

別紙様式 8 (Attached Form 8)

研 究 主 論 文 抄 録 Abstract of Thesis

論文題目 強磁場を利用したゼオライトの配向制御と緻密配向膜の作製に関する研究

(Study on orientation control of zeolite using strong magnetic field and preparation of oriented dense film)

熊本大学大学院自然科学研究科 産業創造工学専攻 マテリアル工学講座

( 主任指導 松田 元秀 教授 )

論文提出者 Name 松永 知佳

(by Chika Matsunaga )

主論文要旨 Summary of Thesis

ゼオライトはアルミノケイ酸塩化合物の総称で、構造内に分子サイズオーダーの均一なマイクロ細孔を有し、触媒、吸着材ならびにイオン交換材などとして幅広く用いられている。近年、ゼオライトを薄膜化することにより、分離膜、膜反応器、化学センサーおよび光学デバイスなど新しい分野への応用が期待されている。特にゼオライトの配向膜は優れた分子選択性を示す高度な分離材として注目され、これまでに様々な膜作製法が提案されてきた。その一つの secondary growth 法は、種粒子を基板上に予め塗布し、その後水熱処理を行うことによって膜を得る方法である。この方法で得られる膜の微細構造は一般に種粒子の塗布状態に強く依存するため、種粒子の塗布が極めて重要なプロセスとされている。これまでの報告による検討では、種粒子の配向は化学的な手法に基づき行われている。化学的手法に基づくアプローチでは、種粒子の配向性はプロセスパラメータに強く依存する。これに対し本論文では、膜作製時のプロセスパラメータに依存しない結晶の磁気異方性といった物理パラメータに着眼した手法で、ゼオライト配向膜の作製に世界で初めて取り組んだ。

一般に、物質が非対称な結晶構造（立方晶以外の結晶構造）を有する場合、磁化率には結晶軸に対する方向依存性がある。そのため、立方晶以外の結晶系の物質を磁場中に置くと、その物質は結晶磁気異方性に基づき特定方向に回転・配向する。この機構を踏まえ、個々のゼオライトの結晶軸異方性を明らかにすれば、それぞれのゼオライトに適した種粒子の配向塗布が可能になる。本研究では、ゼオライトの結晶磁気異方性を調査し、その結果に基づき、磁場配向プロセスを用いて配向した種結晶を基板の上に塗布し、その配向状態を保持したまま、緻密膜へと変化させ、ゼオライトの緻密配向膜を作製することを試みた。

第 1 章では、ゼオライト膜の研究開発の現況と既存の膜作製法について纏め、配向膜作

製における二次成長法の優位性を示した。また、二次成長法で配向膜作製上種結晶の塗布状態の制御が重要であることを報告例を交えながら説明し、セラミックス粒子配向手法として磁場を利用する試みを紹介した。その後、本研究の目的を明示し、本研究で取り上げたゼオライトの諸性質などを説明した。

第 2 章では、磁場配向プロセスに用いる懸濁液の調製法ならびに懸濁液の状態が粒子の配向性に与える影響を検討した。その結果、市販の粉末を蒸留水に分散させた懸濁液を用いて強磁場中で作製された成形体では粒子は無配向となることを明らかにした。沈降による分級処理によって凝集粒子を取り除いた後、同様の実験を行ったところ、配向体の作製が可能であった。また、分級処理時間と粒子の配向性の関係を検討し、本研究で用いる懸濁液の調製条件を決定した。

第 3 章では、第 2 章で得た知見を基に、強磁場配向プロセスを用いてモルデナイト配向体の作製を行った。また、磁場印加法の違いによる配向制御の可能性を検討した。静磁場中で作製された試料ではモルデナイトの b 軸配向性が観測された。一方、回転磁場環境下で試料作製を行うと、c 軸配向したモルデナイト成形体が作製できることを明らかにした。磁場回転速度がモルデナイトの配向性に与える影響を検討し、回転速度が 30 rpm の場合に最も高い配向度が得られることを見出した。これらの結果から、磁場印加法を工夫すると、モルデナイトの配向制御が可能で、b 軸や c 軸配向体が作製できることを明らかにした。

第 4 章では、モルデナイト粒子が単に集積した配向体から緻密体へと水熱固化させるための反応条件を検討した。配向膜への適用の前に、無配向なモルデナイト膜を用いて検討を行った。その結果、組成  $6\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 30\text{SiO}_2 : 3500\text{H}_2\text{O}$  からなる反応溶液中で  $170^\circ\text{C}$ 、48 時間処理した場合、膜は緻密化し、膜表面に新たな堆積層が形成されない様子が観察された。この結果を基に、配向膜に対して同様な検討を行ったところ、膜は水熱処理前に見られた配向性を保持した状態で緻密化することがわかった。このように、結晶の磁気異方性にに基づきゼオライトの磁場配向挙動を制御し、さらに水熱固化条件を調整すると、所望の配向性を有するゼオライトの緻密膜が作製できることがわかった。

第 5 章では、第 4 章までの検討結果を受け、モルデナイトよりも異方性が大きい L 型ゼオライトに対して配向膜作製を検討した。分級処理後の懸濁液を用いて、L 型ゼオライトのバルク体を作製し、その磁場配向挙動を検討した結果、L 型ゼオライトは磁場印加方向に沿って c 軸配向性を示すことが明らかになった。その結果を受け、磁場中電気泳動堆積法で多孔質基板上に c 軸配向 L 型ゼオライト膜の作製を検討し、厚さ  $3\mu\text{m}$  程度の c 軸配向 L 型ゼオライト膜を得ることに成功した。

第 6 章では、第 1 章から第 5 章までを整理し、本研究のまとめとした。