

超低熱膨張性と排ガス浄化能を有する複合機能性ゼオライト多孔体の創製

Fabrication of Zeolite Porous Bodies with Low Thermal Expansion Property for Cleaning Exhaust Gas

柳瀬 郁夫¹, 柿崎 浩一², 小林 秀彦²

Ikuko YANASE, Koichi KAKIZAKI, Hidehiko KOBAYASHI

¹Graduate School of Science and Engineering, ²Faculty of Engineering, Saitama University, Sakura-ku, Saitama-shi, Saitama, 338-8570 Japan

Porous bodies of cubic Cs-deficient pollucite, $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$, were fabricated by using pollucite-calcined powder and polymethyl methacrylate, PMMA, as a pore-forming agent. Porous structure with $0.68\ \mu\text{m}$ and $3.80\ \mu\text{m}$ in pore-size and 53 % in porosity was obtained by heating the green compact of the 1073K-calcined powder including 35mass% PMMA at 873K in air for 20h to decompose PMMA, following at 1673K in air for 20h. The porous structure was formed via the process that small pores resulted from the PMMA decomposition, enlarged and grain growth occurred together with the neck formation with increasing the heating temperature. The fabricated $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ porous body had the low thermal expansion property of which the linear thermal expansion coefficient was ca. $1.0 \times 10^{-6}/\text{K}$ in the temperature range of 298 to 1273K.

Keywords: Leucite, Porous body, thermal expansion, PMMA

1. 緒言

自動車や工場から排出するガスの流出は現代社会が抱える問題の一つであり、この問題を解決するための排ガス・排煙内の微粒子・分子の除去に有用な環境浄化用の材料開発は重要な課題である。

現在、自動車用排ガス除去フィルターとして“コーディエライト”が実用化されているが、コーディエライトは軸異方性の熱膨張を示すため熱応力が小さいことが本質的な問題点として残っている。そこで、等方的な熱膨張を示し、さらに低熱膨張性を有する“立方晶系ポルーサイト($\text{CsAlSi}_2\text{O}_6$)”に着目した。ポルーサイトは、結晶構造内に $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ 四面体で形成される骨格構造(図 1)を有する¹⁾ためコーディエライトのような低熱膨張性が期待され、またイオン交換可能な金属イオン

(Cs^+)を有するため触媒機能を併せ持つことが期待される。

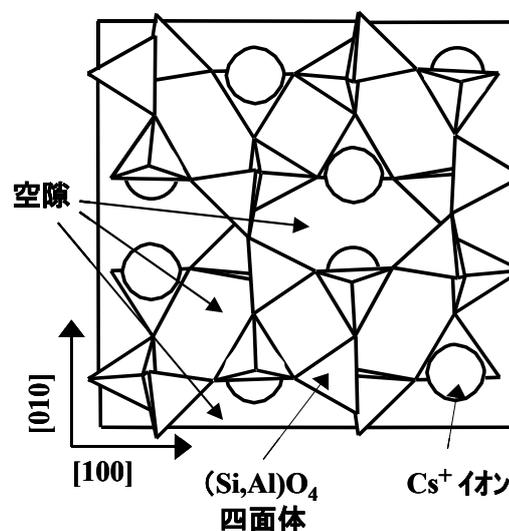


図 1 ポルーサイトの結晶構造(下側半分)

本研究では、Cu を置換すると NOx 分解特性を発現する“立方晶系ポルーサイト”を対象物質として、まず化学組成を制御した立方晶系 Cs-リユースイト化合物を合成し、結晶構造内に存在する空隙を制御することで低熱膨張化に有効な因子の探索を行った。次に低熱膨張化した Cs-リユースイト化合物の触媒活性を有する多孔質体の作製を行うことによる、環境浄化用超低熱膨張性セラミックスフィルターの開発を目的とした。

2. 実験方法

2.1 粉末合成

出発原料には CsNO₃, NaNO₃, LiNO₃, Al₂O₃ ゼル及び SiO₂ ゼルを用いた。Al₂O₃ ゼルと SiO₂ ゼルから調製した混合微粉末と硝酸塩を任意組成となるよう秤量し、原料混合粉末を調製した。この原料混合粉末を大気中 600°C で 20h 熱処理した仮焼粉末を、Cs-Na 系及び Cs-Li 系では、800°C で 20h, 1000°C で 5h 焼成して単一相を合成した。Cs 系では、1400°C で 10h 焼成して単一相を合成した。

2.2 多孔質体の作製

多孔質体の作製には、800°C-20h で仮焼した粉末をポリメタクリル酸メチル (PMMA) と混合した後、196MPa で冷水間等方プレス (CIP) によって成形体を作製した。この成形体を大気中 1400°C で 20h 焼成して、ポルーサイト多孔質体を作製した。

2.3 評価法

合成した粉末の同定には粉末法 X 線回折試験 (XRD)、粉末の熱膨張の測定には高温 XRD を用い、各温度での格子定数から熱膨張率 (25~900°C) を算出した。

また、多孔質体の微細構造の観察には走査型電子顕微鏡 (SEM)、熱膨張の測定には熱機械分析 (TMA)、相対密度の算出にはアルキメデス法、細孔分布の測定には水銀圧入法を用いた。

3. 結果と考察

3.1 立方晶系 Cs-リユースイト化合物の粉末合成

立方晶系ポルーサイトをテンプレートとし、構成元素の変化と Cs⁺イオンの減少による結晶構造内の空隙の増大を研究指針として、立方晶系 Cs-リユースイト化合物の低熱膨張化に有効な化学組成を探索した。多段階焼成法 (段階的に熱処理を行う。複雑な結晶構造を有するポルーサイトの合成に有効であることが見出されている^{2,3)}) を用いることで、様々な化学組成を有する Na 置換型化合物 Cs_{1-x-y}Na_yAl_{1-x}Si_{2+x}O₆ (x=0.0,0.1, y=0.1,0.2) 及び Li 置換型化合物 Cs_{1-x-y}Li_yAl_{1-x}Si_{2+x}O₆ (x=0.0,0.1,y=0.1,0.2) を合成できた。

3.2 Na 置換型化合物の熱膨張特性

合成した立方晶系 Cs-リユースイト化合物の室温 (25°C) ~900°C の温度範囲における熱膨張率と温度の関係性を調査した結果を図 2 に示す。点線で

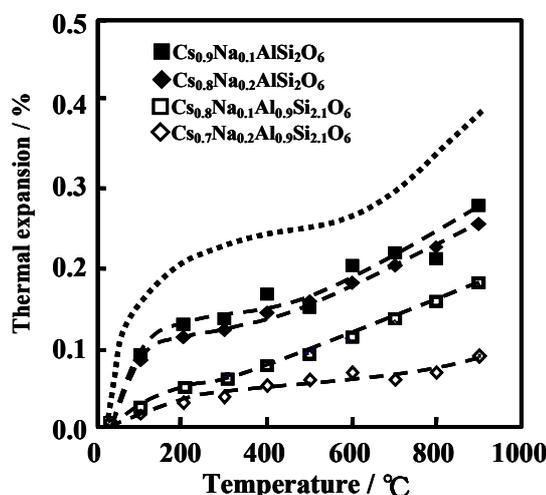


図 2 Na置換型化合物の熱膨張特性

示したポルーサイトには、室温からの急激な熱膨張が見られたが、Na 置換量の増大とともに、熱膨張率は減少した。Cs_{0.7}Na_{0.2}Al_{0.9}Si_{2.1}O₆ では、その急激な熱膨張はほとんど抑制され、900°C で熱膨張率が約 0.1% の低熱膨張性を示した。

同様に、Li⁺置換型化合物においても低温領域での急激な熱膨張が抑制され、さらに中高温領域に

における低熱膨張領域の拡大により低熱膨張化することが確認された。特に、 $\text{Cs}_{0.7}\text{Li}_{0.2}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ は 800°C で熱膨張率が約 0.07% の超低熱膨張性を示した。

3.3 格子内空隙と熱膨張特性

Na^+ イオンは、 Cs^+ イオンよりもイオン半径が小さいことから、単位格子内の空隙を算出し、熱膨張との関係を調査した。ここで、格子内空隙率は格子中の空間の割合を示し、構成イオンの全体積と格子体積から算出した。

算出した格子内空隙率と $200\sim 900^\circ\text{C}$ の温度範囲での線熱膨張係数 (TEC) の関係を図 3 に示す。

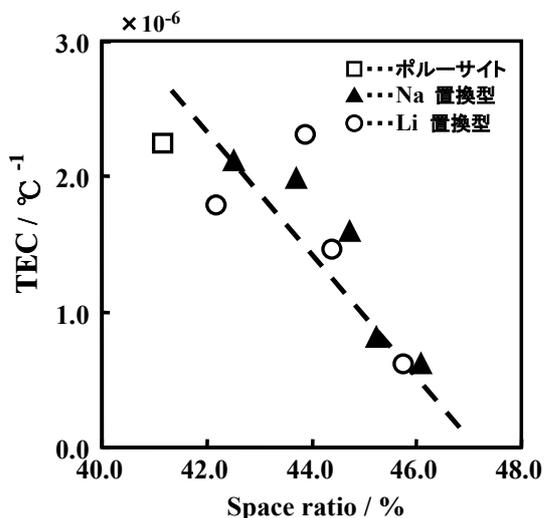


図 3 格子内空隙率と線熱膨張係数の関係

Na 置換量の増大に伴って格子内空隙率は増大し、かつ TEC が減少することが分かった。特に、約 46% の格子内空隙率を有する $\text{Cs}_{0.7}\text{Na}_{0.2}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ 及び $\text{Cs}_{0.7}\text{Li}_{0.2}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ の平均熱膨張係数は約 $0.7 \times 10^{-6} [^\circ\text{C}^{-1}]$ となり、超低熱膨張性を示すことが分かった。この結果より、3 次元骨格構造を形成する $(\text{Si,Al})\text{O}_4$ 四面体の結合部分における変角や振動による熱膨張の緩和作用を空隙が促進させ、 Na 置換量の増大によって低熱膨張化したと考えられた。

3.4 多孔質体の作製

ポルーサイトより格子内空隙率を増大させた低熱膨張性の $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ の仮焼粉末に 35mass% の PMMA を混合したのち成形し、 1400°C で焼成することで多孔質体を作製した。

得られた $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ 多孔質体の破断面の SEM 写真を図 4 に示す。 $5 \mu\text{m}$ 以下の細孔を有する微細構造が認められた。

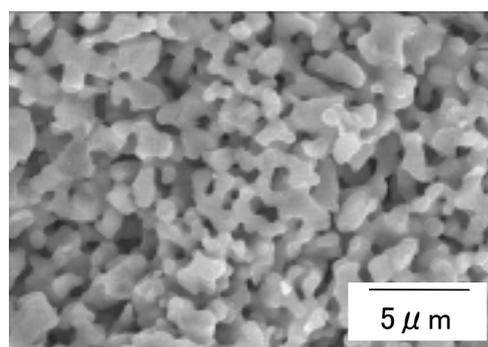


図 4 $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ 多孔質体の微細構造

水銀圧入法によって調べた細孔分布の結果を図 5 に示す。モード径 $0.68 \mu\text{m}$ と $3.80 \mu\text{m}$ の細孔を有することが分かった。 $3.80 \mu\text{m}$ の細孔は仮焼粉末の凝集に起因すると思われる。

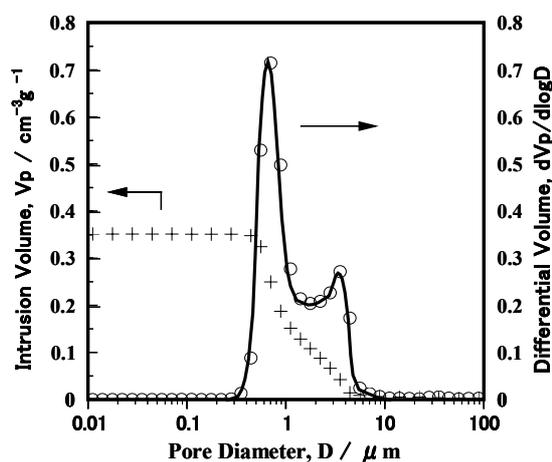


図 5 $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ 多孔質体の細孔径分布

作製した $\text{Cs}_{0.9}\text{Al}_{0.9}\text{Si}_{2.1}\text{O}_6$ 多孔質体の熱膨張特性を図 6 に示す。温度の昇降による熱膨張のヒステリシスは認められず、その平均線熱膨張係数は $1.04 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ ($25\sim 1000^\circ\text{C}$) であり、本作製法によ

って優れた低熱膨張性を有する立方晶系の多孔質体が作製できることを見出した。

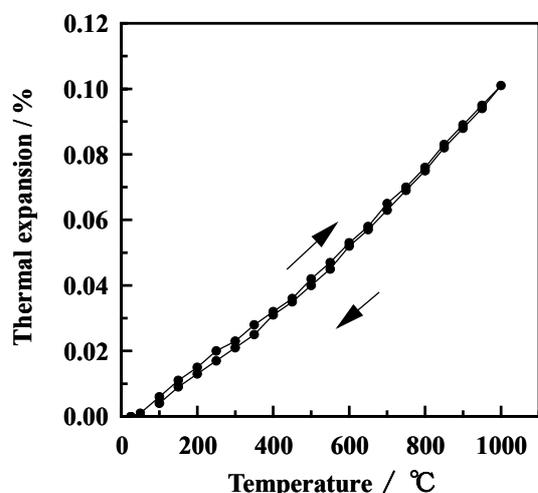


図6 Cs_{0.9}Al_{0.9}Si_{2.1}O₆多孔質体の熱膨張特性

4. 結言

新規な立方晶系フィルター材料の開発を目的として、“立方晶系Cs-リューサイト化合物”を用いた低熱膨張性材料の研究・開発を行った。得られた主な成果を以下に示す。

- 1) 多段階焼成法を用いて種々の化学組成を有する立方晶系Cs-リューサイト化合物の単一相粉末を合成できた。
- 2) 立方晶系Cs-リューサイト化合物の低熱膨張化には、(Si, Al)O₄四面体が連結して形成する骨格構造の格子内空隙率の増大が有効であることを見出した。
- 3) 立方晶系Cs_{0.9}Al_{0.9}Si_{2.1}O₆の仮焼粉末とPMMAを用いて焼結体を作製することで、細孔径分布が制御された低熱膨張性を示す立方晶系多孔質焼結体が得られた。

謝辞

本研究は、平成15年度埼玉大学研究プロジェクト経費（学長裁量経費）の支援を受けて行われた。ここに感謝致します。

参考文献

- 1) D.W.Richerson et al., *J.Am.Ceram.Soc.*, 55, pp.269-273 (1972).
- 2) I.Yanase et al., *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 106, pp.1099-1103 (1998).
- 3) I.Yanase et al., *J.Ceram.Soc.Jpn.*, 108, pp.26-31 (2000).

関連研究発表

- 1) 市吉加奈, 玉井幸子, 柳瀬郁夫, 小林秀彦, “合成した立方晶系Cs-Na-リューサイト化合物の低熱膨張化,” *日本セラミックス協会2003年年会講演予稿集*, 2D35, 2003.
- 2) I.Yanase, S.Tamai, H.Kobayashi, “Low Thermal Expansion Property of Cubic Cs-Deficient Pollucite Porous Body”, *The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies*, Abstract, 20I-07, 2003.
- 3) Yanase, I., Ishikawa, Y., Kobayashi, H., “Effect of PMMA on Porous Structure of Pollucite”, *International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2004*, Abstract p.120

関連発表論文

- 1) I.Yanase, S.Tamai, H.Kobayashi, “Low Thermal Expansion Properties of Na, Li-substituted Cubic Cs-leucite Compounds”, *J.Am.Ceram.Soc.*, 86, pp.1360-1364 (2003).
- 2) I.Yanase, S.Tamai, S.Matsura, H.Kobayashi, “Fabrication of Low Thermal Expansion Porous Body of Cubic Cesium-deficient Type Pollucite,” *J.Eur.Ceram.Soc.* (2005) in press.