

(山梨大医工農^A・山梨大院総合^B) ○久保田 恒喜^A・宮嶋 尚哉^B・阪根 英人^{B*}

【緒言】ゼオライトに希土類イオンや遷移金属イオンを導入した系の蛍光現象は多数研究されている。なかでも Ag 交換ゼオライトは非常に強い蛍光を発生するため、多くの研究事例が報告されている[1]。これとは別に、焼成したアンモニウム形 Y 型ゼオライトは強い白色蛍光を示すことが林らにより報告されている[2]。この報告は、これまでの無機化合物からなる蛍光体と異なり、ドーパントの添加を必要とせずに発光を示し、その蛍光要因は酸素欠損であると提案されている。しかしながら、この報告では焼成時の雰囲気は空気だけであり、酸素欠損を蛍光現象の理由にするには不十分である。そのため蛍光の焼成雰囲気への依存性を明らかにする必要がある。もし、提案されている酸素欠損による蛍光であることが明らかになれば、雰囲気を変化させることでさらなる性能向上が期待でき、希土類フリー蛍光体への応用が望める。そこで、焼成雰囲気を空気、酸化、還元、不活性、真空と変化させ、さらに焼成温度を変化させて試料調製を行い、焼成時の雰囲気と温度に対して蛍光特性がどのような依存性を持つか明らかにすることを目的とする。

【実験】アンモニウム形 Y 型ゼオライト (ALDRICH 社製) を空気、酸素 (酸化)、4 % 水素/窒素 (還元)、窒素 (不活性) の各ガスフロー雰囲気下および数 100 Pa 程度の減圧 (真空) 雰囲気下で、熱重量測定 - 示差熱分析 (TG-DTA) を 30 °C–700 °C で行った。各雰囲気下での熱重量変化曲線の特徴から、焼成温度は 130 °C、230 °C、280 °C、350 °C、460 °C、500 °C、600 °C の 7 点に設定した。焼成は管状炉を用いて上記の雰囲気下で行った。得られた試料を粉末 X 線回折パターンならびに蛍光特性の測定を行い、焼成温度ならびに雰囲気間での蛍光強度の違いを調査した。フーリエ赤外吸収スペクトルにより焼成後の試料の構造の推定を行った。

【結果と考察】Fig.1 に空気雰囲気下と不活性雰囲気下で焼成した試料の 3 次元蛍光スペクトルを示した。蛍光特性が焼成雰囲気と温度に強い依存性を示すことが確認できた。酸素が存在する雰囲気下では、350 °C–460 °C で蛍光の発光が極大を示した。それ以上の温度になると徐々に蛍光強度が低下し、600 °C では完全に消光した。一方、酸素の存在しない雰囲気下では、高温でも強く蛍光を示した。不活性雰囲気下の 350 °C で焼成した試料は、調整した試料の中で最も強い蛍光強度となった。還元雰囲気下では他の雰囲気とは異なる形状のスペクトルを示した。これらの特徴から、林らの報告どおり酸素欠損により骨

格が変化することで蛍光を示すと考えられる。酸素存在雰囲気下では、雰囲気中の酸素が欠損部位に戻ることで元の骨格に戻り消光したと考えられる。還元雰囲気下では、雰囲気中の水素が骨格内の酸素を引き抜き、他の雰囲気中で生じる酸素欠損とは異なる酸素欠損が生じたことにより、緩和過程が増えてスペクトル形状が変化したと考えられる。さらに彼らの報告よりも低温で最大蛍光強度を示しており、提案されているメカニズムとは異なる可能性がある。粉末 X 線回折では、酸素存在雰囲気下ではどの焼成温度でも回折パターンに変化はなく、同じ構造であることが確認された。酸素が存在しない雰囲気下では、600 °C において高角度側の回折線が消滅した。これは、酸素存在雰囲気下での高温では酸素欠損部位に酸素が戻り元の骨格となるが、酸素が存在しない雰囲気下では、酸素欠損部位に酸素が戻らないため欠損部位がより多く生成し、長周期の構造が崩壊したと示唆される。

TG-DTA の結果から NH_4^+ が熱分解する温度で酸素欠損が生成し、還元雰囲気下では 500 °C–600 °C に雰囲気中の水素が骨格の酸素を引き抜くための吸熱反応が確認できた。さらに、酸素存在雰囲気下では 300 °C–400 °C に酸素欠損部位に酸素が戻る発熱反応が確認できた。赤外吸収スペクトルから蛍光を生じる試料では、Si-O-T (T は Al や Si) のバンドが消滅し、消光している試料ではこれらのバンドが確認できた。また AlO_4 由来のバンドはいずれの場合にも確認できた。これらのことから蛍光を示す試料では、 SiO_4 由来の構造が崩壊されたことが示唆された。

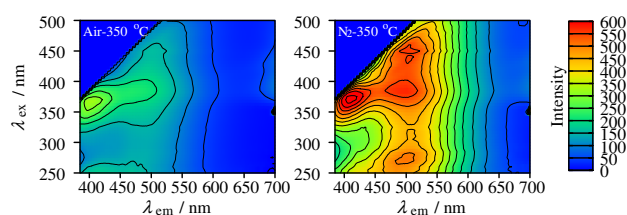


Fig.1 空気雰囲気下 350 °C (左) と不活性雰囲気下 350 °C (右) で焼成した試料の 3 次元蛍光スペクトル。横軸：発光波長、縦軸：励起波長

【参考文献】

- [1] H. Aono et al., *J. Lumin.*, **213**, 482-488 (2019).
- [2] S. Hayashi et al., *J. Lumin.*, **145**, 288-291 (2013).

*阪根 英人 (e-mail: cijin@yamanashi.ac.jp)

くばた こうき、みやじま なおや、さかね ひでと

ゼオライト表面のシラノール基による溶液の
イオン伝導性の向上効果(成蹊大^A・九州大^B) ○北條 紘一朗^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

低炭素化社会に向けて水電解システムによる水素製造の低コスト化が望まれている。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であり、得られる水素は燃料や化学品原料として有用である。しかし、これらの用途には安価で安定に機能する良好なプロトン伝導性固体材料が必要であり、開発が望まれる。我々は新規材料としてゼオライトに注目した。ゼオライトはプロトン伝導性を示すと報告されているが、プロトン伝導のメカニズムは明らかにされていない[1]。ゼオライトのプロトン伝導性を制御する因子を解明できれば、水電解セルの電解質に応用できる可能性がある。そこで本研究では、種々の条件下でのゼオライトの伝導度を評価した。ゼオライトのプロトン伝導度は加湿雰囲気よりも水中の方が高いと報告されているので、水中下におけるゼオライト圧粉体の伝導性を調査した[2]。また、溶液とゼオライトの物性が水中におけるゼオライトの伝導性に与える影響についても検討した。

2. 実験方法

ゼオライト圧粉体の作製には市販のゼオライト粉末を用いた。交換性カチオン、骨格構造コード、Si/Al 比の順に表記した名称をゼオライトのサンプル名とした。ゼオライト圧粉体の伝導度は交流四端子法により測定した。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冷間等方圧加圧法によって 200 MPa の加圧成型し、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。ゼオライト圧粉体の伝導度測定は HCl 等の各種水溶液中でも行った。溶液のみ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。

3. 結果及び考察

イオン交換水中で H-BEA-92.5 (H-BEA 型ゼオライト, Si/Al=92.5)の伝導度測定を行った結果を Fig.1 に示す。H-BEA-92.5 の伝導度は溶液の伝導度より大きい値を示していたので、水中におけるゼオライトの伝導性が確認できた。イオン交換水中における H-BEA-92.5 の伝導度は 95 °C で $4.6 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$ であったが、溶液の種類によって H-BEA-92.5 の伝導度は異なった値を示した。その中でも、

1,000ppm HCl 溶液中の H-BEA-92.5 は 95 °C で $7.2 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ の伝導度を示した。各溶液中における H-BEA-92.5 の伝導度と測定後の溶液の伝導度を比較すると、ゼオライトと溶液の伝導度の差は溶液によって異なっており、溶液の伝導度が高い程、ゼオライトは高い伝導性を示す傾向であった。また、溶液中におけるゼオライトの伝導度は測定後の溶液より 20 倍以上高い値を示していた。よって、ゼオライトには溶液の伝導性を向上させる効果があると考えた。さらに焼成処理や脱アルミニウム処理によってゼオライト表面のシラノール基量を増減させて伝導度測定した結果より、溶液の伝導性を向上させる効果には主にゼオライト表面のシラノール基が関係あると考えた。

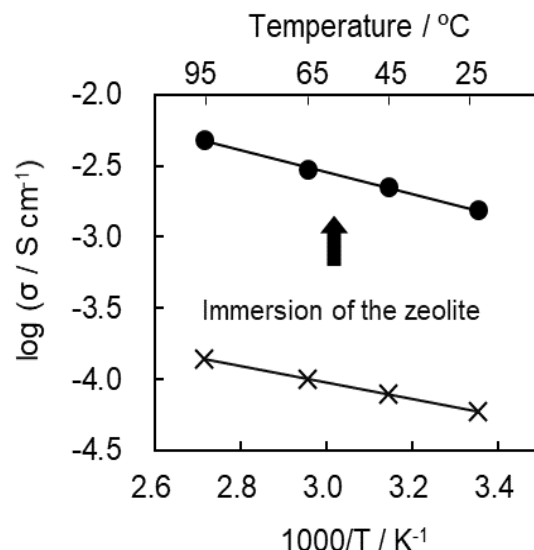


Fig. 1 Arrhenius plot for conductivity of (●) H-BEA-92.5 zeolite in ion-exchange water, (×) ion-exchange water after conductivity test.

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] J.C. McKeen, Y.S. Yan, and M.E. Davis, *Chem. Mater.*, **20** (2008) 3791–3793.
- [2] P. Colomban, “Proton Conductors”, Cambridge University Press, (1992).

*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

低バックグラウンド素粒子物理学実験検出器用低放射能モレキュラーシーブスの開発

(日本大学理工^A・東大院工^B・東大宇宙線研^C・(株)ユニオン昭和^D)
○小川 洋^{A*}・伊與木 健太^B・脇原 徹^B・安部 航^C・松倉 実^D・三村 均^D

1. 概要

岐阜県神岡の地下実験施設(スーパーカミオカンデなどがある)などで実施されている暗黒物質等未知の素粒子探索実験や、ニュートリノ観測実験に使われる低バックグラウンド素粒子実験検出器において、低放射能化が必要な希ガスから不純物を取り除くために、吸着剤としてゼオライトが期待されている。そのためには、ゼオライト自身からの放射性不純物の放出量を極限まで低減する必要がある。

我々は、(株)ユニオン昭和との共同研究で、極低放射能材料を選定し、低バックグラウンド素粒子物理学実験検出器用の低放射能ゼオライトを開発した。この研究は、素粒子物理学と、材料化学工学という異なった学術分野の融合研究となる。

2. 低放射能ゼオライト材料選定とゼオライト製作

暗黒物質探索実験における主なバックグラウンド(背景)事象は、希ガス中に含まれるラドンの娘核起源の事象である。背景事象の目標を 1×10^{-4} /day/kg/keV 以下とすると、ゼオライトの放射能量は、 ^{226}Ra 量で 10mBq/kg 以下にするのが望ましい。そのためのゼオライトの低放射能材料を選定した。製作するゼオライトの材料は、4A については、水酸化ナトリウム、水酸化アルミニウム、シリカ成分となる。和光純薬の精密分析用水酸化ナトリウム、日本軽金属の水酸化アルミニウム BHP39、シリカ成分として日産化学のスノーテックス ST30 を選定し、東京大学宇宙線研究所において、HPGe 検出器でのスクリーニングを実施した。表1が 4A 材料のスクリーニングの結果である。シリカ成分にはまだ放射能が有限に残存するが、他2つの材料の測定は上限値となることがわかった。

material	^{226}Ra [mBq/kg]	^{232}Th [mBq/kg]	Company/Commercial name
NaOH	<12.2	<8.14	WAKO/NaOH for precise analysis
Al(OH) ₃	<9.1	<4.26	Nihon Keikinzoku / BHP39
Silica component	19.6±0.3	93.4±4.3	Nissan Kagaku/Snowtechs ST-30

表 1 HPGe 検出器による 4A ゼオライト材料スクリーニング結果

これらの材料を用いて、日本大学理工学部において、ゼオライト製作を(株)ユニオン昭和との共同研究の形で実施した。さらに製作に必要な純水は、(株)オルガノより提供を受けた。製作のプロセスは、1)水酸化ナトリウム、水酸化アルミニウム、純水を合成することによるアルミネート製作、2)アルミネート、シリカ成分、純水を合成することによる結晶化、3)乾燥となり、4A ゼオライトパウダーを製作した。さらに、4)4A ゼオライトパウダー、シリカ成分、純水の合成し、電気炉で固化した。製作プロセスにおける温度、時間、混合等の設定は、(株)ユニオン昭和より提案された製作レシピを基とした。製作工程を変えたサンプル①及びサンプル②を各~120g 製作した。

3. 製作したゼオライトの性能評価

表2は、(株)ユニオン昭和で測定された、製作したゼオライトの水分吸着量と、結晶化度である。結晶化度は、市販ゼオライトの代表値に劣るが、水分吸着度は、市販ゼオライトの代表値をほぼ満たしている。

Contents	サンプル①	サンプル②	市販ゼオライト(代表値)
水分吸着量 [g/100g ゼオライト]	23.2	18.6	>20
結晶化度[%]	69.4	53.7	>80

表 2: 製作したゼオライトの水分吸着度と結晶化度

サンプル①、②は、HPGe 検出器で放射能測定をした。その結果が表3となる。成形したサンプル①と、市販のゼオライト($^{226}\text{Ra} \sim 5.5\text{Bq/kg}$, $^{232}\text{Th} \sim 7.0\text{Bq/kg}$)と比較すると、 ^{226}Ra については 99%, ^{232}Th については 97%の削減となった。よって、材料の選定により、極低放射能ゼオライトの製作は可能であることが分かった。

sample name	^{226}Ra [mBq/kg]	^{232}Th [mBq/kg]
sample 1	22.6±7.9	91.1±8.9
sample 1b (solidifying)	57.0±14.0	198.4±16.5
Sample 2	22.8±9.2	92.4±10.4

表 3: 製作したゼオライトの放射能測定結果

4. 新シリカ材料によるゼオライト製作

残存する放射能は、シリカ成分で説明可能である。よって、極低放射能のシリカ成分を見つけることで、更なる放射能の削減が可能であると考えられる。新たなシリカ材料として(株)扶桑化学のコロイダルシリカ PL-7 を用いる。この材料の放射能は、 ^{226}Ra で <5.8mBq/kg、 ^{232}Th で <4.6mBq/kg となり、有限値は観測されなかった。その材料を用いたゼオライトの試作を日本大学理工学部、東大工学系研究科、ユニオン昭和との共同研究で実施した。製作においてコロイダルシリカは、乳白状にゾル化しているため、予め水酸化ナトリウム水溶液で溶解させて、アルミネート、水酸化ナトリウム水溶液と純水で合成した。その結果についての詳細は、学会講演において発表する予定である。

図1: 新材料で製作したゼオライト



*小川 洋

ogawa.hiroshi@nihon-u.ac.jp

(おがわ ひろし、いよき けんた、わきはら とおる、あべ こう、まつくら みのる、みむら ひとし)

(東大院工^A・早大先進理工^B・物材機構^C)○佐田侑樹^A・村岡恒輝^A・下嶋敦^B・Watcharop Chaikittisilp^C・
佐野庸治^A・脇原徹^A・大久保達也^{A,*}

緒言

非晶質アルミノケイ酸塩から徐々に形成されるゼオライトの結晶化過程を原子レベルで解析することは容易ではなく、研究の盛んな分野である。このため、現在に至るまで様々な解析手法により結晶化メカニズム解明を目的とした研究が行われている^[1,2]。当研究室では、ゼオライトのみを Si 源と Al 源に用いる“true interzeolite conversion”^[3]と呼ばれる合成手法に着目している。具体的には、原料と生成物双方に対して構造解析を行うことで、FAU 型ゼオライトを原料とした CHA 型ゼオライトの合成において、生成される CHA の原子配置が原料 FAU の Al 分布の影響を受けていることを明らかにした^[4]。しかし、既報においては、原料 FAU の Si/Al 比が比較的高い条件でしか検討を行なっていない。そこで、本発表ではより広い Si/Al 比での生成メカニズムの検討及び Al 分布への影響を理解するため、低 Si/Al 比の FAU を原料に用いた条件において同様の検討を行なった。

実験手法

イオン交換によって調製した K 型の FAU (Si/Al=1.67) を KOH 水溶液に加え、1.0 SiO₂: 0.3 Al₂O₃: 0.66 K₂O: 87 H₂O の組成で 150 °C、120 時間の水熱条件下で CHA を合成した。原料 FAU 及び生成した CHA は、XRD、ICP-AES による元素分析、²⁹Si 及び ²⁷Al の固体 MASNMR 解析によって結晶の詳細な分析を行なった。また、比較実験として同一の反応混合物組成、加熱温度及び合成時間の条件でゼオライトを原料に用いずに CHA を合成した。得られた結晶中の Al 分布は既報^[5]に従って解析を行なった。

結果と考察

原料 FAU と生成された CHA の ²⁷Al MAS NMR から 4 配位 Al 由来のピークのみが検出された。FAU と CHA の Si/Al 比を ²⁹Si MAS NMR の結果をもとに算出すると、それぞれ 1.67 と 1.61 となり、元素分析の結果に概ね一致した。上記の Si/Al 比をもとに、既往の手法^[5]に従いランダムな Al 分布をもつ 10,000 個のアルミノシリケートモデルを生成した。それぞれのモデルに関して Si に結合した O-Al の数 n を算出し、この n の計算値と、NMR による実験値とを比較したところ、FAU から合成された CHA の Al 分布は統計平均からかけ離れていた。さらに、ゼオライトを原料に用いずに合成した CHA に対しても同様の分析を行ったところ、こちらの場合においても Al 分布は統計平均からかけ離れており、既往の比較的高い Si/Al 比の条件で行なった場合とは異なる結果となった (図 1)。

上記の結果と結晶化過程の関係をより詳細に明らかにするために、結晶化の経時変化を調査した。そ

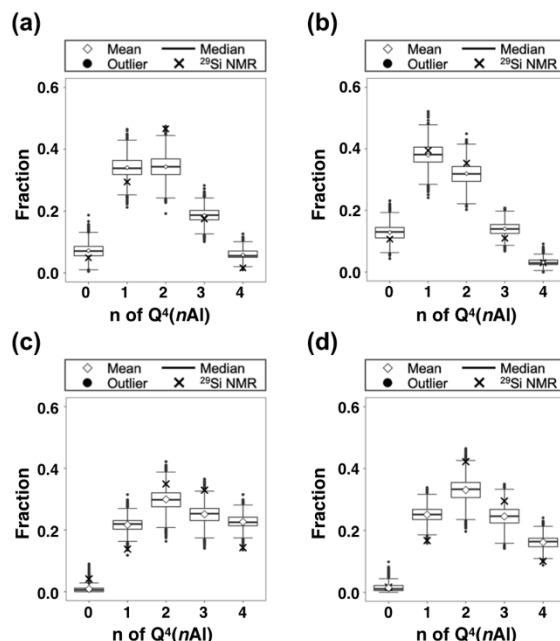


図 1. 組成の異なる FAU 及び非晶質原料から得られた CHA 結晶中の Al 分布; (a) 高 Si/Al 比の FAU^[4]、(b) 高 Si/Al 比の非晶質原料^[6]、(c) 低 Si/Al 比の FAU、(d) 低 Si/Al 比の非晶質原料

の結果、低 Si/Al 比の条件においては、原料にゼオライトを用いるか否かに関わらず、CHA の生成は 72 時間以上と比較的遅く結晶化過程において非晶質物質が得られることがわかった。この結晶化挙動は、高 Si/Al 比の場合と異なることから、低 Si/Al 比では結晶化メカニズムが異なり、結果として原料の違いが生成物の Al 分布に与える影響も異なると推論した。

結言

既報の高 Si/Al 比 CHA 合成では、生成した CHA の原子配置が原料 FAU の Al 分布の影響を受けていることが示唆されたが、低 Si/Al 比 CHA 合成では、原料にゼオライトを用いるか否かに関わらず、統計的な値に比べて偏った Al 分布を有するという異なる結果となった。一方、結晶化の経時変化を比較することで、低 Si/Al 比条件では CHA の結晶化が遅く、高 Si/Al 比条件とは異なる結晶化挙動が確認された。このことから、CHA の結晶化メカニズムは出発原料の組成に依存し、結果的に生成物の Al 分布に影響を与えている可能性が示唆された。

[1] M. B. Park et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 2248. [2] A. I. Lupulescu, J. D. Rimer, *Science*, **2014**, *344*, 729. [3] M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5265. [4] K. Muraoka, Y. Sada et al., *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 8533. [5] M. D. Oleksiak et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 13366. [6] D. E. Akporiaye et al., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 4148.

*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

さだゆうき、むらおかこうき、しもじまあつし、わつつやろつぷちやいきつていすいん、さのつねじ、わきはらとおる、おおくぼたつや

Revealing Scenarios of Interzeolite Conversion from FAU to AEI through the Variation of Starting Materials

(東大院工^A・東ソー^B) ○劉振東^{A*}・Anand Chokkalingam^A・宮城尚子^A・吉岡真人^B
石川智也^B・檜木祐介^B・佐野庸治^A・大久保達也^A・脇原徹^{A*}

Introduction

The synthesis of zeolites using a pre-made zeolite as the starting material, instead of a mixture of amorphous aluminium and silicon sources, has gained considerable attentions.¹ This route, called as *interzeolite conversion*, is of particular interest to the synthesis of small-pore zeolites, as it has proven to yield zeolites of a higher Si/Al ratio or at a faster crystallization rate than the conventional route does.² It has been hypothesized that the structural similarity between the starting zeolite and the target is crucial to the crystallization of the latter.³ Nevertheless, an image as to how the starting zeolite evolves into the other type remains unclear. In this work, a series of dealuminated FAU zeolites were created through acid leaching and studied in the synthesis of AEI zeolite under various conditions. This experimental design allowed us to reveal different scenarios of the interzeolite conversion from FAU to AEI as well as to figure out the key factors that enable the kinetically favorable crystallization pathways.

Experimental

The following FAU zeolites (FAUs), all from Tosoh, were used: HSZ-320HOA, HSZ-320NAA, HSZ-341NHA, HSZ-350HUA and HSZ-360HUA. Dealumination of the FAUs was achieved by treating the raw zeolites in dilute H₂SO₄ aqueous solutions, and the dealumination degree was controlled by adjusting the H₂SO₄ concentrations. *N,N*-dimethyl-3,5-dimethylpyridinium hydroxides was used an OSDA for the synthesis of AEI. The synthesis precursor featured the following molar composition: OSDA/SiO₂ = 0.2, H₂O/SiO₂ = 5, NaOH/SiO₂ = 0.1, 0.2 or 0.3; and 2 wt% AEI seed (Si/Al ratio: 8.3) was added on the basis of SiO₂. The synthesis was carried out at 180 °C for 3 days under a static condition.

Results and Discussion

Figure 1A shows that various dealuminated FAUs featuring different compositions and crystallinity were obtained by the acid treatment, which allowed for the possibility of exploring different scenarios of interzeolite conversion. Figure 1B displays the synthesis results from

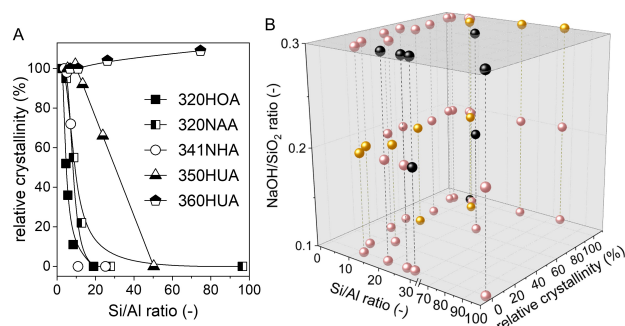


Figure 1 | A, Various dealuminated FAUs featuring different Si/Al ratios and degrees of crystallinity. B, Phase of the products as a function of the Si/Al ratio and the relative crystallinity of the starting FAUs and the NaOH/SiO₂ ratio in the precursor (dark dots: pure-phase AEI; light dots: amorphous, ANA, GME, FAU or a mixture with AEI).

the various dealuminated FAUs and under different conditions, from which one can conclude that: 1) the crystallinity of the dealuminated FAUs was not vital to the formation of pure-phase AEI; 2) the optimal Si/Al ratio of the FAUs was about 20, but the pure-phase AEI could also be obtained at high Si/Al ratios; 3) a higher NaOH/SiO₂ ratio was preferred to obtain the pure-phase AEI. The ²⁷Al MAS NMR results showed that the aluminum state largely differed among those dealuminated FAUs that yielded the pure-phase AEI, whereas the structural analysis by UV-Raman indicated that some zeolite ring structures preserved in those FAUs, albeit of lower crystallinity.

Conclusions

This work showcased the typical scenarios of interzeolite conversion from FAU to AEI and pinpointed the importance of the structure of the starting FAU in determining the synthesis outcomes, which will facilitate the design and fabrication of zeolites *via* interzeolite conversion and is insightful to mechanistic understandings.

References

- [1] Dusselier, M.; Davis, M. E.; *Chem. Rev.* **2018**, *11*, 5265-5329.
- [2] Yoshioka, T.; Liu, Z.; Iyoki, K.; Chokkalingam, A.; Yonezawa, Y.; Hotta, Y.; Ohnishi, R.; Matsuo, T.; Yanaba, Y.; Ohara, K.; Takewaki, T.; Sano, T.; Okubo, T.; Wakihara, T. *React. Chem. Eng.* **2020**, *in press*.
- [3] Tsumoji, N.; Shimono, D.; Tsuchiya, K.; Sadakane, M.; Sano, T.; *Chem. Mater.* **2019**, *1*, 60-74.

*劉振東 Email: liuzd@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

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

りゅうしんとう、ちよつかりんがむあんど、みやぎしよこ、よしおかまさと、いしかわともや、ならきゆうすけ、さのつねじ、おおくぼたつや、わきはらとおる

(東大院工^A・東工大^B・東大生研^C・吉林大^D) ○朱傑^A・大須賀遼太^B・石川亮^A・柴田直哉^A
 幾原雄一^A・野村淳子^B・小倉賢^C・于吉紅^D・脇原徹^{A*}・劉振東^{A*}・大久保達也^A

Introduction

Encapsulation of metal nanoclusters into zeolites enables a synergistic effect that leads to superior activity, high stability and unique shape selectivity in heterogeneous catalysis.^[1] A major challenge in synthesizing this class of booming catalysts comes from the mismatching between the fast precipitation of metal nanoparticles and the slow crystallization of zeolites.^[2] In this work, a new strategy was developed to prepare nanocluster-encapsulated zeolites, in which the mismatching issue was addressed through fastening the zeolite crystallization to accommodate the ultrafast formation of nanoclusters. The encapsulation of Pt and Sn metal clusters into ZSM-5 zeolite was chosen to demonstrate the proof of concept, leading to the preparation of Pt/Sn-ZSM-5 just in a few minutes. The one-pot synthesized Pt/Sn-ZSM-5 zeolite catalyst exhibited high activity and selectivity for the propane dehydrogenation, an industrially important reaction for propene production.^[3]

Experimental section

Pt/Sn-ZSM-5 zeolite was prepared by one-pot synthesis from reactant mixture with a composition of 50 NaOH: Al₂O₃: 300 SiO₂: 20 TPAOH: 2300 H₂O: 0.55 Pt(NH₃)₂(NO₃)₂: 0.92 SnCl₄.^[3] The starting materials were mixed and the resultant yellow solution was ultrasonicated for 30 min to obtain a homogeneous mixture. The mixture was then injected to a tubular reactor and reacted at 190 °C for 5 min. The solid product was collected, washed and dried in an oven at 80 °C overnight.

Results and discussion

Highly crystalline Pt/Sn-ZSM-5 zeolite can be obtained just in 5 min. The high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image of the Pt/Sn-ZSM-5 synthesized for 5 min confirms that the metal nanoclusters were well distributed in crystalline ZSM-5 zeolite and the particle size was *ca.* 1 nm (Figure 1(a)). Results of elemental analysis in Figure 1(b) reveal that the Sn loading in the solid products maintained almost identical, which might be ascribed to the strong interaction between the Sn species and the silica matrix. While the Pt loading with the synthesis time displays an analogous tendency to the increase of zeolite crystallinity, strongly evidencing that the formation of Pt nanoclusters and the crystallization of ZSM-5 proceeded in the same ultrafast pace. Pt/Sn-ZSM-5 zeolites with different Sn contents while maintaining the same Pt loading were synthesized to investigate the effect of Sn addition. It was found that Sn species play a crucial role to modulate the interaction with Pt species, thus affecting the size as well as the dispersion of the Pt

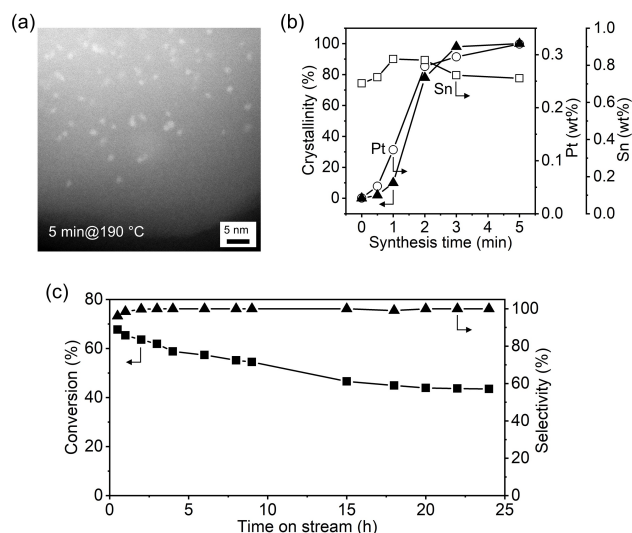


Figure 1. (a) HAADF-STEM image of the Pt/Sn-ZSM-5 zeolite synthesized at 190 °C for 5 min; (b) Relative crystallinity and compositional evolution of the Pt/Sn-ZSM-5 samples synthesized over different periods; (c) Catalytic performance of the ultrafast encapsulated Pt/Sn-zeolite in the dehydrogenation of propane to propene.

nanoclusters. With an optimal Pt/Sn ratio of 1:2, the ultrafast encapsulated Pt/Sn-ZSM-5 zeolite can exhibit a high activity and selectivity in propane dehydrogenation reaction (Figure 1(c)). Moreover, the excellent performance of the catalyst can be maintained even for the regeneration cycle, evidencing that the ultrafast encapsulation of metal clusters in the course of zeolite crystallization is of great success.

Conclusions

In summary, taking Pt/Sn-ZSM-5 as an example, we present a novel strategy that overcomes the mismatching in time scale between the formation of nanoclusters and the crystallization of zeolites, leading to the ultrafast *in situ* encapsulation of metal nanoclusters into zeolites just in a few minutes. This method opens up a new avenue for designing and synthesizing metal-zeolite hybrid materials.

References

- [1] N. Wang, Q. Sun and J. Yu, *Adv. Mater.*, 31, **2019**, 1803966.
- [2] S. Goel, S. I. Zones and E. Iglesia, *J. Am. Chem. Soc.*, 136, **2014**, 15280.
- [3] J. Zhu, R. Osuga, R. Ishikawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, J. N. Kondo, M. Ogura, J. Yu, T. Wakihara, Z. Liu and T. Okubo, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59, **2020**, 19669.

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

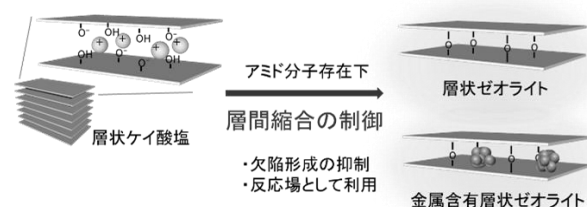
じゅう じえ、おおすが りょうた、いしかわ りょう、しばた なおや、
 いくはら ゆういち、のむら じゅんこ、おぐら まさる、ゆ ちいーほお
 ん、わきはら とおる、りゅう ぜんどん、おおくぼ たつや

(早大先進理工^A・早大材研^B)○小池正和^A・和田宏明^A・下嶋敦^{A,B}・黒田一幸^{A,B*}

1. 緒言

層状ケイ酸塩は、結晶性のケイ酸塩シートが積層した無機層状物質の一種である。層間には交換可能なカチオン、層表面には規則的に配列した SiO^-/OH 基を有しており、隣接層間で SiOH 基同士を縮合 (層間縮合) させることで Si-O-Si 結合が形成し、ゼオライトへと転換することができる¹⁾。得られるゼオライトは、オールシリカ組成であり、層状ケイ酸塩の層構造と板状形態を保持した特異な層状ゼオライトを合成可能である。最近では、Corma らが **MWW** 型ゼオライトの層状前駆体に対し、層間に白金クラスターを導入し、その後層間縮合を進行させることで、白金クラスターを含む **MWW** 型ゼオライトの合成に成功しており、その特異な触媒活性も報告されている²⁾。よって、本手法は金属を含むゼオライト合成法としても有用であり、設計性の高い合成手法といえる。しかし、縮合の際に数百℃での焼成が用いられるために、不完全・不規則な縮合などに由来する欠陥やアモルファス相が形成しやすいという問題がある。また、層間縮合を用いた金属含有ゼオライト合成では、縮合反応途中の層間空間を、金属クラスター (ナノ粒子) 形成の反応場として十分に利用できていない。

そこで本報告では、適切なアミド分子存在下で、層間縮合反応を規則的に進行するよう制御し、これまでの層間縮合法と比べて高品質な層状ゼオライトまたは新規結晶性シリカを合成した例について報告する。そして、層間縮合中の層間空間を層間金属種の反応場として用いた例についても報告し、層間縮合制御の有用性を検証する (Scheme 1)。

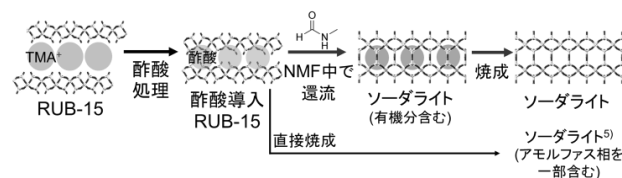


Scheme 1 本発表の概要

2. *N*-メチルホルムアミド (NMF)存在下での層状ケイ酸塩 RUB-15 の層間縮合³⁾

層状ケイ酸塩の層間縮合では、(1)層状ケイ酸塩を直接焼成する手法と、(2)層状ケイ酸塩層間に有機ゲスト

種を導入し、その後焼成する手法が存在する。(2)の手法では、まず層状ケイ酸塩を酸処理し、層間カチオンの除去とプロトン導入を行い、層間距離を縮める。その後、 SiOH 基と相互作用する有機分子を導入することで層の積み重なり方を調節 (積層制御) し、隣接層間で SiOH 基同士が向かい合うように調整したのち、焼成により層間縮合を行う。しかし、1.で述べた通り、焼成による縮合時に有機分子の脱離も進行するため、不完全・不規則な縮合や積層不整などの欠陥が生じやすい。この課題に対して我々は、(2)の手法で層間縮合可能な層状ケイ酸塩 (**H** 型層状オクトシリケート) を *N*-メチルホルムアミド (NMF) 中で還流することで、欠陥が少なく均一な骨格を有するゼオライトへ変換できることを報告している⁴⁾。これは、NMF 存在下かつ比較的低温で処理することで、NMF 由来の有機分を保持しつつ縮合が進行したためと考えている。そこで、この NMF を用いた縮合手法を、より欠陥を形成しやすくアモルファス相を生じやすい層状ケイ酸塩 RUB-15 の層間縮合に適用した (Scheme 2)。



Scheme 2 層状ケイ酸塩 RUB-15 の NMF 存在下での層間縮合

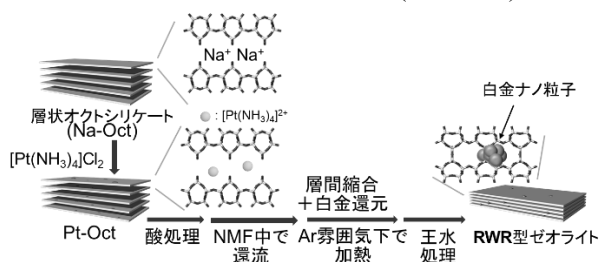
層状ケイ酸塩 RUB-15 は、カルボン酸 (酢酸など) を層間に導入することにより積層が制御され、次いで焼成による層間縮合を経て **SOD** 型ゼオライト (ソーダライト) に転換することが知られている⁵⁾。しかし得られたソーダライトは、焼成中の酢酸脱離由来と推測される欠陥やアモルファス相を含むと報告されていた。そこで、酢酸を導入した RUB-15 に対し、NMF 存在下で還流することで層間縮合のみが生じ、層間に導入された NMF が保持された状態で、ソーダライト骨格を得ることに成功した。その後の焼成により骨格内の有機分 (酢酸、NMF) を除去して得られたソーダライトは、従来と比較して欠陥やアモルファス相の少ないソーダライトであった。

3. 酸処理した希土類ケイ酸塩を層状前駆体とした層間縮合

1.で述べた通り、層間縮合法の発展のためには多様な層状ケイ酸塩に層間縮合法を適用することが重要だが、容易に適用可能な種は少ないという根本的な課題が存在する。この課題克服のため、近年では層状ケイ酸塩以外のケイ酸塩種から層状ケイ酸(塩)部分のみを抽出し、層間縮合する試みがなされている。特に、3次元ゲルマノケイ酸塩である **UTL** 型ゼオライトに対して、骨格中の *d4r* ユニットを除去することで層状ケイ酸のみを抽出し、その積層制御を行った後、層間縮合によりゼオライトを得る手法 (**Assembly-Disassembly-Organization-Reassembly method**)では、この手法でしか得られない新規ゼオライトの作製に成功しており、層状構造以外のケイ酸塩からの層状ケイ酸(塩)の抽出を経て層間縮合させる本合成戦略は有用と考えられる⁶⁾。このようなケイ酸塩種として希土類ケイ酸塩の利用が挙げられる。希土類ケイ酸塩は、ケイ酸塩骨格と希土類元素を含む金属塩骨格を併せ持つ3次元結晶性ケイ酸塩であり、中にはケイ酸塩シートと金属塩シートが交互に積層した結晶構造を有する種が知られている。我々は、この希土類ケイ酸塩の酸処理により金属イオンを除去すれば層状ケイ酸が得られ、層状前駆体として層間縮合することで、新規ゼオライト骨格が得られると予想し、酸処理したユウロピウムケイ酸塩を出発物質として、アミド分子を利用しつつ層間縮合が進行するか検討した。本系ではNMFよりも、別のアミド分子選択が特に有効であり、層間に導入する分子選択の重要性を確認できた。詳しくは、講演番号 A8 をご覧いただきたい。

4. 白金種を層間に導入した層状オクトシリケートの層間縮合による白金ナノ粒子含有ゼオライトの合成⁷⁾

層間縮合反応中の層間空間は特異な動的空間であり、層間ゲスト種の反応場や制限場としての利用が期待できる。しかし、これまでの報告では、予め作製した金属クラスターを層状ケイ酸塩層間へ導入したり、層間縮合後に細孔内の金属種を還元するといった処理しかなされていなかった。そこで我々は、金属導入の報告があり、かつ NMF 存在下での層間縮合によりゼオライト化可能な種として、1.でも述べた層状オクトシリケートを選択し、層間縮合中に金属種と NMF 由来の有機種が反応するか検証した (Scheme 3)。



Scheme 3 白金錯体を含む層状オクトシリケートの層間縮合

(層状ケイ酸塩 RUB-15 についても、層間縮合中の層間金属種の反応を調査しているが、今回は割愛する。詳しくは、文献⁸⁾をご覧ください。)

イオン交換により層間に白金錯体を導入した層状オクトシリケート (Pt-Oct) に対し、酸処理により層間距離を縮めた後、NMF 中での還元を行ったところ、粉末 XRD と ²⁹Si MAS NMR 測定より層間縮合の進行が示唆された。また、この試料の STEM 観察からは、白金由来のナノ粒子を観察したほか、層状オクトシリケート層表面に存在する溝に沿うように成長したと推測されるナノロッド形態も一部確認した。その後、試料を Ar 雰囲気下にて加熱すると、層間縮合が完全に進行するとともに、板状結晶上に 1 nm 程度の白金由来のナノ粒子が分散して存在していることを STEM 観察より確認した。同試料の XPS 測定からは、白金が還元されていることも示唆され、層間縮合中に白金種と NMF 由来の有機種が反応していることが確認できた。

5. まとめ

層状ケイ酸塩の層間縮合によるゼオライト合成において、アミド分子を利用した層間縮合により反応の程度を制御することで、アモルファス相形成を抑制したゼオライトや新規結晶性シリカを合成可能であることを示した。また、金属前駆体を導入した層状ケイ酸塩の層間縮合においては、その縮合反応途中に層間 NMF 種との反応によって金属ナノ粒子を形成可能であることを実証した。本制御手法は、層間縮合法の発展のみならず、層状ゼオライトのさらなる機能付与に貢献できると期待される。

6. 謝辞

本研究の一部は、独立行政法人日本学術振興会「ドイツとの国際共同研究プログラム」、同特別研究員 (DC1)、そして東京大学微細構造解析プラットフォームの支援を受けて実施された。ここに深謝する。

7. 参考文献

- 1) B. Marler and H. Gies, *Eur. J. Mineral.* **2012**, 24, 405; 2) L. Liu *et al.*, *Nat. Mater.* **2017**, 16, 132; 3) M. Koike *et al.*, *Dalton Trans.* **2017**, 46, 10232; 4) Y. Asakura *et al.*, *Dalton Trans.* **2014**, 43, 10392; 5) T. Moteki *et al.*, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 3564; 6) P. Eliášová *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44, 7177; 7) M. Koike *et al.*, 19th International Zeolite Conference, **2019**, #356; 8) M. Koike *et al.*, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 8067.

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp, FAX: 03-5286-3199

○こいけまさかず・わだひろあき・しもじまあつし・くろだかずゆき

(早大先進理工^A・早大材研^B)○野田大貴^A・坂井梨花^A・小池正和^A・和田宏明^A・下嶋 敦^{A, B}・黒田一幸^{A, B*}

1. 緒言 ゼオライト合成法の 1 種である層状ケイ酸塩の層間縮合では、層状ケイ酸塩の層構造や組成を保持した特異なゼオライトが得られる¹⁾。近年では、本手法をゲルマノシリケートに応用した報告 (Assembly-Disassembly-Organization-Reassembly 法)²⁾や、ストロンチウムケイ酸塩への適用可能性³⁾が言及されており、本手法のさらなる展開が期待できる。我々は、層間縮合の出発物質としてユウロピウムケイ酸塩 Eu-AV-9 ($(\text{Na}_4\text{K}_2)[\text{Eu}_2\text{Si}_{16}\text{O}_{38}] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$; Fig. 1)⁴⁾の利用に着目した。Eu-AV-9 は SiO_4 四面体と K^+ からなる層 (A) と EuO_6 八面体と $\text{NaO}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ 八面体からなる層 (B(B')) が a 軸方向に沿って交互積層した構造を有する。(A)層は 3 次元酸素 8 員環細孔からなる新規構造単位を有するため、Eu-AV-9 から (B(B'))層と細孔内 K^+ を除去すれば、(A)層由来の新規層状ゼオライトの生成が期待できる。さらに、この層状ゼオライトが理想的に縮合した場合も、新規シリカ骨格が得られると予想される。

本研究では、まず酸処理条件の検討により Eu-AV-9 から層状ケイ酸が得られることを確認した。その後、隣接層間で SiOH 基同士を向かい合わせるために積層制御を行い、次いで層間縮合を行った (Scheme 1)。

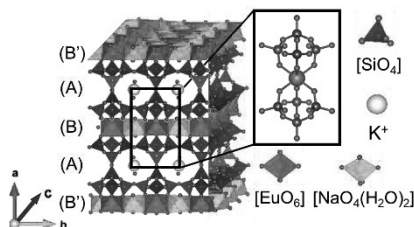
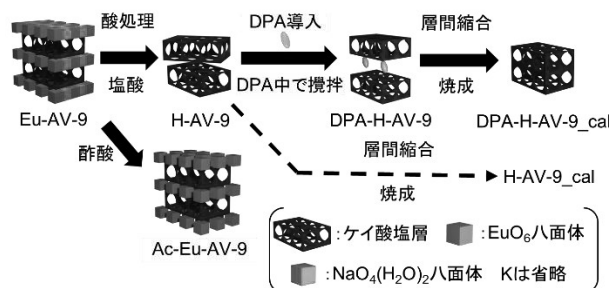


Fig. 1 Eu-AV-9 の構造

2. 実験 既報⁴⁾に従って合成した Eu-AV-9 を酢酸および塩酸中で攪拌した。その後洗浄・乾燥し、酸処理生成物 (Ac-Eu-AV-9、H-AV-9)を得た (Scheme 1)。塩酸処理した Eu-AV-9 に対して、層状ケイ酸の積層制御効果⁵⁾を有する *N, N*-ジメチルプロピオンアミド (DPA) 中での攪拌を、乾燥工程を経ずに行った (DPA-H-AV-9)。その後 DPA-H-AV-9 を焼成した (DPA-H-AV-9_cal)。比較として、H-AV-9 を直接焼成した試料も作製した (H-AV-9_cal)。

3. 結果 Eu-AV-9 の粉末 XRD (以下 XRD) パターン、SEM 像は既報⁴⁾と一致した。化学分析結果より、組成は $(\text{Na}_{3.5}\text{K}_{1.9}\text{H}_{1.6})[\text{Eu}_{2.4}\text{Si}_{16}\text{O}_{39.1}] \cdot 6.9\text{H}_2\text{O}$ と算出されたことから Eu-AV-9 の合成を確認した。塩酸処理後の試料 (H-AV-9) の ^{29}Si MAS NMR スペクトルでは、 SiOH 基同士の一部縮合が示唆されたものの、XRD 測定からは層間隔の減少を確認し、さらに化学分析より H-AV-9 で



Scheme 1 Eu-AV-9 の酸処理とその層間縮合の概要

は全金属イオンの除去を確認した。一方、Ac-Eu-AV-9 では XRD 測定より層間隔の減少を確認したが、減少度合は H-AV-9 よりも小さく、化学分析結果より Na と K のみの除去を確認し、酸処理条件で金属イオンの脱離挙動が変化することが示された。

DPA-H-AV-9 の XRD パターンより、底面反射由来のピークが H-AV-9 に比べて低角度側にシフトしたことを確認し、FT-IR 測定より DPA 由来の吸収帯を確認したことから、H-AV-9 への DPA の導入が示唆された。焼成後は XRD パターンより *d* 値の減少を、 ^{29}Si MAS NMR スペクトルより Q^3 環境の Si の減少をそれぞれ確認したことから、DPA-H-AV-9 の層間縮合の進行を確認した。また、SEM 像からは板状形態の保持を確認した。DPA-H-AV-9_cal について窒素吸着測定を行った結果、等温線よりミクロ孔由来の立ち上がりを確認し、(A)層由来と推測されるミクロ孔の存在が示唆された。以上より、H-AV-9 層間への DPA の導入とその層間縮合による新規結晶性多孔質シリカの作製が示された。さらに、直接焼成した試料 (H-AV-9_cal) と比べると、DPA-H-AV-9_cal の方が高い結晶性を有することを XRD パターンより確認したことに加え、 ^{29}Si MAS NMR スペクトルからは Q^3/Q^4 比の減少と、 Q^4 環境シグナルの先鋭化を確認した。これは DPA が H-AV-9 の積層制御に適しており、比較的類似した環境の Si が増加したためだと考えられる。

4. 参考文献

- 1) B. Marler and H. Gies, *Eur. J. Mineral.*, **2012**, 24, 405; 2) P. Eliášová *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **2015**, 44, 7177; 3) K. Yamamoto *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, 172, 13; 4) D. Ananias *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 5735; 5) Y. Asakura *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 1893.

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp、FAX: 03-5286-3199
○のだひろき・さかいりか・こいけまさかず・わだひろあき・しもじまあつし・くろだかずゆき

(九工大院工 A、福工大院工 B) ○福元崇之 A、山本伸也 B、
宮元展義 B、毛利恵美子 A、中戸晃之 A*

1. 緒言

構造色とは、物質が光の波長と同程度の長さの周期構造によって光が散乱、干渉することで生じる色を言う。構造色には、光吸収や発光にもとづく色素の色とは異なり、褪色しにくいという特徴がある。構造色は自然界によく見られており、また構造色を人工的に発現させる研究も古くから行われてきた。その結果、コロイド結晶や人工オパールなど、球状粒子を 3 次元的に周期配列させることで構造色を発現させた材料が数多く開発されている。

われわれは、新しい構造色材料として、無機ナノシート液晶に着目している。無機ナノシート液晶は、無機層状結晶を液相中で剥離して得られる無機ナノシート液晶が形成する、コロイド液晶である。無機ナノシート液晶中では、剥離したナノシートがラメラ状に配向する。このとき、ラメラ配向の底面間隔が可視光を散乱、干渉させる条件を満たせば、構造色が発現する。これまでに、金属リン酸^[1]、粘土鉱物^[2]、ニオブ酸^[3]のナノシート液晶で構造色が確認されている。

このうち、リン酸アンチモン $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ のナノシート液晶については、ナノシート液晶研究の黎明期より構造色が確認されているが、構造色とナノシート液晶の底面間隔との対応や構造色に影響する因子などの体系的な検討は行われていない。よって、本研究では、 $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ のナノシート液晶の構造色を再調査し、構造色と液晶のラメラ構造との関係性や、濃度など液晶の条件が構造色におよぼす影響を検討した。

2. 実験

層状結晶 $\text{K}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ を固相反応法にて合成し、硝酸に浸漬して加熱攪拌し $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ を調製した。 $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ を水で洗浄し遠心分離をすると、試料は遠沈管内で、粒子の沈殿、ゾル状のコロイド、上澄み液の三相に分離した。このうちゾル状の部分を取り出して $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ナノシート液晶を得た。 $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ナノシート濃度が 2.5, 5, 10, 20 g/L になるよう水で希釈し、希釈した試料を目視、拡散反射スペクトル、小角 X 線散乱 (SAXS) で観察した。サンプルは 40°C にて保持し、時間経過に伴う変化も追跡した。

3. 結果と考察

リン酸アンチモンナノシート液晶の構造色の写真を Fig. 1 に示す。調製直後の試料 (Fig. 1a) では、ナノシート濃度 2.5 g/L は無色だったが、5, 10, 20 g/L の試料は、それぞれ青、緑、紫色を示した。これらの試料を 40°C で保持するとナノシート濃度によっては色が徐々に変化する場合があった。色変化が収束した 1 ヶ月後では (Fig. 1b)、2.5 g/L の試料では無色 (調製直後と同じ)、5 g/L の試料は青色 (調製直後と同じ) 10 g/L の試料は青色 (緑色から変化)、20 g/L の試料は紫色 (調製直後と同じ) であった。

拡散反射スペクトルを測定すると、10 g/L の試料のみ可視光域にピークが観察され、希釈から 1 ヶ月後のピーク波長は 413 nm となった。色が見られた試料はすべて、可視光域で試料の色と整合する反射ピークを示した。

Fig. 2 に調製 1 ヶ月後の試料の SAXS プロファイルを示す。縦軸はナノシートの形状にもとづく散乱

($I \propto q^2$) を除いて周期構造に関する情報を得るため、 I を q^2 で割った量で示している。すべての試料でナノシートのラメラ配列に帰属することのできるピークが観察された。散乱ベクトルの大きさ q と $d = \frac{2\pi}{d}$ の関係式より求めた底面間隔 d_{001} は 2.5, 5, 10, 20 g/L でそれぞれ 190, 178, 154, 94 nm となった。この値はナノシート濃度に伴う色および拡散反射ピーク位置の変化と整合している。

以上より、 $\text{H}_3\text{Sb}_3\text{P}_2\text{O}_{14}$ ナノシート液晶が示す色は構造色であり、ラメラ配向したナノシートの底面間隔に由来するものであることを確認した。さらに、試料濃度が高くなるほど底面間隔が狭まること、低い濃度の試料では色が変化すること、一部の試料では、安定構造の形成に 1 ヶ月の時間を要することも確認した。

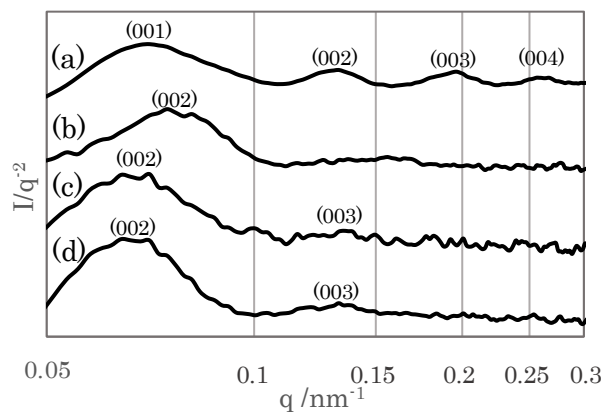


Fig. 2 リン酸アンチモンナノシート液晶の調製 1 ヶ月後の SAXS プロファイル
(a) 20 g/L, (b) 10 g/L, (c) 5 g/L, (d) 2.5 g/L

4. 参考文献

- [1] J. C-P. Gabriel et al., *Nature*, **413**, 504 (2001)
- [2] 山本伸也ら, 第 60 回粘土科学討論会発表抄録 B24 (2016)
- [3] E. Mouri et al., *Chem.Lett.*, **7**, 12559 (2016)

A10 多孔質アルミナの孔径制御とアルミナ骨格の結晶化挙動の理解

(産総研) イスラムサイドゥル、○若林隆太郎、木村辰雄*

1. 緒言

両親媒性有機分子を使用したソフトテンプレート法は、種々の無機系材料の多孔化に有用である。ただし、アルミナやチタニアを始めとする金属酸化物に関しては、その化学原料の反応性が高く、両親媒性有機分子の自己組織化とバランスを取ることが容易ではなくなる。この困難さを克服するため、前駆溶液から速やかに溶媒を揮発させて両親媒性有機分子の自己組織化を誘起する (EISA:Evaporation-Induced Self-Assembly) プロセスが提案されている。溶媒にはエタノール (EtOH) が用いられることが多く、様々なメソポーラス金属酸化物が報告されるようになった。

我々は、この EISA プロセスを溶媒揮発の速度を変化できるスプレードライ法に適用し、例えば、高品質な各種多孔質アルミナ粉体の合成に成功した。¹⁻⁴⁾ 本研究では、ポリスチレンとポリオキシエチレンのジブロック共重合体 (PS-*b*-PEO) を使用することで実現される多孔質アルミナの孔径制御の可能性を紹介するとともに、表面曲率が異なる環境下でのアルミナ骨格の結晶化挙動を調査した結果を報告する。

2. 実験

PS-*b*-PEO の種類毎に前駆溶液の組成を最適化する必要はあるが、前駆溶液の調製手順は既報^{3,4)}を参考にした。塩化アルミニウム (AlCl_3) に対して濃塩酸と水を素早く加え、攪拌を開始した。攪拌開始から 10 分後に、PS-*b*-PEO を溶解させたテトラヒドロフラン (THF) と EtOH の混合溶媒と混合し、更に 20 分間攪拌した。得られた前駆溶液を速やかにスプレードライヤーに導入して粉体試料として回収した。多孔性の評価には、主に走査電子顕微鏡 (SEM) 及び透過電子顕微鏡 (TEM) を用い、アルミナ骨格の結晶化挙動は X 線回折 (XRD) 測定により追跡した。

3. 結果と考察

PS₃₅₀₀₀-*b*-PEO₁₇₀₀₀ 及び PS₅₈₅₀₀-*b*-PEO₃₇₀₀₀ を用いた多孔質アルミナ粉体の合成とアルミナ骨格の結晶化挙動並びに多孔性の変化は報告済み^{3,4)}だが、本研究では、PS₅₁₀₀₀-*b*-PEO₂₈₀₀₀ 及び PS₆₀₀₀₀-*b*-PEO₁₈₀₀₀ を用いて多孔質アルミナが合成できることを新たに確認した。PS-*b*-PEO を用いて合成した多孔質アルミナ 4 種を用い、アルミナ骨格の結晶化挙動を調査した。

400°C で焼成した試料の SEM 観察の結果から、スプレードライで回収される試料に特徴的な球状の粒子形態になっていることを確認した。図 1 には、本研究で新たに合成した、PS₅₁₀₀₀-*b*-PEO₂₈₀₀₀ 及び PS₆₀₀₀₀-*b*-PEO₁₈₀₀₀ を用いて合成した多孔質アルミナの SEM 像を示したが、球状のナノ空間が粒子全体に導入されている様子も観察された。SEM 観察では、球状孔の断面の

位置によっては、孔径が過小評価される可能性があるため、TEM 観察により孔径を特定した。PS₅₁₀₀₀-*b*-PEO₂₈₀₀₀ の場合は直径約 25 nm、PS₆₀₀₀₀-*b*-PEO₁₈₀₀₀ の場合は直径約 75 nm と見積られた。

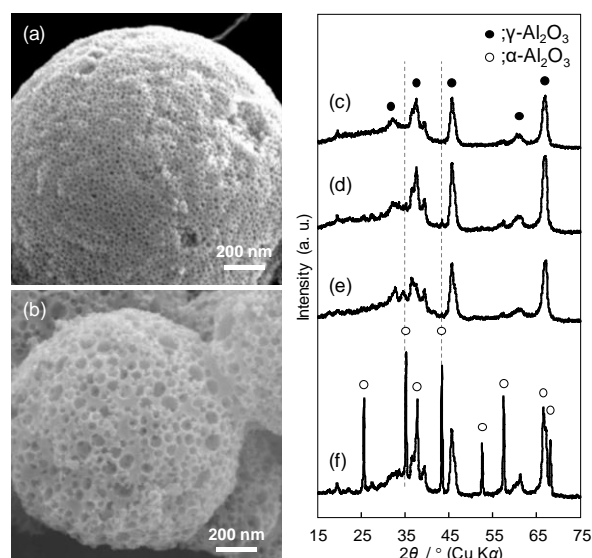


図 1. 多孔質アルミナ (400°C 焼成) の SEM 像: (a) PS₅₁₀₀₀-*b*-PEO₂₈₀₀₀、(b) PS₆₀₀₀₀-*b*-PEO₁₈₀₀₀、及び 1000°C で焼成した試料の XRD パターン: (c) PS₅₁₀₀₀-*b*-PEO₂₈₀₀₀、(d) PS₃₅₀₀₀-*b*-PEO₁₇₀₀₀、(e) PS₆₀₀₀₀-*b*-PEO₁₈₀₀₀、(f) PS₅₈₅₀₀-*b*-PEO₃₇₀₀₀

これらの 2 種に加え、報告済みの孔径が約 40 nm と約 200 nm の多孔質アルミナ^{3,4)}を 1000°C、9 時間加熱した際のアルミナ骨格の結晶化挙動を比較した。図 1 に XRD 測定の結果を示したが、孔径が約 25 nm の多孔質アルミナは 1000°C 焼成後もほぼ γ 相しか観測されなかったが、孔径が約 40 nm、約 75 nm、約 200 nm と大きくなるにつれて、α 相に帰属可能な回折ピークがより明瞭に観察された。この結果は、多孔質構造の保持を前提に、ナノ空間の表面曲率が小さいほど結晶化しやすい傾向があり、より精密な孔径制御が実現できれば、多孔質材料の結晶化度を最大化するための構造設計指針になることを意味している。

本研究は、(2019 年度、NEDO 事業) エネルギー・環境新技術先導研究プログラム/燃焼器から排出される窒素酸化物からのアンモニア創出プロセス開発に係る委託業務の支援を受けて推進した。

- 1) H. Maruoka et al., *Langmuir*, **2018**, 34, 13781.
- 2) H. Maruoka et al., *New J. Chem.*, **2019**, 43, 7269.
- 3) H. Maruoka et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2019**, 92, 1859.
- 4) T. Kimura et al., *Chem. Commun.*, **2019**, 55, 10003.

* 木村辰雄 E-mail: t-kimura@aist.go.jp
いすらむさいどうる、○わかばやしりゅうたろう、きむらたつお

(大阪大工^A・京大触媒電池^B・JST さきがけ^C)○桑原泰隆^{A,B,C*}・花木愛子^A・山下弘巳^{A,B}

1. 緒言

製鉄プロセスにおいて鉄鉱石に石灰やコークスを添加し、製錬する過程で多量の高炉スラグが副生成する。現在、高炉スラグはセメントや路盤材の原料として利用されているが、国内処分場の不足や環境基準の厳格化に伴ってその新しい利用法が求められている。これまで我々は、高炉スラグに含まれる SiO₂, Al₂O₃, CaO などの化学組成に着目し、化学的アプローチによってハイドロキシアパタイト-ゼオライト複合体¹⁾などの高付加価値材料へと変換するプロセスを開発してきた。本研究では、高炉スラグを原料として一段で CaO とメソポーラスシリカの複合体へと変換することに成功した^{2,3)}。また、得られた試料の CO₂ 吸着材としての応用を検討した。

2. 実験

高炉スラグを 3 mol/L のギ酸を用いて溶解させた。この溶液に細孔形成剤 Pluronic P123[®]を加え、100 °C で 24 h 加熱し、シリカの縮重合を促進させたのち、蒸発乾固して水分を取り除き、600 °C で焼成することにより、CaO-メソポーラスシリカ複合体 (slagCaO-MS) を合成した。ギ酸に代えて 3 mol/L 硝酸、3 mol/L 塩酸でも合成し、用いる酸の影響を調査した。

試料の構造は XRD, 窒素吸脱着測定, TEM, ²⁹Si MAS/NMR により、化学組成は EDX を用いて評価した。CO₂ 吸脱着性能は、TG-DTA を用い、10% CO₂/N₂ 流通下での質量変化を測定することで評価した。

3. 結果と考察

溶解剤としてギ酸を用いて合成した試料の XRD 測定では、高角度側に CaO(+CaCO₃)由来の回折パターンが、低角度側にメソポーラスシリカの規則配列に由来するピークが確認された。窒素吸脱着等温線は IV 型を示し、メソ孔の存在が確認された (Fig. 1(b))。BET 比表面積は 128 m²/g、BJH プロットより細孔径は 12.3 nm と見積もられた。TEM 観察からもやや無秩序配列した細孔を有するメソポーラスシリカ粒子と結晶性 CaCO₃ 粒子が確認された (Fig. 1(a))。さらに、SEM-EDX マッピングから、メソポーラスシリカには Al, Ca, Mg などの金属元素が取り込まれていることがわかった。一方で、溶解剤として硝酸や塩酸を用いた場合には多孔性の物質は得られず、結晶性の CaO 粒子もほとんど観察されなかった。

10% CO₂/N₂ 流通下、700 °C で CO₂ 吸着性能を評価したところ、硝酸や塩酸を用いて合成した試料にはほとんど CO₂ は吸着しなかった。一方で、ギ酸を用

いて合成した試料は可逆的に CO₂ を吸脱着できることが確認された (Fig. 2)。これは、炭酸化⇌脱炭酸化反応により可逆的に CO₂ 吸着が可能な結晶性 CaO 粒子が含まれていたためと考えられる。吸着材質量あたりの CO₂ 吸着量は 18.8 wt% であり、単位 CaO 重量あたりの CO₂ 吸着量 (0.469 g-CO₂/g-CaO) は、純粋な CaO (0.499 g-CO₂/g-CaO) と同等であり、スラグから合成したにも関わらず高い CO₂ 吸着能を持つことが示された。また、CO₂ 吸着量の大幅な低下なく少なくとも 10 回繰り返し再利用可能であった。

以上より、本研究では複雑な多成分系酸化物である高炉スラグを原材料とし、簡便なプロセスにより、高い CO₂ 吸着能と再利用性をもつ CaO-メソポーラスシリカ複合体を合成することに成功した。

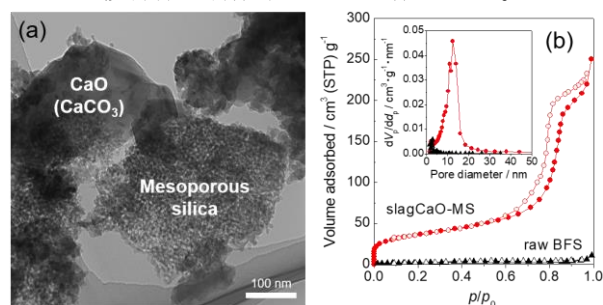


Fig. 1 (a) TEM image and (b) N₂ adsorption isotherm and the BJH pore size distribution of slagCaO-MS composite.

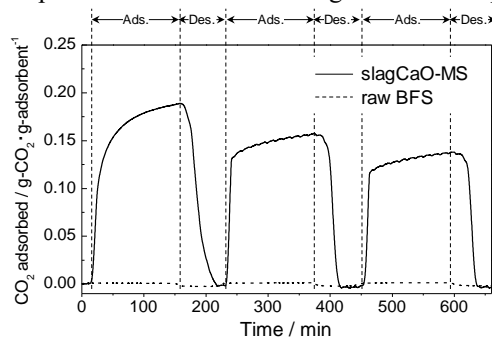


Fig. 2 CO₂ adsorption/desorption test using slagCaO-MS composite and raw blast furnace slag (BFS) (Adsorption: 700 °C in 10% CO₂/N₂, Desorption: 750 °C in N₂).

参考文献

- 1) Y. Kuwahara, T. Ohmichi, T. Kamegawa, K. Mori, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, 19, 7263 (2009).
- 2) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *Green Chem.*, 22, 3759, (2020).
- 3) 桑原泰隆、花木愛子、山下弘巳、特願 2020-023809.

*桑原泰隆 Tel: 06-6879-7458, Fax: 06-6105-5029

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

くわはらやすたか・はなきあいこ・やましたひろみ

A12 有機酸亜鉛塩を用いたメソポーラスカーボンの 無溶媒合成とその電気化学特性

(関西大エネ環) ○池本英貴・田中俊輔*

1. 緒言

電気二重層キャパシタ (EDLC) は、リチウムイオン電池や鉛蓄電池などの他の蓄電デバイスと比較して、高速充放電や高出力密度、長寿命などの利点を有し、電子機器のバックアップ電源などに実用化されている。EDLC の電極材としてミクロ孔豊富な高比表面積の活性炭が利用されてきたが、メソ孔性のカーボン (MC) が高レート特性を示すことから、電極材料以外に吸着剤や触媒担体としても応用されている。現在、MC 合成には主に賦活法や鋳型法が用いられているが、賦活剤の洗浄除去¹⁾や特殊な鋳型の合成とその除去が必要のため、プロセスの多段化や多量の廃液の発生などの課題がある。これに対して、最近では酸化亜鉛を鋳型として利用する無溶媒法が工程の少ない合成方法として提案・開発された²⁾。

本研究では、より高比表面積な MC 合成を目指して、原料にクエン酸亜鉛やグルコン酸亜鉛などの有機酸亜鉛塩をカーボン源と亜鉛源を兼ねる原料として利用し、無溶媒合成を行った。炭素化処理の過程において生成・成長する ZnO のサイズによる MC の細孔径制御について検討した。また、合成した MC の EDLC 特性を評価した。

2. 実験方法

2.1 有機酸亜鉛塩を用いた MC 合成

原料に有機酸亜鉛塩としてクエン酸亜鉛二水和物 (ZnCit : mp.334 °C)、グルコン酸亜鉛 *n* 水和物 (ZnGlu : mp.175 °C) を使用した。原料をろつぽに入れ、管状炉内で窒素雰囲気下950 °C で6h 炭素化処理を行った。このときの昇温速度 *X* を0.5, 1, 5, 10, 20 °C/min と変え、その生成物を「ZnCit-*X*」「ZnGlu-*X*」とした。また ZnCit-1 °C/min をクエン酸亜鉛の融点付近 (350 °C) で *T* 時間 (*T*=1, 3, 6) 保持した後、950 °C で6h 炭素化した生成物も合成した。

2.2 キャパシタセルの作製

合成した MC に導電材としてカーボンブラック (CB)、結着剤としてポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を質量比 MC : CB : PTFE = 8 : 1 : 1 になるように加え、混練・圧延して10 mm 角の電極カーボンシートを作製した。正負極の電極シート間にセパレータを配し、白金集電体で挟んで重ね合わせ、二電極セルを作製した。

2.3 評価方法

MC の物性評価に XRD 測定と窒素吸脱着測定 (77 K) を行った。EDLC 特性の評価に電池充放電装置 (北斗電工 (株) 製 HZ-5000) を使用した。デシケーター内で24 時間脱気したセルを用いて、1M 硫酸を電解質としてサイクリックボルタンメトリ (CV) 測定 (電位走査速度 : 1 ~ 100 mV/s)、定電流充放電測定 (電流密度 : 1 ~ 10 mA/cm²) を行った。比較にミクロ孔豊富な活性炭 (MSP-20N, 比表面積2300 m²/g : クレハケミカル) を用いた。

3. 結果と考察

3.1 有機酸亜鉛塩を用いた MC 無溶媒合成

ZnCit、ZnGlu を用いて本手法により合成した MC の多く

は、窒素吸脱着測定から1000 m²/g を超える高比表面積を有し、特に ZnCit-X では2000 m²/g を超え、ZnCit-10, 20 は3000 m²/g 近くにも達することがわかった。また、それらは2~10 nm のメソ孔を有することがわかった。XRD 測定結果からは Zn や ZnO を由来とするピークは見られず、アモルファスカーボンに見られる20~30度の (002) に対応するピークと45度付近のブロードなピークが見られた。以上より、有機酸亜鉛塩を不活性雰囲気下で熱処理するのみの操作で高比表面積な MC が得られることがわかった。昇温中に原料中の Zn から ZnO が生成され、ZnO と炭素骨格の酸化還元反応などにより ZnO は再び Zn に還元され、950 °C での温度保持によって Zn (bp.907 °C) は蒸発除去されたと考えられる。また、この過程で生成する ZnO がメソ孔形成の鋳型として働き、ZnO のサイズに応じてメソ細孔径が変化すると考えられる。

昇温速度に比例して比表面積と2~10nm の細孔容積は増加し、ZnCit-10, 20ではおよそ5 nm のメソ細孔容積の増加が確認された。しかし、細孔容積や比表面積の増加の一方で、収量低下や細孔径分布の広がりが見られた。融点付近で温度を保持した場合では、高相対圧での吸着量減少と5~40 nm の細孔の減少が見られた。また、950 °C での保持時間を延長することによって、比表面積はさらに増加 (~200 m²/g) した。以上より、昇温速度や温度保持などの条件が炭素化骨格内での ZnO ナノ粒子の粒子成長に影響を及ぼすことが示唆された。

3.2 電気化学測定

CV 測定結果より電位走査速度1 mV/s での静電容量はZnCit-1で72.0 F/g であったのに対して、ZnCit-10では111.0 F/g を示した。ZnCit-10は100 mV/s においても69.9 F/g と高い静電容量を示し、定電流充放電測定の結果から得られたレート特性も高かった。また高電位走査速度における静電容量とレート特性はミクロ孔性の MSP-20N と比較しても高かった。これは昇温速度の増加による比表面積の増加と、ZnCit-X における5 nm 付近のメソ細孔容量の増加が要因であり、その結果、電解質の拡散性が向上したためであると考えられる。

Table 1 細孔特性と静電容量

	S _{BET}	V _T	V _{micro}	V _{meso}	C _{100mV/s}	C ₁₀₀₁ [*]
	[m ² /g]	[cc/g]	[cc/g]	[cc/g]	[F/g]	[%]
ZnCit-1	2105	1.29	0.91	0.30	32.2	44.7
ZnCit-10	2860	2.60	1.21	1.01	69.9	63.0
MSP-20N	2310	1.00	0.92	0.06	23.2	27.8

^{*}容量保持率 : 1mV/s に対する100mV/s の静電容量の保持率

参考文献

- 1) Morishita, T. *et al.*, *Carbon* **48** (2010) 2690-2707.
- 2) 池本英貴ら, 第33回日本吸着学会研究発表会 P-42 (2019)

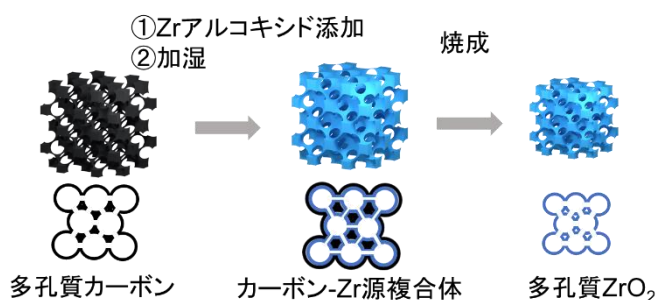
田中俊輔 E-mail: shun_tnk@kansai-u.ac.jp
いけもと ひでたか, たなか しゅんすけ

(早大先進理工^A・早大材研^B)○小井沼 巖^A・松野 敬成^A・和田 宏明^A・下嶋 敦^{A,B}・黒田 一幸^{A,B*}

1. 緒言 多孔質 ZrO_2 は、 ZrO_2 由来の高い化学的・熱的安定性、高い耐腐食性、酸塩基活性などの優れた特性を活かし、種々の応用が研究されている¹⁾。用途に応じた細孔径の制御が重要であり、直径数 nm では CO の水素化反応の触媒²⁾や Cr(VI) イオンの吸着・除去材³⁾など、数十 nm ではタンパク質の分離・精製材⁴⁾など、数百 nm では排ガス中の PM 燃焼の触媒担体⁵⁾などの応用が期待される。これまでに直径数 nm あるいは数百 nm スケールでは均一な細孔を有する多孔質 ZrO_2 の合成が報告されている¹⁾。しかし、これらの中間となる細孔径数十 nm の多孔質 ZrO_2 の作製は極めて少ない。既往研究^{6,7)}ではシリカナノ粒子が規則的に配列したシリカコロイド結晶を鋳型として用いているが、細孔径がよく制御された規則的な多孔質 ZrO_2 の合成は達成されておらず、細孔構造制御は課題である。

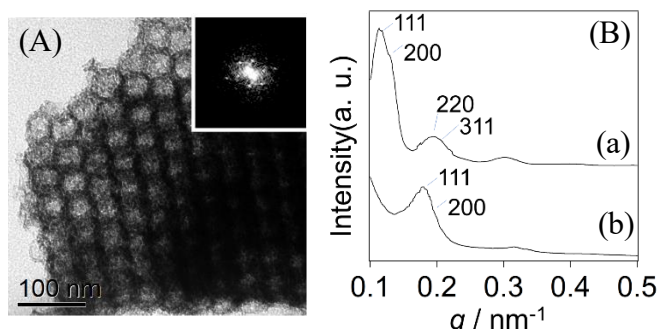
本研究では、規則細孔を有する多孔質カーボンとジルコニウムアルコキシドを用いて、カーボン表面での均一な加水分解による多孔質 ZrO_2 の合成を試みた。その結果、細孔径約 40 nm の規則細孔を有する多孔質 ZrO_2 の合成に成功したことを報告する。

2. 実験 既報⁸⁾を参考に、球状シリカナノ粒子を作製し、乾燥、焼成することで粒子が規則配列したシリカコロイド結晶を作製した。続いて、シリカコロイド結晶の粒子間隙にスクロース水溶液を導入し、重合、炭化させたのち、2M NaOH aq. でシリカを除去することで多孔質カーボンを作製した。多孔質カーボンの細孔にジルコニウム(IV)ブトキシドのブタノール溶液を導入し、一定湿度下での加熱により加水分解・重縮合させ(カーボン-Zr 源複合体)、最後に焼成することで、多孔質 ZrO_2 を合成した(Scheme 1)。比較としてシリカコロイド結晶を鋳型に用い、同様のジルコニウム源を粒子間隙に導入、焼成し、2M NaOH aq. で鋳型を除去して多孔質 ZrO_2 の合成を試みた。

Scheme 1 多孔質 ZrO_2 の合成スキーム

3. 結果 電子顕微鏡像、T-SAXS パターンおよび窒素吸脱着測定結果から細孔径約 65 nm の球状細孔が fcc 配列した多孔質カーボンの作製を確認した。多孔質 ZrO_2 の TEM 像(Fig. 1a)および T-SAXS パターン(Fig. 1b)から、多孔質カーボンの fcc 構造を反映していることを確認した。T-SAXS パターンのピークシフトから構造周期が多孔質カーボンより 40 %程度減少したことを確認した。XRD パターンから、 ZrO_2 の結晶相は準安定の正方晶であり、シェラー式からその結晶子サイズは数 nm 程度と算出された。以上より、約 40 nm の均一な球状細孔が規則的に配列した多孔質 ZrO_2 の作製を確認した。これは Zr アルコキシドの加水分解・重縮合によって多孔質カーボンの細孔壁が均一に被覆されたためと考えられる。

既往研究^{6,7)}と同様にシリカコロイド結晶を鋳型として用いた結果、鋳型除去時に細孔構造が崩壊し、鋳型の構造を反映した多孔質 ZrO_2 は得られなかった。高規則性の多孔質 ZrO_2 の合成には、多孔質カーボンの利用が重要であることが示された。

Fig. 1 (A) 多孔質 ZrO_2 の TEM 像と FFT 像(inset) (B) T-SAXS パターン: (a)多孔質カーボン、(b)多孔質 ZrO_2

4. 参考文献

- 1) D. Gu and F. Schüth, *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43, 313. 2) W. Li et al., *Langmuir* **2008**, 24, 8358. 3) F. Huang et al., *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, 3, 3315. 4) Y. Ge et al. *Anal. Chem.* **2010**, 82, 7193. 5) M. Shuhua et al., *Catal. Sci. Technol.* **2013**, 3, 2958. 6) X. Zheng et al., *Chem. Mater.* **2014**, 26, 5700. 7) M. A. Snyder et al., *Langmuir* **2017**, 33, 6601. 8) K.-M. Choi and K. Kuroda, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10933.

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp, FAX: 03-5286-3199

○こいぬまげん・まつのたかみち・わだひろあき・しもじまあつし・くろだかずゆき

(東大院工) 大西貴子・○伊與木健太・大久保達也・脇原徹*

1. 緒言

フッ化物添加条件下により合成されたゼオライトは、欠陥が比較的少なく、ハイシリカ組成の生成物が得られやすいことから、疎水性や耐久性の向上が期待される¹。しかしながら、一方で粒子径の制御が難しく、粗大な粒子が得られる傾向にある²。ゼオライトの粒径制御法としては、粉碎再結晶化によるトップダウン法³も知られているが、本研究では、水熱合成条件を多段階に変化させることによる粒径制御を試みた。対象は最もシンプルな系のひとつとして、臭化テトラプロピルアンモニウム (TPABr) を用いるシリカライトー 1 の合成を選択した。

これまでに我々のグループでは、多段階制御の例として、ZSM-5 を低温である程度結晶化させた後に、高温でさらに加熱する二段階加熱を報告している⁴。高温処理のオストワルド成長に起因する粒径の増大を抑制しつつ、欠陥の低減や Al の骨格への導入が可能である。また、冷却し、一度反応を止めた上での途中攪拌法によってもモルデナイトの結晶化が促進されることも報告している⁵。途中攪拌により固液の接触が促進されていると考えている。本研究では、合成条件が粒子径に与える影響を水熱処理温度、原料の $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比、攪拌条件において調査し、上記の研究に着想を得て多段階合成法を提案する。

2. 実験

2-1 合成条件が粒子径に与える影響

蒸留水と TPABr、フッ化アンモニウム (NH_4F)、ヒュームドシリカを混合し、 200°C にて水熱処理を行った。反応混合物組成は、 SiO_2 : 0.08 TPABr: 1.0 NH_4F : 100 H_2O を標準とした。フッ化ナトリウムおよび水酸化ナトリウムを用いたもの、合成温度、攪拌条件、原料濃度を変化させ、粒径への影響を調べた。

2-2 多段階合成による粒子径制御

2-1 と同様に調製した混合物をオートクレーブに入れ、所定の温度にて x 時間加熱後、室温まで冷却したのち、ポリプロピレンボトルを用いて 70°C で y 時間処理し、再びオートクレーブに移し所定の温度で z 時間水熱処理を行った。

2-3 生成物の評価

生成物の評価は XRD、SEM、NMR、窒素吸脱着測定により行った。

3. 結果と考察

XRD パターンより、いずれの合成条件においても結晶性が高く不純物のないシリカライトー 1 が得られていることを確認した。水酸化物法と比較してフッ化物法においては粒径が大きく増大し、また温度などの条件を変えた場合においてもほとんど変化せず、数十マイクロメートルの粒子が得られることが分かった (図(a))。一方、(i) 高温処理、(ii) 攪拌及び低温処理、(iii) 高温処理の三段階合成により、粒子径を減少させることが可能であることを見出した(図(b))。各段階において、(i) 核生成の促進、(ii) 物質拡散および固液接触の促進、(iii) 結晶化の完了の役割を担っていると考えられる。各合成段階における処理条件の影響は当日詳しく報告する。3 段階法により得られた生成物は、 ^{29}Si MAS NMR によるシラノール欠陥の評価、窒素吸脱着における細孔容積の評価において、1 段階合成品と同等であった。

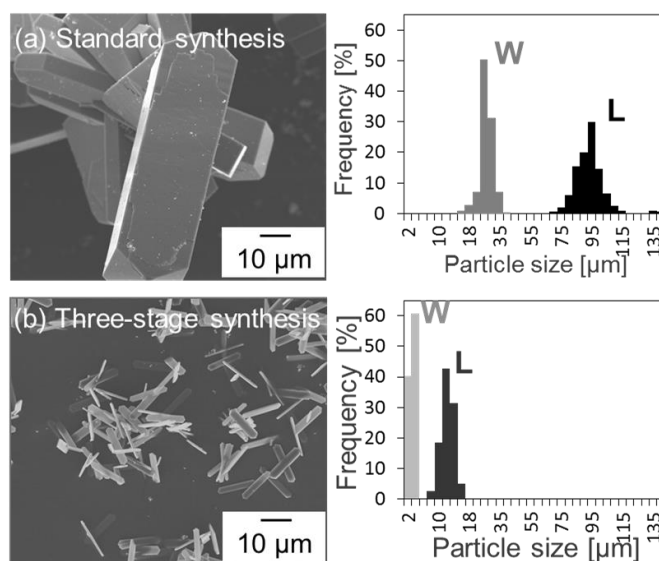


図 (a) 1 段階合成法と(b) 3 段階合成法により得られた生成物の SEM 像と粒子径分布 (複数の SEM 像から計測、W: width, L: length)

1. O. Larlus and V.P. Valtchev, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 881–886.
2. H. Jon et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **2006**, 89, 88–95.
3. T. Wakihara et al., *Cryst. Growth. Des.*, **2011**, 11, 5153–5158.
4. M. Deguchi et al *Microporous Mesoporous Mater.*, **2018**, 270, 200–203.
5. C.-T. Chen et al., *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, 20304–20313.

*脇原徹 E-mail: wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp
おおにしたかこ・いよきけんた・おおくぼたつや・わきはらとおる

1 緒言

TO₄ 四面体 (T=Si, Al) の規則的ネットワークからなるゼオライトの耐熱/耐水熱耐久性は、その結晶構造の種類および Si/Al 比のほかシラノール欠陥 (Si-OH) に左右される。これは、ゼオライトの構造崩壊がシラノール欠陥や Brønsted 酸点 (Al-(OH)-Si) に由来するプロトンおよび細孔内に吸着した水分子によって引き起こされる T-O-T 結合の加水分解に起因するためである。すなわち、シラノール欠陥が少なく Si/Al 比が高いほど、ゼオライトの水熱耐久性は向上する。Si/Al 比の高いゼオライトを合成するには、テトラプロピルアンモニウム (TPA) などの有機構造規定剤を使用するのが一般的だが、複雑なカチオン性有機化合物はコストが高い上に電荷補償による欠陥生成の原因となる。また、これらの化合物は高温塩基性条件で分解するため、装置効率の向上につながる合成の高速化に寄与する高温での合成^[1]も困難である。一方、電気的に中性な 1 級アルコールの存在下で合成された ZSM-5 ゼオライトは、電荷補償に起因するシラノール欠陥が少なく、高温条件でも安定である^[2]。さらに、近年の研究でアルコールを用いて合成した ZSM-5 が特異な触媒性能を示すことも報告されている^[3]。以上の背景より、本研究では熱的に安定な 1-ブタノールの特徴を利用し比較的高温 (200 °C) での合成を行うことで ZSM-5 を高速合成し、その水熱耐久性を検証した。

2 実験

イオン交換水、50% 水酸化ナトリウム水溶液、硝酸アルミニウム九水和物、1-ブタノールを 25 °C で 1 時間攪拌したのち、Ludox[®] HS-40 コロイダルシリカを滴下し、モル組成 SiO₂: 0.011 Al₂O₃: 0.30 NaOH: 0.75 1-ブタノール: 30 H₂O の出発反応混合物を調製した。これを 25 °C で 18 時間攪拌したのち、種結晶 (東ソー HSZ-820NHA、Si/Al=11) を SiO₂ に対し 10 wt% 添加して 200 °C で 10 分~4 時間水熱合成し、特に合成時間 4 時間のサンプルを BuOH-ZSM-5 とした。また、比較のため、TPA を使用した合成 (180 °C、24 時間) も実施し、得られたゼオライトを TPA-ZSM-5 とした。水熱耐久試験は、2 種類の ZSM-5 をイオン交換処理によりプロトン型とし、高温で 10 vol% の水蒸気を含む空気を 3 時間流通することにより実施した。

3 結果及び考察

図 1(a) に結晶化曲線を示す。相対結晶化度は合成開始 1 時間で上昇をはじめ、2 時間を経過したところでほぼ 100% となり、1-ブタノールを用いることにより高結晶化度の ZSM-5 が得られることが示された。この高速合成は、4 級アンモニウムカチオンが分解するような高温 (200 °C) での合成により実現した。なお、出発反応混合物中に種結晶を添加しなかった場合、結晶化が遅くなるとともに α -クオー

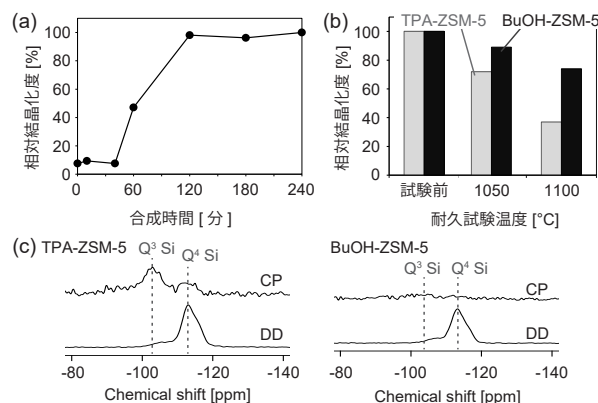


図 1 (a)1-ブタノール存在下での ZSM-5 ゼオライト合成の結晶化曲線と (b) 水熱耐久試験結果、(c)²⁹Si MAS NMR 測定結果

ツの副生が確認された。合成において 1-ブタノールを使用しなかった場合には合成開始後 12 時間経過しても結晶化度が 67% にとどまり、結晶化度の高い ZSM-5 は得られなかった。窒素吸着測定より算出したミクロ孔容積は 0.16 cm³ g⁻¹ であり文献などで報告されている値と一致した^[4]。ICP-AES により測定した Si/Al 比は 26 だった。

次に、プロトン化したサンプルの水熱耐久試験を実施した (図 1(b))。TPA-ZSM-5 の結晶化度は 1100 °C での耐久試験後に大きく減少するのに対し、BuOH-ZSM-5 の結晶化度は同様の条件で 74% を保っている。さらに、²⁹Si MAS NMR 測定を行ったところ、TPA-ZSM-5 に存在するシラノール欠陥が BuOH-ZSM-5 にはほとんど存在しないことが示された (図 1(c))。シラノール欠陥はゼオライトを親水性にする効果があり、プロトンの触媒作用も相まってゼオライトの骨格 Al 原子の脱離を誘起するため、欠陥の多寡が水熱耐久性の良否に影響していると考えられる。

4 結言

本研究では、TPA の代わりに 1-ブタノールを用いて高い結晶化度の ZSM-5 を最短 2 時間で合成することに成功した。1-ブタノールを用いることで 4 級アンモニウムカチオンが分解するような高温での合成を実現した。さらに、BuOH-ZSM-5 のシラノール欠陥が TPA-ZSM-5 よりも少なく、このため優れた水熱耐久性をもつことを示した^[5]。

[1] Z. Liu et al., *Inorg. Chem. Front.* **2019**, 6, 14–31. [2] T. Sano et al., *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1997**, 105, 1771–1778. [3] T. Biligetu et al., *J. Catal.* **2017**, 353, 1–10. [4] K. Iyoki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 3931–3938. [5] T. Yoshioka et al., *Chem. Lett.* **2020**, 49, 1006–1008.

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

よしおかたつし・りゅうしんとう・いよきけんた・さのつねじ・おおくぼたつや・わきはらとおる

A16 High-Pressure Synthesis and Processing of Zeolites

(東大院工) ○劉振東*・Che Tan・佐藤陸・米澤泰夫・大久保達也・脇原徹*

Introduction

Hydrothermal synthesis of zeolites is a complex process governed by both thermodynamic and kinetic factors. To prepare tailor-made zeolites as well as to discover new structures, a number of parameters, such as synthesis temperature, composition of synthesis precursor and choice of raw materials, have been extensively studied; and, these parameters have proven critical to the synthesis outcome.^[1] As an important variable, however, pressure is not considered independent, because the hydrothermal synthesis of zeolites is typically carried out under autogenous pressure that is dependent upon synthesis conditions.^[2] On the other hand, high-pressure techniques have experienced a fast development in the syntheses of various materials other than zeolites, for example, artificial diamond, cubic boron nitride and novel superconductors.^[3] From a fundamental point of view, intermolecular distances decrease upon compression, leading to a rise in the kinetic energy of the electrons.^[4] Consequently, high pressure sometimes induces phase changes or changes of reaction pathways that could not take place under ambient conditions. Nevertheless, few studies have been targeted on the high-pressure synthesis and processing of zeolites. We herein present a detailed investigation on hydrothermal synthesis of zeolites under external high pressures.^[5]

Results and Discussion

A warm isostatic press (WIP) apparatus was employed, where the synthesis was performed under different external pressures with otherwise identical conditions to those under autogenous pressure. This design allowed us to manipulate the reaction pressure independently, to distinguish the effect of external pressure on the crystallization of zeolites in the water-mediated environment. Compared with the synthesis under autogenous pressure, unique crystallization behaviors such as accelerated crystallization, product shift from high framework density (FD_{Si}) to low FD_{Si} , and the formation of Na-only LSX were observed, indicating that pressure could exert influences on both kinetic and thermodynamic aspects of zeolite crystallization (Figure 1). We also

studied the effect of high hydrostatic pressure on the reconstruction of mesopores in ultrastable Y (USY) zeolite in amphiphilic-molecules-containing alkaline solutions. Upon elevating the pressure, the rate of mesopore reconstruction was accelerated, and the average size of the mesopores directed by the self-assembly of the amphiphilic molecules decreased. High-pressure processing thus opens up a new method to precise control the mesopore size in USY zeolite over a wide range.

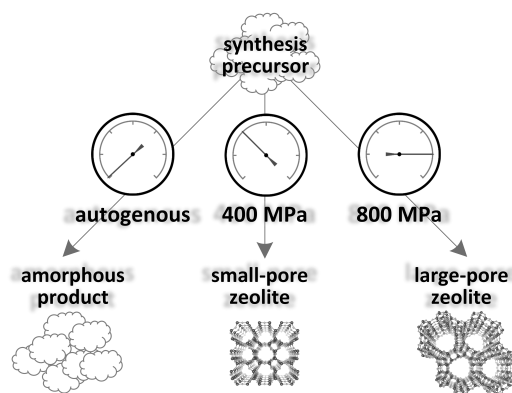


Figure 1 | Unique crystallization behaviors of zeolite synthesis under high pressures. The syntheses were carried out at 80 °C for 1 h with precursors of the same composition, but under different pressures. (Adapted from Ref. 5 with permission from The Royal Society of Chemistry.)

Conclusions

The function of pressure has long been overlooked in the hydrothermal synthesis as well as the post-synthesis processing of zeolites. In this study, we demonstrated that external high pressure can greatly affect the self-assembly behaviors involved in the zeolite crystallization and thus holds potential to be exploited for new discoveries in design and synthesis of zeolites.

References

- [1] M. E. Davis, *Nature*, **2002**, 417, 813-821.
- [2] H. Robson, *Verified Syntheses of Zeolitic Materials*, **2001**, pp. 45-46.
- [3] V. Schettino, R. Bini, *Chem. Soc. Rev.*, **2007**, 36, 869-880.
- [4] J. Haines, J. Léger, G. Bocquillon, *Annu. Rev. Mater. Res.*, **2001**, 31, 1-23.
- [5] C. Tan, Z. Liu, Y. Yonezawa, S. Sukenaga, M. Ando, H. Shibata, Y. Sasaki, T. Okubo, T. Wakihara, *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 2811-2814.

*劉振東 Email: liuzd@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

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

りゅう しんとう、たん ちえ、さとう りく、やすお よねざわ、
おおくぼ たつや、わきはら とおる

(産総研) ○長瀬多加子・宮川正人・西岡将輝

1. 緒言

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⁾をゼオライト合成に応用し、テンプレートフリー条件でのメソポーラス LTA ゼオライトの合成に成功している。²⁾ 本発表では、本装置を用い LTA ゼオライト組成の原料スラリーを出発原料としたゼオライト合成を行い、原料スラリーの予攪拌時間や水の添加比によるゼオライトの晶相変化とメソ～マクロスコピックな構造変化について報告する。

2. 実験

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 = 4:1:1:54, 100 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 4.35 mm φ 肉厚 1 mm の PFA 管に流して 2.45GHz の磁界加熱、設定温度 140 °C において、50 秒間加熱し、回収を行った。回収サンプルは水洗・遠心分離し、未加熱状態で蒸留水に分散して TEM 像観察試料を作製した。更に、室温～40°C 以下で加熱乾燥した粉末試料について PXRD パターンを測定した。また窒素吸着特性は、前処理としてサンプルを 150°C にて 24 時間真空加熱して測定を行った。

3. 結果および考察

Table 1 に原料スラリー濃度及び流通式マイクロ波加熱による合成条件と得られたゼオライト相を示す。Table 1 に示すように、140 °C 設定 50s 前後の合成条件で、H₂O/Si モル比 54 のスラリーを用い合成を行うと、得られる結晶相は LTA と SOD の混相であったのに対し、更に水添加して H₂O/Si モル比 100 前後とし、5 日以上予攪拌を継続したスラリーを用いて合成を行うと FAU が単相で得られた。この結晶相の相違は、この系に於いて FAU がより安定な相であり、LTA, SOD のような準安定相の結晶化に要する濃度勾配が水添加や予攪拌中の核形成の進行によって得られなくなるためと推測される。

Fig.1a に得られた FAU サンプルの PXRD パターンを示す。FAU 単相であるが、ピークがかなりブロードであり、結晶子径(計算値)は 12 nm 程度であった。TEM 像によるとマクロスコピックには、50-100 nm 径粒子の凝集塊である(Fig.1b)。Fig.1c は Fig.1b の部分拡大像であるが、各々の粒子は更に 20 nm 以下の微結晶で構成されており、PXRD パターンによる結晶子サイズが小さいのはアモルファスを含むからではなく、結晶サイズに起因していると考えられる。窒素吸着測定から計算される比表面積は BET 法で 440 m²/g Langmuir 法で 510 m²/g あり、ミクロ孔容積(P/Po = ~0.1)が 0.17 cm³/g あることから、フォージャサイト微結晶のゼオライト孔が有効に機能していると考えられる。BJH 法で計算されたメソ～マクロ細孔径分布曲線には、10.5 nm と 59.5 nm にピークが認められ、メソ孔(2-

50 nm 径)及びマクロ孔 (50-190 nm 径)の細孔容積は、其々 0.38cm³/g, 0.62 cm³/g であった。これらは、Fig.1b,1c の凝集構造によって発現していると考えられる。このような微結晶が凝集した多孔体粒子は、流通式マイクロ波加熱で LTA ゼオライトを合成した場合にも認められており²⁾ 流通式合成で有機添加剤等を使用することなくメソ～マクロポーラスな凝集粒子が得られるのは室温での予攪拌中や急速加熱によって形成された微粒子が急速に冷却され、粒子の溶解・再成長が抑止されるためであると考えられる。

以上の結果から、流通式加熱合成法を用いることにより有機添加剤などを添加せず、主原料のみのスラリーを用いてメソ～マクロポーラスな無機多孔体の形成が可能となり、更に、ポアサイズや結晶性のコントロール範囲も広げられると期待される。

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, Micropor Mesopor. Matter.2020, DOI:10.1016/j.micromeso.2020.110375

Table 1. Condition of the syntheses and the products

Sample Name	Mother slurry*		Condition of heating		Products
	H ₂ O/Si	Aging (d)	Temp. (°C)	Time (s)	
A	54	2	140 ± 3	50	SOD, LTA
B	100	5	140 ± 3	50	FAU

*Na:Al:Si=4:1:1

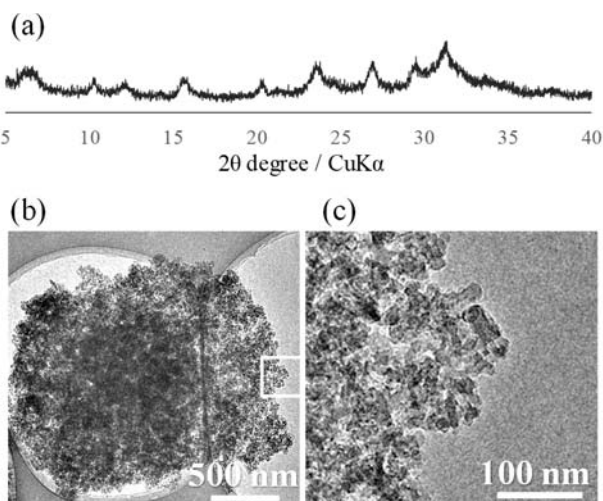


Fig. 1. The FAU-zeolite sample obtained by MW assisted synthesis at 140 °C for 50 s. (a) PXRD pattern of the as-synthesized sample. (b) TEM image of the FAU particles of 50-100 nm. (c) Enlarged image of Fig.1b. Each particle consists of crystal grains smaller than 20 nm.

*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

(山形大工^A・山形大院理工^B) (学) 萬羽陽一^A・樋口健志^{B*}

1. 緒言

マイクロ波は媒体内部に浸透して媒体自身を発熱させるため、熱伝導に比べて急速で均一性の高い加熱手段として化学合成に利用されている。その中には通常速度論では説明しにくい反応が得られたとしてマイクロ波の非熱効果を示唆する報告[1,2]もある一方で、熱的効果で説明できるとする反論[3]もある。そうした非熱効果の検証の一つとして、本研究では結晶性多孔質体である LTA ゼオライトをマルチモードのマイクロ波で加熱合成した。その際のマイクロ波出力および累積の照射エネルギーがゼオライトの収率および結晶化度に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

LTA ゼオライトの Al 源、Si 源としてそれぞれアルミニウムイソプロポキシド(AIPD)、テトラエトキシシラン(TEOS)を用いた。これらと NaOH、H₂O および構造規定剤として水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAOH)をモル比 Al₂O₃ : 2SiO₂ : 0.5Na₂O : 4.5TMAOH : 28H₂O で混合し、加水分解・重縮合した。得られた前駆体溶液を、2.45 GHz マルチモードマイクロ波照射装置(EYELA, MWO-1000S)を用いて還流・攪拌しながら一定出力で加熱して LTA ゼオライト懸濁液を得た。洗浄・乾燥恒量後の重量から収率を求め、粉末 X 線回折法(XRD)で結晶化度を評価した。マイクロ波出力と照射時間の積を累積の照射エネルギーとした。

3. 実験結果および考察

3.1. マイクロ波出力の収率への影響

マイクロ波出力および照射エネルギーによる収率への影響を Figure 1 に示す。500 W では長時間の照射で収率が減少したことを除いて、いずれも概ねシグモイド型に増加した。照射中の溶液温度は出力に依らず 369 K 付近であったが、Figure 1(a)に表れているように出力が高いほど収率の上昇が速くなった。しかし同じ照射エネルギーで比較すると、Figure 1(b)に表れているように出力が高い条件はむしろ低収率となる傾向を示した。

3.2. マイクロ波出力の結晶化度への影響

マイクロ波出力および照射エネルギーによる結晶化度への影響を Figure 2 に示す。Figure 2(a)のフィッティングには Eq. (1) のシグモイド型関数を用い、Figure 2(b)では t_0 をそれぞれ照射エネルギー E [MJ]、結晶化開始エネルギー E_0 [MJ] に置き換えて同様にフィッティングした。

$$x = \{1 - \operatorname{sech} a(t - t_0)\} \times 100 \quad (1)$$

a : フィッティングパラメータ, t : 照射時間 [min], t_0 : 結晶化開始時間 [min], x : 結晶化度 [%]

Figure 2(a)ではマイクロ波出力が高いほど a は増加し t_0 が減少したことから、出力は結晶化を速く進行させるといえる。一方 Figure 2(b)では出力に対する a と E_0 の変化は明確でないことから、結晶化の進行は出力よりも累積

の照射エネルギーによって支配されているとみることができる。

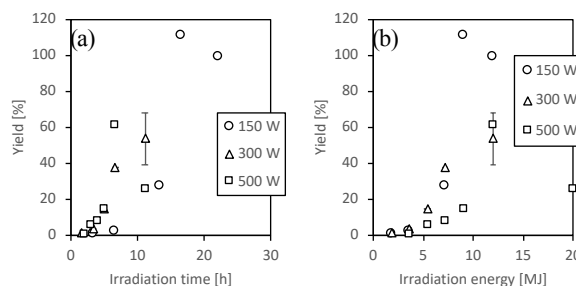


Fig. 1 Yield of LTA versus (a) irradiation time and (b) irradiation energy of microwave. Error bars denote maximum and minimum of 300 W at 11.1 h

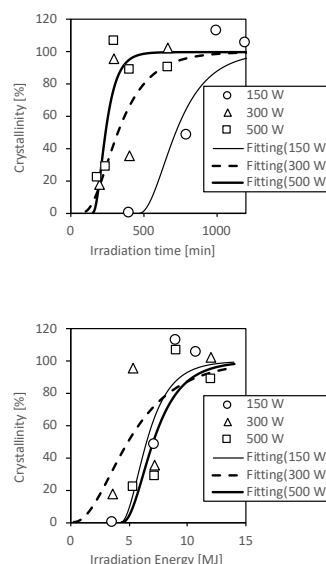


Fig. 2 Crystallinity of LTA versus (a) irradiation time and (b) irradiation energy of microwave

【参考文献】

- [1] Xu, X., W. Yang, J. Liu and L. Lin; "Synthesis of NaA zeolite membrane by microwave heating," *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 241–249 (2001)
- [2] Gharibeh, M., G.A. Tompsett, K.S. Yngvesson and W.C. Conner; "Microwave Synthesis of Zeolites: Effect of Power Delivery," *J. Phys. Chem. B*, **113**, 8930–8940 (2009)
- [3] Kappe, C.O., B. Pieber and D. Dallinger; "Microwave Effects in Organic Synthesis: Myth or Reality?," *Angew. Chemie Int. Ed.*, **52**, 1088–1094 (2013)

*樋口健志 higuchi@yz.yamagata-u.ac.jp

まんばよういち・ひぐちたけし

【緒言】 ゼオライト様多孔質結晶として、ガリウムリン酸塩(GaPO₄)系が知られる。GaPO₄ 多孔質結晶には複数の構造が知られるが、固体酸性質・イオン交換能の欠如、有機構造指向剤(OSDA)の焼成除去に伴う骨格構造の崩壊が起きやすい、等のために関心が薄く、その基本特性の解明や用途開発は遅れている。

アルミノケイ酸塩と同様に GaPO₄ 系でも LTA 型(以下、GaPO₄-LTA と略記) [1]が合成可能である。GaPO₄-LTA の合成は OSDA とフッ化物イオンが不可欠であり、酸性環境から得られる。OSDA として di-*n*-propylamine (DPA) が代表的であるが、クラウンエーテルでの合成例も存在する[2]。DPA による合成では、図 1 のように DPA が八員環(8R)に、F-イオンが二重四員環(D4R)内に存在する[3]。Ga-O 及び P-O 結合距離はそれぞれ約 1.85, 1.48 Å であるため、D4R は歪んでいる。この GaPO₄-LTA に我々は目的を絞り、その合成条件や基本特性解明の研究を行ってきた。本発表では、これまでに得られた結果をまとめ、その特徴を俯瞰的に議論する。

【合成と基本特性】 合成溶液は IZA レシピを参照し、

1 Ga₂O₃ : 1 P₂O₅ : 1 HF : 6.5 DPA : 75 H₂O

を基本組成として設定した。140 °C, 24 時間の静置加熱により GaPO₄-LTA は得られる。合成後の試料を大量の水で洗浄し、未反応ゲルを除去しようとする、結晶構造が崩壊し、立方体の外形が維持された非晶質粒子になった[4]。この際、結晶内 DPA も洗い流されることが TG-DTA 測定により確認され、焼成と同様の効果が生じた。ただし、水洗では粒子全体に渡るマクロ孔の形成が特徴である。このため、以降の分析は可能な限り少量の水で水洗した試料が対象である。

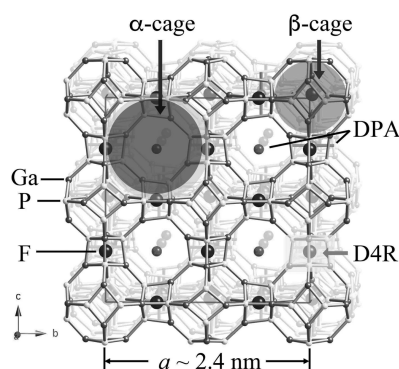


図 1 GaPO₄-LTA の結晶構造

【合成溶液のモル比の影響】 DPA 量を $0 \leq \text{DPA}/\text{Ga}_2\text{O}_3 \leq 6.5$ で変化させると、DPA が少ない方から順にα-石英様 GaPO₄, GaPO₄·2H₂O, GaPO-34A [5], GaPO₄-LTA と多彩なリン酸ガリウム結晶相が出現する。他方、H₂O や HF 量は図 2 のように、結晶相の変化よりも GaPO₄-LTA 結晶のサイズに影響を与え、H₂O が少なく、HF が多いと結晶サイズが小さくなる。試料収量は HF, H₂O 量に依存せずほぼ一定だったので、生成結晶数の増減にこれらの因子に寄与し、F-イオンは結晶核の数を増す効果がある。一方、H₂O 量依存性は、AlPO₄-5 でも同様の振る舞いが知られ、濃密溶液では結晶核が発生し易いと言える。

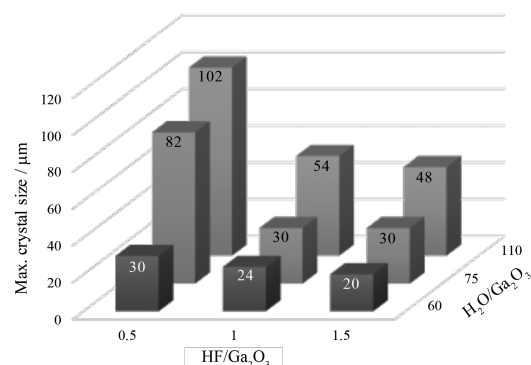


図 2 GaPO₄-LTA 立方体結晶の一辺の最大サイズと HF, H₂O 量の相関

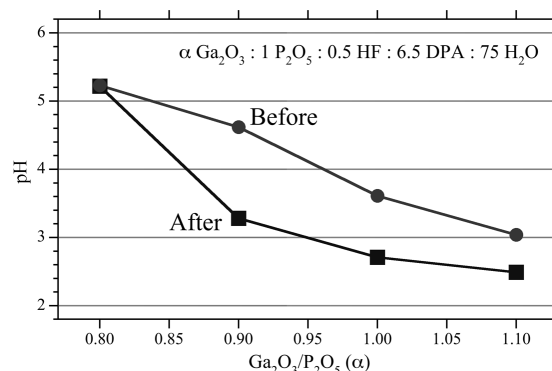


図 3 合成前後の水溶液の pH とその Ga₂O₃/P₂O₅ 依存性

表 1 原料組み合わせと水溶液形態 (Y:有, N:無)

Components of solutions				Solution form
Ga ₂ (SO ₄) ₃	acid type	DPA	HF	
Y	H ₃ PO ₄	Y	N	Gelation
Y	H ₃ PO ₄	Y	Y	Gelation
Y	H ₂ SO ₄	Y	Y	Clear
N	H ₃ PO ₄	Y	N	Immiscible
Y	H ₃ PO ₄	N	Y	Clear

合成溶液の $\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{P}_2\text{O}_5$ 比も、最終生成物に影響を与えるが、最も特徴的なのは反応前後の溶液 pH である。リン酸・フッ酸は酸、DPA はアルカリとして作用し、Ga 源は中性な $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ の利用であるため、各原料が混合溶液内で独立に働くならば、図 3 内のモル比では pH ~ 7 となり、かつ Ga 量に依存しないはずである。しかし、実際の pH は図 3 のように 7 未満であり、Ga 源増加と共に下がる。合成後は更に下がる。表 1 のように、Ga の存在時に DPA は溶液に溶解し、また、ゲル化するのは Ga 源、P 源及び DPA の三者が共存する場合のみであることから、DPA と Ga 源、P 源によるネットワークが合成前に既に形成され、これが pH にも寄与していると考えられる。

【 ^{31}P MAS NMR】 結晶学的には LTA 構造では P 原子等価位置は 1 種類しか存在せず、NMR にもそれが反映されて、1 本のピークとなることが予測される。しかし、実際には図 4 のように 2 個のピークが現れる。先述のように $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$ 合成では合成後の水洗により非晶質相が生じやすく、非晶質相のみの場合、その NMR は半値幅の広い -7 ppm のピークのみ出現する。そこで、3 成分によるフィッティングを行うと、実験結果とかなり良い一致を得た。このとき、先の 2 成分の面積強度比は 1:5.4 となり、2 成分出現の起源が 8R の 4 個の P 原子のうち 1 個が DPA の影響により非等価と考える既報文献[3]のモデルでは説明出来ない。 $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ CP MAS NMR スペクトルは図 4 と基本的に変わず、Ga 原子欠陥に起因する $\equiv\text{P-OH}$ の形成でもなく、現段階では説明が出来ていない。非晶質成分も含めたフィッティング結果を踏まえ、合成後の回収固相中の $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$ 量は 70~80%と見積もられた。

【Ga K 吸収端 X 線吸収分光 (XAS) スペクトル】 アルミノケイ酸塩型ゼオライトでは Al, Si の軽元素から構成されることもあり、その吸収端エネルギー(2 KeV 弱)では水による X 線吸収が非常に強い。このため、ゼオライト合成溶液に対する XAS スペクトル測定は非常に困難である。Ga は K 吸収端が約 10 KeV にあり、水の吸収がほぼ無視できるために、溶液内の局所構造を評価することが原理的に可能である。図 5 は KEK PF-NW10A にて測定した $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$ 及びその合成溶液の X 線吸収端近傍スペクトル(XANES)である。一般に XANES ピークは定性的には高エネルギー側であるほど対象原子(イオン)の酸化数が高い。合成溶液のピーク(10377 eV)が結晶相と比べて相対的に高エネルギー側に位置するのは、結晶相では Ga-O の共有結合が存在し、他方、合成溶液では Ga^{3+} イオンの状態に近いと解釈した。このほか、合成溶液内の DPA 有無でもピーク位置はわずかながら

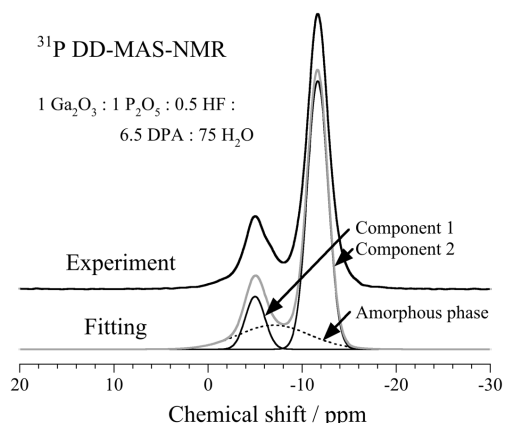


図 4 $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$ の ^{31}P MAS NMR スペクトル

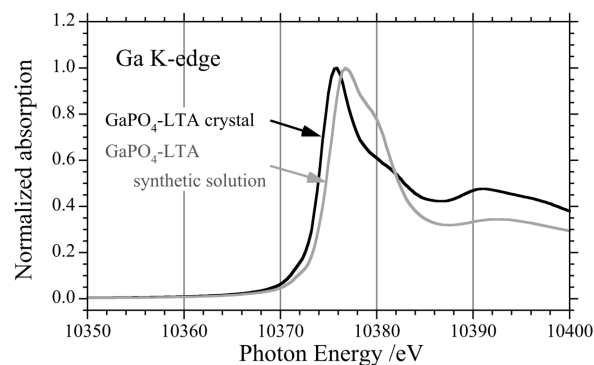


図 5 $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$ 、及びその合成溶液の Ga K 吸収端 XANES スペクトル

異なり、先のゲル化との相関とも矛盾しない。

XAFS の高エネルギー側には広域 X 線吸収微細構造 (EXAFS) が現れ、Ga 近傍の局所構造情報が得られるが、解析が間に合えば、これについても議論したい。

【まとめ】 $\text{GaPO}_4\text{-LTA}$ では、合成溶液の特性、合成後の結晶安定性、競合相の存在、そして pH の原料モル比依存性や XAS 法が利用可能であるなど、アルミノケイ酸塩型と異なる特性や、分析・評価手法に特徴的な点が多々存在することが明らかとなった。非常に難易度が高いが、新規用途の開発が次に求められる課題となる。

- [1] A. Merrouche et al., "Synthesis of microporous materials (Volume I), -Molecular Sieves-" (1992), pp.384.
- [2] P. Reinert et al., *Micro. Mater.* **9** (1997) 107.
- [3] A. Siemmen et al., *Proc. 9th International Zeolite Conf.*, (1993) Vol. I, pp.433.
- [4] T. Kodaira et al., *submitted*.
- [5] L.K. Broom et al., *Dalton Trans.* **46** (2017) 16895.

*小平哲也, kodaira-t@aist.go.jp

こだいら てつや, せきぐち ちかこ, いけだ たくじ, ばんどう きょうこ, にし こうじ

(東大院工) ○Ching-Tien Chen • Kenta Iyoki • Tatsuya Okubo • Toru Wakihara*

1. Introduction Crystallization of zeolite is a kind of disorder-to-order transformation of the aluminosilicates. Therefore, structure of the initial aluminosilicate matrix, which is determined by multiple synthesis parameters, would significantly influence the crystallization behavior of zeolites. In this work, we investigated the effect of Si sources—fumed silica and silicate solution—on the structure of the generated amorphous matrix and showed that the nucleation of zeolite X (FAU) could be facilitated when the amorphous matrix possesses a short-range order.

2. Experimental Section Fumed silica (Cab-O-Sil® M-5), sodium aluminate, and sodium hydroxide were used as reactants. The batch composition of the reactant mixture was 1 Na₂O: 0.2 Al₂O₃: 1 SiO₂: 50 H₂O. For the synthesis using fumed silica as a Si source, the reactant mixture was prepared by adding fumed silica into an Al-containing solution (1 Na₂O: 0.2 Al₂O₃: 50 H₂O). For the synthesis using silicate solution as a Si source, fumed silica was first dissolved in NaOH_(aq) to form a transparent silicate solution (1 Na₂O: 1 SiO₂: 25 H₂O), followed by the addition of an Al-containing solution (0.2 Al₂O₃: 25 H₂O). The synthesis was conducted at 80°C under static condition.

3. Results and Discussion Both systems produced zeolite X as a crystalline product; however, a higher crystallization rate was observed when fumed silica was used as the Si source (Figure 1). In addition, the size of the crystals was much smaller (ca. 1 μm) compared to the synthesis starting with the silicate solution (ca. 15 μm). This result suggests that the nucleation frequency of zeolite X in the fumed silica system is much higher. To understand the reason of the difference, we investigated the structure of the amorphous aluminosilicates by employing the Raman spectroscopy, solid-state NMR, and pair distribution function (PDF) analysis from synchrotron X-ray total scattering experiments.^[1] In the case of the fumed silica system, it was revealed that the gradual dissolution of fumed silica in the hot sodium aluminate solution resulted in the formation of plentiful Al-rich 4-membered rings (4Rs)

and Si-rich 6-membered rings (6Rs), and the interaction between these (alumino)silicate rings facilitated the formation of *sod*-cages, which are the essential building units for constructing the zeolite X framework. On the other hand, for the silicate solution system, a distorted aluminosilicate matrix was formed due to the severe condensation between the active Si and Al species. The distorted structure exhibited a high stability during the synthesis and thus hindered the nucleation of zeolite X, but it was found that adding a room-temperature aging process before heating could promote the formation of short-range order and reduce the ultimate crystal size to ca. 2–5 μm.

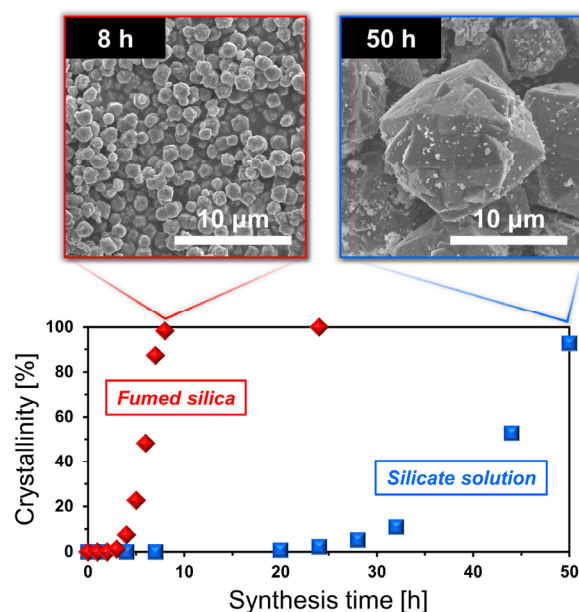


Figure 1. Effect of Si sources on the crystallization rate and crystal size of zeolite X. (80°C, static synthesis, w/o aging)

4. Conclusion The reaction kinetics between the Si sources and the sodium aluminate solution would affect the structure of the generated amorphous products, which determines their evolution pathways toward the formation of zeolitic structural building units.

5. Reference

[1] T. Wakihara et al. *J. Ceram. Soc. Jpn.* (2009) 117, 277.

*Toru Wakihara, wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp
ちえんちんていえん、いよきけんた、おおくぼたつや、
わきはらとおる

1) 緒言

ウランの核分裂反応を利用した原子炉では、事故の際放射性セシウム(Cs)やストロンチウム(Sr)が同程度発生する。物理学的半減期では ^{90}Sr は ^{137}Cs と同程度の約30年であるが、生物学的半減期は ^{137}Cs が70日なのに対し、 ^{90}Sr は49年と長い。したがってSrの除去処理はCs以上に重要であり、そのための吸着剤としてチタン酸ナトリウムが注目されている。当研究室ではこれまでに硫酸チタンから水熱合成したSTについて高い分配係数を確認しているが、本研究ではチタン廃棄物の再利用を視野にいれ、 TiO_2 (アナターゼ)からチタン酸ナトリウム吸着剤を合成し高濃度Srイオンの吸着性能を評価した。

2) 実験方法

TiO_2 粉末と Na_2CO_3 粉末をモル分率 $\text{TiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$ が0.45~0.75になるように混合した試料を白金のつぼに入れて電気炉にセットし、 900°C で反応時間を2~40hに変化させて合成した。合成後の試料をふるいわけして粒径150~300 μm のものを吸着実験に用いた。この吸着剤0.1gまたは0.01gを10ppmのSrイオンを含む人工海水10mLに加えて24h振盪攪拌した。固液分離後、ろ液中のSrイオン濃度を原子吸光分析法で定量し吸着率を算出した。

3) 結果及び考察

合成の条件を変えることにより、 Na_2TiO_3 、 $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ 、 $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ を合成することができた。Fig.1に合成を3時間で行いモル分率を変化させたチタン酸ナトリウム吸着剤の吸着性能を示す。グラフから合成したチタン酸ナトリウム吸着剤の中で特に吸着性能が高かったものは、モル分率 $\text{TiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$ が0.40、合成時間が3時間の条件で合成したものであった。しかし、モル分率 $\text{TiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$ が0.40で合成したチタン酸ナトリウム吸着剤は白金のつぼに固着し回収が困難であった。よって、以後のストロンチウムイオンの吸着性評価は次に吸着性能が高かったモル分率 $\text{TiO}_2/(\text{Na}_2\text{O}+\text{TiO}_2)$ が0.45、合成時間が3時間の条件で合成したものを使用した。このチタン酸ナトリウム吸着剤のXRD測定を行った結果をFig.2に示す。XRD測定のピークパターンからこのチ

タン酸ナトリウム吸着剤が $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ であることが確認できた。これらのことから、モル分率を0.45かつ短時間で合成することで、高い吸着性能を持つ $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ が生成することが明らかになった。

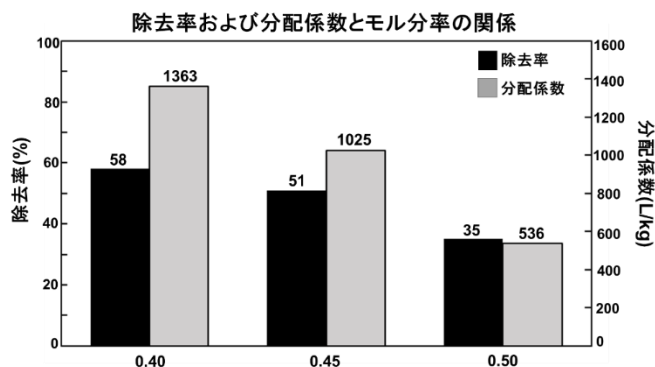


Fig.1 Adsorption performance comparison.

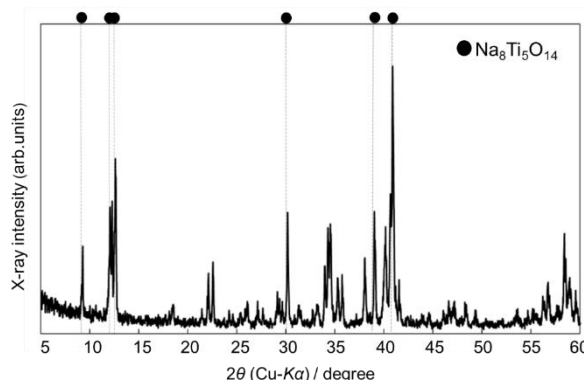


Fig.2 XRD pattern of adsorbent.

さらにこの $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ を用いて吸着等温線を作成した。測定データはFreundlich型において直線関係が成立した。Freundlich型吸着等温線とは経験的に導出された式⁽¹⁾であり、表面サイトの不均一性を示す。このことから吸着剤が不均一な表面であり、多層吸着を行っていると予想することができる。

4) 参考文献

(1) 近藤精一, 石川達夫, 安部郁夫; 吸着の化学, 第2版, 丸善, 2002

*西岡洋 E-mail; hnsioka@eng.u-hyogo.ac.jp

Tel/Fax; 79-267-4927

まつおかゆうだい・にしおかひろし

(産総研) ○長瀬多加子

1. 緒言

ゼオライト-ポリマー複合中空糸膜とは、ゼオライトを主成分としてポリマーを 20-40% 混合して乾湿式紡糸法で作製した中空糸状精密ろ過膜であり、通液させることによって、液相中に低濃度に存在するアンモニアやセシウムを高い効率で選択除去することができる¹⁾。今回は、この複合中空糸膜の膜濾過による除菌効果について報告する。

2. 実験

ゼオライトとしては宮城県愛子産天然モルデナイト(新東北化学工業(株))を用いた。ポリマーとして、ポリサルホン(PS: ユーデル p-1700)、ポリエーテルサルホン(PES: ベラデル 3000P)、ポリアミドイミド(PAI: バイロマックス HR11-NN, 16-NN)を用い、外径 2-2.5 mm ϕ の中空糸膜を作製した。除菌試験用の菌としては 1 \times 2 μ m サイズの菌である納豆菌を用い、供給液とし 0.1wt% 濃度の菌を分散させた塩化アンモニウム水溶液(1mM 濃度)を各中空糸膜に外圧供給し、濾液中のアンモニアと菌濃度を調べた。膜ろ過試験法としては、低圧ポンプによる中空糸膜内部の吸引ろ過と、ガラスカラム(桐山 ILC-A11-150)内に中空糸膜をセットしてのデッドエンド方式を試みた。また、菌濃度は、カーボンテープ上に滴下した濾液の乾燥後のリング状 SEM 像を Image J(Fiji)²⁾ によって二値化することで菌部分の面積測定を行い、濃度と面積値の相関性から検量線を作成して計算した。

3. 結果および考察

Fig.1 は水銀ポロシメトリによって測定した各中空糸膜の細孔径分布曲線である。Fig.1 によれば、相分離の影響で疎水性の高い PS 及び PES 膜は、膜表面に 1 μ m 以上のマクロ孔を有し、中空糸内部の低圧ポンプ吸引で 30-40 L/(m²h) の通液濾過が可能であったが、親水性の高い PAI 膜の表面は緻密化し加圧濾過が必要であった。菌の存在やポリマー種に関わらず中空糸のゼオライト含有量と供給量に応じたアンモニア吸着性能が得られたが、孔径の大きな疎水膜の菌阻止率は 40-70% に留まった。そこで、今度は表面が緻密な親水性膜の PAI 膜を使用し、加圧濾過試験を行った。

11 mm ϕ \times 150 mm 長のガラスカラムの下端に 2.5 mm ϕ \times 60 mm 長の膜を取付け、上端側から窒素ガスで 0.2-0.25 MPa で加圧すると蒸留水では 3.3-3.4 L/(m²h) の通液濾過が可能であったが、0.1wt% 濃度の菌分散液中で同様に加圧すると、初期は 3 L/(m²h) 前後の濾過量であったのが 2-3 時間後には 1.5 L/(m²h) 程度になり、菌による目詰まりが示唆された。

透過液中の菌の阻止率を調べると 80% 以上の阻止率

が得られていることが分かった。濾過速度を増加させるため、0.35 MPa まで加圧を行うと、3 L/(m²h) 前後の値が得られた。更に 0.45 MPa まで加圧を行った結果、濾過量の大きな改善は得られなかったが、膜が破断する様子も認められなかった。

以上のように CP-PAI 膜においては細孔径が小さい分透過量は PS 膜、PES 膜の 1/10 以下に減少したが、菌阻止率は明らかに向上した。また、この膜については 0.4 MPa 以上の耐圧性が得られることが分かったので、今後はクロスフロー等で菌阻止率を落とさずに流量を増加させる処理法について検討を行う。

謝辞: 本研究の一部は、内閣府 戦略的イノベーション創造プログラム(SIP)「スマートバイオ産業・農業基盤技術」(管理法人: 農研機構生研支援センター)によって実施されました。

Reference

- (1) 長瀬多加子 他、特願2009-271774, 特願2010-265213
- (2) Schindelin, J.; Arganda-Carreras, I. & Frise, E. et al., *Nat. methods* 9 (7), 676-682, 2012. doi:10.1038/nmeth.2019.

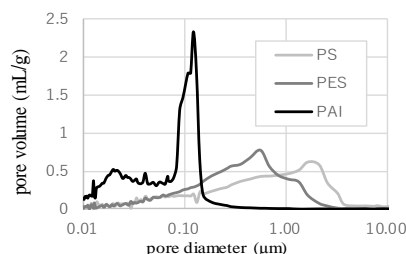


Fig. 1. Pore distribution curves of the natural mordenite polymer composite membrane by mercury porosimetry.

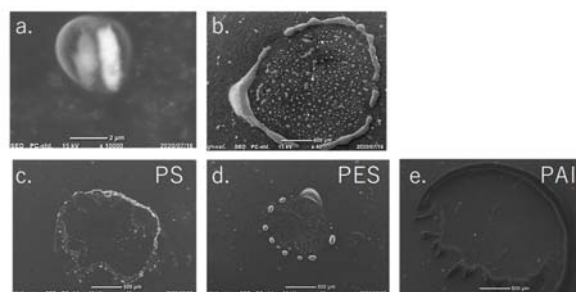


Fig. 2. SEM images of *Bacillus subtilis* var. *natto* (a) and the dried droplet of its dispersion before and after the membrane filtration.

*長瀬 多加子 E-mail: ta.nagase@aist.go.jp
ながせ たかこ

(早大先進理工^A、早大ナノライフ^B・早大理工総研^C)○堀隼太^A・酒井求^B・松方正彦^{*A,B,C}

1. 緒言

分子ふるい膜において、結晶間空隙の存在がその分離性能に大きな影響を及ぼす。この結晶間空隙を減らして分離性能を向上させるために、様々なポスト処理が研究されてきた。

我々は silicalite-1膜に対して、アルカリ処理¹⁾を行った。silicalite-1膜に NaOH と Cetyltrimethylammonium Bromide (CTAB)²⁾を用いたアルカリ処理を行うと、膜の結晶間空隙が閉塞することにより、分離性能が向上することを見出した³⁾。今回、silicalite-1膜の細孔に進入可能なサイズの Tetramethylammonium Bromide (TMABr)や進入不可能なサイズの Tetrabutylammonium Bromide (TBABr)を用いてアルカリ処理を行うことで、分離性能の変化について検討した。

2. 実験方法

silicalite-1 膜の合成は、silicalite-1 種結晶を α -アルミナ管状支持体上に Dip coating によって担持させ、水熱合成法により行った。silicalite-1 膜の性能は、*n*-hexane(*n*-Hex)/2,3-dimethylbutane(2,3-DMB)透過分離試験により評価した。その後、TMABr や TBABr を加えた NaOH 水溶液を用いて silicalite-1 膜に対してアルカリ処理を行った。silicalite-1 膜を 358 K の NaOH 濃度 0.1 M、TMABr (あるいは TBABr) 濃度 0.05 M の水溶液に所定の時間浸漬した。その後、熱水で洗浄し乾燥させ、673 K で焼成した。アルカリ処理を行う度に *n*-Hex/2,3-DMB 透過分離試験や各種キャラクタリゼーションを行った。

3. 結果および考察

CTAB の代わりに似た構造で小さな分子である TMABr を用いてアルカリ処理を行った。Table 1に各処理の処理時間と573 Kにおける各成分の透過度と分離係数について示す。TMABr を用いたアルカリ処理を計15分行くと、CTAB を用いた際と同様に、2,3-DMB の透過度が低下し、分離係数が向上した。

次に、CTAB を用いた処理と TMABr を用いた処理、それぞれにおいて処理前、処理後の焼成前後で N₂吸着試験を行い、その結果からマイクロ孔容積を算出した。Table 2に各処理を行った silicalite-1膜の焼成前後のマイクロ孔容積の変化を示す。それぞれの処理において、焼成前のマイクロ孔容積は parent と比べ減少し、焼成後は parent とほぼ同じ値となった。また焼成前後の重量変化からユニットセルあたり CTAB は2.8個、TMABr は1.5個存在していることがわかった。

silicalite-1膜の細孔に入らないサイズである TBABr を用いてアルカリ処理を行った。Table 1から、CTAB

や TMABr を用いた際と異なり、2,3-DMB の透過度が増加し、分離係数が低下した。

Table 1 Permeation and separation properties at 573 K after each treatment

Accumulated treatment period / min	Chemicals	Permeance / $\times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$		Separation factor / -
		<i>n</i> -Hex	2,3-DMB	
0	NaOH+CTAB	3.91	0.0452	86.5
15	NaOH+CTAB	6.32	0.0113	559
0	NaOH+TMABr	4.14	0.109	38.0
15	NaOH+TMABr	5.00	0.0239	209
0	NaOH+TBABr	5.42	0.149	36.4
15	NaOH+TBABr	3.89	0.451	8.61

Table 2 Changes of micropore volume after each treatment

	Micropore volume / $\times 10^{-1} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$	
	NaOH+CTAB	NaOH+TMABr
Before alkali treatment	0.911	1.24
Alkali-treated before calcination	0.429	0.651
Alkali-treated after calcination	0.937	1.24

以上の結果から silicalite-1膜の細孔に進入できるサイズの pore-filling agent をアルカリ処理の際に加えることで、細孔を保護しつつ結晶間空隙を閉塞することが可能であることがわかった。一方、TBABr のような細孔に進入することができない有機物では、分離性能の向上がみられなかった。アルカリ処理による分離性能の向上には、細孔の保護が重要な役割を果たしていることが示唆された。

4. 結論

silicalite-1膜に対して CTAB や TMABr を加えたアルカリ処理を行うと結晶間空隙を閉塞させ、分離性能の向上させることができた。この際、CTAB や TMABr はアルカリ処理中に細孔に進入し、細孔を保護していることが明らかとなった。一方、TBABr のような細孔に進入不可能な分子では、分離性能向上はみられなかった。

5. 参考文献

- 1) Masaru Ogura. *et al.*, *Appl. Catal. A, Gen.*, **219** (2001) 33-43
- 2) J. Garcia-Martinez. *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **2** (2012) 987-994.
- 3) 堀隼太ら, 化学工学会 第51回秋季大会, S320 (2020).

*松方正彦, mmatsu@waseda.jp

ほりはやた, さかいもとむ, まつかたまさひこ

(三菱ケミカル^A・University of Minnesota^B・Johns Hopkins University^C・Pukyong National University^D) ○林 幹夫^{A, B, C}・Kiwon Eum^B・Matheus Dorneles De Mello^B・Feng Xue^B・Hyuk Taek Kwon^D・Michael Tsapatsis^{B, C}

1. 緒言

Metal-organic frame (MOF) 膜は新たな分離膜として注目されている。MOF のサブファミリーである Zeolitic imidazolate framework の一つである ZIF-8 を膜化したものはプロピレン/プロパンの分離において高い分離性能を示すことで知られており、広く研究されている。一方で、従来の ZIF-8 膜は C3 よりも小さいサイズのガス同士の分離では実用的に十分な選択性が得られておらず、適用範囲が限られていた。本研究では ZIF-8 膜の分離対象のガス種を広げるための細孔径調整を目的にポスト処理としてリガンド処理を実施した。処理は従来知られていた液相処理ではなく、溶媒が不要となる気相処理を試みた (Vapor phase ligand treatment; VPLT)¹⁾。2-aminobenzimidazole をリガンドして用いた気相処理によってガス透過選択性を調整したので報告する。

2. 実験

ZIF-8 膜は既報の 2 つの方法によって得た (LIPS : ligand-induced permselectivation²⁾, RTD : rapid thermal deposition³⁾)。合成した ZIF-8 膜は 2-aminobenzimidazole (2abIm) と共に容器入れて、所定温度、所定時間加熱し、気相リガンド処理を実施した。得られた ZIF-8 膜は物理吸着した 2abIm を除去した後で、time lag 法による H₂、CO₂、O₂、N₂、CH₄ の単ガス透過測定および Wicke-Kallenbach 法による C₃H₆/C₃H₈ 分離を行った。また膜のキャラクタリゼーションは XRD、SEM、ATR-FTIR、¹H-NMR より行った。

3. 結果と考察

LIPS 法で得た ZIF-8 膜を 2abIm で 180℃、40 分間処理し (2abIm-VPLT-LIPS-ZIF-8 膜)、ATR-FTIR 測定を行った所、処理前には見られない 1270 cm⁻¹ 付近の吸収が確認された。粉末の 2abIm の ATR-FTIR では C-N stretching に帰属される吸収⁴⁾が 1280 cm⁻¹に見られており、この吸収が膜に取り込まれることでシフトし、2abIm-VPLT-LIPS-ZIF-8 膜では 1270 cm⁻¹ 付近に見られたと考えられる。¹H-NMR から得た気相リガンド処理後の ZIF-8 膜の 2abIm と ZIF-8 のリガンドである 2-methylimidazole モル比は 61:39 であり、多くの 2abIm が膜に存在していることを確認した。処理前

後の膜の XRD、SEM 像には大きな差異は確認されず、処理後も ZIF-8 の構造が保たれていた。これらの分析結果から、気相リガンド処理によって ZIF-8 の構造を保ちながら 2abIm が取り込まれたことが示めされた。

次にガス透過特性の変化を確認するため、気相リガンド処理前後の ZIF-8 膜の室温におけるガス透過評価を行った。得られた各ガスのパーミアンスと選択性を示すパーミアンス比を図 1 に示す。気相リガンド処理を行うことにより各ガスのパーミアンスは低下し、O₂/N₂、CO₂/CH₄、CO₂/N₂ および H₂/CH₄ のパーミアンス比はそれぞれ向上した。2abIm が取り込まれることで、有効細孔径が狭小化し、C3 よりも小さいサイズのガスにおける選択性が向上したと考えられる。

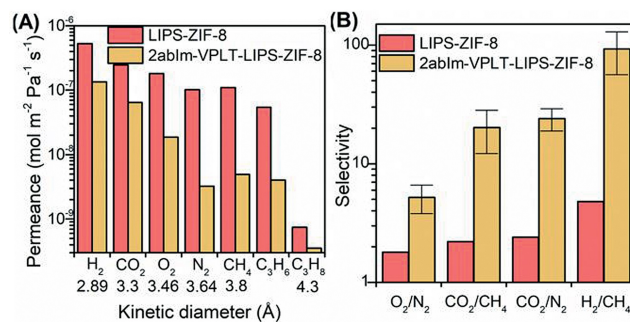


図 1 気相リガンド処理 (VPLT) 前後の LIPS-ZIF-8 膜の 25℃におけるガス透過特性 (A) パーミアンス、(B) パーミアンス比

さらに、気相リガンド処理が他の方法で得られた ZIF-8 膜に適用可能かを確認するために、RTD 法によって得た ZIF-8 膜に対して同様に 2abIm を用いて 180℃で処理を実施した。LIPS-ZIF-8 膜と比較し、ガス透過特性の変化が起こるまでに必要な処理時間は長くなったものの、LIPS-ZIF-8 膜と同じく、C3 以下のサイズのガスの分離性能が向上することを確認した。本気相リガンド処理は様々な ZIF 膜に適用できることが期待される。

- 1) K. Eum, M. Hayashi et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* 2019, 58, 16390–16394
- 2) X. Ma, P. Kumar, N. Mittal et al., *Science* 2018, 361, 1008–1011
- 3) M. N. Shah et al., *Langmuir* 2013, 29, 7896–7902
- 4) S. Sudha et al., *Spectrochim. Acta Part A* 2011, 84, 184–195.

*林 幹夫 hayashi.mikio.mw@m-chemical.co.jp
はやしみきお・きうおんいむ・まてうすどるねれす
めろ・ふおんしゅえ・ひよくてくくおん・まいけるち
やばていす

(芝浦工大院理工^A・芝浦工大工^B・住友電工^C)○谷詰周成^A・前原爽太^B・高山大史^A
 ・岡本凱^A・石井克典^A・野村幹弘^{*B}・新井剛^B・吉田正明^A・阿久澤禎^A・小野木伯薫^C
 ・奥野拓也^C・俵山博匡^C・石川真二^C

1. 緒言

MTO(Methanol To Olefins)反応は触媒との接触時間により、オレフィン、パラフィン、アロマと生成物が変化するため、接触時間の高度な制御が必要である。既報^{1),2)}では、触媒として使われている MFI 粉末を膜化した。反応中間体であるオレフィンの選択率向上が見られた。ゼオライト膜は分離、触媒作用を示すゼオライト層と機械的強度を保つ多孔質基材で構成される。ここでは、基材の Si や Al の溶解性により、ゼオライト膜成長のキーとなる種結晶の合成中の安定性を制御することを目指す。そのため、基材溶解度を調査し、多孔質基材が触媒作用をもつゼオライト層に与える影響を検討した。

2. 実験方法

MFI 膜は多孔質基材上に MFI 種結晶($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$, 東ソー製)を塗布し、二次成長法により作製した。多孔質基材は 2 種類のアルミナ基材とシリカ基材(住友電工製)の計 3 種類を使用した。製膜は、TMOS: TPABr: NaOH: H_2O : $\text{NaAlO}_2=1: 0.2: 0.07: 200: 0.01(\text{mol/mol})$ のゲルを用い 180°C で 16h 水熱合成した。 500°C 、15h 焼成後、 NH_4Cl を用いてプロトン型とした。MTO 反応試験はメタノール供給濃度を 0.27mol L^{-1} 、反応温度 $400, 500^\circ\text{C}$ で行った。

基材の溶解量は、NaOH 水溶液($\text{NaOH}: \text{H}_2\text{O}=0.08: 200$)に多孔質基材を浸漬し、 180°C で $0.5\sim 16\text{h}$ 加熱した。その後溶液を誘導結合プラズマ発光分光分析装置(Agilent Technologies)にて測定した。

3. 結果と考察

Fig.1 に 3 時間後の基材溶出量を示す。Si は Al と比較して溶解しやすく、シリカ基材は 243ppm/cm 溶解した。アルミナ基材②の Al 溶出量はアルミナ基材①の 22%しか溶出しなかった。Si の溶解は、合成初期の種結晶の残存量を増やし、触媒膜の結晶化速度の向上に寄与した。

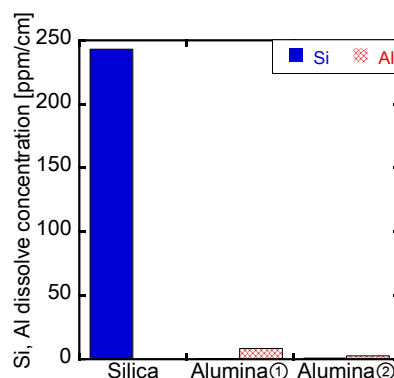


Fig.1 各基材の 3 時間後の Si, Al 溶出量

Fig.2 に全オレフィンの選択率の経時変化を示す。アルミナ基材①上の膜では 5~10%とオレフィン選択率が非常に低かった。一方、シリカ基材上の膜では 72~84%と高い値で安定していた。シリカ基材の溶解により、基材上の MFI ゼオライトの結晶性が向上したためであろう。

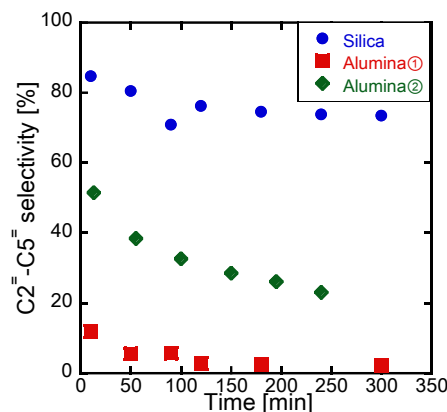


Fig.2 各基材のオレフィン選択率の経時変化

参考文献

- 1) Tanizume, S. et al., Membranes, 10, 26 (2020)
- 2) Tanizume, S. et al., Sep. Purif. Tech., 254, 117647 (2021)

*野村幹弘, Lscathy@shibaura-it.ac.jp

たにづめしゅうせい^A、まえはらそうた^B、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^B、あらいつよし^B、よしだまさあき^A、あくざわただし^A、おのきたかまさ^C、おくのたくや^C、たわらやまひろまさ^C、いしかわしんじ^C

(早大先進理工^A・早大ナノライフ^B・早大理工総研^C)○都築祐人^A・酒井 求^B・松方正彦^{*A, B, C}

1. 諸言

プロピレンやエチレンといった軽質オレフィンは石油化学産業において重要な原料であり、世界的需要も非常に大きい。これらはナフサの熱分解、FCCやプロパン脱水素によって生産されており、精製過程でプロパンやエタンといった軽質パラフィンとの分離が必要となる。分離操作は現在蒸留によって行われているが、消費エネルギーが非常に大きいことが問題である。我々は蒸留に替わる新規プロセスとして膜分離法に着目し、種々のゼオライト膜を用いたオレフィン/パラフィン透過分離を検討してきた。その結果 Ag-X 膜が高いオレフィン透過分離特性を示すことを見出した¹⁾。またオレフィン同士では、炭素数の大きいオレフィンほど選択性を持つことを発見した。本発表では C₂~C₄ 軽質炭化水素の吸着特性が Ag-X 膜の透過選択性に与える影響について発表する。

2. 実験方法

Na-X 膜は α -アルミナ管状支持体上に二次成長法により製膜した。得られた膜を AgNO₃ 溶液を用いてイオン交換することで Ag-X 膜を得た。

Ag-X 膜の吸着種の観察について、定容法式吸着装置を用いて 313 K で測定を行った。供給成分の複数の吸着種を観察するために、一度測定後同温度で真空排気を 2 h 行い、再度単成分吸着試験を行って、可逆吸着分と不可逆吸着分を定量的に評価した。

Ag-X 膜に対するエチレン、プロピレン、1-ブテン、プロパンの吸着熱を吸着等温線から算出した。吸着熱算出時には細孔内に多層吸着をしていると仮定して BET 法から算出した。算出の際オレフィン成分では三層目以降の吸着熱を気体成分の凝縮熱と仮定して算出した。またプロパンでは二層目以降の吸着熱を気体成分の凝縮熱と仮定して算出した。

3. 結果および考察

Fig. 1 に Ag-X 膜に対するプロピレン単成分吸着試験の結果を示す。一回目と二回目の吸着等温線より、Ag-X 膜上のプロピレンには可逆吸着種と不可逆吸着種が存在することが観察された。エチレン、1-ブテンの吸着試験においても同様の結果が得られたため、Ag-X 膜上の吸着オレフィンには二種類以上の吸着種が存在することが観察された。また吸着種が複数存在すること、吸着等温線が多段となっていることから、オレフィンは Ag-X 膜上で二層以上の吸着層を形成することが示唆された。

Table 1 に Ag-X 膜に対するエチレン、プロピレン、1-ブテンおよびプロパンの吸着熱 Q の算出結果を示す。 Q_1 , Q_2 はそれぞれ一層目、二層目の吸着熱を表す。算出の結果、プロパンの吸着熱は各オレフィン成分より

非常に小さな値であった。プロピレン/プロパン透過分離試験では、プロピレンが選択的に透過し、353 K において分離係数は 50 程度であった。以上より Ag-X 膜を用いたオレフィン/パラフィン分離は親和性の大きさによる支配が大きいことが示唆された。オレフィン同士で比較した際、炭素数の大きいオレフィンほど吸着熱が大きくなった。透過分離試験においてオレフィン同士の選択性は C₄>C₃>C₂であり、C₄/C₃、C₃/C₂の分離係数はいずれも 2~3 程度であった。したがって Ag-X 膜による分離は、炭素数の大きいオレフィンほど選択性を持つことが吸着熱の観点からも示唆された。

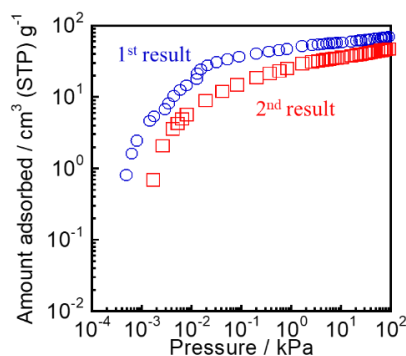


Fig. 1 Adsorption isotherms of propylene on Ag-X membrane in unary system at 313 K

Table 1 Calculation results of adsorption heat between Ag-X membrane and several hydrocarbons

	Q_1 / kJ mol ⁻¹	Q_2 / kJ mol ⁻¹
C ₂ H ₄	59.4	35.4
C ₃ H ₆	63.0	38.4
1-C ₄ H ₈	66.0	40.4
C ₃ H ₈	37.0	—

4. 結論

検討の結果、Ag-X 膜に対してオレフィンは二層以上の吸着層を形成することが示唆された。吸着熱の算出結果から、Ag-X 膜によるオレフィン/パラフィン分離は親和性の大きさに起因することが示唆された。また炭素数の大きいオレフィンほど Ag-X 膜との吸着熱が大きく、選択性を示すことが考えられた。

5. 参考文献

- 1) M. Sakai *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 4145-4151.

*松方正彦, mmatsu@waseda.jp

つづきゆうと・さかいもとむ・まつかたまさひこ