

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2015

課題番号：26630386

研究課題名(和文) 粉砕及び反応操作の乾式化によるゼオライトナノ粒子の新規高収率合成プロセス開発

研究課題名(英文) Preparation of nano-sized zeolite with high yield via combination of dry-milling and recrystallization processes

研究代表者

脇原 徹 (WAKIHARA, TORU)

東京大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：70377109

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：通常のゼオライトナノ粒子合成法では、合成後大量の上澄み溶液が残ってしまうため、バッチあたりの収率が低下してしまう。一方本研究では、ボールミル粉砕により微細化させた後、(湿式粉砕法と異なり、乾燥工程を省くことができる)、その粉末をドライゲル転換法を応用し、ごくわずかなアルミノシリケート溶液共存下で粉砕により生じた非晶質をゼオライトへと再結晶化できることを明らかにした。アルカリ溶液はごくわずかな酸で中和できる。実質的に見た目は粉末状のままミクロンサイズのゼオライトをナノサイズ化できることが本研究の特色である。

研究成果の概要(英文)：Recently particular emphasis has been placed on the synthesis of nano-zeolites and their applications as acidic catalysts and/or in shape-selective catalysis, because zeolites with nanometer-sized particles allow greater diffusion of molecules and give easier access to internal pore sites, as a result of their high external surface area. In this project, a new method of nano-zeolite production by heating of a mixture of dry-milled zeolite and a small amount of NaOH solution, and as a result, highly crystalline zeolites of size 80 nm were obtained in mostly dry-process. The present method is more suitable for large-scale production than that using a dilute aluminosilicate solution for the recrystallization process, because its productivity per batch is much higher. These materials are good candidates for applications such as ion-exchangers, adsorbents, and seeds for thin films.

研究分野：ゼオライト

キーワード：ゼオライト 粉砕 再結晶化 ナノサイズ 非晶質

1. 研究開始当初の背景

ゼオライトは多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、触媒、イオン交換材、吸着材として幅広く用いられている。通常、工業的に用いられるゼオライトの粒径は 0.5 ~ 数 μm であるが、対象分子のゼオライト細孔内拡散が各種用途の律速となる場合がある。そこで近年、平均粒径が 30 ~ 200nm のゼオライトナノ粒子合成に関する研究が盛んに行われている。既往のゼオライトナノ粒子合成に関する研究はすべてボトムアップ法、すなわち 4 級アンモニウム塩等(有機構造規定剤)を用い、希薄アルミノシリケート溶液中で結晶化を行っている。しかし、ゼオライト合成は極めて安価なケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウムなどを原料とするため、少量でも有機構造規定剤の使用は最終コストに大きく影響する。また、一般的な水熱合成法では、仕込みアルミノシリケート溶液あたりのゼオライトナノ粒子の収量が極めて少ない(重量ベースで 2%程度。最大でも 5%)という問題がある。以上より、有機構造規定剤を用いず、かつ高収率合成が可能なナノゼオライトの新規製造プロセスの確立が望まれている。

2. 研究の目的

これまでに、研究代表者は湿式法により粉碎(ビーズミル粉碎)したゼオライトを、後処理により粒成長させることなく粉碎により生じた非晶質相を再結晶化できることを明らかにしてきた。また、得られたゼオライトは 50-200nm であり、イオン交換や触媒特性が向上することを明らかにした[Wakihara et al., Crystal Growth & Design, 11, 955 (2011). Wakihara et al., Crystal Growth & Design, 11, 5153 (2011). Wakihara and Tatami, Journal of the Japan Petroleum Institute (Review), 56, 206 (2013).]。現在、有機構造規定剤を用いないゼオライトナノ粒子の新規調製法として実用化研究を行っているが、上記手法は仕込みアルミノシリケート溶液あたりのゼオライト収量が少ない(重量ベースで最大 5%程度)という問題がある。そこで研究代表者は乾式粉碎操作と少量のアルミノシリケート溶液を用いた結晶化法を組み合わせた微細ゼオライトの新規合成システムを構築することを考えた。具体的には、ゼオライトを乾式ジェットミルにより粉碎・微細化させ、粉碎により生成した非晶質を少量のアルミノシリケート溶液(ゼオライト重量に対し 50%程度添加)中で再結晶化させる。以上より、【仕込み量あたりの収量 60%以上】を目標とし、通常の水熱合成法では実現し得なかった、安価に大量生産可能な新規ナノゼオライト製造プロセスの実現を目指す。

3. 研究の方法

まず乾式ジェットミル粉碎システムにより粉碎条件を最適化させる。また、ゼオライ

トをドライゲル転換法により高結晶性化させ、粒径 200nm 以下のゼオライトを調製する条件を見出す。次に、粉碎及び反応操作の各操作パラメーターが生成物に与える影響を理解し、粒径 30 ~ 200nm の範囲で自在に生成物のサイズをチューニングできる技術の確立を目指す。また得られたゼオライトナノ粒子は典型的な機器分析法によりその有効性を確認し、ナノゼオライト調製条件にフィードバックさせる。以上より、乾式粉碎操作及びドライゲル転換法による反応操作を組み合わせた、ゼオライトナノ粒子の新規合成システムを確立させることを目的とした。

4. 研究成果

乾式粉碎法についての調査を行った。まず、ゼオライトが乾式ジェットミル粉碎によりどの程度粉碎されるか、粒度分布の変化をレーザー回折計により測定した。また、非晶質化の度合いは X 線回折装置(XRD)により評価し、微細ゼオライト合成のための基礎的知見とすることを試みた。外注により乾式ジェットミル処理を行ったが、いわゆる高圧空气中に粉粒体を混合させ、せん断場でゼオライトを衝突させる実験を多く試みたが、凝集したゼオライトを解砕させる効果は見受けられたものの、ゼオライト粒子の結合を切断して微細化させるという現象はほとんど確認することができなかった(一部、結晶の角が欠けて、長時間処理すると“元の粒子+細かい砕けた粒子”の混合物は得られたが、これは本来目的とする粉碎状態と異なる)。乾式ジェットミル粉碎法の条件調整には半年以上かけたが、他の乾式粉碎法を選択することが賢明であると結論付けた。

次にボールミル粉碎を試みた。本手法は既に多くのセラミック粉末の微細化において実績のある手法であり、微細粉末の量産化も可能な手法である。図 1 に Na イオン含有 A 型ゼオライト(いわゆる Na-A、もしくは 4A)の粉碎前後の XRD を示す。ボールミル粉碎を 2 日行くと、XRD のピークが全体的に低下することが分かる。これは、結晶の一部が非晶質化し、またひずみがたまつたため、ピークのブロード化を招いたものと考えられる。図 2 に SEM 写真を示す。原料ゼオライトは 3-5 ミクロン程度であったが、ボールミルを 1 日

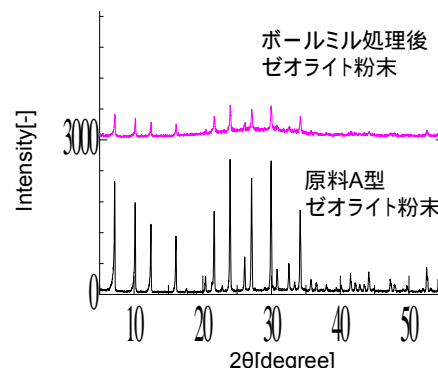


図1:ゼオライト粉碎前後のXRDパターン

以上行くと 100nm 程度まで粉碎されていることがわかる。ゼオライトは他のセラミックス粉末と比較して、密度が低く、多孔性であるため、ボールの衝撃により、より容易に微細化されたものと考えられる。当初はより先進的な乾式ジェットミルの方が適していると考えていたが、設備導入の容易なボールミルでも目的とする範囲までゼオライトを粉碎することが可能であることが明らかになった。

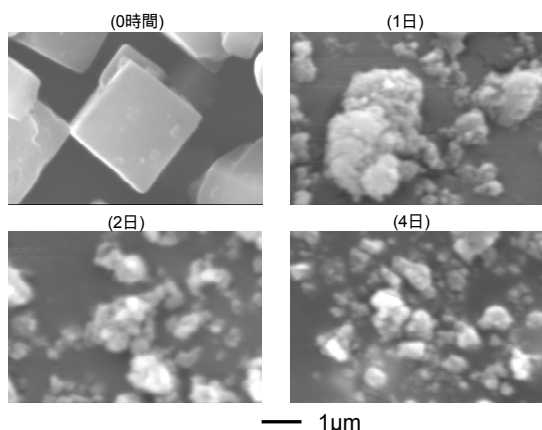


図2: ゼオライトサンプル粉碎前後のSEM写真

次に、SPRing-8 の高エネルギー X 線 (BL04B2) を用いた二体分布関数を図 3 に示す。原料ゼオライトに加え、ボールミル粉碎したもの、及び遊星ボールミルを用いて粉碎させたサンプルのデータを示す。遊星ボールミルは加える力が非常に強力であるため、処理したサンプルの構造が大きくゆがんでいることが分かる。特に、3-5 のいわゆる中距離構造が短距離側にシフトしていることから、圧縮応力により構造がつぶれる方向に歪んでいることが分かる。一方、ボールミルは中距離構造がそれほど歪んでおらず、比較的温和に粉碎可能であることが明らかになった。

次に再結晶化処理を試みた。研究代表者の既往の成果として、ごく少量の NaOH 溶液を粉碎させたゼオライト (一部非晶質化) に加え、加熱することにより、ゼオライトを再結晶化可能であることを見出している (Toru Wakihara et al. *Advanced Porous Materials*, 214-218 (2013).)。本研究ではこの手法を用いてゼオライトを再結晶化させることを試みた。ゼオライト 1g に対して NaOH、KOH など

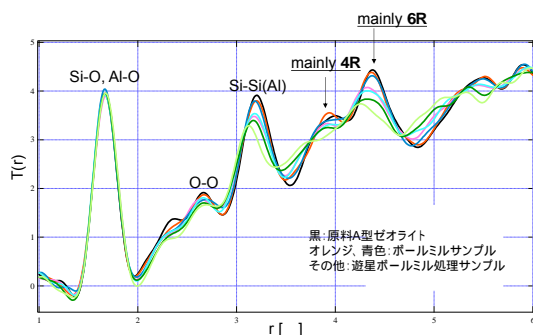


図3: ゼオライトサンプルの二体分布関数

どを 0.05-0.3g 程度加え、よく混ぜたのち、80~130 で加熱することにより再結晶化させた。なお、既往の研究では、予備実験として湿式ビーズミルで粉碎させた A 型ゼオライトをドライゲル転換法 (ゼオライト原料と同量のアルミノシリケート溶液を添加し、120、5h 加熱) で再結晶化させることに成功しており、研究代表者が見出した重要ナノサイズ技術であると考えている。

図 4 に、3 日粉碎させたゼオライト 1g に 2NNaOH 0.1g を加え、120 で再結晶化させたサンプルの XRD パターン及び SEM 写真を示す。XRD ピークより結晶化度を算出したデータも記す。これより、粉碎操作によりゼオライトは非晶質化するものの、再結晶化により結晶性が回復していることが分かる。また SEM 写真より 30-100nm 程度の粒子が得られていることが分かる。以上よりほぼ乾式プロセスで粉碎再結晶化を行うことが可能であることを明らかにした。仕込み量あたりの収率も十分高く (約 91%)、Na-A 型ゼオライトについては初期の目標を達成できたと考えている。再結晶化のメカニズムとして、アルカリ溶液と接触したゼオライトは一部が溶解し、アルミノシリケート溶液で濡れた状態になると考えられる。この液相を通じて、溶解再析出が促進され、結果として非晶質よりもより安定な結晶相へと変化したものと考えられる。

同様の手法を用い、他のゼオライトの粉碎・再結晶化法を試みた。Na-X 型ゼオライトではごくわずかに不純物が生成するものの、総じて微細化に成功した。CHA 型ゼオライトについても同様に成功している。CHA 型ゼオライトについては湿式ボールミルを用いて粉碎した粉末をごくわずかなアルカリ溶液を用いて再結晶化させた結果の部分のみ、既に論文化している (Chokkalingam Anand et al., *New Journal of Chemistry*, 40, 492-496 (2016).)。しかし、K-A 型ゼオライトは他の構造に相転移する、Ca-A 型ゼオライトは再結晶化が進行しない、など、目標としたすべての構造に対して、本手法が適用できないことも明らかになった。また、詳細な説明は省略するが、いわゆるハイシリカゼオライトについても一部再結晶化が進行することを明らかにしている。

まとめと今後の展望

研究代表者はこれまでにセラミック粉体プロセスを応用したゼオライトのポスト処理に注力し、ゼオライトの新規調製法を提唱してきた。特に近年は粉碎・再結晶化法による微細ゼオライト製造プロセス開発、及びゼオライト合成の高速化による低コストゼオライト製造プロセス開発に注力している。今回は、有機構造規定剤フリーかつ高収率合成条件下でゼオライトナノ粒子合成を達成させるため、2つの化学工学プロセス (乾式粉碎及び反応操作) を融合させるという試みを行った。乾式ジェットミル法ではゼオライト

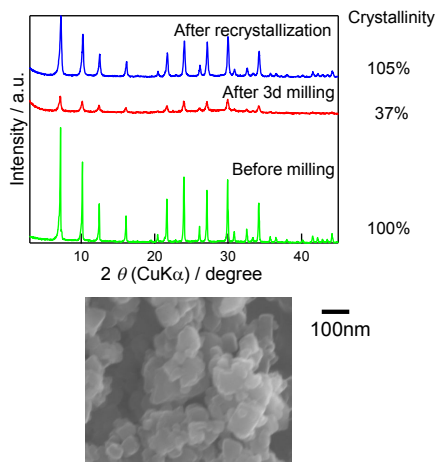


図4: A型ゼオライト粉砕・再結晶化法(上: XRDパターン及び結晶化度、下: 再結晶化後サンプルのSEM写真)

の微細化ができなかったため、乾式ボールミル粉砕法に代替することになったが、以下の知見を見出すことができた。

【ゼオライトの反応操作に粉砕操作を組み合わせ、プロセスを通じてほぼ乾燥状態のままナノサイズ化・高結晶化が可能】

通常のゼオライトナノ粒子合成法では、合成後大量の上澄み溶液が残ってしまうため、バッチあたりの収率が低下してしまう。一方本研究では、ボールミル粉砕により微細化させた後、(湿式粉砕法と異なり、乾燥工程を省くことができる) その粉末をドライゲル転換法 [M. Matsukata, et al., Microporous Materials, 1, 219 (1993).] を応用し、ごくわずかなアルミノシリケート溶液共存下で粉砕により生じた非晶質をゼオライトへと再結晶化できることを明らかにした。アルカリ溶液はごくわずかな酸で中和できる。実質的に見た目は粉末状のままミクロンサイズのゼオライトをナノサイズ化できることが本研究の特色である。また、終始ゼオライトを粉体として取り扱えるため、溶液プロセスが介在する既往の水熱合成手法よりも、より化学工学的にプロセス制御が可能である点も本研究の特徴である。残留塩が悪影響を及ぼさない用途(排水処理、乾燥剤、温感剤など)に対して、応用が可能であると考えている。

近年のゼオライトの性能に対する要求は高く、とりわけ高結晶性ナノゼオライトを安価に製造する手法の確立が喫緊の課題である。しかし、既往の研究では技術的に限界があり、実用化への対応が十分になされていないのが現状である。一方、本研究が提案する手法は、乾式粉砕及びドライゲル転換法という2つの化学工学プロセスを融合させる、すなわちプロセスを通じてほぼ乾燥状態のまま微細化・高結晶化させ、バッチあたりの収量を既往の手法の10-30倍と飛躍的に向上させた。以上のように、本研究では既往の技術では成し得なかった30-200nm以下のゼオラ

イトナノ粒子合成を、有機構造規定剤フリー、かつ高収率で得ることができる新しい調製法を提案できたと考えている。今回、再結晶化がうまく進まなかったゼオライト(構造・組成)も見出された。これらのゼオライトについては、さらに再結晶化条件を探索する必要があると考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕

現在執筆中

Chokkalingam Anand, Tatsuya Okubo and Toru Wakihara, "Downsizing aluminosilicate zeolites by a postmilling-recrystallization method" in preparation.

〔学会発表〕(計2件、いずれも単独名で発表)

2014年11月4日 Bead-Milling and Post-Milling Recrystallization: An Organic Template-Free Methodology for the Production of Nano-Zeolite Catalyst The International Conference on Advanced Materials and Nanotechnology (ICAMN-2014), Kathmandu, Nepal (講演内容の一部として発表)

2015年6月23日 Bead-Milling and Post-Milling Recrystallization: An Organic Template-Free Methodology for the Production of Nano-Zeolite Catalyst 2015 International Conference on Nanospace Materials, Taipei, Taiwan (講演内容の一部として発表)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

現在関連する研究内容に関して出願を検討中。

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.zeolite.t.u-tokyo.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

脇原徹 (WAKIHARA TORU, 東京大学大学院工学系研究科、准教授、70377109)