

AFX 型ゼオライトの結晶性細孔構造の評価

1. 研究目的

本研究では、CO₂分離吸着剤としてDDR型ゼオライトとAFX型ゼオライトの比較を行った。DDR型ゼオライトは細孔径が0.36×0.44nmであるため分子ふるい効果によってCO₂/CH₄混合ガスからCO₂を分離することが可能である。また、AFX型ゼオライトは細孔径が0.34×0.36nmであり細孔径がCO₂(0.33nm)に近いのでCO₂分離に適していると考えられる。

CO₂/CH₄やCO₂/N₂の混合ガスからCO₂分離する材料として上記のゼオライトは利用可能とされているが特にAFXは比較的報告が新しいため細孔構造など物性が明らかになっていない部分が多い。そのため本研究ではAFX型ゼオライトの物性を既存のDDR型ゼオライトと比較しAFXゼオライトの細孔構造評価を行うことを目的とした。

2. ゼオライトの結晶合成

本研究では、表1、表2、表3に示す合成条件にてゼオライトの合成を行った。合成時間は72時間、96時間とした。今回合成を行ったZSM-58ゼオライトはSi/Al比を∞と70とした。本研究では、Si/Al=∞のZSM-58をAll-SilicaZSM-58、Si/Al=70の様にAlを含有するZSM-58をAlZSM-58と呼称する。また、SSZ-16の転換合成に使用したFAUゼオライトのSi/Al比を7.3と15とした。また、今回合成を行ったSAPO-56のAl/Si比は2.0と2.5としている。

表1 ZSM-58 合成条件

sample	MTI/SiO ₂	NaAlO ₂ /SiO ₂	NaOH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	Si/Al	合成温度[°C]	合成時間[hour]
①	0.25	-	0.33	40	∞	160	72
②		0.014286			70		

表2 SSZ-16 合成条件

sample	DABCO-C4/SiO ₂	NaOH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	Si/Al	合成温度[°C]	合成時間[hour]
③	0.15	0.8	43	7.3	140	96
④				15		

表3 SAPO-56 合成条件

sample	DABCO-C4/SiO ₂	Al(OH) ₃ /SiO ₂	H ₃ O ₄ /SiO ₂	TrMA/SiO ₂	TBAOH/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂	合成温度[°C]	合成時間[hour]
⑤	0.3	2.0	2.5	0.7	4	115	180	96
⑥		2.5						

3. 結晶の同定

・X線回折

結晶化度やフレームワークの判別および混晶の把握をするためにX線回折を行った。まずZSM-58のX線回折パターンとIZAホームページ¹⁾に示されているX線回折パターンを比較したものを図1として示す。X線回折パターンのピーク位置が一致しているため、今回合成されたゼオライトはDDR型ゼオライトであると考えられる。しかし、①のピークでは20~25°の付近でピーク幅が大きくなっているため、②に比べて結晶の純度が低いと考えられる。また、All-SilicaZSM-58とAlZSM-58では、X線回折パターンに差少ないことがいえる。

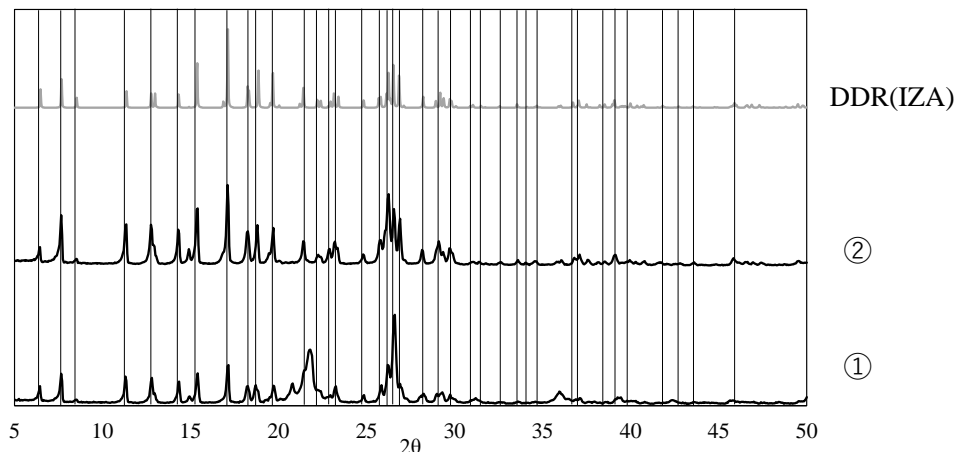


図1 ZSM-58のX線回折結果

次に、SSZ-16 と SAPO-56 の同定を行うために ZSM-58 の X 線回折結果と同様に IZA ホームページ¹⁾に示されている X 線回折パターンを比較したものを図 2 として示す。XRD ピークの位置を見ると、IZA に示されている AFX 型ゼオライトのピーク位置と一致しているため、今回合成したゼオライトは AFX 型ゼオライトであると考えられる。各ピーク位置での強度が IZA の AFX 型ゼオライトと違っているが、これは IZA に示されている AFX 型ゼオライトのピークは SAPO-56 を基に作られたであり、SSZ-16 とは試薬や合成手順が違うため、同じフレームワーク同士でピーク強度比に違いが出ていると考えられる。また、SAPO-56 の XRD ピークの位置を比較するとずれがある部分があるものの AFX 型ゼオライトのピーク位置と一致している箇所が多いため、AFX 型ゼオライトが得られていると考えられる。しかし、ピーク強度が弱いため、結晶化度が低く純度が低いと考えられる。

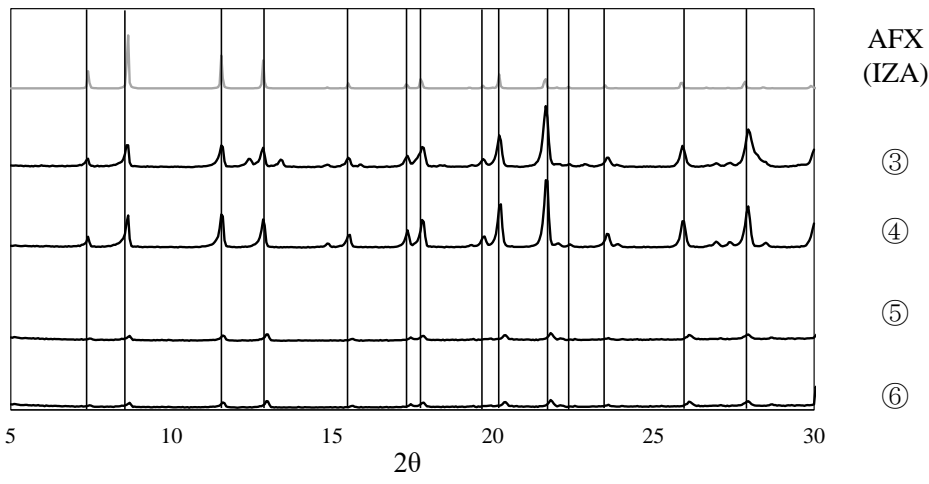


図 2AFX 型ゼオライトの X 線回折結果

・走査式電子顕微鏡による結晶の撮影

結晶のフレームワークを X 線回折によって把握したが、結晶の形状がそれぞれの目的のゼオライトであるか判別するために、走査式電子顕微鏡による撮影を行った。サンプルの撮影結果を図 3 に示す。

まず、ZSM-58 結晶の撮影された結晶形状を確認すると、All-SilicaZSM-58 に見られるプレート状の結晶およびの AlZSM-58 に見られる球形の結晶が確認できた。このことから、目的のゼオライトを得られているといえる。また結晶のサイズを見ると、①が約 4.2 μm、②が約 6.5 μm である。

次に ZSM-58 と同様に SSZ-16 結晶の形状を把握するために走査式電子顕微鏡で撮影した画像を確認した。撮影された結晶形状を確認すると、③、④ともに SSZ-16 に見られる六方晶系の結晶が確認できた。このことから、目的のゼオライトを得られているといえる。結晶のサイズを見ると、③が約 14 μm、④が約 4 μm である。モル比や合成時間、合成温度などの合成条件に違いがなく、Si/Al 比の違いだけで結晶サイズに変化が生じていることが確認できる。

最後に SAPO-56 結晶の形状を把握するために走査式電子顕微鏡で撮影した画像を確認した。撮影された結晶は、SAPO-56 に見られる六角形のプレート状の結晶となっていた。しかし、他 2 つのゼオライトと違い、結晶付近に別の物質が確認できる。このことから目的のゼオライトを得られているが不純物が混じっており純度は低いと考えられる。結晶のサイズを見ると、⑤が約 9.4 μm、⑥が約 4.8 μm であり、Si/Al 比以外の合成条件に違いがないのに対して結晶サイズに違いが生じている。SSZ-16 の結果とこの SAPO-56 の結果から、Si/Al は結晶サイズに影響を与える要因であると考えられる。

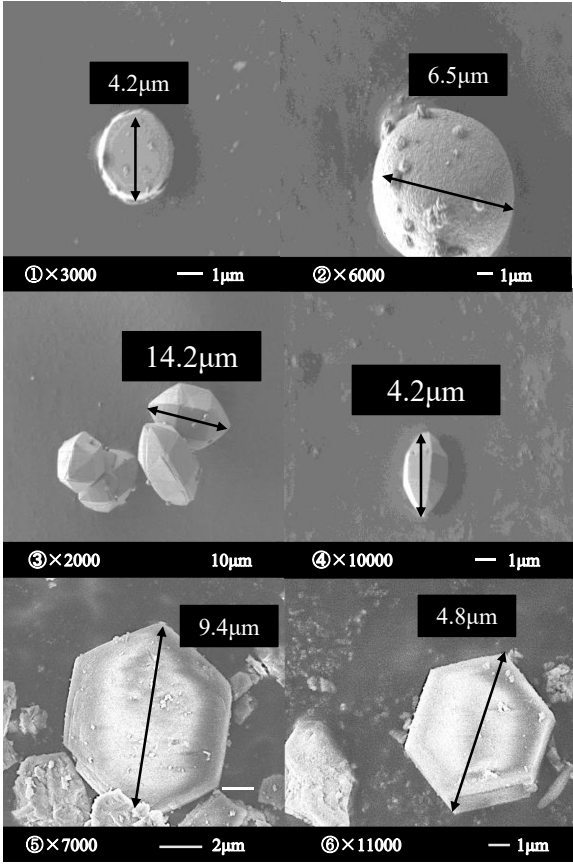


図 3 サンプルの走査式電子顕微鏡による撮影結果

4. 細孔特性の評価

・BET 比表面積

①～⑥の BET 比表面積および全細孔容積を表 4 として示す。BET 比表面積は④のサンプルが最も大きく、全細孔容積も大きいため吸着量が大きく吸着剤としての性能が期待できると考えられる。また、DDR 型ゼオライトと AFX 型ゼオライトを比較すると、BET 比表面積および全細孔容積ともに AFX 型ゼオライトである③、④が優位性を示していることから、分子を吸着させた際 AFX 型ゼオライトの方が、より多くの分子を吸着させることができると考えられる。

表 4 BET 比表面積および全細孔容積

Sample名	BET比表面積(m ² /g)	全細孔容積(cm ³ /g)
①	235	0.17
②	218	0.16
③	243	0.17
④	356	0.25
⑤	226	0.26
⑥	167	0.21

・吸着等温線

細孔構造の評価を行うために、77KN₂ 吸着等温線の測定を行った。吸着等温線は横軸が相対圧、縦軸が吸着量である。サンプルの吸着等温線を図 4 として示す。まず、ZSM-58 の吸着等温線は低圧部での立ち上がりが大きくある程度の吸着量に達した後吸着量が横ばいとなっていることが確認できる。これは、細孔径が吸着分子の直径に近いマイクロ孔を有しており、向かい合う細孔壁と吸着分子間でポテンシャル場が重なり、強い吸着エネルギーが発生していると考えられるため、低圧部での立ち上がりが大きくなっているといえる。²⁾このことから、本研究で作成した ZSM-58 結晶はマイクロ孔を有していることが考えられる。

次に SSZ-16 の吸着等温線について述べる。吸着等温線は低圧部での立ち上がりが大きくある程度の吸着量に達した後吸着量が横ばいとなっていることが確認できる。これは、ZSM-58 結晶と同様吸着分子に近いサイズの細孔径を有しているため低圧部での立ち上がりが大きくなっているといえる。このことから、本研究で作成した SSZ-16 結晶も ZSM-58 同様にマイクロ孔を有していると考えられる。また、ZSM-58 よりも吸着量が多くなっているが、これは、ZSM-58 の細孔径が 0.36×0.44nm であり SSZ-16 の細孔径が 0.34×0.36 であることから吸着質である N₂により近い細孔径を有しているため、吸着量が ZSM-58 に比べて多くなったと考えられる。また、Si/Al 比が 7.3 のものより 15 の方が、吸着量が多くなっている。

次に、SAPO-56 の吸着等温線について述べる。SAPO-56 の吸着等温線は低圧部での立ち上がりが他のゼオライトより小さく、吸着量が段階的に増加していることが確認できる。これは、低圧部ではマイクロ孔への吸着が発生し、その後違うサイズの細孔に吸着が発生していることを示している。このことから、本研究で合成された SAPO-56 はマイクロ孔以外の細孔が存在していると考えられるため、細孔形成が不完全であるといえる。

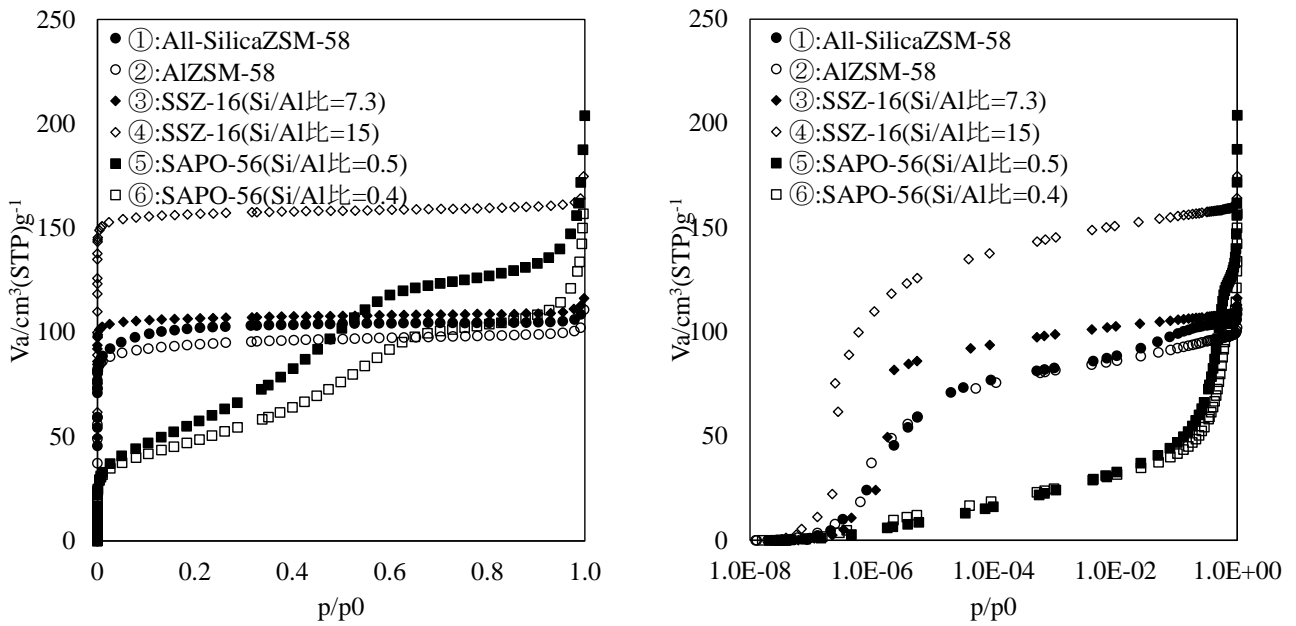


図 4 サンプルの吸着等温線

次に、AFX 型ゼオライトと他のゼオライトと比較するために、CHA 型ゼオライトとして SAPO-34 と MFI 型ゼオライトとして ZSM-5 の吸着等温線を図 5 として示す。³⁾この吸着等温線と本研究で得られたゼオライトと比較すると、SSZ-16 である④のサンプルは図 4 示されたゼオライトより、吸着量が大きく低圧部での立ち上がりも他のゼオライトより強いことが確認できた。一方、SAPO-56 は ZSM-5 と比較すると低圧部での立ち上がりが弱いため、ZSM-5 に比べて吸着力は低いと考えられる。

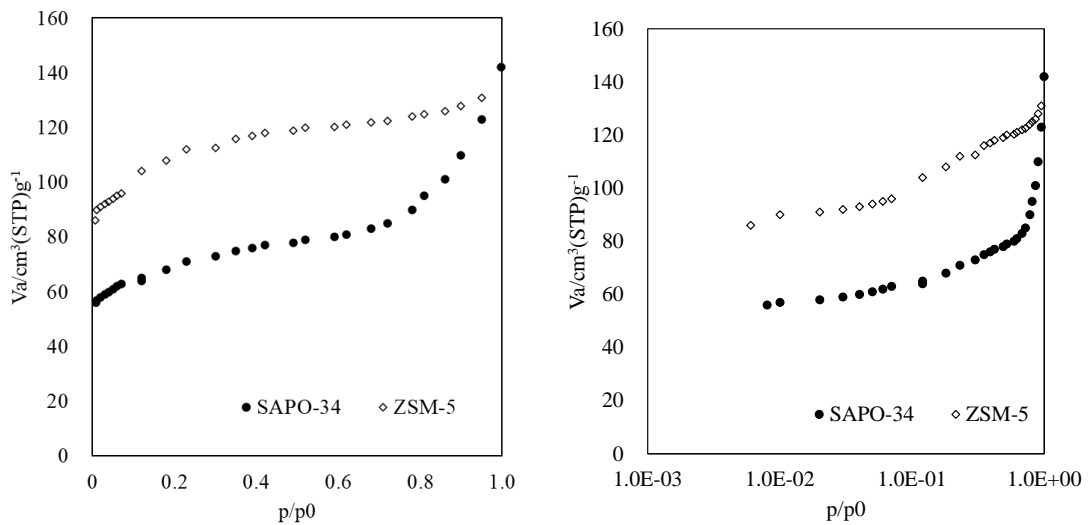


図 5 CHA 型ゼオライトと MFI 型ゼオライトの 77KN₂ 吸着等温線⁴⁾

最後に、各フレームワークの吸着等温線における低圧部での立ち上がりを見るために、縦軸を最大吸着量に対する割合、横軸を相対圧の対数グラフにしたものを図6として示す。図6には比較を行うためにDDR型ゼオライトとして①の吸着等温線、AFX型ゼオライトとして④の吸着等温線を示した。また、吸着割合に対する相対圧の比較を行ったものを表5として示す。表5においてCHAとMFI型ゼオライトの相対圧が文献から読み取れなかった部分は、 $1.0E-08 \sim 9.9E-04$ としている表5から、吸着割合に対するそれぞれの相対圧が最も低いのは、AFX型ゼオライトである。また、図6の対数吸着等温線の比較からも、AFX型ゼオライト低圧部での立ち上がりが強く、低圧部で吸着量大きいことがわかる。相対圧が低圧部である場合ガス中の分子の濃度は低濃度となる。そのため、低圧部で吸着量大きいSSZ-16は、分子の濃度が低濃度でも吸着力が強いことがいえる。このことから、AFX型ゼオライトは混合ガス中の分子濃度が低濃度でも選択的に目的分子を吸着させることができるといえる。

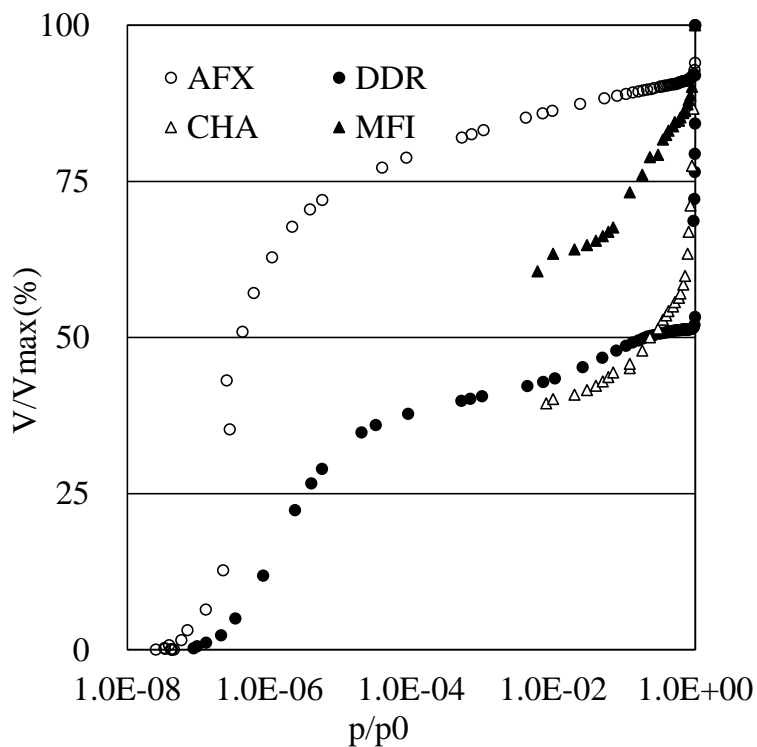


図 6 対数吸着等温線の比較

表 5 吸着割合に対する相対圧の比較

	AFX	DDR	CHA	MFI
$V_{0.25}$	$2.52E-07$	$3.93E-06$	$1.0E-08 \sim 9.9E-04$	$1.0E-08 \sim 9.9E-04$
$V_{0.5}$	$4.21E-07$	0.2105	0.23	$1.0E-08 \sim 9.9E-04$
$V_{0.75}$	$2.22E-05$	0.983	0.88	0.18

5. 細孔径分布

HK 法によって算出された ZSM-58 と SSZ-16 の細孔径分布を図 7 として示す。①のサンプルが有する細孔の中で最も多い細孔径は 0.59nm, ②のサンプルでは 0.56nm となった。しかし, ②のサンプルを見ると, 0.5~1.0nm 付近で複数のプロットが存在することから複数の細孔径を有していることが考えられる。そのため, ②のサンプルは細孔の形成が不完全である可能性が考えられる。

次に, SSZ-16 の細孔径分布について述べる。③のサンプルが有する細孔の中で最も多い細孔径は 0.56nm, ②のサンプルでは 0.54nm となった。この結果から, SSZ-16 の方が ZSM-58 より細孔径がより CO₂ の分子サイズに近い細孔径を有していることが考えられるため, AFX 型ゼオライトの方が CO₂ 吸着剤として優位であると考えられる。また, 縦軸の値も ZSM-58 より大きいため DDR 型ゼオライトより, 目的の細孔径である細孔を多く有していることが考えられるため, 本研究で合成された DDR 型ゼオライトより AFX 型ゼオライトの方が, 純度も高いと考えられる。また, 細孔径のバラツキも DDR 型ゼオライトに比べて少ないため, AFX 型ゼオライトの方が優位性を示していると考えられる。

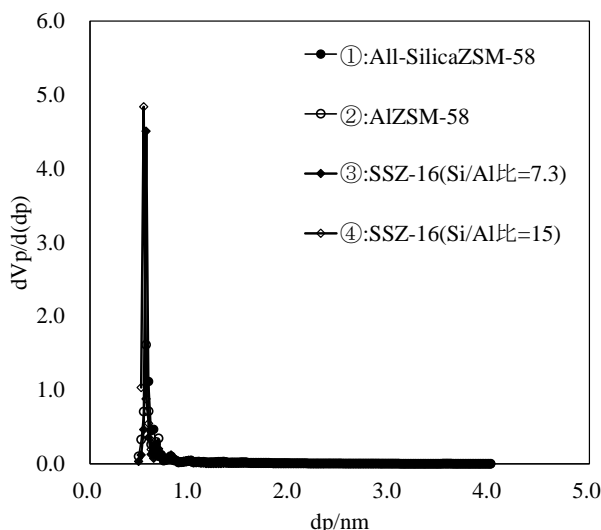


図 7 ZSM-58 と SSZ-16 の細孔径分布

次に SAPO-56 の細孔径分布を図 8 として示す。⑤のサンプル有する細孔の中で最も多い細孔径は 0.66nm, ⑥のサンプルでは 0.59nm となった。SAPO-56 の細孔径分布は他の二つのゼオライトと比較すると, バラつきが大きく様々な細孔が存在していることが確認できる。また, 1.0nm 以上の細孔も存在していることが確認できることから, SAPO-56 は目的の細孔径を得られず, 細孔の形成が不完全であることが考えられる。また, 細孔径のピークも他の二つより大きいため, CO₂ 吸着力も他のゼオライトより低いと考えられる。

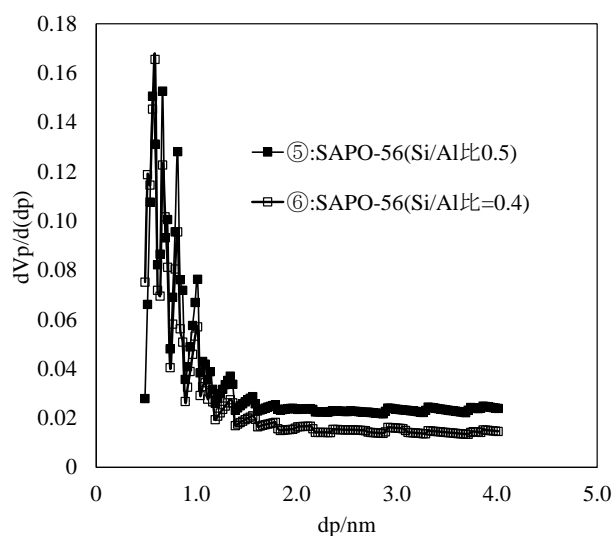


図 8 SAPO-56 の細孔径分布

最後に、CHA 型ゼオライトと MFI 型ゼオライトの細孔径分布を図 9 に示す。⁴⁾SSZ-16 の細孔径分布と比較すると SSZ-16 の細孔径分布の方が、バラつきが少なくピークの立ち上がりも強いことが確認できた。バラつきが少なくピークの立ち上がり強いということは、細孔径のバラツキが少なく、目的の細孔径を有したゼオライトが多く存在するということになる。そのため、CHA 型ゼオライトや MFI 型ゼオライトより、AFX 型ゼオライトである SSZ-16 の方が目的の細孔径を得られ、バラツキも少なく純度の高いものが合成できているといえる。また、細孔径を比較すると SSZ-16 の方が細孔径が小さくより分子サイズに近いので、分子の吸着性能も CHA 型ゼオライトや MFI 型ゼオライトに比べて高いといえる。

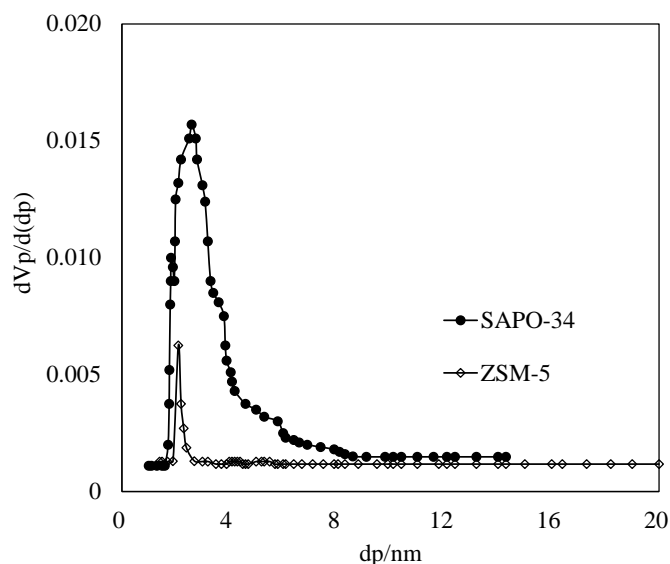


図 9 CHA 型ゼオライトと MFI 型ゼオライトの細孔径分布³⁾

6. まとめ

本研究では、以下の知見を得ることができた。

- ・本研究で参考とした合成方法で ZSM-58, SSZ-16, SAPO-56 結晶の合成を行った結果、走査式電子顕微鏡, X 線回折から、結晶の合成は成功していると考えられる。しかし、SAPO-56 はピークが弱いので純度が低いと考えられる。
- ・吸着等温線を測定した結果、SSZ-16 である④が最も高い吸着量を示したことから、DDR 型ゼオライト、AFX 型ゼオライトの各相対圧での吸着度合いを比較した結果、AFX 型ゼオライトが低圧部での吸着度合いが高かったことから、AFX 型ゼオライトは低濃度でも分子を選択的に吸着させることができ、その吸着量も高いので、吸着剤として優位性を示していると考えられる。
- ・BET 比表面積と全細孔容積において、SSZ-16 である④のサンプルが最も大きい値を示していることから、ZSM-58 より比表面積や全細孔容積が大きいことから、AFX 型ゼオライトは分子吸着をさせた際、より多くの分子を吸着させることが可能である。
- ・細孔径分布の結果から、ZSM-58 と SSZ-16 は目的の細孔径が形成されていると考えられる一方、SAPO-56 は細孔径分布にバラつきがあるため、細孔の形成が不完全であると考えられる。また、細孔径を比較した場合、SSZ-16 の方が CO₂ の分子サイズに近い細孔径が多く存在するため、AFX 型ゼオライトは CO₂ 吸着剤として利用可能である。

参考文献

- 1) IZA ホームページ : Structure Commission (<http://www.iza-structure.org/>) (2021 年 2 月現在)
- 2) 近藤 精一, 石川 達雄, 安部 郁夫 : 吸着の化学, 丸善株式会社, p68-70, (2011)
- 3) Ling Zhang, Zhong-Xiang Jiang, Yue Yu, Chong-Shuai Sun, Yu-Jia Wang and Hai-Yan Wang : Synthesis of core-shell ZSM-5@meso-SAPO-34 composite and its application in methanol to aromatics. RSC Advances, (2015)