

平成 22 年 5 月 1 日現在

研究種目：若手研究 (B)  
 研究期間：2008～2009  
 課題番号：20760490  
 研究課題名 (和文) ミクロ細孔 3 次元チャネルを有する超構造化ゼオライト  
 薄膜プロセスの開発  
 研究課題名 (英文) FABRICATION OF ZEOLITE THIN FILMS WITH 3 DIMENSIONAL STRUCTURE  
 BY HYDROTHERMAL PROCESSING  
 研究代表者  
 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

## 研究成果の概要 (和文)：

Y型ゼオライトの緻密化薄膜プロセス確立を目指し、二重構造を有するカプセル中にアルミナ支持基盤とゼオライト原料を封入し、これをバッチ式オートクレーブに入れて、等方的に加圧・熱処理することでカプセル内部を水熱ホットプレス状態を維持することで、平板およびパイプにY型ゼオライト薄膜を製膜する手法を開発した (DCHHP法)。薄膜コーティング時における水熱反応と緻密ゼオライト合成プロセスとを比較検討し、薄膜コーティング時にも緻密化組織が得られるような合成プロセス因子を特定した。水酸化ナトリウム溶媒とゼオライト粉末の比率を最適化することでバルクセラミックス合成時と同等の組織が得られることがわかった。

## 研究成果の概要 (英文)：

Dense translucent Y-zeolite ceramics was obtained by a hydrothermal hot-pressing (HHP) method. Mechanical properties of the obtained ceramics were measured (Bending strength: 60 MPa, Young Modulus: 40 GPa). Dense zeolite membrane without defects such as pinholes and cracks was synthesized on a porous alumina support by a newly modified hydrothermal technique, which is double-layered capsule hydrothermal (DC-HHP) method.

## 交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2009 年度	1,500,000	450,000	1,950,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：材料プロセス、機械材料学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：水熱ホットプレス、コーティング

## 1. 研究開始当初の背景

日本は CO<sub>2</sub> 削減技術の研究開発に長年取り組み、世界のトップ水準の CO<sub>2</sub> 削減技術を有している。中でも膜分離技術については、有機膜及び無機膜についてそれぞれ多年に

渡って研究されてきたが、特に無機膜は耐熱性や安定性、コストに優れるものの、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。その課題をブレークスルーするためには新たな発想の下での革

新的な研究が望まれる。その実現には、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、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の基礎的研究が必要であり、これらの基礎研究がそれぞれ十分な成果を挙げる事で、高 CO<sub>2</sub> 分離特性を持つ界面構造を明らかにできる。またその目標構造を持つ膜合成を可能とするプロセス開発の道筋を明確にできる。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、触媒分野において精力的に進められている。

## 2. 研究の目的

ゼオライトの緻密化を出発点とし、本研究ではその成果を更に発展させる。種々のゼオライトの緻密化挙動を検討し、従来緻密化不可能と言われたゼオライトが本改良水熱処理により何故十分に緻密化するメカニズムの解明を目指して、微細組織との対応の下に進め、解明されたゼオライト緻密化メカニズムにより、新たなゼオライト合成ルートを確認し、CO<sub>2</sub> 分離に適した無機膜の構造組織・界面構造について検討する。

## 3. 研究の方法

一軸加圧成形下で水熱処理することが可能な水熱ホットプレス法 (Fig.1 参照) により、透明緻密化する Y 型ゼオライトのバルク体を作製し、ゼオライトの真の物性値を明らかにし、更に水熱処理の改良により、CO<sub>2</sub> 分離に適したゼオライトバルク体構造の探索とその緻密化プロセスの確立、支持体への成膜技術を研究し、ピンホールや欠陥が無い良質なゼオライト分離膜を合成するための基礎的知見を得る。

最終的には、CO<sub>2</sub> 分離に適した細孔を持つ A 型ゼオライトをはじめ、種々のイオン交換したゼオライトにて、緻密化挙動を明らかにし、その微細構造の評価、更に CO<sub>2</sub> 分離に

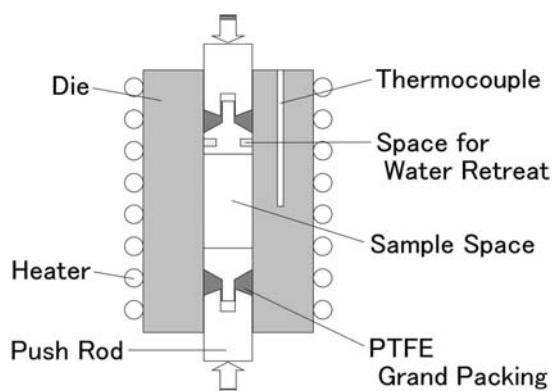


Fig.1 水熱ホットプレス装置の断面概略図

最適な微細構造を持つゼオライトの膜化への基礎的なプロセス開発、支持体との界面設計を中心に研究を進め、CO<sub>2</sub> 分離に最適な無機膜構造解明と実際の合成プロセスに関する研究を進める。

## 4. 研究成果

CO<sub>2</sub> 分離に適したゼオライトバルク体構造の探索とその緻密化プロセスの確立するため、透明緻密化する Y 型ゼオライトバルク体を水熱ホットプレス (HHP) 法により作製した。使用する Y 型ゼオライト原料粉末と混合する NaOH 溶媒の濃度、混合量を最適化し、かつ 130°C 以下の温度で HHP 処理することで、異相が析出しない Y 型ゼオライトのバルク体を得ることができた。また、条件によっては透明化することがわかっていることから、そのプロセス条件を絞込むことで、透明緻密バルク体作製条件の最適化を行った。得られた透明緻密体の曲げ強度 (約 60MPa)、ヤング率 (約 40GPa) を測定し、機械的な物性値を得た。



Fig.2 作製された Y 型ゼオライトバルク体

これらの物性値を有する透明緻密 Y 型ゼオライトを用いた CO<sub>2</sub> ガス分離膜を実現するために、二重カプセル水熱ホットプレス (Double layered Capsule Hydrothermal Hot-pressing: DC-HHP) 法を採用することで、多孔質アルミナ支持体上へ透明緻密 Y 型ゼオライト成膜することに成功した。

多孔質アルミナ基板に Y 型ゼオライト粉末と NaOH 溶媒の混合スラリーを適量塗布し、Fig.3 に示すような二重構造を有するカプセル中に封入した。内部カプセルから絞り出される溶媒は外部カプセル中のアルミナ粉末中に移動することで、内部カプセル中は、一軸 HHP と同等の水熱環境を実現する。このカプセルを、Fig.4 に示すバッチ式のオートクレープに投入し、一軸加圧 HHP と同等の圧力、温度、時間で処理することで、一軸加圧成形による HHP とほぼ同等の透明緻密膜

を合成できることがわかった。

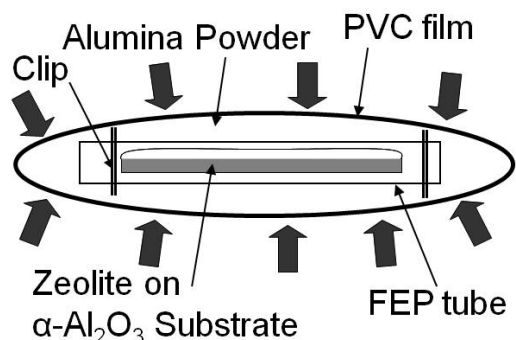


Fig. 3 二重構造カプセルの概略図

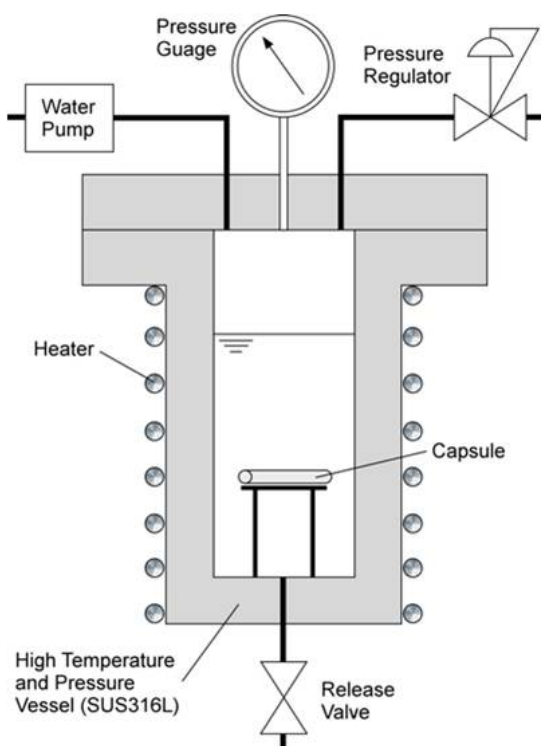


Fig. 4 バッチ式オートクレーブ断面概略図とカプセルの配置

得られた膜は、ピンホールや欠陥が無い良質なゼオライト膜であることを確認された (Fig.5 参照)。Fig.5(c)と(f)は、それぞれ同一試料の表面と断面であるが、厚さ 20 μm 程度の膜厚で均一に成膜できていることが、電子顕微鏡レベルでも観察される。

本研究により、透明かつ緻密な従来得られなかった特性を有するゼオライト膜が得られた。これにより、DC-HHP 法が CO<sub>2</sub> 分離に適したゼオライト膜作製に有効であることが証明された。

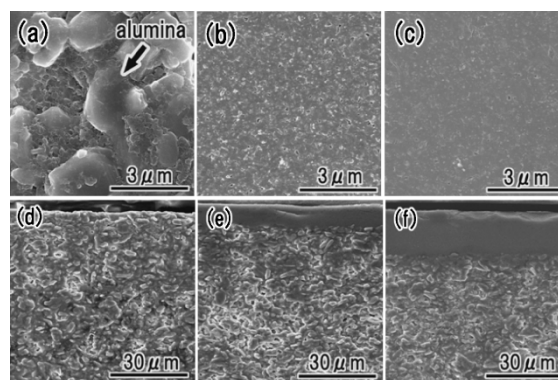


Fig. 5 種々の条件においてアルミナ基板に作製した Y 型ゼオライト膜の表面(a)-(c)とその断面(d)-(f)

### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

- ① A. Nakahira, H. Nagata, T. Onoki, Y. Yamasaki, and T. Hashida, Synthesis of Dense and Pinhole-free Y-zeolite for Separation Membrane Using a Modified Hydrothermal Method, Chemistry Letters, 査読有, 38 (2009) 608-609.

[学会発表] (計 5 件)

- ① 小野木伯薫、中平敦、水熱ホットプレスによる Y 型ゼオライトの透明緻密化過程のその場観察、日本セラミックス協会 2010 年会、2010 年 3 月 22-24 日、東京農工大学
- ② 小野木伯薫、渡辺智、橋田俊之、脇原徹、中平敦、水熱ホットプレス法による Y 型ゼオライト透明緻密体の機械的特性、第 53 回日本学術会議材料工学連合講演会、2009 年 10 月 19-21 日、京大会館
- ③ 小野木伯薫、渡辺智、橋田俊之、脇原徹、中平敦、水熱ホットプレス法により作製された Y 型ゼオライトバルク体の機械特性、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 16-18 日、愛媛大学
- ④ 小野木伯薫、中平敦、水熱ホットプレス法の新規スマートセラミックスコーティングへの展開、粉体粉末冶金協会平成 20 年度秋季大会、2008 年 11 月 5-7 日、九州大学医学部
- ⑤ 濱田幸隆、小野木伯薫、佐々木優吉、山崎友紀、中平敦、水熱ホットプレス法を利用したゼオライトバルク体の合成、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17-19日、北九州国  
際会議場

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計0件）

なし

○取得状況（計0件）

なし

〔その他〕

ホームページ等なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

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