

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月25日現在

機関番号：24403

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2009～2012

課題番号：21360324

研究課題名（和文）

マイクロ細孔3次元チャンネルネットワークを持つ革新的ゼオライト膜の合成と界面構造

研究課題名（英文）

Synthesis and Interface of Zeolite with 3D Channel Network of Micropores

研究代表者

中平 敦 (NAKAHIRA ATSUSHI)

大阪府立大学・工学研究科・教授

研究者番号：90172387

研究成果の概要（和文）：

本研究では、高密度のゼオライトが改良型水熱法（HHP）にて得られた。更に、開発した改良型水熱法にてガス分離特性に優れるマイクロ細孔3次元チャンネルを持つゼオライト緻密膜の合成に成功した。高いガス分離特性を実現する為に必要な最適な微細構造と粒界構造を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

In this study, highly dense Y-zeolites were obtained by a short-term hydrothermal hot-pressing (HHP) treatment, comparable with the Y-zeolite powder. Furthermore, dense zeolite membrane without defects such as pinholes and cracks was synthesized on a porous alumina support by a newly modified hydrothermal technique, i.e. modified double-layered capsule hydrothermal method. These zeolites possessed 3D channel network of micropores with a significantly large surface area. Microstructure and interface of zeolite with 3D channel network of micropores were investigated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
平成21年度	4400000	1320000	5720000
平成22年度	3800000	1140000	4940000
平成23年度	3000000	900000	3900000
平成24年度	2400000	720000	3120000
年度			
総計	13600000	4080000	17680000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：5402・無機材料物性

キーワード：A型ゼオライト, ミクロ細孔, 微細組織, ゼオライト, 多孔体, 緻密化, 膜

1. 研究開始当初の背景

日本は世界のトップのCO₂削減技術を有し、中でも有機膜及び無機膜による膜分離は多年に渡って研究されてきた。無機膜は耐熱性や安定性に優れるが有効な成膜技術が未だ未確立であり、革新的な研究開発が求められている。その実現に向けては、従来不可能と言われたゼオライトの緻密化プロセスの確立と緻密化機構解明、ゼオライ

ト粒子間の界面設計、ゼオライト膜を支持するセラミックス多孔体の組織設計・界面設計、ゼオライトの真の物性解明等の基礎的研究が必要であり、これら基礎研究がそれぞれ十分な成果を挙げる事で、高CO₂分離特性を持つゼオライト膜構造を明らかにできると期待される。

これまで国内外においてもゼオライトの膜化に関する研究は、触媒分野において大

いなる成果が挙げられた。例えばゾルゲル法、CVD法、ドライゲルコンバージョン法、種結晶法など水熱反応等を改良して基材の上にコーティングが試みられたが、従来法で得られる基材上のマイクロ細孔膜はピンホールも多く、また、粒界や構造欠陥も多く、更にアモルファス層の残存のため3次元(3D)細孔チャンネルネットワークを膜全体で保持した成膜は本質的に困難であり、良好なゼオライト膜合成のプロセス開発が求められていた。

2. 研究の目的

本研究では、高いガス分離特性を実現するために必要な最適な粒界構造と界面構造を明らかにするため、代表者が開発した改良型水熱法にてガス分離特性に優れるマイクロ細孔3次元チャンネルを持つゼオライト緻密膜の合成を目標とした。本手法は、従来法と比べ極めてユニークで有利な手法であり、改良型水熱処理法(改良型水熱処理あるいはDC改良型水熱処理)によりゼオライトの緻密化プロセスの解明と新規開発、ゼオライト粒子間の界面設計、ゼオライト膜を支持するセラミックス多孔体の組織設計、ゼオライトと支持体との界面設計、ゼオライトの真の物性解明などを進める事で、高CO₂分離特性を持つ良質な無機膜の解明と、ゼオライトの真の物性を評価することを目的とした。

3. 研究の方法

Y型ゼオライトおよびA型ゼオライトを原料として、改良型水熱処理法プロセスによる緻密化の条件を検討した。特に、温度、圧力、時間、溶媒の種類、溶媒量など水熱処理の条件検討を詳細に行うため、多様な条件で水熱合成実験を行った。種々のゼオライトについて、図1に示すように改良型水熱処理装置(改良型水熱処理あるいはDC改良型水熱処理)を用いて水熱処理条件の検討を行った。

具体的には最初は市販のゼオライトを用いるが、先ず原料のゼオライトのキャラクタリゼーションを行い、特に、XRD、FT-IR、XAFSの評価を行った。その後、市販の各種ゼオライト粉末を用い、改良水熱処理装置を用いてゼオライトの緻密化を試みた。特に試薬NaOH溶液あるいは脱

イオン水を加え、110~250℃の温度で水熱条件を実現しながら、5MPa~60MPaの加圧下で保持し、合成条件としては各水熱処理条件のパラメーターなどの合成条件を種々に変え、ゼオライトの改良処理を行なうことにより、水熱下でゼオライト焼結体の緻密体ならびに多孔体を多条件に渡って合成する。

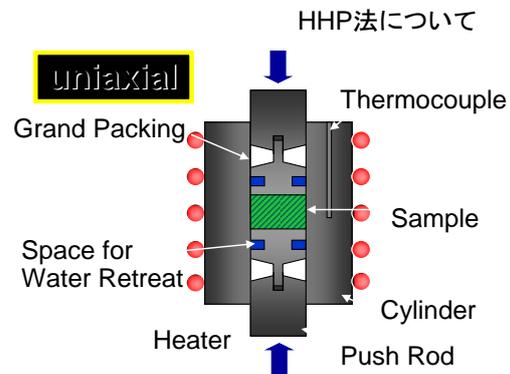


図1 改良水熱装置の模式図

次いで、ガス分離に適した構造・組成を持つY型ナノゼオライト粉末を用い、改良水熱処理装置を用いて各々の各種ゼオライトの緻密化を、上記と同様に試みた。

改良水熱プロセスにより得られた緻密ゼオライトのバルク体について構造組織評価並びに種々の物性評価をXRD、FT-IR、XAFSの評価を進めた。さらに緻密ゼオライトの構造評価を走査型電子顕微鏡(SEM)にて観察を行い、あわせて緻密ゼオライトの粒界構造を透過型電子顕微鏡にて詳細に解析した。特に、構造組織に関する成果は、ゼオライトの合成プロセスにフィードバックして最良の緻密化組織が得られるような合成プロセス因子の最適化を進めて、好ましいプロセス構築に向けて研究を進めた。

4. 研究成果

本研究では、高いガス分離特性を実現するために必要な最適なゼオライト粒界構造と界面構造を明らかにするため、改良型水熱法にてガス分離特性に優れるマイクロ細孔3次元チャンネルネットワークを持つY型ゼオライト緻密膜の合成を目標とした。特にゼオライトの緻密化に有利なプロセスの開発を進めることを主たるテーマとした。市販のY型ゼオライトを原料にして改良型水熱処理法プロセスによる緻密化の条件、特に

温度、圧力、時間、溶媒の種類、溶媒量など水熱処理の条件検討を詳細に行うため、多様な条件で水熱合成実験を行った。市販のY型ゼオライト粉末を用い、試薬レベルのNaOH溶液 (0.1N~1.0N) を加え、110~200℃の温度で水熱条件を実現しながら10MPa~40MPaの加圧下で保持して、バルク化処理を行った。特に得られた各種ゼオライト試料について、図2に示すように改良型水熱処理により、150℃の温度で30MPa~40MPaの加圧による水熱条件により緻密なY型ゼオライトバルクの合成に成功した。

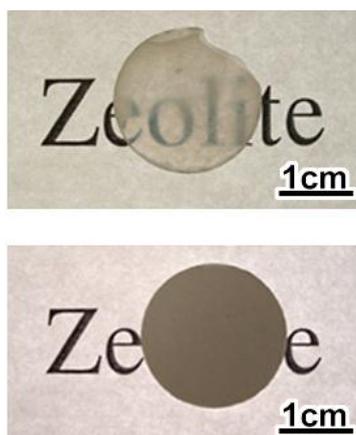


図2 改良水熱装置により固化した試料, 5M 水酸化ナトリウム水溶液を用いて 150℃, 2h, 40MPa : (a)0.75g, 5M-NaOH, (b)0.75g, 1M-NaOH

XRDおよびFT-IRによる評価した結果から、改良型水熱処理時に、NaOH水溶液の濃度を高くし、また量を多くすることによりNa濃度が高いfaujasiteが析出した。改良型水熱処理の際にY-ゼオライトに添加するNaOHの濃度を高くすると、pHの増加とともにNaの量も増加したためである。また、X線回折結果より、濃度を高く、量を多くすることにより、Y型ゼオライトの(111)面のピーク強度が減少していた。

また、NaOH水溶液の量を粉末に対して20wt%となる0.15mlに一定に粉末と混合し、NaOH水溶液濃度を変化させ、150℃、2時間、40MPaの条件において改良型水熱処理を行った時のX線回折パターンを図3に示した。NaOHの濃度を変化させても結晶構造は構造コード“FAU”の構造を示し、0~5MのNaOH水溶液では、Y型ゼオライト単一相を示

した。このように改良型水熱処理法により使用するNaOH濃度、量を変化させることで、析出する結晶を制御することが可能であった。

Y型ゼオライトバルクをそれぞれ走査型電子顕微鏡 (SEM) により詳細に観察した。特に、改良型水熱時のNaOH濃度変化およびNaOH添加量の変化がY型ゼオライトバルクの微細組織に与える影響をSEM観察した結果、NaOH濃度が高くなるにつれて、Y型ゼオライトバルクは緻密化していた。また5M-NaOHの時には粒界が見られた空隙 (気孔或いはポア) が消失していた。一方、NaOH添加量の変化により微細構造は異なった。

Y型ゼオライト粉末0.75g、NaOH水溶液0.15mlを150℃、2時間、40MPaの条件で改良型水熱処理した試料の比表面積と細孔体積の結果より、各改良型水熱処理条件で異なるが、バルク体でありながら概ね700m²/gを超える高比表面積を示し、3Dネットワークを持つゼオライトが得られた。

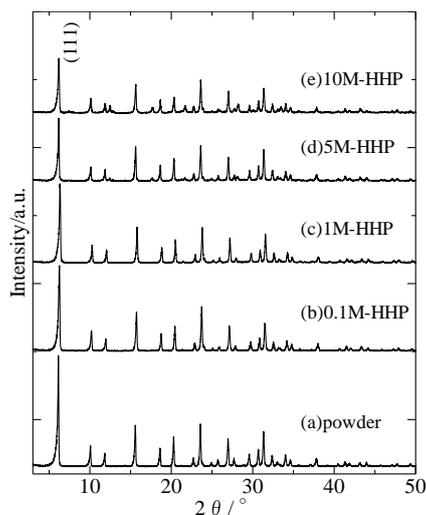


図3 改良水熱装置により固化した試料, 5M 水酸化ナトリウム水溶液の濃度の影 : 0.15ml を用いて 150℃, 2時間, 40MPa

Y型ゼオライトバルク試料の相対密度の評価を行った。ここでY型ゼオライトの代表的な組成は $\text{Na}_{56}(\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{386}) \cdot 250\text{H}_2\text{O}$ であり、その結晶単位胞 $a=24.67\text{nm}$ より計算し、 1.91 g/cm^3 として理論密度を求めた。NaOH水溶液の量を一定にして濃度を変化させると0~5Mまでの領域は、NaOH水溶液の濃度が

高くなるにつれて相対密度は大きくなった。5MのNaOH濃度の時に最大を示し、10Mになると若干減少したが、これらの結果より5と10Mの試料は十分に緻密化していた。この結果よりNaOH水溶液濃度を変化させた時、NaOH水溶液濃度が高くなるにつれて大きくなり、5M-NaOHの時、最大を示し、緻密化していることが分かった。また、Y型ゼオライトの改良型水熱処理時にNaOH溶液量を変化させた時については、粉末に対し20wt%の量の水を用いた時、一番高い密度と硬度の増加が認められた。

ゼオライトの膜化に向けて、改良型水熱処理内でアルミナ支持体上にゼオライト層をコーティングすることを試みた。本研究では、開発した改良型水熱法を用いることにより、ガス分離特性に優れるマイクロ細孔3次元(3D)チャネルネットワークを持つゼオライト緻密体の合成を目標として研究を進めた。これら研究成果を基に特に緻密なY型ゼオライトをセラミックス支持体上に固定するのに有利なプロセスの開発を進めた。実験は市販のY型ゼオライトを出発原料にして、改良型水熱処理法プロセスの条件、特に、温度、圧力、時間、溶媒の種類、溶媒量など水熱処理の条件検討を詳細に行ない、セラミックス支持体上で緻密化する条件を見出した。具体的には、30MPaの加圧下でNaOH溶液(3M~10M)を加え、110~150°Cで水熱条件を実現しながら保持し、Y型ゼオライトをセラミックス支持体上に固定できた。このようなプロセッシングは、擬HIP処理とも言えるが、このプロセッシングにより、試料の一部においてはアルミナ支持体の上にゼオライト層はコーティングできたが、改良型水熱処理時の加圧プレスの為に、改良型水熱処理中に支持体に割れが生じたり、またゼオライト層の剥離も認められた。そこで更にプロセスの改良を加えて、改良型水熱処理法を改良した二層カプセル水熱ホットプレス(DC改良型水熱処理)法と呼ぶプロセッシングを開発した。本手法では水熱条件下で静水圧を利用し、等方的に加圧することでコーティングする新規プロセスを開発した。

DC改良型水熱処理によりNaOHの各濃度で得られたゼオライト膜試料のX線回折結果(図4)から、ディッピング法にて滴下したNaOHの量、濃度、水熱処理時間などの広い範囲でY-Zeolite 単一相と基板の回折

ピークを得た。さらにディッピング法に作製したY型ゼオライトコーティング膜をDC改良型水熱処理にて様々な条件で処理して作製した試料のSEM観察を行ったところ、アルミナ支持体上のゼオライト膜の表面観察の結果から、ある最適時間を越えるとコーティングの強度は不十分であり、剥離した。このように、保持時間2時間でNaOH濃度3~5Mで成膜を最適化することで、アルミナ支持体上に、20~40 μ mの膜厚を持つゼオライト膜を成膜することが可能となった。

このようにDC改良型水熱処理法にて得られたA型ゼオライト試料のXRD, SRMおよびFT-IRによる評価した結果から、150°Cの温度で30MPaの水熱条件で処理することにより、緻密なY型ゼオライト合成に成功した。さらに、緻密ゼオライトの微構造をSEMおよびTEMにて観察を行い、詳細な構造評価を行ったところ、図5に示すようにA型ゼオライトとセラミックス支持体との界面には、クラックやピンホールなどは無く、極めて良好な界面構造であることが判明した。このようにDC改良型水熱処理法にて得られ、ピンホールの無い最適な成膜条件を明らかに出来た。又セラミックス支持体とも良好な界面を形成する条件を見出した。

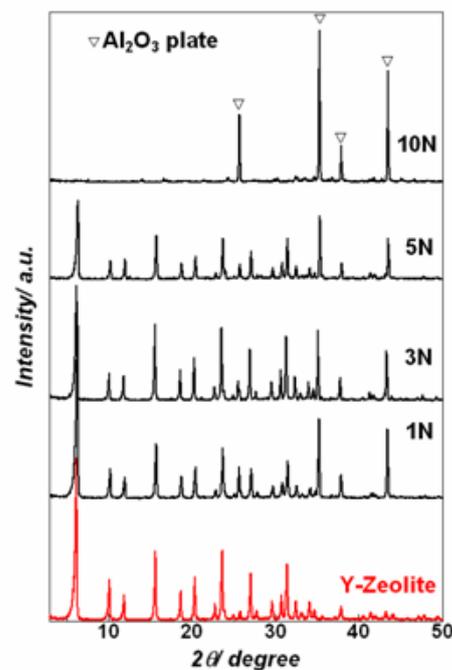


図4 DC改良水熱装置によりAl₂O₃支持体の上にコーティングしたY型ゼオライト膜試料のXRD

敦、廃ガラスリサイクルによるゼオライト成形体作成と評価、日本材料学会 セラミック材料部門委員会学術講演会 139 回セラミック材料部門委員会、2012/7/10、京都工芸繊維大学

- ⑧ 白井利樹、佐藤充孝、中平敦、水熱法によるゼオライトの形態制御、日本セラミックス協会第 24 回秋季シンポジウム、2011/9/7-9、北海道大学
- ⑨ K. Kumadani, M. Sato, Y. Takamatsu, A. Nakahira, Synthesis and Characterization of LTA-type Zeolite by Microwave-assisted Hydrothermal Processing, The 16th International Sol-Gel Conference, 2011/8/28-9/2, 中国杭州 (Zhejiang Hotel).
- ⑩ 白井利樹、佐藤充孝、中平敦、遊星回転水熱法によるゼオライトの形態制御、第 55 回日本学術会議材料工学連合講演会、2011/10/19-21、京都教育文化センター
- ⑪ T. Moriguchi, H. Ohnishi, and A. Nakahira, Synthesis of Zeolite Membrane on Ceramic Tubular Supports by Hydrothermal Method, 3rd International Congress on Ceramics (ICC3), 2010/11/17, Osaka.
- ⑫ 濱田幸隆、脇原徹、佐々木優吉、小野木伯薫、中平敦、水熱ホットプレス法を利用したバルク状 A 型ゼオライトの作製と評価、日本セラミックス協会 第 22 回秋季シンポジウム、2009 年 9 月 17 日、愛媛大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

中平 敦 (NAKAHIRA ATSUSHI)
大阪府立大学・工学研究科・教授
研究者番号：90172387

(2) 研究分担者

小野木 伯薫 (ONOKI TAKAMASA)
大阪府立大学・工学研究科・助教
研究者番号：90375147