

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 30 日現在

機関番号：17401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360290

研究課題名(和文)結晶磁気異方性に基づくゼオライト細孔の配向性制御と高度ガス分離用緻密配向膜の創製

研究課題名(英文)Orientation control and dense oriented films of zeolite based on magnetic anisotropy in crystal

研究代表者

松田 元秀 (Matsuda, Motohide)

熊本大学・自然科学研究科・教授

研究者番号：80222305

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,500,000円、(間接経費) 4,350,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、結晶磁気異方性を利用して、b軸に沿って0.26 × 0.57 nm、c軸に沿って0.67 × 0.70 nmの細孔を有するモルデナイトと、c軸に沿って0.71 × 0.71 nmの一次元細孔を有するL型ゼオライトの磁場配向挙動を初めて明らかにし、静磁場印加プロセスによってb軸が優先的に配向したモルデナイトおよびc軸が優先的に配向したL型ゼオライト配向体の作製に成功した。さらに、組成制御が施された反応溶液中での水熱処理によって配向体が配向状態を維持しながら緻密化することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：In this research project, orientation control of mordenite with pore channels of 0.26 × 0.57 nm along the b-axis and 0.67 × 0.70 nm along the c-axis and L-type zeolite with pore channel of 0.71 × 0.71 nm along the c-axis was managed based upon magnetic anisotropy in crystal, and the b-axis and the c-axis preferentially oriented compacts of mordenite and L-type zeolite were successfully fabricated by slip casting in a static magnetic field, respectively. The b-axis oriented mordenite compacts were transformed into dense, continuous films with the initial orientation structure by hydrothermal treatments in reaction solutions with controlled chemical compositions.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：材料工学・無機材料・物性

キーワード：ゼオライト 磁場配向 配向膜

1. 研究開始当初の背景

結晶性の多孔質アルミノケイ酸塩の総称として知られるゼオライトは、構造内にミクロ細孔を有し、他の物質では見られない様々な特異な特性を示すことで知られる。中でも、剛直細孔の存在によって発現する“分子ふるい”はガス分離への展開的応用が期待される特性である。一方、ガス分離材としての応用を考える場合、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体の形成が望まれる。しかしながら、ゼオライト配向体の作製は容易でない。これまでの報告例でも、狭い領域で配向組織の形成に成功した例はあるものの、広い範囲に渡って再現性良く配向組織を形成できるプロセス技術はいまだ開発されていないのが現状である。

近年、セラミックス粒子の配向技術として、強磁場配向プロセスが注目されている。立方晶以外の結晶では、結晶構造に由来して磁気異方性が存在する。そのため、立方晶以外のセラミックス粒子を磁場中に置くと、結晶の磁気異方性にに基づき、結晶はある特定方向に沿って配向する。本申請研究立案グループは、ゼオライト細孔の規則配列化を強磁場配向プロセスを用いて検討し、その磁場配向挙動を明らかにするとともに、ガス分離材への応用を目指して、配向組織体の緻密化を検討した。

2. 研究の目的

本研究では、*b*軸に沿って0.26 × 0.57 nm、*c*軸に沿って0.67 × 0.70 nmの細孔を有するモルデナイトと、*c*軸に沿って0.71 × 0.71 nmの一次元細孔を有するL型ゼオライトの磁場配向制御ならびに配向組織体の作製を検討するとともに、得られた配向組織体の緻密化を実現させ、ガス分離材への応用展開可能材料の開発を終局目的とする。具体的な取り組みは以下の通りである。

- (1) モルデナイトおよびL型ゼオライト結晶における磁化容易軸と磁化困難軸の特定
- (2) 結晶磁気異方性に基づくモルデナイトおよびL型ゼオライト配向組織体の作製
- (3) 水熱固化によるゼオライト配向組織体の緻密化

3. 研究の方法

以下に、実験の流れを記す。

まず研究目的欄項目(1)に関して、静磁場および回転磁場印加下で試料作製を行い、得られた試料の表面と側面でのX線回折(XRD)の結果から、磁化容易軸と磁化困難軸の検討を行った。具体的な実験方法を以下に述べる。

検討には、汎用性の観点から、モルデナイト、L型ゼオライト共に市販の粉末を用いた。用意した粉末を蒸留水中で超音波分散し、得られた懸濁液中から大きな凝集二次粒子を取り除くために懸濁液を攪拌せず72時間静置することによって沈降分級処理を施した。

得られた懸濁液の上澄み液を用いて、磁場中にて鑄込み成形を行い、ゼオライトの固化成形体を作製した。磁場の印加は静磁場と回転磁場印加の二通りの方法で行った。得られた固化成形体の上面および側面での配向状態をXRDによって評価し、また微細構造は走査型電子顕微鏡(SEM)で観察した。

次に、上記の検討で得た知見を基に、多孔質基板上に所定の配向性を持つゼオライトの種結晶膜の作製を行った。基板には、市販のY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub>粉末を成形後、空气中900℃で焼成することによって作製した。

最後に、これまでの検討の下で作製されたゼオライトの種結晶配向膜を緻密化させるために、反応溶液中170℃で所定の時間水熱処理を行った。反応溶液は、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、コロイダルシリカを出発材として、所定のモル比になるよう調製した。水熱処理後に得られた試料は、洗浄後、室温で乾燥した。試料の微細構造はSEMで観察し、水熱反応前後における生成相の変化と配向状態はXRDによって評価した。

4. 研究成果

ここでは、モルデナイトに対して行った結果を中心に記す。

図1は、静磁場を鑄込み方向に対して平行に印加し作製した試料の上面および側面のXRD結果を示す。粉末XRD結果と比較したところ、それらの結果は粉末の結果とは明らかに異なり、またそれらは互いに大きく異なる結果となった。上面で観測されるピークは、150ピークを除くと、(*hk*0)面からの回折が主であった。これに対し側面では、上面のXRDパターンで見られたピークは観測されなかった。鑄込み方向に対して垂直に静磁場を印加した場合には、磁場の印加方向に対して垂直となる面では、図1の上面と同様のXRDパターンが観測された。一方、磁場印加方向に対して平行となる他の側面や上面の結果は、図1の側面の結果と同様であった。

図2は、図1に示した試料の上面と側面のSEM観察結果を示す。粒子のパッキング状態は異なり、上面では個々の粒子の長手方向は磁場印加方向に沿って配列し、一方側面では長手方向は磁場印加方向に対して垂直になっている様子が見られる。検討の結果、モルデナイトでは、*b*軸が磁化容易軸であることが明らかになった。また、150ピークが強く観測された理由としては、面角度の観点で検討した。ここで用いたモルデナイトは斜方晶系であるため、面角度は以下の式から算出された。

$$\cos \theta = \frac{((h_1 h_2 / a^2) + (k_1 k_2 / b^2) + (l_1 l_2 / c^2))}{((h_1 / a)^2 + (k_1 / b)^2 + (l_1 / c)^2)^{1/2} ((h_2 / a)^2 + (k_2 / b)^2 + (l_2 / c)^2)^{1/2}}$$

ここで、(*h*<sub>1</sub>*k*<sub>1</sub>*l*<sub>1</sub>)と(*h*<sub>2</sub>*k*<sub>2</sub>*l*<sub>2</sub>)はそれぞれ(0*k*0)とXRDパターン上で観測された回折ピークに關係する(*hkl*)面を、*a*、*b*、*c*にはモルデ

ナイトの格子定数で、 $a = 1.811$  nm、 $b = 2.053$  nm および  $c = 0.7528$  nm を用いた。各回折ピークに関する結晶面と  $(0k0)$  面との面角度を比較した結果 (表 1)、最強ピークである 150 の回折面と  $(0k0)$  面との面角度は他に比べ小さく、その値は  $12.8^\circ$  で、また  $(150)$  面における散乱因子が大きいため、強い強度のピークとして観測されたと考えられた。また、回転磁場を用いた検討から、磁場回転面に対して垂直となる方向にモルデナイトの  $c$  軸は優先的に配列した結果から、モルデナイト結晶の磁化困難軸は  $c$  軸であることを明らかにした。

得られた知見を基に、静磁場印加の下、 $b$  軸配向モルデナイト種結晶膜を基板の上に製膜することに成功した。得られた膜を水熱処理し、配向性に与える影響と緻密化挙動を調べた結果、溶液組成  $6\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{SiO}_2:3500\text{H}_2\text{O}$  の反応溶液中で 48 時間処理することで緻密な組織が形成されることを見出し、膜の配向性は水熱前後で変化が無いことを確認した。

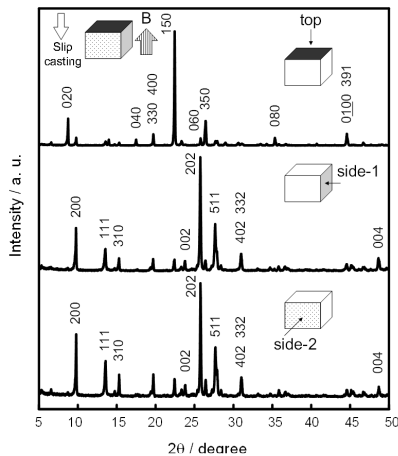


Fig. 1 XRD patterns of the top and side surfaces of a bulk consolidated in a vertically applied static magnetic field which is parallel to the casting direction.

Table 1 Interplanar angles between each plane giving the characteristic peaks in powder pattern and the  $(0k0)$  planes.

$hkl$	$\varphi / ^\circ$	$hkl$	$\varphi / ^\circ$
020	0	202	90
200	90	350	34.2
111	71.3	060	0
310	73.7	511	81
040	0	402	90
330	48.6	332	65.0
150	12.8	080	0
241	41.6	0100	0
002	90	004	90

以上、本研究で得た研究成果の一部を説明したが、磁場を印加するプロセスで、ゼオライトの配向性を結晶の磁気異方性に基づき制御することができ、さらに水熱反応によって、その配向性を保持した状態で試料の緻密化が可能であることが明らかになった。検討結果の詳細は、下記の文献中に詳細に報告した。

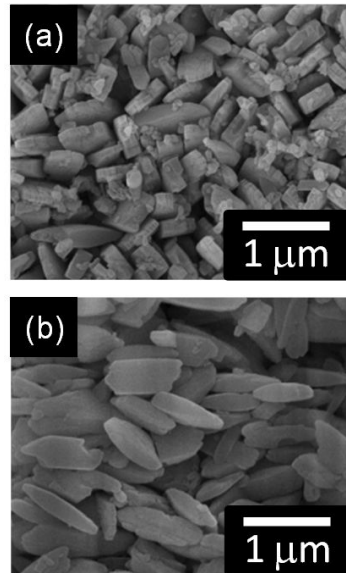


Fig. 2 SEM photographs of the top and side surfaces of a bulk consolidated by applying a magnetic field (a) parallel and (b) perpendicular to the casting direction.

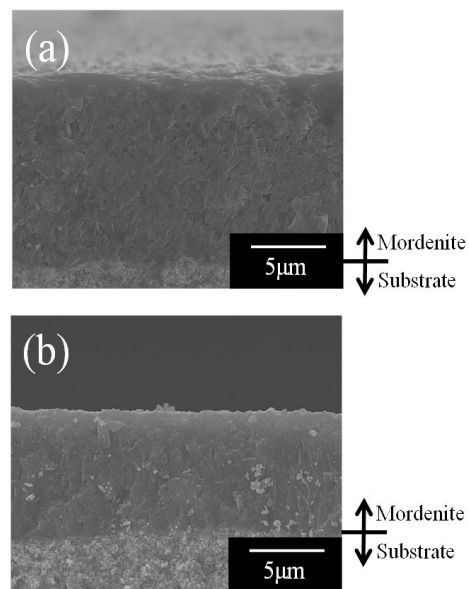


Fig. 3 SEM photographs of the cross-section of the  $b$ -axis preferentially oriented film on the substrate after hydrothermal treatment for (a) 24 and (b) 48 h.

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計6件)

Hydrothermal transformation of

magnetically oriented-controlled mordenite seed layer into orientation-retained dense, continuous film in clear reaction solution, C. Matsunaga, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka and M. Matsuda, J. Ceram. Soc. Japan, 121, 550-554(2013). 査読有, DOI:10.2109/jcersj2.121.550

Electrophoretic deposition of orientation-controlled zeolite L layer on porous ceramic substrate, T. Uchikoshi, C. Matsunaga, T. S. Suzuki, Y. Sakka and M. Matsuda, J. Ceram. Soc. Japan, 121, 370-372(2013). 査読有, DOI:10.2109/jcersj2.121.370

Fabrication of the c axis oriented zeolite L compacts using strong magnetic field, C. Matsunaga, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka and M. Matsuda, Mater. Lett., 93, 408-410(2013). 査読有, DOI:10.1016/j.matlet.2012.12.004

Orientation control of mordenite zeolite in strong magnetic field, C. Matsunaga, T. Uchikoshi, T. S. Suzuki, Y. Sakka and M. Matsuda, Microporous and Mesoporous Mater., 151, 188-194(2012). 査読有, DOI:10.1016/j.micromeso.2011.10.038

二次成長法による多孔質アルミナ基材上へのL型ゼオライト膜の形成、打越哲郎、松田元秀、化学工業、62, 37-40(2011). 査読無

<http://ci.nii.ac.jp/naid/40018962817>  
強磁場を用いたゼオライト細孔の一軸配向、鈴木達、打越哲郎、目義雄、松永知佳、松田元秀、マテリアルインテグレーション、25, 51-56(2012). 査読無、[http://www.tic-mi.com/publ/book.cgi?pg\\_1203](http://www.tic-mi.com/publ/book.cgi?pg_1203)

〔学会発表〕(計12件)

松永知佳、モルデナイト細孔配向膜の作製 - モルデナイトの化学的特性を制御するための物理的特性の利用 -、日本セラミックス協会 2014 年年会第 1 回資源・環境関連セラミックス材料・技術研究講演会、2014 年 3 月 17 日、慶應義塾大学

松永知佳、ゼオライト粒子の強磁場配向プロセッシング、無機マテリアル学会第 127 回講演会、2013 年 11 月 14 日～15 日、上杉会館伝国の杜置賜文化ホール

C. Matsunaga, Fabrication of oriented mordenite dense film from oriented seed layer by secondary growth method, The 7<sup>th</sup> International Conference on the Science and Technology for Advanced Ceramics, 2013 年 6 月 19 日～21 日、メルパルク横浜

松田元秀、ゼオライト細孔配向組織体の

作製と評価、日本セラミックス協会九州支部春季特別講演会、2013 年 5 月 31 日、九州大学

松永知佳、強磁場印加によるモルデナイトゼオライトの配向制御 - 静磁場及び回転磁場印加効果 -、日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 17 日～19 日、東京工業大学

松永知佳、モルデナイト配向前駆体膜を出発材とする緻密配向膜への水熱固化、日本セラミックス協会 2013 年年会、2013 年 3 月 17 日～19 日、東京工業大学

松永知佳、強磁場印加によるモルデナイト配向前駆体膜を用いた緻密配向膜の作製、日本セラミックス協会 2013 年年会第 5 回資源・環境対応セラミックス材料/技術研究講演会、2013 年 3 月 17 日、東京工業大学

T. Uchikoshi, Fabrication of orientation controlled mordenite seed layer on porous ceramic substrate in strong magnetic field, The Collaborative Conference on Crystal Growth, 2012 年 12 月 11 日～14 日、USA (フロリダ)

C. Matsunaga, The orientation of L-type Zeolite Particle Through Colloidal Processing in Strong Magnetic Field, The 6<sup>th</sup> International Conference on Science and Technology for Advanced Ceramics, 2012 年 6 月 26 日～28 日、メルパルク横浜

松田元秀、磁場印加によるゼオライト配向体の作製、日本化学会第 92 春季年会、2012 年 3 月 25 日～28 日、慶應義塾大学  
松永知佳、L 型およびモルデナイト型のゼオライトの磁場配向、日本セラミックス協会第 50 回セラミックス基礎科学討論会、2012 年 1 月 12 日～13 日、東京都国際ファッションセンター

松田元秀、強磁場利用プロセスによるモルデナイトゼオライト配向体の作製、日本金属学会 2011 年秋季大会、2011 年 11 月 7 日～9 日、沖縄コンベンションセンター

## 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

### (2) 研究分担者

打越哲郎 (UCHIKOSHI TETSUO)  
(独)物質材料研究機構・先端材料プロセスユニット・グループリーダー)

研究者番号：90354216

鈴木達 (SUZUKI TOHRU)

(独)物質材料研究機構・微粒子プロセスグループ・主席研究員)

研究者番号：50267407