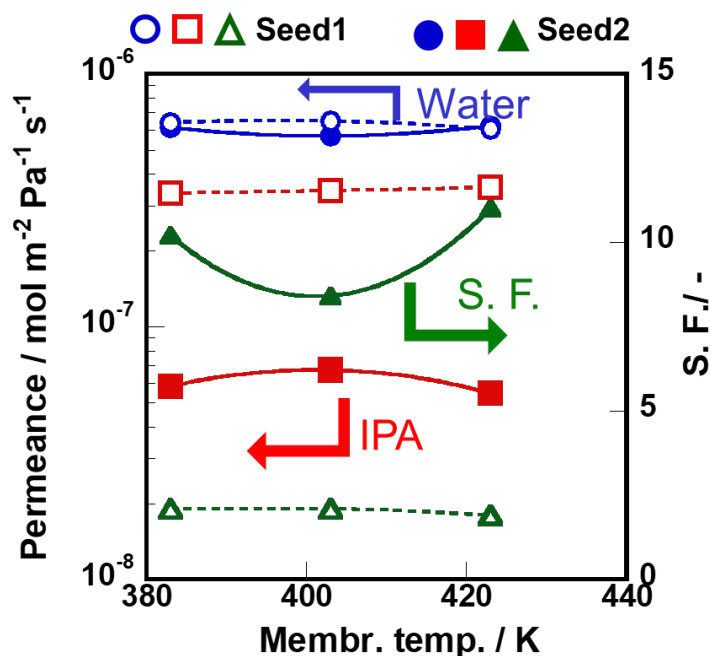


図5 結晶性の異なる種結晶を用いて合成した膜の透過分離性能

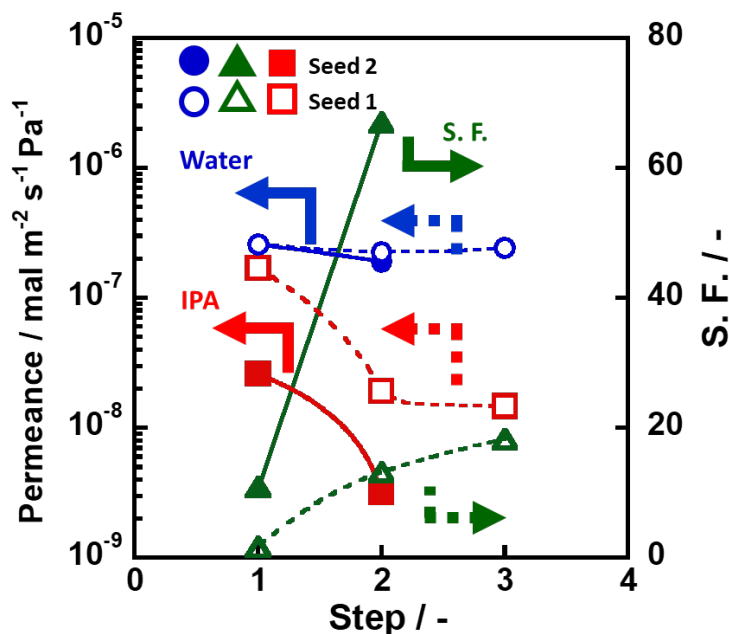


図6 多段階膜合成によって得られた膜の透過分離性能

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0件)

〔学会発表〕(計 16件)

Hiromasa Fukuda, Masahiro Seshimo, Motomu Sakai, Masahiko Matsukata, Effect of the gel compositions for the synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-34}$ powder under HF free condition, International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2018 (ZMPC2018), Yokohama, RB014, 5 – 9 August, 2018.

Hiromasa Fukuda, Masahiro Seshimo, Masahiko Matsukata, Structural change of CHA-type aluminophosphate membrane under HF-free synthesis conditions, The 11th Conference of the Aseanian Membrane Society (AMS11), Brisbane, P-W-12, 3 – 6 July, 2018.

Hiromasa Fukuda, Masahiro Seshimo, Masahiko Matsukata, Effect of the gel composition for the synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-34}$ crystals and membranes, 15th International Conference on Inorganic Membranes (ICIM2018), Dresden, A-05, 18 – 22 June, 2018.

Masahiro Seshimo, Inorganic membranes and the applications, I²CNER International Workshops 2018, Kyusyu University, 2 February, 2018. (Invited Lecture)

Masahiro Seshimo, Hiromasa Fukuda, Masahiko Matsukata, Influence of gel concentration on CHA-type aluminophosphate crystals under fluoride-free synthesis conditions, 2017 International Conference on Nanospace Materials (ICNM2017), Shanghai, OR#7, 24 – 27 August, 2017.

Masahiro Seshimo, Hiromasa Fukuda, Masahiko Matsukata, First fluoride-free synthesis of CHA-type aluminophosphate crystals and membranes, 2017 International Congress on Membranes and Membrane Processes, San Francisco, O5.07, 29 July – 4 August, 2017.

< 国内学会 >

福田 紘征, 瀬下 雅博, 酒井 求, 松方 正彦, $\text{AlPO}_4\text{-34}$ と $\text{AlPO}_4\text{-18}$ のフッ化物フリー合成における構造規定剤の立体配座, 化学工学会第 84 年会, 芝浦工業大学, PC229, 2019 年 3 月 13 – 15 日.

福田 紘征, 瀬下 雅博, 酒井 求, 松方 正彦, $\text{AlPO}_4\text{-34}$ のフッ化物フリー合成, 第 34 回ゼオライト研究発表会, 函館アリーナ, A10, 2018 年 11 月 29 – 30 日.

福田 紘征, 瀬下 雅博, 酒井 求, 松方 正彦, フッ化物フリー条件下における $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 膜の合成におよぼす種結晶担持状態の影響, 膜シンポジウム 2018, 神戸大学, P-18S, 2018 年 11 月 13 – 14 日.

福田 紘征, 瀬下 雅博, 酒井 求, 松方 正彦, CHA 型アルミノフォスフェート膜のフッ化物フリー多段階合成, 化学工学会第 50 回秋季大会, 鹿児島大学, CA208, 2018 年 9 月 18 – 20 日.

瀬下 雅博, 福田 紘征, 松方 正彦, ゲル組成がフッ化物フリー合成条件下における $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 結晶の生成におよぼす影響, 化学工学会第 49 回秋季大会, 名古屋大学, EA308, 2017 年 9 月 20 – 22 日.

福田 紘征, 瀬下 雅博, 松方 正彦, 多段階合成によるフッ化物フリー $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 膜の合成検討, 日本膜学会第 40 年会, 早稲田大学, P-8S, 2018 年 5 月 8 – 9 日.

福田 紘征, 瀬下 雅博, 松方 正彦, フッ化物フリー合成条件下における $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 膜の形成に合成ゲルの組成がおよぼす影響, 化学工学会第 83 年会, 関西大学, PD337, 2018 年 3 月 13 – 15 日.

福田 紘征, 瀬下 雅博, 松方 正彦, フッ化物フリー条件下における CHA 型アルミノフォスフェートの膜化におよぼす合成ゲル組成の影響, 膜シンポジウム 2017, 富山大学, P-22S, 2017 年 11 月 13 – 14 日.

福田 紘征, 瀬下 雅博, 松方 正彦, フッ化物フリー条件下における $\text{AlPO}_4\text{-34}$ の合成におよぼすゲル組成の影響, 化学工学会東京大会, 早稲田大学, F117, 2017 年 8 月 9 – 10 日.

福田 紘征, 瀬下 雅博, 松方 正彦, フッ化物フリー条件下における $\text{AlPO}_4\text{-34}$ 結晶と膜の合成検討, 日本膜学会第 39 年会, 早稲田大学, P-9S, 2017 年 5 月 26 – 27 日.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等
特になし

6. 研究組織

(1) 研究分担者
なし

(2) 研究協力者
なし

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。