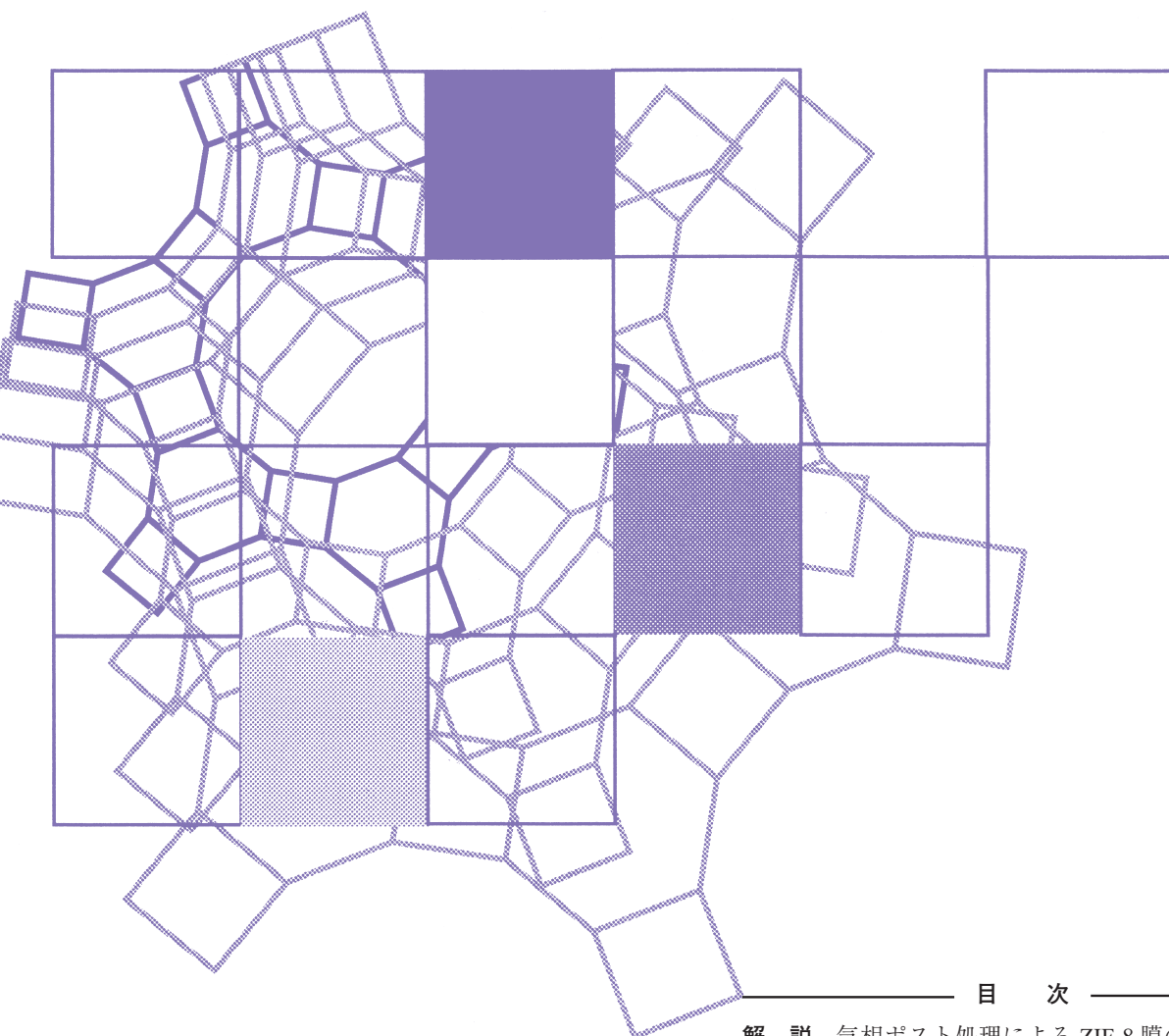


Vol.39
No.2
2022

ゼオライト



目次

解 説	気相ポスト処理による ZIF-8 膜の透過選択性の調整	林 幹夫 ...45
解 説	鉄鋼スラグを原料とした機能性多孔質材料の合成と環境浄化への応用	桑原泰隆・山下弘巳 ...56
ゼオゼオ	FCC 廃触媒を用いた廃プラスチックの油化プロセスの開発	谷 春樹 ...69
受賞者の声		74

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

レポート (77) お知らせ (78) 法人会員名簿 (83)

《 解 説 》

気相ポスト処理による ZIF-8 膜の透過選択性の調整

林 幹夫

ZIF-8 膜は分子サイズに近いプロピレン／プロパンのガス分離が可能な膜として注目されており、様々な製膜方法が開発されている。一方で、プロピレンよりも小さいサイズのガス種同士の分離に関しては、報告はされているものの、細孔径が適しておらず、透過選択性は限定的であった。本稿では気相ポスト処理による ZIF-8 膜の透過選択性の調整について解説する。合成後の ZIF-8 膜に対して、気相リガンド処理、または気相金属アセチルアセトネート処理を行うことで、通常の ZIF-8 膜では十分に分離することができない水素／メタン分離のような小さいサイズのガス種に対する選択性が大幅に向上し、ZIF-8 膜のガス分離の適用範囲を広げること成功した。

キーワード：ZIF-8 膜、ガス分離、気相リガンド処理、気相金属アセチルアセトネート処理

1. はじめに

Zeolitic imidazole frameworks (ZIFs) は 2 価の金属カチオンにイミダゾールリンカーが配位して成る多孔性の材料で、Metal-organic frameworks のサブファミリーである¹⁾。ZIF-8 は SOD 型のトポロジーを有した ZIF であり、ガス分離膜としては水素精製の可能性²⁾やプロピレン／プロパン分離³⁾ができることが報告されて以来、注目を集めている。ZIF 膜の合成としては、溶液で行うハイドロ／ソルボサーマル法がよく知られている⁴⁾。これらの方法では水やメタノールなどの溶媒中で多孔質の支持体上に ZIF-8 を成長させることで膜化することが一般的である。通常、あらかじめ金属源、イミダゾールを混合したものを原料溶液として用いるが³⁻⁵⁾、チューブ状の支持体の内外にそれぞれ、金属源、イミダゾールを分けて仕込み、支持体内部で接触させる Counter diffusion 法によっても製膜が可能である^{6,7)}。これらの方法では多孔質支持体が十分に浸漬できる量の原料溶液を必要とするが、少ない原料溶液量で ZIF-8 膜を形成する方法も報告されている。例えば Rapid thermal deposition (RTD)⁸⁾では多孔質支持体に

原料溶液をしみ込ませてその後 200℃ で 15 分加熱することで ZIF-8 膜を得ることができ、迅速な製膜が可能である。また近年では、溶媒を気相で供給する方法⁹⁾、さらに溶媒を使用せずに気相のみで合成する ligand induced permselectivation (LIPS) も報告されている¹⁰⁾。LIPS 法では、 γ -アルミナの細孔を Atomic layer deposition (ALD) にて ZnO で埋めて、その後に 2-メチルイミダゾールの気相処理によって ZnO を ZIF-8 化して膜を得ており、100–200 nm 程度の薄膜が得ることができる。

このように ZIF-8 膜は様々な製膜方法が開発されてきている。多くの場合、得られた ZIF-8 膜の膜性能はプロピレン／プロパン分離を行ってその透過性、選択性が評価される。プロピレン／プロパンは分子サイズの差が非常に小さく、一般的には膜での分離は難しいが ZIF-8 膜は高い選択性でこれらを分けることができる。その一方でプロピレンよりも小さなガス種同士の分離に関しては、上述の通り、報告例はあるものの、選択性は十分には高くない²⁾。工業的に重要なガス分離としては、例えば、O₂/N₂ や H₂/CH₄ 等の分離があるが¹¹⁾、このようなサイズの小さいガス種に対する選択性を向上させることができれば、ZIF-8 膜の適用可能性の範囲をより多くの重要な分離に対して広げることができる。

筆者らは、合成後の ZIF-8 膜に対して、2 つの方法でポスト処理を行って透過選択性の調整を行ったので本稿で概説する。ポスト処理としては、溶媒の

受理日：2022 年 2 月 22 日

三菱ケミカル株式会社 福岡研究所

〒806-0004 福岡県北九州市八幡西区黒崎城石 1-1

E-mail: hayashi.mikio.mw@m-chemical.co.jp

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

廃棄が不要であり、必要な原料が少ない点で、環境面で有利な気相処理を実施した。ポスト処理の1つ目はリガンドを気相で供給するものであり、リガンドとしては2-アミノベンゾイミダゾールを使用した¹²⁾。2つ目の処理は金属アセチルアセトネートを気相で供給する方法であり、Mn(II)アセチルアセトネートを用いた¹³⁾。どちらの方法においても、 H_2/CH_4 のような小さなガス種同士の分離に対する選択性を大きく向上させることができ、ZIF-8膜の分離対象の範囲を広げることができる。

2. 気相リガンド処理

気相リガンド処理は上述したLIPS法¹⁰⁾にて直径2 cm程度のディスク状のアルミナ多孔質支持体上に製膜したZIF-8膜に対して実施した。処理に用いるリガンドとしては、細孔を小さくする目的で、2-メチルイミダゾール(2mIm)よりもサイズが大きく、アミノ基を有することから CO_2 分離に対しても性能向上が期待される2-アミノベンゾイミダゾール(2abIm)を採用した。ZIF-8膜を、0.15 gの2abIm粉末を底面に仕込んだテフロン容器に2abIm粉末と接触しないように台座を使用して保持し、密閉後に180℃で40分間加熱した(vapor phase ligand treatment; VPLT)。その後、物理吸着している2abImを除くため、減圧下でさらに180℃の加熱を実施した。2abIm処理後のZIF-8膜(VPLT-ZIF-8膜)の色は白から黄土色に変化しており、2abImを共存させない加熱では色の変化はないことから、この色の変化は2abImによってZIF-8膜が処理されていることを示唆している(Fig. 1)。

VPLT-ZIF-8膜に2abImが存在しているかを確認するため取得した、気相2abIm前後のZIF-8膜と、2mIm粉末および2abIm粉末のATR-FTIRのスペクトルをFig. 2(A), (B)に示す。



Fig. 1. 気相2abIm処理前後のLIPS法で得たZIF-8膜 (左: 処理前, 右: 処理後)

2abIm粉末では2mIm粉末には見られない 1280 cm^{-1} 付近の吸収が確認され、この吸収は文献によればC-N伸縮振動によるものである¹⁴⁾。一方、処理前後のZIF-8膜のスペクトルを確認すると、VPLT-ZIF-8膜において、処理前には見られない 1273 cm^{-1} 付近の吸収が観察された。これは2abIm粉末では 1280 cm^{-1} 付近に見られていた吸収が、2abImが脱プロトンしてZnと相互作用しシフトしたものと推定される¹⁵⁾。¹H-NMRによって気相2abIm処理後の膜の2abImと2mImのモル比を確認すると2abIm:2mIm=61:39であり、2mImの1.6倍の2abImが存在していることがわかった。XRDでは気相2abIm処理前後で大きな変化は確認されなかったことから(Fig. 2(C)), ZIF-8構造を保ちながら多くの2abImが取り込まれていると考えられる。

気相2abIm処理前後のZIF-8膜のガス透過、分離評価をtime-lag法⁶⁾(H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4 の単成分ガス透過)とWicke-Kallenbach法³⁾(プロピレン/プロパン混合ガス分離)によって実施した結果をFig. 3(A), (B)に示す。処理前にはcut-offはプロピレンとプロパンの間に見られており、プロピレンのパーマイアンスは $5.5 \times 10^{-8}\text{ mol/m}^2\text{ s Pa}$ 、プロピレン/プロパンパーマイアンス比は75であったが、気相2abIm処理によってプロピレンパーマイアンスは $4.0 \times 10^{-9}\text{ mol/m}^2\text{ s Pa}$ まで低下した。単ガス透過試験においてもそれぞれのガスのパーマイアンスは低下する一方、 O_2/N_2 , CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , H_2/CH_4 のパーマイアンス比はそれぞれ、2.5, 7, 9, 18倍に向上した。2abImを共存させずに同様の条件(180℃, 40分)で加熱処理を行ってもcut-offが小さな分子側へとシフトする変化は見られず、この結果は、透過選択性の変化には2abImが関与していることを示している。 CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 に関してはアミノ基が存在することで CO_2 が吸着し選択性が上がっている可能性も考えられる¹⁶⁾。

VPLT-ZIF-8膜を、供給空気圧6 barG、透過側のSweepガスは無しで25, 80, 120℃にて空気分離($O_2/N_2=21/79$ の混合ガス分離)を行った結果をFig. 4(A)に示す。25℃での分離では O_2/N_2 パーマイアンス比4.8, O_2 パーマイアンスは $4.0 \times 10^{-8}\text{ mol/m}^2\text{ s Pa}$ であった。他の種類の膜として、例えばポリイミド膜の O_2/N_2 分離が報告¹⁷⁾されているが、 O_2/N_2 パーマイアンス比が4.5–6.2, O_2 パーマイアンスが $0.76\text{--}1.0 \times$

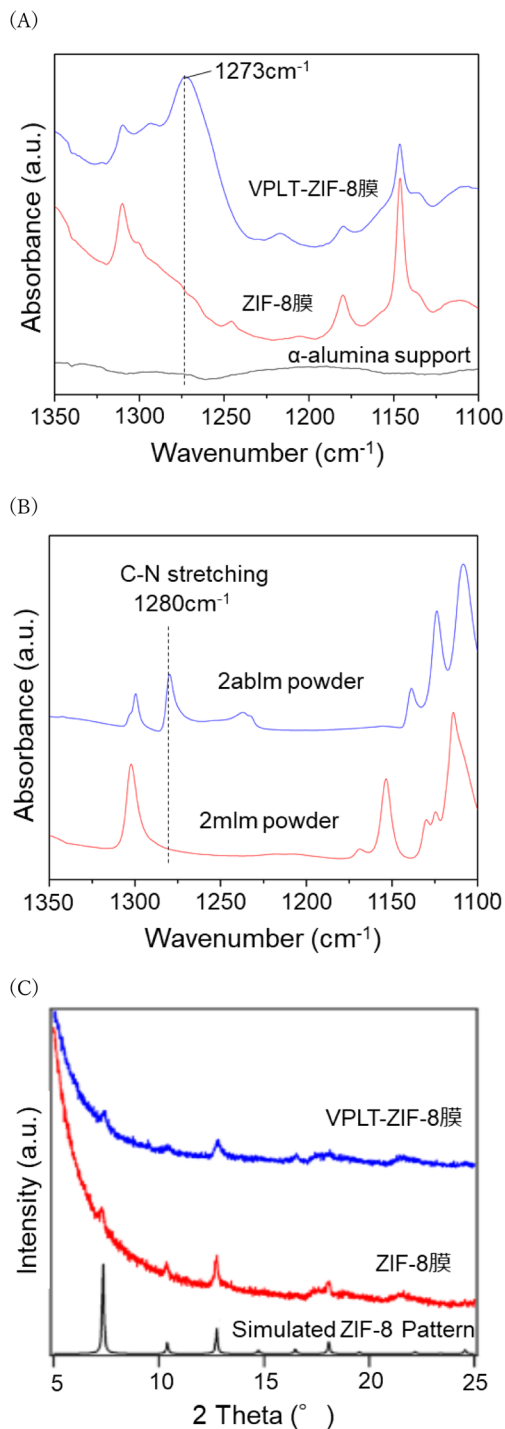


Fig. 2. (A) 気相2abIm処理前後のZIF-8膜のATR-FTIRスペクトル, (B) 2mIm粉末, 2abIm粉末のATR-FTIRスペクトル, (C) 気相2abIm処理前後のZIF-8膜のXRDパターン

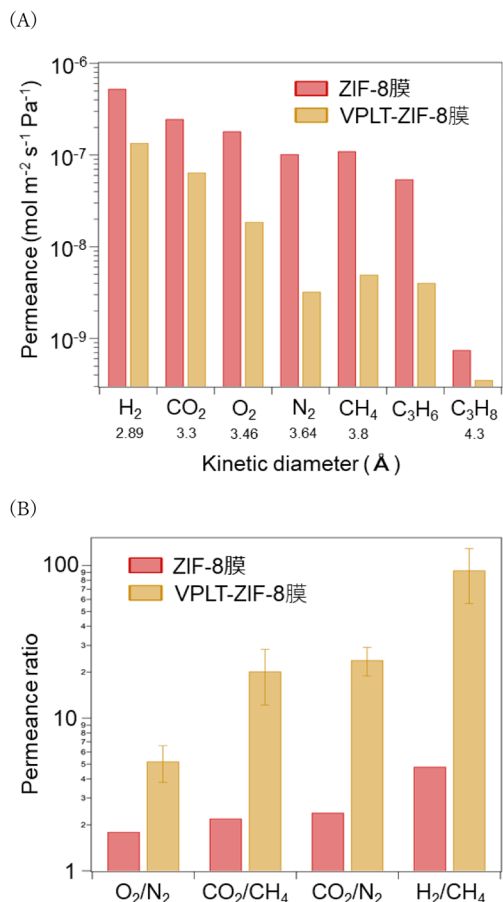


Fig. 3. 気相2abIm処理前後のZIF-8膜の各ガスの(A)パーミアンス, (B)パーミアンス比(25℃, time-lag法: H₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄, Wicke-Kallenbach法: C₃H₆, C₃H₈)

10⁻⁸ mol/m² s Pa程度であり、これらの値との比較においてVPLT-ZIF-8膜は選択性は同程度、透過性は高い性能となっている。温度を上げるとO₂/N₂パーミアンス比は低下するものとO₂パーミアンスは上昇し、120℃におけるO₂パーミアンスは1.0×10⁻⁷ mol/m² s Paを超える値が得られた。

このようなリガンド処理に関し、リガンドの交換がリバーシブルで起こることが報告されており^{18,19)}、本処理においてもリバーシブルな変化が起きるかを確認するため、2abImで気相処理したVPLT-ZIF-8膜に対して、125℃, 24hの気相2mIm処理(LIPS法でZIF-8膜を合成する際にZnOをZIF-8に転換する標準的な条件)¹⁰⁾を実施した。気相2mIm処理を行うと膜のプロピレン/プロパン分離性能が

気相2abIm処理前のZIF-8膜と同程度となり、本気相処理においてもリバーシブルな処理が可能であることを確認した (Fig. 4(B))。

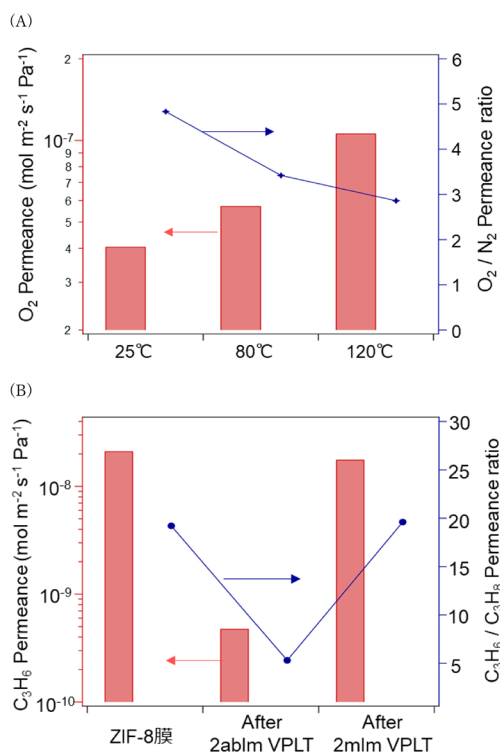


Fig. 4. (A) 気相2abIm処理後のZIF-8膜による25, 80, 120°Cにおける空気分離性能, (B) ZIF-8膜, 気相2abIm処理したZIF-8膜, およびその気相2mlm処理後の C_3H_6/C_3H_8 分離性能 (25°C, Wicke-Kallenbach法)

次に、本気相処理がLIPS法で得たZIF-8膜だけではなく、典型的な多結晶体のZIF-8膜に適用できるかを確認するため、直径約2 cmのディスク状のアルミナ多孔支持体にRTD法⁸⁾によって得たZIF-8膜に対して気相2abIm処理を180°Cで実施した。RTD法で得たZIF-8膜の膜厚は数 μm 程度あり、LIPS法で得たZIF-8膜よりも厚い。2mlmに対する2abImの量が増加するために要する処理時間はLIPS-ZIF-8膜の場合よりも長く、 1H -NMRの結果から1, 6, 12および24時間後の2abIm : 2mlm比はそれぞれ、0.1 : 99.9, 3 : 97.5 : 95.26 : 74であった。LIPS-ZIF-8膜では40分の処理で2abIm : 2mlm=61 : 39であったのに対して、RTD-ZIF-8膜では24時間後でもこの値には達していなかった。キャラクタリゼーションの結果、LIPS-ZIF-8膜の場合と同様に、XRDでは気相2abIm処理による変化は見られないものの、FTIR-ATRにおいては $1270\ cm^{-1}$ 付近にピークが確認された。このFTIR-ATRで見られた $1270\ cm^{-1}$ 付近のピークは、上述したように2abIm粉末で見られた $1280\ cm^{-1}$ 付近の吸収がZnと相互作用したことによりシフトしたと推定しており、RTD-ZIF-8膜においても2abImが取り込まれていると考えている。単成分のガス透過評価を行うと気相2abIm処理時間が長くなるにつれて、 H_2 , CO_2 , CH_4 の各ガスのパーミアンスは低下し、 H_2/CH_4 および CO_2/CH_4 パーミアンス比は向上した (Fig. 5(A), (B))。RTD-ZIF-8膜を24時間処理して得られる性能が、40分間処理したLIPS-ZIF-8膜の性能と同程度であり、RTD-ZIF-8膜では処理に

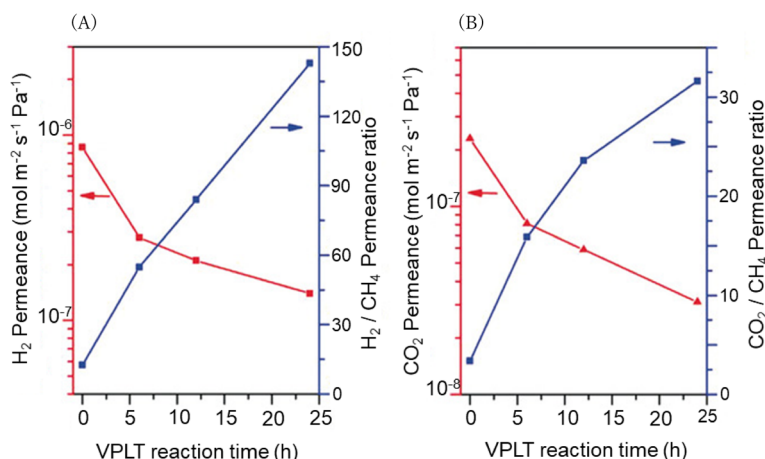


Fig. 5. RTD法で製膜したZIF-8膜の気相2abIm処理時間による膜性能の変化 (A) H_2/CH_4 (B) CO_2/CH_4 (2°C, time-lag法)

時間はかかるものの、処理時間によって選択率の調整が可能であることを確認した。

3. 気相金属アセチルアセトネート処理

ZIFの金属アセチルアセトネートを用いた処理として、メタノール溶媒中でMn(II)アセチルアセトネート($\text{Mn}(\text{acac})_2$)によって処理する方法が報告されている²⁰⁾。この液相の処理を参考とし、有効細孔径を小さくすることを狙って $\text{Mn}(\text{acac})_2$ を気相でZIF-8膜に供給する処理を実施した。処理に供するZIF-8膜はRTD法⁸⁾で得た(直径約2cmのディスク状のアルミナ多孔支持体に製膜)。テフロン容器の底に $\text{Mn}(\text{acac})_2$ を0.05 gとEtOHを10 μL 入れたものに、これらと直接接触しないようにZIF-8膜を台座に乗せた状態で入れて、蓋をした後で165または175°Cで30分間オープンに入れて加熱した。処理後の膜は減圧下、150°Cで加熱して物理吸着している $\text{Mn}(\text{acac})_2$ を除去した。

175°Cで処理したZIF-8膜(175-Mn-ZIF-8膜)は薄く茶色に着色していた一方、165°Cで処理した膜(165-Mn-ZIF-8膜)については色の変化は確認されなかった。SEMで確認した膜の表面には処理による有意な変化は見られなかった(Fig. 6(A)–(C))。また処理前後のXRDパターンにおいても、差異は見られなかった(Fig. 6(D))。次に、165, 175°Cの気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理前後のZIF-8膜および、 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 粉末、2mIm粉末、およびアセチルアセトン溶液のATR-FTIRスペクトルを取得し、165-Mn-ZIF-8膜、175-Mn-ZIF-8膜に $\text{Mn}(\text{acac})_2$ やアセチルアセトン由来の吸収が見られるか確認したものの、165°C処理、175°C処理のどちらにおいても、処理によるスペクトルの変化は確認できなかった(Fig. 6(E), (F))。

またSEM-EDXにおいても $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理後のZIF-8膜にMnの存在が確認できなかった。しかしながら、次に示すようにXPS分析において、Mnが検出された。XPS分析実施にあたっては、チャージアップを避けるために、Siウエファー上に作成したZIF-8フィルムに $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理したサンプルを用いた。ZIF-8フィルムは、ALDにてSiウエファー上にZnO層を形成し、形成したZnO層を2mImの気相処理を行うことで得た²¹⁾。ALDで厚さ約15nmのZnO層を析出させ^{22, 23)}、その後、減圧化で120°C、2時間の2mIm処理を行うことで厚さ約100nmの

ZIF-8フィルムを形成した。これに対して165または175°Cの気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理を実施した。ZIF-8膜と同様にSiウエファー上のZIF-8フィルムにおいても処理後、SEM像での変化は確認できなかったが(Fig. 7(A)–(C))、目視ではわずかに色の変化が確認がされた。

これらのXPSを複数の領域(C1s, Zn2p, Mn2p)で取得^{24, 25)}した結果をFig. 7(D)に示す。Zn2pに関し、未処理のZIF-8フィルムにおいて、ZIF-8のZnで特徴的に見られる2つのピークが1022.3と1045.3 eVに確認された(それぞれZn2p_{3/2}とZn2p_{1/2}に帰属される)。これらのピーク強度は165°Cの気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理によって低下し、175°Cの処理をしたものでは検出されなかった。C1sに関しても未処理のZIF-8フィルムにおいて2つのピークが確認され、285.0 eVのピークは2mImのC–C/C=C/C–H結合に起因し、もう一方の286.3 eVのピークはC–N/C=N結合に帰属される。気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理を行うと新たに288.7 eVにC=O結合に帰属されるピークが確認された。この新たなピークはアセチルアセトネートが膜表面に存在していることを示している。C–O結合に由来するピークも286.3 eV付近に現れるはずであるが、当該ピークの強度は変化していなかった。これは表面の堆積層によって、同じく286.3 eVに現れるC–N/C=N結合のピーク強度が低下し、この低下と相殺しているためと考えられる。288.7 eVのC=O結合に由来するピーク強度は気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理温度を165°Cから175°Cへ高くすると上がっており、処理温度が高くなるとアセチルアセトネートがより堆積していると考えられる。Mn2pに関しては、気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理したZIF-8フィルムに Mn^{2+} のMn2p_{3/2}に由来するピークが641.8 eVと644.3 eVに確認された²⁶⁾。

O1s, N1sに関してもスペクトルを取得しており、O1sピーク強度は気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理によって上昇する一方、N1sについては処理によってピーク強度が減少した。O1sピークとして、532.0 eVにピークが観察されており、このピークは $\text{Mn}(\text{acac})_2$ のOに帰属することができる。165°C処理したZIF-8フィルムには530.1 eVにMnOに帰属されるピークが確認されており、多少の酸化が起きていることを示している²⁶⁾。N1sのピークに関しては、気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理したZIF-8フィルムにおいて399.6 eVと401.3

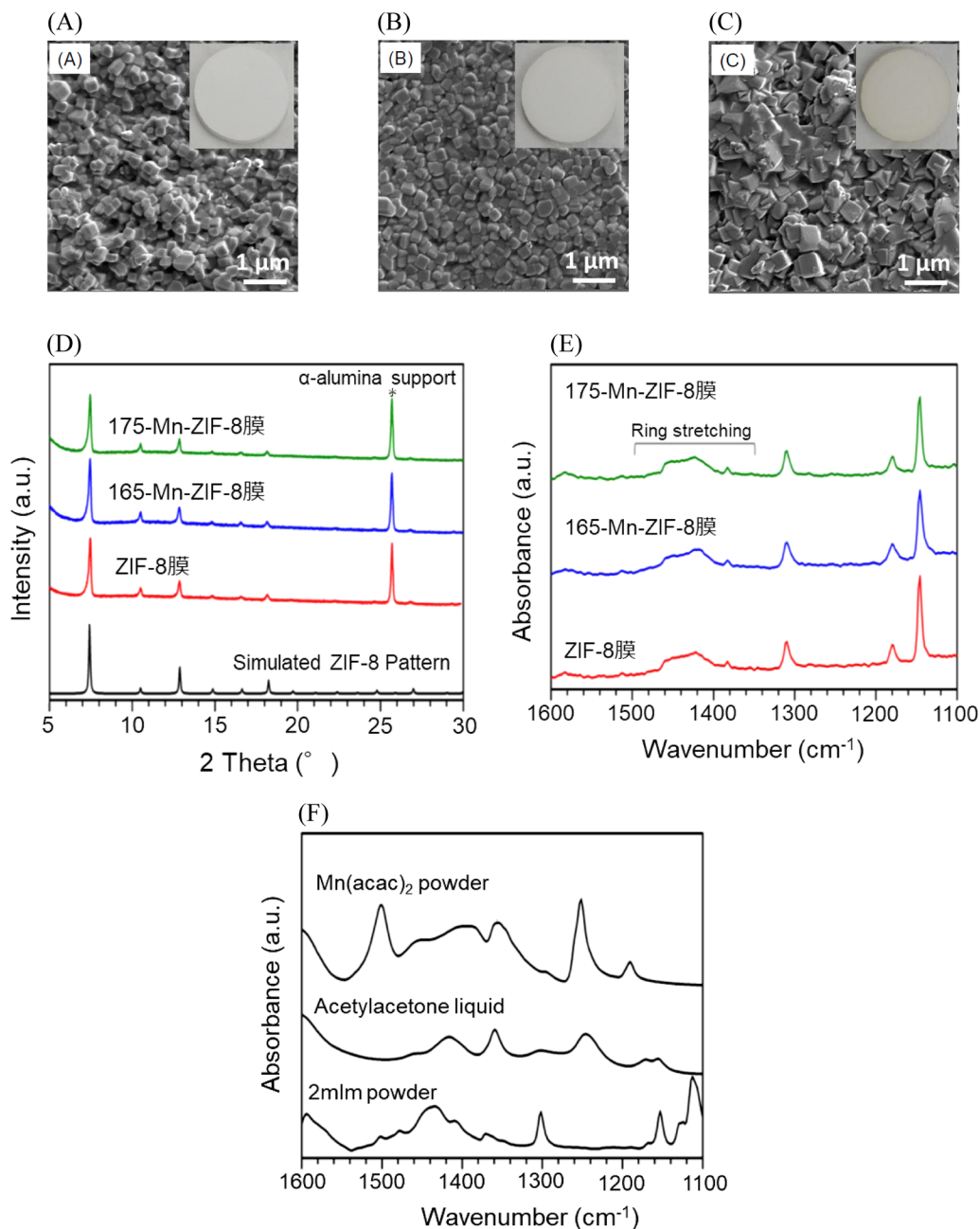


Fig. 6. RTD法で得たZIF-8膜表面の写真とSEM像 (A) 処理前, (B) 165°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 処理後, (C) 175°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 処理後. 165°C, 175°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 処理前後のZIF-8膜の (D) XRDパターン, (E) ATR-FTIR スペクトル. (F) 2mIm粉末, acetylacetone溶液, $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 粉末のATR-FTIRスペクトル

eVに観測され, 前者のピークは2mImの中のピリジニックN, 後者のピークはピロールN-HまたはMn-N種に帰属される²⁷⁾. 処理していない状態ではZIF-8に特徴的に見られる399.4 eVにだけピークが

見られていた. なお, Zn2pは175°Cの気相 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 処理でピークは検出されなくなったが, N1sは175°Cの処理後も強度低下はするもののピークは検出されていた.

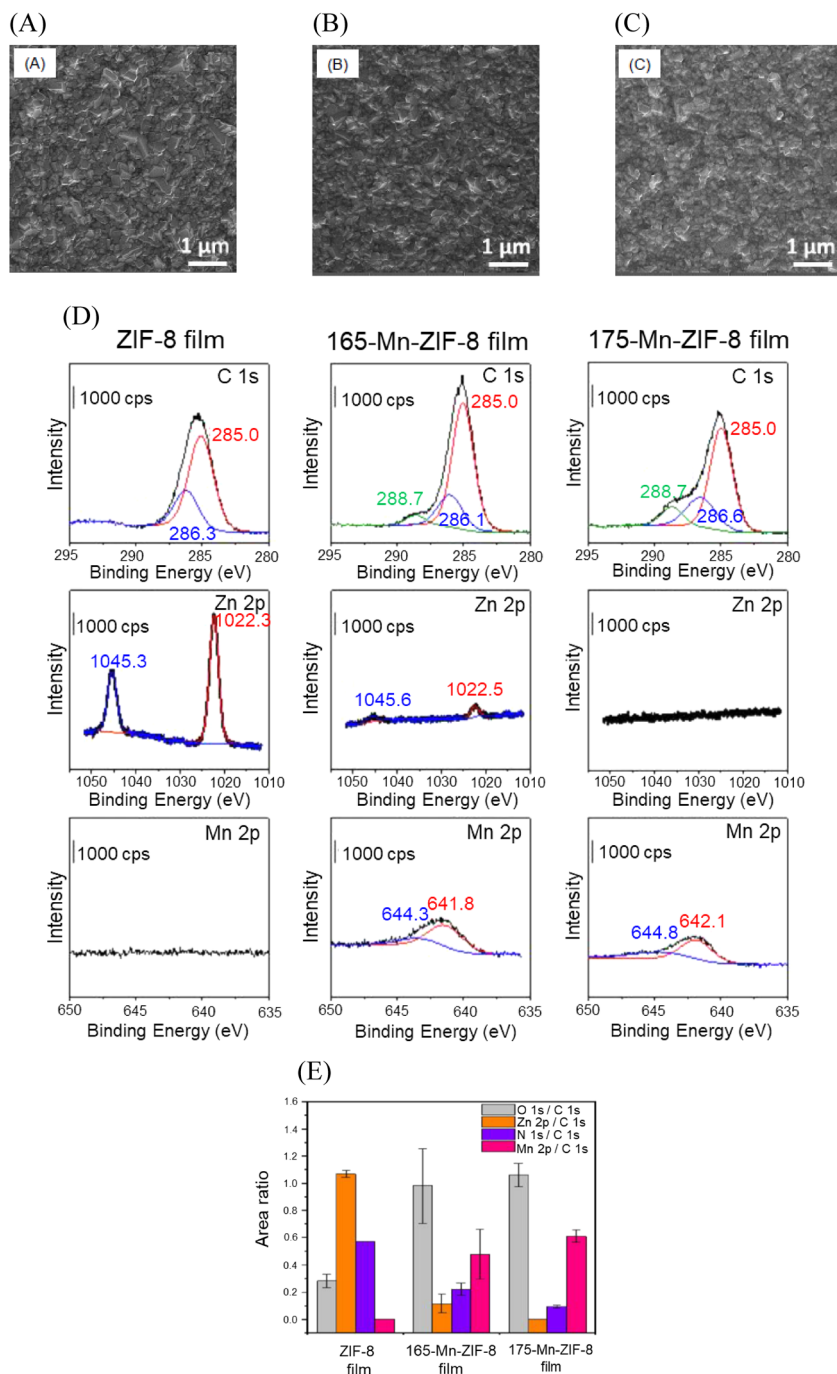


Fig. 7. ZIF-8 フィルム表面のSEM像 (A) 処理前, (B) 165°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理後, (C) 175°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理後. 165°C, 175°C の気相 $\text{Mn}(\text{acac})_2$ 処理前後の ZIF-8 フィルムの (D) XPS スペクトル (C1s, Zn2p, Mn2p), (E) XPS のピークエリア比 (O1s/C1s, Zn2p/C1s, N1s/C1s, Mn2p/C1s)

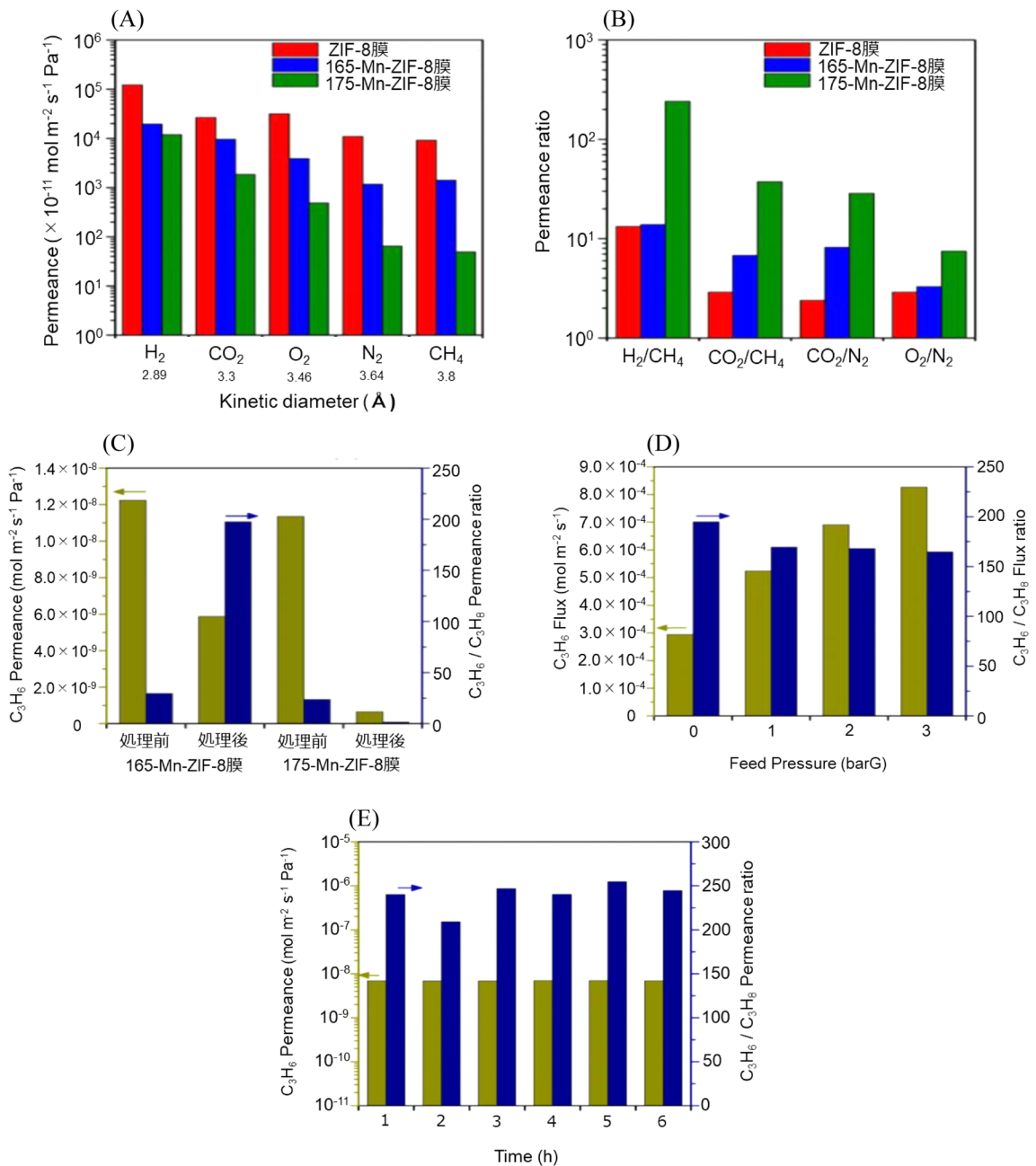


Fig. 8. 165°C, 175°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 処理前後の ZIF-8 膜の各ガスの (A) パーミエンス, (B) パーミエンス比 (25°C, time-lag 法: H_2 , CO_2 , O_2 , N_2 , CH_4). (C) 165, 175°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 処理前後の ZIF-8 膜の $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 分離性能 (25°C, Wicke-Kallenbach 法). (D) 165°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 処理後の ZIF-8 膜の 25°C, 供給ガス圧力 0-3 barG (透過側: 大気圧の Ar Sweep) における C_3H_6 フラックス, $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ フラックス比. (E) 165°C 気相 $\text{Mn}(\text{acac})_3$ 処理後の ZIF-8 膜による 6 時間の連続した $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 分離結果 (25°C, Wicke-Kallenbach 法)

Cに対するO, Zn, N, Mnの各ピークの面積比率をFig. 7(E)に示す。ZIF-8膜に起因するZnとNの面積比率は165℃の気相Mn(acac)₂処理で大きく低下し、Zn/Cに関しては175℃の処理によって0となった。一方、Mn(acac)₂に起因するMnとOの面積比率は処理温度が高い方が大きな値となった。これらのXPSの結果から、気相Mn(acac)₂処理では、金属ドーピング^{27,28)}や、金属交換²⁰⁾ではなく、薄い表面層の形成が起こっていると考えられる²⁹⁾。175℃で気相Mn(acac)₂処理したZIF-8フィルムにおいてZnは検出されなかったが、Nは検出されており、表面層にはZIF-8は存在しないものの、ZIF-8由来の2mImが含まれていると考えられる。これらの2mImはMnと結合しているかまたは単純にMn(acac)₂の層の中に存在していると思われる。

処理によって形成された表面層が均一であると前提をくと、ZIF-8フィルムのZn2pのピークエリアから、式(1)を用いて表面層の厚みを算出することができる。以下の式において λ は電子のmean free path³⁰⁾、 I_0 と I はそれぞれMn(acac)₂処理前後のZn2pピークエリアを示す。この式から算出した165℃処理で形成される表面層は 3.6 ± 0.3 nmであった。175℃の処理後はZnが検出されなかったことから、表面層は少なくとも 6.7 ± 0.5 nm以上あると算出される。

$$d = \lambda \ln(I_0/I) \quad (1)$$

次に、ガス透過性を評価した結果をFig. 8(A)–(E)に示す(time-lag法によるH₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄単成分ガス透過とWicke-Kallenbach法によるプロピレン/プロパンの混合ガス分離)。Fig. 8(A)には単成分ガスのパーミアンスを示している。気相Mn(acac)₂処理によって5つ全てのガス種においてパーミアンスが低下しているが、N₂, CH₄のパーミアンスの低下率が、これらよりサイズが小さいガスのパーミアンス低下率よりも大きく、特に175℃処理ではその傾向が顕著であった。各ガスのパーミアンス比H₂/CH₄, CO₂/CH₄, CO₂/N₂, O₂/N₂はFig. 8(B)に示すように175℃のMn(acac)₂処理によってそれぞれ大きく向上しており、H₂/CH₄については242まで上昇した(この時のH₂パーミアンスは 1.2×10^{-7} mol/m² s Pa)。これまでに報告されている高いH₂/CH₄を示すZIF-8膜として、360℃のrapid heat treat-

mentを行ったものがあるが³¹⁾、今回の175℃の気相Mn(acac)₂処理で得られた性能は、上記報告と比較してH₂/CH₄パーミアンス比は1.2倍、H₂パーミアンスは0.52倍となっている。

プロピレン/プロパン分離に対しては165℃の気相Mn(acac)₂処理をすることで選択性が向上した。処理前のパーミアンス比が31であったのに対して、165℃の処理後は、プロピレンパーミアンスは約半分に低下するものの、パーミアンス比は210まで上昇した。一方、175℃の気相Mn(acac)₂処理ではプロピレンパーミアンスの低下率が大きく、処理前の6%程度まで低下した。プロピレンがほぼ透過しなくなることで、プロピレン/プロパンパーミアンス比は1.6となった(Fig. 8(C))。Fig. 8(D)には165-Mn-ZIF-8膜のプロピレン/プロパン分離における供給ガス圧力の影響(供給ガス圧力: 0–3 barG, 透過側: 大気圧のAr Sweep)を示した。高いフラックスを得るため圧力を上げるとプロピレン/プロパンフラックス比は低下する傾向であるが3 barGにおいても165を保っており、加圧条件でも高い分離性能を示すことを確認した。

さらに、165℃の気相Mn(acac)₂処理で得られたZIF-8膜の中で、高い分離性能を示すサンプルで6時間連続してプロピレン/プロパン分離を行った結果をFig. 8(E)に示す。プロピレンパーミアンスは 0.7×10^{-8} mol/m² s Pa程度、プロピレン/プロパンパーミアンス比はやや変動があるものの250程度で推移した。この分離性能は既報のfast current-driven synthesis (FCDS)で得られているプロピレン/プロパンパーミアンス比305³²⁾に迫る高い値である。同様に高い選択性を報告しているdip coating-thermal conversion (DCTC)で得られている性能に対しては(プロピレンパーミアンス: 0.5×10^{-8} mol/m² s Pa, プロピレン/プロパンパーミアンス比: 190)³³⁾、やや高いパーミアンス比となっている。

上述した気相Mn(acac)₂処理によるガス透過選択性の変化に関し、プロピレン/プロパン選択性の向上については、膜の粒子間欠陥が補修されたことも考えることができるが、175℃処理におけるサイズが小さいガス種の選択性の変化については、XPSで確認されたZIF-8膜上の表面層が寄与していると考えられる。表面層の各ガスのパーミアンス(P_{Mn})をseries-resistance modelを前提とし式(2)から求めると

(P_{ZIF} : 処理前のZIF-8膜のパーマイアンス, $P_{\text{ZIF}+\text{Mn}}$: 処理後のパーマイアンス), 表面層の H_2 パーマイアンスは $1.3 \times 10^{-7} \text{ mol/m}^2 \text{ s Pa}$, H_2/CH_4 パーマイアンス比は265となり, 上記の前提では高い選択性を示す層であると算出された。

$$P_{\text{Mn}} = 1 / (1/P_{\text{ZIF}+\text{Mn}} - 1/P_{\text{ZIF}}) \quad (2)$$

なお, $\text{Mn}(\text{acac})_2$ を添加せずに, $10 \mu\text{L}$ の EtOH にてZIF-8膜を 175°C で処理をしても性能の変化が見られておらず, 透過選択性の調整には $\text{Mn}(\text{acac})_2$ が必要であることを確認している。

4. まとめ

ZIF-8膜に対する2つの気相ポスト処理による透過選択性の調整について解説した。気相リガンド処理では2-アミノベンゾイミダゾールを用いた処理を実施した。また気相の金属アセチルアセトネート処理では $\text{Mn}(\text{II})$ アセチルアセトネートを用いた処理を行った。前者ではATR-FTIR, ^1H -NMRの結果からZIF-8膜中に2-アミノベンゾイミダゾールが取り込まれていると考えられる一方, 後者はXPSの結果から $\text{Mn}(\text{II})$ アセチルアセトネート由来の薄い層が表面に形成されていると考えている。いずれの方法においても, 処理によってガス透過選択性が変化し, 従来のZIF-8膜では十分な分離性能が得られなかったプロピレンより小さいサイズのガス同士の選択性が大幅に向上した。今回解説した2つの気相ポスト処理を行うことで, ZIF-8膜のガス分離の対象を広げることが可能となる。

謝辞

本解説で記載した研究結果は多くの方々とともに研究を取り進めて得られたものです。Michael Tsapatsis教授, Kiwon Eum博士, Dennis T. Lee博士, Matheus Dorneles de Mello博士, Feng Xue博士, J. Anibal Boscoboinik博士, Hyuk Taek Kwon博士に感謝申し上げます。

参考文献

- 1) A. Phan, C. J. Doonan, F. J. Uribe-Romo, C. B. Knobler, M. Okeeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 58 (2010).
- 2) H. Bux, F. Liang, Y. Li, J. Cravillon, M. Wiebecke, J. Caro, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 16000 (2009).
- 3) Y. Pan, T. Li, G. Lestari, Z. Lai, *J. Membr. Sci.*, **390–391**, 93

- (2012).
- 4) H. T. Kwon, H. K. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 10763 (2013).
- 5) Y. Pan, W. Liu, Y. Zhao, C. Wang, Z. Lai, *J. Membr. Sci.*, **493**, 88 (2015).
- 6) N. Hara, M. Yoshimune, H. Negishi, K. Haraya, S. Hara, T. Yamaguchi, *J. Membr. Sci.*, **450**, 215 (2014).
- 7) A. J. Brown, N. A. Brunelli, K. Eum, F. Rashidi, J. R. Johnson, W. J. Koros, C. W. Jones, S. Nair, *Science*, **345**, 72 (2014).
- 8) M. N. Shah, M. A. Gonzalez, M. C. McCarthy, H. K. Jeong, *Langmuir*, **29**, 7896 (2013).
- 9) X. Ma, Z. Wan, Y. Li, X. He, J. Caro, A. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 20858 (2020).
- 10) X. Ma, P. Kumar, N. Mittal, A. Khlyustova, P. Daoutidis, K. A. Mkhoyan, M. Tsapatsis, *Science*, **361**, 1008 (2018).
- 11) Y. Wang, X. Ma, B. S. Ghanem, F. Alghunaimi, I. Pinnau, Y. Han, *Materials Today Nano*, **3**, 69 (2018).
- 12) K. Eum, M. Hayashi, M. D. De Mello, F. Xue, H. T. Kwon, M. Tsapatsis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **58**, 16390 (2019).
- 13) M. Hayashi, D. T. Lee, M. D. de Mello, J. A. Boscoboinik, M. Tsapatsis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **60**, 9316 (2021).
- 14) S. Sudha, M. Karabacak, M. Kurt, M. Cinar, N. Sundaraganesan, *Spectrochim. Acta Part A*, **84**, 184 (2011).
- 15) X. Liu, Y. Li, Y. Ban, Y. Peng, H. Jin, H. Bux, L. Xu, J. Caro, W. Yang, *Chem. Commun.*, **49**, 9140 (2013).
- 16) L. Xiang, L. Sheng, C. Wang, L. Zhang, Y. Pan, Y. Li, *Adv. Mater.*, **29**, 1606999 (2017).
- 17) C. Ma, C. Zhang, Y. Labreche, S. Fu, L. Liu, W. J. Koros, *J. Membr. Sci.*, **493**, 252 (2015).
- 18) K. Takaoka, M. Kawano, M. Tominaga, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 2151 (2005).
- 19) A. F. Gross, E. Sherman, S. L. Mahoney, J. J. Vajo, *J. Phys. Chem. A*, **117**, 3771 (2013).
- 20) H. Fei, J. F. Cahill, K. A. Prather, S. M. Cohen, *Inorg. Chem.*, **52**, 4011 (2013).
- 21) I. Stassen, M. Styles, G. Greci, H. V. Gorp, W. Vanderlinden, S. D. Feyter, P. Falcaro, D. De Vos, P. Vereecken, R. Ameloot, *Nat. Mater.*, **15**, 304 (2016).
- 22) K. Khaletskaya, S. Turner, M. Tu, S. Wannapaiboon, A. Schneemann, R. Meyer, A. Ludwig, G. Van Tendeloo, R. A. Fischer, *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 4804 (2014).
- 23) D. T. Lee, J. Zhao, C. J. Oldham, G. W. Peterson, G. N. Parsons, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **9**, 44847 (2017).
- 24) J. S. Schubert, J. Popovic, G. M. Haselmann, S. P. Nandan, J. Wang, A. Giesriegel, A. S. Cherevan, D. Eder, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 18568 (2019).
- 25) F. Tian, A. M. Cerro, A. M. Mosier, H. K. Wayment-Steele, R. S. Shine, A. Park, E. R. Webster, L. E. Johnson, M. S. Johal, L. Benz, *J. Phys. Chem. C*, **118**, 14449 (2014).
- 26) P. Oliveira, A. Machado, A. M. Ramos, I. M. Fonseca, F. M. Braz Fernandes, A. M. Botelho do Rego, J. Vital, *Catal. Commun.*, **8**, 1366 (2007).
- 27) J. Li, M. Chen, D. A. Cullen, S. Hwang, M. Wang, B. Li, K. Liu, S. Karakalos, M. Lucero, H. Zhang, C. Lei, H. Xu, G. E. Sterbinsky, Z. Feng, D. Su, K. L. More, G. Wang, Z. Wang, G. Wu, *Nat. Catal.*, **1**, 935 (2018).

- 28) G. Zhao, H. Wu, R. Feng, D. Wang, P. Xu, H. Wang, Z. Guo, Q. Chen, *ACS Omega*, **3**, 9790 (2008).
- 29) S. Bhattacharjee, D. A. Yang, W. S. Ahn, *Chem. Commun.*, **47**, 3637 (2011).
- 30) S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn, *Surf. Interface Anal.*, **35**, 268 (2003).
- 31) D. J. Babu, G. He, J. Hao, M. T. Vahdat, P. A. Schouwink, M. Mensi, K. V. Agrawal, *Adv. Mater.*, **31**, 1900855 (2019).
- 32) S. Zhou, Y. Wei, L. Li, Y. Duan, Q. Hou, L. Zhang, L. X. Ding, J. Xue, H. Wang, J. Caro, *Sci. Adv.*, **4**, eaau1393 (2018).
- 33) Q. Ma, K. Mo, S. Gao, Y. Xie, J. Wang, H. Jin, A. Feldhoff, S. Xu, J. Y. S. Lin, Y. Li, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **59**, 21909 (2020).

ZIF-8 Membrane Permselectivity Modification by Vapor Postsynthetic Treatment

Mikio Hayashi

Mitsubishi Chemical Corporation Fukuoka R&D Center

ZIF-8 membrane has been attracted since it can separate propylene/propane, which are almost same molecular size, and a lot of its synthesis methods have been developed. However, although separations of smaller gases than propylene have been reported, its selectivity is limited because of its improper pore size. This paper describes post-synthetic vapor treatment for tuning the permselectivity. Post synthetic treatment with ligand or metal acetylacetonate in vapor phase allows tune the permselectivity and realize high selectivity for small gases like H₂/CH₄. These methods can widen object of gas separation of ZIF-8 membrane.

Keywords: ZIF-8 membrane, gas separation, vapor phase ligand treatment, vapor phase metal acetylacetonate treatment

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

鉄鋼スラグを原料とした機能性多孔質材料の合成と
環境浄化への応用桑原泰隆^{*, **, ***}・山下弘巳^{*, **}

鉄鋼スラグは製鉄プロセスにおいて大量に生じる副生成物であり、その新規用途開発が望まれている。鉄鋼スラグは、原料である鉄鉱石や石灰石に由来し、CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, FeOなどの成分から構成される複雑系酸化物である。主成分の一つであるSiO₂はゼオライトやメソポーラスシリカなどのシリカ多孔体の構成成分であることから、鉄鋼スラグを原料としてこれら材料を合成できれば、安価かつ資源有効利用に立脚したシリカ多孔体製造プロセスとなりうる。我々は簡便な化学プロセスにより鉄鋼スラグに含まれる構成元素を再構築することで、シリカ多孔体を含む機能性酸化物材料(ゼオライト-ハイドロキシアパタイト複合体, CaO-メソポーラスシリカ複合体)へと変換する手法を開発してきた。また、合成した酸化物複合体の化学的特性を利用し環境浄化用吸着材やCO₂吸着材としての応用を行った。本稿ではこれら鉄鋼スラグを原料とした機能性多孔質材料合成プロセスの概要と、吸着材としての応用について述べる。

キーワード：鉄鋼スラグ、ゼオライト、メソポーラスシリカ、吸着材、CO₂回収貯留

1. はじめに

“スラグ”は鉱石から金属を製錬したときに生じる副産物であるが、最も多く生産されているのが鉄鉱石から鉄鋼製品を製造する還元・製錬工程で発生する鉄鋼スラグである。鉄鋼スラグは、高炉スラグと製鋼スラグの二種類に大別される。前者は鉄鉱石を石灰石やコークスとともに高炉で溶融・還元し銑鉄を製造する製銑工程で副生成し、後者は製鋼炉で溶鋼中の不純物を除去して鋼を製造する製鋼工程で副生成する (Fig. 1)¹⁾。2019年度における鉄鋼スラグの国内生産量は3617万トンにも及ぶ(高炉スラグ2275万トン、製鋼スラグ1342万トン)¹⁾。国内の火力発電所で副生成される石炭灰の生産量が年間900

万トン程度であることを考えると、いかにその生産量が多いかがわかる。鉄鋼スラグはそのままでは処理費用が高いため、水硬セメント、コンクリート骨材、路盤材、舗装材などといった土木建築用材料の原料として、現在そのほとんどが再利用されているが、公共事業の縮小化や国内スラグ処分場の確保、環境規制の厳格化などといった問題から新たな利用法の開拓が求められている^{2,3)}。

高炉スラグは、鉄鉱石に含まれる鉱物成分と製錬過程で融剤として加えられる石灰石とが溶融・結合してできるため、主成分としてCaO(約40%), SiO₂(約35%), Al₂O₃(約15%), MgO(約5%)の他、FeO, MnO, TiO₂, Sなどの微量元素を含んでいる。一方、製鋼スラグは銑鉄を鋼へと精錬する各工程において様々な化学組成のものが生成するが、80%以上をCaO(約30-55%), FeO(約14-40%), SiO₂(約9-19%)が占め、残りをその他の酸化物(MgO, MnO, Al₂O₃, P₂O₅)が占める¹⁾。いずれのスラグも、これらの元素が酸素原子を介して複雑に絡み合い、後処理によっては結晶相を包含した構造を持つ。鉄鋼スラグの組成はこのように複雑ではあるが特徴ある化学組成を有している。例えば、SiO₂(およびAl₂O₃)はゼオライトやメソポーラスシリカなどのシリカ多

受理日：2022年3月9日

*大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻

〒565-0871 大阪府吹田市山田丘2-1

E-mail: kuwahara@mat.eng.osaka-u.ac.jp

**京都大学触媒・電池元素戦略研究拠点 (ESICB)

〒615-8510 京都府京都市西京区京都大学桂

***科学技術振興機構さきがけ

〒332-0012 埼玉県川口市本町4-1-8

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

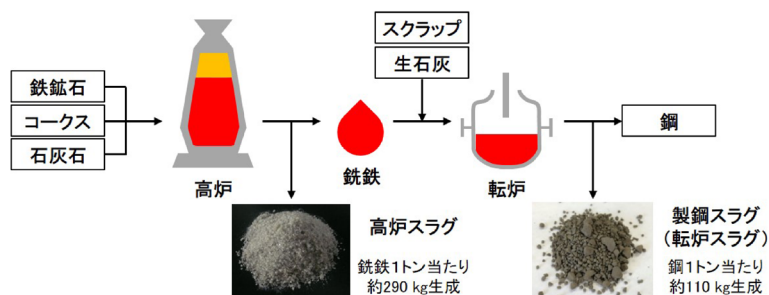


Fig. 1. 鋼および鉄鋼スラグの生成フロー

孔体の構成成分である。鉄鋼スラグを原料にしてこれらの材料を合成できれば、珪酸ソーダやシリカアルコキシドなどを原料とする従来の合成法よりも安価かつサステナブルなシリカ多孔体製造プロセスとなる可能性がある。また、鉄鋼スラグに最も多く含有されるCaO成分は、高い固体塩基性を示すだけでなく、700℃付近の温度域で可逆的な炭酸化／脱炭酸反応 ($\text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} = \text{CaCO}_3 \text{ (s)}$) を生じ、 CO_2 吸着材としての機能を示す。さらに、鉄鋼スラグに含まれるMnやFeなどの遷移金属元素は触媒活性金属として特定の反応に利用できる可能性がある。すなわち、鉄鋼スラグは、高付加価値な機能性材料合成のための安価な化学原料としてのポテンシャルを有している^{4,5)}。しかしながら、多数の元素が強固な金属-酸素結合を介して複雑に絡み合った独特の化学組成を有する鉄鋼スラグから、これらの有価な金属を選択的に抽出することは容易ではない。

筆者らはこれまでに、簡便な化学プロセスを用いて鉄鋼スラグに含まれる成分を溶出・再構築することで、ゼオライト-ハイドロキシアパタイト複合体^{6,7)}やCaO-メソポーラスシリカ複合体^{8,9)}、高表面積カルシウムシリケート¹⁰⁾、Ca系層状複水酸化物¹¹⁾へと変換する手法を開発してきた。いずれの手法も、合成に当たっては安価な酸および塩基性水溶液を用い、合成温度100℃以下、濾過や蒸発乾固といった簡便な工程からなり、大量の廃スラグを処理するためのラージスケール合成にも適したプロセスである。また、鉄鋼スラグを原料に合成したこれら材料群が、試薬から合成した純正品とほぼ同等の吸着能・触媒能を示すことを実証してきた¹²⁻¹⁶⁾。本稿では、このうち、ゼオライト-ハイドロキシアパタイト複合体およびCaO-メソポーラスシリカ複合体へ

の変換プロセスについて、その概要と合成方法および合成した材料の吸着材としての応用について解説する。

2. 高炉スラグを原料としたハイドロキシアパタイト-ゼオライト複合体の合成

高炉スラグに含まれる豊富な SiO_2 、 Al_2O_3 成分に着目し、ゼオライトへと変換する試みは従来から行われていた^{17,18)}。例えば、フライアッシュやもみ殻灰のような SiO_2 を主成分とする高融点複合酸化物を原料にゼオライトを合成する際には、①酸または塩基を用いた溶解による金属成分の抽出、②Al原料の添加によるSi/Al比の調整、③水熱処理によるゼオライト結晶の析出を経るプロセスが定石である¹⁹⁾。しかしながら、高炉スラグにはCaO（およびMgO）成分が多量に含まれており、これが Ca^{2+} （および Mg^{2+} ）イオンとして母液に混入しゼオライトの核生成を妨げるため、上記の方法では合成することができない。そのため、塩酸や硝酸を用いて高炉スラグから金属成分を抽出した後、加熱することでシリカゲルを生成させ、濾別することで SiO_2 成分を分離し、これをゼオライト合成の原料に用いていた。しかしこの場合、スラグ含有成分のうち利用できる金属成分は35%程度であり、Ca, Mg, Alなどの他の成分の多くは除去されてしまうため、効率的なスラグ再利用プロセスとは言い難い。また、煩雑な合成プロセスには常にエネルギーコストの問題が介在すると同時に、廃スラグの大量処理には適さない。これに対し筆者らは、Caと反応性の高いリン酸を用いることにより、一段階でハイドロキシアパタイト-ゼオライト複合体(HAP-ZE)を合成するプロセスを開発した(Fig. 2)^{6,7)}。本プロセスは、①高炉スラグをリン酸で溶解することにより金属成分を



Fig. 2. 高炉スラグを原料としたハイドロキシアパタイト-ゼオライト複合体 (HAP-ZE) の合成スキーム

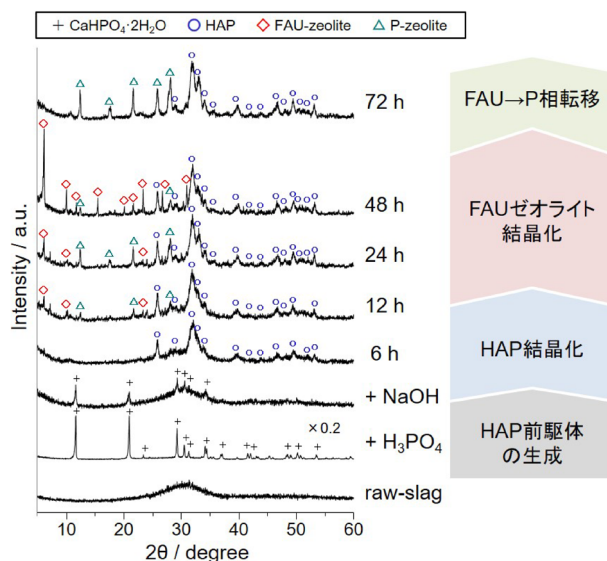


Fig. 3. HAP-ZE 合成における熟成時間に伴う生成物のXRDパターンの変化

抽出すると同時に、ハイドロキシアパタイト前駆体を生成させる工程、②水酸化ナトリウムを加えて溶液pHをアルカリ条件にし、ハイドロキシアパタイト (HAP) を結晶化させる工程、③溶液を90–100℃で熟成し、ゼオライトを結晶化させる工程、④固体生成物を濾過、洗浄、乾燥する工程からなる。すなわち、まずゼオライトの核生成を阻害するCa成分をリン酸カルシウム化合物として析出させることで除去してしまうという発想である。この際加えるリン酸と水酸化ナトリウムの量は、それぞれHAPの化学量論比Ca/P=1.67、およびフォージャサイト (FAU) 型ゼオライトの最適合成条件Na/Al=10となるように調整した。Fig. 3には90℃での熟成時間に伴う生成物のX線回折 (XRD) パターンの変化を示す。原料の高炉スラグはアモルファス構造を有する砂状の粒子であり、比表面積は8 m²/g程度である。高炉スラグをリン酸 (1 mol/L) で溶解すること

で、まずHAP前駆体であるリン酸水素カルシウム水和物 (CaHPO₄·2H₂O) が生成した。ここに水酸化ナトリウム水溶液 (3 mol/L) を加えることで、pHの上昇に伴って12 h程度でHAPの結晶化が進行し、その後逐次的にFAUゼオライトが生成、熟成48 hで最も結晶性の高いFAUゼオライトが得られた。このような逐次的結晶化過程は、HAP生成によって溶液中のCa²⁺およびMg²⁺イオン濃度が十分低下した後にゼオライトの核生成が誘発されたためであると考えられる。また、長時間熟成させるとFAUゼオライトはより緻密な結晶相を有するPゼオライトへと相転移した。なお、リン酸の代わりに塩酸や硝酸を用いた場合にはCa²⁺イオンが析出せず母液中に存在し続けるため、ゼオライトは形成されなかった。このことから、高炉スラグからのゼオライト合成においてリン酸が果たす役割がいかに重要かわかる。

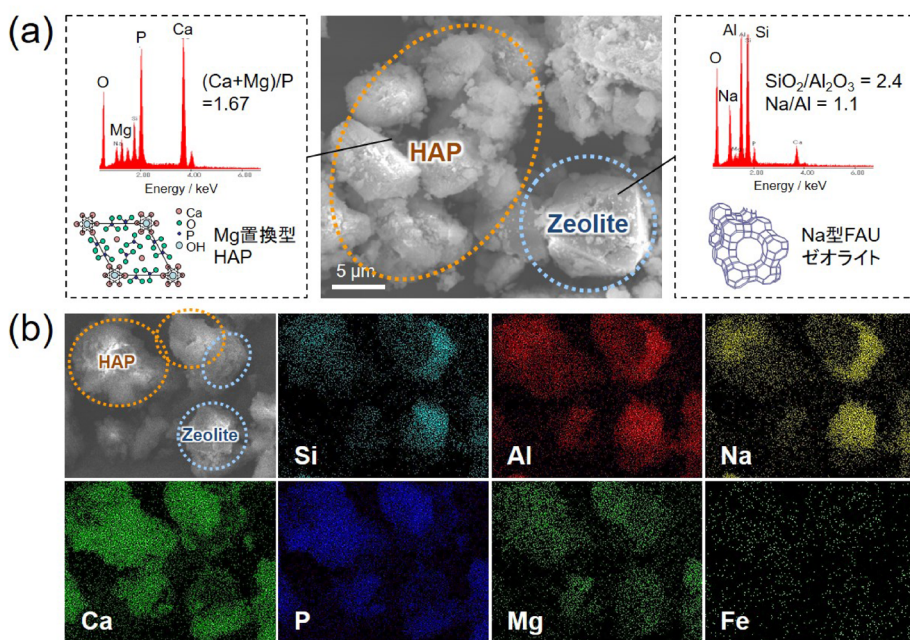


Fig. 4. HAP-ZEの (a) SEM像およびEDXスペクトル, (b) 元素マッピング像

熟成時間を48 hとして合成した試料には、無定形のHAP粒子と特有の八面体構造を有するFAUゼオライト粒子が観察された (Fig. 4(a))。エネルギー分散型X線分光 (EDX) により各粒子の化学組成を分析したところ、HAP粒子からは主にCa, Mg, P, Oが検出され、 $(Ca+Mg)/P$ 比はHAPの化学量論比である1.67に近いことから、Mg置換型HAPであると推察された。ゼオライト粒子からは主にSi, Al, Na, Oが検出され、 Na/Al 比はおおよそ1.1、 SiO_2/Al_2O_3 比はおおよそ2.4であることから、Na型FAUゼオライトの形成が確認された。すなわち、本プロセスにおいてリン酸はスラグを溶解させる溶解酸としての役割とHAPの化学原料としての役割を、また、水酸化ナトリウムはpHを塩基性にするアルカリとしての役割とゼオライトの金属カチオン原料としての役割を果たしていることがわかる。また、FeやMnなどの微量元素は両粒子中に分散して存在しており、ゼオライトの結晶成長を阻害することなく最終生成物中に取り込まれていることがわかった (Fig. 4(b))。N₂吸脱着測定から、得られた複合体はゼオライトに特徴的なI型の吸着等温線を示し、BET比表面積は194 m²/gであり、0.8 nm程度のマイクロ孔を有することも確認された。化学分析から求めた複合体に

含まれるHAPとゼオライトの重量比がおおよそ68:32 (wt%)であり、標準的なFAUゼオライトの比表面積が600–700 m²/g程度であることを考えると、十分結晶化度の高いFAU粒子が形成されているものと考えられる。

このような化学プロセスにおいて問題となるのは、原料である高炉スラグの化学組成の均質性である。高炉スラグの化学組成は各製鉄所により若干のばらつきはあるが、本プロセスにおいては上述した出発原料比となるようにリン酸の量を調整すれば安定してハイドロキシアパタイトとゼオライトの複合体を得ることが可能である。高炉スラグに含まれるSiとAlの比率 (本研究で用いた高炉スラグでは $Si/Al = 2.0$) にも若干のばらつきはあるが、構造規定剤フリー条件下でのFAUゼオライト合成における出発ゲル Si/Al 比は2から3程度まで許容されるため、組成が多少異なってもFAUゼオライトが得られる可能性が高い。また、本合成プロセスは不要成分の除去や分離を必要としないため、スラグ成分の再利用効率が高いことが利点である。実際、本プロセスでは高炉スラグ10 gから10.4 gのHAP-ZEを得ることができた。これは、金属原子数基準で高炉スラグに含まれる金属成分の実に85%以上を再利用できた計算になる。

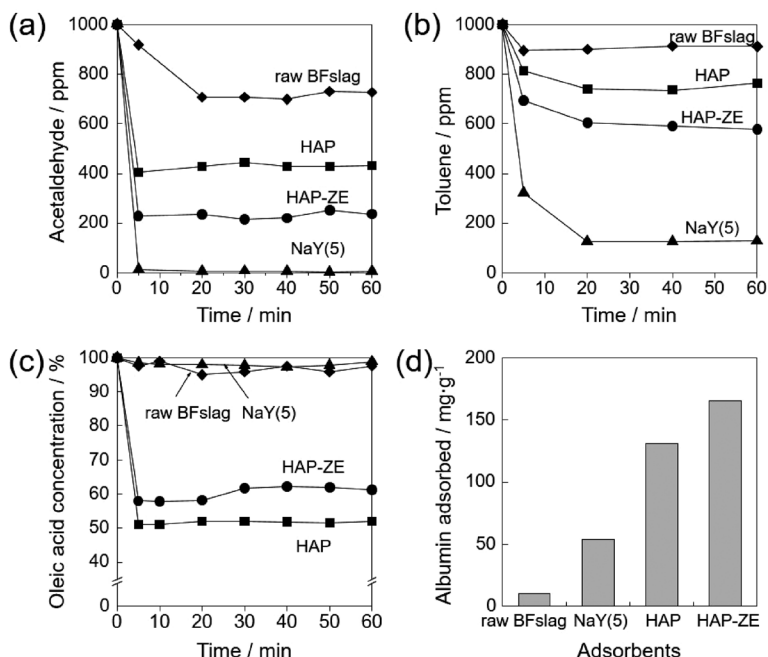


Fig. 5. HAP-ZEの吸着性能評価: (a) 大気中のアセトアルデヒド (1000 ppm) の吸着, (b) 大気中のトルエン (1000 ppm) の吸着, (c) ヘキサン中のオレイン酸 (2.4 mmol/L) の吸着, (d) 水中のアルブミン (100 ppm) の吸着

生成物はHAPとゼオライトとの混合物として得られ、また、スラグ由来不純物元素を含むため、高い選択性や純度が要求される場面での利用には適さない。このため、“質”よりも“量”が必要とされる環境保全分野での吸着材としての応用を検討した。ゼオライトは水や揮発性有機物の吸着特性に優れ、HAPは脂肪酸や蛋白質に対し優れた吸着特性を有する。高炉スラグから合成したHAP-ZEの吸着特性について、空気中のアセトアルデヒドおよびトルエン (各1000 ppm) の吸着実験により評価したところ、原料の高炉スラグ (BFslag) はほとんど吸着能を示さないが、HAP-ZEは市販のNaY ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5$) ゼオライトのおよそ45%の吸着量を示した (Fig. 5 (a), (b))。また、オレイン酸 (*n*-hexane溶媒中2.4 mmol/L) の吸着実験により評価したところ、HAP-ZEは市販のHAPのおよそ80%のオレイン酸吸着量を示した (Fig. 5(c))。これらの吸着量はHAP-ZEに含まれるゼオライトおよびHAPの構成比とほぼ一致しており、それぞれ、純粋なゼオライトおよび純粋なHAPに匹敵する吸着能を持つことがわかった。また、水中に分散した蛋白質に対しても吸着能を示した (Fig. 5(d))。ゼオライトの陽イオン交換能と

HAPの陽・陰イオン交換能を利用すれば、水中の重金属イオンや放射性同位体元素 (^{137}Cs , ^{90}Sr など) の吸着材としての利用の可能性もあり、現在我々も検討を行っている²⁰⁾。本プロセスを利用すれば、高炉スラグを出発原料として汎用性の高い吸着材を安価に製造でき、大量供給にも対応可能な環境保全用吸着材製造プロセスになりうると考えている。

3. 高炉スラグを原料としたCaO-メソポーラスシリカ複合体の合成とCO₂吸着への応用

現在、鉄鋼産業が直面しているもう一つの重要な問題が、高炉で還元剤として添加されるコークスや融剤として添加される石灰石 (CaCO_3) の使用により発生する大量の二酸化炭素 (CO₂) の排出である。CO₂は平成29年度において国内で年間11億9000万トン排出されており、このうち鉄鋼産業から排出されるCO₂は年間1億6300万トンに上り、国内CO₂総排出量の約14%に相当する²¹⁾。2008年から始まった革新的製鉄プロセス技術開発 (COURSE50) でも2050年までに鉄鋼産業におけるCO₂排出量の約30%削減が目標に掲げられており、鉄鋼産業におけるCO₂回収貯留 (CCS: Carbon Capture and Storage) は

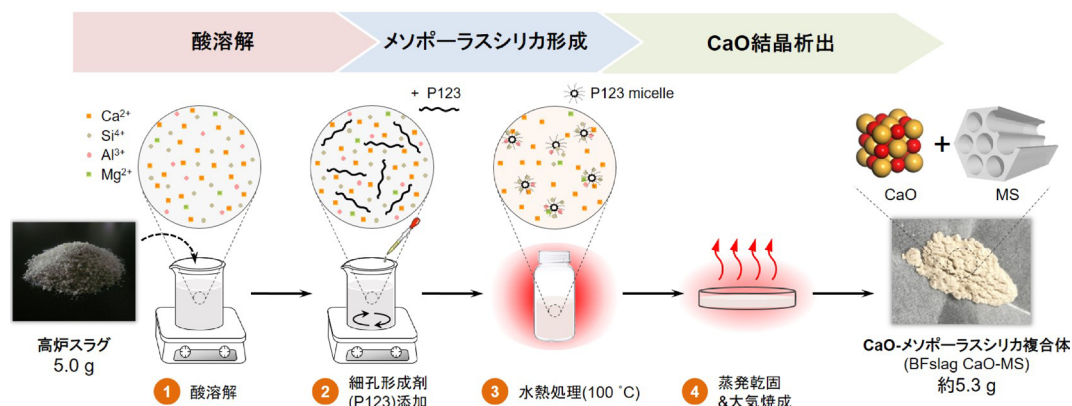


Fig. 6. 高炉スラグを原料としたCaO-メソポーラスシリカ複合体 (BFslag CaO-MS) の合成スキーム

喫緊の課題となっている^{22, 23)}。このような社会的要請から、アミン系水溶液を使用した排ガスからの CO_2 吸着が有望なプロセスとして開発・利用されているが、アミン溶液の再生にかかるエネルギーや、アミン溶液自体の劣化、設備腐食などの運用上の問題があることが主な欠点である^{24, 25)}。高炉や石炭火力発電所で発生する排ガスからの CO_2 回収の代替法として、固体であるCaOの可逆的炭酸化／脱炭酸反応 ($\text{CaO (s)} + \text{CO}_2 \text{ (g)} = \text{CaCO}_3 \text{ (s)}$, $\Delta H^\circ_{298} = -178.2 \text{ kJ/mol}$) を利用する方法 (カルシウムルーピング) がある²⁶⁻²⁸⁾。CaOは高い理論 CO_2 吸着量 ($0.78 \text{ g-CO}_2/\text{g-CaO}$) を示すことに加え製造コストが安価なことから、セメント産業などではセメント製造時に副生する水酸化カルシウム (Ca (OH)_2) を利用した CO_2 吸着技術が既に実用化されている。しかしながら、炭酸化／脱炭酸反応に 700°C 付近の高温を必要とするため、稼働時のエネルギーコストや高温での連続使用による吸着材の劣化が課題となっている。このため、CaOを他の安定な酸化物担体 (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_3O_4 など) に固定化して吸着材の耐久性向上を図るなどの対策が検討されている^{29, 30)}。

高炉スラグの成分のうち大部分を占めるCaO (および MgO) は、可逆的炭酸化／脱炭酸反応により CO_2 吸着に利用できる成分である。ただし、高炉スラグのような複合酸化物のマトリクス中に固溶したCaは CO_2 吸着能を持たず、 CO_2 吸着能を発現させるためには結晶相としてのCaOを形成させる必要がある。また、残りの成分の多くを占める SiO_2 成分は規則配列したメソ細孔と高い比表面積を有するメ

ソポーラスシリカ (MS) の構成元素である。そこで筆者らは、化学的アプローチによって高炉スラグをCaOとメソポーラスシリカの複合体へと直接変換できれば、有用な CO_2 吸着材として利用できるのではないかと着想した。

高炉スラグを原料としたCaO-メソポーラスシリカ複合体 (BFslag CaO-MS) の合成は、SBA-15メソポーラスシリカの合成法³¹⁾を改良して行った⁸⁾。まず、高炉スラグに 3.0 mol/L の酸を加え、完全に溶解させて高炉スラグに含まれる金属イオンを抽出した (Fig. 6, ステップ1)。このとき酸として三種類の酸 (ギ酸 (FA), 硝酸 (HNO_3) または塩酸 (HCl)) を使用した。この酸溶液に、細孔形成剤であるPluronic P123[®]を加え、このときの各物質のモル比が $\text{P123} : \text{Si (高炉スラグに含まれるSi)} : \text{酸} : \text{H}_2\text{O} = 0.017 : 1 : 5.7 : 193$ となるように調整した (ステップ2)。こうして得られた溶液を 40°C で24時間熟成した後、テフロンボトルに移し 100°C の静置条件下でさらに24時間水熱処理した。この段階で、 Si^{4+} イオンがP123ミセルを取り込みながら縮合重合し、メソポーラスシリカが形成される (ステップ3)。得られた懸濁液からエバポレーターを用いて水を蒸発乾固させ、大気中 600°C で焼成した (ステップ4)。この段階で溶液中に残存していた Ca^{2+} イオンが析出することでCaO結晶が形成される。ギ酸を溶解剤として使用した場合、 5.0 g の高炉スラグから約 5.3 g のBFslag CaO-MS複合体が合成できた。

ギ酸を用いて合成したBFslag CaO-MS試料のXRDパターンには、CaOと大気中 CO_2 との反応に

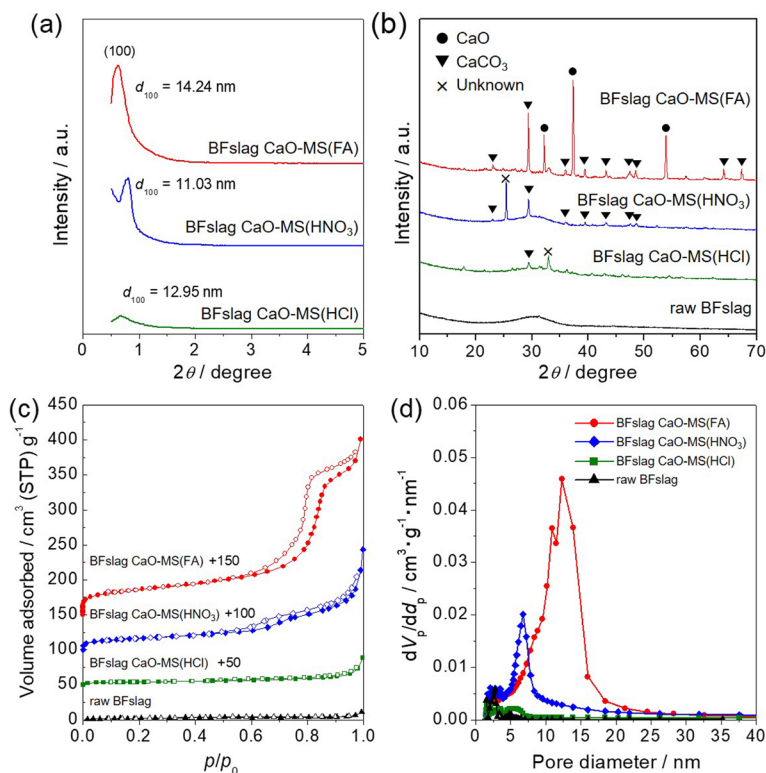


Fig. 7. 異なる酸を用いて合成したBFslag CaO-MSおよび原料スラグ (BFslag) の (a) 低角度XRDパターン, (b) 高角度XRDパターン, (c) N₂吸脱着等温線, (d) BJH細孔分布

よって生成するCaCO₃由来の回折ピークが観察された (Fig. 7(b))。低角度側のXRDパターンには、 $2\theta = 0.6\text{--}0.8^\circ$ に規則配列したメソ細孔の(100)面由来する特徴的なピークが見られたが、(110)および(200)面由来の回折ピークは観察されなかったことから無秩序配列したメソ細孔の形成が示唆された (Fig. 7(a))。一方、硝酸または塩酸を使用して合成した試料では、CaCO₃相由来の回折パターンは確認されたものの、ギ酸を使用して合成した場合と比較して結晶性が低かった。また、ギ酸を用いて合成したBFslag CaO-MSはIV型のN₂吸脱着等温線を示し、相対圧0.8付近での急激な立ち上がりが見られた (Fig. 7(c))。BET比表面積は128 m²/gと見積もられ、BJH細孔分布解析および t プロット解析により、12.3 nmを平均直径とするメソ細孔と大きなメソ細孔容積 ($V_{\text{meso}} = 0.227$ cm³/g) を持ち、発達したメソ細孔を有することが確認された (Fig. 7(d))。一方、硝酸を使用して合成した試料ではややメソ細孔の存在が確認されたものの、塩酸を使用して合成した試

料ではメソポーラスシリカの形成は確認されなかった。これら酸による結晶構造、細孔構造の違いは、合成時の金属酸化物の沈殿プロセスが異なるためであると考えられる。酸解離定数の小さなギ酸を溶解剤として使用すると、溶出したCa²⁺イオンの多くはギ酸カルシウム (Ca (HCOO)₂) を形成する。結果、水熱処理中にSi⁴⁺イオンとP123ミセル間の相互作用が可能になり、メソ細孔を持ったSiO₂粒子が形成される。その後、ギ酸カルシウムが溶媒蒸発と大気焼成段階で結晶性CaOとして析出することでCaO-メソポーラスシリカ複合体が得られる。一方、酸解離定数の大きな硝酸および塩酸を溶解剤として使用すると、酸性水溶液中のCa²⁺イオンを捕捉することができず、これがメソポーラスシリカ粒子の成長を阻害するものと考えられる。これらの結果から、高炉スラグを高表面積なCaO-メソポーラスシリカ複合体に変換するには、ギ酸が溶解剤として最も適していることがわかった。

ギ酸を用いて合成したBFslag CaO-MSには、形状

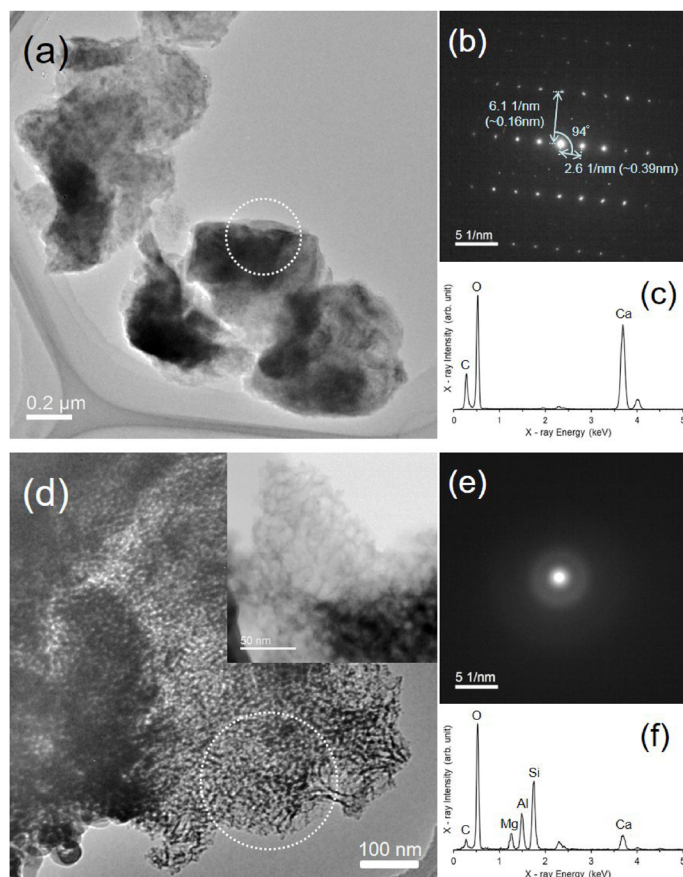


Fig. 8. BFslag CaO-MSに含まれるCaCO₃粒子の(a) STEM像, (b) SAED像, (c) EDXスペクトル, およびメソポーラスシリカ粒子の(d) STEM像, (e) SAED像, (f) EDXスペクトル

の異なる二種類の粒子が観察された。制限視野電子回折(SAED)およびEDXにより各粒子を分析したところ、粗大で無細孔の粒子からはCa, O, Cが検出されCaCO₃であることが(Fig. 8(a)–(c))、多孔質状でアモルファス構造を有する粒子からは主にSi, Al, Oが検出されAlを含有したメソポーラスシリカであることが確認された(Fig. 8(d)–(f))。メソポーラスシリカ相には通常のSBA-15シリカに見られるような二次元ヘキサゴナル細孔構造は観察されず、無秩序に配列した小胞状のメソ細孔が観察された。これは母液中に存在するスラグ由来不純物金属の存在によって、細孔の規則配列が妨げられたためであると考えられる。また、化学分析よりBFslag CaO-MSの最終的な組成は、CaO (42.7 wt%), SiO₂ (36.9 wt%), Al₂O₃ (15.2 wt%), MgO (3.11 wt%)であり、その他を不純物金属(Fe, Mn, Ti)が占めていた。こ

れらは原料の高炉スラグの化学組成(CaO (40.1 wt%), SiO₂ (34.6 wt%), Al₂O₃ (14.8 wt%), MgO (5.29 wt%))とほぼ同等である。金属原子数から計算した高炉スラグの正味のリサイクル効率は100%に近く、本研究で提案した変換プロセスにより高炉スラグに含まれる金属成分のすべてをリサイクルできたことを示している。

高炉スラグから合成したBFslag CaO-MSのCO₂吸着性能は、排ガスを模擬した10%CO₂/N₂気流下で吸着実験を行い、熱重量分析装置を用いて重量変化を測定することにより評価した。Fig. 9に示すように、吸着温度700℃においてギ酸を用いて合成したBFslag CaO-MSは吸着材重量あたり18.8 wt%のCO₂吸着量を示し、750℃, 100%N₂に切り替えることで可逆的にCO₂を脱離した。このCO₂吸着量は試料に含まれるCaO単位重量あたりに変換すると46.9 wt%に相当し、

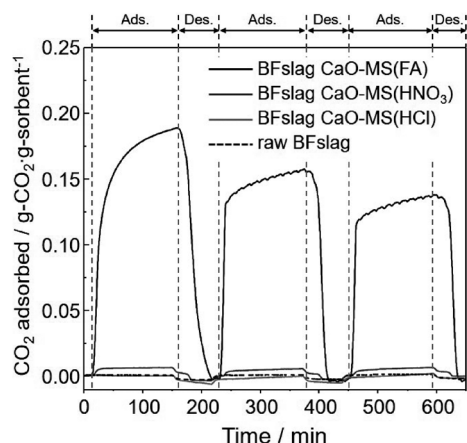


Fig. 9. 異なる酸を用いて合成したBFslag CaO-MSおよび原料スラグ(BFslag)のCO₂吸着脱離プロファイル(吸着: 700°C, 10% CO₂/N₂, 脱離: 750°C, 100% N₂)

市販のCaO (49.9 wt%)と同等のCO₂吸着量である。硝酸を用いて合成した試料は微量のCO₂を吸着したが(吸着材重量あたり0.7 wt%), 塩酸を用いて合成した試料や原料の高炉スラグは同条件下でほとんどCO₂吸着能を示さなかった。ギ酸を用いて合成したBFslag CaO-MSでのみ高いCO₂吸着量と繰り返し吸着性能が得られた理由は、CO₂との反応性を有する結晶性のCaO相が存在するためである。また、ギ酸を用いて合成したBFslag CaO-MS複合体は、CaOとメソポーラスシリカの物理的混合物(CaO+SBA-15)よりも高いCO₂吸着量を示した。これは、メソポーラスシリカの細孔にCaO粒子が分散化することで露出CaO表面の割合が増加したためであると考えられる^{29, 30)}。さらに、細孔形成剤であるP123を使用せずに同様の手順で合成した類似体はBFslag CaO-MSと類似の化学組成と結晶相を有するにもかかわらず、CO₂吸着量は半分程度であった。これは、メソポーラス構造の欠如、および表面積とメソ細孔容積の低さが原因であると考えられる。ナノメートルサイズの細孔が存在することで、CaO粒子が分散化するとともに粒子内のCO₂ガスの拡散が促進され、吸着材としてのCO₂吸着能力が向上したものと推察される。

4. 転炉スラグを原料としたCaO-Fe₃O₄-SiO₂複合体の合成とCO₂吸着への応用

高炉で製造した銑鉄は転炉に移され、生石灰など

を入れ高压の酸素を吹き込むことで銑鉄に含まれる不純物(C, P, S, Si, Mnなど)が取り除かれ、強靱な鋼が製造される。この際、鋼1トンに対し約110 kgの転炉スラグが副生する。日本の製鋼スラグ生産量のうち大部分をこの転炉スラグが占める(製鋼スラグ1342万トン中、転炉スラグ1072万トン(2019年度))¹⁾。転炉スラグは、遊離したCaOを多く含むために高アルカリ性や膨張特性を有することや、FeO含有量が多い特異な組成を持つことから、高炉スラグに比べその利用用途が限られている。また、一部は埋立処分されており、転炉スラグの有効な再利用方法の開発は、鉄鋼産業の持続的な発展を目指す上で非常に重要な課題の一つである。

筆者らは、上述したギ酸を用いた溶解・水熱合成プロセスにより、転炉スラグをCO₂吸着能を持つCaO系酸化物複合体へと変換することを試みた⁹⁾。転炉スラグを3.0 mol/Lのギ酸を用いて処理したところ、室温での攪拌でスラグ粒子の大部分は溶解したが、一部黒い粒子が酸に溶けずに残った。残存した粒子はFe₃O₄粒子であり、酸による溶解プロセスでは転炉スラグに含まれるFeO成分を溶出させることはできなかった。本手法では、これら未溶解のFe₃O₄粒子は、濾過等などのプロセスで除去せずに続けて合成を行った。得られた溶液にP123を加え、溶液に含まれるモル組成比がSi(転炉スラグに含まれるSi): P123: H₂O = 1: 0.017: 670となるように調整した。この溶液を、40°Cで24 h攪拌した後テフロンボトルに移し、100°Cで24 h保持して、溶解したSi⁴⁺種を縮合させ、シリカ骨格を形成させた。この懸濁液からエバポレーションにより水分を除去し、乾燥させた粉末を大気中600°Cで焼成することで、溶解していたCa²⁺イオンをCaO結晶として析出させた。このようにして3.0 gの転炉スラグから約3.4 gのCaO系酸化物複合体(Cslag CFS)を合成した。

原料の転炉スラグからはFe₃O₄相とカルシウムフェライト(CaFe₂O₄)相が検出された。ギ酸を用いて転炉スラグから合成したCslag CFSにはCaCO₃相とFe₃O₄相に帰属される回折パターンが見られた。このうち、Fe₃O₄相はギ酸での溶解時に溶け残った粒子である。また、Cslag CFSのXRDパターンにはBFslag CaO-MSと同様、 $2\theta = 0.6^\circ$ 付近に規則的なメソ細孔配列に帰属されるピークが見られた。一方、

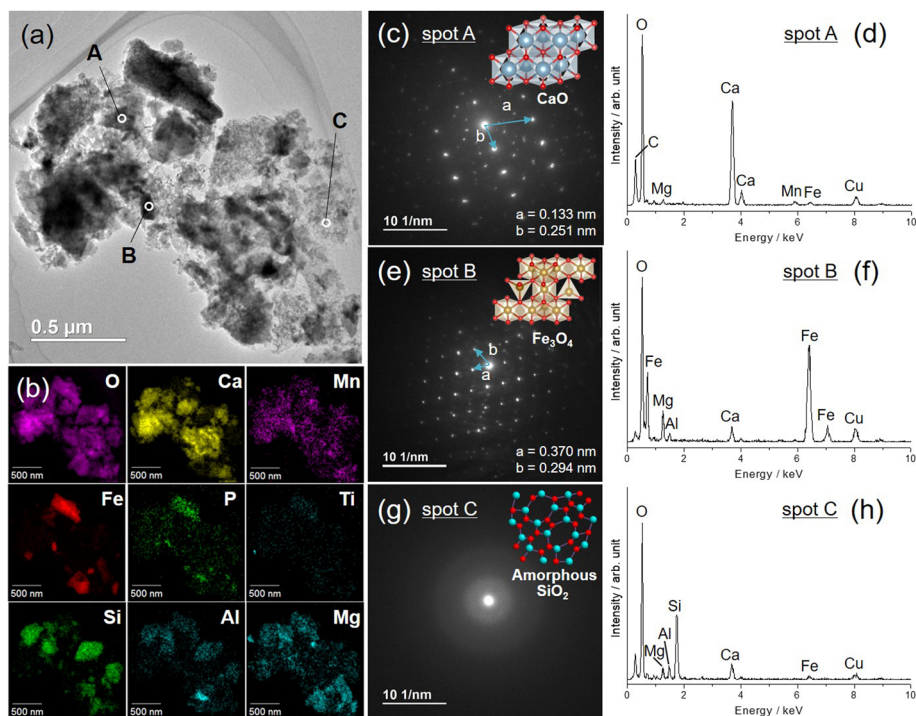


Fig. 10. (a) Cslag CFSのSTEM像と(b) 元素マッピング像. CaO粒子の(c) SAED像と(d) EDXスペクトル. Fe_3O_4 粒子の(e) SAED像と(f) EDXスペクトル. SiO_2 粒子の(g) SAED像と(h) EDXスペクトル

ギ酸の代わりに硝酸を用いた場合には CaCO_3 相は形成されずカルシウムシリケート($\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$)相と Fe_3O_4 相が、塩酸を用いた場合には塩化カルシウム($\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)相と Fe_2O_3 相が確認された。高炉スラグを原料とした場合と同様に、 CO_2 吸着能を有する結晶性CaO形成のためには、溶解酸としてギ酸を用いる必要があることがわかった。Cslag CFSのSTEM像ではコントラストや形状の異なる三種類の粒子が観察され(Fig. 10 (a))、各粒子のSAED像およびEDXスペクトルから、大部分を占める固体粒子(スポットA)は結晶性CaO(空間群: $Fm\bar{3}m$) (Fig. 10 (c), (d))、暗いコントラストの角張った粒子(スポットB)は Fe_3O_4 (空間群: $Fd\bar{3}m$) (Fig. 10 (e), (f))、コントラストの低い微粒子凝集体(スポットC)はアモルファス状の SiO_2 (Fig. 10 (g), (h))であると同定された。化学分析により求めたCslag CFSの最終組成と原料の転炉スラグの化学組成はほぼ一致しており、転炉スラグに含まれるほぼすべての金属成分が再利用されたことを意味している。元素マッピングの結果をもとにすると、微量不

純物元素のうち、MnはCaO相に、P, Tiは Fe_3O_4 相に、Al, Mgは SiO_2 相にそれぞれ取り込まれやすいものと思われる(Fig. 10 (b))。N₂吸脱着測定において、転炉スラグからギ酸を用いて合成したCslag CFSはIV型の吸着等温線を示し、高炉スラグを原料とした場合と同様にメソ細孔を有していることが確認された。しかしながら、転炉スラグを原料とした試料では比表面積($S_{\text{BET}} = 64 \text{ m}^2/\text{g}$)、メソ細孔容積($V_{\text{meso}} = 0.066 \text{ cm}^3/\text{g}$)ともに、高炉スラグを原料とした試料($S_{\text{BET}} = 128 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{meso}} = 0.227 \text{ cm}^3/\text{g}$)よりも低い値であった。これは転炉スラグの SiO_2 含有量(11.0 wt%)が高炉スラグの SiO_2 含有量(34.6 wt%)よりも少なく、試料重量あたりに含まれる SiO_2 粒子の割合が少なかったためである。

吸着温度700℃、10% CO_2/N_2 流通下で CO_2 吸着性能を評価したところ、転炉スラグから合成したCslag CFSの CO_2 吸着量(23.4 wt%)は高炉スラグから合成したBFslag CaO-MSの吸着量(21.5 wt%)と比較して、初期吸着量で約1.1倍であった(Fig. 11)。これは転炉スラグのCaO含有量(43.8 wt%)が高炉

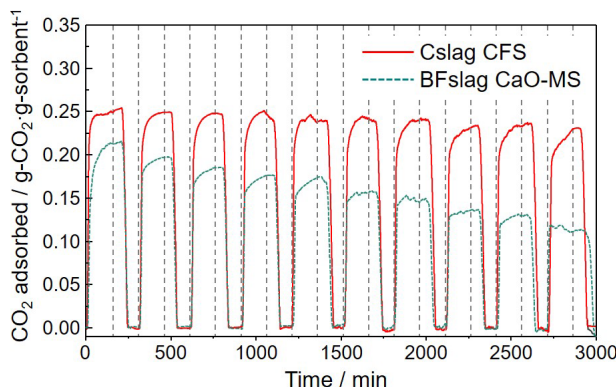


Fig. 11. Cslag CFS および BFslag CaO-MS の CO_2 吸着脱離プロファイル (吸着: 700°C , $10\%\text{CO}_2/\text{N}_2$, 脱離: 700°C , $100\%\text{N}_2$)

スラグのCaO含有量(40.1 wt%)よりも多く、吸着材重量あたりに含まれるCaO粒子の割合が多かったためであると考えられる。原料の転炉スラグもカルシウムフェライト相の存在により約3.3 wt%の CO_2 吸着量を示したが、その CO_2 吸着量はCslag CFSと比較するとはるかに低いものであった。また、P123を添加せずに合成した試料はCslag CFSと同じ化学組成・結晶構造を有するにもかかわらず、若干低い CO_2 吸着量を示した。P123を添加した場合には12 nm程度のメソ細孔の形成と表面積の増大が確認された。そのため、CaO粒子が高表面積メソポーラスシリカ担体上に高分散担持されたことや、粒子内の CO_2 ガスの拡散性が増したことで吸着量が向上したものと推測される。さらに、10サイクルの連続 CO_2 吸脱着試験により吸着材の耐久性を評価したところ、BFslag CaO-MSでは10サイクル後の CO_2 吸着量が初期 CO_2 吸着量の約55%まで低下したのに対し、Cslag CFSでは91%を維持した(Fig. 11)。XRD測定の結果、BFslag CaO-MSはメソポーラスシリカ相の含有量が多い(約37 wt%)ため、高温での繰り返し使用時に緻密なカルシウムシリケート相の形成が起これ、これに伴って CO_2 吸着量が減少したことがわかった。一方、Cslag CFSではメソポーラスシリカ相の含有量が少ない(約12 wt%)ことに加え、CaOと反応性の低い Fe_3O_4 相が担体としての役割を担うことでCaO相のカルシウムシリケート相への相転移やCaOどうしのシンタリングが抑制され³²⁾、再利用性が向上したことがわかった。

上記のように、複雑な化学組成を有する高炉スラ

グや転炉スラグを原料としても、 CO_2 吸着能を有する機能性材料が合成可能であることを実証した。とりわけ、転炉スラグを用いて合成した吸着材は高炉スラグから合成した吸着材よりも高い CO_2 吸着量および高温での再生能力を示した。開発したスラグ変換プロセスは簡便かつ経済的であることから、本プロセスで合成した吸着材は、鉄鋼産業や石炭火力発電所などから排出される排ガスからの CO_2 吸着分離にも適用可能であると考えられる。実用化に向けては、今後、実際の排ガスを模擬した条件での吸着実験や合成に係る経済性評価が必要であるが、本プロセスは現在鉄鋼産業が直面している『廃スラグの有効利用』と『 CO_2 排出量の削減』という二つの重要な問題に貢献しうる技術として今後のさらなる展開が期待できる。

5. おわりに

鉄鋼スラグを出発原料とした資源循環プロセスの構築を目的として、これまで筆者が取り組んできた研究内容を紹介した。鉄鋼スラグは複雑な化学組成を有しているが、各含有成分の化学的特性を利用することで、より付加価値の高い材料へと変換することができる。本研究では、適切な溶解酸を利用することで Ca^{2+} イオンを捕捉・分離し、その後、ゼオライトやメソポーラスシリカの骨格形成を促す逐次的な結晶化プロセスにより機能性酸化物複合体へと変換することに成功した。スラグ変換プロセスの要は、複雑に絡み合った金属-酸素結合を切断し、いかに効率的に目的とする化合物に組み替える(再構

成する)かである。ここでは、各含有元素の持つ酸や水酸化物イオンとの反応性、各元素どうしの反応性・親和性をいかに制御するかが鍵となる。一連の研究はいずれも、国内で大量に副生成する鉄鋼スラグの有効利用のみならず、高付加価値材料の安価な製造方法の確立も目的としている。また、このような物質変換プロセスは、鉄鋼スラグのみにとどまらず他の無機産業副産物へも応用可能であると考えられる^{4, 5, 33)}。これらの技術が実用化に至るには、今後、現行の製造コストを下回る低コスト化、合成プロセスの簡略化、廃棄物利用による弊害リスク(不純物混入による製品性能の低下や化学組成の不均質性の問題)のさらなる低減が必要である。

また、本研究で得られた酸化物複合体は、含有酸化物の化学特性に基づく吸着能を示し、環境保全用の吸着材やCO₂吸着材として利用可能である。その吸着性能は試薬から合成した純正品とほぼ同等の吸着能を示すが、スラグ由来不純物元素を含むため選択性や純度が要求される場面での利用には適さない。このため、“質”よりも“量”が必要とされる環境保全分野での利用がふさわしいと筆者らは考える。従来用いられている高価な吸着材の代替材料として鉄鋼スラグから合成した安価な吸着材が利用できれば、鉄鋼スラグを出発原料とする新しい資源循環プロセスの創成につながるものと期待している。

謝辞

本稿に記した研究成果は科学研究費補助金(21K05147)、新井科学技術振興財団平成30年度研究助成、高橋産業経済研究財団令和2年度研究助成、八洲環境技術振興財団 2020年度研究開発・調査助成、および日本鉄鋼協会令和3年度鉄鋼研究振興助成の支援の下なされたものであり、ここに記して感謝申し上げる。特に、鉄鋼スラグを原料に用いたCO₂吸着材合成の研究に関しては、花木愛子氏(当時大阪大学大学院工学研究科博士前期課程)の努力によって成し得たものであり、記して感謝申し上げる。

参考文献

- 1) The Japan Iron and Steel Federation, Nippon Slag Association, The Annual Report of Statistics of Iron and Steel slag 2019, <http://www.slg.jp>. (Retrieved on Feb. 24th, 2022)

- 2) B. Das, S. Prakash, P. S. R. Reddy, V. N. Misra, *Resour., Conserv. Recycl.*, **50**, 40 (2007).
- 3) S. Kumar, R. Kumar, A. Bandopadhyay, *Resour. Conserv. Recycl.*, **48**, 301 (2006).
- 4) M. Balakrishnan, V. S. Batra, J. S. J. Hargreaves, I. D. Pulford, *Green Chem.*, **13**, 16 (2011).
- 5) J. A. Bennett, K. Wilson, A. F. Lee, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 3617 (2016).
- 6) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **19**, 7263 (2009).
- 7) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Chem. Lett.*, **38**, 626 (2009).
- 8) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *Green Chem.*, **22**, 3759 (2020).
- 9) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **10**, 372 (2022).
- 10) Y. Kuwahara, S. Tamagawa, T. Fujitani, H. Yamashita, *J. Mater. Chem. A*, **1**, 7199 (2013).
- 11) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5052 (2010).
- 12) Y. Kuwahara, S. Tamagawa, T. Fujitani, H. Yamashita, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **89**, 472 (2016).
- 13) Y. Kuwahara, H. Yamashita, *ISIJ Inter.*, **57**, 1657 (2017).
- 14) Y. Kuwahara, K. Tsuji, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *Catal. Sci. Technol.*, **2**, 1842 (2012).
- 15) Y. Kuwahara, K. Tsuji, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *ChemSusChem*, **5**, 1523 (2012).
- 16) Y. Kuwahara, H. Yamashita, *J. CO₂ Util.*, **1**, 50 (2013).
- 17) Y. Sugano, R. Sahara, T. Murakami, T. Narushima, T. Iguchi, C. Ouchi, *ISIJ Inter.*, **45**, 937 (2005).
- 18) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, K. Mori, I. Katayama, H. Yamashita, *J. Mater. Sci.*, **43**, 2407 (2008).
- 19) V. K. Jha, M. Matsuda, M. Miyake, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, **116**, 167 (2008).
- 20) Y. Kondo, T. Goto, Y. Kuwahara, T. Sekino, H. Yamashita, *manuscript in preparation*.
- 21) Ministry of the Environment, Government of Japan, Japan's National Greenhouse Gas Emissions, <https://www.env.go.jp>. (Retrieved on Feb. 24th, 2022)
- 22) C. Xu, D. Q. Cang, *J. Iron Steel Res. Int.*, **17**, 1 (2010).
- 23) K. Tanaka, *Energy Policy*, **51**, 578 (2012).
- 24) B. Dutcher, M. Fan, A. G. Russell, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 2137 (2015).
- 25) M. Bui, C. S. Adjiman, A. Bardow, E. J. Anthony, A. Boston, S. Brown, P. S. Fennell, S. Fuss, A. Galindo, L. A. Hackett, J. P. Hallett, H. J. Herzog, G. Jackson, J. Kemper, S. Krevor, G. C. Maitland, M. Matuszewski, I. S. Metcalfe, C. Petit, G. Puxty, J. Reimer, D. M. Reiner, E. S. Rubin, S. A. Scott, N. Shah, B. Smit, J. P. M. Trusler, P. Webley, J. Wilcox, N. Mac Dowell, *Energy Environ. Sci.*, **11**, 1062 (2018).
- 26) S. Tian, J. Jiang, Z. Zhang, V. Manovic, *Nat. Commun.*, **9**, 4422 (2018).
- 27) T. A. Adams II, L. Hoseinzade, P. B. Madabhushi, I. J. Okeke, *Processes*, **5**, 44 (2017).
- 28) D. P. Hanak, E. J. Anthony, V. Manovic, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 2199 (2015).
- 29) C. H. Huang, K. P. Chang, C. T. Yu, P. C. Chiang, C. F. Wang,

- Chem. Eng. J.*, **161**, 129 (2010).
- 30) F. Yan, J. Jiang, K. Li, S. Tian, Z. Liu, J. Shi, X. Chen, J. Fei, Y. Lu, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 7004 (2016).
- 31) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
- 32) S. Tian, J. Jiang, D. Hosseini, A. M. Kierzkowska, Q. Imtiaz, M. Broda, C. R. Müller, *ChemSusChem*, **8**, 3839 (2015).
- 33) J. Wang, Y. Yang, Q. Jia, Y. Shi, Q. Guan, N. Yang, P. Ning, Q. Wang, *ChemSusChem*, **12**, 2055 (2019).

Synthesis of Functional Porous Materials from Iron and Steel Slag and Their Environmental Applications

Yasutaka Kuwahara^{*, **, ***} and Hiromi Yamashita^{*, **}

^{*} Division of Materials and Manufacturing Science, Graduate School of Engineering, Osaka University

^{**} Unit of Elements Strategy Initiative for Catalysts & Batteries (ESICB), Kyoto University

^{***} Japan Science and Technology Agency, PRESTO

Iron and steel slag is a large volume byproduct produced in the iron and steel industry, and the development of new and advanced recycling processes for iron and steel slag has been industrially required. Compositionally, iron and steel slag is a complex oxide consisting of CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, FeO, and other minor components derived from iron ore and limestone. Among those, SiO₂ is a constituent of porous silica materials such as zeolite and mesoporous silica. The use of iron and steel slag as a raw material will pave a way for an inexpensive and sustainable synthetic process for producing porous silica materials. To date, we have developed several methods to convert iron and steel slag into functional oxide materials containing porous silica materials (zeolite-hydroxyapatite composite, CaO-mesoporous silica composite) through simple chemical processes, and examined their applications as adsorbents in environmental purification and CO₂ capture. This review describes the synthesis of functional porous materials from iron and steel slag and their environmental applications as adsorbents.

Key words: iron and steel slag, zeolite, mesoporous silica, adsorbent, carbon capture and storage

Copyright © 2022 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《ゼオゼオ》

FCC廃触媒を用いた廃プラスチックの
油化プロセスの開発

谷 春樹

環境エネルギー株式会社

本稿では、ゼオライト系触媒の廃棄物の再利用に関する研究開発の一例として、FCC廃触媒を用いたプラスチックの油化技術について紹介する。筆者は、卒業論文のテーマとしてスタートして以来、ラボスケールから実証スケールのプラントの運転まで一貫して携わっている。本稿では、研究当初のコンセプトや技術内容から、現在の取り組みや今後の展望までを簡単に紹介したい。

1. 廃プラスチックのリサイクルの現状と油化の位置づけ

現在、国内では年間に約850万トンの廃プラスチックが排出されている。環境意識の高まりから、廃プラスチックの有効利用率は年々向上しているものの、その大半は廃棄物発電や熱回収、固形燃料(RPF)化といったサーマルリサイクルであり、プラスチックとして再利用可能なマテリアルリサイクルは22%を占めるものの、化学原料化するケミカルリサイクルはわずか3%にとどまっている¹⁾。マテリアルリサイクルは、熱をかけて溶融した後に再成型する手法であるが、再利用にバージン材と同等の材料物性を満たすにはリサイクル原料の純度が重要であり、マテリアルリサイクル可能な廃プラスチックは限られる。特に、家庭などから排出される一般系廃プラスチックや廃家電、自動車シュレッターダスト(ASR)などの混合プラスチックや、アルミ蒸着フィルムなどの積層材などは、単一の樹脂への選別、分離が困難であり、マテリアルリサイクルへの利用は難しい。一方、ケミカルリサイクルは、ナフサや低級オレフィン、モノマーなどへ分解し、再度樹脂の原料とするため、これらのプラスチックが利用可能であり、材料への再生率を向上するためにはケミカルリサイクルの普及が欠かせない。

ケミカルリサイクル法の一つである油化は、プラスチックを400–450℃程度の温度で熱分解し、液体の炭化水素混合油を得る技術であり、その生成物はナフサ分から重油分まで幅広い生成物分布を持つ。その組成は、原料樹脂の組成に大きな影響を受けるが、従来の油化プロセスでは主にポリエチレン(PE)、ポリプロピレン(PP)、ポリスチレン(PS)などのポリオレフィン類が原料として用いられ、得られる分解油の用途としては、石油代替燃料としての使用や、ナフサ留分やモノマー成分を化学原料化することが挙げられる(図1)。

油化プラントは、20–30年ほど前に熱分解方式のプラントが国内でも稼働したものの、設備コストが高く、生成物の収率や品質に課題を有したことから、競争力が十分ではなく、原料となる廃プラスチックの確保にも課題を抱えたことから撤退が相次ぎ、現在稼働中の大型プラントは存在しない。

2. FCC廃触媒を用いた接触分解法(HiCOP法)

これらを背景に、筆者らは従来の熱分解法とは異なる、高効率・低コストプロセスの開発を目指し、FCC廃触媒を用いることを検討した。FCC触媒は、周知のとおり、ゼオライト(主にY型)を主成分に、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、カオリンなど多種のフィラー、バインダーからなる固体酸触媒であり、石油精製において蒸留残渣などの重質分をナフサへ分解する流動接触分解(FCC)プロセスで用いられる40–80 μm に造粒された触媒である^{2,3)}。

FCC触媒をはじめとするゼオライト触媒は、石油精製や石油化学の分野において、炭化水素の分解反応で使用される例が多く、炭化水素の分解反応においては、カルベニウムイオンを経由し分解反応が促進されること、カルベニウムイオンの3級構造が安



図1. 廃プラスチックのケミカルリサイクルループ

定であることから骨格異性化が進行する事、芳香族炭化水素が生成することが知られており、FCC触媒も同様の作用を有している。このFCC触媒の廃触媒は、年間に約3万トン排出されているほか、FCCプロセスで使用する触媒としての活性としては不十分であるものの、ゼオライトの活性そのものが完全に失われているわけではなく、プラスチックも長鎖の炭化水素と捉えれば同様の作用が期待できることから、コストや廃棄物の有効利用の観点からもFCC廃触媒を用いることとした。

従来の熱分解法によるPEの分解反応では、PEの直鎖の分子構造に由来する直鎖のn-パラフィンや1-オレフィンが主に生成するためワックス化しやすく、常温では固化するが、FCC廃触媒を用いて接触分解するとワックス分をほとんど含まない液体の分解油が得られる。これは、先に述べたようなFCC廃触媒が有する固体酸によるものであり、分解反応の促進による低分子量化だけでなく、骨格異性化や芳香族化の進行により、分解油の分子構造そのものも変化することによるものである⁴⁻⁶⁾(図2)。

次に、熱分解法を採用した過去のプラントでの大きな課題として塩素の問題があった。塩素は、ポリ塩化ビニル(PVC)や樹脂の難燃剤として使用されており、従来の油化プラントが主に原料として扱ってきた一般系廃プラスチックにもこれらが混入して

いたが、熱分解時に樹脂中の塩素分は塩化水素へ変換されるほか、一部の塩素分は二次的に分解過程の炭化水素と有機塩素化合物を生成し、分解油に残留してしまう。塩化水素は、装置類の腐食につながるほか、有機塩素は油を燃料として燃焼する際にダイオキシン発生の原因となるため、熱分解とは別に脱塩素プロセスが必要となっていた。

そこで、研究ではFCC廃触媒と塩素分を固定化する脱塩素剤を併用して接触分解することで、分解炉一つで分解反応と脱塩素を進行させることを目指した。ここで行ったPPにPVCを添加したモデル実験においては、カルシウム系の化合物が高い脱塩素活性を示すだけでなく、FCC廃触媒自体も脱塩素に寄与することが明らかになった。特に、FCC廃触媒と脱塩素剤を併用する場合に高い脱塩素能力を発揮した^{5,6)}。これは、図3のようにゼオライト中のルイス酸点が積極的に塩素の引き抜きに寄与し、引き抜かれた塩素が水素を引き抜くことで塩化水素が生成し、生成した塩化水素は、近傍に脱塩素剤が存在することで速やかに酸塩基反応により塩化物として固定化されることを示唆していた。実際に、脱塩素剤が不足、あるいは存在しない系では、ゼオライトが塩素により分解活性を失い、極端に分解性能が低下することを確認しており、脱塩素剤がゼオライトの活性を維持する上で重要な役割を担っていること

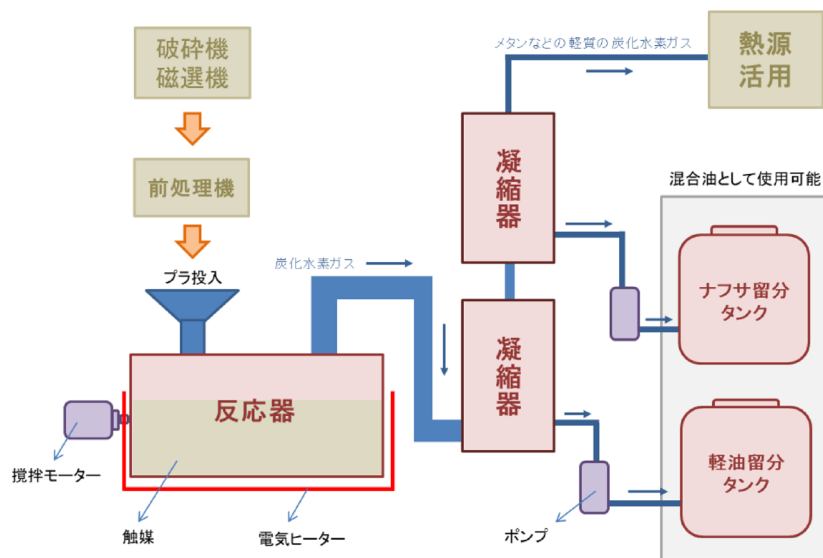


図4. 廃プラスチック油化プラントのプロセスフロー

排出されるプラスチックごみの選別および油化事業を開始している。ここでは、自治体より排出されるプラスチックごみをリサイクル施設内で手選別により容リプラと非容リプラに選別し、容リプラをベールとしてリサイクル業者へ販売、非容リプラ（主にPE, PP, PS）を施設内の油化プラントに用いている。

プラントは、内部攪拌機の反応器を有しており、あらかじめ攪拌、加熱された触媒に原料プラスチックが連続的に投入される。接触分解により分解・ガス化された生成物は、2段のコンデンサーでA重油相当の製品と軽質油に分けて回収し、オフガスを燃焼処理している（図4）。本来は、オフガスは装置の熱源として利用し、軽質油は製品となるが、本プラントでは製品とならない軽質油を熱源として利用することで、プロセス全体の効率化を図っている。

本プラントの製品は、A重油の規格に比べ引火点がやや低い傾向がみられるものの、規格をほぼ満たす質の炭化水素油が得られており、周辺での利用も進みつつある。今後は、周辺自治体へこの新しい廃プラスチック油化による地産地消リサイクルが拡大することが期待される。

3.2 ケミカルリサイクルループの必要性と構築に向けて

弊社では、上記のような製品を燃料として廃プラスチックの発生源へ還す地産地消型のリサイクルモデルに加え、化学原料化によるケミカルリサイクル

モデルの構築を目指している。ケミカルリサイクルは、石油由来と同質のバージン材へ再生可能なことに加え、石油市場が非常に大きいため、リサイクル受入に関するポテンシャルも非常に大きく、石油市場とリンクすることで大規模なリサイクルが可能になる。つまり、廃プラスチックを燃やさず、材料へのリサイクルを推進するためには石油精製会社、もしくは石油化学メーカーを含めたケミカルリサイクルループの構築が欠かせない。

この観点からも、今後の大規模事業化に向けては、装置のスケールアップだけではなく、ケミカルリサイクル原料とするために、石油精製および化学プラントにて使用可能な分解油品質を担保する必要がある。原料となる廃プラスチックには、石油精製プロセスにおいて不純物となる酸素、窒素、硫黄に加え、本来石油に含まれないハロゲン類（Cl, Br）やSi, Pなどの様々な元素が含まれるため、石油精製へのリサイクルを実現するためにはこれらの不純元素の低減が必須である。そして、その達成のためには、接触分解法の改良による不純元素の低減法に加え、廃プラスチックの回収・選別プロセスの確立が重要となる。

最終的には、装置のスケールアップ、品質面の担保に加え、様々な廃プラスチックを分解する過程で生じる危険なガスや廃液の処理、そして様々な事業化のケースを想定して安全対策を講じた全体のシス

テムにする必要があり，単なる装置だけではなく俯瞰的な視野に基づいた油化システムの構築が必要である。

参考文献

- 1) プラスチック循環利用協会，プラスチックリサイクルの基礎知識2021，<https://www.pwmi.or.jp/pdf/panf1.pdf> (2021)。
- 2) 石油学会編集，新版 石油精製プロセス，講談社 (2014)。
- 3) 辰巳 敬，西村陽一監修，ゼオライト触媒の開発技術，p. 30，シーエムシー出版 (2010)。
- 4) 室井高城監修，エネルギー触媒技術，p. 27，サイエンス & テクノロジー (2010)。
- 5) H. Tani, K. Fujimoto, *J. Environ. Sci. Eng. B*, **6**, 352 (2017)。
- 6) 藤元 薫，谷 春樹，芳賀裕之，環境資源工学，**57**, 150 (2010)。
- 7) 谷 春樹，村上弥生，藤元 薫，池田善行，呉 倍莉，織田真人，佐藤毅夫，北井三正，プラスチックリサイクル化学研究会第15回討論会予稿集，p. 13 (2012)。
- 8) 佐藤毅夫，織田真人，呉 倍莉，谷 春樹，藤元 薫，*EICA*, **16**, 22 (2010)。

第37回ゼオライト研究発表会 若手優秀講演賞 受賞者の声

若手研究者部門

A9 総「データ駆動による設計的ゼオライト合成」

東京大学 村岡恒輝

この度は名誉ある賞をいただき大変光栄に思います。

本発表は私が東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻の大久保・脇原研究室に在籍中に、大久保達也先生、Watcharop CHAIKITTISILP先生(現:NIMS)からご指導いただきながら取り組んだ成果です。その一部は同専攻の佐田侑樹氏、宮崎大輝氏との共同研究によるものです。

与えられた応用に対して、最も適切なゼオライトを選定し、合成条件を設計するために、本研究ではアリコロニー最適化を用いた有機構造規定剤の予測と、機械学習を用いたゼオライト合成実験の解釈を報告しました。

有機構造規定剤を、実験を行うことなく予測するには、有機構造規定剤とゼオライトの相互作用エネルギーを評価するという方法が考えられますが、実際のゼオライト開発において、重要となるのは有機構造規定剤のコストです。本研究では、アリコロニー最適化と呼ばれるメタヒューリスティックなアルゴリズムを用い、ゼオライトと有機構造規定剤の相互作用と、コストを同時に最適化するシステムを開発しました。本研究によって予測された分子の中には、実験的に知られている有機構造規定剤、それと構造的に類似した分子、そして新規の分子が含まれていました。

さらに本研究では、OSDA以外の合成条件をデータとして処理するために、機械学習を採用しました。文献データから抽出された合成条件の変数と、ゼオライト結晶構造の部分構造の変数を関連づけることで、実在するゼオライトのクラスタリングを行い、新たなゼオライト合成の指針とすることを提案しました。

ゼオライト研究発表会には学生時代から参加させていただき、皆様の発表から多くのことを学んでまいりました。学会関係者の皆様に感謝申し上げます。

学生部門

A7「脱Al処理を施した非晶質アルミノシリケートを原料に用いた種結晶添加法によるハイシリカFAUの高速合成」

東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻 大久保・脇原・伊與木研究室 D2 佐田侑樹

この度、ゼオライト研究発表会におきまして若手優秀講演賞を受賞させていただき大変光栄に思っております。発表の場を設けていただいた学会関係者の皆様ならびに共同発表者の皆様に深く御礼申し上げます。

FAU型ゼオライトは酸素12員環構造を有する大細孔ゼオライトの一種であり、固体触媒や、様々な分子の吸着材および分離膜などとして工業的に幅広く利用されています。既往の研究では、100℃前後の比較的低温かつ数日間以上の加熱という合成条件でFAUが単相で得られている一方で、近年我々は180℃の高温下でもFAUが再結晶化し、単相で得られることを明らかにしました。こうした知見をもとに、本研究では反応性が高い非晶質アルミノシリケート原料と種結晶添加法を組み合わせることで、高温・短時間でハイシリカFAUを合成できることを見出しました。また、得られたFAUは、従来のFAUと比較して特徴的なAl分布を有することも併せて見出しました。

思い返せば、第34回ゼオライト研究発表会にて初めて発表して以来、毎年発表をさせていただいており、その度にいただいた貴重な質問・コメントが自らの研究をブラッシュアップするきっかけとなってきました。そうした積み重ねが今回受賞につながった一因であると思っております。今回の賞に恥じぬよう、今後も精進してまいります。

B18「Cu-SUZ-4によるNH₃-SCRに対するKのイオン交換の影響」

早稲田大学大学院先進理工学研究科応用化学専攻 松方研究室 M2 関口由衣

この度は、第37回ゼオライト研究発表会において若手優秀講演賞をいただき、大変光栄に思います。学会関係者の方々、講演を審査していただいた方々、発表を聴いてくださった方々に御礼申し上げます。以下に簡単ではありますが、本研究の紹介をさせていただきます。NH₃-SCRでは、Cu担持ゼオライト触媒を用いると高い活性および水熱耐久性を示しますが、400℃以上の高温では活性が低下するという問題があります。当研究室ではCu-SUZ-4が高温でも高い活性を示すことを見出し、本研究ではこのCu-SUZ-4のNH₃-SCR活性特性を解明するため、カウンターカチオンであるKについて様々なイオン交換を行い、NH₃-SCR活性への影響を検討しました。結果として、Kを多く含む触媒ではCuOが形成し、NH₃酸化によって活性が低下することがわかりました。また、HNO₃処理を行った触媒は最も高い活性を示しました。6員環中のKのみが残り、8員環中のKが取り除かれ、Cu²⁺として担持されたCuが多く、高い活性を示したことが考えられました。今回の発表では色々な視点からご助言も賜り、とても勉強になりました。今回の受賞を励みに、今後より一層研究に邁進していきたいと思っています。最後に、日頃よりご指導いただいております松方正彦教授、酒井求先生、研究室生活を共にした研究室の皆様へ深く御礼申し上げます。

A16「多孔質酸化コバルトを鋳型としたメソポーラスゼオライトの合成」

早稲田大学大学院先進理工学研究科応用化学専攻 下嶋研究室 M1 高岡滉平

この度は、若手優秀講演賞という栄誉ある賞をいただくことができ、大変光栄に思っております。新型コロナウイルスによる影響で大変な状況の中、オンラインという形での運営に尽力いただいた学会関係者の方々、発表を聴講・審査してくださった方々に厚く御礼申し上げます。

講演では、細孔径約67 nmの規則細孔を有する多孔質酸化コバルトを鋳型としたメソポーラスsilicalite-1の合成について報告いたしました。メソポーラスゼオライトの合成では、炭素や界面活性剤ミセルなどを鋳型に用いることで、メソ細孔構造の制御が可能です。これまでに、規則細孔を有する多孔質炭素を鋳型としたメソポーラスゼオライトの合成報告はあるものの、鋳型外部でのゼオライト析出の抑制が課題となっています。本研究では、メソポーラスゼオライト合成の鋳型として規則細孔を有する多孔質酸化コバルトを用いました。酸化コバルトは一般に表面水酸基を有し、塩基性条件下でも構造保持可能、酸処理により除去可能であるため鋳型として有用だと考えました。また、鋳型に添加するゼオライト前駆体量を鋳型の細孔容積以下にすることで、外部析出の抑制を試みました。その結果、鋳型である多孔質酸化コバルトの細孔構造を転写したメソポーラスsilicalite-1の合成に成功しました。

最後に、日頃から指導いただいている先生方や研究室のメンバーに対する感謝を忘れずに、今後さらなる研究成果を挙げられるよう精進していきたいと思っています。

B15「Al酸化物クラスターを有する金属有機構造体光触媒を用いた過酸化水素生成」

大阪大学大学院工学研究科 M1 日野剣太

この度、第37回ゼオライト研究発表会におきまして若手優秀講演賞という名誉ある賞を受賞させていただきました。大変光栄に存じます。お世話になりました学会関係者の皆様ならびに共同発表者の皆様はこの場をお借りして深く御礼申し上げます。

金属有機構造体(MOF)は、金属酸化物クラスターと有機リンカーが規則的に配位した高比表面積な多孔質材料です。MOFはクラスターとリンカーを変更することにより、容易に化学的特性を制御できるといった、他の多孔質材料には見られない機能拡張性を有しています。本研究では、この機能拡張性を活かし、クラスター金属を異なる元素で構成できるMIL-101-NH₂を用いて、MOFのクラスター金属種やMOF構造が光触媒的過酸化水素生成反応に与える影響について検討を行いました。MIL-101-NH₂(Al)は、他元素の場合よりも反応速度が高いだけでなく、生成した過酸化水素の分解が抑制されたこと、さらにはMIL-101構造の有する

不飽和サイトの効果によって、光触媒的過酸化水素生成反応において高い活性を示すことを見出しました。

今回の受賞を励みに、今後もより一層研究に精進し、さらに実用的な触媒系の開発に取り組む所存です。今後ともご指導ご鞭撻のほどよろしくお願いいたします。

B17「Cu-ゼオライト細孔内でNH₃-SCR反応中に生じる活性点-基質ダイナミクスの分光学的イメージング解析」

名古屋大学工学研究科応用物質化学専攻 薩摩研究室 M1 小川敬太郎

この度は若手優秀講演賞を授与していただき、大変光栄に思っております。発表の場を設けてくださった学会関係者、審査員の先生方、ならびに発表を聴講してくださった皆様に心より感謝申し上げます。

NH₃-SCRは自動車排ガス浄化システムの一つです。Cu-ゼオライトはその触媒として有効であり、社会実装されています。このCu-ゼオライト上で進行する低温NH₃-SCRにおいて銅イオンの動的レドックスの重要性が提案されました。均一系触媒と不均一系触媒の要素を併せもつ新奇メカニズムであり、全容解明に向けた研究が盛んに行われています。しかし、既報で提案された新奇メカニズムの全容は未だ明らかになっていません。当研究室では、そのような難解メカニズムの解明に向け、低温NH₃-SCR機構の分光学的イメージング技術の確立に取り組んできました。具体的には、種々の時分割分光測定を反応重要素過程に適用し、活性点-基質ダイナミクスの可視化を狙いました。活性点の状態が変調していく様子、さらには活性点の状態変化にあわせて反応分子が活性されていく様子を明らかにし、活性点-基質ダイナミクスに関する原子レベルの知見を得ることに成功しました。

今回の受賞を励みに研究のさらなる発展を目指し精進してまいります。最後になりますが、本研究を進めるにあたってご指導いただきました織田晃先生、沢邊恭一先生、薩摩篤先生にこの場を借りて深く感謝申し上げます。

《 レポート 》

第37回ゼオライト研究発表会の開催報告

東京農工大学大学院工学研究院応用化学部門 森田 将司

第37回ゼオライト研究発表会が令和3年12月2日(木)および3日(金)の2日間の日程で、Zoomを用いたオンライン方式にて開催されました。本会では、特別講演(2件)、総合研究発表(2件)、一般研究発表(61件)の研究発表(計65件)が行われ、全国から139名の方がご参加されました。

2020年より世界に広がった新型コロナウイルス感染症の影響によって、昨年に引き続き本会もオンライン開催(A,B会場)となりましたが、2日間にわたって活発な議論が行われておりました。大きなトラブルもなく進行され、オンライン会場の準備・運営に携わった岐阜大学、富山大学関係者の皆様には厚く御礼を申し上げます。Withコロナ時代における会議様式として、オンライン開催がこの数年で定着してきたことも相まって、アニメーション等で工夫を凝らした発表が多く、発表後のディスカッションは対面と変わらぬような臨場感を画面越しに感じることができました。

1日目の午後には特別講演2件が行われました。まず、住友化学株式会社の川端智則氏より、「ケミカルリサイクルの技術開発と社会実装」と題した特別講演がありました。環境問題の解決に向けて、住友化学株式会社が取り組むケミカルリサイクルをご紹介いただきました。プラスチックやバイオマス廃棄物をガス化し、触媒変換によってメタノールやエタノールを経由してオレフィン化するCCU技術は、今後の地球環境を考える上で鍵になることは言うまでもありません。本技術によって、環境問題解決だけではなく、資源循環も可能なため、社会実装への期待の大きさも感じました。

続いて、椿範立先生(富山大学)より、「パワフルな触媒反応場であるゼオライト」と題した特別講演がありました。ゼオライトの空間形状選択性、分子認識能、酸塩基触媒性能を活かしたC1化学の基礎的研究から実用化までご講演いただき、ゼオライトの持つ潜在的な可能性を改めて強く感じるこ

うができました。特に最近、ブタノールから航空機ジェット燃料を触媒変換して、実際に商業飛行を実現していることには驚かされ、今後の社会においてゼオライトをはじめとする多孔性材料が担う役割の重要性を再認識しました。

特別講演後に、日本ゼオライト学会会長の窪田好浩先生(横浜国立大学)よりご挨拶をいただきました。1984年の発足以来、本学会の重視する要素として、i)若手研究者の人材育成、ii)国際コミュニティへの参加、iii)産官学連携であることをご紹介され、このようなコロナ禍でも引き続き活動を推進していこうという力強いお話を拝聴して、私自身も研究活動への決意を新たにしました。

その後、小倉賢先生(東京大学)、片田直伸先生(鳥取大学)より、国際参照ゼオライトに関するご説明があり、最後に加藤雅裕先生(徳島大学)より次回の学会告知がありました。今回は3年振りの対面開催が実現して、皆様方と研究に関する議論や懇親会をオンラインでできることを心待ちにしております。

最後に、本研究発表会の開催にあたり、西宏二先生(防衛大学校)、関係者の皆様には事前の準備から運営の細部に至るまでご尽力いただきました。ご支援いただきました全ての方々へ深く感謝の意を表しまして、第37回ゼオライト研究発表会の開催報告とさせていただきます。



特別講演後の参加者記念撮影

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2022年6月7日	2022年度ゼオライトフォーラム	日本ゼオライト学会	オンライン開催
6月7日	2022年度社員総会	日本ゼオライト学会	オンライン開催
7月3～8日	20th International Zeolite Conference		スペイン・バレンシア
7月24～29日	9 th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology (TOCAT9)	TOCAT9 Conference Committee	福岡・福岡市
9月6～7日	第29回ゼオライト夏の学校	日本ゼオライト学会	オンライン開催
11月4～7日	8th International Conference of Ion Exchange (ICIE2022)	日本イオン交換学会	東京・千代田区
12月1～2日	第38回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	徳島・徳島市
2024年7月21～25日	ZMPC2024	ZMPC2024 Conference Committee	大阪・大阪市

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

2022年度ゼオライトフォーラム
「多孔質材料の新たな可能性」

主 催：日本ゼオライト学会

協 賛：調整中

日 時：2022年6月7日(火) 13:30～16:30

会 場：オンライン開催 (Zoomを利用予定)

新型コロナウイルスの感染状況を鑑みて、昨年度に引き続き本フォーラムはオンラインのみで開催することとなりました。また、懇親会は開催いたしません。ご了承ください。

プログラム：

遠藤 慶徳 (三井金属鉱業株式会社)

「高耐熱・高機能ゼオライトを利用した排ガス浄化触媒の開発」

樋口 雅一 (京都大学／株式会社 Atomis 創業者)

「多孔性配位高分子 (PCP/MOF) の商業化最新動向 2022.6

～ PCP/MOF 材料の基礎研究から社会活用まで～」

高橋 雅英 (大阪公立大学)

「金属有機構造体薄膜の配向制御と機能化」

参 加 費：主催・協賛学会の正会員および法人会員会社の社員 3,000円

学生およびシニア会員、名誉会員 無料 (事前参加登録が必要です)

上記以外の方 5,000円

参 加 申 込：日本ゼオライト学会のイベント参加登録サイトページより、事前の参加登録をお願いいたします。

当日受付はございませんので、ご注意ください。

参加登録期限：2022年6月3日(金) 17:00

問 合 せ 先：下嶋 敦 (早稲田大学理工学術院) shimojima@waseda.jp

一般社団法人日本ゼオライト学会 2022年度社員総会

皆様のお手元に郵送しております社員総会開催通知に記載の通り、社員総会を開催しますので、社員の皆様にはご出席くださいますようお願いいたします。

日 時：2022年6月7日(火) 16:45～17:45
場 所：オンライン開催 (Zoomを利用予定)

定款により、本学会の社員は個人(一般・シニア・名誉)会員および法人会員と定められています。

社員の皆様は開催通知に同封した用紙に出欠の有無を記入し、また委任状を提出される場合には必要事項を記入し、5月6日(金)までに到着するよう事務局に電子メール、Fax、郵送または直接ご提出ください。

今年度もオンライン開催となりますが、接続方法等は出席登録をいただいた方に別途ご案内させていただきます。

2022年度会費納入のお願い

一般社団法人日本ゼオライト学会 会員各位

平素は学会活動にご協力いただきありがとうございます。

皆様のお手元に2022年度年会費請求書を郵送しております。ご納入のほど、よろしくお願いいたします。

第29回ゼオライト夏の学校

毎年恒例となっているゼオライト夏の学校も29回を数えるに至りました。コロナ禍の影響を受け、昨年度同様にオンラインにより開催いたします。ゼオライトおよび関連多孔体の研究を新たに開始した学生・若手研究者を主な対象として、研究の一線でご活躍の講師の方々に、多孔体の合成、構造解析などの基礎から応用技術を含めたトピックスまで、わかりやすく解説頂きます。皆様のふるってのご参加をお待ちしています。

主 催：一般社団法人日本ゼオライト学会

協 賛：一般社団法人触媒学会，公益社団法人石油学会，公益社団法人日本セラミックス協会，公益社団法人日本化学会（予定）

会 期：2022年9月6日（火）9:00～9月7日（水）12:00

会 場：オンライン

プログラム：（敬称略）

【1日目】

9:00-9:10 開会の辞

9:10-10:30 【1時間目】「ゼオライト合成の基礎」 脇原 徹（東大）

10:30-10:40 休憩

10:40-12:00 【2時間目】「金属有機構造体の合成と応用」 田中俊輔（関西大）

12:00-13:00 休憩

13:00-14:00 【ポスターセッション1（奇数番号）】

14:00-14:10 休憩

14:10-15:30 【3時間目】「MOF・ゼオライト類縁物質の粉末X線結晶構造解析」
前田和之（東京農工大）

15:30-15:40 休憩

15:40-17:00 【4時間目】「ガス吸着を用いたナノ多孔体の細孔構造評価」 遠藤 明（産総研）

17:00-18:00 【ポスターセッション2（偶数番号）】

18:30-20:00 自由ディスカッション

【2日目】

9:00-10:20 【5時間目】「ゼオライト触媒の科学と応用」 小倉 賢（東大）

10:20-10:30 休憩

10:30-11:50 【6時間目】「ゼオライトの吸着用途分野への応用」 黒崎文雄（ユニオン昭和）

11:50-12:00 ポスター賞表彰式，閉会の辞

ポスター発表：20件程度 なおポスター発表内容は部外秘とし、予稿集などの印刷物も作らないクローズドな催しとします。

申 込 締 切：2022年9月1日（木）

参 加 費：主催・協賛学会の正会員および法人会員企業の社員：3,000円

学生およびシニア会員，名誉会員：無料（要：事前参加登録），上記以外の方：5,000円

申 込 方 法：2022年7月1日（金）から，以下のサイトにて申し込みをお願いいたします。後ほど，詳細な参加方法をご連絡します。

https://jza-online.org/events/registration_summer_school/

世 話 人：近江靖則（岐阜大）TEL: 058-293-3335, e-mail: oumi@gifu-u.ac.jp

第38回ゼオライト研究発表会

主 催：一般社団法人日本ゼオライト学会
協 賛：一般社団法人触媒学会，一般社団法人日本エネルギー学会，一般社団法人日本粘土学会，公益社団法人化学工学会，公益社団法人石油学会，公益社団法人日本化学会，公益社団法人日本セラミックス協会，公益社団法人有機合成化学協会，日本イオン交換学会，日本吸着学会，日本地質学会，日本膜学会(予定)

日 時：2022年12月1日(木)～12月2日(金)

会 場：あわぎんホール(徳島県郷土文化会館)

(〒770-0835 徳島県徳島市藍場町2丁目14番地，TEL: 088-622-8121)

URL：<https://kyoubun.or.jp/>

テ ー マ：ゼオライト，メソ多孔体，およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：1) 特別講演(討論を含めて60分)

2) 総合研究発表(成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって，既発表の研究成果であっても，それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分)

3) 一般研究発表(未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分)

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意ください。

講演申込：総合研究発表および一般研究発表を募集いたします。総合研究発表および一般研究発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限り(発表申込時入会申請中でも可。ただし，発表時には，年会費納入を含めて入会申込手続きが完了していること)。2022年7月1日(金)よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

また，若手優秀講演賞(学生部門，および一般部門)を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は一般会員または法人会員の社員で30歳以下(2023年3月31日時点)の学生ではない会員の発表を対象としますので，エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

講演申込締切：2022年9月9日(金)

予稿原稿締切：2022年11月4日(金)(9月上旬からHP上で予稿フォーマットを公開予定)

予稿送付先：zeolite@nda.ac.jp

登 録 費：本研究会の発表および参加には，参加登録が必要です。オンライン登録および決済(クレジットカード，コンビニ・ATM(ペイジー)・オンライン決済)を行います。2022年10月12日(水)以降，下記URLから参加登録と参加費の支払いを行ってください。会員資格および登録手続きを行われた期間により参加費が異なります(詳細は次号)。

https://jza-online.org/events/registration_meeting

懇 親 会：2022年12月1日(木)講演終了後，会場・参加費等は調整中

(新型コロナウイルス感染症の感染状況により，中止もあり)。

新型コロナウイルス感染症に関わる対応：現地開催を前提として研究発表会の開催準備を進めておりますが，状況によりオンライン開催となることがあります。研究発表会の開催に関する最新の情報はホームページに随時掲載いたしますので，適宜ご覧いただきますようお願い申し上げます。

問い合わせ先：加藤雅裕(徳島大学)

E-mail: katoh@tokushima-u.ac.jp, TEL&FAX: 088-656-7429

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2022年4月現在, 五十音順)

- | | |
|-------------------|-------------------|
| 1 旭化成(株) | 17 大陽日酸(株) |
| 2 (株)アントンパール・ジャパン | 18 千代田化工建設(株) |
| 3 出光興産(株) | 19 東ソー(株) |
| 4 宇部興産(株) | 20 (株)豊田中央研究所 |
| 5 エア・ウォーター(株) | 21 日揮グローバル(株) |
| 6 エヌ・イー ケムキャット(株) | 22 日揮触媒化成(株) |
| 7 ENEOS(株)中央技術研究所 | 23 日揮ユニバーサル(株) |
| 8 (株)キャタラー | 24 日本ガイシ(株) |
| 9 クラリアント触媒(株) | 25 日本ケッチェン(株) |
| 10 コスモ石油(株)中央研究所 | 26 富士化学(株) |
| 11 (株)シナネンゼオミック | 27 マイクロトラック・ベル(株) |
| 12 (株)島津製作所 | 28 水澤化学工業(株) |
| 13 新東北化学工業(株) | 29 三井化学(株) |
| 14 住友化学(株) | 30 三井金属鉱業(株) |
| 15 セイケムジャパン合同会社 | 31 三菱ケミカル(株) |
| 16 太陽化学(株) | 32 ユニオン昭和(株) |

表紙裏写真の説明

静岡県賀茂郡河津町平磯海岸産球状輝沸石 —不思議な形態のゼオライト—

東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻 萩原成騎

輝沸石は菱形もしくは“ドラキュラの棺桶型”の板状の形態で産出します。玄武岩の晶洞中では、花びら状に成長することがあります。本標本のような輝沸石の綺麗な球晶状結晶は非常に稀です。一目してステラ沸石、剥沸石の球晶のように見えますが、肉厚な板状輝沸石が集合しています。

編集後記

2021年度もゼオライトに関連する国際会議（FEZA）や本学会の研究発表会がオンラインでの開催となりました。長時間の移動を伴わないのでイベントには参加しやすくなりましたが、face-to-faceでの情報収集がしにくくなっており、国内外の研究者の「今」を把握することの難しさを感じています。そのような状況下でも本誌前号では「レーザー脱離イオン化質量分析」への規則性多孔体の応用の解説を2件、掲載することができ、ゼオライトの応用分野の拡がりを会員の皆様にお伝えすることができたと考えております。本号では環境負荷低減を指向した多孔体の合成や利用についての解説2件とともに、PCP/MOF膜の調製とその透過選択性の制御についての解説もあり、ゼオライトのみならず様々な多孔体についての「今」をお伝えしております。今後も、ゼオライトを基軸として様々な多孔体の魅力を伝える情報を会員の皆様に展開できるように努めてまいります。

(S. I.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

多湖輝興（東工大）

Editor-in-Chief

Teruoki Tago (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

幹事

田中俊輔（関西大）

Managing Editor

Shunsuke Tanaka (*Kansai University, Suita*)

稲垣怜史（横浜国大）

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則（岐阜大）

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和（工学院大）

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大（産総研）

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

黒崎文雄（ユニオン昭和）

Fumio Kurosaki (*UNION SHOWA K. K., Yokkaichi*)

嶋 寿（三菱ケミカル）

Hisashi Shima (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

鶴田俊二（日揮触媒化成）

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

檜木祐介（東ソー）

Yusuke Naraki (*TOSOH Corp., Shunan*)

野田憲一（日本ガイシ）

Kenichi Noda (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

深澤 峻（出光興産）

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

望月 大（東京電機大）

Dai Mochizuki (*Tokyo Denki University, Tokyo*)

山崎淳司（早稲田大）

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

渡邊宣史（住友化学）

Nobufumi Watanabe (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 39, No. 2 令和4年4月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

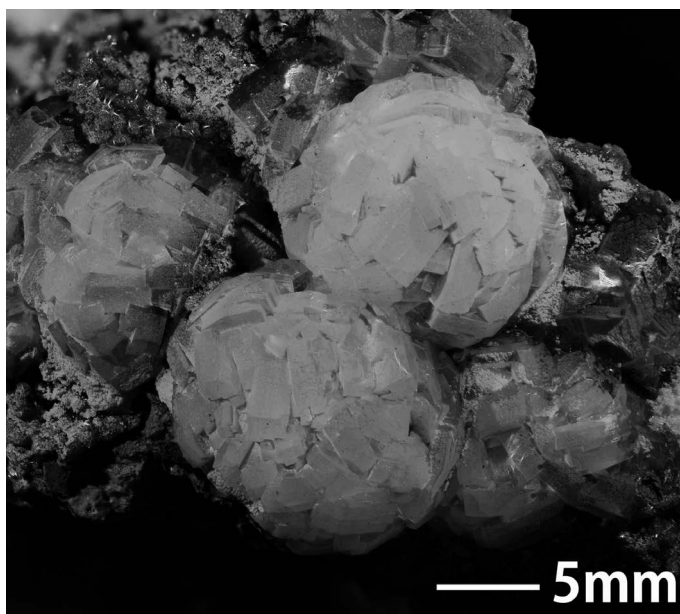
〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

Tel: 03-6824-9379 Fax: 03-5227-8631

E-mail: jza-post@bunken.co.jp

URL <https://jza-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社



静岡県賀茂郡河津町平磯海岸産球晶状輝沸石

—Heulandite Ball— (荻原研収蔵標本)

変質玄武岩溶岩火山角礫岩の沸石脈中に成長した不思議な形態の輝沸石
(写真提供：東京大学理学系研究科地球惑星科学専攻 荻原成騎)

世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル 信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

世界最高峰の吸着装置 高温蒸気吸着: MAXII-HV、高圧ガス吸着: MAXII-HPリリース

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX II

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 「ガス導入量最適化機能 (Gas Dosing Optimization)」を新搭載。過去の測定データを用いて測定条件を自動で最適化
- バルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲: 比表面積; $0.01\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{N}_2)$ 、 $0.0005\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{Kr})$ 細孔分布; $0.35 \sim 500\text{nm}$ (直径)



固体触媒のキャラクタリゼーションに！

触媒分析装置

BELCAT II

- TPD測定による酸／塩基性やパルス測定による金属分散度、BET比表面積や CO_2 単成分・多成分破過曲線評価 (CCU/CCSU)、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲: 常温 $\sim 1100^\circ\text{C}$ (オプション $\sim 120 \sim 1100^\circ\text{C}$)
- 使用可能ガス: H_2 、 O_2 、 N_2 、 NO 、 NH_3 等



◎Think Sync

“粒子径分布・形状”測定装置

SYNC

- 測定範囲: $0.02 \sim 2000\mu\text{m}$
- 高精度な粒子径分布と画像解析による形状評価を、1台の装置で実現
- 様々な業界でスタンダード評価装置となっている3本レーザシステムの粒子径分布測定
- 円相当径、楕円相当径 (短径・長径)、フェレー径 (短径・長径)、円形度、アスペクト比、凹凸度など30以上の形状評価が可能
- 凝集体の確認、評価など粒子径分布測定結果を裏付ける画像解析による形状評価



未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・測定装置

NANOTRAC WAVE II シリーズ

- 測定範囲: $0.8 \sim 6500\text{nm} / \pm 200\text{mV}$
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度～高濃度まで安定した測定を実現！
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能



評価項目 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、スラリー分散性 (ゼータ電位 / 流動電位)、比表面積／細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、触媒評価 (反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、真密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析、水銀ガロシメトリ

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL: 06-6655-0360 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-6655-0362

東京営業所
TEL: 03-6457-6707

名古屋営業所
TEL: 052-228-0792

<https://www.microtrac.com/jp>
E-mail: info@microtrac-bel.com

