シリカライト膜をコートしたムライト質ハニカム多孔体の水熱合成と特性

勝木宏昭・蒲地伸明・杉山 聡*・室永武久*

佐賀県窯業技術センター, 844-0024 佐賀県西松浦郡有田町 3037-7

*岩尾磁器工業(株)開発本部, 844-8555 佐賀県西松浦郡有田町 1436-2

Hydrothermal Synthesis and Characteristics of Porous Mullite Honeycomb Coated with Silicalite Film

Hiroaki KATSUKI, Nobuaki KAMOGUCHI, Satoru SUGIYAMA* and Takehisa MURONAGA*

Saga Ceramics Research Laboratory, 3037-7, Arita-machi, Nishimatsuura-gun, Saga 844-0024

*Technical Department, Iwao Jiki Kogyo Co., Ltd., 1436-2, Arita-machi, Nishimatsuura-gun, Saga 844-8555

The formation and some properties of sintered kaolin honeycomb monolith with thick silicalite film, prepared by a hydrothermal reaction, were investigated. To enhance the adhesion strength of the silicalite film onto the honeycomb surface and the mechanical strength of the honeycomb body, the Malaysian kaolin was sintered at 1500°C and then treated in 1M NaOH solution at 180°C to form a partially porous mullite layer on the honeycomb. Silicalite film was hydrothermally prepared on porous honeycomb from colloidal silica, NaOH, tetrapropylammonium bromide and H₂O at 180°C. The effect of hydrothermal reaction time on the formation of the silicalite film onto the porous honeycomb surface and Teflon vessel was studied. Due to the formation of a porous mullite layer of 150 to 160 μm in thickness on the honeycomb surface by leaching silica in the honeycomb, the adhesion strength of silicalite film on the honeycomb was improved, and a sintered kaolin honeycomb monolith with high strength which was coated with a silicalite film of 100 to 150 μm in thickness at 180°C for 25 to 30 h could be prepared by hydrothermal reaction.

[Received April 23, 2001; Accepted August 9, 2001]

Key-words : Kaolin, Hydrothermal synthesis, Honeycomb, Silicalite film, Porous mullite

1. 緒 言

マイクロポーラス組織を有する各種ゼオライト材料は、イオン交換体、吸着材、触媒担体、気体分離材などに利用されている^{1)~7)}。ゼオライトは非可塑性材料であるのでゼオライト粉末だけでは押し出成形が困難であり、また自己焼結性が乏しいので800°C以下では焼結しにくい。800°C以上の加熱ではマイクロ構造の破壊によるゼオライト固有の特性の劣化が起こりやすい。したがって、ゼオライトを各種形状の触媒担体や吸着材などに利用する場合には、ゼオライトの可塑性向上のために多量のバインダーを添加したり、また焼成後の高強度化のために粘土鉱物、ガラス、無機繊維等が添加されている。しかし、焼成を700~800°C以下で行う必要があるので高強度を有するハニカムやパイプなどのモノリシック体が得られにくい⁸⁾。更にY型、ZSM-5型ゼオライトをゼオライトのみからなる膜(自立膜)として気体分離用の薄膜材料へ利用する場合、ピンホールやマイクロクラックなどの欠陥がない連続した緻密質のゼオライトの自立膜を合成するのが困難であるので、多孔質のアルミナ、ムライト等のパイプやプレートの表面での水熱合成により作製されている^{9)~13)}。

著者らはこれまでにカオリンを焼結して作製したハニカム体中に存在するムライトとガラスのNaOHに対する溶解性の差を利用した水熱処理により、ムライト質のハニカム表面に厚さが50~200 μmのZSM-5型の緻密なゼオライト膜が生成することを報告してきた^{14)~15)}。この方法では水熱処理条件(温度、時間、アルカリ濃度)によりハニカム中のガラスの溶解量が制御できるので、薄いハニカム壁中に未溶解のガラスを任意に残存させることができ、またハニカム表面は緻密なZSM-5膜でコートされるので従来の方法で作製されるハニカムよりも高強度のハニカム体を得られやすい。しかし、この方法ではムライトのAl成分もわずかにゼオライト骨格中に取り込まれる

のでZSM-5中のSiO₂/Al₂O₃(モル比)は25.0~78.8であり、高いSiO₂/Al₂O₃比を持つZSM-5が合成しにくい。したがって本研究ではあらかじめハニカム表面部分のガラスを選択的に溶解させて、表面が多孔質のムライトハニカムを作製した。ゼオライトのシリカ源としてコロイダルシリカを用い、表面が部分的に多孔質化されたハニカム上への高シリカ質ZSM-5型ゼオライトであるシリカライト膜の水熱合成とその特性を検討した。

2. 実験方法

2.1 多孔質ムライトハニカム体の合成

原料にはマレーシアカオリンを用い、前報と同様の方法で一辺の長さが18×18 mm、セルサイズが1.5×1.5 mm、壁厚さが500 μmのハニカムを押し出成形により作製した¹⁵⁾。乾燥後350°Cで脱バインダー処理し1500°Cで2 h焼成した。この焼結ハニカム中には長さが2~5 μmで太さが1 μm以下の柱状あるいは針状のムライトが59~62 mass%, シリカが38~41 mass%生成していた¹⁵⁾。ムライトとシリカのNaOH水溶液に対する溶解性の差を利用して焼結ハニカム表面のみを部分的に多孔質化するため、焼結ハニカムを180°Cの1M NaOH水溶液中で1~14 h処理した。多孔質化の程度をハニカム断面の走査型電子顕微鏡(SEM; 日本電子製, 840型)観察と水銀ポロシメーター測定(Micrometrics製, Autopore III-9420型)による細孔径分布、気孔率測定より評価した。

2.2 ハニカム上でのシリカライトの水熱合成と特性

表面を部分的に多孔質化したハニカム上でのシリカライト膜の合成には、原料としてコロイダルシリカ(日産化学, スノーティック N, SiO₂含有量20.4%), 臭化テトラプロピルアンモニウム(TPABr, 和光純薬工業製), NaOH(和光純薬工業製)及び純水を用いた。シリカライト膜を合成するため、Sano

ら¹⁶⁾, Tsikoyiannis ら¹⁷⁾の方法を応用した。原料の組成がモル比で $\text{SiO}_2 : \text{TPABr} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 100 : 12 : 9 : 5710$ になるように混合し、室温で24 h かくはんして透明なゾル溶液を作製した。2.1節で作製した多孔質ハニカムとこのゾルをステンレス製の耐圧容器で保護された50 ml のテフロンセルに入れ、180°Cで2 h から48 h の水熱処理によりハニカム上でのシリカライトの合成を行った。なお各実験ではハニカムを同じサイズ(約3.3 g)に切断し、原料溶液は40 ml とした。またハニカムと反応溶液を均一に接触させるためにハニカムをセル内に白金線をつるして反応を行った。水熱処理後、ハニカムを洗浄・乾燥し、600°Cで12 h 酸化処理してシリカライト中に含有されている鋳型剤の TPABr を除去した。原料ゾル中のシリカのシリカライトへの転換率をハニカム上、テフロン内壁上に分けて評価した。シリカライトの生成形態及び特性評価を XRD (RAD-B 型, 理学製), SEM, 及び N_2 ガスによる比表面積測定(湯浅アイオニクス製, Autosorb 1)で行った。シリカライト膜で被覆されたハニカム, テフロン容器に析出したシリカライト膜を分別・洗浄し, それぞれ250°Cで18 h 脱気してから比表面積測定を行った。なお, シリカライト膜で被覆されたハニカムの比表面積は膜をハニカムから分離せずそのまま測定した。更に, シリカを溶出したハニカムとシリカライトをコートしたハニカムの圧縮強度を前報¹⁴⁾と同様にして評価した。

3. 結果と考察

3.1 多孔質ムライトハニカムの特性

まず1500°Cで焼成したハニカムの表面のみを多孔質化するために, 180°Cの1M NaOH 水溶液中におけるシリカの溶出を検討した。ハニカムの重量減少は4, 8, 13, 16 h の処理で10.5, 19.6, 34.5, 43.2 mass%であった。図1には4, 13 h 処理後のハニカムの断面組織を示すが, 約4 h の処理でシリカの溶出が明瞭に認められハニカム表面は深さ約80 μm までが多孔質化された。16 h の処理ではほぼハニカム中のシリカは溶出し, 図1(c)のようなムライト結晶のみからなる多孔体となった。水銀ポロシメーター測定によるこの多孔質層の平均気孔直径は0.28 μm で, また気孔率は53.9%であった。1500°Cで焼成したハニカムの圧縮強度は480~530 MPa であったが, ハニカムの壁内部から溶出するシリカ量とともに圧縮強度は低下し, 8 h 及び13 h の溶出処理でハニカムの圧縮強度は328~342 MPa 及び343~358 MPa となった。ハニカム中のシリカを完全に溶出するとムライトのみから構成される多孔質のハニカムが生成するが, 圧縮強度は30~50 MPa まで低下した。以上のようにハニカム表面層のみを部分的に微細なムライト結晶だけで多孔質化させ, ハニカム内部に高強度のシリカとムライトの緻密混合層を多く残存させることにより, 高圧縮強度のハニカム体が作製できることが分かった。

3.2 シリカライトの生成と特性

焼結体中のシリカを1M NaOH 水溶液中で180°C, 8 h の処理により溶出させ, ハニカム表面に厚さが150~160 μm の多孔質ムライト層を生成させたハニカム上でのシリカライトの水熱合成を検討した。まず図2, 3には180°Cで8, 24 h 反応後のハニカムの XRD 図とハニカムの断面と表面の組織を示すが, 8 h の反応でシリカライト ($\text{SiO}_2 \cdot 9.5\text{H}_2\text{O}$, JCPDS file no. 44-696) の回折パターンを示す結晶が多孔質ムライトの表面に緻密に生成した。ハニカムの断面と表面の SEM 観察から, このシリカライト結晶はサイズが20~50 μm のブロック状あるいはサイコロ状結晶であり, ハニカム表面に対して配向せず結晶の詰まり方も粗いことが分かった。しかし図3(b)より多孔質ムライ

Fig. 1. Morphologies of polished surfaces of the sintered Malaysia kaolin honeycomb prepared by leaching silica with 1M NaOH solution at 180°C for (a) 4, (b) 13 h and (c) 16 h. In (c), mullite crystals are observed.

Fig. 2. XRD patterns of sintered kaolin honeycombs coated with silicalite films by a hydrothermal reaction from colloidal silica, NaOH, TPABr, and H_2O at 180°C for (a) 8 h and (b) 24 h.

ト層とシリカライト層の界面には厚さが10~20 μm の混合層が生成し, 多孔質のムライト層中にシリカライトが混在していた。

Fig. 3. Morphologies of silicalite films formed on the honeycomb by a hydrothermal reaction at 180°C for 8 h. (a), (b): polished surfaces of the honeycomb, (c): surface of silicalite films deposited on the honeycomb.

シリカライトは高温で負の熱膨張係数を示し、テンプレートとして結晶内に取り込まれた TPABr がなくなる 500°C 付近では基板とシリカライトとの間に大きな熱膨張係数の差が生じ、機械的強度の低いシリカライト層に大きな歪みがかかるのでピンホールやマイクロクラックができやすいことが水上により指摘されている¹⁸⁾。比較のために 1500°C で焼成したままのハニ

カム上に 180°C-30 h の水熱処理により、厚さが 130~150 μm のシリカライト膜を析出させた。しかし 600°C の酸化処理によりシリカライト膜内にマイクロクラックが生じ、また焼結したままのハニカムの表面は平滑であるのでシリカライト膜が厚くなるほどはく離しやすくなった。一方、ハニカムの表面をシリカの選択的溶解で多孔質化してからシリカライト膜を析出させると、柱状あるいは針状のムライト結晶がアンカー効果としてシリカライト膜を強く固着するので 600°C-12 h のテンプレート除去処理後もシリカライト膜はハニカムからはく離しなかった。

つぎにハニカム上とテフロン内壁上でのシリカライトの生成量からコロイダルシリカのシリカライトへの転換率を調べた。表 1 にコロイダルシリカのシリカライトへの転換率のほかに生成するシリカライト膜の厚さに及ぼす水熱処理時間の影響を示す。ハニカム上、テフロン内壁上では水熱処理時間の増大とともにシリカライトの生成は増加し、30 h 以降ではハニカム上及びテフロン内壁上では転換率がそれぞれ 40~45, 53~55% になりコロイダルシリカ中のシリカ成分はほぼシリカライトに転換した。ところで水熱処理中にハニカム及びテフロンセルが原料溶液に接触する外部表面積はそれぞれ 78, 52 cm^2 であった。シリカライトの生成が両者の表面で均一に起こると仮定すればハニカムの外部表面積の方が大きいので、ハニカム上でのシリカライトへの転換率が大きいことが推定される。しかし、水熱処理時間が長くなるほどハニカム表面上でのシリカライトとの生成はテフロン内壁上のそれよりも 8~15% 低下した。また、ハニカムのセル内壁上で生成したシリカライトの膜厚は 30~35 h 以降も 130~160 μm であり、顕著に増加しなかった。これは水熱処理時間とともに溶液中のシリカ濃度が次第に低下すること、更にはハニカムの個々のセルサイズが 1.4 × 1.4 mm と狭く、セル中での原料溶液の移動が起こりにくいので水熱処理時間が長くなるとセル内壁表面でのシリカライトの析出が抑制されたものと推察しているが、他の多くの要因も考えられ現段階ではその理由は明確でない。

表 2 にシリカライト膜をコートしたハニカムの比表面積と圧縮強度の結果を示す。シリカライトの生成には焼結体中のシリカを 1M NaOH 水溶液中で 180°C, 8 h の処理により部分的に溶出させたハニカムを用いた。圧縮強度はシリカライト膜の厚さが増加しても 380~400 MPa であり、ハニカム上に析出した緻密なシリカライト膜の補強効果は認められなかった。シリカを

Table 1. Effect of Hydrothermal Reaction Time on the Formation of Silicalite Films on the Honeycomb and Teflon Vessel at 180°C

Reaction time (h)	Conversion of colloidal silica to silicalite		Thickness of silicalite on honeycomb (μm)
	on honeycomb (%)	on teflon vessel (%)	
2	0.6	5.5	—
4	3.4	9.0	< 10
8	11.2	15.4	40 - 70
14	19.3	27.1	80 - 100
18	23.5	36.5	90 - 120
24	32.6	43.4	110 - 130
30	39.8	54.1	130 - 150
35	42.1	55.0	130 - 160
48	45.0	53.4	140 - 150

Table 2. BET Surface Areas and Fractured Compressive Strength of the Honeycomb with Silicalite Film Hydrothermally Prepared at 180°C

Reaction time (h)	Surface area (m ² /g)	Strength (MPa)
0	4.6	354–375
8	37.7	336–351
14	49.8	322–365
24	73.6	341–356
30	78.4	330–344

部分的に溶出したハニカム内壁中には厚さが約300 μm の未溶解のシリカとムライト層が残存していた。一般的にゼオライトは脆く、本研究でテフロン内壁に析出した厚さが約250 μm のシリカライト膜も簡単に破壊されやすい。ハニカム中の未溶解層の方がシリカライト膜よりもはるかに高強度であるために、補強効果が認められなかったものと考えられる。一方180°Cの1M NaOH 水溶液中で8 h シリカを部分的に溶出したハニカムの比表面積は4.6 m²/g であったが、ハニカムの比表面積はシリカライトの生成とともに増加し、30 h の水熱処理で膜厚が130~150 μm のシリカライトをコートしたハニカムの比表面積は78.4 m²/g となった。なおテフロン内壁に析出したシリカライト膜の比表面積は283 m²/g であった。

4. 結 言

ゼオライト膜の機械的強度を改善するために、本研究ではシリカライト膜でコートされたムライト質のハニカムモノリシスの水熱合成とその特性を検討した。まずハニカム表面へのシリカライト膜の密着強度とハニカム体の機械的強度の向上のために、マレーシアカオリンハニカムを1500°Cで焼成後、180°Cの1M NaOH 水溶液中でシリカを選択的に溶解することにより、ハニカムの表面部分に多孔質のムライト層を生成させた。このように処理したハニカムをコロイダルシリカ、TPABr, NaOH と H₂O の混合溶液に浸し180°Cで水熱処理することにより部分的に表面を多孔質化したハニカム上にシリカライト膜を生成させることができた。ハニカム表面に厚さが150~160 μm の多孔質のムライト層を生成させるとシリカライトが多孔質層に取り込まれ、混合層ができるのでシリカライト膜の密着性が改善され、600°Cでの熱処理後もシリカライト膜はハニカム表面からはく離しなかった。またハニカム中に未溶解のシリカとムライト層を残存させることによりハニカムの強度を維持することができた。180°Cで14~30 h の水熱処理により、厚さが80~150 μm のシリカライト膜でコートされた高強度のムライト質のハニカムモノリシスが生成することが分かった。

謝 辞 本研究の一部は科学技術振興事業団が佐賀県、佐賀県地域産業支援センターと実施中の地域研究開発促進拠点支援事業の中で、平成12年度可能性試験の一部として行われたものである。ここに記して謝意とする。

文 献

- 1) Hamada, H., Kintachi, Y., Sasaki, M., Ito, T. and Tabata, M., *Appl. Catal.*, **64**, L1-4 (1990).
- 2) Iwamoto, M. and Hamada, H., *Catal. Today*, **10**, 57-71 (1991).
- 3) Keil, F. J., Hindere, J. and Garayhi, A. R., *Catal. Today*, **50**, 637-50 (1995).
- 4) Antina, J. E. and Covind, R., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 140-47 (1995).
- 5) Shu, J., Adont, A. and Grandjean, B. P. A., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 3860-67 (1999).
- 6) Takeuchi, Y., *Zeolite News Lett.*, **17**, 61-66 (2000) [in Japanese].
- 7) Choi, E. Y., Kim, Y. and Seff, K., *Microporous and Mesoporous Mater.*, **41**, 61-68 (2000).
- 8) Takeuchi, T. and Mouri, M., *Zeolite News Lett.*, **11**, 121-30 (1994) [in Japanese].
- 9) Geus, E. R., Exter, M. J. and Bekkum, H., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3101-09 (1992).
- 10) Yan, Y., Tsapatsis, M., Gavalas, G. R. and Davis, M. E., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 227-28 (1995).
- 11) Kita, H., Horita, T., Asanuma, H., Tanaka, K. and Okamoto, K., *Proc. 5th Int. Conf. Inorg. Membranes*, Nagoya (1998) p. 210, p. 536.
- 12) Kusakabe, K., Kuroda, T. and Morooka, S., *J. Membrane Sci.*, **148**, 13-23 (1998).
- 13) Kondo, M., Komori, M., Kita, H. and Okamoto, K., *J. Membrane Sci.*, **133**, 133-41 (1997).
- 14) Katsuki, H., Furuta, S. and Komarneni, S., *J. Am. Ceram. Soc.*, **83**, 1093-97 (2000).
- 15) Katsuki, H., Kamochi, N. and Komarneni, S., *J. Ceram. Soc. Japan*, **109**, 33-38 (2001).
- 16) Sano, T., Yanagishita, H., Kiyozumi, Y. and Mizukami, F., *J. Membrane Sci.*, **95**, 221-28 (1994).
- 17) Tsikoyiannis J. G. and Haag, W. O., *Zeolites*, **12**, 126-30 (1992).
- 18) Mizukami, F., *J. Surfa. Sci. Soc. Japan*, **19**, 36-42 (1998).