

1. 背景

本研究では、ゼオライトを用いた CO₂ 気体分離膜の研究開発を行っており、多くのゼオライトは約 0.2nm~1.0nm 程度の細孔径と空洞を持っており、混合物質中の物質を分子径の違いで分離を行うことができる。中でも、DD3R ゼオライト結晶を薄膜化し、CO₂ 気体分離膜として CO₂ と CH₄ を選択的に分離することができる DD3R ゼオライト膜の研究開発を行った。

DD3R 結晶の合成には、骨格構造を決定する構造規定剤として 1-アダマンタンアミン(以下 ADA)が必要であり、この ADA は水に不溶なため、ADA を分散させる溶媒が必要であった。これまではエチレンジアミン(以下 EN) が用いられていたが、フッ化カリウム(以下 KF) を用いても DD3R 結晶・膜の合成が可能であることが報告されている^{[2][3]}。またフッ化物イオン(F)の効果として、ゼオライトの原料となるシリカの溶解を促すこと、結晶の核生成を高めることや ADA の分散を促すと報告されている^{[1][2][3]}。

2. DDR型ゼオライトの特徴

骨格構造が DDR 型に属するゼオライトには、DD3R、ZSM-58、Sigma-1 などがある。DDR 型のゼオライトは Si、O 分子が繋がった酸素八員環構造を有し、細孔径が 0.36×0.44nm であり、CO₂ 分子径(0.33nm) より大きく、CH₄ 分子径(0.38nm) より小さいため、分子ふるい効果によって気体を分離させる。

3. 目的

本研究では、KF・ADA が低濃度である組成での膜合成を行い、合成範囲の拡大を目的とする。KF 以外のアルカリ金属のフッ化物、塩化物、臭化物、ヨウ化物を溶媒として用いて結晶合成・膜合成を行い、溶媒を変更した条件での DD3R 結晶合成の影響を確かめ、新規合成方法の開発を行うことを目的とした(表 1 に溶媒の性質を示す)。

また、溶媒を使用しないことで、合成手順を 1 工程省略できる利点から、溶媒を使用しない膜の新規合成方法の開発を行うことを目的とした。

本研究の最終目的として、DD3R ゼオライトの膜性能の向上(競合発生する SGT 結晶の抑制)・

表 1 使用薬品について

化合物名	モル質量 [g/mol]	陽イオンへのなりやすさ	電気陰性度	水溶液中の挙動	ゼオライト合成の報告例
フッ化カリウム	58.1	K > Na	F ₂	K ⁺ 、F ⁻ に電離	KF、NaF などアルカリ源、フッ化物源として、ゼオライトの合成に使用される。塩化物、臭化物、ヨウ化物を添加し DDR 結晶を合成した例は現時点ではない。また NH ₄ ⁺ などフッ化物源のみ必要とする条件では、必ずしもアルカリ金属の化合物ではなくてもゼオライトは合成されることが分かっている。
塩化カリウム	74.6		K ⁺ 、Cl ⁻ に電離		
臭化カリウム	119.0		K ⁺ 、Br ⁻ に電離		
ヨウ化カリウム	166.0		K ⁺ 、I ⁻ に電離		
フッ化ナトリウム	42.0		Na ⁺ 、F ⁻ に電離		
塩化ナトリウム	58.4		Na ⁺ 、Cl ⁻ に電離		
臭化ナトリウム	102.9		Na ⁺ 、Br ⁻ に電離		
ヨウ化ナトリウム	149.9	Na ⁺ 、I ⁻ に電離			

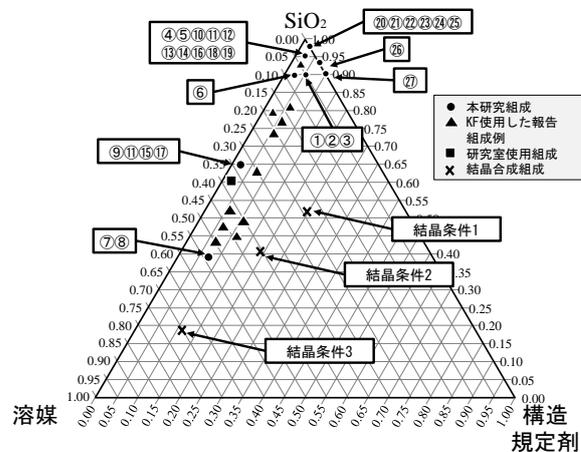


図 1 結晶合成・膜合成組成三組成図

合成範囲の拡大・新たな合成方法の開発を目的としている。

4. 結晶合成方法 ・ 評価方法

合成範囲は ADA、SiO₂、溶媒からなる三組成図を参考に組成を決定し、結晶合成を行った組成を図 1 に示す。結晶合成は 3 条件で行った。結晶条件 1=ADA : SiO₂ : 溶媒 : H₂O=0.47 : 1 : 0.5 : 80、結晶条件 2=ADA : SiO₂ : 溶媒 : H₂O=0.47 : 1 : 1.0 : 80、結晶条件 3=ADA : SiO₂ : 溶媒 : H₂O=0.47 : 1 : 3.0 : 80 とする。まず蒸留水に溶媒を溶解させ、その溶液に ADA を添加し超音波を 1 時間行い、水溶液中に分散させた。この溶液に SiO₂ を添加し、原料溶液とする。原料溶液に核となる種スラリー添加を行い、48 時間・150℃で水熱合成を行った。全条件温度・時間・添加種スラリーは一定とする。熱焼成は ADA を除去するた

め 700°C、28 時間で行った。結晶の評価は、まず走査型電子顕微鏡 (Fe-SEM) にて、結晶形状の確認、混晶状態を確認する。次に X 線回析装置 (XRD) を用いて、合成された結晶の構造の同定を行う。上記の方法で DD3R 結晶と判断した結晶を熱焼成し、構造中の ADA を除去する。これにより、2 工程で DD3R と判断された結晶においても、熱焼成を行うことで、DD3R 結晶中の不純物により色に変化する。これらの 3 工程で最終的に DD3R 単結晶か判断した。

5. 膜合成方法・評価方法

合成範囲は ADA、SiO₂、溶媒からなる三組成図を参考に組成を決定し、膜合成を行った組成を図 1 に示す。原料溶液の作成方法は結晶と同様である。次に種スラリーを塗布した多孔質アルミナ支持体 (10cm) に原料溶液を投入し、24 時間・150°C で水熱合成を行った。膜細孔内の ADA 除去のため、オゾン焼成を 200°C、24 時間、濃度約 130g/m³で行った。本研究において、膜性能は CO₂ の圧力当たりの透過速度 [mol/m²・s・Pa] および、CH₄ 透過速度に対する CO₂ 透過速度比である分離係数 [-] で評価した。また Fe-SEM にて膜表面の結晶形状確認を行った。

表 2 条件 1・2 合成結果

No.	Solvent	Molar Ratio				NaOH	pH	SEM	XRD	Calcination				
		ADA	SiO ₂	Solvent	H ₂ O									
1	KF	0.47	1	0.25	80	-	10.81	DD3R	混晶	-				
2	KCl						10.83	DD3R	混晶	-				
3	KBr						10.99	SGT含む	混晶	-				
4	KI						11.26	DD3R	DD3R	灰色に変化				
5	KF			11.61			DD3R	DD3R	灰色に変化					
6	KCl			10.21			DD3R	DD3R	灰色に変化					
7	KBr			11.28			DD3R	DD3R	灰色に変化					
8	KI			11.18			DD3R	DD3R	灰色に変化					
No.	Solvent	組成				NaOH	pH	SEM	XRD	Calcination				
ADA	SiO ₂	Solvent	H ₂ O											
9	NaF	0.47	1.0	0.25	80	-	10.73	SGT含む	混晶	-				
10	NaCl						11.29	DD3R	混晶	-				
11	NaBr						11.05	DD3R	混晶	-				
12	NaI						11.54	SGT含む	混晶	-				
13	NaF			10.59			SGT含む	混晶	-					
14	NaCl			10.28			DD3R	DD3R	灰色に変化					
15	NaBr			11.28			SGT含む	混晶	-					
16	NaI			11.30			SGT含む	混晶	-					
No.	Solvent	組成				NaOH	pH	SEM	XRD	Calcination				
ADA	SiO ₂	Solvent	H ₂ O											
17	KF	0.47	1.0	0.25	80	0.1wt%	12.06	SGT含む	混晶	-				
18	KCl						11.57	SGT含む	混晶	-				
19	KBr						12.15	DD3R	DD3R	灰色に変化				
20	KI						12.23	DD3R	DD3R	灰色に変化				
21	KF						12.11	DD3R	DD3R	白色				
22	KCl						12.08	DD3R	DD3R	白色				
23	KBr			12.70			SGT含む	混晶	-					
24	KI			12.49			DD3R	DD3R	白色					
25	NaF			0.47			1.0	0.25	80	0.1wt%	11.74	SGT含む	混晶	-
26	NaCl										11.77	SGT含む	混晶	-
27	NaBr										12.21	DD3R	DD3R	灰色に変化
28	NaI										11.83	DD3R	DD3R	灰色に変化
29	NaF	11.97	DD3R		DD3R	白色								
30	NaCl	11.94	DD3R		DD3R	灰色に変化								
31	NaBr	12.74	DD3R		DD3R	灰色に変化								
32	NaI	12.52	DD3R		DD3R	白色								

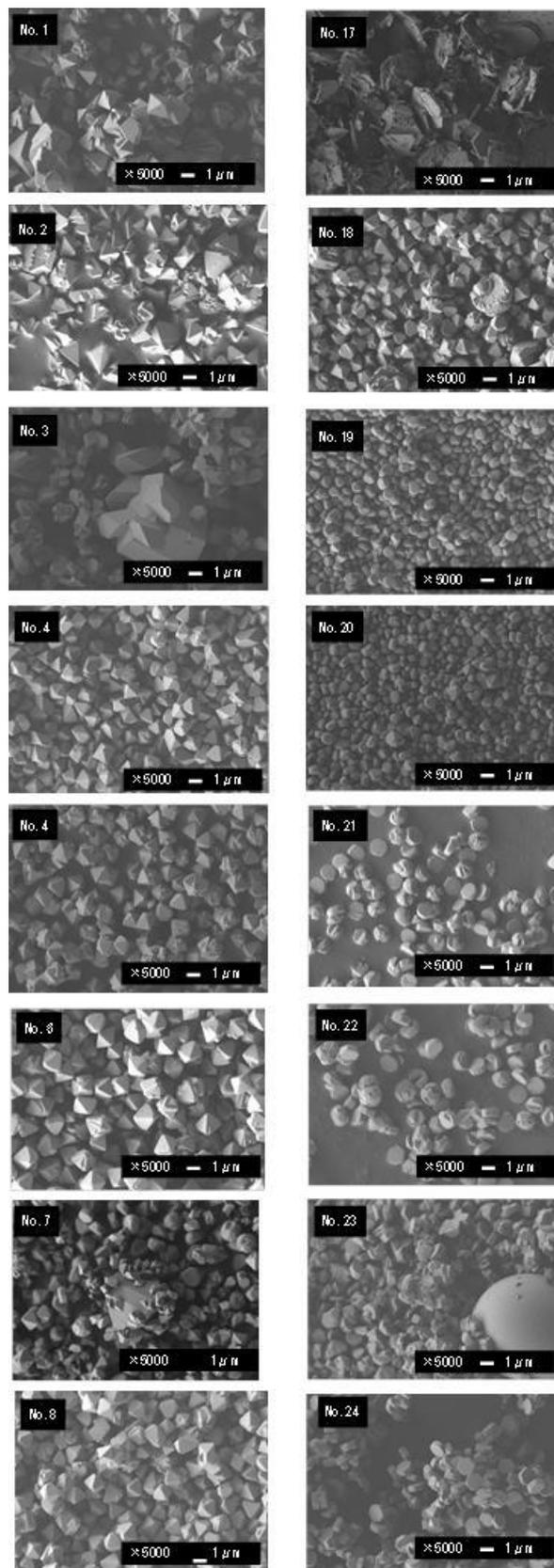


図 2 カリウムの化合物を使用した NaOH 添加無と有

6.結晶合成結果および考察

6.1. NaOH 添加なしと添加有合成

図2にK系でのSEM観察結果、表2に合成結果の一覧を示す。結果全ての系で、DD3R結晶が確認された。しかしNaOHを添加していない系でDD3R単結晶が得られない。NaCl、NaBr、NaIで結晶形が丸くなった。NaOH水溶液の添加を行い、原料溶液のpHを高くすることで、DD3R単結晶で合成が行えること参考に、NaOH水溶液の添加を行い、全ての系で結晶形が六角形状のDD3R結晶が得られた。溶媒を変更し合成を行ったが、合成に関して遜色は見られないことが示唆された。アルカリ源を添加することで、混晶となる系が減少していることから、アルカリ金属の存在量によって結晶形が変化していると考えている。また熱焼成を行い、結晶の色の変化が見られない系、No.21、22、24、29、32ではDD3R単結晶が合成することが可能となった。またフッ化物イオン(F)はADAの分散を促すと報告されていたが^[2]、塩化物、臭化物、ヨウ化物へと変化するにつれ、構造規定剤の分散に時間を要してしまう欠点があることが分かった。

6.2. 加温結晶合成及びモル比増加結晶合成

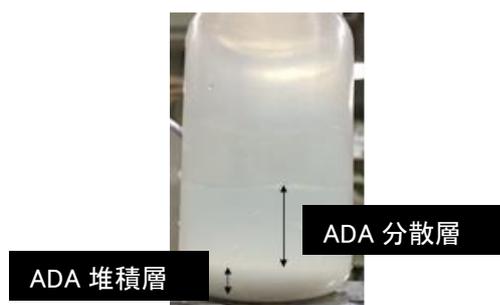


図3 原料溶液の分散状態(KI/SiO₂=1)

表2 条件2、条件3合成結果

No.	Solvent	組成				NaOH	pH	SEM	XRD	Calcination
		ADA	SiO ₂	Solvent	H ₂ O					
33	KBr	0.47	1.0	1.0	80	Not	11.52	DD3R	混晶	灰色に変化
34	KI						11.54	DD3R	混晶	灰色に変化
35	NaBr						11.47	DD3R	混晶	灰色に変化
36	NaI	11.48	DD3R	混晶	灰色に変化					
33	KF	0.47	1.0	3.0	80	Not	10.41	DD3R	DD3R	灰色に変化
34	KCl						10.56	DD3R	DD3R	灰色に変化
35	NaF						10.62	DD3R	DD3R	灰色に変化
36	NaCl	11.53	DD3R	混晶	灰色に変化					

図3に原料溶液の分散状態を示す。表2に条件2、3の結果を示す。結晶合成において、ADAが分さしきれない状態があり、このため、SGTの発

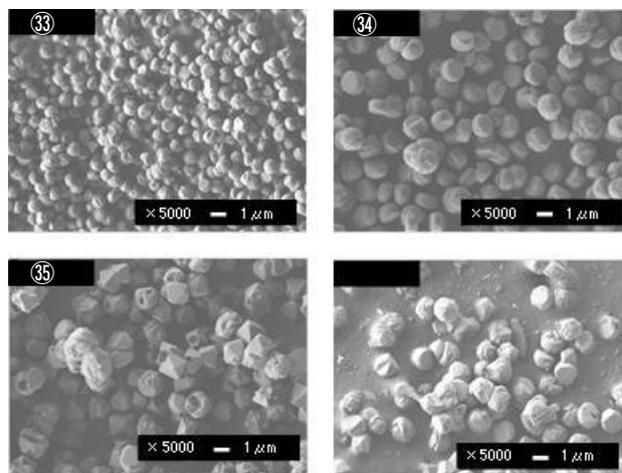


図4 溶媒/SiO₂=3に増加させた系

生につながっていると考え、ADA分散時に加温を行い、分散を促進させて合成を行った。しかし加温を行ったが合成結果は変化しなかった。これにより、SGTの合成にADAの分散状態はSGTの発生要因とは関係がないことが示唆された。

これまでの比較的良い結果が出ている、KF、

表3 KFを使用した合成条件および透過試験結果

No.	Solvent	pH	Before Calcination	Before Calcination	O ₂ Permeance [×10 ⁻⁶] [mol/m ² ·s·Pa]	Separation factor α
			DD3R Weight [g/m ²]	DD3R Weight [g/m ²]		
①	KF	10.50	92.5	88.4	0.44	574
②		10.58	96.0	93.9	0.11	346
③		10.69	60.5	58.0	11	74
④		10.79	64.7	61.8	16	422
⑤		10.81	64.6	62.7	23	408
⑥		10.82	78.6	75.9	16	46
⑦		9.67	67.6	63.5	0.15	310
⑧		9.62	76.7	70.7	0.5	501
⑨		10.65	27.2	26.0		

合成後溶液がゲル化し支持体表面をDD3Rで覆えていない

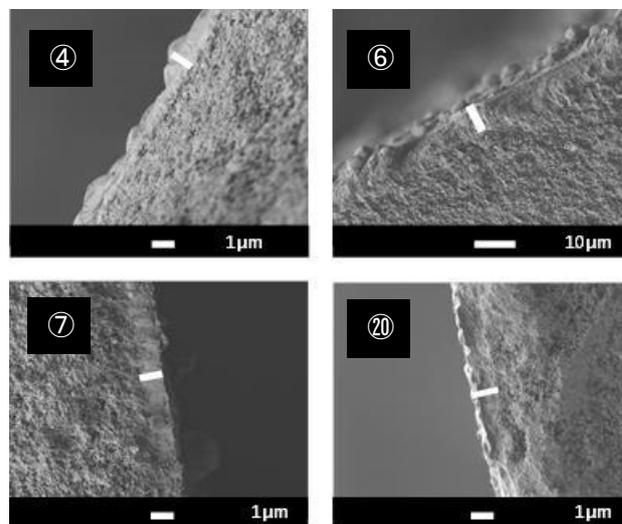


図5 膜断面

KCl、NaF、NaCl を用いて、溶媒/SiO₂=3 にして合成を行い、溶媒が高濃度となるのが、結晶形、SGT の発生状態に関係あるのか確認するため実験を行った。溶媒を高濃度にすることで、結晶形が丸みを帯びていることが確認できた。しかし、NaOH を添加した条件とは異なり、六角形状には変化していない。NaOH を添加することで、結晶形が変化し、SGT の発生抑制となることが改めて示唆された。

7. 膜合成結果および考察

7.1. KF を用いた膜合成

表 3 に合成条件と合成結果、図 5 に膜断面図、図 6 に膜表面観察結果を示す。表面の No.④⑤において、透過速度が速く、分離係数も高い、これまでの研究で製膜されてきた膜と同程度の性能が確認された。KF は溶媒として作用し、F が ADA と結合し OH との結合を抑制すること^[1]ができ、合成が促進されていた。合成に使用する溶媒、ADA を約 5~7 倍程度低減でき、透過速度を改善できる組成である。KF を使用した系で No.④⑦では膜厚の変化は見られなかったが、No.⑥で KF の量を増加させた系では、No.④⑦の膜厚の 2 倍程度になっていた。しかし透過速度は 10⁷ mol/m²・s・Pa と変化していないことから、膜厚は透過速度に関係していないと考えている。膜表面上の SGT の量、焼成状態が大きく関係していると考えている。No.⑩膜表面は一面 SGT に覆われており、断面を観察すると、膜厚は約 2μm 程度で変化がないことが確認された（以下、膜厚に関しては考慮しない）。

7.2. 溶媒を変更した膜合成

アルカリ金属の塩化物、臭化物、ヨウ化物を溶媒として膜合成を行った。これまでと同等の透過速度が確認でき (KI、NaI 以外)、確認できなかった系においても、膜表面に少ないが DD3R 結晶面が存在していた。よって溶媒を変更した系でも KF と同様に合成が行えることが示唆された。

7.2. 溶媒を使用しない膜合成

表 5 に試験結果を示す溶媒を使用しない膜合成を行った。No.⑬でこれまでと同等の CO₂ 透過速

表 4 溶媒を変更した合成条件および透過試験結果

No.	Solvent	pH	Before Calcination DD3R Weight [g/m ²]	Before Calcination DD3R Weight [g/m ²]	CO ₂ Permeance [× 10 ⁻⁶] [mol/m ² ・s・Pa]	Separation factor
						α
④	KCl	10.76	49.1	46.3	21	536
⑤		10.79	28.4	26.7	合成後溶液がゲル化し支持体表面を DD3R で覆っていない	
⑫	KBr	11.19	74.4	71.2	14	124
⑬	KI	10.98	72.7	71.3	0.46	3
No.	Solvent	pH	Before Calcination DD3R Weight	Before Calcination DD3R Weight	CO ₂ Permeance [× 10 ⁻⁶] [mol/m ² ・s・Pa]	Separation factor
						α
⑭	NaF	11.02	39.0	37.0	25	70
⑮		10.64	18.5	-	合成後溶液がゲル化し支持体表面を DD3R で覆っていない	
⑯	NaCl	10.80	50.3	47.7	28	136
⑰		10.79	25.1	24.1	合成後溶液がゲル化し支持体表面を DD3R で覆っていない	
⑱	NaBr	10.98	73.4	70.0	14	47
⑲	NaI	11.07	59.9	58.0	0.71	2

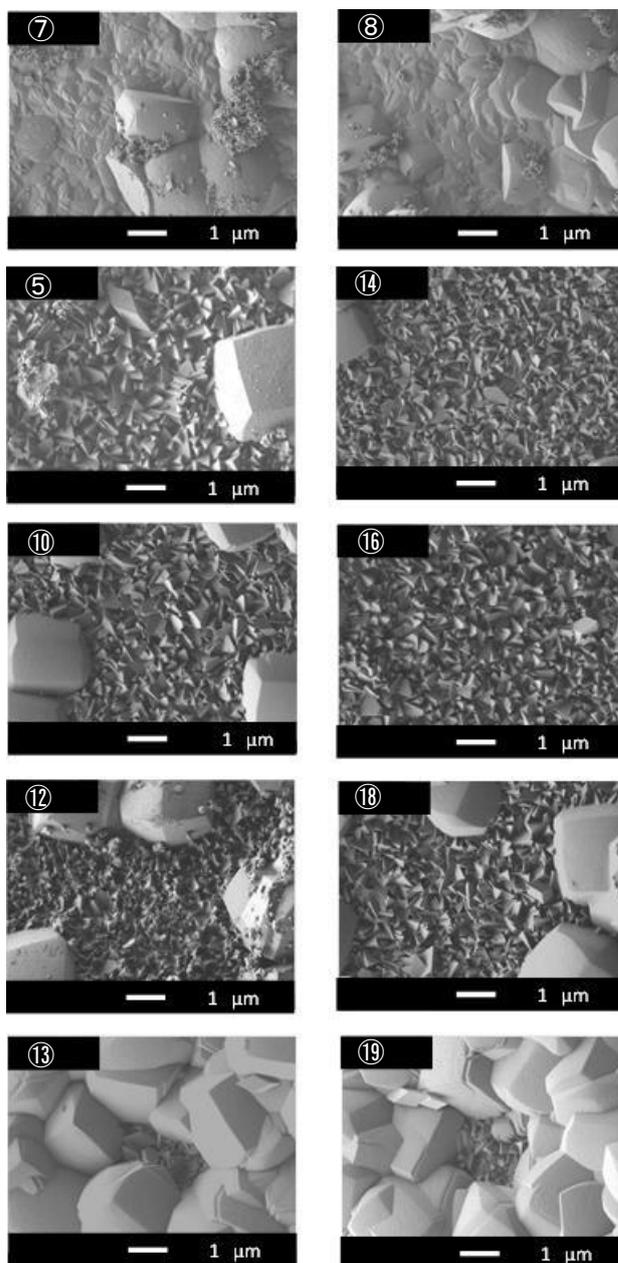


図 6 膜表面観察結果

度が確認され、溶媒を使用しないが ADA を分散することができ、DD3R 結晶が合成されることを明らかにした。しかし、性能が安定しないことが問題であり、溶媒を使用していないため、ADA が溶液中に分散しにくくなっていることが膜合成

表 5 溶媒使用しない合成条件および透過試験結果

No.	Solvent	pH	Before Calcination DD3R Weight [g/m ²]	Before Calcination DD3R Weight [g/m ²]	CO ₂ Permeance [$\times 10^{-3}$] [mol/m ² · s · Pa]	Separation factor	
						α	
⑨	Not	11.34	113.4	110.3	SGTで覆われている		
⑩		11.31	250.2	-	SGTで覆われている		
⑪		11.49	44.1	40.5	30	9	
⑫		11.46	54.1	52.8	13	118	
⑬		11.46	75.5	74.2	0.89	41	
⑭		11.25	22.9	-	SGTで覆われている		
⑮		11.59	63.6	-	合成後溶液がゲル化し支持体表面をDD3Rで覆えていない		
⑯		11.60	55.1	-	合成後溶液がゲル化し支持体表面をDD3Rで覆えていない		

を阻害すると考えている。原料溶液の濃度を変更し合成を行ったが、SGT 結晶が占有的に合成され、性能が確認できなかった。これらの組成は ADA が低濃度であり、ADA の量を変化させることで、膜性能が確認できると考えている。

7.3. 溶媒を高濃度にした膜合成、ADA を高濃度にした膜合成

表 3、4、中の⑨⑪⑮⑰は溶媒/SiO₂=0.026 を 20 倍にし、溶媒/SiO₂=0.526 とした系で高濃度となっている。支持体上の DD3R 結晶が合成促進され、SGT の発生が抑制できると考え溶媒を増加させた。結果、合成後の溶液がゲル化し、支持体上に

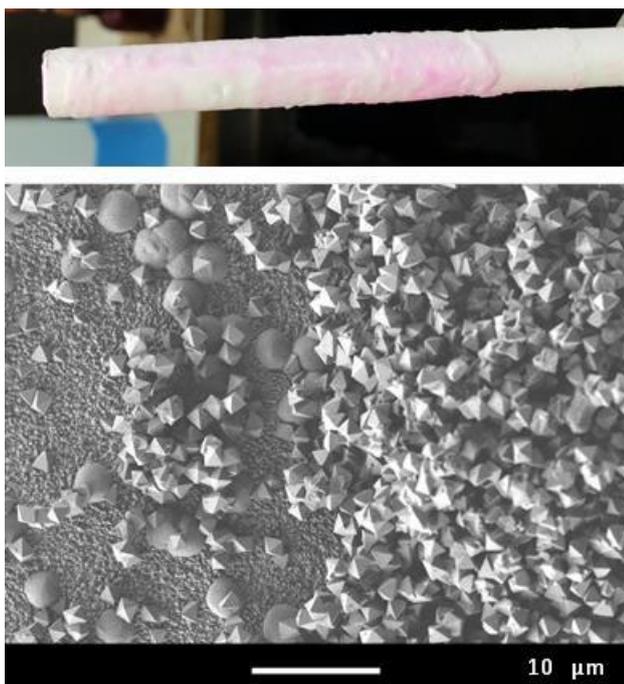


図 7 支持体上の結晶 (NaF 膜表面一例)

結晶が付着している状態が目視で確認できる (図 7 参照)。合成量自体が低減し、単成分試験を行っても CO₂ と CH₄ どちらも透過してしまう。合成後溶液がゲル化しているため、支持体上の結晶が成長しにくくなっていたと考えている。

表 5 中⑭⑰は DDR 結晶面を増加させるため、ADA のみ増加させ ADA/SiO₂=0.026 を 3、4 倍にし、ADA/SiO₂=0.079、0.105 とし合成を行った。ADA はどちらの系も分散していたが、合成後溶液がゲル化してしまった。合成量自体は変化していなかったが、単成分試験を行っても CO₂ と CH₄ どちらも透過してしまう結果となった。

8. まとめ

溶媒 (塩化物、臭化物、ヨウ化物) を変更し、DD3R 結晶を合成することができ、膜合成も行えることを明らかにし、新規合成方法の開発が行うことが可能となった。また、KF を使用した合成にて、膜合成範囲の拡大を行うことができた。

溶媒を使用せず、ADA が分散できることを明らかにし、膜合成を行うことが可能となった。今後の展望として、KF を用いた合成の条件 (温度・時間・分散条件・組成) を参考に溶媒の変更・溶媒無の合成を行っているため、条件の設定を変更することで性能が発現すると考えている。

9. 参考文献

- [1] Xiaolong Liu, Ugo Ravon, and Alain Tuel, Evidence for F-/SiO₂- Anion Exchange in the Framework of As-Synthesized All-Silica Zeolites Chem, Int. Ed. 2011
- [2] Canan G ucuyener, Johan Van den Bergh, Alberto Martinez Joarist, Pieter C.M.M. Magusim, Emiel J.M.Hesen, Jorge Gascon, Facile synthesis of the DD3R Zeolite, Chinese Journal of Materials Chemistry, p18386-18397, 2011
- [3] 米特許公報 特開 US2013/0064747
- [4] 公開特許公報 特開 536088
- [5] Mohammed A. Sanhoob, Oki Muraza, Synthesis of silicalite-1 using fluoride media under microwave irradiation, Microporous and Mesoporous Materials Revised, 12 January 2016