

機関番号：17401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20560626

研究課題名（和文） 難溶解性原料を用いた緩やかな組織形成による高密度高配向ナノ構造ゼオライト膜の作製

研究課題名（英文） Preparation of highly dense and oriented nano-structured zeolite films from slow formation of microstructure using starting materials with low solubility

研究代表者

松田 元秀 (MATSUDA MOTOHIDE)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：80222305

研究成果の概要（和文）：本研究では、難溶解性原料としてガラス粉末を出発材に用いた水熱反応合成によって、配向性を有し、緻密で極めて薄いMFI型ゼオライト膜の作製に成功した。膜形成機構を詳細に検討した結果、反応初期に非晶質相が基板上に形成され、その後反応時間の増加とともに*b*軸配向性を示しながら結晶質であるゼオライト相に変化することが明らかになった。また、結晶相への転移ならびに*b*軸配向性は反応溶液のpHに依存することが見出され、膜構造の変化は反応溶液との界面となる膜表面から進行していることが示唆された。

研究成果の概要（英文）：In this research project, highly oriented and nano-structured dense MFI-type of zeolite films were successfully fabricated using a glass powder as starting materials for hydrothermal synthesis. Our investigations revealed that the *b*-axis orientation appeared with transformation of amorphous to crystalline phase with an increase in hydrothermal treatment time. The transformation behavior was affected by pH of the reaction solutions. It was suggested from the results obtained that the transformation spread from the surface of the amorphous film.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	800,000	240,000	1,040,000
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,400,000	420,000	1,820,000
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

分野：工学

分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ゼオライト、膜作製プロセス

## 1. 研究開始当初の背景

“分子ふるい”としての機能に加え特異な物理化学的性質を示すゼオライトの膜は、極めて有用な分離材として注目され、1980年代から盛んに研究開発が行われている。開発当初

より、理想的には、緻密で、出来るだけ薄く、ゼオライト細孔がガス分子透過方向に対して規則的に配列した組織を持つ膜が望まれてきた。しかしながら、既報の膜作製プロセスによって得られた膜は、緻密であっても無

配向であったり、配向が見られても緻密性に乏しく、膜厚も $\mu\text{m}$  オーダーと極めて厚いものであった。水/エタノール分離など液相分離の分野では一部実用化されているゼオライト膜があるものの、その応用例は少なく、特にガス分離への応用に関して言えば、いまだ十分な膜が開発されていないのが実状である。これに対して申請者らの研究グループは、過飽和度の高い濃厚溶液やゲルを用いる既存の膜作製法とは異なり、反応溶液中で難溶解性を示す原料を用いて、反応溶液の過飽和状態を抑えつつ原料成分を連続的に供給し、基板上あるいは基板表面近傍で僅かに生成した核を緩やかな条件下で結晶成長させることによって、緻密で微構造が揃ったゼオライト薄膜を作製することを目指して本研究を立案した。

## 2. 研究の目的

本研究では、難溶解性原料を出発材とする膜作製プロセスによって、究極のガス分離材としての応用に加え、量子閉じ込め効果を利用した新規配列ナノクラスターデバイスへの展開が期待できる高密度高配向ナノ構造ゼオライト超薄膜を創製し、得られた知見を基に、ゼオライト膜の高度利用と多面的応用に資するゼオライト膜作製基盤技術の構築を図ることを目的とする。ここでは、芳香族炭化水素の選択的分離、特にキシレン異性体混合物分離において優れた分離特性を示すことで知られ、*b* 軸方向に  $0.56 \times 0.53 \text{ nm}$  の直線状のマイクロ細孔を持つ ZSM-5 ゼオライトの配向性ナノ構造緻密薄膜の作製を検討する。

## 3. 研究の方法

本研究で行われた実験は主に試料の作製と評価に分けられる。作製に関しては、(1) 基板の作製、(2) 出発粉末および反応溶液の調製ならびに (3) 水熱反応処理に分けられる。評価に関しては、(4) X線回折による相の同定、(5) 走査型および電界放射型電子顕微鏡による微細構造観察、(6) 原子間力顕微鏡による基板表面分析ならびに (7) 電子プローブマイクロアナライザーによる組成分析が行われた。以下に、各実験項目で

行われた検討内容の概要を記す。

### (1) 基板の作製

製膜用基板には水熱反応処理中で高い化学的安定性が期待できる安定化ジルコニア (Yttria-stabilized  $\text{ZrO}_2$ : YSZ) の焼結体が用いられた。基板の作製は以下の手順で行われた。

市販の YSZ 粉末を一軸加圧成形によってペレット化し、その後大気中所定の温度で3時間焼成することによって、YSZ の焼結体が作製された。得られた焼結体は乾式研磨処理後、ダイヤモンドスラリーを用いたバフ研磨処理が施された。

### (2) 出発粉末および反応溶液の調製

出発材には汎用的なケイ酸ガラスが用いられた。乳鉢と乳棒によって砕き、適当な粒度になるように調製された。一方、反応溶液はアルカリ源および構造指向剤の役割を担う水酸化テトラプロピルアンモニウム (Tetrapropylammonium hydroxide: TPAOH) を含む水溶液とした。TPAOH 濃度は  $0.12 \text{ mol/L}$  一定とした溶液が反応溶液として準備され、反応溶液  $1 \text{ L}$  に対して  $13 \sim 53 \text{ g}$  のガラス粉末が投入された。

### (3) 水熱反応処理

準備された出発材入り反応溶液を堆積用基板とともにテフロン製容器に入れ、その後ステンレス製のオートクレーブ内で水熱反応処理が施された。処理条件は、温度を  $200^\circ\text{C}$  一定とし、反応時間は適宜変化させた。また、テフロン製容器内での基板の配置には自作のホルダーが用いられた。反応後に得られた試料は、蒸留水で洗浄後、室温乾燥が施された。

### (4) X線回折による相の同定

基板上に得られた反応物の相同定ならびに配向性の評価は、X線回折装置 ((株) リガク製 Rint2000) が用いられた。測定は、管電圧  $40 \text{ kV}$ 、管電流  $200 \text{ mA}$ 、スキャンスピード  $1 \text{ degree/min}$  の条件で行われた。

### (5) 走査型および電界放射型電子顕微鏡による微細構造観察

基板上に得られた反応物の微細構造は走査型 ((株) 日本電子製 JSM-5600) および電界放射型 ((株) 日本電子製 JSM-7600F) の電子顕微鏡を用いて観察評価された。走査型電

子顕微鏡観察に際しては、Au 膜が表面にコートされた。

#### (6) 原子間力顕微鏡による基板表面分析

基板表面の凹凸および反応初期での基板表面の形態変化を検討する目的で、原子間力顕微鏡（(株) エスアイアイ・ナノテクノロジー製 SPI3800N）による表面観察が行われた。観察はタッピングモードで行われた。また、カンチレバーには SI-DF40 が用いられた。

#### (7) 電子プローブマイクロアナライザーによる組成分析

基板上に得られた反応物の組成分析は、電子プローブマイクロアナライザー（(株) 島津製作所製 EPMA-1720H）を用いて行われた。分析時には、表面にカーボンが蒸着された。

### 4. 研究成果

以下に、本研究で得られた知見ならびに結果の幾つかを示すとともに、今後の展望を簡単に述べる。

Fig. 1 は、出発ガラス粉末量 27 g/L とし、各反応時間で得られた堆積物の XRD パターンを示す。反応時間が 1 日では、基板の XRD ピーク以外は観測されないが、反応時間の増加に伴って、MFI 型ゼオライトによる XRD ピークが出現し、特に *b* 軸に由来する  $0k0$  ピークが強く観測された。XRD ピークの強度を単純に比較することはできないが、反応時間が 6 日の試料では、反応時間が 3 日の試料に比べ、MFI 型ゼオライトの  $0k0$  ピークの強度は強か

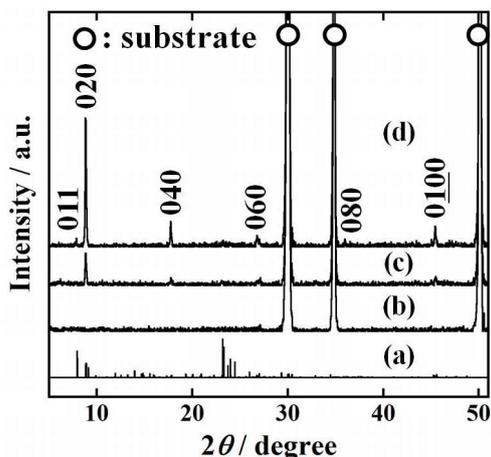


Fig. 1 XRD patterns of (a) the JCPDS database of MFI-type of zeolite and films obtained after hydrothermal treatment for (b) 1 d, (c) 3 d and (d) 6 d, respectively.

った。これらの結果より、基板上に得られた堆積物は *b* 軸配向性を有する MFI 型ゼオライトであると判断された。

Fig. 2 は、Fig. 1 で示された試料の断面の走査型電子顕微鏡観察像を示す。Fig. 2 から明らかのように、XRD 分析ではピークが観測されなかった反応時間 1 日でも、基板上に膜が形成されていることがわかった。注意深く観察した結果、膜内にピンホールや空隙などは観測されず、形成された膜は基板上で連続性を有し、緻密であることがわかった。一方、反応時間がより長くなっても、膜厚に大きな変化は観測されず、反応時間 6 日で得た膜でも、膜厚は 100 nm 程度と極めて薄い膜であることがわかった。

以上の結果を踏まえ、より詳細な検討を原子間力顕微鏡や電界放射型電子顕微鏡を用いて行った結果、本研究で行った膜作製プロセスでは、反応初期に、非晶質膜が基板上に形成し、反応時間の増加とともに、その非晶質膜が結晶化し、*b* 軸配向性が出現することがわかった。また膜厚は、非晶質膜形成初期には、

反応時間の増加とともに増加する傾向にあったが、膜が結晶化する段階では、ほとんど変化しないことがわかった。また、膜の結晶化段階を反応条件など

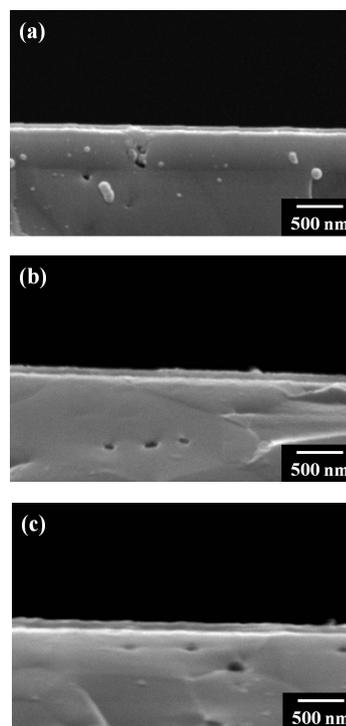


Fig. 2 SEM images of fractured sections for films obtained on substrates after hydrothermal treatment for (a) 1 d, (b) 3 d and (c) 6 d, respectively.

様々なプロセスパラメータを変えながらより詳細に検討した結果、結晶化は反応溶液と膜が接する界面から膜内部に向け進行することが示唆された。さらに、出発材の組成の影響を調べた結果、膜形成や膜の結晶化が出発材組成に依存することも見出された。本作製プロセスで、MFI 型ゼオライトの *b* 軸配向緻密薄膜が形成されたことは、高度分離膜の開発上、意義深いことと考えている。今後は、基板の多孔性を制御しながら、分離膜としての機能を最大限に引き出すための検討を進めることによって、選択性ならびに透過性に優れた極めて魅力的な分離膜の開発に繋がるゼオライト膜作製基盤技術が構築できるものと考えている。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計1件)

① T. Kita, S. Nishimoto, M. Matsuda and M. Miyake: "Fabrication of oriented ZSM-5 thin films on porous substrates using slow dissolution of solid source materials", J. Am. Ceram. Soc., 92, 3074-3076 (2009). 査読有

〔学会発表〕(計13件)

① 稲富俊裕：“ガラス粉末を出発材とした配向性 MFI 型ゼオライト膜のプロセッシング”、日本セラミックス協会 2011 年年会、2011 年 3 月 18 日、静岡大学浜松キャンパス(静岡県)。

② 赤岩正章：“ガラス粉末を用いたゼオライト膜の作製～出発材組成の影響～”、日本セラミックス協会 2011 年年会、2011 年 3 月 18 日、静岡大学浜松キャンパス(静岡県)。

③ 稲富俊裕：“ガラス粉末からのゼオライト膜作製とその膜形成機構”、第 49 回セラミックス基礎科学討論会、2011 年 1 月 11 日、岡山コンベンションセンター(岡山県)。

④ 稲富俊裕：“ガラス粉末を出発材とした配向性 MFI 型ゼオライト薄膜の作製”、日本化学会西日本大会、2010 年 11 月 7 日、熊本大学黒髪キャンパス(熊本県)。

⑤ 赤岩正章：“ガラス粉末を出発材としたゼオライト膜の作製～出発ガラス種の影響～”、日本化学会西日本大会、2010 年 11 月 7

日、熊本大学黒髪キャンパス(熊本県)。

⑥ 稲富俊裕：“バルク状原料を用いた MFI 型ゼオライト膜の作製”、合同学術講演大会(日本金属学会九州支部)、2010 年 6 月 5 日、熊本大学黒髪キャンパス(熊本県)。

⑦ 中村佳祐：“バルク状原料を用いた MFI 型ゼオライト膜の作製”、合同学術講演大会(日本金属学会九州支部)、2010 年 6 月 5 日、熊本大学黒髪キャンパス(熊本県)。

⑧ 北智孝：“ガラス原料を出発源とした SiO<sub>x</sub> の形態制御”、第 48 回セラミックス基礎科学討論会、2010 年 1 月 13 日、沖縄コンベンションセンター(沖縄県)。

⑨ 北智孝：“固体状原料を出発源とした MFI 薄膜の作製と高次構造制御”、無機マテリアル学会第 119 回学術講演会、2009 年 11 月 5 日、大垣市情報工房 スイックホール(岐阜県)。

⑩ 北智孝：“バルク状原料の溶解を利用した多孔基板への配向ゼオライト薄膜の作製”、日本化学会第 89 回春季年会(2009)、2009 年 3 月 29 日、日本大学(千葉県)。

⑪ 乾由貴子：“バルク状原料の溶解を利用した金属基板上への配向性 ZSM-5 薄膜の作製”、日本セラミックス協会 2009 年年会、2009 年 3 月 16 日、東京理科大学(千葉県)。

⑫ 乾由貴子：“ゼオライト配向膜の作製と細孔内修飾”、第 15 回ヤングセラミストミーティング in 中・四国、2008 年 11 月 29 日、広島大学(広島県)。

⑬ 北智孝：“バルク状原料を出発源としたゼオライト薄膜の作製”、日本セラミックス協会第 21 回秋季シンポジウム、2008 年 9 月 19 日、北九州国際会議場(福岡県)。

〔図書〕(計1件)

① 松田元秀、三宅通博：“ゼオライト膜の開発”、CERAMIC DATA BOOK 2009/10、37、165-168(2009)。

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

松田 元秀 (MATSUDA MOTOHIDE)

熊本大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：80222305