

(関西大院理工^A・関西大環都工^B) ○山下凌輔^A・山本秀樹^B・荒木貞夫^B

1. 緒言

オールシリカ CHA 型ゼオライト(Si-CHA)膜の合成において、膜合成に用いる多孔質支持体によって透過特性は大きく左右する。一般的に、ゼオライト膜は製膜後に細孔中の構造規定剤を除去するために焼成を行う必要がある。Si-CHA 膜と現状使用されている多孔質アルミナ支持体は、熱膨張係数が異なるため、焼成過程において Si-CHA 膜層に欠陥が形成しやすい。また、製膜時に支持体から Al が溶出し、Si-CHA 骨格中に Al が取り込まれることで Si-CHA 膜の疎水性・耐熱性・耐薬品性を低下させる恐れがある。

本研究では、分離層に用いる素材との親和性、滑らかな支持体表面、高い透過特性、かつ安価な支持体材料として、Si-CHA と同じ構成元素であるシリカを用い、多孔質中空糸状支持体(Si-HF 支持体)を調製した。その後、シリカ中空糸状支持体上への Si-CHA 中空糸(Si-CHA-HF)膜の合成を行った。

2. 実験方法

150℃で24h乾燥させた Silica gel、分散剤およびNMPを加え、24h ボウルミルを行った。均一なスラリーが得られた後 PMMA を加え、PMMA がスラリーに溶解するまでボウルミルを行った。得られたスラリーを真空中で脱気した後、中空糸状に調製した。その後、24h 常温で乾燥させ、所定の温度で焼成した。

二次成長法による水熱合成によって Si-CHA 膜を既報の手順により調製した¹⁾。二次成長ゲルを colloidal silica、N,N,N',-trimethyl-1-adamantammnium hydroxide (TMAdaOH)、HF を混合することにより調製した。調製した Si-HF 支持体の外側表面に Si-CHA 種結晶をラビングし、二次成長ゲルを支持体表面上に被覆した。サンプルをオートクレーブに仕込み、150℃にて水熱処理した後、580℃にて12h焼成した。

調製した膜のガス透過特性を CO₂ (3.3Å)、CH₄ (3.8Å)および N₂ (3.6Å)を用いて評価した。膜間差圧は0.1 MPa、測定温度は25℃とした。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Si-HF 支持体の焼成温度における3点曲げ試験および N₂ 透過試験の結果を示す。また、Figs. 2 に 1250℃で焼成した Si-HF 支持体の断面の FE-SEM 観察結果を示す。Fig. 1 より、1150℃から徐々に強度が上昇し、クリストバライトに結晶化後は強度が減少した。十分な強度が得られた 1250、1300 および 1350℃で N₂ 透過試験を行った結果、1250℃で焼成した Si-HF 支持体において高い透

過係数を示した。また Figs. 2 より、今回調製した Si-HF 支持体は、中空糸状支持体特有のボイド部分と滑らかな表層を持つ上下非対称構造であることを確認した。以上の結果より、1250℃を最適な温度とし、後の製膜に用いた。

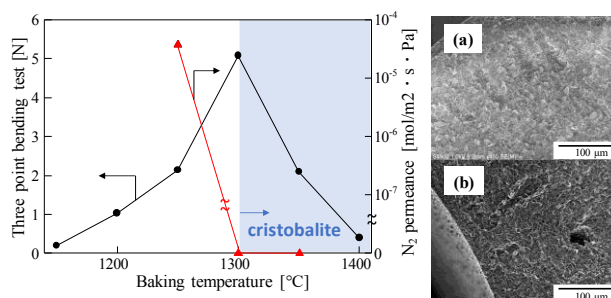


Fig. 1 Three-point bending test and nitrogen permeation test for each firing temperature of silica hollow fiber support

Figs. 2 FE-SEM images of silica hollow fiber support calcined at 1250℃ (a)outside and (b)inside

Fig. 3 に 150℃で72hの水熱処理により調製した膜表面および Si-HF 支持体の XRD パターンを示す。Fig. 4 に Si-HF 支持体上に製膜前後の膜表面の FE-SEM 観察結果を示す。Fig. 3 より、CHA 型の結晶構造を示すピークが確認された。Fig. 4 より、膜表面はCHA型ゼオライト特有のキューブ状の結晶同士で連結し、緻密な層を形成していた。これらの結果から支持体表面にCHA型ゼオライトの形成を確認した。

最適な条件で調製した Si-CHA-HF 膜は、最高で CO₂ と CH₄ の透過係数比が 123 という高い選択性を示した。

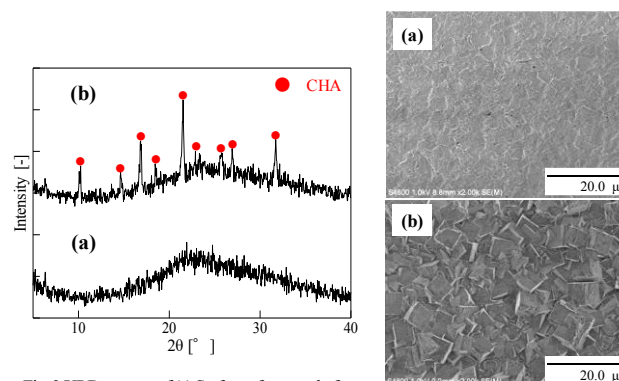


Fig. 3 XRD patterns of (a) Surface of support before synthesis and (b) synthesized zeolite membrane

Fig. 4 FE-SEM images of (a) Surface of support before synthesis and (b) synthesized zeolite membrane

4. 結言

1250℃で焼成した Si-HF 支持体において高い透過係数を示し、調製した Si-CHA-HF 膜は、最高で CO₂ と CH₄ の透過係数比が 123 という高い選択性を示した。

参考文献

1) K. Kida et al, J. Memb. Sci. 522, 363-370 (2017).

*荒木貞夫, araki_sa@kansai-u.ac.jp

やましたりょうすけ・やまもとひでき・あらきさだお

(芝浦工大院理工^A・住友電工^B) ○鈴木航平^A・谷詰周成^A・高山大史^A
岡本凱^A・石井克典^A・野村幹弘^{*A}・奥野拓也^B・俵山博正^B・石川真二^B

1. 緒言

現在、天然ガスの精製過程における CO₂/CH₄ 分離の需要が高まっており、CO₂ 分離回収のための研究開発が行われている。従来の吸収法による分離ではエネルギーコストが高いことが課題であり、省エネルギーな方法として膜分離法に注目した。CHA ゼオライトは 0.38nm の細孔を有し、CO₂/CH₄ 分離の膜材料として期待されている。ピュアシリカ CHA 膜は高い分離性能を示した¹⁾。しかし、アルミナ基材上に合成されており、CHA 膜合成時に、基材からの Al の溶出を抑制することは難しい。我々はアルミナ基材に代わり、新規なシリカ基材を用いて MFI 膜を作製してきた²⁾。そこで、本研究ではシリカ基材上にピュアシリカ CHA 膜の製膜を行い、その分離性能を検討した。

2. 実験方法

CHA 膜は、種結晶を多孔質基材上にコーティングし、二次成長法を用いた水熱合成により製膜した。CHA 種結晶、膜は既報³⁾に基づき作製した。CHA 種結晶は Si : TMAdaOH : HF : H₂O = 1 : 0.8 : 0.8 : 4 (mol/mol) に調整したゲル溶液を水熱合成し、沈殿物を吸引ろ過することにより得た。CHA 膜はシリカ基材(住友電工製、外径:10 mm、厚み:0.8 mm、細孔径:500 nm)上に種結晶をディップコーティングし、Si : TMAdaOH : HF : H₂O = 1 : 0.8 : 0.8 : 5 (mol/mol) に調整したゲル溶液を用いて、150℃で合成することにより結晶成長させた。最後に、600℃で 5h 焼成し、テンプレート除去して CHA 膜を得た。

膜のキャラクタリゼーションは走査型電子顕微鏡 (KEYENCE 製、VE-8800) 、X 線回折 (Rigaku 製、SmartLab) を用いて行った。分離性能は室温での単成分ガス (H₂、CO₂、N₂、CH₄、SF₆) 透過試験、混合ガス (CO₂/CH₄) 透過試験により評価した。

3. 結果と考察

合成時間の分離性能への影響について検討した。合成時間が異なる膜での単成分ガス透過試験の結果を Fig.1 に示す。合成時間 12 時間において、CO₂ 透過率 $7 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、CO₂/CH₄ 透過率比 109 が得られた。合成時間が 8 時間から 12 時間に長くなるにつれて CO₂/CH₄ 透過率比は 92 から 109 と上昇した。透

過率はアルミナ基材上の文献値と比較して小さくなった。膜厚が 6μm と文献値と比較して大きかったこと、結晶成長が基材内部で起きていたことが原因と考えられる。

合成時間が 20 時間以上の CHA 膜では、焼成後に膜が基材から剥がれてしまった。合成ゲルのアルカリによって基材が溶解した可能性がある。合成時間が 16 時間の時、12 時間と比較して CO₂/CH₄ 透過率比が減少したのは、基材とゼオライトの界面が溶解したことが原因であると考えられる。

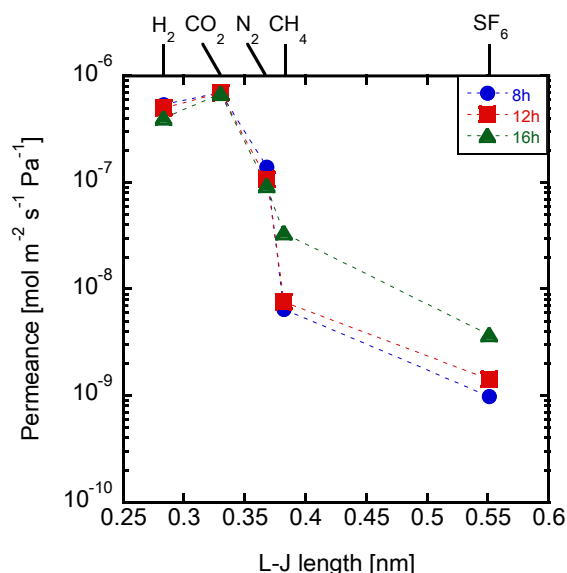


Fig.1 合成時間 8~16 時間で作製した CHA 膜の単成分ガス透過試験結果

参考文献

- 1) K. Kida et al.: *J. Membr. Sci.*, **197**, 116-121 (2018).
- 2) Y. Sugiyama et al., *Sep. Purif. Technol.*, **48** (11), 891-896 (2015).
- 3) K. Kida et al.: *J. Membr. Sci.*, **522**, 363-370 (2017).

*野村幹弘, Lscathy@shibaura-it.ac.jp

すずきこうへい^A、たにづめしゅうせい^A、たかやまだいし^A、おかもとがい^A、いしいかつのり^A、のむらみきひろ^A、おくのたくや^B、たわらやまひろまさ^B、いしかわしんじ^B

(関西大学院理工^A、関西大環都工^B) ○中田昌伸^A・山本秀樹^B・荒木貞夫^{*B}

1. 緒言

有機溶媒ナノ濾過(OSNF)膜において耐溶媒性と、透過係数および阻止率の向上が求められている。本研究では耐久性、透過係数及び阻止率の向上を目的として、疎水性シリカ膜に着目した。疎水性シリカは無機材料であるため、有機溶媒系に対して高い耐溶媒性が期待できる。また、界面活性剤を用いた分子鋳型法により数ナノメートルサイズの細孔を形成させることができる。さらに、疎水性シリカ膜は様々な表面官能基を導入できることから、溶媒との親和性を向上させ、透過係数の向上が期待できる。本研究では、プロピル基を持つ疎水性シリカ膜を調製し、OSNFにおける透過係数と阻止率の関係を把握した。また、様々な溶媒を用い、疎水性シリカ膜を用いた OSNF における透過係数と溶媒の物性値との関係を検討した。

2. 実験方法

本実験では、支持体として、 γ -アルミナ中間層を形成させた多孔質中空糸状ジルコニア支持体を用いた。界面活性剤としてヘキサデシルトリメチルアンモニウムブロミドおよびプロピルトリメトキシシランを含むエタノール溶液に、硝酸を一定速度で滴下した。その溶液に支持体をディップコートし、その後 180 °C で焼成し、疎水性シリカ膜とした。

得られた膜の細孔を、パームポロメトリーにより測定した。非凝集性ガスには He を、凝集性ガスにヘキサンを用いた。

溶質にローズベンガルを用い、Butyl acetate (BA) 3 種類の構造異性体を含む 10 種類の溶媒を用いてその透過係数を測定した。それぞれの溶質濃度を 35 μ M、供給圧力を 5 bar とし、透過量および濃度から透過係数と阻止率を算出した。

3. 実験結果

OSNF において、透過係数に影響すると考えられる溶媒の物性値は、モル体積、表面張力、粘度、膜と溶媒の親和性が挙げられる¹⁾。Table 1 に BA の構造異性体を用いた OSNF 試験の結果および各物性値を示す。膜と溶媒の親和性は Hansen solubility parameter を用いた。 R_a が

Table 1 Permeance, rejection and molar volume of butyl acetate

	透過係数 $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$	阻止率 %	モル体積 cm^3/mol	表面張力 mN/m	粘度 $\text{mPa} \cdot \text{s}$	膜と溶媒の R_a $\text{MPa}^{0.5}$
BA	0.63	99.9	132.6	24.6	0.76	2.5
iso-BA	0.46	99.9	134.0	23.1	0.66	3.1
tert-BA	0.0032	99.9	134.8	22.0	0.68	1.5

小さい程膜との親和性が高いと言える²⁾。BA において、物性値に大きな違いはないが、透過係数に大きな差が観察された。従って、透過をこれら物性値で説明できない。この原因として、分子の立体障害が挙げられる。立体障害を考慮するために、本研究では、最も安定な分子構造を求めることができるソフトウェア Spartan'18 V1.4.0 を用い、分子径を算出した。Fig. 1 にパームポロメトリーの測定結果を示す。疎水性シリカ膜の平均細孔径は 0.43 nm であった。tert-BA の分子径は約 0.5 nm であり、疎水性シリカ膜の細孔を透過が困難である。そのため、他の BA と比べて低い透過係数が得られたと考えられる。また、BA および tert-BA の、透過係数はそれぞれ、0.63 $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ および 0.0032 $\text{L m}^{-2} \text{ h}^{-1} \text{ bar}^{-1}$ であり、疎水性シリカ膜を用いて構造異性体を分離できる可能性が示唆された。Fig. 2 に 10 種の溶媒を用いた OSNF 試験における分子径および透過係数の関係を示す。分子径が大きくなるにしたがって透過係数が低下した。透過係数は分子径に依存することが確認された。

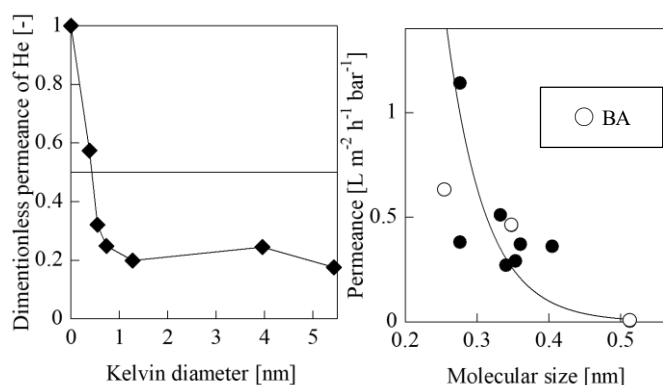


Fig. 1 Pore size distribution of hydrophobic silica membrane Fig. 2 The relationships between solvents molecular size and permeance

4. 結言

OSNF における透過係数を十分に表現するためには、分子径も考慮する必要があることが示唆された。また、疎水性シリカ膜を用いた BA の構造異性体分離の可能性が示唆された。

参考文献

- 1) Phys. Chem. Chem. Phys., 2010, 12, 13333-13342
- 2) Hansen solubility parameter A User's Handbook Second Edition, CRC PRESS, 2007

※荒木貞夫 araki_sa@kansai-u.ac.jp

なかたまさのぶ、やまもとひでき、あらきさだお

(山形大院理工^A・山形大工^B) (学) 田中隆馬^A・大槻賢也^B・
伊藤雄太^B・樋口健志^{A*}

1. 緒言

アルコール等の溶媒脱水に用いられるゼオライト膜の多くは、アルミン酸塩やコロイダルシリカを Al 源・Si 源としている。これに対し筆者らは、膜厚の的確な制御のためには種結晶サイズの均一性と二次成長速度の制御が重要との観点から、pH による加水分解・重縮合速度の調節が可能なアルコキシドを Al 源・Si 源として用いている。

本報では特に二次成長過程に着目し、二次成長反応に先立つ原料溶液の熟成と二次成長反応時間が、膜の形態と浸透気化(PV)法による水-エタノール分離性能に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

2.1. LTA 型ゼオライト膜の合成

アルミニウムイソプロポキシド(AIPD)及びエトラエトキシシラン(TEOS)を NaOH 触媒下で加水分解・重縮合し、15%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAOH)を構造規定剤としてモル比で $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 0.5 : 287$ で水熱処理して NaA ゼオライト種結晶を得た。別途 AIPD, TEOS を NaOH 触媒下で加水分解・重縮合して $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 2 : 10.6 : 1130$ の二次成長溶液とし、種結晶を表面に塗布した α -アルミナチューブをこれに浸漬して水熱処理することにより二次成長させ、ゼオライト膜とした。

2.2. PV 法による水-エタノール分離

Fig. 1に示す装置にゼオライト膜を取り付け、エタノール90 wt%の水-エタノール溶液を70 °Cで PV 法で水を選択透過させることにより膜分離した。透過側蒸気を液体窒素トラップで捕集してガスクロマトグラフで組成分析し、水の対エタノール分離係数 α を求めた。透過係数算出の際の膜厚は、膜断面 EDS 像から得られる Na 相の厚さとした。

3. 実験結果および考察

二次成長反応に先立つ溶液の熟成時間による膜の水に対する透過性能の変化を Fig. 2に示す。熟成時間が90 s から4 d に伸びると膜厚が6.4 μm から2.6 μm に減少したため、パーミアンスが緩やかに増加した一方で、透過係数は55 %減少した。

一方で膜表面の XRD から得られる結晶子径は、Fig. 3に示すように{200}面が熟成時間に伴って減少した。この結晶面は水-エタノール分離に適した細孔径(0.44 nm)を有するため、この結晶面の減少が透過係数の低下につながったものと考えられる。

なお分離係数はいずれも $\alpha > 10^4$ であった。

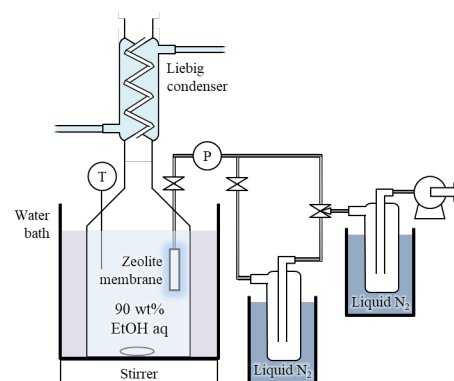


Fig. 1 Experimental setup for pervaporation of water-ethanol mixture

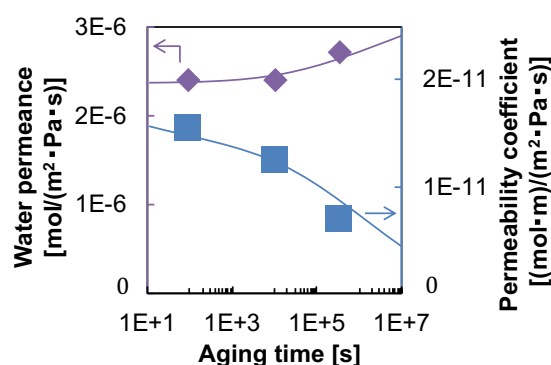


Fig. 2 Effect of aging time of secondary growth solution on water permeation of NaA membrane

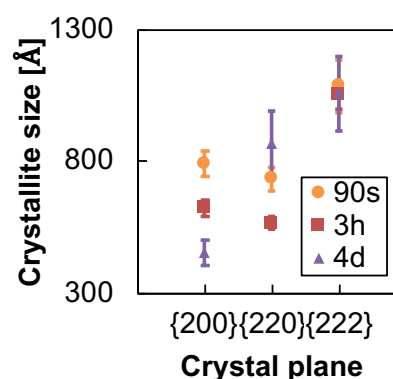


Fig. 3 Growth of crystal of NaA membrane according to aging time of secondary growth solution

*樋口健志 higuchi@yz.yamagata-u.ac.jp

たなかりゆうま・おおつきかつや・いとうゆうた・ひぐちたけし

(芝浦工大院理工^A・東ソー^B)○吉村俊洋^A・鎌田一輝^A・石井克典^A
・野村幹弘^{*A}・内田雅人^B・摩庭篤^B

1. 緒言

一般に、各種低級炭化水素の分離は多段蒸留により行われている。この分離工程に、分離膜を導入することでエネルギーの削減が期待されている。そこで、無機分離膜の材料としてゼオライトに注目した。しかし、様々な分離系に対応するために様々なゼオライト膜を開発することは容易ではない。そこで、本研究では開発が進んでいる MFI 膜の細孔径制御に注目した。シランカップリング反応を用いた後処理を MFI 膜に施し、細孔径を微細制御することで、低級炭化水素の分離の可能性を検討した。

2. 実験方法

MFI 種結晶は既報¹⁾に基づき作成した。基材はアルミナ基材(φ: 10 mm、L: 30 mm、ノリタケ製) およびムライト基材(φ: 12 mm、L: 30 mm、ニッカトー製)を用いた。MFI 膜の作製は、基材に種結晶をディップコーティングにした後、アルミナ基材では Si(テトラメトキシシラン, TMOS): TPABr: NaOH: H₂O = 1: 0.005: 0.05: 75(mol/mol)²⁾に調整した合成ゲルで 180°C、24h 水熱合成した。ムライト基材では TMOS: TPABr: NaOH: H₂O = 1: 0.2: 0.07: 200(mol/mol)に調整した合成ゲルを用い、180°C、16h で作製した。最後に 500°C で 15h 焼成し、テンプレートを除去して MFI 膜を得た。

シリカ修飾ではシリカ源としてヘキシルトリメトキシシラン(HTMOS)、フェニルトリメトキシシラン(PhTMOS)、プロピルトリメトキシシラン(PrTMOS)を用いた。液相処理ではシリカ源とエタノールないしヘキサノールの混合溶液中に MFI 膜を入れ、80~170°C で 6~24h 攪拌した。また、気相処理ではオートクレーブ中にシリカ源を少量仕込み、170°C で 6~24h 静置した。処理後 170~250°C で加熱して残留溶媒を除去した。ガス透過試験は単成分ガスで行い、NKP 法⁴⁾を用いて細孔径評価を行った。

3. 結果と考察

HTMOS を用いたシリカ修飾前後の単成分ガス透過率の比較を Fig. 1 に示す。シリカ修飾後、C₂H₆透過率と比べて C₃H₆透過率の減少幅が大きく、N₂/C₂H₆透過率比が 2.3 倍になったのに対し、N₂/C₃H₈透過率比

は 8.9 倍に増加した。その結果、N₂/C₃H₈透過率比が 80 となった。この膜について NKP 法⁴⁾を用いて細孔径の評価を行ったところ、修飾前の 0.58 nm から 0.50 nm へ減少し、MFI 固有の細孔径である 0.55 nm より小さくなった。これらの結果はシリカ修飾によって MFI ゼオライト膜の細孔径が減少したことを示しており、シリカ修飾によって固有のゼオライト細孔より小さい分子同士の分離系への応用が期待できることを示している。

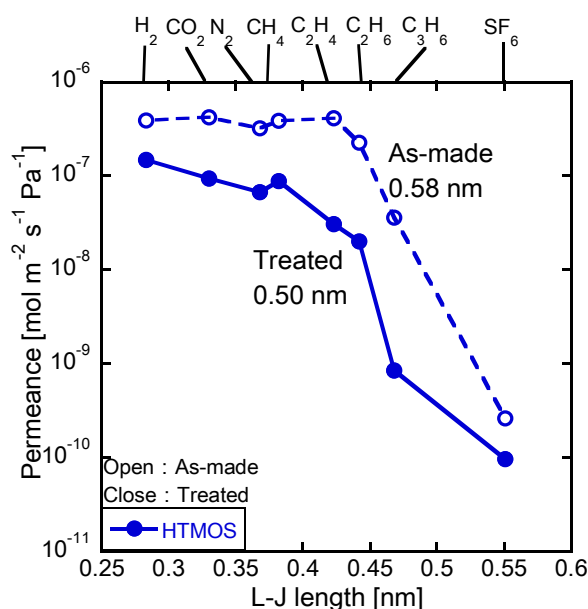


Fig.1 HTMOS 修飾前後のガス透過率の比較

参考文献

- 1) Zhou R. et al.: *Chem. Lett.* **39**, 388-389 (2010).
- 2) Ueno K. et al.: *Sep. Purif. Tech.*, **174**, 57-65 (2017).
- 3) Zhuang X. et al.: *J. Membr. Sci.*, **499**, 386-395 (2016).
- 4) Lee H. R. et al.: *AIChE* **57(10)**, 2755-2765 (2011)

*野村幹弘, Lscathy@shibaura-it.ac.jp

よしむらとしひろ^A、かまたかずき^A、いしいかつのり^A、のむらみきひろ^A、うちだまさひと^B、まにわあつし^B

(長岡技大) ○早川 栄二、*姫野 修司

1. 緒言

天然ガスや燃焼排ガスからの CO_2 回収技術として、DDR 型ゼオライトは非常に有望な素材である。ZSM-58 は Al 含有可能な DDR トポロジーであり、オールシリカ ZSM-58 膜の合成については過去に我々は報告している⁽¹⁾。一方で Al 含有ゼオライトは CO_2 の吸着選択性が高いため、ZSM-58 膜に Al を導入することで CO_2 分離選択性が向上すると考えられる。本研究の目的は、Al を含む ZSM-58 膜の合成を検討し、その分離特性を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

原料溶液組成は 0.05 Methyltropylium iodide (MTI) : 0.05 KOH : 0.014 NaAlO_2 : 1 SiO_2 : 52 H_2O である ($\text{Si}/\text{Al}=70$)。膜は種結晶を塗布した多孔質アルミナチューブを 2 次成長法にて 140°C で合成した。膜の焼成はオゾン焼成 (Ozone)⁽¹⁾、熱焼成 (Cal) および急速加熱処理 (RTP)⁽²⁾+熱焼成を行った。熱焼成は $0.5\text{K}/\text{min}$ の昇温速度で 550°C で 4 時間保持した。結晶構造同定には X 線回折装置 (XRD)、表面観察は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いた。分離試験は混合ガス試験は CO_2/CH_4 , CO_2/N_2 , CO_2/H_2 ガスを用いて、供給全圧 $0.3\text{--}1.1\text{ MPa}$ 、温度 298K での透過量を測定した。

3. 結果と考察

Table 1 異なる方法で焼成した膜の 1.1 MPa における等モル CO_2/CH_4 ガス分離性能

No.	Weight loss (%)	Calcination* method	Permeance (mol/s/m ² /Pa)		selectivity
			$\times 10^{-8} \text{ PCO}_2$	$\times 10^{-10} \text{ PCH}_4$	
M1	11	RTP + Cal	7.8	5.3	150
M2	9.3	Cal	12	250	4.8
M3	6.7	Ozone	0.73	9.7	7.6

*Ozone: Ozone calcination method, Cal: conventional calcination

Table 1 に異なる焼成方法を適用した Al 含有 ZSM-58 膜の CO_2/CH_4 分離性能を示す。すべての膜は 3cm チューブ支持体上に合成された。RTP+Cal で焼成された膜 (M1) は高い分離選択性を有していたのに対し、Cal のみでの焼成 (M2) では著しく選択性が低い。Wang らの報告ではオールシリカ DD3R ゼオライト膜では RTP の効果は確認されなかった⁽²⁾。DD3R と ZSM-58 は同じ DDR トポロジーであるが、わずかの Al 導入により RTP 適用による効果が改善されたことが確認された。オゾン焼成法 (M3) はクラック等の発生を抑制するが、膜厚が厚いため焼成効率が悪い (Fig. 1)。したがって、Al 含有 ZSM-58 膜の焼成は RTP+Cal が最も適していると結論付けた。次に 10cm チューブ支持体上に合成した Al 含有 ZSM-58 膜の等モル CO_2/N_2 および CO_2/H_2 分離性能を評価した (Fig. 2)。我々が過去に報告したオールシリカ ZSM-58 膜 (10cm チューブ) の分離性能と比較した⁽¹⁾。

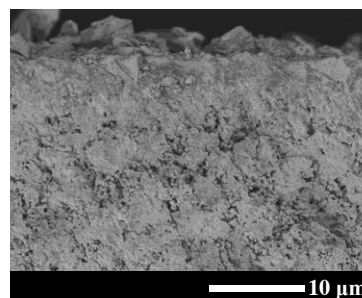
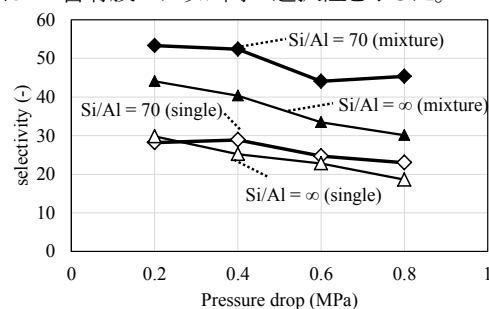
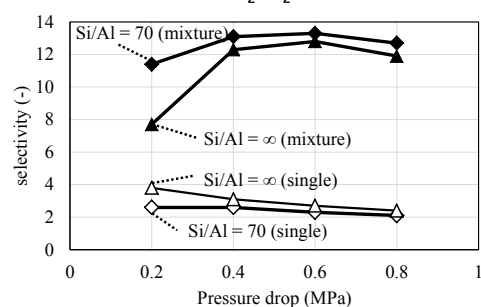


Fig. 1 Al 含有 ZSM-58 ゼオライト膜の断面 SEM 画像

単成分の場合、膜の Si/Al 比による CO_2/N_2 の選択性の差はほとんど見られない。対して混合ガス系の場合、Al 含有膜はオールシリカ膜より高い選択性を示した。 CO_2/H_2 の場合、単成分においてオールシリカ膜のほうがわずかに高い選択性を示すが、反対に混合ガスでは Al 含有膜のほうが高い選択性を示した。ゼオライト骨格に Al が含まれることにより CO_2 の吸着選択性が増加する。そのため、細孔への CO_2 選択吸着による N_2 または H_2 の透過障害を引き起こすため、混合ガス系では Al 含有膜のほうが高い選択性を示した。



(a) CO_2/N_2



(b) CO_2/H_2

Fig. 2 異なる Si/Al 比で合成した ZSM-58 膜の等モル混合ガスおよび単成分 CO_2/N_2 、 CO_2/H_2 分離の圧力依存

4. 参考文献

- (1) M. Wang et al, J. Membr. Sci., 572, (2019), 567–579
- (2) E. Hayakawa, S. Himeno, Micropor. Mesopor. Mater. 291 (2020) 109695

*姫野 修司 Tel/Fax: 0258-47-9623

E-mail: himeno@vos.nagaokaut.ac.jp

はやかわえいじ・ひめのしゅうじ

(北大院工^A, 住友ベークライト^B) 佐々木聖弥^A, 中坂佑太^A,
今野大輝^B, 吉川琢也^A, 増田隆夫^{*A}

1. 緒言

化学産業排水中に含まれる有機化合物は、水質汚染の原因として問題視されており、これらの除去を目的とした分離膜や吸着剤の開発が進められている。近年新たな多孔質材料として、金属イオンと有機配位子で構成される金属有機構造体(MOF)が注目されている。Zeolitic Imidazolate Frameworks (ZIFs)はゼオライト類似の規則的細孔構造を有する MOF であり、高マイクロ孔容積、高表面積に加え、耐熱性、耐薬品性に優れるという特性を持ち¹⁾、ガス分離等に関する研究が盛んに行われている。また配位結合による柔軟な構造を有することから、細孔開口部よりも大きな分子径を有する分子の吸着が可能であり²⁾、分離膜や吸着剤への利用が期待されている。本研究では、異なる ZIFs への 1,4-ジオキサン吸着特性評価と吸着速度の制御を検討し、分離プロセスへの適用を検討した。

2. 実験

【ZIFs 合成】 ZIFs は、金属イオン(ZIF-8: 亜鉛イオン, ZIF-90: 亜鉛イオン, ZIF-67: コバルトイオン)と有機配位子(ZIF-8: 2-メチルイミダゾール, ZIF-90: イミダゾール-2-カルバルデヒド)を水溶液中で攪拌し合成した。ZIF-8 の粒子径は非イオン性界面活性剤の添加により制御した。結晶構造、結晶形態、細孔特性はそれぞれ X 線回折装置、走査型電子顕微鏡、窒素吸着測定装置を用いて評価した。

【吸着特性評価】 ZIFs を吸着剤とした 1,4-ジオキサン吸着特性評価は液相および気相³⁾で行った。試料は 200℃で 24 h 真空焼成した後、40℃で吸着特性評価を行った。液相での吸着は所定濃度の 1,4-ジオキサン水溶液中に吸着剤を加えて行った。所定時間攪拌後、ガスクロマトグラフィーを用いて溶液の濃度を分析し、吸着剤への 1,4-ジオキサン吸着量を得た。気相での吸着は、測定圧力を 0.04-0.08 kPa とし、吸着剤への 1,4-ジオキサン吸着に伴う装置系内の圧力変化より吸着量を求めた。

3. 結果と考察

Fig. 1 は液相での 1,4-ジオキサン吸着等温線を示す。いずれの吸着剤(粒子径 1~2 μm)に対しても吸着等温線は Langmuir 型で表された。飽和吸着量は、ZIF-8, ZIF-67, ZIF-90 それぞれに対し 4.9, 4.4, 2.1 mol/kg と算出された。飽和吸着量の比は ZIFs のマイクロ孔容積 V_m (Fig.1)の比に概ね近いことから ZIFs のマイクロ孔が 1,4-ジオキサン吸着に影響すると考えられる。Fig. 2 は液相および気相における、ZIF-8(粒子径約 1 μm)への 1,4-ジオキサン吸着量の経時変化を示す。気相では吸着開始から約 3 時間で平衡に達したのに対し、液相では吸着平衡到達までに約 24 時間を要した。1,4-ジオキサンと水の溶媒和により ZIF-8 の細孔入口近傍における 1,4-ジオキサンの拡散抵抗が大きくなったためと考えられる。次に吸着速度の向上を図るため、マイクロ孔容積は同等で粒子径のみ異なる ZIF-8 を用いて吸着量の経時変化を測定した(Fig. 3)。ZIF-8 の粒子径によらず 1,4-ジオキサンの吸着量は等しい値となることを確認した。一方、ZIF-8 の粒子径を小さくすることで、1,4-ジオキサンの吸着速度が向上した。これは、粒子径を小

さくすることで拡散距離が短くなったためと考えられる。以上から、ZIF-8 粒子径の微小化は 1,4-ジオキサンの吸着速度向上に有効であることを明らかにした。

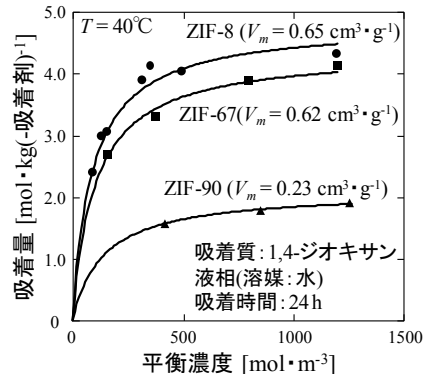


Fig. 1 1,4-ジオキサン液相吸着等温線
(吸着剤: ZIF-8, -67, -90, 温度: 40℃)

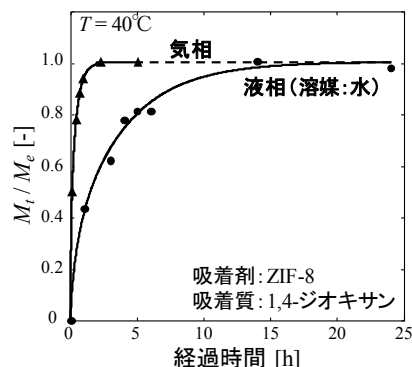


Fig. 2 気相、液相における 1,4-ジオキサン吸着量の経時変化

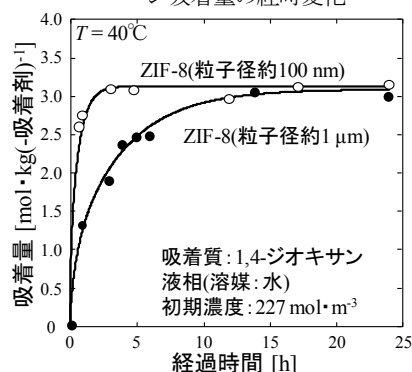


Fig. 3 粒子径の異なる ZIF-8 への 1,4-ジオキサン吸着量の経時変化

1) Park K.S. et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **103**(2006) 10186

2) Lin Y., *Curr. Opin. Chem. Eng.* **8**(2015) 21

3) T. Masuda, *J. Jpn. Petrol. Inst.* **46**(2003) 281

代表者氏名: 増田隆夫(takao@eng.hokudai.ac.jp)

さきせいや、なかさかゆうた、こんのひろき、
よしかわたくや、ますだたかお

(名大院工^A, 京都大 ESICB^B, 岡山大院自^C)
織田晃^{A,B*}・黒田泰重^C・沢邊恭一^A・薩摩篤^{A,B}

1. 緒言.

既存元素の状態や物性は二次元の周期表でよく記述される. しかし, 実は, 周期表の奥行に相当するものが存在する. それは**酸化数**である. 酸化数は元素の総電子数を決定する因子である. 従って, 同じ元素であっても酸化数が異なれば全く異なる化学を示す. 一般に不安定であるとされる電荷状態をいとも簡単に創り出す技術が確立すれば, 新しいモノづくりの化学が生まれるに違いない. 現に, 化学者が惚れ込む酵素反応や化学工業プロセスにおいて, 珍しい原子価の重要性が多様に見出されている. しかし, それらのほとんどは不安定であるため, 合成や解析, 利用は容易でなく, 明るみになっていない異常原子価の化学は多くある.

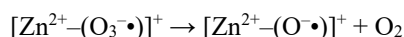
我々は, ゼオライト触媒がもつイオン交換サイトの利用により, 異常原子価を能動的に創出し, それらの反応性を評価することで, 新しい化学を開拓することに挑戦している. 近年の研究成果をレビューする (図を参照).^{1,4}

2. 結果と考察

2-1. オゾニド, オキシルの能動的創出,
それらの反応性^{1,2}

亜鉛イオン交換 MFI の水素活性化サイトとしての Zn^{II} 種の利用により, $[\text{Zn}^{\text{II}}-(\text{H})]^+$ をイオン交換サイト上に創出できる.⁵ ヒドリドのイオン半径は $\sim 2.0 \text{ \AA}$ と極めて大きく,⁶ サブナノメートルサイズのゼオライト細孔内に閉じ込められたヒドリドの化学的挙動は極めて興味深い. 我々は, このようなヒドリドが酸素と特異に光反応し, オゾニド種, $[\text{Zn}^{2+}-(\text{O}_3^- \cdot)]^+$, を与える新奇光反応を最近発見した.^{1,2}

亜鉛-オゾニド種は低温 Ar マトリックス分離法でのみ合成されている超活性酸素種の一つである.⁷ そのような活性種がゼオライト触媒の反応場上に特異に創出される. しかも, O_2 雰囲気下であれば極めて安定である. 一方, 真空下では O_2 を放出し, CH_4 部分酸化反応中間体として知られるオキシル種, $[\text{Zn}^{2+}-(\text{O} \cdot)]^+$, に分解する.



この反応は可逆的である. 即ち, 酸素ガスをオキシル種に作用させれば, オゾニド種が再生する.

ゼオライト細孔内に創出される $[\text{Zn}^{2+}-(\text{O} \cdot)]^+$ は室温でさえ CH_4 の C-H 結合を開裂し, メトキシド種を与える.

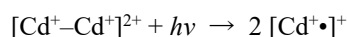
$2[\text{Zn}^{2+}-(\text{O} \cdot)]^+ \rightarrow [\text{Zn}^{2+}-(\text{OH})]^+ + [\text{Zn}^{2+}-(\text{OCH}_3)]^+$
更に, 生成したメトキシド種の加水分解により, $29 \mu\text{mol g}^{-1}$ のメタノールを選択率 94% で回収できる.

これらは, オキシルの能動的創出, 状態解析, 反応性評価を実触媒上で達成した世界初の例である. 同様にして, $[\text{Zn}^{2+}-(\text{O} \cdot)]^+$ と等電子構造の関係にある $[\text{Ga}^{3+}-(\text{O} \cdot)]^{2+}$ をはじめとする種々の金属-オキシルの創出, 解析, 利用も達成できる.

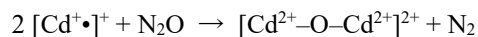
2-2. 新奇 Cd(I)/Cd(II)酸化還元特性の創出³

カドミウムの主要酸化数は +2 である. 一価状態の化学はほとんど知られていない. なぜならば, +1 状態は容易に 0, +2 状態に不均化してしまうためである. 一方, ゼオライト細孔内の特定の二価カチオン交換サイトを利用すれば, 873 K でも安定な反磁性 $[\text{Cd}^+-\text{Cd}^+]^{2+}$ を創出できることを最近発見した.³ これは, 近接 Al サイトによって強制される電荷バランスを Cd^{2+} よりも $[\text{Cd}^+-\text{Cd}^+]^{2+}$ が幾何学的に安定化できるためである (図を参照).

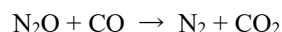
Cd^+-Cd^+ 結合は $(\sigma)^2(\sigma^*)^0 \rightarrow (\sigma)^1(\sigma^*)^1$ 光励起により開裂でき, Cd^+ が隣接したサイトに転換される.



生成した $2[\text{Cd}^+ \cdot]^+$ は N_2O から容易に酸素を引き抜き, N_2O を分解する.



引き抜かれた原子状酸素は室温でさえ CO に転移し, CO_2 が生じると同時に $[\text{Cd}^+-\text{Cd}^+]^{2+}$ が再生する. 即ち, 以下の触媒反応を引き起こす新奇 Cd(I)/Cd(II)酸化還元機構を見出した.

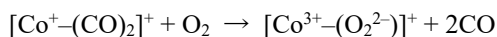


ゼオライト触媒がもつ電荷制約場の利用により, 酸化還元不活性だと認識される元素に新奇な酸化還元特性を賦与できることを示した学術的に意義深い成果である.

2-3. Co(I)カルボニルの新奇酸素活性化能の創出

コバルトイオン交換 MFI 型ゼオライトを CO 雰囲気下で 623 K で加熱すると, $[\text{Co}^+-(\text{CO})_2]^+$ が形成する.

一価コバルトイオンは酵素反応において重要な活性点として認識されており、それを模倣する化学が錯体化学の分野を中心に注目されている。一方、不均一系触媒上では+1 状態の生成過程は認知すらほとんどされていない。このような珍しい電子リッチなコバルトカチオン種を内包したゼオライトを室温で酸素ガスにさらすと、以下の反応が起ることを最近発見した。⁴



種々の分光データと DFT モデル計算の解析により、生成した $[\text{Co}^{3+}-(\text{O}_2^{2-})]^+$ のコバルトイオンは三重項状態であり、ペルオキシ配位子とインターセクションに位置する Al サイトの骨格酸素二原子との相互作用によって平面四角形構造で安定化されていることが明らかとなった。このようなスピン状態、ならびに局所構造をもつ Co-(O₂)種は今までに報告例がない。ゼオライト場が特異に創る異常な電荷状態が新奇反応中間体を創るポテンシャルをもつことを表している。加えて、本研究は、酸素分子の活性化によりゼオライト細孔内に単核金属-ペルオキシ中間体を世界で初めて創った例でもある。

3. 結論

ゼオライト触媒がもつイオン交換サイトを異常原子価創出場として捉え、それを利用して種々の異常原子価の能動的創出、状態解析、反応性評価を目指してきた。結果として、夢の反応の中間体、オキシル、や極めて珍しい三原子状の活性酸素、オゾニド、の発見、更にはそれらのめざましい反応特性を見出した。カドミウムやコバルトなどの異常原子価に関する研究においても、それらの特異な反応性を見出せただけでなく、異常原子価創出場としての Al サイトの特徴も明白化できた。ゼオライト触媒がもつイオン交換サイトを異常原子価創出場として利用することで、知られざる元素特性を暴きながら、ゼオライト場が活性点を創出する機構についての理解を深めていけると期待できる。

4. 参考文献.

- [1] A. Oda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 9715 (2017).
- [2] A. Oda et al., *Inorg. Chem.* **58**, 327 (2019).
- [3] A. Oda et al., *Dalton Trans.* **48**, 2308 (2019).
- [4] A. Oda et al., *J. Phys. Chem. C* **123**, 17842 (2019).
- [5] A. Oda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 7719 (2012).
- [6] A. Oda et al., *Chem. Eur. J.* **22**, 14625 (2016).
- [7] E. S. Prochaska et al., *J. Chem. Phys.* **72**, 6782 (1980).

織田晃 E-mail: akira@chembio.nagoya-u.ac.jp
 おだあきら、くろだやすしげ、さわべきょういち、
 さつまあつし

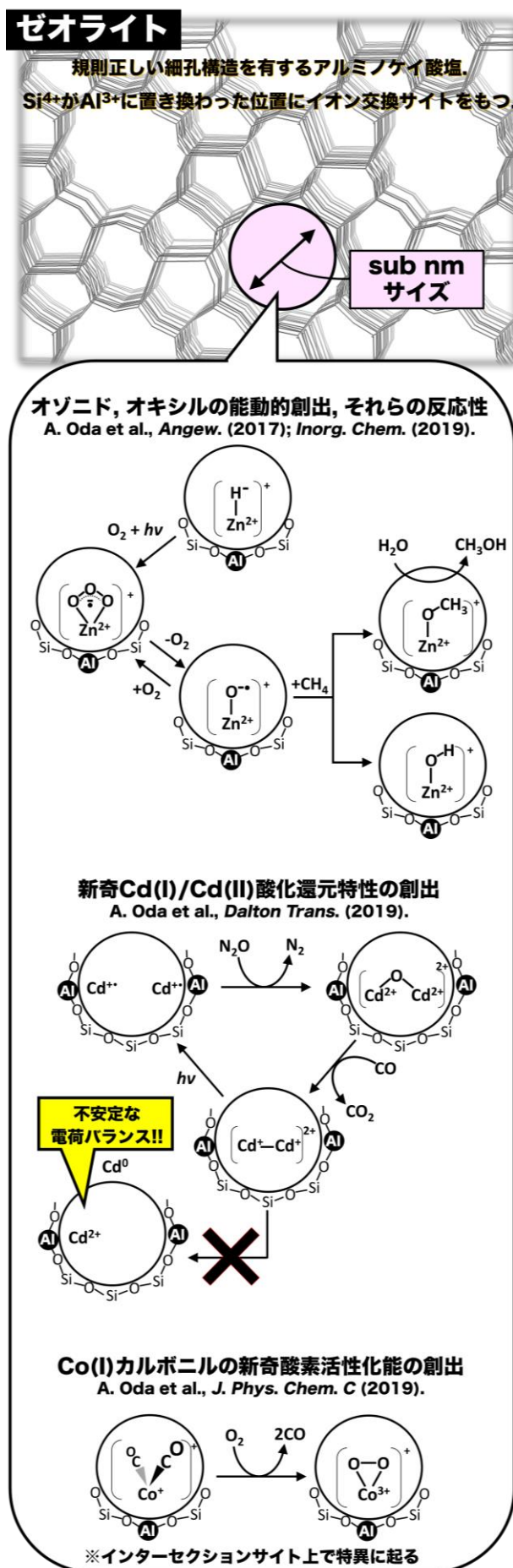


図. レビューする内容を表した図.

(産総研) ○長瀬多加子・宮川正人・西岡将輝

1. 緒言 ゼオライト合成にマイクロ波を用いると、合成時間の短縮化や微粒化効果が得られることが従来から知られているが、これを流通式で行うことに関しては、原料スラリーの高粘度によるラインの目詰まりや、均一加熱が困難であることなどの技術的な課題があった。本研究グループではシングルモード流通式マイクロ波加熱装置¹⁾をLTA型ゼオライトの合成に応用した。シングルモードマイクロ波加熱装置は、半導体素子をマイクロ波源に用い、共振周波数を追従・コントロールすることで円筒型共振器の中央が均一に加熱される仕組みになっている。¹⁾これによって、反応管中のスラリーが短時間に効率よく加熱され、140℃で80 s程の短時間加熱で均一で良好な結晶性のLTAゼオライトが得られることを確認した。²⁾本発表では、得られるLTAゼオライトの特異性について報告する。

2. 実験 LTAゼオライト合成用スラリーについては、NaOH, NaAlO₂, コロイダルシリカ SI30 を Na:Al:Si:H₂O = 4:1:1:125 となるように均一に混合したスラリーを用いた。これを内径 4 mm φ の石英ガラスの反応管に流して915MHzの電界加熱又は磁界加熱によって 140 °C、80-120 s の滞留時間となる程度に加熱し、回収を行った。また、比較のため、同様に調製したスラリーを 140 °Cにて、バッチタイプのマイクロウェーブ装置と電気炉内で加熱処理を行いLTAゼオライトサンプルを合成した。回収サンプルは水洗・遠心分離し、60℃で加熱乾燥した後、XRD, SEM, TEM, XPS によってキャラクタリゼーションを行った。LTA の結晶化度の計算については、リガクの XRD データ解析用ソフトウェア PDXL を使用した。加熱方式による粒度分布の相違については DLS 法で 0.02 % 水分散液を測定し、比較を行った。蒸気吸着特性は、前処理としてサンプルを 48 時間 150℃にて真空加熱した後、Belsorp-Aqua を用いて室温にて測定を行った。

3. 結果および考察 Table 1に 140 °CにおけるLTAゼオライトの合成条件と得られたサンプルの結晶化度、また、Fig.1に流通式及びバッチ式マイクロ波合成したLTAサンプルのSEM像を、Fig.2にマイクロ波合成と電気炉内で加熱合成したLTAサンプルの粒度分布を示す。Fig.1, 2によると、同じマイクロ波加熱合成でも、流通式加熱法を用いることで、バッチ式加熱法に比べて、粒度が微粒化するだけでなく、分布もより均一化している。一方、バッチ式では電気炉内で長時間合成する場合と比較して、粒子径のバラツキが大きくなった。バッチ式合成や炉内合成では結晶化が始まると溶液中の原料成分濃度が低下し、オストワルドライピング効果で、微細粒子の溶解と大きめの粒子の再成長が進行する。合成時間が十分に長ければ粒径は最終的に均質化するが、バッチ式マイクロ波合成では、合成時間の短縮によって均質化前に溶解・再成長がストップされたためバラツキが大きく

なったと考えられる。一方、流通式合成では核形成後に、急速に冷却されるため、粒子の溶解・再成長が抑止されて、比較的粒径の揃った微粒子が得られたと考えられる。

流通式マイクロ波加熱で得られた LTA サンプルは、400 nm 前後の LTA の自形粒子であるが、TEM によると各々の自形粒子が更に微粒子の凝集構造をとっている様子が観察され、更に、このサンプルの蒸気吸着特性を調べると、LTA ゼオライトのミクロ孔への吸着の他に、メソポア領域でも水吸着が起きることが判明した。これは前述のように、微粒核の溶解が抑止されるためであると考えられる。

Reference

- (1) M. Nishioka, M. Miyakawa, H. Kataoka, H. Koda, K. Sato and T. M. Suzuki, *Nanoscale*, 2011, **3**, pp. 2621-2626.
- (2) T. Nagase, M. Miyakawa, M. Nishioka, "Zeolite synthesis using microwave heating in the flow system" in IZC19, Perth, WA.

Table 1. Synthetic condition and crystallinity of LTA zeolite samples

No.	Conditions for synthesis	Products	Crystallinity*
1	MW flow heating: at 140 °C for 80-120 s.	LTA	90%
2	Batch-type MW heating: 3 min up to 140 °C, 2 min hold.	LTA	100%
3	Conventional heating: it took almost 1 hour that the slurry in the autoclave reached to 140 °C.	LTA+Na-X	100%

*Calculated by Rigaku PDXL software.

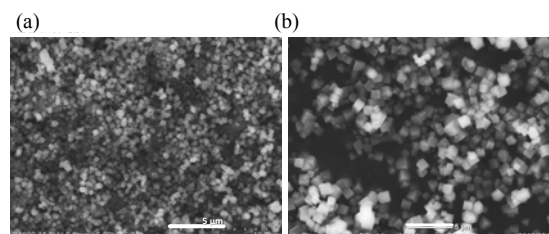


Fig. 1. SEM images of the LTA-zeolite samples obtained by MW assisted synthesis. (a) MW-flow heating, (b) batch type heating

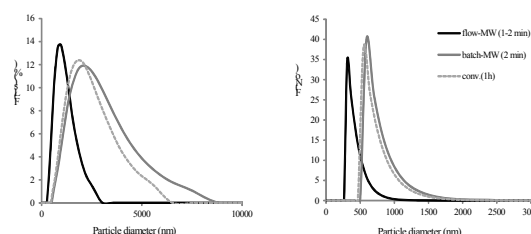


Fig. 2. Particle size distribution curves of the LTA zeolite samples synthesized by different heating methods.

(a) Scattering intensity distribution (b) Number-size distribution

*長瀬 多加子 E-mail: tanagase@aist.go.jp
ながせ たかこ・みやかわ まさと・にしおか まさてる

特異吸着現象 —吸着モデル構築を目指して—

(岡山大理^A・名大院工^B)○平木英^A・織田晃^B・大久保貴広^A・黒田泰重^{A*}

〈緒言〉 近年， 高機能な CO₂ 吸着剤開拓を目指した材料開発に関する多くの研究がなされている． しかし， 強塩基性物質以外で， 低濃度領域（～5000 ppm）かつ室温においての CO₂ に対して高活性な物質はほとんど存在しない． 我々は， 5000 ppm の濃度領域（約 4 Torr が 5000 ppm に対応する）以下で機能し， 再生が容易である物質としてゼオライトをターゲットとした研究を行っており， CO₂ 吸着特異性やそのメカニズム発現について議論してきた． 中でも， 遠赤外線（Far-IR）領域のスペクトル測定が CO₂ 吸着モデル構築に有用であることがわかった． ところで， N₂O は CO₂ と同程度の分子サイズであり， 等電子構造を有する分子である． そこで我々は N₂O が CO₂ と似通った吸着挙動を示すと考え， ゼオライトへの N₂O 吸着を追跡することで， 構築した CO₂ 吸着モデルの妥当性を評価した． また， 同試料の N₂O に対する吸着分離剤としての有用性についても検討した．

〈実験〉 本研究では， Sigma-Aldrich 社製の NaA 型ゼオライト（Si/Al = 1）を硝酸カルシウム水溶液に分散させ， イオン交換して NaCaA-85 試料を得た（最後の数字はイオン交換率が 85 % であることを意味する）． この試料を蒸留水に分散させ， Si 基板上に滴下し， 乾燥させて Si 基板に試料を薄膜上に担持したディスクを作製した． このディスクを加熱可能な透過セルにセットし， 723 K で真空加熱排気後， 室温， in situ 条件で， N₂O 導入前後の遠赤外線（Far-IR）領域のスペクトル測定を SPring-8 の BL-43IR で行った． また， N₂O 吸着モデルに DFT 計算法を適用し， CO₂ の系と比較しながら議論を進めた．

〈結果及び考察〉 Fig. 1 は， NaCaA-85 試料への CO₂， N₂O， N₂， O₂， CH₄ の吸着等温線（298 K）である． NaCaA-85 試料は， 低圧領域において CO₂， N₂O のどちらに対しても特異な吸着能を示すことがわかる． 等

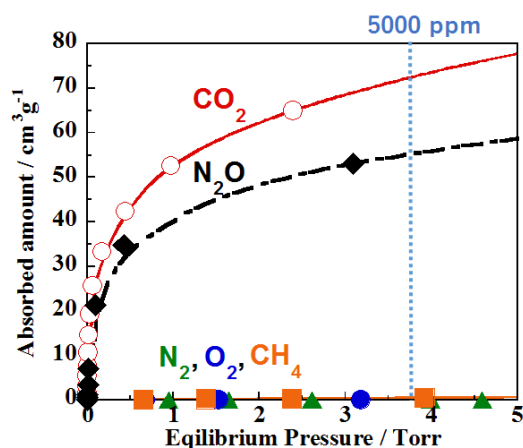


Fig. 1. 試料への CO₂， N₂O， N₂， O₂， CH₄ の吸着等温線．

温線の形状から， 吸着量に差異はあれど， NaCaA-85 試料において， N₂O は CO₂ と似たような吸着挙動を示すと判断した． この事は， CO₂， N₂O 吸着前後の Far-IR スペクトルおよび Mid-IR スペクトルの吸収バンドの変化が似たような傾向を示したことから示唆される． 一方， N₂， O₂， CH₄ は同条件下でほとんど吸着せず， この試料が CO₂ および N₂O 吸着分離剤としても有効であることを示している． また， これらの系に DFT 計算法を適用した． その結果， A 型ゼオライト細孔内の二個の Ca²⁺ による CO₂ および N₂O 架橋型吸着モデルによって， CO₂， N₂O 吸着系の Far-IR， Mid-IR 領域で観測される IR バンドの変化を説明できることがわかった． それ故， これらの気体に対する吸着特性は， NaCaA-85 に対する架橋型吸着モデルにより発現していると結論した． このような吸着サイトを構築させることが， 低圧領域におけるガスの吸着特異性をゼオライトに賦与する重要なファクターとなると考えている．

黒田泰重 Tel/Fax: 086-251-7844

E-mail: kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

ひらきすぐる， おだあきら， おおくぼたかひろ，
くろだやすしげ

(マイクロトラック・ベル^A・信大 RISM^B・京大院工^C・横国大院工^D)○重岡俊裕^{A*}・船橋太一^A・仲井和之^A・田中秀樹^B・宮原稔^C・稲垣怜史^D・窪田好浩^D

【緒言】ガス吸着測定法は粉体の比表面積・細孔分布キャラクター化に主に用いられている。計算科学の発達した今日では、細孔分布解析手法として、NLDFT 法や GCMC 法のような統計熱力学に基づく計算手法が広く用いられるようになった。昨年度、我々は、シリンダー型細孔を持つゼオライトの Ar (87 K) 吸着等温線に対して、GCMC 法による細孔分布解析の妥当性を報告した。本発表では、ケージ型細孔を持つゼオライトに対して GCMC 法を適用した解析結果を基に報告する。

【実験】試料には、東ソー製 HSZ-372HUA (FAU ゼオライト Y 型、Si/Al=1.6、H⁺)、ヨーロッパ標準試料 (IRMM) である BCR704 (FAU ゼオライト Y 型、Si/Al=1.6、Ca²⁺)、BCR705 (LTA ゼオライト A 型、Si/Al=1.0、Ca²⁺) を用い、Ar の吸着測定 (BELSORP-maxII (マイクロトラック・ベル)) を 87 K で実施した。得られた吸着等温線に対して、GCMC 法による細孔分布解析 (BELMaster ver. 7+BELSim) を行い、結果を比較した。フリースペース測定は、吸着測定後に行い、細孔内に He が残らないよう留意した。

【結果と考察】GCMC 法によるカーネルは球形細孔モデルを用い、吸着分子を Ar、表面原子を O として細孔径 0.42 ~ 20 nm の範囲で作成した。細孔分布解析は Tikhonov 正則化処理を用い吸着等温線 (実験値) と計算されたカーネルを用いて算出した。

図 1 に細孔分布解析結果を示す。FAU は H⁺ にイオン交換されたものが、最も大きな細孔径 1.3 nm を示した。分子モデル・シミュレーションソフト Materials Studio を用いて剛球体 1 つを FAU モデル (カチオン無し) に導入してケージに最近接する球の直径を調べることで、最小および最大ケージ細孔径を求めると 1.2 ~ 1.3 nm であり、よく一致した (図 2)。また、Ca²⁺ にイオン交換された FAU は細孔径が 1.0 nm と小さくなった。Ca²⁺ のイオン直径 (0.23 nm) とするとこの差は妥当であると考えられる。マイクロ孔細孔容積は 0.267 (H⁺)、0.201 (Ca²⁺) cm³ / g とそれぞれ計算され、Ca²⁺ イオンにより細孔容積が 25% 減少していることが判った。

LTA (Ca²⁺) は、細孔径が 0.82 nm と示された。Materials

Studio により同様にイオンが無い状態の細孔径を求めると 1.1 ~ 1.2 nm となった (図 3)。LTA の場合、Ca²⁺ イオンはケージ細孔内に位置すると考えられているので、FAU 同様、モデルとの細孔径差はイオンのサイズによるものと考えられる。

以上の結果から、Ar 吸着等温線の GCMC 法による細孔分布解析は、ケージ型ゼオライトの細孔径をイオン交換前後で妥当に解析出来ることが証明された。

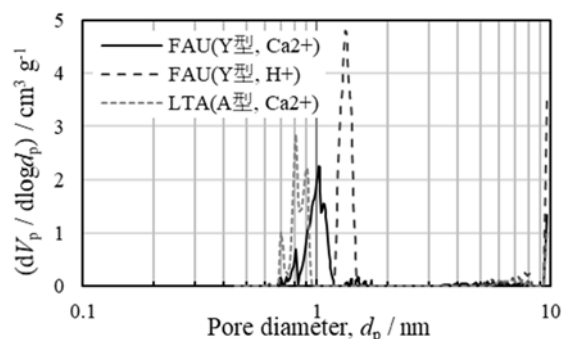


図 1 ケージ型ゼオライトの細孔分布曲線

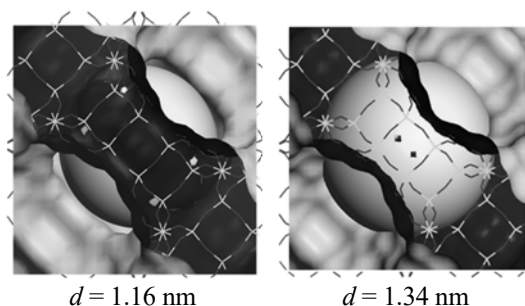


図 2. FAU 細孔構造解析 (d: 球体直径)

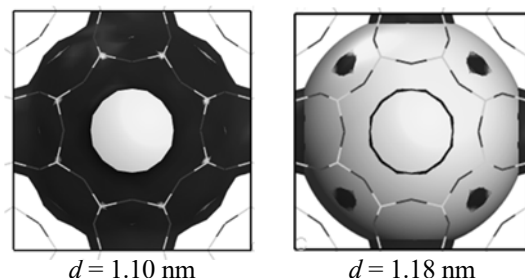


図 3. LTA 細孔構造解析 (d: 球体直径)

*重岡 俊裕 Tel: 06-6655-0364 Fax: 06-4703-8901

E-mail: t.shigeoka@microtrac-bel.com

しげおか としひろ、ふなはし たいち、なかい かずゆき、
たなか ひでき、みやはら みのる、いながき さとし、
くぼた よしひろ

ゼオライトサブナノリアクションポットを利用した超常磁性 ニッケル種の創出

(岡山大院自¹・名古屋大院工²) 南條翼,¹ 織田晃,² 大久保
貴広,¹ 砂月幸成,¹ ○黒田泰重^{1*}

1. 緒言：ゼオライトの細孔を特異場として利用して新奇な性質を示す化学種を創り出す“化学”に注目して研究を進めてきた。その際、①形成された細孔の曲率、②Si/Al比・Alの分布(存在するAlの役割)、③細孔空間(subnanosize)の大きさ等の因子によってゼオライトによる場が種々の特性を引き出すのである。この中の③に関して、空間の効果と場としての効果が含まれ、これらの絶妙なバランスによって種々の効果が創出されると考える。本講演ではこの③の内容に着目した。ゼオライトの空間内に原子から金属や金属酸化物を創出し、それらの種によって発現する現象に注目した研究としては触媒作用、物理・化学・生物の基礎となる領域が包含される。本研究では、ゼオライト骨格によって形成される空間を利用して subnano-size の金属クラスターを調製し、その種によって創出される磁気特性に注目した。その際、金属クラスターとして、バルクの金属で強磁性を示す 3d 金属 (Fe, Co, Ni) の中で、特に、通常存在する酸化状態が少ない Ni に注目した。Ni の微粒子について、多数の研究は強磁性という視点からの研究に焦点が当てられており、micro-, nano-size の微粒子に関する研究では様々な解釈がなされていると理解している。実際、強磁性体では原子磁気モーメントの配列によって発生する磁化と磁場強度との関係を示す曲線（キュリー温度以下）にヒステリシスが生じ、その保磁力の粒子径依存性については多くの報告がある。^{1,2)} しかし、その粒子の直径は μm 程度までの粒子に関する研究がほとんどであり、nano-, subnano-size 程度の大きさをもつ粒子の安定性が低いために、それらの特性が詳細に議論されている系は少ない。サブナノ空間内

に形成された微粒子を利用した触媒作用についての研究は Iglesia³⁾や Corma⁴⁾らのグループを中心としてなされ、研究例は多い。⁵⁾ しかし、磁気特性に焦点をあてた研究はほとんどない。本研究では、ゼオライトの subnano 空間によって創出される場、特に、骨格中に Al が存在することやその相対配置によって生ずる負の電場効果（イオン交換）に着目し、ゼオライト空間を利用し、できるだけ均一な subnano-size のニッケル微粒子をつくり、その磁気特性を明らかにすることを目的とした。

2. 結果と考察：東ソー(株)製の NaMFI (Si/Al=11.9) 試料を 0.3 M の硝酸ニッケル水溶液中で攪拌後、洗浄、乾燥することで Ni^{2+} 交換率が約 83% の NiMFI-83 試料を調製した。UV-Vis-NIR 拡散反射(DR), ESR, XAFS, IR, TPD 等の測定は、この試料を真空排気処理後及びその後の吸着過程など、総て in situ 条件下で行った(測定は室温)。磁化率の測定は温度 2 K と 300 K で行った。

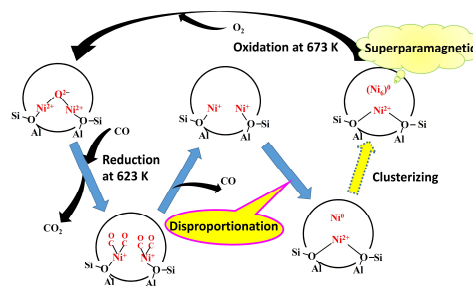
まず、調製した試料を真空条件下、室温から 873 K の間を約 100 K 間隔の各温度で熱処理し、UV-Vis-NIR DR, ESR, XAFS スペクトルを室温で測定し、試料の状態について情報を得た。773 K および 873 K で真空排気処理を行った試料について、XAFS, ESR, UV-Vis-NIR, CO 分子をプローブとした IR 等の測定を行った結果、比較的大きなサイズから成る Ni 金属粒子が形成されることがわかったので、試料の排気処理の条件を 673 K に決定した。673 K で真空排気した試料について、その後、① 水素雰囲気下で 573 K で熱処理した試料でさえ、大きな金属クラスター種が形成されるため、細孔内に subnano-size の金属クラスター種を

創出する合成手法としては適さない。そこで、② 673 K で真空排気処理を行った後、CO 雰囲気下 623 K で還元処理を行った。その結果、試料中の Ni^{2+} イオンは還元され、形成された Ni^+ 種が $[\text{Ni}(\text{CO})_2]^+$ として存在することがわかった。引き続き、673 K での真空排気により、反応した CO 種を脱離させた。その過程で、同時に Ni^+ 種の不均化反応 ($2\text{Ni}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^0 + \text{Ni}^{2+}$) が生じ、形成された Ni^0 種はクラスター化、(Ni_n)⁰、することがわかった[図 1 に、(1) 673 K 排気処理後および、(2) その後の CO 処理・673 K 真空排気処理したときの UV-Vis-NIR スペクトルおよび、(3) それらの差スペクトルを示す]。また、試料の調製過程をスキームに示した(詳細は略す)。このようにして形成された Ni 微粒子の直径を EXAFS の解析結果に基づいて、約 0.7 nm と見積った。この subnano-size の粒子は、その後に 673 K で O_2 による酸化、623 K での CO による再還元、673 K での再度の真空排気(CO の脱離と Ni^+ 種の不均化)過程を経ることによって再生されることも確認した。これらの事実から、subnano-size の粒子は細孔内に存在すると推定した。

このようにして調製した試料の磁気特性(ヒステリシス曲線)を 2 K と 300 K で測定した。その結果を図 2 に示した。この試料は、2 K で、強磁性体で観測されるようなヒステリシスを示した。一方、300 K ではこのヒステリシスは消失することがわかる。これらの挙動は超常磁性の性質をもつ物質が形成されたと考えることによって説明できる。また、2 K で求めた保磁力の値は 425 Oe であった。比較のために、673 K, 873 K で処理した試料の 2 K で測定したデータも示した。前者ではヒステリシスは観測されず、常磁性物質様の挙動である。後者の試料では、2 K (黒丸で示した曲線) および 300 K (図中黒色の曲線) でヒステリシスが観測され、強磁性体種の形成を示す。

3. まとめ：subnano-size の Ni 微粒子を、ゼオライト細孔を利用して調製し、その磁気特性

を調べた。磁性は、ブロッキング温度が約 50 K を有する超常磁性を示し、2 K で測定した保磁力は 425 Oe であった。強磁性を示す金属 Ni (保磁力、100 Oe at 300 K) の挙動とは異なる。ゼオライト細孔を利用した subnano-size の Ni 粒子の調製過程およびその粒子が示す磁気特性について紹介・議論する。



Scheme: Formation process of sub-nano sized Ni^0 cluster in MFI-type zeolite.

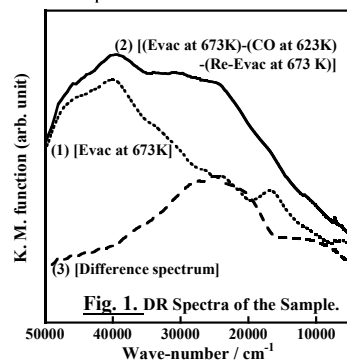


Fig. 1. DR Spectra of the Sample.

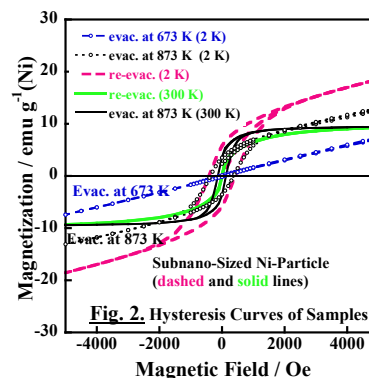


Fig. 2. Hysteresis Curves of Samples.

References

- [1] M. Zheng, et al., *Phys. Rev. B*, **62**, 12282 (2002); [2] Y.-W. Jun, J.-W. Seo, J. Cheon, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 179 (2008); [3] M. Choi, Z. Wu, E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 9129 (2010); [4] L. Liu and A. Corma, *Chem. Rev.*, **118**, 4981 (2018); [5] Q. Sun, et al., *Chem.*, **3**, 477 (2017).

黒田泰重 E-mail : kuroda@cc.okayama-u.ac.jp
 なんじょうつばさ, おだあきら, おおくぼた
 かひろ, すなつきゆきなり, くろだやすしげ

(芝浦工大院) ○吉田有希, 長田知士, 矢野遊大, 石井克典, 野村幹弘*

1. 諸言

近年、吸着性や分子ふるい性によるゼオライト膜の開発が進んでいる。しかし、ゼオライト種によって製膜方法が異なり、分離系に合わせた様々なゼオライト膜を開発することは難しい。そこで本研究では、MOR ゼオライト膜に親水的な 3-アミノプロピルトリメトキシシラン (APrTMOS) および疎水的な 3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン (TFPrTMOS) の 2 種類のシランカップリング剤を用いた液相での後処理を施し、欠陥修復および結晶粒界の改質の可能性を検討した。APrTMOS および TFPrTMOS はいずれも MOR 細孔より分子径が大きく、膜表面および結晶粒界のみの処理が期待できる。

2. 実験方法

MOR 膜は、二次成長法を用いた水熱合成により製膜した。MOR 粉末 (Si/Al = 9、東ソー製) を種結晶として α -アルミナ基材 (ϕ : 12 mm、L: 30 mm、Nikkato 製) 上にディップコーティングによって塗布した。合成ゲル組成は $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O:H}_2\text{O} = 36\text{:}0.15\text{:}10\text{:}960$ (mol/mol) で調製し、50°C で 4 h エージングした後、180°C で 24 h 合成した。

後処理はシランカップリング剤を用いた。カップリング剤として APrTMOS と TFPrTMOS を用いた。シランカップリング剤: イソプロパノール (IPA) = 0.003- ∞ : 1 (mol/mol) に調整した溶液中に MOR 膜を浸し、5 h 還流を行った。還流後は IPA で洗浄し、100°C で一晩乾燥させた。MOR 膜の性能評価は水/IPA 系 PV 試験 (IPA: 80 wt.%, 75°C) で行った。

3. 実験結果

まず、処理前の水/IPA 分離係数が 30~300 と、平均的な分離性能の MOR 膜の APrTMOS 処理の影響を検討した。Fig. 1 に APrTMOS 濃度と処理前後の水/IPA 分離係数比を示す。APrTMOS 濃度が 0.003 mol/mol と低い場合は、分離係数の向上は見られなかった。MOR 膜表面の Si 原子個数を大まかに見積もったところ、処理に用いた APrTMOS 原子数が Si 原子数の約 0.3 倍と少なかったことより、十分な処理が行われなかった可能性が高い。一方、APrTMOS 濃度が 0.030 mol/mol と、上記の 10 倍にした場合は、水/IPA 分離係数が 780 から 19,000 に増加した。この時、水透過流束は $0.056 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ で、ほぼ一定であり、IPA が透過していた結晶粒界のみの処理が進んだと言える。さらに、APrTMOS 濃度を 3mol/mol と上昇さ

せて処理した場合、水透過流束が 400%上昇し、選択性も上昇しなかった。反応が制御できず、MOR 膜構造が保てなかったと思われる。

次に、APrTMOS 処理で効果があった 0.030 mol/mol 付近の濃度にて、結晶粒界の改質の可能性を検討した。水/IPA 分離係数が 13,000 以上の超高性能膜について、APrTMOS 処理および TFPrTMOS 処理を行った。Fig. 2 に処理液濃度と処理前後の透過流束比を示す。APrTMOS 処理では、分離係数の低下は見られなかった。一方、0.035 mol/mol の TFPrTMOS 処理では、水透過流束が $0.085 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ から $0.052 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ に減少したが、IPA 透過流束が $2.5 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ から $2.2 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ に大きく増加した。水透過流束が減少したことより、膜の破壊など、大きな膜構造の変化は起こっていないと言える。しかし、IPA 透過率が大きく上昇したことより、MOR 結晶粒界の性質が疎水的になったと推測される。これより、MOR 膜の高い水選択透過性は、結晶粒界への選択的な水の吸着によるものと言える。

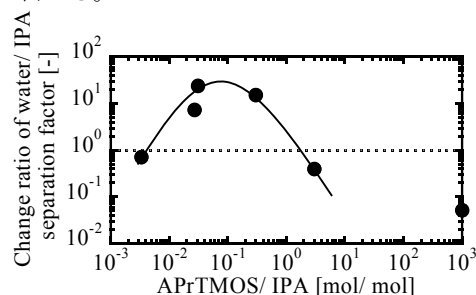


Fig. 1 APrTMOS 濃度と処理前後の水/IPA 分離係数比の関係

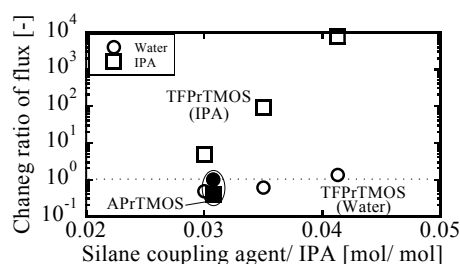


Fig. 2 シランカップリング剤濃度と処理前後の透過流束比の関係

5. 参考文献

1) M. Mtsukata et. al., *J. Membr. Sci.*, **316** (2008) 18-27

野村幹弘, *Lscathy@shibaura-it.ac.jp

よしだゆき・おさださとし・やのゆうた・いしいかつり・のむらみきひろ

(早大先進理工)○野中雄貴, (早大ナノ・ライフ)酒井求
(早大先進理工・早大理工総研)松方正彦*

1. 緒言

エステルはもっぱら回分式反応器を用いて工業的に製造される。しかし、平衡制約により分離精製工程における大きなエネルギー消費および未反応原料のリサイクルが問題である。流通式膜反応器(PFMR)では、分離膜を用いた脱水によりエステル化のワンパス転化率を向上させ、原料投入と生成物の分離精製を連続操作で行うことができるので、クリーンで高効率なエステル製造プロセスとなることが期待できる。

エステル合成用膜反応器に用いる分離膜素材には、有機酸への優れた耐久性および高い脱水性能が要求される。Liらは中程度のSi/Al比をもつMOR膜が安定して酢酸水溶液から水を選択的に分離すること、MOR結晶の配向性をc軸が支持体表面に垂直となるように制御することでMOR膜の水の透過性が向上すること²⁾をそれぞれ報告している。本研究ではMOR膜を用いて流通式膜反応器を構築し、酢酸エステルの合成を検討した。

2. 実験方法

MOR膜は種結晶を用いた二次成長法により、 α - Al_2O_3 管状支持体の外表面に製膜した。PFMRを用いた酢酸のエステル化試験では、合成したMOR膜を膜モジュール内に組み込み($910\text{ m}^2\text{ m}^3$)、触媒としてAmberlyst-15を触媒充填率が45~50%となるように膜の外側に充填した。次に反応温度を403 K、反応圧力を1.0 MPaにそれぞれ設定した。そして原料流量 $0.1\text{ mL (liq.) min}^{-1}$ で酢酸とアルコールの等モル混合溶液を供給し、それと同時に膜の内側を真空引き($\leq 5\text{ kPa}$)してエステル化試験を開始した。なお透過側および非透過側の成分はコールドトラップで回収し、それぞれGC-TCDにて組成分析を行った。

3. 結果および考察

Fig. 1にPFRまたはPFMRを用いた酢酸エチル合成の実験結果を示す。本条件でMOR膜を用いない場合(PFR)には酢酸転化率は66.7%となり、熱力学的平衡と一致した。一方でMOR膜を用いた(PFMR)

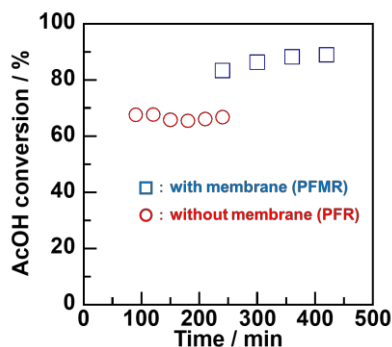


Fig. 1 Time courses of AcOH conversions in PFR & PFMR.

とき、平衡を越えて酢酸転化率が89.0%まで向上することに成功した。ここでFig. 2にPFMRを用いた酢酸エチル合成における透過側のモル流量の経時変化を示す。これより、MOR膜が水を選択的に透過させていることがわかる。エステル化反応中にMOR膜によ

って反応系が脱水され、酢酸転化率が約90%まで増加したと考えられる。Fig. 3にはPFMR試験におけるMOR膜の水の透過流束の変化を示す。エステル化反応の進行に伴い、水の透過流束は極大値をもった。また、反応開始直後では水の蒸気圧が高いにもかかわらず、水の透過流束が小さくなることがわかった。これは反応系内に存在する酢酸の分率が高く、酢酸によって水の透過が阻害されたためと考えられる。

参考文献

- 1) G. Li *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, **32** (2003) 199-206.
- 2) G. Li *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **135** (2001) 3153-3159.

謝辞

本研究の一部は、新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)エネルギー・環境新技術先導プログラム/ファインケミカルズ製造のためのフロー精密合成の開発、の支援を受けて行われた。

*松方正彦(まつかたまさひこ), mmatsu@waseda.jp,

〒169-8555, 東京都新宿区大久保3-4-1, 03-5286-3850

○野中雄貴(のなかゆうき), 酒井求(さかいもとむ)

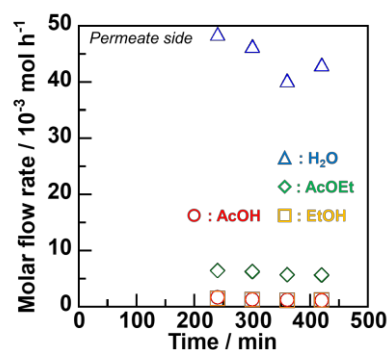


Fig. 2 Time courses of molar flow rates in the permeate side in PFMR.

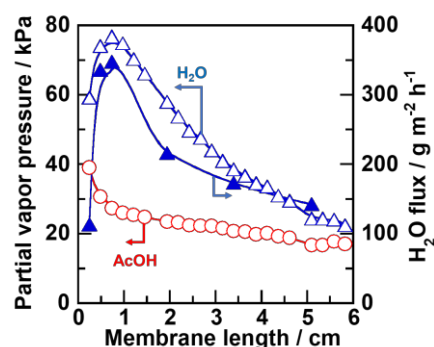


Fig. 3 Partial vapor pressures in the retentate side & the H_2O fluxes in PFMR.

1. 緒言

ゼオライト酸触媒特性を理解する上で、反応基質が吸着する過程や、吸着形態の詳細を調査することは、酸性質評価と同様に重要な意味を持つ。

水やアルコールなどの水酸基を有する化合物がゼオライト上に吸着した際の吸着形態や、プロトン化過程については赤外分光 (IR) 法¹⁾や量子化学計算により検討がなされている²⁾。吸着種は Fig. 1 の様に 2 つの水素結合を形成して安定化し、プロトン化された遷移状態を経由することで、ゼオライト酸性水酸基と吸着質の水素が等価な状態となる。この時に観測される IR スペクトルは、フェルミ共鳴により特徴的なパターンを示すことが知られている。一方で、類似の含酸素系化合物でも、エーテル化合物に対して吸着形態を詳細に議論した例は少ない。そこで本研究では、ゼオライト上への水やアルコール吸着で知られている知見を基にエーテル化合物について吸着形態の解明を行った。

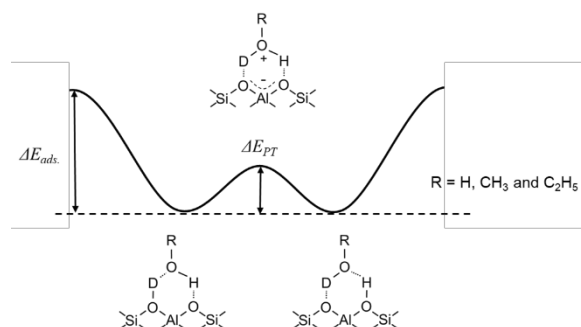


Fig. 1 Adsorption structures of water and alcohols on acidic OH groups of zeolites with double minimum potential state.

2. 実験方法

IR スペクトルの測定は閉鎖循環系へと接続された石英製の IR セルを用い、773 K で 1 時間サンプルの真空排気前処理を行った後、種々の導入圧でプローブ分子を導入している。吸着エーテル種と反応活性の関係性を整理するため、固定床流通式常圧反応装置を用いてエタノールの脱水反応およびジエチルエーテル (DEE) の転換反応を行った。生成物は GC-FID によって定量した。アルゴン流通下、773 K で 30 分間前処理を行った後、423 K で触媒反応を実施した。反応基質であるエタノールもしくは DEE は、種々の W/F (Weightcat./Flowreactant) 条件下で 14.0 ml min⁻¹ のアルゴンガスと共に供給した。

3. 結果と考察

水やアルコール吸着時には、フェルミ共鳴が起こることで、ABC triplet と呼ばれるスペクトルパ

ターンが観測される。通常、フェルミ共鳴は同一分子内で対称性が等しく、近いエネルギー同士の振動間で起こる共鳴現象である。メタノールやエタノール吸着時には、吸着分子の CH 変角振動とゼオライトの OH 伸縮振動のフェルミ共鳴が観測されている。これは、Fig. 1 に示した様にプロトン化された遷移状態が十分小さいプロトン化エネルギー (ΔE_{PT}) を持って存在することで、吸着分子とゼオライトがあたかも同一分子として振動していることを意味している。つまり、吸着分子の振動とゼオライトの振動間でフェルミ共鳴が観測されれば、プロトン化エネルギーが小さく、安定な水素結合種とプロトン化された遷移状態が平衡に存在していることを証明できる。そこで、エーテル化合物の吸着 IR 実験を行った。DEE が ZSM-5 上に吸着した際の IR 差スペクトルを Fig. 2 に示した。その結果、酸性 OH 上の吸着種とシラノール基上の吸着種とは異なるスペクトルが得られた。このことから、両者は異なる吸着形態を有していることが明らかとなった。また、酸性 OH 基上に吸着した DME や DEE のスペクトルではフェルミ共鳴が観測されていたため、フェルミ共鳴に関与する振動を特定するための実験を行った。その結果、酸性 OH 基上に吸着したエーテル化合物は、水素結合性の吸着種とプロトン化された吸着種が室温で平衡状態にあることが明らかとなった。そこで、スペクトルの詳細な解析や、これらの種と触媒反応活性との関係性について発表する。

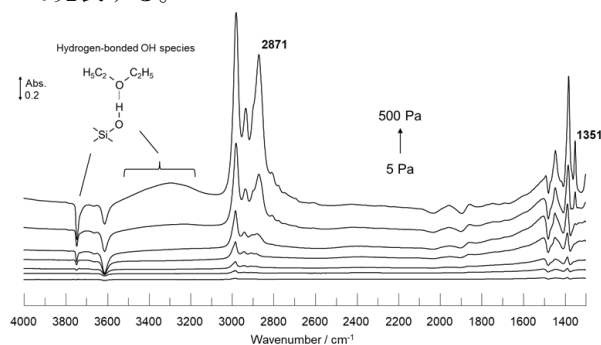


Fig. 2 Difference IR spectra of adsorbed diethyl ether species on Z5-90H at 298 K.

参考文献

- 1) A. Zecchina et al., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 92, 4863 (1996).
- 2) F. Haase et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 117, 3780 (1995).

*野村淳子 E-mail : inomura@res.titech.ac.jp

○おおすがりょうた・よこいとしゆきのむらじゅんこ

(日揮触媒化成) ○山崎弘史・田中千鈴・三津井知宏

・水野隆喜*・渡部光徳

1. 諸言

流動接触分解 (FCC) は原油に含まれる高沸点留分をガソリンや軽質オレフィンなどの燃料や石油化学原料に転換する石油精製プロセスである。この FCC に用いられる固体触媒の主となる分解活性成分には Y 型ゼオライトが使用されている。Y 型ゼオライトは耐水熱性の向上を図るため、高温スチーム処理 (超安定化 Y, USY) やレアアース (RE) 交換をして用いられている。FCC 分解活性は Y 型ゼオライトの酸性質などの物性によって変化する。

本研究では、FCC 触媒を調製する処理条件によって、異なるガソリン選択性を示すことが分かったので報告する。

2. 実験方法

USY 含有量が同じで調製方法が異なる FCC 触媒-A と FCC 触媒-B において、RE 量が異なる触媒を 2 種類調製した。

得られた FCC 触媒を 780°C にて 13hr スチーム処理による擬平衡化処理した後、ラボ評価装置である ACE-MAT にて、VGO 油 の分解活性試験を行った。

3. 結果と考察

表 1 に擬平衡化処理した FCC 触媒の性状を示す。触媒に含まれる RE 量は 3-5% であり、ゼオライト由来と考えられる B 酸量は RE 量が多いものほど多い。

表 1. 擬平衡化触媒の性状

	FCC 触媒-A		FCC 触媒-B	
	①	②	①	②
RE ₂ O ₃ /dry%	4.3	4.7	3.1	5.1
B 酸量 / $\mu\text{mol g}^{-1}$	21	28	18	29
L 酸量 / $\mu\text{mol g}^{-1}$	39	46	44	54

次に、擬平衡化処理した FCC 触媒の分解活性評価結果を図 1 と図 2 に示す。一般的に FCC 触媒に含まれる RE 量が多いほど、分解活性が高くなり、ガソリン選択性が向上することが知られている。^{1,2)} 図 1 より、各触媒の転化率は、RE 量の増加に伴って増加している。これらの結果は、FCC 触媒の B 酸量が多いものほど、転化率が高い傾向になることを示唆する。これに対して、ガソリン選択性 (図 2) は従来と異なり、RE 量 (B 酸量) と相関がなく、触媒調製法の違いに起因していることが示唆された。ガソリン選択性の低い FCC 触媒-A はガソリンが過分解して生成する LPG の選択性が向上している。RE 量

や B 酸量と LPG 選択性が相関していないことから、FCC 触媒-A の酸強度は FCC 触媒-B に比べて、強いことが示唆された。発表では FCC 触媒調製法による USY の構造の変化についても報告する。

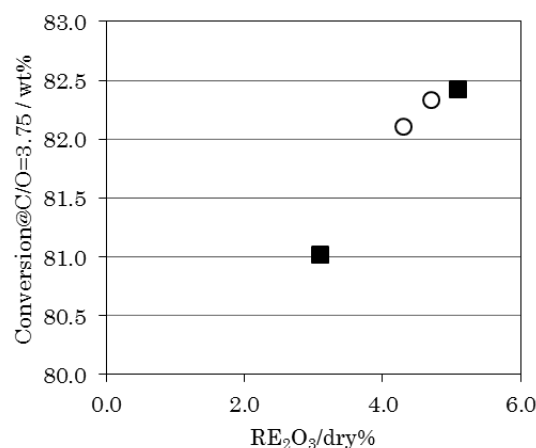


図 1. FCC 触媒-A (○) と FCC 触媒-B (■) の VGO 分解活性

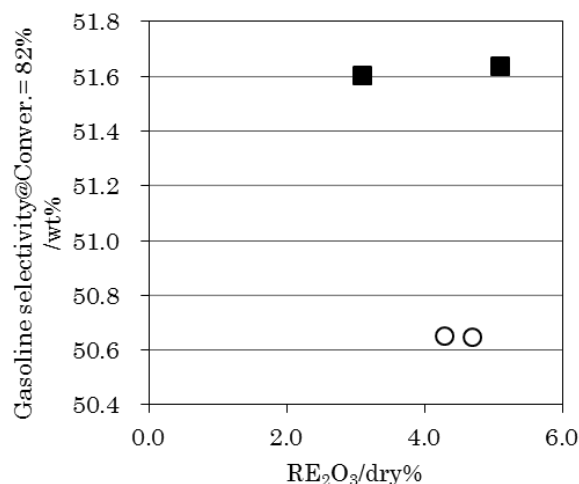


図 2. FCC 触媒-A (○) と FCC 触媒-B (■) のガソリン選択性

4. 参考文献

- 1) D. A. Keyworth *et al.*, *NPRA Annual Meeting*, 1987, San Antonio, AM-87-62
- 2) C.C. Wear *et al.*, *Oil & Gas J.*, **86**, 71 (1988)

*水野隆喜 Email: mizuno.takaki@jgcc.com, Tel: 093-751-9779

やまざきひろし・たなかちず・みつゐともひろ・みずのたかき・わたべみつり

として用いた IR による Fe/ZSM-5 の活性点の分析

(名大院工^A・京都大 ESICB^B)○青野康志郎^A・村田和優^A・織田晃^{A,B}・薩摩篤^{A,B*}

1. 緒言

埋蔵量が豊富で安価なメタンを付加価値の高い化学物質に変換するプロセスの構築が望まれている。しかし、メタンの強固な C-H 結合の修飾は容易でなく、今でも尚、チャレンジングな課題である。Fe 内包ゼオライトはメタン部分酸化反応を低温で達成する注目すべき触媒材料の一つである。^[1] 触媒設計の観点から、Fe 内包ゼオライトの真の活性中心の同定が強く望まれているが、活性点のモデルに関して未だ論争が絶えない。その要因は、ゼオライト細孔内で Fe 種が多様な状態をとりうるためである。

本研究では、液相イオン交換法で調製した Fe/Al = 0.016~0.088 の Fe イオン交換 ZSM-5 の「過酸化水素を酸化剤として用いたメタン部分酸化反応」に対する触媒活性を調べた。NO を分子プローブとして用いた IR (以下、NO-IR) 測定によりイオン交換された種々の Fe サイトをキャラクターゼーションし、それらのサイト量と触媒活性との相関性を調べ、活性サイトのモデル化を目指した。

2. 実験

試料: NH₄-ZSM-5 (Si/Al = 20) を FeSO₄·7H₂O とアスコルビン酸の混合溶液に 80°C で分散して Fe イオン交換を施し、室温で洗浄、真空乾燥させることで、Fe/Al = 0.016~0.088 の Fe/ZSM-5 を得た。

活性試験: 水素還元処理を行った試料 28 mg と 0.5 M H₂O₂ 10 mL、攪拌子を耐圧管に加え、CH₄ 30 bar を充填した。その後、1500 rpm で攪拌しながら 50°C で 30 分間反応させた。反応後、系中の溶液を抽出し、¹H NMR 測定を行い、液体生成物の定量定性を行った。

活性点の状態解析: Ar 流通下、500°C (10 °C/min) で処理を行った後、100°C に降温し、1000 ppm NO/Ar にさらし、飽和吸着後、in situ IR 測定を行った。

3. 結果と考察

調製した試料の触媒活性 (液体生成物である MeOH, MeOOH, HCOOH の量の総和 [mmol/g_{cat}]) を Fe/Al に対してプロットした図を Fig. 1 に示す。Fe/Al の増加に伴い、触媒活性は単調に増加した。Fe/Al = 0.088 の触媒活性は既報^[2]の最高値と同等であった。更なる Fe イオン交換量の増加による触媒活性の向上を目指したが、液相イオン交換法で Fe/Al > 0.09 の試料を調製するのは困難であった。そこで、含浸法等の適用により、Fe/Al > 0.09 の

試料を調製し、それらの活性も評価したが、いずれの試料も比較的活性が低かった。従って、液相イオン交換法で形成されやすいイオン交換 Fe 種がメタン部分酸化触媒機構において重要であると解釈した。

イオン交換過程でどのような Fe 種がどのように増加していくのかについての知見を得るため、異なる Fe/Al の試料に対して NO-IR 測定を行った。NO はゼオライト細孔内に分散した配位不飽和 Fe サイトと作用し、Fe サイトの局所構造を反映する ν_{N-O} を与える。従って、NO-IR により Fe/ZSM-5 の活性点の状態解析が可能となる。Fig. 2 に Fe/Al = 0.088 の NO-IR の結果を示す。三種類のモノシロサイト (バンド I, II, III) および一種類のジニトロシロサイト (バンド IV) の ν_{N-O} が観測された。^[3] Fe/Al < 0.088 の試料に対しても同様の解析を行った結果、I~IV のバンド面積は Fe/Al に対してそれぞれ異なる増減傾向を示すことがわかった。本講演では、各バンドの帰属について詳細に議論した上で、Fe/Al に対する各サイトの増減傾向ならびに触媒活性の単調増加傾向との相関性について考察する。

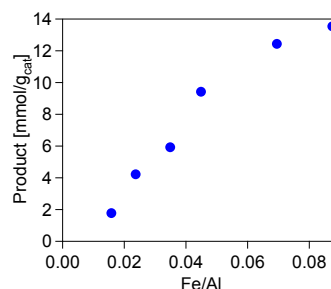
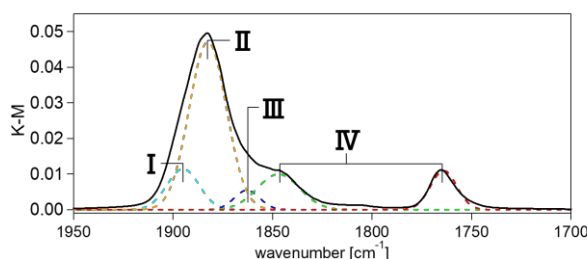


Fig. 1. Fe/Al と触媒活性の関係。

Fig. 2. NO 飽和吸着後の Fe/ZSM-5 (Fe/Al = 0.088) の IR スペクトルの ν_{N-O} 領域。バンド I~IV の波形分解の結果も示した。[1] B. E. R. Snyder et al., *Chem. Rev.* **118**, 2718 (2018).[2] C. Hammond et al., *ACS Catal.*, **3**, 1835 (2013).[3] M. Mihaylov et al., *J. Phys. Chem. C*, **114**, 1004 (2010).*薩摩篤 Email: satsuma@chembio.nagoya-u.ac.jp

あおのこうしろう・むらたかずまさ・おだあきら・さつまあつし

1. Introduction

The Constraint Index (CI) test originally developed in the Mobil laboratories for the comparison of the relative pore sizes and the shape selectivities of zeolite catalysts.¹⁾ The recent research on CI values reveled that zeolite structures with the pore size larger than 0.8 nm or that contain large internal cavities may lead to incorrect conclusions about the effective pore width of zeolites.^{2,3)} It is important to note that the CI value determined by the monomolecular reaction rate of *n*-hexane (*n*-C6) and 3-methylpentane (3-MP) (Eq. 1), which means the acidic properties of zeolite catalysts affecting the catalytic activity should be also carefully considered for the comparison of the CI value.

$$CI = \log(1 - X_{n\text{-hexane}}) / \log(1 - X_{3\text{methylpentane}}) \quad (1)$$

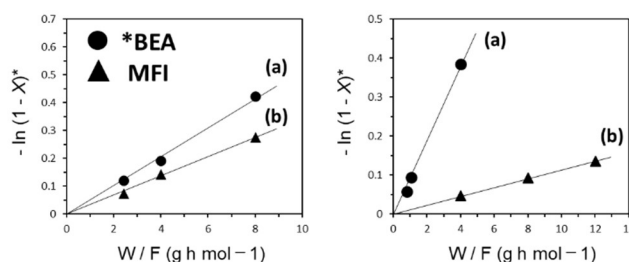
We investigated the effect of acidic properties (distribution, number, and type of acid sites), as well as the particle size of zeolite catalysts on the CI value in attempt to rationalize their unexpected behavior in the CI value.

2. Experimental

MFI (Si/Al = 15) was synthesized by the hydrothermal synthesis at 170 °C for 3 days with the gel composition of 1 Si: 0.066 Al: 0.37 Na: 25 H₂O. MFI zeolites with the different Al distributions were synthesized by using the different organic molecules in the synthesis gels.⁴⁾ MFI samples with the different Al contents and the particle size were synthesized with the synthesis gels of 1 Si: *x* Al: 0.1 Na: 0.25 tetrapropylammonium hydroxide: *y* H₂O where *x* and *y* represent the Al content (0.02-0.04) and the water content (25-80), respectively. Zeolite Beta (CP814E) was obtained from Zeolyst International. All the samples were converted to H-form by the ion-exchange and further calcination. The prepared samples were characterized by XRD, ICP-AES, SEM, TG-DTA, ²⁷Al MAS NMR, NH₃-TPD and FTIR.

3. Results and discussion

Figure 1 shows the first-order plots for the catalytic cracking of *n*-C6 and 3-MP over the zeolite Beta (BEA) and ZSM-5 (MFI). The values of *k_{n-C6}* and *k_{3-MP}* were obtained by the slopes of the first-order plots (Table 1). The *k_{n-C6}* values over the BEA and MFI were higher than those of *k_{3-MP}*, probably due to the larger size of the bulkier 3-MP transition-state complexes which are sterically more hindered than the *n*-C6 transition-state complexes. The obtained CI value over the BEA was lower than that of MFI, indicating that the effect of steric hindrance imposed by the zeolite structure decreases with the increase in the pore size. We will discuss the effect of the acidic properties of zeolite catalysts on the CI value during the presentation.



Pre-treatment conditions: Ar (20 mL min⁻¹), 550 °C, 1 h.

Reaction conditions: 350 °C, Ar (10 mL min⁻¹), Time-on-stream of 10 min.
Conv. (C-atom %) = 1 - (C-atom_{OutputC6} / C-atom_{Input}) × 100

Figure 1. First-order plots for the catalytic cracking of *n*-C6 (left) and 3-MP (right) over (a) zeolite Beta and (b) MFI.

Table 1 Characterization result, rate constant and CI value.

Sample	Si/Al ^a	Acid site ^b mmol g ⁻¹	V _{micro} ^c cm ³ g ⁻¹	Particle ^d μm	<i>k_{n-C6}</i>	<i>k_{3-MP}</i>	CI
BEA	12.5	0.63	0.12	0.01	0.05	0.09	0.55
MFI	15.0	0.72	0.17	1.00	0.03	0.01	3.09

a ICP (calcined sample)

c N₂-adsorption/desorption

b NH₃-TPD

d SEM

- 1) A.F.H. Wielers *et al.*, *J. Catal.* **127**, 51 (1991).
- 2) S.I. Zones *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **35-36**, 31 (2000).
- 3) J.R. Carpenter *et al.*, *J. Catal.* **269**, 64 (2010).
- 4) S. Park *et al.*, *Catal. Today* **303**, 64 (2018)

*横井俊之 E-mail: yokoi@cat.res.titech.ac.jp

ぱくそんしく・よこいとしゆき

アンモニア吸着マイクロカロリーメトリー による Ca-X の酸点の特性化

(豊技大院工)○小熊亮弘・伊藤博光・松本明彦*

1. 緒言

一般に CaX ゼオライトは水存在下で Brønsted 酸点(H^+)と $(CaOH)^+$ を生じ、 $(AlO_4)^-$ サイトの電荷を補償することが知られている $[Ca^{2+}+H_2O \rightarrow (CaOH)^+ + H^+]$ 。この現象は Plank-Hirschler 機構と呼ばれ、陽イオンの電荷の減少による極性相互作用の低減と、酸点 H^+ の発現に影響する。

本研究では CaX 中の陽イオンサイトにある Ca^{2+} への水のアクセシビリティと Plank-Hirschler 機構に基づく酸点の発現に着目し、 Ca^{2+} 含有率の異なる CaX を用いて、アンモニア吸着マイクロカロリーメトリーによる定量的な H^+ 評価を行った。また in-situ 拡散反射 FT-IR より、 $(CaOH)^+$ と H^+ を特性化した。

2. 実験

NaX の Na^+ を部分的に Ca^{2+} とイオン交換し、 Ca^{2+} の含有量が異なる CaX (Ca 交換率: 0, 22.4, 50.7, 85.1%) を調製して吸着実験を行った。試料は CaX-T-C とした (T は前処理温度($^{\circ}C$), C は Ca^{2+} 交換率を示す)。吸着実験に先立ち、試料は 1 mPa, $350^{\circ}C$ で前処理した。アンモニア吸着カロリーメトリーでゼオライト骨格中の H^+ を定量し、酸強度分布を決定した。窒素吸着により細孔の特性化を行った。また、in-situ 拡散反射型 FT-IR (DRIFT), TG-DTA より、CaX の表面化学構造を特性化した。

3. 結果・考察

アンモニア吸着カロリーメトリーおよび in-situ DRIFT より求めた H^+ 量と $(CaOH)^+$ 量を図 1 に示す。 $(CaOH)^+$ 量は Plank-Hirschle 機構に基づき H^+ から算出した。CaX の H^+ 量は Ca^{2+} の交換率が 22.4 % までは 0.5 個/単位胞(u.c.) で一定であったが、50.7 % で 6 個/u.c. になり、交換率の増加に伴い急激に増加して 85.1 % では 19 個/u.c. になった。低交換率 22.4% でほとんど H^+ が生成しないのは、 Ca^{2+} がエネルギー的に有利な D6R 中心に存在するサイト I (SI) のみに存在するため、水分子が SI に到達できず Ca^{2+} と反応しないためと考えられる。また、交換率 50.7 % 以上での急激な H^+ 量の増加は、FAU ゼオライト骨格のスーパーケージに面した酸素六員環中心に存在するサイト II (SII) に水分子が吸着したことによる考えられる。この結果は

Ca^{2+} 含有量 50.7% 以上で Ca^{2+} が SII を存在することを示しており、Yeom らの X 線構造解析による結果¹⁾ と一致する。アンモニア吸着カロリーメトリーより求めた水と反応しない Ca^{2+} の量は CaX-350-50.7 で 16 個/u.c., CaX-350-85.1 で 17 個/u.c. であり、いずれも Ca^{2+} が SI を占有できる最大数 16 個/u.c.¹⁾ と一致することから、SI に存在する Ca^{2+} は H^+ を生成しないことを裏付けている。高交換率 (50.7% 以上) の CaX においては、in-situ DRIFT で $(CaOH)^+$ の OH 伸縮振動の吸収帯が観察されたことと併せて考えると、SII に存在すると考えられる Ca^{2+} は Plank-Hirschler 機構に基づき H^+ を生成する。この結果も SI と SII で水分子のアクセシビリティと Plank-Hirschler 機構による酸点発現の間に大きな相関関係があることを示している。

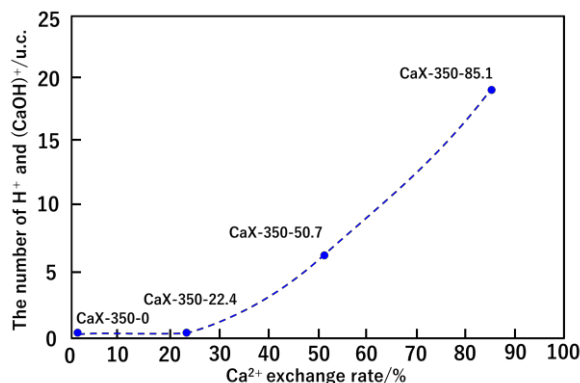


図 1: アンモニア吸着カロリーメトリーより求めた Ca^{2+} 交換率に対する生成した H^+ 量と $(CaOH)^+$ 量

4. 結言

低交換率 (22.4% 以下) では Ca^{2+} が SII のみに存在するため、水分子がアクセスすることができず H^+ が生成しない。一方で高交換率 (50.7% 以上) では SII に存在するすべての Ca^{2+} が Plank-Hirschler 機構に基づき H^+ を生成する。

5. 参考文献

- 1) Y.H. Yeom et al., *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6914-6920.

*松本明彦, aki@tut.ac.jp
 小熊亮弘(おぐまあきひろ)
 伊藤博光(いとうひろみつ)
 松本明彦(まつもとあきひこ)

(鳥取大 GSC 研究セ^A・横浜国大院^B) ○山本花菜^A・窪田好浩^B・稲垣怜史^B
・浅沼開^B・中島一樹^A・中村浩史郎^A・菅沼学史^A・辻悦司^A・片田直伸^{A*}

1. 緒言

ゼオライトの Brønsted 酸強度は概ね細孔径の逆順で、アンモニア脱離エンタルピー (以下 ΔH) は FAU (12-ring) < 12-ring in MOR < *BEA (12-ring) < MFI (10-ring) < 8-ring in MOR であり、強い Brønsted 酸点は小さな細孔にしか存在しない。酸強度が原子間距離、角度に依存し、小さな細孔の原子配置が酸強度を高める傾向を持つためと推測される¹⁾。近年 Nakazawa、Kubota らによって 8-ring と 12-ring がシリケート 1 層をはさんで隣接する YNU-5 ゼオライト (framework type code: YFI) が合成された²⁾。このゼオライトには 8-ring の微細構造に由来する強い Brønsted 酸点の発現と、その酸点への 12-ring 側からの到達可能性が期待される。そこで本研究では、YNU-5 の Brønsted 酸強度をアンモニア IRMS-TPD で、到達可能性を吸着ピリジンの IR 測定で調べた。

2. 実験

YNU-5 (YFI) ゼオライトを既報²⁾に従って合成し、そのまま NH₄ 型にした試料 (Si/Al = 10.7, [Al] = 1.44 mol kg⁻¹) と脱 Al によって Si/Al = 50.7 ([Al] = 0.32 mol kg⁻¹) の H 型にした試料の 2 つを用いた。アンモニア IRMS-TPD は既報¹⁾の通り行った。吸着ピリジンの IR 測定では、IRMS-TPD と同装置・同条件で O₂ 流通下で前処理し、H 型ゼオライトのスペクトルを測定した。試料を室温の蒸気圧のピリジンに接触させた後、余剰のピリジンを排気し、吸着物の IR 測定を行った。その後、さらにアンモニアを接触させ IR スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

図 1 にさまざまなゼオライトの Brønsted 酸強度分布を比較する。YNU-5 ゼオライトは、MFI と 8-ring in MOR の間で、既知の 12-ring ゼオライトの中では最も強い *BEA より強い Brønsted 酸点を有する。

YNU-5 上の吸着ピリジンの IR スペクトルを図 2 に示す。高 [Al] (a)、低 [Al] (b) とともに、H 型ゼオライト上 (黒実線) に現れた酸性 OH 基 (3610 cm⁻¹ の上向きのピーク) が、ピリジンの吸着後 (黒点線) にはすべて消失した。図示は省略するがこのとき Brønsted 酸点上のピリジニウムイオンが観察された。ピリジン吸着後-吸着前の差スペクトル (灰実線) にはこの位置に下向きのピークが現れ、ピリジン吸着後にさらにアンモニア吸着させても (灰点線) 下向きのピークの大きさは変わらなかった。以上から、アンモニア IRMS-TPD で検出された (アンモニアが到達可能な) 全て

の Brønsted 酸点にはピリジンが到達可能で、ピリジンが覆った状態でアンモニアに到達可能な Brønsted 酸点は残っていないことがわかる。

YNU-5 の 2 種の 8-ring のうち、12-ring とは接続していない方の直径は 3.8 Å であり、約 4.8 Å の分子サイズを持つピリジンは 8-ring 内にアクセスすることはできない。このことから、YNU-5 の Brønsted 酸点は全て 12-ring または外表面からのみピリジンが到達可能といえる。YNU-5 内の対カチオンは 8-ring にも観測されているので、プロトンの一部は 8-ring に向いていると考えられるが、12-ring 側からピリジンが接近するとピリジンがプロトン化される可能性もある。

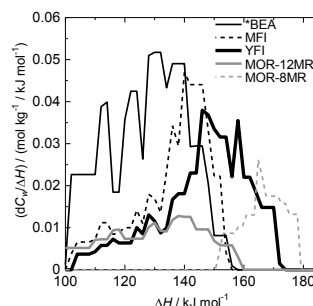


図 1. *BEA, MFI, YFI (YNU-5), MOR ゼオライトの酸強度分布。YFI は Si/Al = 10.7 の結果を示し、他のゼオライトは似た酸量を持つ試料の例を示す。

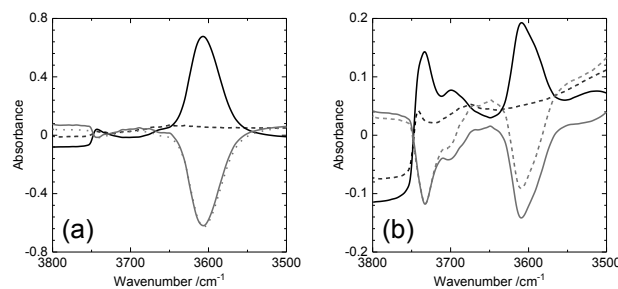


図 2. YNU-5 (a, Si/Al = 10.7), (b, Si/Al = 50.7) の (黒実線) H 型ゼオライト、(黒点線) ピリジン吸着後の IR スペクトル、(灰実線) ピリジン吸着後-吸着前の差スペクトル、(灰点線) さらにアンモニア接触後の差スペクトル。

本研究の一部は JST CREST (JPMJCR17P1)、JSPS 科研費 (JP19J15344、16H04568) の支援を受けた。

1) Katada, N. *Mol. Catal.* **458**, 116 (2018).

2) Nakazawa, N. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 7989 (2017).

*片田直伸, katada@tottori-u.ac.jp

やまもとかな, くばたよしひろ, いながきさとし, あさぬまかい, なかじまかずき, なかむらこうしろう, すがぬまさとし, つじえつし, かただなおのぶ

参照ゼオライトプロジェクト報告

その1 SSZ-13の参照ゼオライト化検討

(東大生研^A・岐阜大^B・鳥取大^C・シナネンゼオミック^D・富山大^E・大阪大^F・マイクロトラックベル^G・名大^H・成蹊大^I・早大^J) 小倉 賢^A・大西武士^A・近江靖則^B・片田直伸^C・菅沼学史^C・工藤清孝^D・田口 明^E・西山憲和^F・吉田将之^G・薩摩 篤^H・植田格弥^H・里川重夫^I・松方正彦^J

緒言

参照 (Reference) 試料とは、いずれの研究者でも同じ結果を得るために準備されるもの、あるいは自らが調製できるもの、と定義することができる。優れた研究を参照し、自身の研究成果と比較検討するには、研究者間で同じゼロ点＝基準点およびスケールがあることは理想的であり、それを通じて自らの立ち位置を知る、あるいは世に知らしめることが可能となる。

日本ゼオライト学会傘下の参照ゼオライト研究会は、触媒学会における参照触媒部会の活動を参考に、「誰もが持てる参照ゼオライト」を目標に活動を行うために発足した。International Zeolite Association Synthesis Commission が提供する合成レシピ^[1]や触媒化のためのイオン交換など、極めて基本的な材料調製においても再現良く試料が得られることは決して多くない。

そこで、我々が最初のターゲットとしたゼオライトは、昨今 Big5 ゼオライトに次ぐ社会実装化されたインパクトをもつ SSZ-13 とした。この最初の取り組みが一定の結論を得たので、ここに報告し、第二弾参照ゼオライトプロジェクト開始にあたり学会員の益々の参画を促すことを目的とする。

プロジェクトの実施方法と検討内容

第1回 (2017年6月9日) @工学院大学：
第一弾プロジェクトの概要説明と SSZ-13 のこれまでの合成—機能相関に関する研究例提供 (広島大学(当時)佐野庸治先生、東工大横井俊之先生)、参加者のチーム分け (合成、触媒調製、解析、触媒評価)

第2回 (2017年11月29日) @岐阜大学：
IZA レシピ^[1]による SSZ-13 合成および Cu イオン交換による触媒化およびアンモニア SCR (選択還元) 触媒特性評価、統一レシピ案作成

第3回 (2018年6月12日) @東京大学：
統一レシピ案に基づき合成チームにより提供されたサンプルの解析、触媒評価、統一レシピとしての仮認定および大量委託合成依頼

第4回 (2018年11月28日) @函館：
委託合成サンプルの解析と触媒調製、特性評価

第5回 (2019年6月7日) @東京大学：
Cu イオン交換条件の指定と特性評価、NMR による Al 種解析

得られた成果のまとめ

(1) 参照合成

IZA レシピに基本的に従った組成ならびに結晶化条件に加えて、本質的な必須事項として Si 源、Al 源の水溶性が高いことが、討論会報告時に挙げられた。特に Si 源の溶解性は、最終的なゼオライト試料のモルフォロジーや非晶質部分の残存に強く影響することがわかった。合成チームはほぼ大学研究者であったため、実験室スケールの小規模合成に限られると考えられるが、攪拌の有無は、それら因子に対して著しい効果が見られなかった。

(2) 参照 Cu イオン交換

上記検討で合意の得られた参照合成レシピに基づき、外部委託によって数百 g スケールの SSZ-13 合成をおこなった。それをプロジェクト参加者に分配し、詳細解析および触媒特性評価をおこなった。

²⁷Al MASNMR による詳細解析の結果から、as-made 試料を焼成して OSDA を除去する際に、骨格からの完全な脱 Al はそれほどみられなかったと言える。また、OSDA の効果によりほぼ半分の Al (つまりイオン交換サイト) はプロトン型になっていた。このプロトンを Na でイオン交換することで、その後の Cu イオン交換効率が増加したことを特筆する。ただし、骨格外カチオン種はそのミクロ細孔特性に影響することがなく、高い結晶性のものが得られたと結論できる。アンモニア SCR による触媒特性評価では、Cu 担持量に従った NO 転化率が得られた。

このプロジェクトは、ベリーベストなゼオライト試料や触媒活性 1 等賞を決めるための競争をしているのではなく、世間でよく用いられるが自分では合成できない、あるいは市販のものが得られないといったゼオライトの参照可能な試料としての価値を見出すものである。その役割を担える参照試料と参照レシピがこの度整ったと結論した。ここまでの結果より、得られた SSZ-13 を参照ゼオライト第1号として、必要とするユーザーに提供するサービスを開始したい。

[1] S.I. Zones, R.A. Van Nordstrand, *Zeolites*, **8**, 166 (1988). www.iza-online.org/synthesis/default.htm

*小倉 賢, E-mail: oguram@iis.u-tokyo.ac.jp

おぐらまさる・おおにしけし・おうみやすのり・
かただなおのぶ・すがぬまさとし・くどうきよたか・
たぐちあきら・にしやまのりかず・よしだまさゆき・
さつまあつし・うえだかくや・さとかわしげお・
まつかたまさひこ

(慶應大自然セ^A, 東工大物質理工^B) ○岡本昌樹^{A*}・三浦正理^B

1. 緒言

固体超強酸の 1 つにジルコニアを硫酸で修飾した触媒がある。しかし、通常ジルコニアは非多孔質で表面積も小さい。表面積を増加させれば酸量を増やすことができると考えられる。我々は、高表面積ジルコニア材料の調製法として、SBA-15 の細孔壁をジルコニア薄膜で均一にコーティングする方法を報告した¹⁾。

本研究では、ジルコニア薄膜でコーティングした SBA-15 を硫酸で修飾することにより、固体超強酸触媒を調製した。また、酸強度は、ジルコニアに他元素を添加すると変化するという報告がある²⁾。細孔壁にチタニア薄膜をコーティングした担体、およびチタニア薄膜上にジルコニア薄膜を一層コーティングした担体も調製し、酸強度に及ぼすチタンの影響を調べた。

2. 実験

メソポーラスシリカ (MS) には、細孔径が約 10 nm の SBA-15 を用いた。250℃、3 h 乾燥した後、 $Zr(OC_4H_9)_4$ が溶解した乾燥トルエン溶媒を加え、室温で 20 h 攪拌し、細孔壁のコーティングを行った。この操作を 3 回行った (MS-ZZZ)。また、MS を 1 M 塩酸で 3 h 処理を行い、シロキサン結合の加水分解によりシラノール基を増やした試料も調製した。その後、ジルコニアのコーティングを 3 回行った (H₂O-MS-ZZZ)。チタニア薄膜でも MS の細孔壁を均一にコーティングすることができる³⁾。チタニアを 3 層、およびチタニア 2 層+ジルコニア 1 層コーティングした試料も調製した (MS-TTT, MS-TTZ)。

担体 1 g を 0.5 M 硫酸水溶液 15 mL 中に 1 h 分散させた後、濾過と洗浄を行った。80℃で 21 h 乾燥させた後、600℃で 3 h 焼成した。硫酸修飾した試料には、試料名の末尾に S を付けた (例えば MS-ZZZS)。

3. 結果および考察

表 1 にコーティングした金属酸化物薄膜の密度を示す。MS 表面のシロキサン結合の加水分解を行うと金属酸化物薄膜の密度が 1.6, 1.3, 1.4 倍に増加した。本研究で用いたコーティング法では、シラノール 2 つに対して Zr または Ti 原子 1 つが反応するため、シラノール密度が高いほど薄膜の密度も高くなった。

図 1 に硫酸修飾ジルコニア積層 MS のアンモニア昇温脱離を示す。市販の硫酸化ジルコニアが 400-600℃まで幅広いピークを有することに対し、MS-

ZZZS では 600℃、H₂O-MS-ZZZS では 800℃に比較的鋭いピークが見られた。超強酸上ではアンモニアの分解が起こり正確な酸量は測定できないが、均一な酸強度の酸点を有することがわかった。また、ジルコニア薄膜の密度が高いと強い酸点が発現した。

表 1 にハメット指示薬を用いた滴定から求めた酸量を示す。MS を用いることにより硫酸化ジルコニアより、強酸点の酸量が多い触媒を調製することができた。また H₂O-MS-ZZZS と MS-ZZZS の比較から、薄膜密度が高いほうが、酸量が多く強い酸を有することがわかった。チタニア薄膜によるコーティングでは、ジルコニア薄膜に比べて酸量が少なく、酸化物薄膜の密度が高いほど酸量が多く酸強度も高くなった。

表 1 金属酸化物積層 MS の金属酸化物薄膜の密度と硫酸修飾した金属酸化物積層 MS の酸量

積層体	密度 ^a g cm ⁻³	酸強度 ^b mmol g ⁻¹	
		$H_0 < -11.98$	$H_0 < -16.15$
MS-ZZZS	3.1	0.12	0.04
MS-TTTS	2.1	0.09	0.00
MS-TTZS	2.4	0.10	0.03
H ₂ O- MS-ZZZS	5.0	0.20	0.12
H ₂ O- MS-TTTS	2.7	0.11	0.05
H ₂ O- MS-TTZS	3.3	0.14	0.10
硫酸化ジルコニア	-	0.08	0.00

^a窒素吸着と ICP より算出, ^bハメット指示薬による滴定

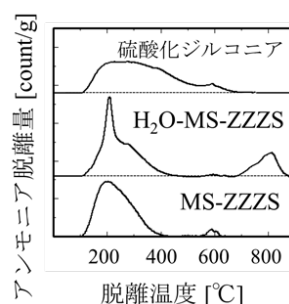


図 1 硫酸修飾ジルコニア積層 MS と硫酸化ジルコニアのアンモニア昇温脱離

- 1) M. Okamoto, H. Satake, H. Seki, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 24425.
- 2) B. M. Reddy, G. K. Reddy, K. N. Rao, L. Katta, *J. Mol. Catal. A*, 306 (2009) 62.
- 3) H. Satake, M. Okamoto, Y. Sakayori, S. Furudera, T. Kubota, H. Seki, *J. Jpn. Inst. Energy*, 96 (2017) 144.

*岡本昌樹 e-mail : okamoto.m@keio.jp

おかもとまさき・みうらまさとし

(横国大院工) ○岡本卓也・吉武英昭*

1. 緒言

α,β -不飽和アルデヒドの水素化反応においては、医薬品や香料などの合成において重要な中間体である不飽和アルコールは一般に生成しにくい。例えば金/シリカ触媒上のクロトンアルデヒドの水素化では、クロチルアルコール (CROH) の選択性はゼロである[1]。本研究では様々な担持法でシリカに金を担持、反応選択性を検討した。

2. 実験

SBA-15 は Pluronic® P123、TEOS、HCl を用いて合成した。そして SBA-15 を $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液に含浸後、 Na_2CO_3 で pH 調節、析出沈殿法により Au/SBA-15(Na) が得られた。また、 NH_3 で同様に pH 調節を行った試料は Au/SBA-15 (NH_3) とした。 Na_2CO_3 で pH 調節し、析出沈殿法により CAB-O-SIL に金を担持した。それらとは別に、SBA-15 の合成途中で $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶液を加えて金を添加した試料 Au@SBA-15 も合成した。

触媒反応は常圧流通法で行った。生成物は GC で確認した。また H_2 /クロトンアルデヒドは 37.6 とした。

3. 結果

Table 1 に各試料の反応結果を示す。CROH が生成したのは Au/SBA-15(Na) と Au/SBA-15(NH_3) で、その他の触媒では広い温度範囲で生成が見られなかった。また最も選択率が高かったのは、100°C の Au/SBA-15(NH_3) で、47% に達した。Fig. 1 には CROH が生成した試料の TEM 画像を示した。Au/SBA-15(Na) と比べて Au/SBA-15(NH_3) は、細孔の外表面で金粒子が多数担持していることがわかった。窒素吸着の結果、SBA-15 の細孔径は 7.4 nm、Au/SBA-15(NH_3) の金粒子は 7.8 nm であった。金担持によって SBA-15 の細孔径はほとんど変わらない。Fig. 2 に各試料の XRD を示す。Au/SBA-15(NH_3) の 38° 付近の金の (111) のピークは、他の試料と比べて顕著であった。ピークの半値幅は TEM の観察結果と矛盾しない。

Table 1 反応結果

(a) Au/SBA-15(Na)				(b) Au/SBA-15(NH_3)			
温度 (°C)	転化率 (%)	選択率 (%)		温度 (°C)	転化率 (%)	選択率 (%)	
		CROH	BUOH			CROH	BUOH
80	25	0	0	80	24	45	0
100	32	0	0	100	84	47	24
150	26	0	0	150	89	10	30
200	41	12	13	200	97	0	62
250	56	7	21	250	94	0	60
300	97	0	21	300	99	0	21

(c) Au@SBA-15				(d) Au/CAB-O-SIL			
温度 (°C)	転化率 (%)	選択率 (%)		温度 (°C)	転化率 (%)	選択率 (%)	
		CROH	BUOH			CROH	BUOH
80	22	0	0	80	25	0	0
100	58	0	0	100	33	0	0
150	66	0	0	150	55	0	0
200	62	0	0	200	53	0	0
250	41	0	0	250	67	0	0
300	72	0	0	300	74	0	0

CROH: クロチルアルコール BUOH: ブタノール

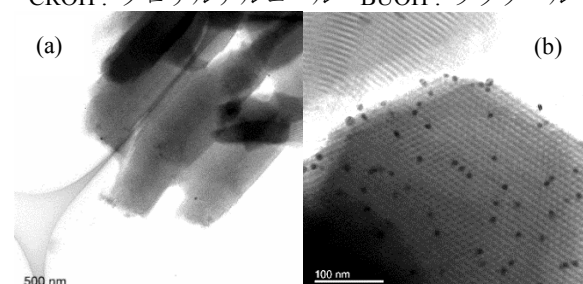
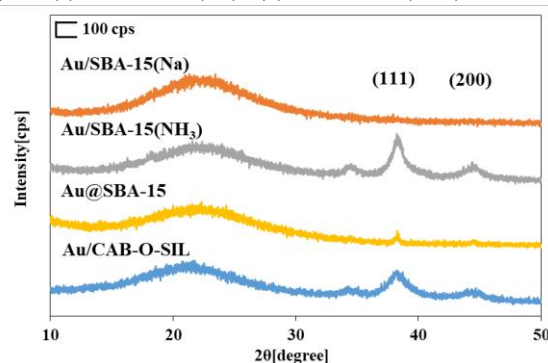
Fig. 1 (a) Au/SBA-15(Na), (b) Au/SBA-15(NH_3) の TEM 画像

Fig. 2 各試料の XRD

4. 参考文献

- [1] J. E. Bailie and G. J. Hutchings, *Chem. Commun.*, (1999) 2151.

*吉武英昭 E-mail: yos@ynu.ac.jp

おかもとたくや・よしたけひであき

(東大院工)○引地直道・伊與木健太*・大久保達也・脇原徹*

1. 緒言

ゼオライトは骨格の負電荷を打ち消す骨格外カチオンが他のカチオンと置き換わることによってイオン交換性を発現する^[1]。小池らが Zn 含有ゼオライト合成の原料として用いた非晶質ジンコアルミノシリケートは共沈法(実験項にて説明)により調製され、Zn または Al が均一に SiO₂ マトリックス中に組み込まれており、その非晶質原料自体がイオン交換性を有することが期待できる^[2,3,4]。この非晶質原料はゼオライト合成に必要な加熱や合成後の強塩基性の洗浄の必要がなく、安価かつ容易に大量合成可能なイオン交換剤となり得る。そこで、本研究では共沈法により調製した非晶質アルミノシリケートのイオン交換特性を検討した。

2. 実験

ペリスタリックポンプを用いて酸性の硫酸アルミニウム水溶液と塩基性のケイ酸ナトリウム水溶液を一定の流量で混合することで、中和反応を起こし沈殿を生じさせた。原料の Si/Al 比は 3 とした。遠心分離により洗浄・回収したのちに 80 °C オープンで乾燥させることで粉末状の非晶質アルミノシリケートを得た。また、比較として同様の溶液を一気に混合することによって比較非晶質アルミノシリケートを得た。イオン交換実験は、ホストカチオン(M_H⁺とする)硝酸塩とゲストカチオン(M_G^{a+}とする)硝酸塩を [M_H⁺]+a[M_G^{a+}]=0.1 M となるように純水に溶かしてイオン交換溶液を調製し、固液重量比 3:2500 となるように非晶質アルミノシリケートを投入して平衡に達するまで振とうさせることにより行った。非晶質アルミノシリケートのキャラクタリゼーションは ²⁷Al MAS NMR, ICP-AES, SEM、イオン交換実験のキャラクタリゼーションは ICP-AES, CHN 元素分析などにより行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 (a)に調製した非晶質アルミノシリケートの ²⁷Al MAS NMR 測定結果を示す。比較非晶質アルミノシリケートは 6 配位 Al が存在し SiO₂ マトリックス中に組み込まれない Al が存在する一方で、共沈法で調製したものは 4 配位 Al のシグナルのみ観測され Al が SiO₂ マトリックス中に組み込まれていることが明らかとなった。また、ICP-AES により組成を調べたところ、共沈法で調製したものは Si/Al 比が原料組成に近い 3.1, Na/Al 比がチャージバランスのとれた 0.96 と理想的な組成であったのに対し、比較法では Si/Al=2.8, Na/Al=0.67 であった。Na/Al 比が低い理由としてはイオン交換サイトを形成しない 6 配位 Al が存在した可能性が考えられる。

共沈法で調製した非晶質アルミノシリケートを用い

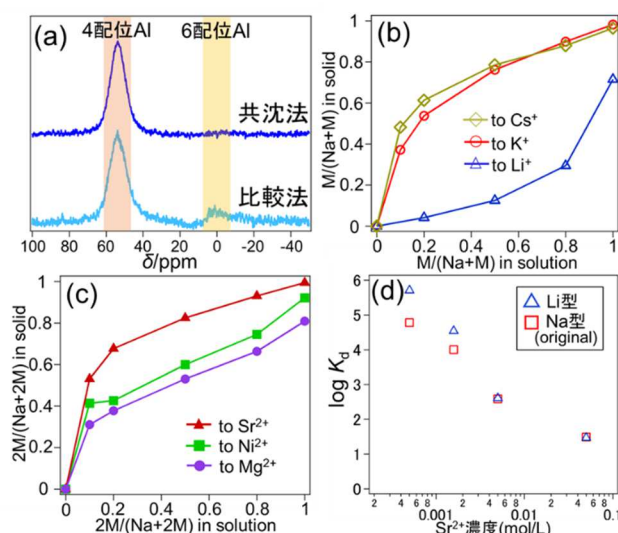


Fig. 1 (a) ²⁷Al MAS NMR 測定結果 (b) アルカリ金属カチオンへのイオン交換等温線 (c) 二価金属カチオンへのイオン交換等温線 (d) Sr²⁺回収実験における log K_d 値

て種々のカチオンへイオン交換実験を行った結果を Fig. 1 (b), (c)に示す。Fig. 1(b)からアルカリ金属カチオン間では Cs⁺>K⁺>Na⁺>Li⁺の順で選択性が高く、Fig. 1(c)から二価金属カチオン間では Sr²⁺>Ni²⁺>Mg²⁺の順で選択性が高いことが明らかとなった。この序列から、(1)水和水交換速度が大きい、(2)水とイオン半径が小さいカチオンほどイオン交換サイトへアクセスしやすく選択性が高いのではないかと考察された。

Fig. 1(d)に選択性が高かった Sr²⁺について、様々な濃度の溶液において Sr²⁺回収実験を行った際の K_d 値を示す。共沈法で調製した Na 型の非晶質アルミノシリケートと、Li 型へイオン交換して用いた非晶質アルミノシリケートの結果を示している。その結果、薄い溶液において Na 型の非晶質アルミノシリケートでも K_d 値が 1×10⁵に近い値を示し、Li 型の非晶質アルミノシリケートではより高い値を示した。これはホストカチオンを選択性の低い Li⁺にすることで Sr²⁺に置換されやすくなったためだと考えられる。この結果は、ホストカチオンを変えることにより共沈法で調製した非晶質アルミノシリケートのイオン交換特性をチューニングできる可能性を示唆している。

引用文献

- [1] W. Baek *et al.* *Microporous Mesoporous Mater.* **264**, 159–166 (2017) [2] N. Koike *et al.* *Dalton Trans.* **46**, 10837–10846 (2017) [3] Y. Wang *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 4015–4021 (2019) [4] S. Sogukkanli *et al.* *Microporous Mesoporous Mater.* **257**, 272–280 (2018)

*伊與木健太, k_iyoki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

*脇原徹, wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

ひきちなおみち・いよきけんた・おおくぼたつや・わきはらとおる

(東大工^A・学振^B・立命館大生命^C)○岸本史直^{AB*}・久野恭平^C・堤治^C・脇原徹^A・大久保達也^A

1. 緒言

ここ30年間余りで、結晶性ケイ酸塩が作り出すナノ空間に光活性な分子を導入し、発光挙動を制御する研究が数多く行われてきた¹。しかしながら、このような有機(錯体)系の発光体創出に関する結晶性ケイ酸塩の利用の興味は、2000年代を境に少しずつ減退していった。その背景にあるのは2000年代後半から巻き起こった、無機系の発光ダイオードによる発光方式と液晶材料による発色方式を利用した「液晶ディスプレイ」市場の拡大であると考えられる。ところがごく近年、有機発光体のエレクトロルミネッセンス(EL)現象を利用した有機発光ダイオードが、ディスプレイの発光・発色方式として急速に実用化され始めた。有機ELディスプレイは液晶ディスプレイの市場を強く圧迫し、2018年第3四半期のディスプレイ市場においての売り上げは61%に達した。有機ELディスプレイは、高視野角・高コントラスト・高速応答などの特長を有しており、更にはフレキシブル化も可能であることから、次世代デバイス開発の要として集中的に研究開発が行われている。

有機ELディスプレイでは、有機発光材料の発光色がそのまま映像演出に利用される。このことは白色バックライトを液晶分子とカラーフィルタによって遮る液晶ディスプレイ方式とは根本的に異なる。したがって、有機ELディスプレイにおいては、有機発光分子の発光波長・色純度(=スペクトル半値幅)がダイレクトにディスプレイの色再現性を決定する。有機発光分子には、ベンゼン環を基本単位とするアレーン誘導体分子が用いられる。電極からの電子・正孔の受容によって励起状態となった有機分子が基底状態へ緩和する際に発光する。発光波長・色純度は、この緩和に伴う分子形状や電子状態の変化などによって決まる。これらの発光挙動制御に対するこれまでの戦略は、「特別な有機分子を設計・合成する」ことに大きく依存してきた。およそ35年間の研究蓄積によって膨大な数の発光体分子が開発され、発光挙動制御のための分子設計に関する学理も十分に整っている²。しかしながら、有機EL材料開発は次の2つの根本的な問題によって頭打ちになりつつある。

1. 無機材料と比較して色純度が低いため、色再現性が低い。

2. 複雑な有機分子の生産には高環境負荷の化学プロセスを必要とすることが多い。

以上の課題を克服する、有機EL材料開発のための新たなパラダイム・戦略が切望されている。

本研究では、発光性有機分子を結晶性アルミノケイ酸塩の細孔内に導入することで発光挙動を自在に制御し、従来の合成化学的手法を必要としない発光体開発の開拓を目的とする。結晶性アルミノケイ酸塩細孔内への分子導入は、半世紀以上も前から幅広く研究されてきた(イオン交換法、Ship-in-a-bottle法など)³。しかしながら、これらの方法は中性・疎水性のアレーン誘導体には適さず、大量の分子導入ができないといった問題がある。この問題に対して、多様な有機分子群を多量に細孔中に導入することができる新たな分子導入法として、アレーンアンモニウム誘導体をイオン交換導入したのちに「細孔内で脱アミン化」する方法を提案する(Fig. 1)。この方法を用いたアレーンアンモニウムを出発物質とする粘土鉱物「サポナイト」層間へのアレーン導入を実証し、「細孔内脱アミン化法」の実現可能性を検証した。

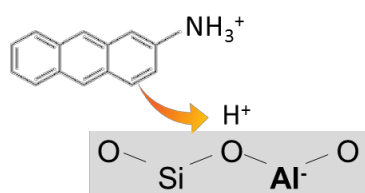
続いて、「細孔内脱アミン化法」を利用してH-MOR、H-FAUゼオライトへのアントラセン導入を行い、ゼオライトが有するSi/Al比および細孔形態によってア見出した。具体的に、Si/Al=7.5のH-MORの細孔に導入したアントラセンは、極めて色純度の高い青色発光を示し、Si/Al=5.5のH-FAUの細孔内でアントラセンは可視域に青・緑・赤に対応する3つの発光帯を含む白色発光を示した。

2. 実験

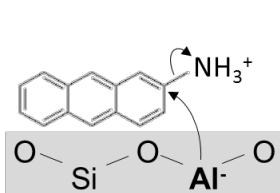
(a)アレーンアンモニウムの脱アミノ化を伴うサポナイト層間へのアントラセン導入

アミノアレーン誘導体を50 mLのエタノールに溶解したのち、50 mLの1 M塩酸を加えた。この時、溶液の色の変化から、溶解したアミノアレーンがアレーンアンモニウムに変化したことを確認した。この溶液に、クニミネ工業㈱から購入した合成サポナイト(SA)を500 mg分散して8時間室温もしくは還流条件下で攪拌した。濾過によって沈殿を回収し、室温条件下での真空乾燥を行った。

① Introduction of ammonium substituted arenes via cation exchange



② Catalytic deamination reaction on Lewis acid site



③ In situ generation of unsubstituted arene

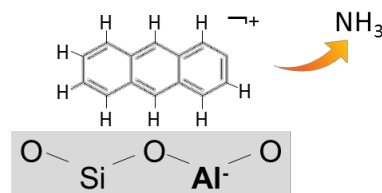


Fig. 1. 「細孔内脱アミン化法」によるアルミノケイ酸塩へのアントラセン導入スキーム。

(b) アントリルアンモニウムを出発物質とした H-MOR、H-FAU ゼオライトへのアントラセン導入

2-アミノアントラセンを 50 mL のエタノールに溶解したのち、50 mL のエタノールもしくは 2 M 塩酸を加えた。この溶液に、東ソー(株)から購入したプロトンタイプの MOR (Si/Al=7.5~120) もしくは FAU (Si/Al=2.5~250) を 500 mg 分散し、3 日間室温で撹拌した。濾過によって沈殿を回収し、室温条件での真空乾燥を行った。

3. 結果と考察

(a) 「細孔内脱アミノ化」によるサポナイト層間へのアントラセン導入

室温で SA を 2-アントリルアンモニウム(2AA)と反応させたところ、 $\lambda=600$ nm 付近にピークを発現する青色粉末(2AA_SA_RT)を得た(Fig. 2(a))。一方で、還流条件で得られたサンプル (2AA_SA_Reflux)は可視域での吸収を示さず、2AA 由来の $\lambda=300\sim 400$ nm の吸収ピークのみを発現した。これらのサンプルの CHN 元素分析を行ったところ、本来アミノ基由来として含まれるはずの窒素がほとんど検出されなかった(Fig. 2(b))。2AA は、脱アミノ化を伴って SA と複合化したと考えられる。電子スピン共鳴(ESR)スペクトルを測定したところ、2AA_SA_RT は有機物ラジカルに帰属される $g=2.001$ に強いピークを発現した一方で、2AA_SA_Reflux ではラジカルの存在を示すシグナルは観測されなかった(Fig. 2(c))。従って、2AA_SA_RT における 600 nm の吸収ピークはアントラセンラジカルによるものと結論できる。X 線回折測定によって、2AA_SA_RT は層状構造を保っている一方で、2AA_SA_Reflux はアモルファス化していることが分かった。このことから、アントラセンラジカルが層状構造の層間に導入されることにより安定化されたと考えられる。

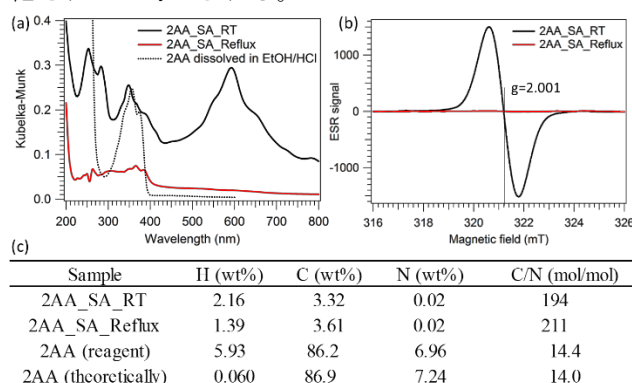


Fig. 2. 2AA と反応させた SA の(a)拡散反射スペクトル、(b)CHN 元素分析結果、(c)ESR スペクトル

(b) H-MOR、H-FAU ゼオライトに導入されたアントラセンの特異な発光特性

エタノールもしくは塩酸/エタノールを溶媒に用いて 2AA を H-MOR ゼオライトの細孔内に導入したところ、細孔内での脱アミノ化によってアントラセンに転換されたことを元素分析などで確認した。H-MOR ゼオライトに導入されたアントラセンの発光

スペクトル(Fig. 3(a)(b))のうち、塩酸/エタノール溶媒条件、Si/Al=7.5 において極めて高い色純度の青色発光(半値全幅=8.57 nm@ $\lambda=465$ nm)を観測した。

2AA を H-FAU ゼオライトの細孔内に導入した場合も、脱アミノ化によってアントラセンに転換された。H-FAU 内のアントラセンは、紫外光($\lambda=370$ nm)の照射によって発光挙動が変化した。十分な時間の紫外光照射後、発光スペクトルを測定した結果を Fig. 3(c)に示す。Si/Al=5.5 の FAU に導入したアントラセンは、400 nm、510 nm、620 nm 近傍に、それぞれ発光ピークを示した。これらの発光波長はそれぞれ青・緑・赤に対応しており、この発光スペクトルは白色光に対応することが分かった(Fig. 3(d))。

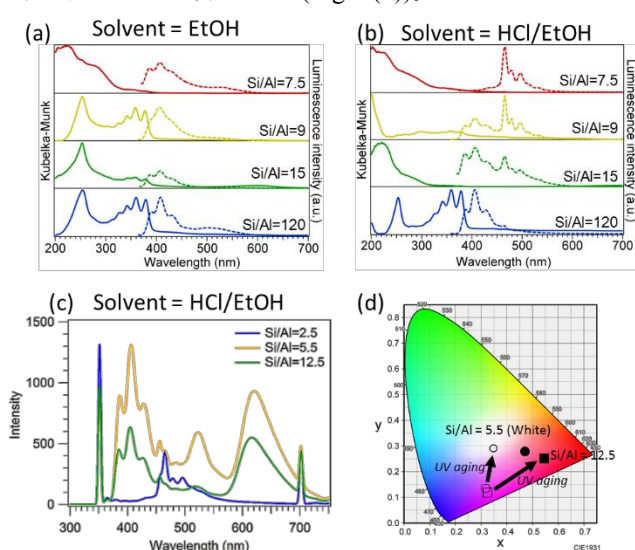


Fig. 3. (a), (b)H-MOR に導入したアントラセンの分光スペクトル、(c)H-FAU に導入したアントラセンの紫外光照射後の発光スペクトルと(d)CIE ダイアグラム

4. 結言

アレーンアンモニウム誘導体を出発物質とするアルミノケイ酸塩細孔内への新たなアレーン導入法「細孔内脱アミノ化法」を提案した。この方法で H-MOR(Si/Al=7.5)および H-FAU(Si/Al=5.5)に導入したアントラセンは、それぞれ高い色純度の青色発光と、3 つの発光バンドを有する白色発光を示した。有機 EL 材料開発において青色発光体の創出には多くの課題があり、白色発光体の創出は長寿命化デバイスとして期待されるカラーフィルタ方式の有機 EL ディスプレイに欠かせないものとして近年注目されている。本研究の成果は、これらの有機発光体需要と課題に対して、複雑な分子設計を必要としない新たな発光体開発戦略を提起する。

参考文献

- G. D. Stucky, J. E. Mac Dougall, *Science*, **1990**, 247, 669.
- Y. Im, S. Y. Byun, J. H. Kim, D. R. Lee, C. S. Oh, K. S. Yook, J. Y. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, **2017**, 27, 1603007.
- G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Microporous and Mesoporous Mater.*, **2002**, 51, 91-138.

*岸本史直, kfuminao@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

きしもとふみなお・ひさのきょうへい・つつみおさむ・わかきはらとおる・おおくぼたつや

1. 緒言

ゼオライトは、細孔を有するその構造から熱膨張係数(CTE; Coefficient of Thermal Expansion)が負の値を示し、加熱すると収縮する特性を有する¹。これは、ゼオライトの Si-O-Si 骨格構造が、加熱時に膨張を引き起こす縦振動より、収縮を引き起こす横振動が起こりやすいことに起因する¹。一例として、CHA 型ゼオライトの CTE の数値は-9 ppm/K ほどである。

一方、あらゆる樹脂において CTE を低減したいニーズが多く存在する。一般的に 50 ppm/K 以上の高い CTE を有する樹脂に対し、シリカ(0~1 ppm/K)やアルミナ(7~9 ppm/K)といった無機充填剤(フィラー)を大量に添加して複合材とすることで、CTE の低減を図っている。しかし、この方法では複合材の大半を無機フィラーが占めてしまい、樹脂そのものが持つ柔軟性や、折り曲げ特性、透明性といった優れた特性を犠牲にしてしまう事が問題になっている。

そこで本研究は、ゼオライトを負の CTE を有するフィラーとして用いることで、低フィラー含有量でも CTE の抑制ができるのではないかと考えた。負の CTE を持つ材料はこれまでにいくつも報告されているが¹、それらに比べてゼオライトは低密度であることで混合時の沈殿が抑制でき、更にナノ粒子化することで分散性が向上させることができる。加えて、前述したシリカやアルミナと元素が同じで取り扱いが容易であり、従来フィラーからの置き換えが容易である。

2. 実験方法

ポリイミドの前駆体であるポリアミック酸を、N-メチルピロリドン中で分散させた各種ゼオライトと混合してインクとした。得られたインクをアルカリガラス上に、アプリケーションナーを用いて塗布し、330℃で30分間、乾燥・焼成を行うことで、ゼオライト含有ポリイミド樹脂フィルムを得た。膜厚を測定した結果、フィルムの膜厚は、20 μm であった。得られたフィルムを熱機械分析(TMA)にかけ、変位の傾きから CTE を求めた。

3. 結果と考察

各種フィラーを含有したポリイミド複合材のガラス転移点以下の平均熱膨張係数の変化を Fig. 1 に示す。通常のフィラーであるシリカに比べて、ゼオライトは同量の添加においても CTE の低下量が大きい。

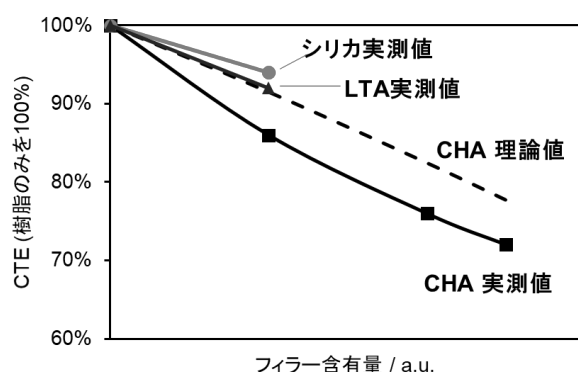


Fig. 1 各種フィラーを含有したポリイミド複合材のガラス転移点以下の CTE 値

また CHA などいくつかの構造においては、樹脂・フィラーそれぞれの CTE と体積分率からなる複合材 CTE 予測式(ROM 式)よりさらに低いことが分かった。これは樹脂とゼオライト間に何かしらの相互作用が起こっていることを示唆している²

$$\alpha_{\text{複合材}} = \alpha_{\text{樹脂}} v_{\text{樹脂}} + \alpha_{\text{フィラー}} v_{\text{フィラー}} \quad (\text{ROM 式})$$

ここで α は熱膨張係数、 v は体積分率 ($\sum v = 1$) である。

4. 結論

負の CTE を有するゼオライトをフィラーとして用いたゼオライト樹脂複合材を開発した。CHA ゼオライトを用いた場合、通常フィラーであるシリカに比べ、少量の添加で複合材の CTE が低下した。

5. 参考文献

- 1) L. Leardini et al., Microporous Mesoporous Mater. 202, 226–233 (2015).
- 2) K. Takenaka, Sci. Technol. Adv. Mater. 13, 013001 (2012)

*大西 良治, onishi.ryouji.ma@m-chemical.co.jp

おおにし りょうじ,すぎた みき,みなみ のりこ,
たけわき たかひこ

(富山大水素研セ) ○田口 明*・中森拓実・米山優紀

1. 緒言

水素同位体の分離は、核融合炉燃料サイクルにおける D, T の分離や精製その他、製薬分野や光ファイバ産業に向けた廉価な重水素生産への応用が期待される。既存の水素同位体の分離方法として、深冷蒸留法(20~25 K)や、硫化水素を用いる Girdler-Sulfide 法、水素吸蔵合金や Pd 透過膜の利用等が知られている。しかしながら、極低温や有毒・腐食ガスの使用、金属材料の寿命の観点から安全面やコスト面に課題がある。このような背景から、より温和かつ簡便な水素同位体の分離方法の開発が求められている。

本研究では8員環細孔を有する CHA 型ゼオライトに着目し、CHA 型ゼオライトの合成とイオン交換、水素同位体(H, D)の吸脱着による分離特性の評価を行った。

2. 実験

CHA 型ゼオライトは FAU 型(H-Y, 東ソー(株))を出発原料として構造転換法(100℃, 4 日間)により合成した。得られた試料(K-CHA)について、NaOHあるいはCa(OH)₂水溶液を用いてイオン交換を行った(それぞれNa-CHA, Ca-CHA) [1]。比較としてFAU型(H-Y)とLTA型(3A, 東ソー(株))を用いた。

単成分の H₂ と D₂ の吸着等温線は、ガス吸着測定装置(Autosorb-1)を用いて測定した。脱着実験は質量分析計を備えた自作の定容量装置を用いた。H₂, D₂ および H₂/D₂ 混合ガス(H₂:D₂=50.7:49.3%)の脱着実験は、次の手順で行った。あらかじめ300℃で18h、400℃で2h前処理を行った試料(約1.0g)について、①201Kに冷却し、H₂とD₂の単成分ガス、あるいはH₂/D₂混合ガスを約10kPa導入し30min保持した。続いて、②試料を77Kまで急速に冷却し30min保持した後に、③77Kに保持したまま、系内の気相ガスを排気した。④最後に液体窒素を外して試料を室温に昇温しながら、脱着したガスを四重極質量分析計で測定した。得られたH₂とD₂の質量分析スペクトルのピーク面積から脱着量を算出した。

3. 結果と考察

合成した試料のXRD測定の結果、K-CHA, Na-CHA, Ca-CHAともCHA型構造を有することを確認した。SEM-EDSによる元素分析の結果を表1に示した。Na-CHA, Ca-CHAとも、それぞれNa⁺, Ca²⁺へのイオン交換が確認できたが、交換されないKも認められた。

表1にH₂, D₂単成分ガスの脱着量をまとめた。また、吸着等温線から求めたH₂, D₂吸着量を括弧内に示した。両者の比較から、脱着量と吸着量はよく一致していることが分かる。しかしながら、FAUの脱着量は等温吸着量に対して大きく減少した。これは排気③中に脱着したためと考えられる。また、各試料ともD₂脱着量がH₂脱着量と比べて大きな値であった。

続いて、H₂/D₂混合ガスを用いた脱着実験で得られたH₂, D₂それぞれの脱着量を表1にまとめた。単成分ガスの結果と同様に、FAUの脱着量は低い値であった。得られた脱着量をもとに、次式から分離係数 $\alpha_{(D_2/H_2)}$ を算出した[2]。

$$\alpha_{(D_2/H_2)} = \frac{(x_{D_2}/x_{H_2})_{\text{吸着相}}}{(y_{D_2}/y_{H_2})_{\text{気相}}}$$

ここで、x, y はモル分率を表す。表1に得られた α の値をまとめた。201KではNa-CHA, K-CHAがLTA(3A)に比べて高い α を示した。別途、77K①で同様に行った脱着量から得られた α は、K-CHA, Na-CHA, Ca-CHA, LTA(3A)それぞれ0.98, 0.96, 0.98, 1.07であった。これらの結果から、CHA型ゼオライトがLTAと比較して、より高い温度でD₂/H₂分離が可能であると考えられる。

参考文献

- [1] S. I. Zones *et al.*, US Patent 6,709,644.
[2] K. Kotoh *et al.*, *Fusion Eng. Des.* **84** 1108 (2009).

*田口 明 E-mail: atagu@ctg.u-toyama.ac.jp

TEL: 076-445-6925

たぐちあきら・なかもりたくみ・よねやまゆき

Table 1 Framework composition and the summary of the uptake amount of H₂ and D₂ studied at 201 K.

Composition (EDS)		Uptake amount / mmol g ⁻¹				$\alpha_{(D2/H2)}$
		Single gas*		Mixed gas		
		H ₂	D ₂	H ₂	D ₂	
FAU(H-Y)	(Na _{12.9} , H _{32.5})[Si _{146.6} Al _{45.4} O ₃₈₄]	1.93 (9.7)	3.01 (11.5)	1.01	0.96	0.98
K-CHA	K _{10.8} [Si _{25.6} Al _{10.4} O ₇₂]	15.23 (15.9)	15.49 (18.4)	7.09	7.57	1.10
Na-CHA	(Na _{3.5} , K _{7.2})[Si _{25.3} Al _{10.7} O ₇₂]	11.11 (12.7)	12.33 (14.3)	3.83	4.22	1.13
Ca-CHA	(Ca _{3.1} , K _{5.8})[Si _{25.8} Al _{10.2} O ₇₂]	15.30 (16.4)	17.91 (18.8)	5.91	6.11	1.06
LTA(3A)	(Na _{5.8} , K _{5.9})[Si _{12.1} Al _{11.9} O ₄₈]	8.58 (7.3)	9.95 (11.1)	4.00	4.22	1.08

* Values in parentheses are the adsorption amount at 10 kPa from adsorption isotherm.

(成蹊大^A・九州大^B) ○北條 紘一郎^A・高橋 司^A・大島 一真^A・土師 雅崇^B・寺山 友規^B・松本 広重^B・里川 重夫^{A*}

1. 緒言

再生可能エネルギーの利用拡大に向けて水電解システムの効率向上や負荷変動対応技術の向上が期待される。プロトン伝導性固体電解質を用いた電解セルは純粋な水素の生成が可能ことから燃料や化学品原料として有用な水素が得られる。代表的なプロトン伝導性固体電解質としては 500 °C 以上の高温で作動するペロブスカイト型酸化物や、100 °C 以下で作動する固体高分子形電解質がある。固体電解質は、アルカリ水電解に用いられる液体電解質と比較して取り扱いが容易なことから新たな材料の出現が期待される。我々は電解質材料としてゼオライトに注目して研究を進めたところ、水中において市販のゼオライト圧粉体に優れた伝導性が確認できた[1]。そこで本研究ではゼオライト圧粉体の水中でのプロトン伝導機構について検討した。

2. 実験方法

ゼオライト圧粉体の作製には市販の H-BEA 型(Si/Al = 12, 92.5)ゼオライト粉末を用いた。後処理として H-BEA-12 を 2 mol の塩酸を用いて脱アルミ処理したサンプルと H-BEA-92.5 を 900 °C と 1000 °C で 12 h 焼成したサンプルを調製した。伝導度は交流インピーダンス法により測定した。伝導度測定セルは、試料粉末 0.15 g を角柱状に成型した後に CIP を用いて 200 MPa で加圧成型し、銀ペーストを四か所に塗布した電極上に Pt 線を巻き付けることで作製した。交流インピーダンス測定は周波数範囲は 5 MHz~0.1 Hz、交流振幅は 100 mV、温度範囲は 25~95 °C の条件でイオン交換水中で行った。NaCl 等の各種水溶液中でも行った。溶液の伝導度測定は電気伝導度計(CM-30R、東亜 DKK)を用いて行った。FT-IR スペクトルはフーリエ変換赤外分光光度計(Burker 社、FT-IR ALPHA)を用いて透過法により測定した。前処理としてサンプル粉末を 400 °C で 2 h 真空加熱処理した。

3. 結果及び考察

各サンプルの 95 °C での伝導度測定結果を Fig. 1 に示す。脱アルミニウム処理した H-BEA-12(da-H-BEA-12)は、処理前に比べて大幅に伝導度が上昇した。一方、900 °C と 1000 °C で焼成処理した H-BEA-92.5 は、処理前に比べて大幅に伝導度が低下した。Fig. 2 に各処理した H-BEA と未処理のゼオライトの水酸基の伸縮振動を示す波数領域の FT-IR スペクトルを示す。シラノール基 SiOH の OH 伸縮振動に帰属される 3740 cm⁻¹ 付近のピーク面積は脱アルミ処理によって大幅に拡大し、シラノール基の量が増え

ていることが示唆された。一方、焼成処理を行ったサンプルはシラノール基に帰属されるピークの面積が大幅に減少した。従って、水中でのゼオライトの伝導度にはシラノール基の量が大きく寄与していることが示唆された。イオン交換水の代わりに 1%塩化ナトリウム水溶液を用いて伝導度測定したところ、95 °C で最も高い伝導度 ($\sigma = 1.1 \times 10^{-1} \text{ S cm}^{-1}$)を示した。水中でのゼオライトの伝導度は溶液自体の伝導度が高い程、高くなる傾向が確認できた。

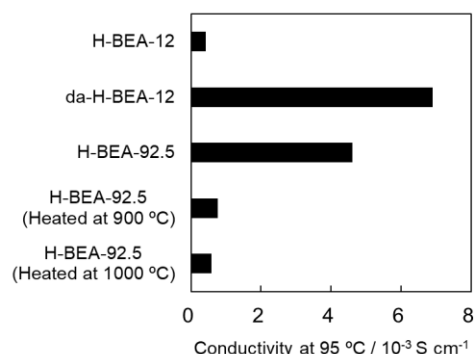


Fig. 1 Proton conductivity of various H-BEA samples.

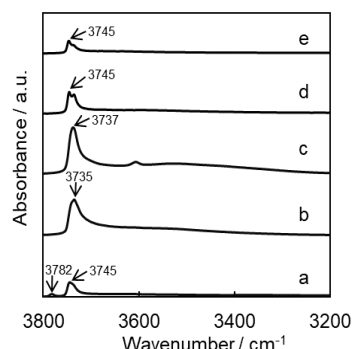


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) H-BEA-12, (b) da-H-BEA-12, (c) H-BEA-92.5, (d) H-BEA-92.5 (900 °C) and (e) H-BEA-92.5 (1000 °C).

謝辞

本研究は JST-CREST(JPMJCR1441)の支援を受けたものである。

参考文献

- [1] 高橋司ら,第 34 回ゼオライト研究発表会予稿集 C7 (2018)

*里川重夫 e-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

ほうじょう こういちろう・たかはし つかさ・おおしま かずまさ・はじ まさたか・てらやま ゆうき・まつもと ひろしげ・さとかわ しげお