

課題研究論文要旨集

オールシリカ及びアルミ含有ゼオライト膜の合成と分析

資源エネルギー循環研究室
学部 4 年 サンチェス ロペス アレハンドロ

1. 研究の背景

CO₂ や CH₄ である温暖化ガスの排出量が増加し、地球温暖化を悪化させている。悪化を止めるにはエネルギーを生産するための石炭を使用せずに、天然ガスを使う対策がある。しかし、天然ガスは CO₂ 濃度が高いため、分離させる必要がある。しかし、その分離技術が未開拓であり、経済的ではない。それに代わり、ゼオライト膜で分離する技術がある。ZSM-58 は DDR 型の 8 員環構造のゼオライトであり、構造のケージの多孔質直径は 0.44×0.36 nm である。そのケージの細孔径及びガス分子の直径 (CH₄:0.38 nm、CO₂:0.33 nm) を利用し、低コストでガス混合物を分離することができる。本研究では、酸素/シリカ分子のみで構成されたリングを持つオールシリカ ZSM-58 膜と酸素/シリカ/アルミで構成されるリングのアルミ含有 ZSM-58 膜の製膜方法を検討した。

2. 研究の目的

一定の特性を持つゼオライト膜のサンプルの再現は大きな課題となっているということが知られている。そのため、我々の実験においては、一定の特性を持つサンプルが作成できるようにするために、その作成に一番適している条件を調査することだけではなく、2 種のオールシリカとアルミ含有 ZSM-58 ゼオライト膜の性能を分析して比較し、どれの膜が CH₄ と CO₂ のガス混合物を分離することに一番効率的か研究し、理解することである。

3. 研究の方法

3.1. ゼオライト膜の作成

3.1.1. MTI というテンプレートの合成

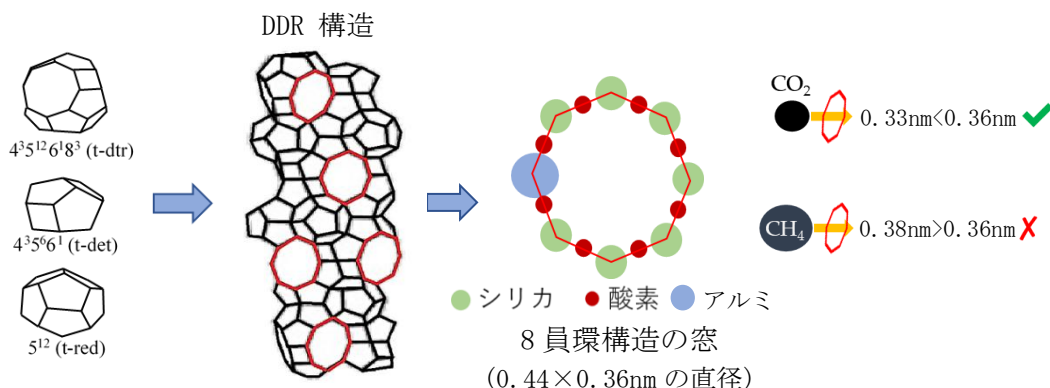
ZSM-58 は DDR 型のゼオライトであるが、DDR 構造を形成するため MTI を使う必要がある。MTI とは、ゼオライトの合成中に特定のタイプの細孔とチャンネルをガイドするために使用される物質ということである。この実験においての目的は ZSM-58 を合成することであるが、Sigma-2, DOH というゼオライトも合成できてしまうことがある。なぜかという、その 3 つのゼオライトが同じ MTI という MTI を共有しており、DDR 構造を構成するからである。しかし、同じ DDR 構造でも、窓の大きさが異なり、ゼオライト膜に Sigma-2 や DOH ゼオライトであると CO₂ と CH₄ の分子の大きさに合わず、パーミアンス特性が悪化してしまうので、ZSM-58 ゼオライトだけ合成できるように一番いい合成条件を見つけることが課題となっている。

この実験で使用した MTI は MTI で、MTI を合成するために、trophine を ethanol に溶解した。次に、methyl iodide を溶液に加え、懸濁液を 72 時間で還流した。冷却後、MTI を ethanol で洗浄し、70°C で乾燥させた。最後に、岩石のような状態である乾燥した MTI を粉碎して保管する。

3.1.2. ZSM-58 ゼオライト結晶と種結晶の合成

ZSM-58 ゼオライトは、触媒/触媒担体特性により、非常に有望な技術になった。ZSM-58 は、2 次元の多孔質 DDR トポロジーを持つゼオライトであり、8 員環構造から形成された窓から分子がアクセスできる結晶内空洞で構成された構造である。その構造は、6 つの 19 ヘドロン (t-dtr)、6 つの 10 ヘドロン (t-det)、および 9 つの 12 ヘドロン (t-red) ケージで構成されている。シリカ及び酸素で構成されているリングを持っている構造をオールシリカ膜といい、シリカ、酸素及

びアルミで構成されているのをアルミ含有膜という。DDR 構造の 8 員環構造の窓及び CO₂ と CH₄ の分子の大きさを利用することで、ガスを分けることができる。その DDR の構造とその 8 員環構造を図—1 に示す。



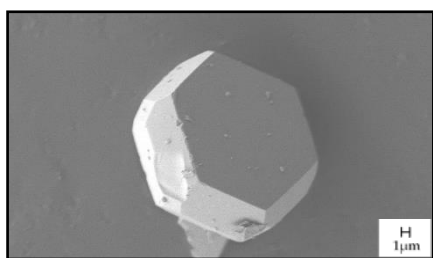
図—1 ヘドロんで構成されている DDR 構造及び DDR の 8 員環構造の窓である。

作り方として、MTI をつくった後、ZSM-58 ゼオライト結晶の合成が作成できる。結晶を合成させるのに、MTI, sodium hydroxide (NaOH), silicon dioxide (SiO₂), and distilled water (H₂O) を使った。それぞれの試薬のモル比を表—1 に示す。

表—1 ZSM-58 結晶に使う各試薬のモル比

Reagent	MTI	NaOH	SiO ₂	H ₂ O
Molar Ratio	0.25	0.33	1	40

まず、溶液を 2 つの異なる容器に注ぎ、それぞれを「溶液 A」及び「溶液 B」に分類した。次に、H₂O を両方の容器に加え、MTI を溶液 A に入れた。そして、NaOH と SiO₂ (Ludox HS-30) を溶液 B に加えた。最後に、両方の溶液を 30 分間攪拌した後、溶液 A を溶液 B に注ぎ、マグネチックスターラーも入れて、混合溶液を 40℃ で 48 時間回転攪拌した。



図—2 ZSM-58 結晶の SEM 像

種結晶を合成するために、次の手順で作成した。最初に溶液を十分に攪拌した後、テフロン容器に入れ、次にその容器を別の金属容器に入れ、その後、140℃ の合成炉で 72 時間合成した。合成された結晶を濾過し、乾燥させた。残って焼成した ZSM-58 結晶をボールミルで粉砕した。最後に、遠心分離により粒径 0.2 μm の ZSM-58 シードスラリーを調製するために、粉砕した決勝の粒子を蒸留水に分散させ保管した。合成させた ZSM-58 結晶を図—2 に示す。

3.1.3. 支持体の Dipping

3 cm の支持体を作り、ディッピング前の重量をはかる。この実験で使用した支持体は α-alumina の支持体であった。ディッピングコントローラーを操作しながら作った種結晶に支持体を沈めて 5 分放置し、100 mm/s で持ち上げ、15 分乾燥させる。1 本支持体当たりこの手順を 4 回繰り返すことである。次に、ディップコーティングされたチューブを 80℃ で 12 時間乾燥させた。チューブを乾燥させた後、ディッピング後の重量を測定し、塗付量を計算する。この実験で望ましい塗布量

が 1.2~2 g/m² の範囲であった。塗布量が 1.2 g/m² であると、望しい塗布量になるまでディッピングをリピートすることである。

3.1.4. Reaction Gel の作成

Reaction Gel の目的は、溶液相からのアルミ・シリカの同化により、ゼオライト核を成長させる時間を短くさせ、結晶を徐々に大きくさせるということである。Reaction Gel の作成は、2つの異なる「溶液 A」及び「溶液 B」の容器に、目的としたゼオライト膜（オールシリカまたはアルミ含有ゼオライト膜）に必要な試薬を流し入れ、溶液を 30 分間攪拌し、次に 溶液 A を溶液 B に導入し、magnetic stirrer を使用して 40° C で 48 時間回転攪拌を行う。回転攪拌後、pH を測定する。表—2 にオールシリカ及びアルミ含有 ZSM-58 ゼオライト膜に使った試薬のモル比を示す。

表—2 オールシリカ及びアルミ含有 ZSM-58 ゼオライト膜に使った試薬のモル比。

Membrane type	Si/Al	H2O/SiO2	MTI/SiO2	NaAlO2/SiO2	NaOH/SiO2	KOH/SiO2	SiO2
All-Silica	∞	52	0.1	—	0.1	—	1
Aluminum	70		0.05/0.06	0.014	—	0.05	

3.1.5. ゼオライト膜の水熱合成

ディッピングした支持体及び reaction gel をテフロン容器に入れ、その容器を金属の容器中に入れ、void chamber 中に置き 30 分放置する。Void chamber に入れるのは、液体中に残っている空気を抜くからである。Void chamber から容器を取り出したら、容器を閉じ込め、合成炉に入れる。どの温度で何時間かけて膜を合成させるかにより、ゼオライト膜類により変わるため、合成させる前によく考える必要がある。この研究で全ての膜を 140° C で合成させたが、合成時間は膜類により異なった。

3.1.6. ゼオライト膜のデテンプレーション

MTI を使うことで、細孔の大きさと形状を決定することができる。しかし、膜を合成した後、その MTI がまだ細孔中に存在し、細孔径より小さい分子の流しを阻んでしまうことが多い。そのため、デテンプレーションを行う必要がある。デテンプレーションとは、合成後に残ってしまった MTI を極めて高い温度で排除するということである。MTI を排除する方法はオゾン焼成、または RTP という 2 つがある。膜にどちらの方法を使用するかそれは膜の特性により異なることである。

3.2 特性の評価

3.2.1. パーミアンス試験

ゼオライト膜のパーミアンスの特性はデテンプレーション前と後にはかる。デテンプレーション前は MTI がまだ細孔中に存在していることで、CO₂ の流しに阻むため、CH₄ のパーミアンスしかはかれないが、デテンプレーションを行ったら、細孔径が開き、CO₂ の分子も流れられるようになり、その 2 つのガスのパーミアンスがはかれ、CO₂/CH₄ という演算で α 比を得ることができる。α 比が高いほどパーミアンスがよくなる。

3.2.2. X-Ray Diffraction (XRD)

X線回折 (XRD) を使用することで、調査対象の材料の相純度、結晶化度、粒子のサイズなどを決定することができる。サンプルを X 線回折にさせると、XRD パターンができる。この研究室で最も参考される情報源は、Structural Committee of the International Zeolite Association (IZA-SC) で、その情報源から様々なゼオライトの XRD パターンを参照することができる。実験でできたパターンと参照したパターンを比較することにより、膜の表面で合成された結晶が十分な純度を持っているかどうかを確認できる。また、サンプルで合成された他のタイプのゼオライトや他の不純物があるかどうかを確認することもできる。

3.2.3. Scanning Electron Microscope (SEM)

Scanning Electron Microscope (SEM) は、サンプルをスキャンして電子ビームで検査し、拡大画像を作成する試験である。この方法で、サンプルの寸法を直接的に検査することができ、不純物、また目的としたゼオライトと異なるゼオライトが形成しているかどうかを確認することもできる。

4. 研究の結果

4.1. ゼオライト膜の合成結果

4.1.1. オールシリカ ZSM-58 ゼオライト膜

この研究においてはオールシリカ ZSM-58 ゼオライト膜を 29 本作成し、合成時間を 1 日から 5 日までにした。我々の研究室において一番いいとされている合成量は 60 g/m² で、その合成量に達成する合成条件及び合成時間を検討した。

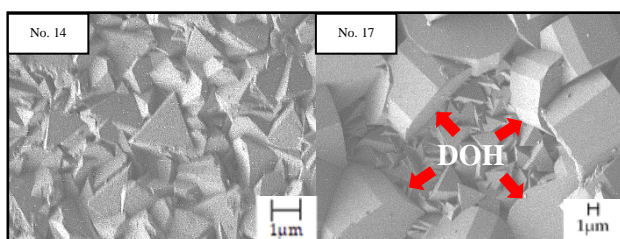


図-3 オールシリカ膜の SEM 像

1 日後の合成時間で得た結果について、合成時間が短すぎ、平均的に合成量が明らかに少なかった (17.48 g/m²)。合成時間を 2 日後に延長、できた合成量がまだ少なく (38.1 g/m²)、合成時間を延長する必要がある。1 日～2 日後の膜の合成量が少なくゼオライト支持層が薄かったため、パーミアンス特性が悪くはかれなかった。

合成時間を 3 日後に設定したら、合成量の平均が 65.54 g/m² になり、一番いいとされている合成量に達成することができた。しかし、合成時間を 4 日後にしたら、合成量が 60 g/m² を超え、平均的に 93.62 g/m² になり、DOH というゼオライトが形成してしまった。4.5 日後の合成結果として、合成量の平均が 57.55 までに減り、結晶の形が他のサンプルよりきれいでわかりやすかった。5 日後の合成の結果について、合成量の平均が 103.04 までに激増し、ある結晶が他の結晶より大きくなったが、DOH が見つけられなかった。図-3 にオールシリカ膜の No. 14 のサンプル、DOH ができた No. 17 のサンプルの SEM 像を示す。

各ゼオライト膜の結果をさらに考察できるように、早川博士の研究した ZSM-58 膜の結果が参照された。この実験においては、オールシリカ膜の合成量の中央値が 48.81 g / m² であり、合成量が少なくなるに従いゼオライト支持層が薄く、ダメージを起こしてしまう可能性があるため、RTP ではなくオゾン焼成を行った。4.5 日後のサンプルは目標とされた合成量に達成することができたことでも、パーミアンスの特性がよくなかった。早川博士は ZSM-58 膜を MTI:0.1, KOH:0.1, SiO₂:1, H₂O:52 の試薬のモル比の条件で作成し、コンベンショナル焼成、オゾン焼成及び RTP を

行うことができた。オールシリカ膜のパーミアンスの特性について、サンプル No. 7 及び No. 8 以外、すべてのサンプルのプロパティがよくなくパーミアンスがはかれなかったのである。

この実験においてオゾン焼成を二つの異なる条件で行っても、 α 比の差が小さかったが、参照とされた膜の結果の中で α 比が一番高いデテンプレーション方法はオゾン焼成であった。この実験で一番高く得られた α 比が 2.5 であった。得られた結果をまとめると、オールシリカ ZSM-58 ゼオライト膜は合成時間を 3 日間にすると、目標とされた合成量に達成することができ、どちらの決めた試薬の条件でも一番高い α 比ができるデテンプレーション方法がオゾン焼成であるが、この実験で目標とした α 比が 100 のため、33 の α 比が低く、パーミアンス特性がよくない。オールシリカ ZSM-58 ゼオライト膜はガス混合物の分離に使えないということを知り、その膜を改善する必要がある。

4.1.2. MTI モル比が 0.05 であるアルミ含有 ZSM-58 ゼオライト膜

オールシリカ膜のパーミアンス特性がよくなく効率的ではないため、アルミも使い MTI 比を 0.05 に設定し、ゼオライト膜をまた作成してみた。この膜の合成時間を 4 日～5 日間に設定したが、得た合成量はばらつきが高く、目標とした合成量に達成するために何時間合成したらいいかわからないまま。4 日後の合成量の平均は 45g/m² で、5 日後の平均は 119g/m² であった。最初の 10 本の膜には無定形の結晶があり、使用された種結晶が汚染してしまったという仮説があり、XRD 回析と SEM 観察で分析したことで、実際に汚染されたことが確認できた。

アルミ含有ゼオライト膜がオールシリカ膜と同じで DOH を形成してしまった膜もあったが、DOH が形成しすぎ、クラックを生じたサンプルがあり (図-4 に示す)、パーミアンスの特性が完全になくなり、DOH の不便な影響を確かめることができた。しかし、DOH が形成しても、合成量がそのように大きくなければダメージせずにパーミアンス特性がなくなる可能性がある。

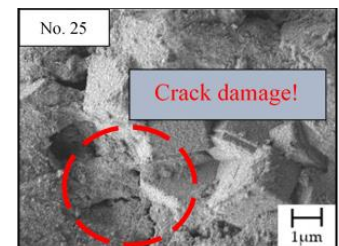


図-4 クラックが生じた膜の SEM 像

膜のデテンプレーションについて、膜はアルミを含有していることで、ゼオライト支持層が厚くなり、高い温度の抵抗が改善するため、低い温度で焼成するオゾン焼成がアルミ含有膜には使うことが少ない。アルミ含有の特性で、オゾン焼成があまり効かなく、得た α 比が低い。しかし、RTP を使ったら、 α 比が 0.07 から 16.8 まで増えて、RTP を行った後オゾン焼成も行ったら、25.7 まで増えてしまった。確かに RTP がアルミ含有膜に適切であるということがわかったが、一番高かった得た α 比 (25.7) がオールシリカより高くなく、まだ改善する必要がある。

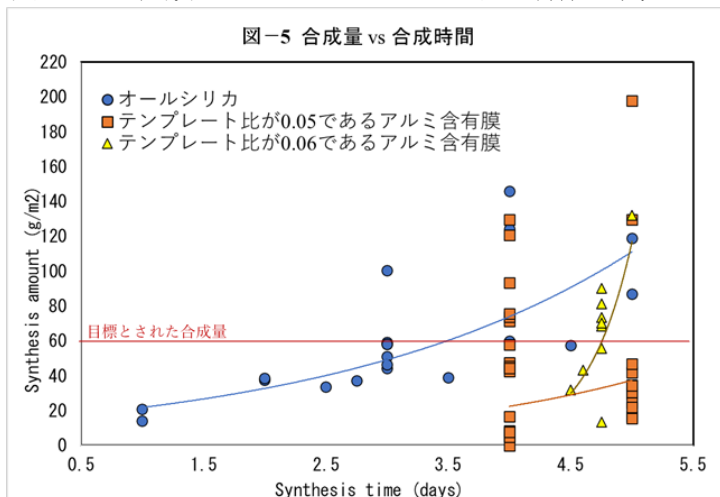
4.1.3. MTI モル比が 0.06 であるアルミ含有 ZSM-58 ゼオライト膜

そこで、MTI のモル比を 0.06 に変え、合成時間を 4.5 日～5 日間にし、またゼオライト膜を作成してみた。4.5 日後に得た合成量が 31.88g/m² で、テンプレとのモル比が 0.05 であるアルミ含有ゼオライト膜と比較すると、ゼオライトの核形成のほうがはやい。合成時間を 4.75 日になると、目標となっていた 60g/m² の合成量を超えて、70gm/2 で安定された。DOH が形成してしまったサンプルもあったが、オールシリカ及び他のアルミ含有膜と比べたら、DOH がさらに形成できにくい。一本の膜にオゾン焼成を行ったが、サンプル中で得られた α 比が一番低かった (2.6)。他のサンプルに RTP を使い、この研究の中で一番 87.5 の α 比が高かったサンプルができた。

早川博士の研究した ZSM-58 膜の中で、MTI:0.1, KOH:0.1, SiO₂:1, H₂O:52 である試薬のモル比の条件でアルミ含有ゼオライト膜が作成された。コンベンショナル焼成、オゾン焼成及び RTP が行われ、一番高かった 150 の α 比は RTP で得られた。

5. 結論

図-5 に 3 種類の ZSM-58 ゼオライト膜の合成時間により得た合成量の結果を示す。



オールシリカ ZSM-58 ゼオライト膜の場合、目標とした 60g/m² に達成するために最適な合成時間は 3 日間であるとわかった。オールシリカ膜がゼオライトの薄い支持層を持つ傾向があるため、低い温度で焼成するオゾン焼成が一番適切な方法である。一番高く得られた α 比は 2.5 で、参考文献から、違う試薬のモル比で 33 の α 比を得ることができるとわかったが、一番いいとなっている値 100 のため、このタイプのゼオライト膜はパーミアンスの効率が非常に低く、ガス混合物の分離

によくないゼオライト膜であると考えられている。それでも、合成時間により合成量をコントロールしやすい膜である。

ZSM-58 膜の特性を改善するために、アルミを合成のためのゲルに加えた。合成時間を 3 日～4 日間で行い、実験で得られた合成量はばらつきが高く、目標とされた合成量に達成するために適切な合成時間を見つけることができなかった。この膜のタイプの中で、高い合成量で DOH を形成したサンプルが二つあり、一つは表面にクラックを生じてパーミアンスの特性をなくしたが、そのゼオライトを形成してもパーミアンスの特性がなくならなかった。アルミを加えたことで、ZSM-58 結晶が大きくなり、ゼオライト支持層が厚くなり、高い温度に抵抗性が改善するため、RTP に適している。しかし、合成量のばらつきが大きいため、使用する焼成方法が膜の厚さなどにより多く異なった。2 番目に高い 16.8 の α 比は RTP で得られ、25.7 の最も高い α 比はオゾン焼成と RTP を使用して得ることができた。この膜のパーミアンス性能はまだ低いため、合成した条件が一番効率的ではないと考えられている。

アルミ含有ゼオライト膜を改善するために、合成するためのゲルの MTI 比を 0.05 から 0.06 に変更し、一定の合成量に到達し、最適な合成時間を見つけるなどの改善ができた。合成時間を 4.5～5 日間にした。得られた合成量の平均が 60g/m² ではなく、70g/m² で、改善できた特性があるため、その膜で目標としたほうが良い合成量が 70g/m² であると思われる。パーミアンス特性は明らかに改善され、87.5 の α 比が得られ、MTI のモル比が 0.05 であるアルミ含有膜の 25.7 を超えた。また、モル比が 0.05 であるアルミ含有ゼオライト膜と比較したことで、MTI モル比を 0.06 にした膜が DOH の形成が減少したことが確認できた。この実験で得られた最高の α 比を PhD 早川の参考研究と比較すると、確かに 87.5 は 150 より低いですが、ゼオライト膜の作製、研究者がそれらを調作製する能力にも関係している。そして、早川博士と相談し、アルミ含有ゼオライト膜に対して一番いい MTI がいいモル比が 0.06 で、ゼオライト膜を作製する経験を積むことで、さらに効率的なサンプルができるようになる。アルミナを加え、一番効率的な MTI モル比、最良の MTI の焼成方法をわかり、または ZSM-58 ゼオライト膜のパーミアンス特性を改善することで、膜の改善は成功したと言える。