

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 8 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23360342

研究課題名(和文)ゲルの一方向凍結を利用したモノリス状および繊維状ゼオライトの新規作製法の開発

研究課題名(英文)Development of novel preparation method for monolithic and fibrous zeolites by unidirectional freezing of gels

研究代表者

田門 肇(TAMON, Hajime)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：30111933

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,900,000円、(間接経費) 4,470,000円

研究成果の概要(和文)：ゾル-ゲル法で合成したシリカ-アルミナ湿潤ゲルの冷媒中への一方向凍結、乾燥、構造規定剤(SDA)を使用した水蒸気雰囲気での結晶化(SAC)によってモノリス状あるいは繊維状ゼオライトを作製した。作製したゼオライトは、開発目標を満足する優れた特性をもち、SDA濃度、水蒸気結晶化温度および水蒸気結晶化時間を変化させることによって、結晶化度、結晶粒径を制御できることが明らかとなった。さらに、シリカ/アルミナ比を小さくすることによって、ゼオライトを疎水性から親水性に変化できる知見が得られた。また、一方向凍結時の熱流束シミュレーションを援用して、モルフォロジーを凍結条件で制御できることを提示した。

研究成果の概要(英文)：Silica-alumina hydrogels were synthesized by a sol-gel method as zeolite precursors, and monolithic or fibrous zeolites were prepared by unidirectional freezing of the hydrogels, drying, and steam-assisted crystallization (SAC) using structure-directing agent (SDA). Zeolites prepared in the present work showed excellent properties, which satisfied an objective of development, and their degree of crystallinity and crystal size could be controlled by changing the SDA concentration, SAC temperature, and SAC time. The influence of Si/Al ratio on the hydrophilic property of zeolite was also examined. It was found that the hydrophilic or hydrophobic property could be controlled by choosing the Si/Al ratio. In addition, a controlling method of morphology of zeolite was proposed by using experiments and heat transfer simulation of unidirectional freezing.

研究分野：工学

科研費の分科・細目：化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：ゾル-ゲル法 一方向凍結 水蒸気結晶化 ゼオライトモノリス ゼオライト繊維

1. 研究開始当初の背景

多孔性材料はミクロ細孔内の拡散抵抗により本来の機能を十分に発揮できていないことが多い。そこで、ミクロ細孔と階層的に配置されたマクロ細孔を有するハニカム構造に代表される階層構造材料が注目されている。ゼオライトの場合、その特性を最大に引き出すには、任意の形状・大きさに成形する必要があるが、ゼオライトは自己焼結性が乏しいために従来の水熱合成法では微結晶の粉末しか得られない。そのため、有機高分子等のバインダーを用いて用途に適した形状・大きさに成形されているが、バインダーを使用することでゼオライトの性能低下などの問題が生じる。従って、国内外を通して未だ開発されていないモノリス状ゼオライトや繊維状ゼオライトの開発は学術上、実際上重要な研究課題である。

著者らは、湿潤ゲルの一方向凍結によって成長する氷の結晶(氷柱)をテンプレートとしてマイクロハニカム状シリカゲルの合成に世界で初めて成功している(S. R. Mukai, et al., *Chem. Commun.*, 874, 2004; H. Nishihara, et al., *Chem. Mater.*, 17, 683, 2005)。本マイクロハニカムは、ミクロオーダーの流路から構成されており、気孔の連結性が極めて高い理想的な材料である。また、一方向凍結によって繊維状シリカゲルの作製も可能である(S. Mukai, et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, 63, 43, 2003)。これら申請者らの一連の研究は世界的に高い評価を得ている(Z.-Y. Yuan and B.-L. Su, *Mater. Chem.*, 16, 663, 2006; M. C. Gutiérrez, et al., *Chem. Mater.*, 20, 634, 2008)。これまで培ってきた氷晶テンプレート法に関する知見は繊維状やモノリス状のゼオライト前駆体の作製に役立つ。

本研究では、ゼオライト前駆体である湿潤ゲルの一方向凍結によって氷晶を成長させ、乾燥によって繊維状あるいはモノリス状に成形し、構造規定剤(Structure-Directing Agent (SDA))を使用して水蒸気雰囲気中で結晶化(W. Xu, et al., *Chem. Commun.*, 755, 1990; M. Matsukata, et al., *Topics in Catalysis*, 9, 77, 1999)すれば、規則的なマクロ細孔をもつモノリス状ゼオライトあるいは繊維状ゼオライトを作製できるという着想で研究を実施する。

2. 研究の目的

本研究では、ゾルゲル法で合成したシリカゲルあるいはシリカ-アルミナゲルの一方向凍結、構造規定剤を使用した水蒸気結晶化、焼成による構造規定剤の除去によって、バインダーを使用せずに規則的なマクロ細孔をもつモノリス状ゼオライトや繊維状ゼオライトを製造する新しい方法を確立し、モルフォロジーとミクロ細孔構造の階層制御法を開発することを目的とする。研究期間内に、下記の数値目標を満たすモノリス状ゼオラ

イトと繊維状ゼオライトを作製し、モルフォロジーとミクロ細孔構造の階層制御の可能性について検討する。ゲルの一方向凍結に関して熱移動シミュレーションを実施し、凍結面の安定性、凍結面の温度勾配の観点からモルフォロジー制御に関わる操作因子を明確にする。以上の検討を通してモノリス状ゼオライトや繊維状ゼオライトの工業的な生産法の確立に有用な知見を集積する。

表1 ゼオライトの開発目標

<p>モノリス状ゼオライト (マクロ構造制御)連通気孔径: 1~30μm (結晶構造)結晶化度: 80%以上 (ナノ構造制御)BET 表面積: 300m²/g 以上, ミクロ細孔容積: 0.2cm³/g 以上, (強度) 5 MPa 以上</p>
<p>繊維状ゼオライト (マクロ構造制御)繊維径: 10~30μm, アスペクト比: 1000 以上, (結晶構造)結晶化度: 60%以上 (ナノ構造制御)BET 表面積: 300m²/g 以上, ミクロ細孔容積: 0.2cm³/g 以上</p>

3. 研究の方法

(1) モノリス状ゼオライトの作製

一方向凍結法による前駆体の作製

原料として 54%ケイ酸ナトリウム溶液, 50%コロイダルシリカを用いた。強酸性イオン交換樹脂を用いて原料の pH を調整し, 得られたゲルを一定速度で冷媒中に垂直に挿入することにより, モノリス状のゼオライト前駆体であるシリカゲルを作製した。凍結乾燥および焼成を行った後, 必要に応じて含浸法によってアルミン酸ナトリウム(NaAlO₂)を担持した。

水蒸気結晶化法によるモノリス状ゼオライトの作製

構造規定剤(Structure Directing Agent: SDA) を担持した前駆体をオートクレーブ内で 100~150 の水蒸気で結晶化する水蒸気結晶化(Steam-Assisted Crystallization: SAC)法を用いた。結晶化後, 600 で焼成することにより SDA を除去した。なお, SDA として水酸化テトラプロピルアンモニウム(TPAOH)を用いた。

(2) 繊維状ゼオライトの作製

一方向凍結法による前駆体の作製

強酸性イオン交換樹脂を用いて, ケイ酸ナトリウム水溶液を pH = 3 に調節し, 得られたゲルを一定速度で冷媒中に垂直に挿入することにより, 繊維状のシリカゲルを作製した。乾燥および焼成の後, 必要に応じて含浸法によって硝酸アルミニウム(Al(NO₃)₃)を担持した。

水蒸気結晶化法による繊維状ゼオライトの作製

SDA を担持した前駆体をオートクレーブ内で 110~180 の水蒸気で結晶化した。結晶化後,

600 で焼成することにより SDA を除去した。なお、SDA として TPAOH を用いた。

(3) 試料分析方法

走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて試料のモルフォロジーを観察した。自動吸着装置を用いて窒素吸脱着等温線を測定して、マイクロ細孔とメソ細孔の特性を求め、水銀ポロシメータを用いてマクロ細孔特性を評価した。粉末 X 線回折装置 (XRD) により結晶構造を決定し、圧壊時の荷重をロードセルで測定して圧縮強度を求めた。

4. 研究成果

(1) ケイ酸ナトリウムを出発原料としたマイクロハニカム状ゼオライトの作製

図 1 に ケイ酸ナトリウム溶液から合成したゲルを結晶化させたシリカライトの SEM 像を示す。マイクロハニカム状のモルフォロジーを保ったまま、ハニカム壁面上に μm オーダーのゼオライト多結晶が析出していることがわかる。しかし、SEM, XRD から、結晶化度の分布が生じており、また結晶化度が高くなるにつれハニカム壁が多結晶化することで圧縮強度が著しく低下することがわかった。これは、前駆体ゲルの耐アルカリ性が低く十分な量の SDA を担持できないことと、材料自体の強度が本質的に弱いことが原因と考えられる。

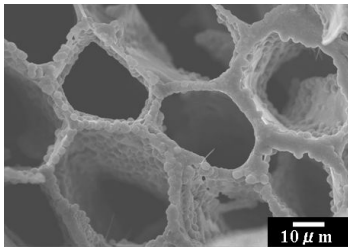


図 1 シリカライトモノリスの断面 SEM 像

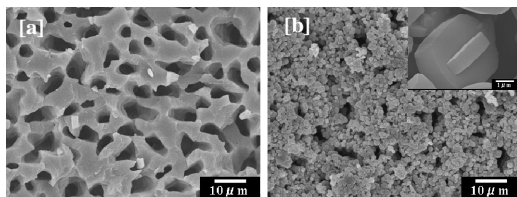


図 2 前駆体のシリカゲルモノリスの断面 SEM 像 [a] と結晶化後のシリカライトモノリスの断面 SEM 像 [b] ([b] 中の挿入 SEM 像はシリカライト結晶を示す)

(2) コロイダルシリカを出発原料としたモノリス状ゼオライトの作製

水蒸気結晶化前後の特性変化

モノリスの高強度化のためにコロイダルシリカを用いた検討を行った。ここでは主に 50% コロイダルシリカを用いた場合の結果について示す。結晶化前後の試料の SEM 像を図 2 に示す。結晶化後もモノリス状のモルフォロジーを保持していることがわかる。さらに XRD 測定より非晶質シリカゲルが MFI 型シリカライトへと結晶化していること、窒素の流通実験によりマクロ細孔の連通

性と圧力損失が小さいことを確認している。

水銀ポロシメータを用いて、結晶化前後の試料と市販ゼオライト柱状成形体のマクロ細孔分布を測定した。結晶化後の試料は、若干マクロ細孔径が減少しているものの、ほとんど結晶化前のマクロ細孔特性を保持していることがわかった。結晶化後の nm オーダーのマクロ細孔は、結晶粒子の間隙によるものと考えられる。また、市販柱状成形体と比較すると、大きなマクロ細孔を有している結果が得られた。

Si/Al = 50 の条件下で作製されたゼオライトは図 2 のシリカライトと同様なモノリス構造をもつことが確認された。図 3 は ^{27}Al MAS NMR のスペクトルを示す。化学シフト $\delta = 54$ ppm で 4 配位のアルミニウムイオンの鋭いピークが観測でき、ゼオライトが作製できていることがわかる。また XRD パターンより MFI 型ゼオライトであることが確認された。

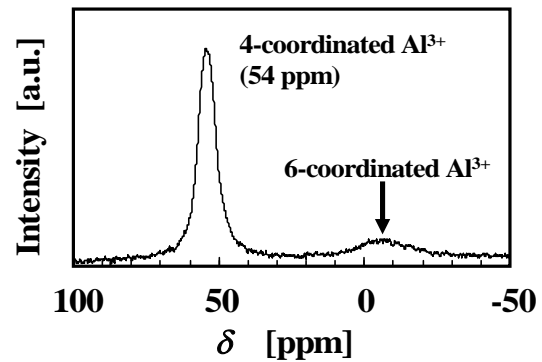


図 3 Si/Al = 50 で作製されたゼオライトモノリスの ^{27}Al MAS NMR スペクトル

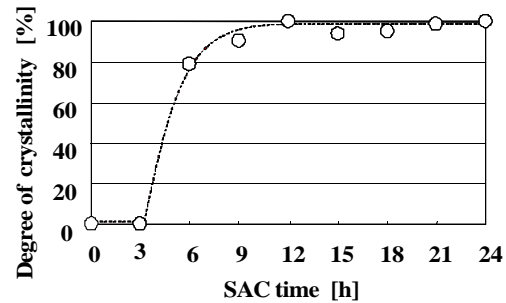


図 4 シリカライトモノリスの結晶化度及ぼす水蒸気結晶化時間の影響

モノリス特性に及ぼす結晶化条件の影響

図 4 に結晶化度と水蒸気結晶化 (SAC) 時間の関係を、図 5 に圧縮強度と SAC 時間の関係を示す。XRD パターンから算出した結晶化度は、SAC 時間とともに向上し、約 12 時間で飽和することがわかる。圧縮強度は SAC 時間が長くなるにつれ、減少する傾向が見られ、過剰な水蒸気処理はマクロ細孔の崩壊や強度の低下につながる。これはケイ酸ナトリウム溶液原料の場合と同様の傾向であるが、コロイダルシリカを用いることで飛躍的にその強度を向上させることに成功している。これらの結果から適切な SAC 時間を選択することで高結晶化度と高強度を両立できることがわかる。

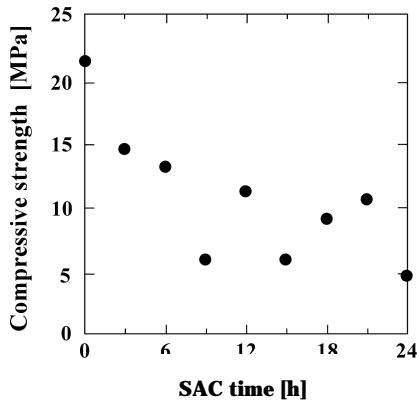


図 5 シリカライトモノリスの圧縮強度の及ぼす水蒸気結晶化時間の影響

窒素吸脱着等温線に及ぼす SAC 時間の影響を図 6 に示す。前駆体のシリカゲルはメソ細孔をもつが、結晶化が進むにつれてハニカム壁のメソ細孔を形成しているシリカナノ粒子が μm オーダーのゼオライト多結晶となることで、メソ細孔が消失し、結晶性マイクロ細孔が形成されることがわかる。SAC 時間とともに BET 表面積は増加、メソ細孔は減少し、9 時間でほぼ一定になる。図 4 より、これはハニカム壁がほぼゼオライト化されたことによる。

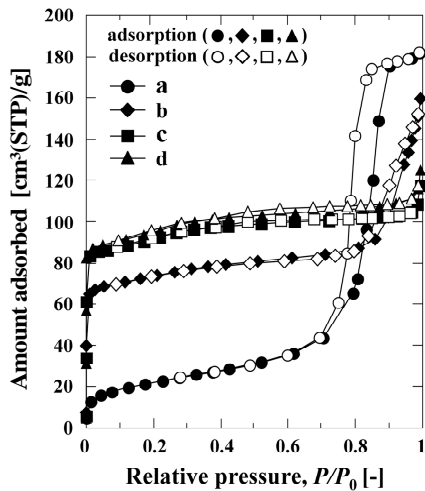


図 6 シリカゲル(a), 6 時間結晶後のシリカライト(b), 9 時間結晶後のシリカライト(c), 18 時間結晶化後のシリカライト(d)における 77K での窒素の吸脱着等温線(77K)

結晶化に及ぼす Si/Al 比の影響

Si/Al 比を , 100, 50, 20 と変化させ, TPAOH を用いて 130 で結晶化した試料の結晶化度を図 7 に示す。この図より Si/Al 比が大きいほど結晶化速度が大きくなっていることがわかる。

(3) 繊維状ゼオライトの作製

シリカライト繊維の作製

結晶化前後の繊維の代表的な SEM 像を図 8 に示す。この図より、一方向凍結法によって繊維状の前駆体を得られ、これを結晶化することで、内部に空洞を有する直径約 35

μm の繊維が得られたことがわかる。空洞を形成する理由は、高温高压の水蒸気雰囲気下での結晶化中に前駆体成分が溶解し、流出したためと思われる。また、結晶化前後の XRD パターンより、前駆体はブロードなピークを有するアモルファスであり、水蒸気結晶化を行うことで、MFI 型シリカライトに変化することがわかる。

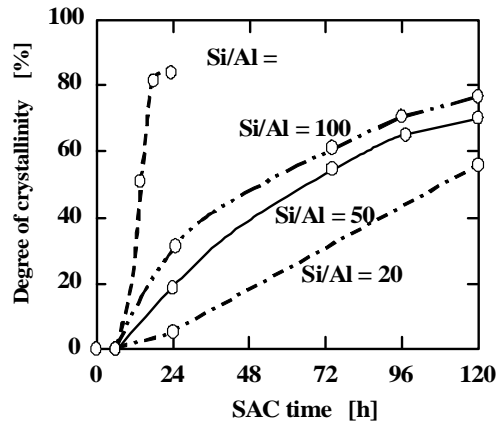


図 7 ゼオライトの結晶化度に及ぼす Si/Al 比の影響

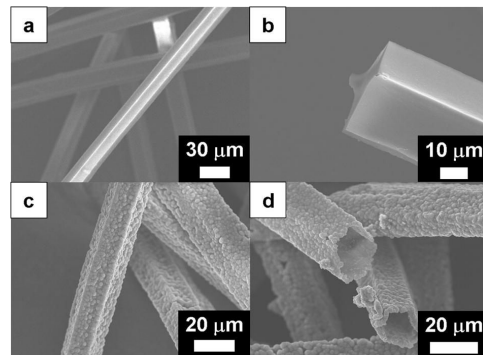


図 8 前駆体であるシリカゲル繊維(a, b)と結晶化後のシリカライト繊維(c, d)の SEM 像

窒素吸脱着等温線を 77K で測定した結果、前駆体はマイクロ細孔とメソ細孔をもち、これを焼成、結晶化することでメソ細孔が消失し、ゼオライトのマイクロ細孔由来の I 型の吸着等温線が得られることが確認された。以上より、高結晶化度の MFI 型中空状ゼオライト繊維の作製に成功したと言える。

結晶化度に及ぼす水蒸気結晶化時間, SDA 担持量の影響

結晶化度の水蒸気結晶化(SAC)時間, SDA 含浸液濃度依存性を図 9 に示す。この図より、SAC 時間, SDA 濃度の増加とともに結晶化が進行することがわかる。これは、SDA 含浸液濃度が大きくなることで前駆体の SDA 担持量が増大し、核発生速度が上昇するため、また、結晶化時間が長くなることで、結晶の成長が進むためと考えられる。

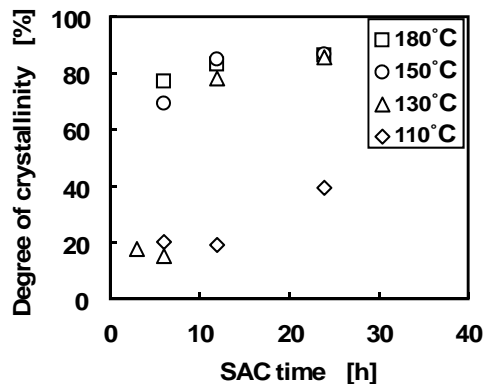


図 9 結晶化度に及ぼす水蒸気結晶化時間と水蒸気結晶化温度の影響(SDA 濃度:3.0 wt%)

結晶径に及ぼす SDA 担持量の影響

図 10 にシリカライト結晶径の SDA 含浸液濃度依存性を示す。この図より, SAC 時間の増加とともに結晶径が増大する一方, SDA 含浸液濃度を大きくすれば結晶径が小さくなることわかる。また, 破線内のプロットは結晶化度が 80 %に達する条件であり, これらの条件で得られる結晶径は 1.6 -3.5 μm と幅があることが確認できる。したがって, 結晶化時間と SDA 担持量を調節することで, 結晶化度と結晶径を同時に制御することが可能である。

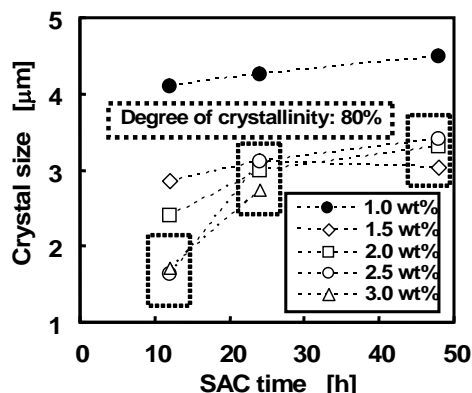


図 10 結晶径に及ぼす水蒸気結晶化時間と SDA 濃度の影響 (SDA 温度: 130°C)

親疎水性制御

Si/Ai 比の異なるゼオライト繊維における水蒸気の吸着等温線から, Si/Ai 比が小さくなるほど, 水蒸気吸着量および BET 表面積が増加することが確認された。以上より, Si/Ai 比を調節することでゼオライト繊維の親疎水性を制御できることがわかった。

(3) 一方向凍結のシミュレーションシミュレーションモデル

凍結面の安定性や氷晶成長に及ぼす凍結速度, 凍結容器, 冷媒温度, 外気温度の影響を明らかにするために水の一方凍結のシミュレーションを実施した。具体的には, 2次元の熱伝導方程式を適切な境界条件下で

数値計算によって解いた。

凍結面の安定性に及ぼす容器の断熱性の影響

容器の熱伝導性が高い場合, 側壁から熱が奪われるため, 凍結面の形状が平坦にならなかった。一方, ポリプロピレンのような熱伝導性が小さい材料を容器に用いることで平坦な凍結面が上昇することがわかった。以下, 凍結容器としてポリプロピレンを使用する。

固液界面における温度勾配に及ぼす凍結条件の影響

界面での温度勾配に及ぼす浸漬速度, 冷媒温度, 外界温度, 試料サイズの影響を検討し, 以下の知見が得られた。(a) 浸漬速度が大きいと, 固液界面での温度勾配が大きくなる。(b) 冷媒温度は温度勾配に影響を与えない。(c) 外界温度とともに温度勾配が大きくなる。(d) 試料サイズが大きくなれば, 温度勾配が小さくなる。以上は, 凍結条件によるモルフオロジー制御に有用な知見である。

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 3 件)

Hiroki Mori, Koji. Aotani, Noriaki Sano, Hajime Tamon, Synthesis of a hierarchically micro-macroporous structured zeolite monolith by ice-templating, *J. Mater. Chem.*, **21**, 5677-5681 (2011). DOI: 10.1039/c0jm04124f

Hajime Tamon, Takuya Akatsuka, Hiroki Mori, Noriaki Sano, Synthesis of zeolite monolith with hierarchical micro/macropores by ice-templating and steam-assisted crystallization, *Chem. Eng. Trans.*, **32**, 2059-2064 (2013). DOI: 10.3303/CET1332344

Wiwut Tanthapanichakoon, Hajime Tamon, Kyuya Nakagawa, Tawatchai Charinpanitkul, Synthesis of porous materials and their microstructural control through ice templating, *Eng. J.*, **17**, 1-8 (2013) DOI: 10.4186/ej.2013.17.3.1

[学会発表](計 16 件)

Hajime Tamon, Koji Aotani, Hiroki Mori, Noriaki Sano, Synthesis of high-strength zeolite monolith with hierarchical micro-macropores by ice-templating, The 9th International Conference on Separation Science and Technology (ICSST11), 2011/11/5, Jeju (Korea)

Hajime Tamon, Hiroki Mori, Hiroaki Watanabe, Takuya Akatsuka, Noriaki Sano, Synthesis of zeolite fibers by ice-templating, 14th Asia Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCHE 2012), 2012/2/24, Singapore

Hajime Tamon, Koji Aotani, Hiroki Mori, Noriaki Sano, Synthesis of high-strength zeolite monolith by steam-assisted crystallization, Interfaces Against Pollution 2012 (IAP2012), 2012/6/12, Nancy (France)

Hajime Tamon, Control of morphology and nanostructure of porous materials, KICHE 2012 Annual Meeting, 2012/10/26, Busan (Korea)

Hajime Tamon, Takuya Akatsuka, Hiroki Mori, Noriaki Sano, Synthesis and characterization of zeolite monolith by ice-templating and steam-assisted crystallization, 19th Regional Symposium of Chemical Engineering, 2012/11/7, Bali (Indonesia)

Hajime Tamon, Synthesis of porous materials and their morphology control through ice-templating, The 5rd AUN/SEED-Net Regional Conference on Chemical Engineering, 2013/2/7, Pataya (Thailand)

Hajime Tamon, Takuya Akatsuka, Hiroki Mori, Noriaki Sano, Synthesis of zeolite monolith with hierarchical micro/macropores by ice-templating and steam-assisted crystallization, 11th International Conference on Chemical & Process Engineering (ICheaP-11), 2013/6/4, Milan (Italy)

Hajime Tamon, Takashi Iwaya, Hiroki Mori, Noriaki Sano, Synthesis of zeolite fibers by ice-templating and steam-assisted crystallization, 9th World Congress of Chemical Engineering (WCCE9), 2013/8/19, Seoul (Korea)

岩谷 崇, 渡辺 寛明, 森 弘喜, 佐野 紀彰, 田門 肇, 水蒸気結晶化法を用いたシリカライト繊維の作製, 化学工学会 第 43 回秋季大会, 2011/9/14, 名古屋工業大学 (名古屋)

岩谷 崇, 森 弘喜, 佐野 紀彰, 田門 肇, 水蒸気結晶化法を用いたゼオライト繊維の作製, 第 25 回日本吸着学会研究発表会, 2011/11/12, 沖縄産業支援センター (那覇)

岩谷 崇, 佐野 紀彰, 田門 肇, 一方向凍結と水蒸気結晶化を用いたゼオライト繊維の作製と特性評価, 化学工学会 第 77 年会, 2012/3/15, 工学院大学 (東京)

田門 肇, 岩谷 崇, 佐野 紀彰, 水蒸気結晶化法を用いたゼオライト繊維の作製, 分離技術会年会2012, 2012/6/2, 関西大学 (大阪)

乗本達彦, 佐野 紀彰, 田門 肇, 一方向凍結と水蒸気結晶化を用いたマクロ/ミクロ階層構造ゼオライトの作製, 第26回日本吸着学会研究発表会, 2012/11/15, 産業総合研究所 (つくば)

田門 肇, 乗本達彦, 佐野 紀彰, 一方向凍結と水蒸気結晶化を用いたマクロ/ミクロ階層構造ゼオライトの作製, 分離技術会年会2013, 2013/5/24, 日本大学 (千葉)

田門 肇, 乗本達彦, 佐野 紀彰, 一方向凍結と水蒸気結晶化を用いたゼオライトモノリスの作製と特性評価, 化学工学会第45回秋季大会, 2013/9/17, 岡山大学 (岡山)

田門 肇, 岩谷 崇, 佐野 紀彰, 水蒸気結晶化によるゼオライト繊維の作製と特性評価, 第27回日本吸着学会研究発表会, 2013/11/22, 千葉大学 (千葉)

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕
出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕
なし

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田門 肇 (TAMON, Hajime)
京都大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号: 30111933

(2) 研究分担者

佐野 紀彰 (SANO, Noriaki)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号: 70295749

鈴木 哲夫 (SUZUKI, Tetsuo)
京都大学・大学院工学研究科・助教
研究者番号: 50243043

(3) 連携研究者

なし