

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：24403

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25600047

研究課題名(和文) 電解法による局所pH制御を利用したゼオライト薄膜の選択的合成

研究課題名(英文) Selective Synthesis of Zeolite Thin Films using Local pH Control by Electrolysis

研究代表者

八木 俊介 (Yagi, Shunsuke)

大阪府立大学・21世紀科学研究機構・講師

研究者番号：60452273

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、ゼオライトの薄膜を基板上に選択的に得る方法として、電解法による局所pH制御を利用した手法について検討を行い、その結果、この方法により結晶性シリカの薄膜を析出させることができた。この方法では、均一なゼオライト薄膜を得ることはできなかったが、水熱合成法と電解法を組み合わせた新しい合成手法の可能性を示した。また別の手法として、電気泳動法や物理的な塗布による膜化を検討した。さらに、ゼオライト膜に遷移金属カチオン種を担持させることにより、酸化還元反応に対して活性な薄膜を得ることができた。すなわち、遷移金属担持ゼオライト膜はエネルギー貯蔵用材料や触媒材料などとして利用可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：In the present work, a synthesis method using a local pH control by electrolysis was investigated for the synthesis of zeolite thin films selectively on substrates. As a result, crystalline silica thin films were obtained by this method. Although it was difficult to obtain homogeneous zeolite thin films, possibilities of this novel synthesis method combining hydrothermal synthesis and electrolysis was exhibited. Electromigration and simple application were also examined for the formation of zeolite films. Furthermore, it was shown that zeolite films modified with transition metal ions are active for redox reactions, which can be used for energy storage and catalysis.

研究分野：材料電気化学

キーワード：水熱合成 電解合成 局所pH制御 遷移金属カチオン 酸化還元反応

1. 研究開始当初の背景

無機マイクロポラス材料の代表格であるゼオライトは非常に多くの種類が存在する。最も単純なものは二酸化ケイ素からなる骨格を基本とし、4 価のケイ素の一部をそれより小さな価数のカチオン (例えば 3 価のアルミニウム) に置き換えることによって結晶格子全体が負に帯電し、電荷のバランスをとるために骨格の微細孔内に Na^+ や Mg^{2+} などのカチオンを取り込むことができる。ゼオライトを膜化したゼオライト膜は、放射性元素の分離や希少金属資源の回収、 CO_2 分離膜、固体電解質材料などの用途に幅広く使用でき、世界的にも注目されている。類似した特性を有する有機高分子膜に比べても機械的強度、耐熱性、耐薬品性および膜分離性能の観点から優位性がある。しかしながら、水熱合成による簡単なゼオライト粉末の合成と異なり、ゼオライトを隙間なく緻密に生成させる必要のあるゼオライト薄膜の合成は非常に難しい。これまでも乾式あるいは湿式法による合成において、結晶の使用、担持体の表面修飾など様々な手法が試されているが、どれも小さな面積にマイクロオーダーの比較的厚い膜しか形成できておらず、膜形成の再現性が確認されていない報告も多い。

2. 研究の目的

電解法を用いて局所的に pH を制御することにより、無機マイクロポラス材料を基板に選択的に合成する新しい湿式プロセスの可能性について検討する。電解法による局所的な pH の制御を利用したプロセスは、 ZnO などの酸化物半導体薄膜の合成法として広く知られているが、本研究ではこの技術に応用し、常圧では合成されない無機マイクロポラス材料、特にゼオライトの合成に挑戦する。

3. 研究の方法

通常、ゼオライト粉末の液相合成には 200 程度の【高温】、十数気圧程度の【高圧】、pH 11~13 程度の【高 pH】の 3 つの条件が必要である。従来の水熱合成法では、反応溶液中のいずれの場所でもこれら 3 つの条件が満たされるため、あらゆる箇所でゼオライト粉末が析出する。これは粉末状のゼオライトを

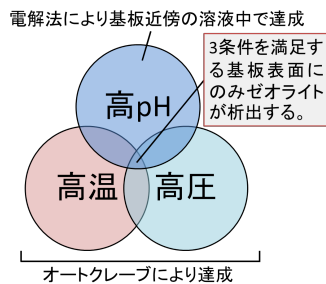


図1. ゼオライト析出のために必要な3つの条件. これらのうち1つの条件(高 pH)を外部電源を用いて制御する。

大量に得る方法としては優れているが、もし浴中で粉末状ゼオライトの生成を避け、緻密なゼオライト薄膜を合成したい場合には適切な方法ではない。これに対し本研究の方法では、ゼオライト合成に必要な【高温】、【高圧】、【高 pH】の 3 つの条件のうち、【高温】、【高圧】の 2 つの条件をオートクレーブによりあらかじめ達成する (図 1)。その後これらの条件を保ちながら、電解法による局所 pH 制御を利用して基板近傍の溶液 pH を上昇させることにより、ゼオライト薄膜を基板にのみ選択的に析出させる。

一般的な電解法では例えば、金属イオンを還元し金属析出物を得たり、基板を直接酸化したりして酸化物を得る。一方で本プロセス (図 2) は、水の還元反応 ($2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$) あるいは硝酸イオン NO_3^- の還元反応 ($\text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 2\text{OH}^-$) をポテンシostatなどの外部電源を用いて進行させることにより、作用電極基板近傍の溶液 pH のみを上昇させて、加水分解反応で間接的にゼオライト薄膜を得る。対極では水素イオン H^+ を放出する水の酸化反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)、あるいは作用極で生じた亜硝酸イオン NO_2^- の酸化反応 ($\text{NO}_2^- + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$) が進行するため、浴全体の平均の pH はほとんど変化せず、基板表面以外ではゼオライトは析出しないと期待できる。また印加電圧や電流値を制御することで還元反応の速度ならびに、その結果生じる基板近傍の溶液 pH の分布を人為的に制御することができる利点がある。

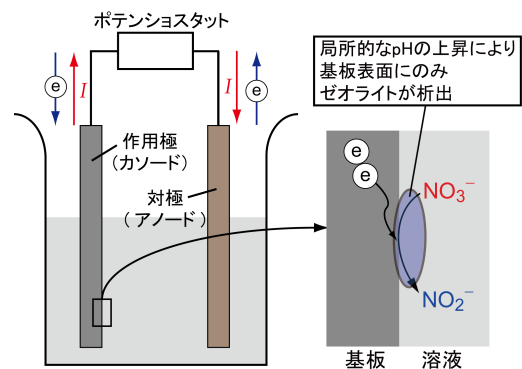


図2. オートクレーブ内における電解法を利用したゼオライト薄膜の選択的析出の模式図。

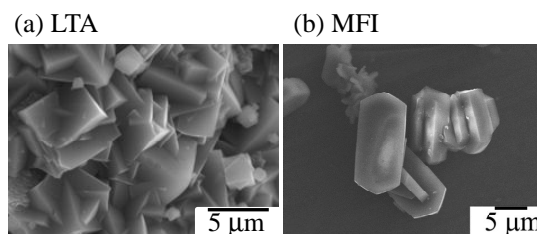


図3. 水熱合成法により析出させた (a) LTA 型、(b) MFI 型ゼオライトの SEM 像。

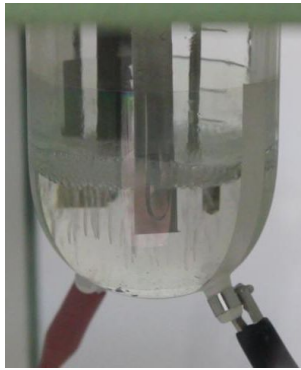


図4. 試作したオートクレーブ電解装置.

4. 研究成果

本研究ではまず、予備実験として水熱合成法によるゼオライト粉末の合成を行い、電解法へと応用するための最適条件の探査を行った。図3は、水熱合成法により合成したLTA型およびMFI型のゼオライト粉末のSEM像である。また同時にオートクレーブ容器内で電解を行うための装置を試作した(図4)。図に示すように、当初は内部の様子を観察しやすくするために耐圧ガラス容器を用いていたが、耐久性の観点から後にステンレス容器に変更した。図5は、この装置を用いて銅電極上に析出させた、結晶性シリカの走査型電子顕微鏡像である。この結果はすなわち、本手法を用いてゼオライト骨格の主成分である結晶性シリカを析出させることが可能であることを示している。

以上の成果が得られてからしばらくは、析出膜の均一性向上のための条件最適化を進めていたが、思うような効果が得られなかった。そこで、他に二つのゼオライト薄膜の形成法について検討を進めた。一つはゼオライト粉末を分散させた溶液中に基板を浸漬し、電気泳動法によって薄膜を形成する方法であり、もう一つはゼオライト粉末のペーストを作製して物理的に塗布する方法である。特に電気泳動法によって薄膜を形成する場合、電圧を適切に制御すると、粉末の形状や粒度分布にもよるが、緻密な膜が得られることを明らかにした。図6は電気泳動法によりシリ

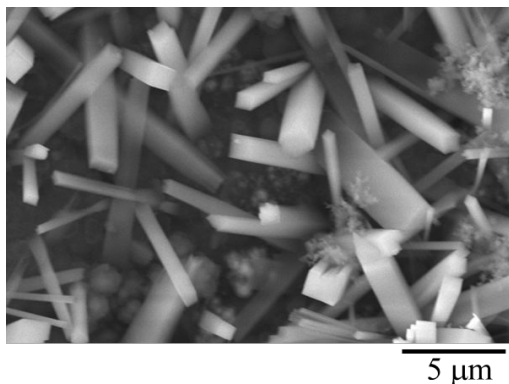


図5. 電解法により析出させた結晶性シリカ析出物の走査型電子顕微鏡像.

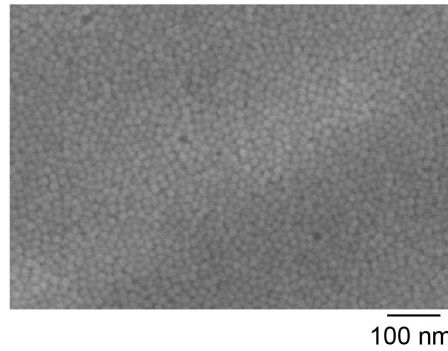


図6. 電気泳動法によりグラッシーカーボン電極上に配列させたシリカナノ粒子の走査型電子顕微鏡像. 電圧 300 V, 処理時間 1.5 min.

カナノ粒子を配列させたグラッシーカーボン電極表面の走査型電子顕微鏡像であり、非常に緻密な膜が得られていることがわかる。しかしながらこの方法を用いた場合、原料粉末の形状や粒度分布に最終的な膜の緻密度が大きく影響されるので注意が必要である。

本研究ではさらに、ゼオライトの細孔内にあらかじめ Cu^{2+} イオンや Ag^+ イオンなどの酸化還元反応に対して活性な遷移金属イオン種を導入し、上述の方法と組み合わせることで電気化学的に活性なゼオライト膜を得ることに成功した。図7は Cu^{2+} イオン、 Ag^+ イオン、 Na^+ イオンをミクロ孔中に担持させた LTA 型ゼオライトのサイクリックボル

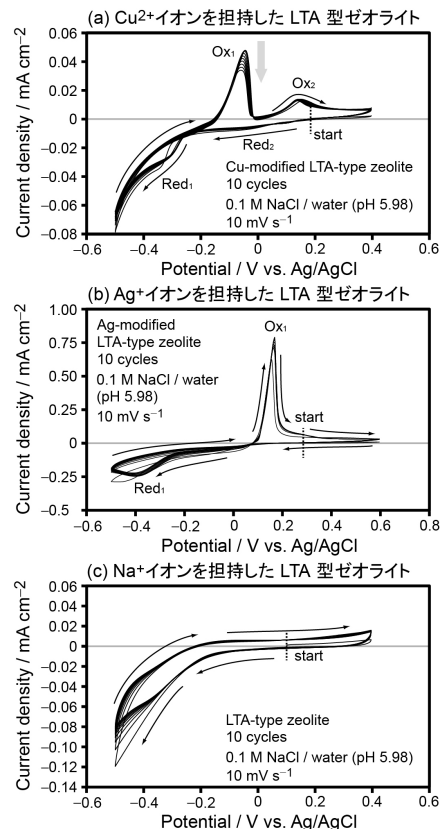
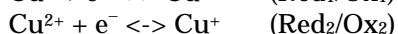
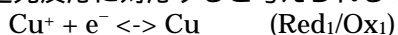


図7. (a) Cu^{2+} イオン, (b) Ag^+ イオン, (c) Na^+ イオンを担持させた LTA 型ゼオライトのサイクリックボルタモグラム.

タモグラムである。Na⁺イオンを担持させた場合(図 7c), 明確な酸化還元ピークは見られなかったが, 遷移金属イオンである Cu²⁺イオンを担持させた場合(図 7a)は2つの大きな酸化ピーク(Ox₁, Ox₂)と大きな還元ピーク(Red₁), そして非常に小さな還元ピーク(Red₂)が見られた。これらはそれぞれ下記の酸化還元反応に対応すると考えられる。



10 サイクルを繰り返してもボルタモグラムの形状はほとんど変わらなかったことから, ミクロ孔中に取り込んだ Cu²⁺イオンは繰り返し還元・析出が可能であることがわかる。また Cu²⁺イオンの代わりに Ag⁺イオンを担持させて同様の実験を行ったところ, 図 7b に示すように Ag⁺/Ag レドックス対に対応する酸化還元ピーク(図 7b Red₁/Ox₁)がみられた。実験条件は, LTA 型ゼオライトに担持させた金属カチオン種が異なるのみで, 電解液や対極・参照極, 温度などの条件はすべて同じである。すなわち, 担持させる金属カチオン種を変化させることによって, 異なるレドックス対を利用することができ, 酸化還元電位を制御できることを明らかにした。この遷移金属イオン担持ゼオライト膜はエネルギー貯蔵用材料や触媒材料などとして利用できる。またこの方法を利用して, ゼオライト細孔内における遷移金属イオンの還元を進行させることで, 遷移金属ナノ粒子の合成が可能ではないかと考えているが, そのためには今後細孔内における遷移金属イオンの還元反応がどのような機構で進行するのかを詳細に検討する必要がある。

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)

[学会発表](計2件)

1. 坂元 宏彰, 八木俊介, 阪本 康弘, 中平 敦, “ゼオライト細孔内に導入したカチオンの酸化還元挙動”, 2014 年電気化学秋季大会, 2014 年 9 月 27 日, 北海道大学(北海道)
2. 坂元 宏彰, 八木俊介, 阪本 康弘, 中平 敦, “電解法によるゼオライトの水熱合成反応制御”, 2013 年電気化学秋季大会, 2013 年 9 月 28 日, 東京工業大学(東京)

6. 研究組織

(1)研究代表者

八木 俊介 (YAGI, Shunsuke)

大阪府立大学・21 世紀科学研究機構・講師

研究者番号: 60452273