

(広島大<sup>A</sup>) ○大坪克将<sup>A</sup>・津野地直<sup>\*A</sup>・湊拓生<sup>A</sup>・定金正洋<sup>A</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトの合成には四級アンモニウムカチオンや有機アミンなどが有機構造規定剤(OSDA)として用いられることが多い。しかし、OSDAはSiやAl源などの他の合成原料と比較して価格が高くゼオライト合成の高コスト化の要因となっている。この背景からOSDAフリー合成や安価な代替 OSDA の開発に注目が集まり、研究が進められている[1]。一方で、OSDAの使用量を低減しつつ目標とする合成結果を得ることは、商業レベルのゼオライト合成では一般的なコスト削減手段である。しかしながら、合成を実用用途に展開する際に重要な要素であるにも関わらず、この「最低限の OSDA 使用量で目的の合成を達成する」という観点においては、基礎的なゼオライト合成研究はほとんど成されていない。

本研究では、8員環細孔を持つ小細孔ゼオライトの一つであるCHAゼオライトに着目し、その合成に使用される OSDA である *N,N,N*-trimethyladamantan-1-ammonium hydroxide (TMAdaOH)の使用量低減を目指した。その中で、ゼオライト中の OSDA の収率である「OSDA yield」および OSDA が形成可能な骨格量を示す「構造規定効率 (Structure Directing Efficiency, SDE)」を、OSDA 低減効果を評価する指標として用い、ゼオライトの合成条件検討、各種構造解析、形成過程の調査を行ったので報告する。

## 2. 実験

CHA ゼオライトの合成は、既報[2]を参考に、TMAdaOH、イオン交換水、水酸化ナトリウム(NaOH)、Al(OH)<sub>3</sub> dried gel、colloidal silica (HS-40)を原料として行い、タンブラー式の攪拌条件で160℃、3–144 h、30 r.p.m.の条件で水熱処理を行った。初期条件として、TMAdaOH/Si比を0.5とし、その組成からTMAdaOHを減少させるとともにNaOHの添加量を増加させ、OSDA使用量低減を試みた。さらに、CHAゼオライトの相選択性向上のために、高NaOH/Si比条件においては、CHAゼオライト種結晶の添加およびH<sub>2</sub>O/Si比の最適化も行った。OSDA yieldは合成開始時と得られたゼオライト中のOSDA存在量から計算し、SDEはOSDA 1 molに対して形成された骨格元素(Si or Al)のモル量から算出した。

## 3. 結果と考察

合成ゲル中のNaOH/Si比に対するOSDA yieldおよびSDEの関係をFigure 1に示す。プロットしたすべての条件でCHAゼオライトが単相で得られ、NaOH/Si比の増加によってTMAdaOH使用量が低減され、OSDA yieldとSDEがともに増加していることがわかる。最終的に、NaOH/Si=0.50、OSDA/Si=0.031

の条件におけるOSDA yieldは80.3%であり、種結晶添加とH<sub>2</sub>O/Si比の最適化によってOSDAの大部分がゼオライト合成に用いられたことが分かる。OSDA yieldの違いは結晶形態にも影響を及ぼしており、SEM像から(Figure 2)、OSDA yieldが低いサンプル(左)は、1~3 μm程度の球状で表面が粗い粒子形態であったのに対して、高OSDA yieldのサンプル(右)は0.3~3 μm程度の粒子径を持ち、粒子の末端は角張り、表面は滑らかであった。これは過剰量のOSDAが存在する初期条件に対して、OSDAの使用量低減された条件では、合成ゲル中のほぼすべてのOSDAが結晶化に関与し、ゼオライトの形成過程が大きく変化したためと考えられる。発表当日はこの形成過程の差に関しても詳細に説明する。我々は、このような合成検討が進むことで、OSDA yieldやSDEが、既存に知見が乏しかったOSDAのゼオライト構築能力や低コスト合成の指標として認識され、新たな研究領域の開拓が可能になると考えている。

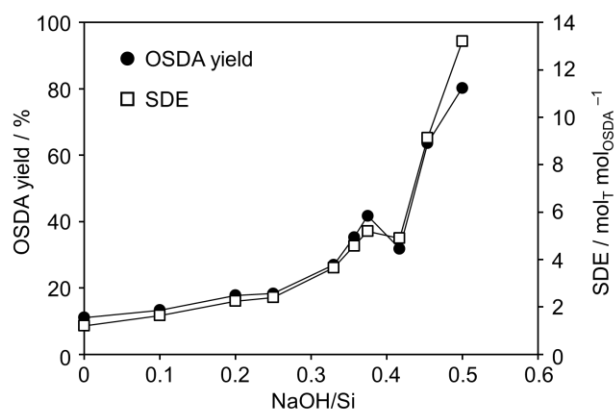


Figure 1 Relationship between NaOH/Si and OSDA yield, SDE of CHA zeolites.

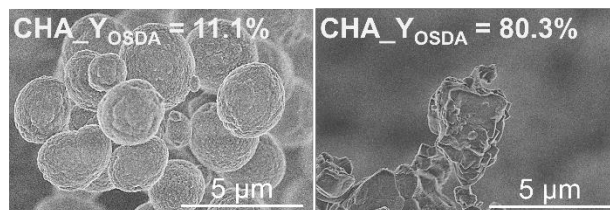


Figure 2 SEM images of obtained zeolites.

[1] K. Iyoki et al. *Microporous Mesoporous Mater.*, 189, 22-30(2014)

[2] J. R. Di Iorio et al. *Chem. Mater.*, 28, 2236-2247(2016)

\*津野地直, E-mail: [tnao7373@hiroshima-u.ac.jp](mailto:tnao7373@hiroshima-u.ac.jp)

おおつぽかつまさ・つのじなお・みなとたくお・さだかねまさひろ

(東北大<sup>A</sup>・東工大<sup>B</sup>・JST-CREST<sup>C</sup>) ○今西佳保<sup>A</sup>・肖婷<sup>A</sup>・大須賀遼太<sup>A</sup>・藪下瑞帆<sup>A\*</sup>・  
真木祥千子<sup>A</sup>・蟹江澄志<sup>A</sup>・横井俊之<sup>B</sup>・村松淳司<sup>A,C\*</sup>

### 1. 緒言

ゼオライト骨格内の Al 原子の位置は、固体酸性質やイオン交換能を制御する上で重要な要素の 1 つである。特に、図 1 に示すような 2 つの Al 原子が近接している  $Q^4(2Al)$  構造の構築は、2 価カチオン交換サイトや、隣接したブレンステッド酸点を形成することを可能にする。先行研究では、**FAU** 型ゼオライトを前駆体として用いた場合に  $Q^4(2Al)$  構造の割合が増加したことから、前駆体の種類が Al 原子位置に影響を及ぼすことが示唆されている<sup>1)</sup>。そこで本研究では、錯体重合法<sup>2)</sup>により  $Q^4(2Al)$  構造を多く含む非晶質シリカ-アルミナ(SA)を調製し、これを前駆体とすることで、 $Q^4(2Al)$  構造を多く含む **CHA** 型ゼオライトの合成を試みた。

### 2. 実験

非晶質 SA は、既報に従って合成した<sup>2,3)</sup>。得られた非晶質 SA の Si/Al モル比は 2.5 であった。次に、脱イオン水、水酸化ナトリウム水溶液、*N,N,N*-トリメチル-1-アダマンチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、 $SiO_2$  (Carplex)を混合し、室温で一定時間攪拌した。この時間を  $t_1$  [h] とする。その後、非晶質 SA を加え、攪拌時間( $t_2$  [h])を変化させることで、合成ゲル中の  $Q^4(2Al)$  構造の保持状態の制御を試みた。なお、全ての試料で総攪拌時間( $t_1 + t_2$ )を 48 時間とした。合成ゲルの組成は、1.0Si: 0.10Al: 0.44NaOH: 0.20TMAOH: 30H<sub>2</sub>O (モル比)とした。調製した原料ゲルに種結晶を加えた後、合成ゲルを 40 rpm で回転させながら 170 °C で 5 日間の水熱処理を行った。以降、生成物を **CHA- $t_2$**  と表記する。さらに、 $SrCl_2$  水溶液を用いて **CHA- $t_2$**  をイオン交換した後、ICP-AES により Sr 吸着量を測定することで、**CHA- $t_2$**  のイオン交換特性を評価した。

### 3. 結果および考察

XRD パターンから、合成した試料はすべて **CHA** 型ゼオライトであると同定した。また、ICP-AES により算出した各試料の Si/Al 比は、5.7–5.8 であった。図 2 に、<sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルのピーク面積比から求めた、**CHA- $t_2$**  の  $Q^4(2Al)$  と  $Q^4(1Al)$  の割合を示す。

$Q^4(2Al)$  の割合は、 $t_2 \leq 9$  までは増加し、 $t_2 > 9$  では減少した。前駆体を加えた後の攪拌時間を長くするにつれて、 $Q^4(2Al)$  種は非晶質 SA から溶出し、液相に供給されていくことで、ゼオライト骨格内に導入される  $Q^4(2Al)$  種の割合が増加するが、 $t_2 > 9$  では、液相中に供給された  $Q^4(2Al)$  種の分解が過度に進行してしまい、ゼオライト骨格に導入される  $Q^4(2Al)$  の割合が減少したと考えられる。このように、 $Q^4(2Al)$  構造を多く含む前駆体の使用と合成ゲルの攪拌時間の最適化により、**CHA** 型ゼオライト中に導入される  $Q^4(2Al)$  構造の量を制御できることが明らかとなった。発表では Sr 吸着実験の結果についてもあわせて報告する。

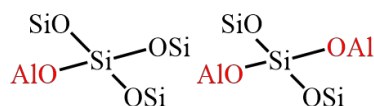


図 1.  $Q^4(1Al)$  構造 (左) および  $Q^4(2Al)$  構造 (右)

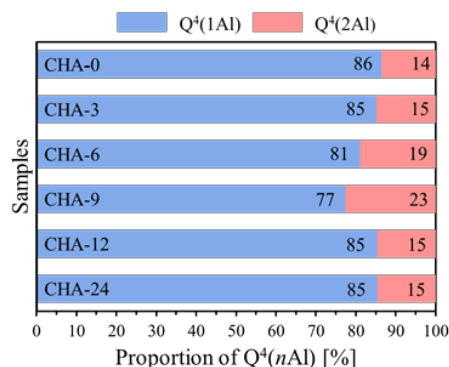


図 2. 各サンプル中の  $Q^4(1Al)$  と  $Q^4(2Al)$  の比率

1) T. Nishitoba, N. Yoshida, J. N. Kondo, T. Yokoi, *Ind. Eng. Chem. Res.* **57**, 3914–3922 (2018).

2) M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72**, 1427–1443 (1999).

3) K. Yoshizawa, H. Kato, M. Kakihana, *J. Mater. Chem.* **22**, 17272–17277 (2012).

\*藪下瑞帆, 村松淳司, E-mail: m.yabushita@tohoku.ac.jp, mura@tohoku.ac.jp

いまにしよしやす, しょうてい, おおすがりょうた, やぶしたみずほ, まきさちこ, かにえきよし, よこいとしゆき, むらまつあつし

(UTokyo) ○ Peidong Hu • Kenta Iyoki • Toru Wakihara\*

## 1. Introduction

Zeolites, a group of crystalline microporous materials primarily constructed of corner-sharing silica and alumina tetrahedra, are now playing an active role in a wide range of industrial applications. SSZ-39 zeolite, the aluminosilicate analogue of the zeolites with AEI-type structure, is one of the most useful small-pore zeolites, which possesses excellent hydrothermal stability and performance in ammonia selective catalytic reduction ( $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ) of  $\text{NO}_x$ , and is regarded as a next-generation SCR catalyst.<sup>1</sup> However, most of its syntheses involved high-silica zeolite Y (FAU-type) as starting material, which required complex post-synthetic dealumination treatment and precise adjustment,<sup>2</sup> while complete conversion of zeolite Y to SSZ-39 zeolite usually took 3 to 7 days,<sup>3</sup> which complicate the synthesis of SSZ-39 zeolite and therefore bottleneck its wide-spread applications. Herein, the two major concerns on the synthesis of SSZ-39 zeolite, i.e., the use of crystalline high-silica zeolite Y as starting material and long synthesis time, were addressed concurrently, which greatly broadened its synthetic scope.

## 2. Experimental section

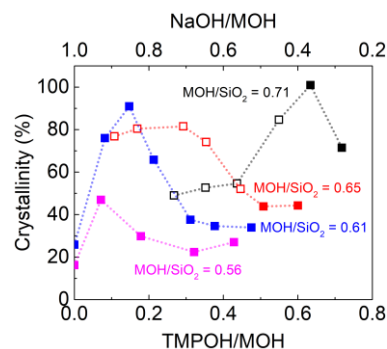
Typically, sodium aluminate was dissolved in a solution containing 1,1,3,5-tetramethylpiperidinium hydroxide (TMPOH, the organic structure-directing agent) and NaOH, followed by the addition of colloidal silica SNOWTEX® O-40. Then, the as-made SSZ-39 seeds (10 wt% of the  $\text{SiO}_2$  content in the initial reactant) were dispersed in the mixture, which was further stirred for 1 h at room temperature. The homogenized reactant was transferred into a Teflon®-lined stainless steel autoclave and heated in a convectional oven at 210°C with a rotation speed of 25 rpm. Alternatively, if specifically indicated, the hydrothermal synthesis was conducted in a tubular reactor heated at 210°C in a preheated oil bath. The products were collected by vacuum filtration, washed with deionized water and dried at 80°C.

## 3. Results and discussion

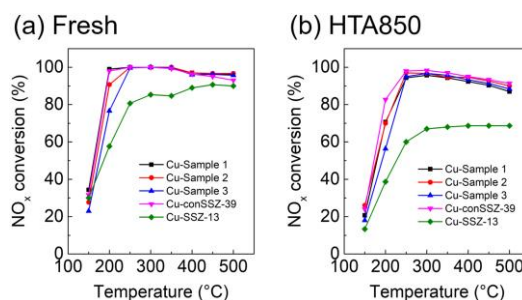
High temperature (210°C) led to a faster crystallization rate of SSZ-39 zeolite, but gmelinite (GME-type) impurity also formed. A detailed investigation on the influence of NaOH and TMPOH, as well as reactant alkalinity, was conducted (Fig. 1). There was a hump-shaped relationship between the crystallinity of SSZ-39 products and the TMPOH/MOH ratio in initial reactants. Furthermore, the competition between SSZ-39 and gmelinite zeolites aroused by the NaOH content was identified, and the subtle difference in the suitable NaOH concentration range for both zeolites provided a chance to efficiently synthesize SSZ-39 zeolite while suppressing the formation of gmelinite impurity. In addition, for the first time, it was

found that partial replacement of NaOH with KOH could prevent the formation of competing gmelinite impurity while maintaining a rapid growth of SSZ-39 zeolite. Under optimized conditions, highly crystalline SSZ-39 zeolites could be synthesized within 4 h from colloidal silica and sodium aluminate without aging process in an autoclave, and unprecedentedly within 80 min by using a tubular reactor featuring fast heating.

The Cu-exchanged fast-synthesized SSZ-39 zeolites showed outstanding structural stability even hydrothermally aged at 850°C for 5 h, and consequently high  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  activity was maintained, with a  $\text{NO}_x$  conversion above ~87% at 500°C (Fig. 2).



**Fig. 1.** Crystallinity of SSZ-39 zeolites synthesized at different reactant alkalinity levels ( $\text{MOH}/\text{SiO}_2$ ) for 3 h as a function of TMPOH/MOH ratio. Reactant composition is  $\text{SiO}_2$ :  $0.017\text{Al}_2\text{O}_3$ :  $x\text{NaOH}$ :  $y\text{TMPOH}$ :  $23.1\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{MOH}/\text{SiO}_2 = x + y$ ) with 10 wt% as-made seed (based on  $\text{SiO}_2$  content). Solid symbol means only peaks of AEI phase are observed in XRD patterns, while open symbol indicates the presence of GME phase. The dotted line is a guide for the eye.



**Fig. 2.** Comparison of  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  activity of Cu-exchanged fast-synthesized SSZ-39 (Cu-Sample 1, Cu-Sample 2 and Cu-Sample 3), Cu-conSSZ-39 (conventional SSZ-39 synthesized from FAU zeolite), and Cu-SSZ-13 zeolites: (a) fresh and (b) hydrothermally aged (HTA850). Condition: 300 ppm  $\text{NO}$ , 300 ppm  $\text{NH}_3$ , 5%  $\text{O}_2$ , 3%  $\text{H}_2\text{O}$  and balanced  $\text{N}_2$ , gas hourly space velocity (GHSV) =  $\sim 160,000\text{ h}^{-1}$ .

## References

- [1] Y. Shan *et al.*, *Appl. Catal. B: Environ.* **2020**, 264, 118511.
- [2] Y. Kikuchi *et al.*, *Chem. Lett.* **2016**, 45, 122-124.
- [3] N. Martin *et al.*, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 11030-11033.

\* Toru Wakihara, wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp  
ほうぺいどん・いよきけんた・わきはらとおる

(東工大) ○陸遙・中村研吾・澤田真人・野村淳子・横井俊之\*

## 1. 緒言

稲は世界の重要な穀物であり、その副産物であるもみ殻は世界中で毎年 1 億トン以上廃棄されている。もみ殻は土壌改良として古くから用いられている他、近年ではバイオマス発電としても利用されている。一方で、もみ殻はシリカを豊富に含んでおり (4 割以上)、もみ殻炭 (Rice Husk Charcoal, RHC) の二次的な用途に関心が寄せられている。もみ殻由来シリカを原料にしたゼオライト合成も報告されている<sup>1,2)</sup>。本研究では、もみ殻由来シリカをゼオライトの合成原料として用い、有機構造規定剤 (OSDA) を使用しない OSDA-free 法により種々のゼオライト (LTA、CHA、MFI、MOR、FAU 型) の合成検討を行った。また調製したゼオライトのイオン交換や触媒としての応用検討も実施した。

## 2. 実験

もみ殻炭を異なる濃度 (NaOH/Si 比=0.5, 1 or 3) の NaOH 溶液で 80 °C で 24 h 処理し、ろ液 (シリカ抽出液、Etching Solution、ES) を回収した。それぞれの抽出液を ES-0.5、-1、-3 と表記する。元素分析によりシリカ抽出液に含まれる Si と Na の濃度を測定し、各種ゼオライト合成検討を実施した。

既報<sup>2)</sup>を参考に、シリカ抽出液に鉱化剤として NaOH およびアルミ源として Al(OH)<sub>3</sub> を加え、それぞれ 90 °C (LTA、FAU 型) と 170 °C (MFI、MOR 型) にて水熱処理を行った。CHA 型ゼオライトは、非晶質シリカ源を用いた OSDA-free 法を参考に<sup>3)</sup>、シリカ抽出液に NaOH と KOH および Al(OH)<sub>3</sub> を混合し、さらに 20 wt.% の CHA 種結晶を添加し、150 °C、3 日間水熱合成を行った。

## 3. 結果及び考察

ES-0.5、1、3 の中の Na/Si 比はそれぞれ 0.55、0.8、1.93 となり、Si の抽出効率はそれぞれ 80、100、100 % であった。

合成条件を検討した結果、ES-0.5 を用いることで MFI、MOR、CHA 型ゼオライト、ES-3 を用いることで LTA、FAU 型ゼオライトの調製に成功した (Fig. 1)。特に CHA 型ゼオライトにおいてはもみ殻由来シリカを原料にして調製した CHA 型ゼオライトを種結晶としても、CHA 型ゼオライトが調製でき、母ゲル Si/Al 比 5 から 20 の広い範囲から合成できることが分かった。

もみ殻由来シリカならびに従来の非晶質シリカを

原料にして調製した CHA 型ゼオライト (それぞれ CHA-RHC、CHA-Amor) の物性を Table 1 に示す。Al 含有量、細孔特性などほぼ類似した物性を示すことが分かった。

今回もみ殻由来シリカを原料にして調製したそれぞれゼオライトのイオン交換特性、ならび酸触媒特性については当日報告する。

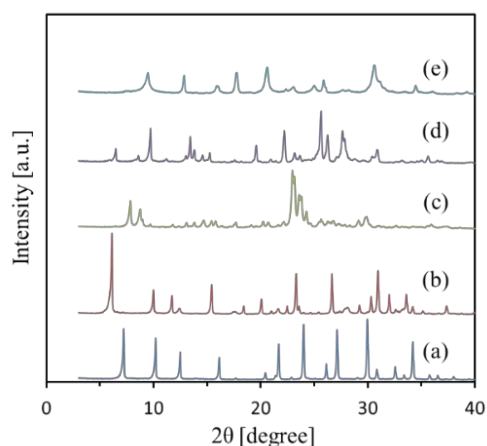


Fig. 1 XRD patterns of (a) LTA, (b) FAU, (c) MFI, (d) MOR and (e) CHA type zeolites synthesized from RHC as silica sources.

Table 1 Physicochemical properties of H-CHA-RHC and H-CHA-Amor.

Sample	Si/Al <sup>a</sup>	Acid amount <sup>b</sup> [mmol g <sup>-1</sup> ]	S <sub>BEI</sub> <sup>c</sup> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	S <sub>ext</sub> <sup>d</sup> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ]	V <sub>micro</sub> <sup>d</sup> [cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ]
H-CHA-RHC	3.15	1.03	700	63	0.230
H-CHA-Amor	3.32	1.02	672	52	0.228

Measured by a ICP-AES, b NH<sub>3</sub>-TPD, c N<sub>2</sub> adsorption, BET-plot, d N<sub>2</sub> adsorption, *t*-plot.

謝辞 本研究はソニーグループ株式会社の支援を受けて実施しました。

[1] C. Santasnachok *et al.*, *J. of Envi. Chem. Engi.*, 3 (3), 2115-2126 (2015).

[2] Y. Wang *et al.*, *Solid State Sciences*, 86, 24-33 (2018).

[3] H. Imai *et al.*, *Microporous and Mesoporous Mat.*, 196, 341-348 (2014).

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

りくよう・なかむらけんご・さわだまさと・のむらじゅんこ・よこいとしゆき

(東大院工<sup>A</sup>・東ソー<sup>B</sup>) ○佐田侑樹<sup>A</sup>・Anand Chokkalingam<sup>A</sup>・劉振東<sup>A</sup>・吉岡真人<sup>B</sup>・石川智也<sup>B</sup>・檜木祐介<sup>B</sup>・佐野庸治<sup>A</sup>・大久保達也<sup>A</sup>・脇原徹<sup>A,\*</sup>

## 1. 緒言

AEI 型ゼオライトは、酸素 4, 6, 8 員環からなる小細孔ゼオライトの一種であり、近年 CHA 型ゼオライトに次ぐ新たな NO<sub>x</sub> 還元触媒として注目されている。最近の研究にて AEI は非晶質アルミノシリケートを原料にした合成が報告されているが<sup>[1]</sup>、従来は FAU 型ゼオライトを原料に用いる FAU-AEI ゼオライト水熱転換法によってのみ合成されてきた<sup>[2, 3]</sup>。ゼオライト水熱転換において、原料 FAU は時に原料の Si/Al 比を増加させる目的で酸処理を施されるが、この酸処理で生じる原料 FAU の結晶性の違いは生成物 AEI の結晶化に影響を与えないことが当研究室の既往研究にて明らかになっている<sup>[1]</sup>。また既往研究では主に、AEI 合成の可否や生成物 AEI の物性に着目しており、FAU-AEI ゼオライト水熱転換過程における原料 FAU の挙動についての理解は不十分であった。そこで、本研究では酸処理を施し結晶性を低下させた FAU を Si, Al 源に、有機構造規定剤として *N, N*-dimethyl-3, 5-dimethylpiperidinium hydroxide (DMDMPOH) を用いて AEI 型ゼオライトを合成する FAU-AEI ゼオライト水熱転換過程に着目した。そして、この合成過程において短時間で Si/Al 比が 6–8 程度のハイシリカ FAU が再結晶化することを発見した<sup>[4]</sup>。本発表では、このハイシリカ FAU の再結晶化挙動解析及び、ハイシリカ FAU が有する特異的な物性について報告する。

## 2. 実験手法

東ソー320HOA (Si/Al = 2.8) 5.0 g を 0.7 mol/L の H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液 50 mL に分散し、75 °C、4 時間攪拌することで、酸処理-FAU (Si/Al = 37) を調製した。このサンプルを NaOH 水溶液及び *N, N*-dimethyl-3, 5-dimethylpiperidinium hydroxide (DMDMPOH) 水溶液の混合溶液に分散させた後、内径 8.0 mm の管型反応器を用いて、静置条件で 180 °C、0–4 時間で水熱合成を行った。この時の反応混合物の組成は、1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.013 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.15 Na<sub>2</sub>O: 0.20 DMDMPOH: 5.0 H<sub>2</sub>O であった。

## 3. 結果と考察

加熱時間を変化させて得られた生成物の XRD パターンと固体収率をもとに固相に含まれる結晶相の割合を算出した(図 1(a))。この結果から加熱時間 30 分で Si/Al 比が 6–8 程度のハイシリカ FAU が再結晶化することがわかった。また、加熱時間を伸ばすと、AEI の生成に伴い FAU の割合は減少していく挙動が確認され、ハイシリカ FAU が AEI 生成過程における中間体のような役割であることが明らかになった。

また、得られたハイシリカ FAU の N<sub>2</sub> 吸脱着等温線には、既報のポスト処理で調製したハイシリカ FAU に見られない H4 型の大きなヒステリシスが確認され

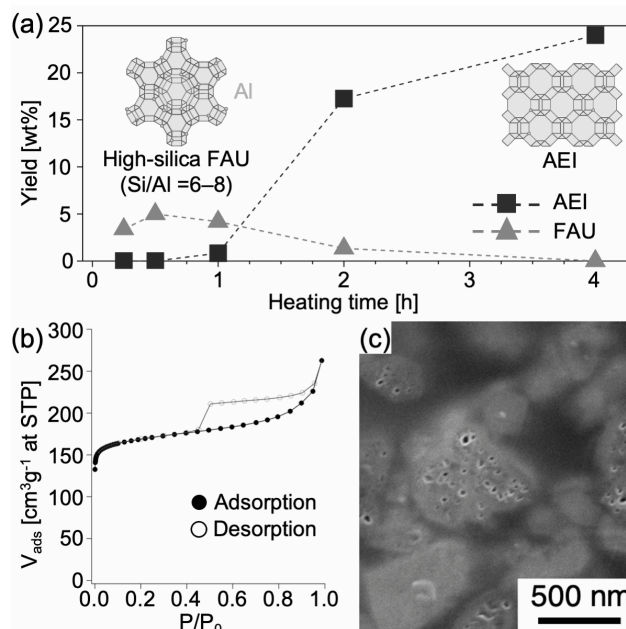


図1 (a) FAU-AEI ゼオライト水熱転換過程における生成物の収率及び結晶相の割合、得られたハイシリカ FAU の (b) N<sub>2</sub> 吸脱着等温線、(c) 断面 SEM 画像

た(図 1(b))<sup>[5]</sup>。このヒステリシスは一般的にインクボトル型のキャビティに由来することが知られており、断面の SEM 画像から粒子内部に特異的ボイド構造を有することが明らかになった(図 1(c))。この FAU 内部に形成された中空構造は、FAU 構造の安定化に寄与していることが示唆された<sup>[6]</sup>。

## 4. 結言

本研究では、FAU-AEI ゼオライト水熱転換過程に着目した。合成過程において 30 分で Si/Al 比が 6–8 程度のハイシリカ FAU が再結晶化すること発見した。また、AEI への転換過程を固体収率及び得られた結晶相の割合に着目して追跡することで、ハイシリカ FAU が AEI の中間体のような役割を果たしていることが示唆された。

さらに、N<sub>2</sub> 吸脱着等温線及び断面 SEM 画像から粒子内部に特異的ボイド構造を有することがわかり、この中空構造が再結晶化過程における構造の安定化に寄与した一因であることが示唆された。

[1] Z. Liu *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, DOI: 10.1039/d1cp03751j. [2] N. Tsunoi *et al.*, *Chem. Mater.*, **2020**, 32, 60. [3] N. Nakazawa *et al.*, *Chem. Lett.*, **2016**, 45, 919. [4] Y. Sada *et al.*, *RSC Adv.*, **2021**, 11, 23082. [5] K. S. Sing, *Pure Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603. [6] K. Iyoki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, 142, 3931.

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

さだゆうき、あなんどちよっぴんがむ、りゅうしんとう、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、おおくばたつや、わきはらとおる

(広島大<sup>A</sup>) ○北川翼<sup>A</sup>・津野地直<sup>\*A</sup>・湊拓生<sup>A</sup>・定金正洋<sup>A</sup>

## 1. 緒言

結晶サイズの小さなゼオライトは、高い外表面積とマイクロ細孔の物質拡散距離の減少によって、かさ高い分子に対する反応性が向上することから、触媒として有益である[1]。しかしながら、一般的に、結晶サイズを過度に減少させるゼオライト合成法は特殊な有機構造規定剤(OSDA)が必須であるため高コストであり、工業利用が妨げられてきた[2]。

本研究では、粒子径の小さな種結晶の添加と FAU ゼオライト水熱転換法を組み合わせることで、迅速かつ豊富な核形成を促進できると考え、水酸化ナトリウムを構造規定剤とした MFI ゼオライトナノ結晶の低コスト合成を検討したので報告する。

## 2. 実験

脱アルミニウム処理を行った FAU ゼオライト (Si/Al 比:11.5, 12.9, 16.0, 18.0, 19.9)、種結晶、水酸化ナトリウムおよび蒸留水から出発合成ゲルを調製し、テフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブ中でタンブラー式の攪拌条件下で水熱合成することによって MFI ゼオライトナノ結晶を合成下。また種結晶として、MFI/MEL 骨格から構成されるナノシートゼオライトである self-pillared pentasil (SPP) zeolite [3] を使用した。

## 3. 結果と考察

合成ゲル組成を様々に変更し (Si/Al = 11.5-19.9, H<sub>2</sub>O/Si = 2-8, NaOH/Si = 0.2-0.4)、合成条件を検討した。各サンプルの合成条件を Table 1 に、得られたサンプルの XRD パターンを Fig.1 a,b,c に示す。

H<sub>2</sub>O/Si = 5、NaOH/Si = 0.4 の条件で、Si/Al 比を変化させた結果、Si/Al = 19.9 および Si/Al = 16.0 の条件下で MFI ゼオライト由来の回折ピークが高い強度で観察された (Fig. 1a)。Si/Al = 16.0 とし、H<sub>2</sub>O/Si 比を変更したところ、比較的低い H<sub>2</sub>O/Si 比領域で高結晶性の MFI ゼオライトが得られ、高濃度の合成ゲルがゼオライトの結晶化に有利であった (Fig.1b)。さらに、Si/Al = 16.0 および H<sub>2</sub>O/Si = 2 の条件で NaOH/Si 比の検討を行ったところ (Fig.1c)、NaOH/Si = 0.3 以下の条件では MFI ゼオライトが単相で得られ、かつ 90% 以上の高い固体収率を示した。

Fig.1d に、Si/Al = 16.0、H<sub>2</sub>O/Si = 2、NaOH/Si = 0.3 の条件で得られたサンプルの SEM 像を示す。結晶サイズが数十 nm 程度のシート状粒子が凝集し、球状の二次粒子を形成している様子が観察された。迅速な結晶化を促進するゼオライト転換法および豊富な核形成を促す SPP ゼオライト種結晶を組み合わせること

で、ゼオライトナノ結晶の効果的な合成が可能になったと考えられる。

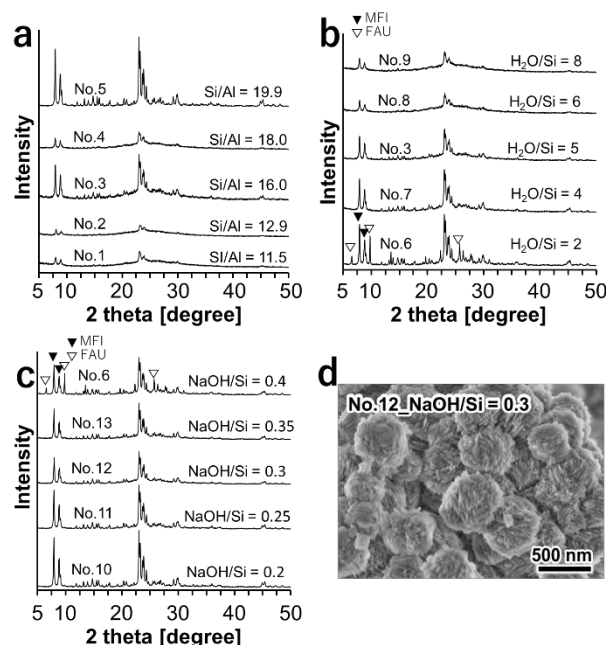


Fig.1 (a, b, c) XRD patterns and (d) SEM images of samples

Table 1 Synthesis conditions of zeolites

Sample No.	Synthesis conditions <sup>a</sup>			Products	
	Si/Al	H <sub>2</sub> O/Si	NaOH/Si	Yield %	Phase
1	11.5			130	Amor.
2	12.9			84	Amor.
3	16.0	5	0.4	74	MFI
4	18.0			71	Amor.
5	19.9			47	MFI
6		2		56	MFI, FAU
7	16.0	4	0.4	58	MFI
8		6		51	Amor.
9		8		71	Amor.
10			0.2	91	MFI
11	16.0	2	0.25	94	MFI
12			0.3	93	MFI
13			0.35	93	MFI

<sup>a</sup>Temp. = 125 °C, time = 4 days, 30 rpm, seed = 5 wt%.

[1] R. Ryoo et al., *Nature*, 461 (2009) 246.

[2] Valtchev et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 7048.

[3] Tsapatsis et al., *Science*, 336 (2012) 1684.

\*津野地直 Fax:082-424-7606,

E-mail: tnao7373@hiroshima-u.ac.jp

きたがわつばさ・つのじなお・みなとたくお・さだかねまさひろ

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

(東大院工<sup>A</sup>・東ソー<sup>B</sup>) ○佐田侑樹<sup>A</sup>・宮城尚子<sup>A</sup>・吉岡真人<sup>B</sup>・石川智也<sup>B</sup>・檜木祐介<sup>B</sup>・佐野庸治<sup>A</sup>・大久保達也<sup>A</sup>・脇原徹<sup>A,\*</sup>

## 1. 緒言

FAU 型ゼオライトは酸素 12 員環構造を有する大細孔ゼオライトの一種であり、炭化水素のクラッキング反応などの工業触媒として幅広く利用されている。FAU 合成は主に、無機カチオンを用いた Si/Al 比が 3 以下のローシリカ FAU と、有機物を組み合わせた Si/Al 比が 3 を超えるハイシリカ FAU に分けられる。これらの既往研究では、100 °C 前後の比較的低温かつ 1–4 日間の加熱時間という合成条件で比較的結晶性の高い FAU を単相で得られている<sup>[1–3]</sup>。一方最近、発表者らは 180 °C の高温下でも FAU が再結晶化し、単相で得られることを明らかにした<sup>[4]</sup>。こうした知見は、既報とは異なる温度領域への合成条件の拡張や、新規ゼオライト合成の可能性を示唆するものである。こうした背景から本研究では、反応性が高いことで知られる脱 Al 処理を施した非晶質アルミノシリケート<sup>[5]</sup>を原料に用い、種結晶添加法と組み合わせることで、高温・短時間でハイシリカ FAU を合成できることを見出した。

## 2. 実験手法

既往研究<sup>[5]</sup>を参考に前駆体非晶質アルミノシリケート (Si/Al = 5.2) 及び、脱 Al 処理を施した非晶質アルミノシリケート (Si/Al = 20) の調製を行った。脱 Al 処理-非晶質アルミノシリケートを FAU 種結晶 (東ソー 350HUA, Si/Al = 5) と共に NaOH 水溶液及び *N,N*-dimethyl- 3, 5- dimethylpiperidinium hydroxide (DMDMP) 水溶液の混合溶液中に分散させ、室温、500 rpm で 24 時間攪拌した後に 180 °C、40 rpm で回転させながら、3 時間加熱した。この時の反応混合物の組成は、1.0 SiO<sub>2</sub>: 0.025 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 0.11 Na<sub>2</sub>O: 0.42 DMDMPOH: 11 H<sub>2</sub>O で、種結晶はシリカベースで 4.1 wt% とした。

## 3. 結果と考察

XRD 測定の結果から加熱時間 3 時間で FAU が得られたことが確認された (図 1(a))。SEM 画像から得られた FAU は種結晶に類似のモルフォロジーを有し、種結晶に比べ大きな粒子であった (図 1(b, c))。得られた FAU の <sup>27</sup>Al MAS NMR スペクトルからは 4 配位 Al 由来のピークのみが検出され、N<sub>2</sub> 吸脱着等温線はミクロ孔由来の I 型等温線を示した。さらに、<sup>29</sup>Si CP MAS NMR スペクトルには格子欠陥由来のピーク強度の変化は観測されなかったことから得られた FAU が高い結晶性を有することが示唆された。<sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルから算出した Si/Al 比は 3.99 と比較的高い値となり、ICP-AES 元素分析の結果と概ね一致した (図 1(d))。また、ピーク分離によって算出した Q<sup>4</sup>(nAl)

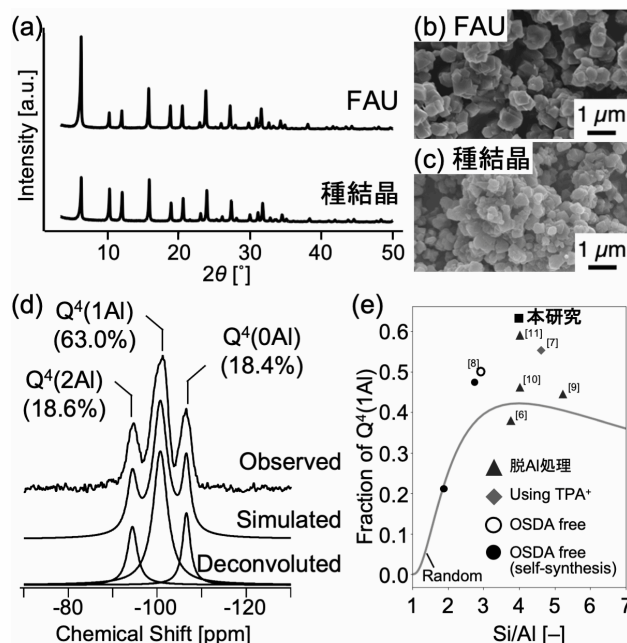


図 1 (a)生成物の XRD パターン、(b)生成物の SEM 画像、(c)種結晶の SEM 画像、(d)生成物の <sup>29</sup>Si MAS NMR、(e) Q<sup>4</sup>(1Al)の割合比較

( $n = 0-4$ )の割合を既報の同程度の Si/Al 比を有する FAU と比較したところ、本研究で得られた FAU の Q<sup>4</sup>(1Al)は 63.0%であり、突出して高いことがわかった (図 1(e))。この結果から得られた FAU は骨格中に孤立した Al 原子を多く含んでいる可能性が示唆された。

## 4. 結言

反応性の高い脱 Al 処理を施した非晶質アルミノシリケートと種結晶添加法とを組み合わせることで 180 °C、3 時間という高温・短時間でのハイシリカな FAU が合成できることを見出した。加えて、<sup>29</sup>Si MAS NMR 測定結果から、得られた FAU は既報の同程度の Si/Al 比を有する FAU と比べて Q<sup>4</sup>(1Al)の割合が高いことがわかった。この結果から FAU が骨格中に孤立した Al 原子を多く含む特異的な Al 分布を有することが示唆された。

[1] A. I. Lupulescu, J. D. Rimer, *Science*, **2014**, 344, 729. [2] E. Delprato et al., *Zeolites*, **1990**, 10, 546. [3] D. Zhu et al., *Adv. Mater.*, **2020**, 32, 2000272. [4] Y. Sada et al., *RSC Adv.*, **2021**, 11, 23082. [5] Z. Liu et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, DOI: 10.1039/d1cp03751j. [6] J. Wang et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 1. [7] M. Melchior et al., *J. Phys. Chem.*, **1995**, 99, 6128. [8] M. D. Oleksiak et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2017**, 129, 13551. [9] T. I. Korányi, J. B. Nagy, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, 111, 2520. [10] G. Engelhardt et al., *Zeolites*, **1983**, 3, 239. [11] C. Schroeder et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 14281.

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

さだゆうき、みやぎしょうこ、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

# ゼオライト転換法による TUN 型ゼオライトの 新規合成法の開発

(東工大) ○陸遥・Qin Feiyu・Wang Yong・野村淳子・横井俊之\*

## 1. 緒言

TUN 型ゼオライト (TNU-9) は 3 次元 10 員環構造を有し、ZSM-5 (MFI) と構造が類似している。TNU-9 はアモルファス原料を用い、結晶化過程において MWW 型層状中間相を経由して合成される<sup>1)</sup>。一方、アモルファス原料の代わりにゼオライトを合成出発原料とするゼオライト転換法が注目されており、結晶化時間の短縮、有機構造規定剤 (OSDA) の使用量の低減などが期待できる。また出発ゼオライトの種類により、結晶化過程や生成物の物性に影響を与えることも可能である。そこで、本研究では、MWW 及び MFI 型ゼオライトを出発原料とした新しい TUN 型ゼオライトの合成手法の開発を試み、それらの結晶化過程、物性ならびに酸触媒性能を比較した。

## 2. 実験

MWW 型 MCM-22 (Si/Al = 11) を既報<sup>2)</sup>の合成条件に基づき 150 °C で 5 日間水熱合成し、焼成したものを出発原料として用いた。この MWW 型以外に HS-40 又は  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  を所要の Si/Al 比に達するように添加した。1,4-MPB (1,4-Bis(*N*-methylpyrrolidinium)butane) を OSDA とした。また、既報<sup>1)</sup>によりアモルファス原料から調製した TNU-9 を種結晶として用いた。母ゲルの Si/Al 比をはじめ、OSDA の量、Na の量、水の量、種結晶の量、水熱合成温度および時間などの合成パラメータが TUN 型ゼオライトの結晶化に及ぼす影響を検討した。最適化された合成条件を用い、MFI 型 Silicalite-1 (pure silica) を出発原料とした合成も行った。得られた TUN 型ゼオライトを TUN-*x* とする (*x*: 出発原料であるゼオライトの構造コード)。

XRD、SEM、 $\text{N}_2$ 吸脱着、ICP-AES、 $\text{NH}_3$ -TPD、 $^{27}\text{Al}$ 、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR などにより構造解析を行った。*n*-hexane クラッキング反応をモデル反応として、酸触媒性能を比較した。

## 3. 結果及び考察

合成条件を精査した結果、ゲルの Si/Al 比、Na の量、水熱合成温度などの合成パラメータは TUN 型ゼオライトの生成に影響を及ぼすことが分かった。特に水熱合成温度の影響が大きく、160 °C では出発原料の一部が固体として残ってしまうが、170 °C では最短 5 日間、180 °C では最短 3 日間で純相の TUN 型ゼオライトを得ることができることが分かった。TNU-9 は 14 日の水熱処理で TUN 相が得られたこと

に対し、MWW 型 MCM-22 および MFI 型 Silicalite-1 ゼオライトを出発原料とした場合、約 7 日間で純相の TUN-mww と TUN-mfi の合成に成功した (Fig. 1)。SEM 画像 (Fig. 2)から TNU-9 の結晶粒子が約 1  $\mu\text{m}$  であり、TUN-mww はそれより大きく約 3  $\mu\text{m}$ 、一方 TUN-mfi はそれより小さく約 0.3  $\mu\text{m}$  であることが分かった。この現象は、出発ゼオライトを構成する building units (BU) の違いを用いて説明できる。各合成パラメータおよび出発原料が及ぼす影響ならびにそれらの *n*-hexane クラッキング反応の詳細については当日報告する。

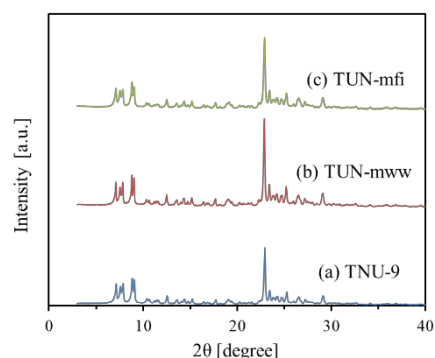


Fig. 1 XRD patterns of H-form zeolite of (a) TNU-9, (b) TUN-mww and (c) TUN-mfi.

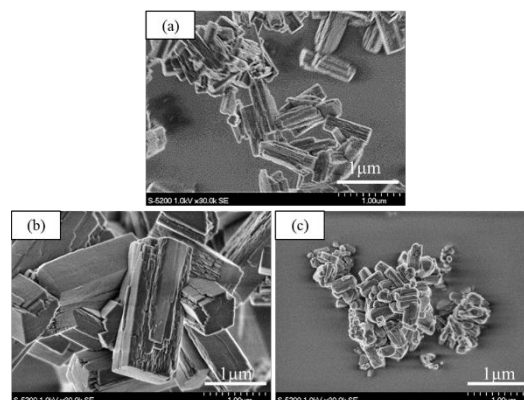


Fig. 2 SEM images of H-form zeolite of (a) TNU-9, (b) TUN-mww and (c) TUN-mfi.

- 1) S. B. Hong *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **29**, 110870 (2007).
- 2) A. Corma *et al.*, *Zeolites*, **16**, 7 (1996).

\*横井俊之 E-mail: yokoi@cat.res.titech.ac.jp  
りくよう・ちんふえいうい・わんゆう・のむらじゅん  
こ・よこいとしゆき

(東大院工) ○村岡恒輝・Watcharop Chaikittisilp\*・大久保達也\*

## 1 背景

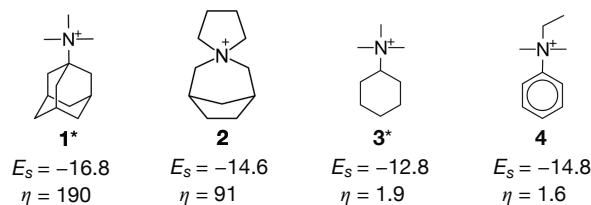
ゼオライト合成には、原料の化学組成、水熱合成時の加熱温度・加熱時間など、多数のパラメータが影響する。その僅かな違いによって得られる結晶相が変化することが知られており、因果関係の解明とそれに基づく制御が求められている。このような設計的合成を目指し、近年理論計算と情報科学を駆使してゼオライトのビッグデータを生成、解析する検討が行われている<sup>[1-4]</sup>。本発表ではその一例として、アリコロニー最適化を用いたゼオライトの有機構造規定剤 (OSDA) の予測<sup>[5]</sup>と、機械学習を用いたゼオライト合成実験の解釈<sup>[6]</sup>を報告する。

## 2 結果と考察

### 2.1 アリコロニー最適化を用いた OSDA 設計<sup>[5]</sup>

有機ハライドとアミンのアルキレーション反応による OSDA 合成に着目した。試薬の大量の組み合わせを効率よくサンプリングするために、アリコロニー最適化<sup>[7]</sup>を用いた。働きアリは、餌を巣に持ち帰る際、他の働きアリが分泌したフェロモンが強い経路を追跡する。この振る舞いを模して、スコアの高い有機試薬を選び、計算機上で有機反応を行うシステム"Zeolant"を構築した。バーチャル合成された OSDA をゼオライトの細孔内に導入し、Dreiding 力場<sup>[8]</sup>による分子動力学計算<sup>[9,10]</sup>によって安定化エネルギーを評価した。

**CHA** 型ゼオライトに対して安定化エネルギーのみを最適化した結果の一部を示す。Zeolant は **1** をはじめとする **CHA** 合成に使用される OSDA を予測した。また、**2** などの既知の OSDA と類似した有機構造をも予測できている。Sigma-Aldrich の試薬価格から計算したコストパラメータを参照すると、**1** は  $\eta = 190$  と比較的高価であるのに対し、**2** はより低コストであった。さらに、Zeolant を使い、**CHA** の OSDA の安定化エネルギーとコストパラメータを同時に最適化した。その結果、**3** などの実験的に知られている OSDA と、より低コストで同程度の安定化エネルギーを有する **4** が得られた。



**Figure 1.** Computationally predicted OSDAs for **CHA** and their corresponding stabilization energies  $E_s$  and cost parameters  $\eta$ . An asterisk denotes the experimentally proven OSDAs for **CHA**.

### 2.2 機械学習によるゼオライト合成の解釈<sup>[6]</sup>

文献調査によって得られた 686 の Seed-free、OSDA-free のゼオライト合成実験データにおける、合成混合物の組成、加熱温度、加熱時間を説明変数、生成物を目的変数として、様々な教師あり機械学習モデルを構築した。予測精度の高い XGBoost によるモデルを採用し、説明変数の重要度を算出した。その結果、Si/(Si+Al)、Na/(Si+Al)、加熱温度が特に重要であることがわかり、既往の研究と一致した<sup>[11]</sup>。モデルを解釈するために構築した深さ 4 の決定木を Figure 2 に示す。Na/(Si+Al)、Si/(Si+Al)、加熱温度が決定境界に頻繁に選ばれており、説明変数の重要度の結果と一致する。Figure 2 左に分類される Na-rich 条件では **FAU** などの偶数員環のみを含むゼオライトが主に予測された。このうち、Si/Al>1 の条件では、加熱温度の上昇とともに主な生成物が **FAU**→**GIS**→**ANA** と変化する実験事実と符合した。Maldonado らはこうした相変化に構造の類似性がないことから、合成条件と構造の類似性に否定的である。<sup>[12]</sup> 対して、板橋らは、種結晶の有無による異なる生成物に着目し、ゼオライト合成における合成条件と構造の類似性を考察してきた<sup>[13]</sup>。板橋らの種結晶添加法による合成条件は、Figure 2 右に分類される  $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al}) \leq 0.57$  かつ  $\text{Si}/\text{Al} > 5.0$  という合成条件に該当する。この条件においては、**MFI**、**MOR**、**LTL**、**ERI-OFF** が主に生成すると予測されている。**MFI** と **MOR** は共通部分構造として *mor* を持ち、**LTL** と **ERI-OFF** は共通部分構造として *d6r* や *can* を持つ。以上により、 $\text{Na}/(\text{Si}+\text{Al}) \leq 0.57$  かつ  $\text{Si}/\text{Al} > 5.0$  におけるゼオライト合成には、合成条

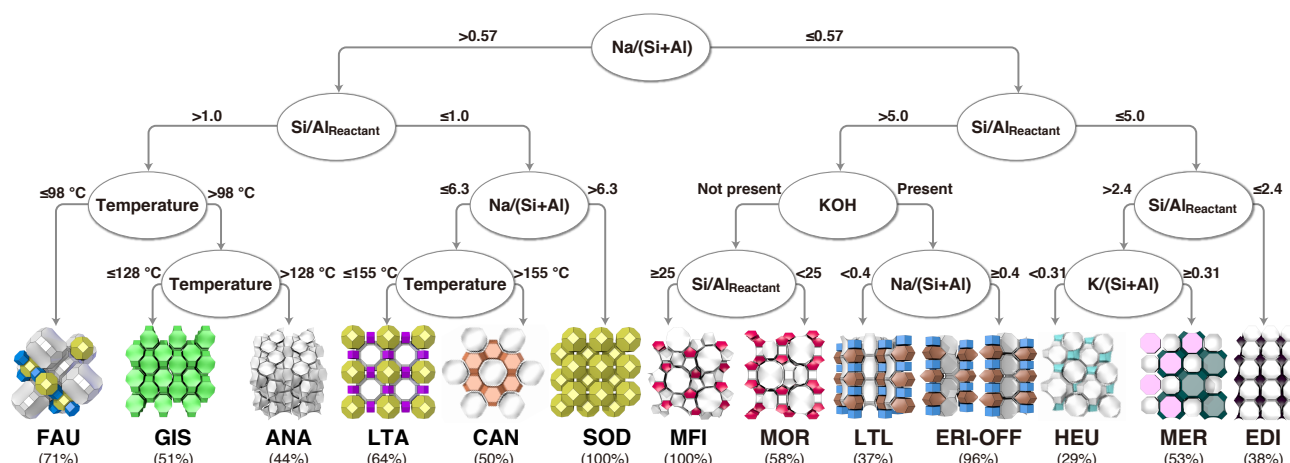


Figure 2. The decision tree constructed from the trained model of the XGBoost.

件と構造との間に密接な関係性が見出せる。

### 2.3 ゼオライトのクラスタリング<sup>[6]</sup>

ゼオライトには多くの種類の部分構造が含まれるが、中には前節の *can*、*mor*、*d6r* のように、合成上特に重要なものが存在すると予想される。そこで部分構造の重要度を推定するために、ゼオライト合成の化学空間と、ゼオライト骨格構造の部分構造が作り出す化学空間を近づける最適化計算を行った。その結果、*can*、*mor*、*d6r* で重要度が高くなり、前節の結果と合致した。この部分構造の重要度を用い、実在するゼオライトの構造類似性を評価し、クラスタリングを行った。その結果の一部を Table 1 に示す。

Table 1. Clustered communities and their representative constituents.

ID	Example structures	Features
I	CHA, FAU, LTA	Low Si/Al
II	AEL, AFI, VFI	Phosphates with 6 <i>r</i>
III	ACO, GIS, PHI	Phosphates without 6 <i>r</i>
IV	MER, PAU, RHO	RHO-family
V	BOG, HEU, STI	Multipore, mineral
VI	*BEA, MFI, MOR	High Si/Al

クラスター I は比較的低 Si/Al で合成されるゼオライトを主に含み、*sod* と *d6r* の重要性を反映している。クラスター II に属する構造は、*afi* や *bog* を有しており、これらは Phosphate として合成されることが多いゼオライトである。クラスター III も同様に P を合成に必要な構造が多いが、クラスター II と異なり、6*r* を含まない。RHO-family と呼ばれる *d8r* を含むゼオライト群はクラスター IV に含まれている。クラスター V は *bre* や *sti* を含む、天然

アルミノシリケートの **BOG**、**BRE**、**STI** などが属する。クラスター VI は 5*r* を含む最大のクラスターであり、\***BEA**、**MFI**、**MOR** などが含まれた。

組成の条件を露わに与えることなく、合成条件の類似性を強く反映したクラスタリングが行えたことは、ゼオライトの構造と合成条件が密接に関わっていることを示唆している。

### 3 結言

ゼオライト合成は経験則による試行錯誤により行われることが多い<sup>[1]</sup> が、それは、大量の実験データからパターンを獲得し得るということを意味している。大量のデータを通じてそのようなパターンを見出すシミュレーションや機械学習によるモデリング手法は、本発表で示したように、ゼオライト合成を合理化する上で、強力で有用な手法である。

[1] W. Chaikittisilp, T. Okubo, *Science* **2021**, 374, 257. [2] D. Schwalbe-Koda et al., *Science* **2021**, 374, 308. [3] K. Muraoka et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6184. [4] M. D. Oleksiak et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 13366. [5] K. Muraoka et al., *Chem. Sci.* **2020**, 11, 8214. [6] K. Muraoka et al., *Nat. Commun.* **2019**, 10, 4459. [7] M. Reutlinger et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, 53, 4244. [8] S. L. Mayo et al., *J. Phys. Chem.* **1990**, 94, 8897. [9] J. D. Gale, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, 93, 629. [10] R. Pophale et al., *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 6750. [11] M. D. Oleksiak, J. D. Rimer, *Rev. Chem. Eng.* **2014**, 30, 1. [12] M. Maldonado et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 2641. [13] K. Itabashi et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 11542.

村岡恒輝, muraok\_k@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

\*W. Chaikittisilp, CHAIKITTISILP.Watcharop@nims.go.jp

\*大久保達也, okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

むらおかこうき、わっちゃろっぷちゃいきっていすいん、おおくぼたつや

(東大院工)○吉岡達史・伊與木健太・(三菱ケミカル)堀田悠介・  
(東大院工)劉振東・(三菱ケミカル)大西良治・武脇隆彦・  
(東大院工)佐野庸治・大久保達也・脇原徹

## 1 緒言

ゼオライトの工業的な利用においてしばしば課題となるのが、その耐熱・耐水熱安定性の向上である。例えば、自動車の排ガス処理のためのアンモニアによる窒素酸化物の選択的還元 ( $\text{NH}_3\text{-SCR}$ ) において、触媒は排ガス中に存在する水蒸気への耐性が必要となる<sup>[1]</sup>。ゼオライトの耐熱・耐水熱安定性は、その結晶構造の種類および Si/Al 比に加え構造欠陥 (Si-OH) に影響を受ける<sup>[2,3]</sup>。これは、ゼオライトの構造崩壊がプロトンに触媒される T-O-T 結合 ( $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$ ) の加水分解に起因するためである。このため、スチーミングによる脱 Al・欠陥修復を通じてゼオライトの水熱安定性を向上するプロセスが工業的に広く用いられている。ところが、最大の細孔が酸素 8 員環 (3–4 Å) である小細孔ゼオライトの脱 Al では骨格から脱離した Al の除去が難しく、骨格構造の崩壊が起こる場合もある<sup>[5]</sup>。このため、本研究ではスチーミング法を用いることなく小細孔ゼオライトの一種である AFX 型ゼオライトの水熱安定性を向上するため、酸処理による脱 Al を検討した。

## 2 実験

酸処理は、既報<sup>[6]</sup>により合成した AFX 型ゼオライト 0.5 g を 10 mL の 0.5 M 硫酸中で 80 °C で 2 時間処理した。欠陥修復処理<sup>[7]</sup>では  $\text{NH}_4\text{F}$  と 25% Tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) 水溶液、純水を組成 1  $\text{NH}_4\text{F}$ : 1 TEAOH: 150  $\text{H}_2\text{O}$  で混合した溶液 1 g にゼオライトを 0.5 g 投入し、170 °C で 4 日間加熱した。 $\text{NH}_3\text{-SCR}$  試験は銅イオンを担持させた AFX 型ゼオライト (Cu-AFX、未処理: 3.6 wt%, 酸処理・熱水処理後: 6.1 wt%) について行った。Cu-AFX の水熱耐久性は 800 °C で 7 時間の水熱処理で評価した。

## 3 結果及び考察

細孔内の有機物を焼成により除去した AFX 型ゼオライトを酸処理したところ、XRD パターンで結晶構造に由来するピークの強度が大きく低下した (Fig. 1(a))。このことから、結晶化度を保ったまま脱 Al を成功させるには何らかの方法で結晶構造の安定性を向上させる必要がある。そこで、有機物が細孔を充填することで結晶構造を安定化させる効果がある<sup>[8]</sup>ことに着目し、ゼオライト合成の際に使用した有機構造規定剤 (OSDA) が細孔内に残存した状態で酸処理を行った (図 1(a))。酸処理前後のミクロ孔容積はそれぞれ  $0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  と  $0.17 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  でありほとんど変化しなかったが、Si/Al 比は 3.6 から 9.1 に増加し、結晶性を保ったまま脱 Al に成功した。

酸処理前後のゼオライトについて高エネルギー X 線全散乱測定の結果から、酸素 4 員環構造が保たれていたのに対し酸素 6 員環以上の環に相関するピークの強度が低下することが明らかになった。また、

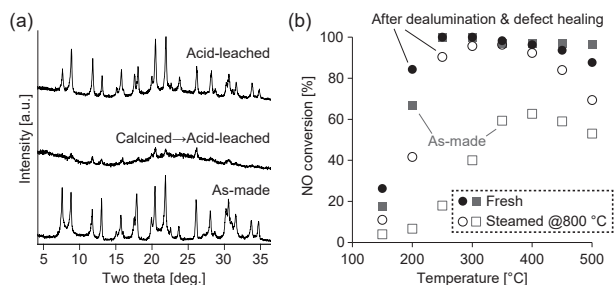


図1 AFX 型ゼオライトの (a) 酸処理前後の XRD パターン、(b)  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  試験結果

アルゴン吸着測定においては酸処理に伴いミクロ孔の径が増大する傾向が確認された。このことから、得られたゼオライトにおいて脱 Al に伴う空格子点の生成や T-O-T 結合の開裂などで細孔径が拡大し、骨格外 Al 種が細孔を通過することができたと考えられる。

続いて、脱 Al 後のゼオライトについて欠陥修復処理を実施した。 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR 測定結果から構造欠陥のシラノール基 Si-OH に対応する  $\text{Q}^3$  ピーク強度が減少し、熱水処理においてシリケート種のマイグレーションにより欠陥が修復されたことが明らかとなった。

さらに、一連の処理前後のゼオライトに銅を担持させた Cu-AFX について  $\text{NH}_3\text{-SCR}$  試験を実施した (図 1(b))。処理を行わなかった Cu-AFX は 800 °C の水熱処理で触媒活性が著しく低下したのに対し、脱 Al 処理・欠陥修復処理を行ったものは大きな活性低下を示さなかった。このように、脱 Al 処理・欠陥修復処理により AFX 型ゼオライトの水熱耐久性は著しく向上した。

## 4 結言

本研究では、細孔内に有機物が存在する条件で酸処理をすることで、AFX 型ゼオライトの脱 Al が可能なことを見出した。さらに、熱水処理を組み合わせ AFX 型ゼオライトの水熱安定性を向上させた。本研究で得られたゼオライトは、自動車の排ガス中に含まれる窒素酸化物を処理する触媒としての応用が期待できる。

[1] N. Martín et al., *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 217, 125–136. [2] G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 4155–4156. [3] S. Prodingier et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 4408–4415. [4] M. Dusselier et al., *Chem. Rev.* **2018**, 118, 5265–5329. [5] Y. Ji et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 232, 126–137. [6] S.-H. Lee et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 60, 237–249. [7] K. Iyoki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 3931–3938. [8] M. E. Davis et al., *Chem. Mater.* **1992**, 4, 756–768.

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

よしおかたつし・いよきけんた・ほったゆうすけ・  
りゅうしんとう・おおにしりょうじ・たけわきたか  
ひこ・さのつねじ・おおくばたつや・わきはらとおる

(東大院工) ○竹村正守・Raquel Simancas・米澤泰夫・  
Anand Chokkalingam・大久保達也・脇原徹\*

## 1. 緒言

ゼオライトの水熱合成において、合成に影響を与えるパラメータとしてこれまでに反応時間や温度などが研究されてきた<sup>[1,2]</sup>。一方、圧力はゼオライト水熱合成時に水の密度や粘度の増加、誘電率の上昇など物性を大きく変化させるため<sup>[3]</sup>、この変化により反応物の溶解度の増大や分子間距離の縮小をもたらすことが知られている<sup>[4]</sup>。したがって、圧力は合成における重要なパラメータであると考えられる。当研究室では EDI 型ゼオライトが得られる合成条件において、高圧下で長時間合成を行うと支配的な生成物が BPH 型ゼオライトに変化することを報告した<sup>[5]</sup>。このような報告がある一方で、アルミノシリケートと同様な構造を持つゼオライトの一種であるシリコアルミノホスフェート (SAPO) の合成における圧力の影響に関する研究例は少なく、SAPO の合成における圧力の影響の調査によって、新たな知見を得ることが期待できる。本研究では SAPO-18 を対象に、圧力が合成に対しどのような影響をもたらすのかを調査した。

## 2. 実験

水酸化アルミニウム、ジイソプロピルエチルアミン ( $C_8H_{19}N$ )、リン酸、シリカ (エアロジル) を用いて、反応混合物の組成が、 $1.6 C_8H_{19}N : 0.60 SiO_2 : 1.0 Al_2O_3 : 0.90 P_2O_5 : x H_2O$  となるように合成原料を調製した<sup>[6]</sup>。合成条件は、 $150^\circ C$ 、1 日とし、合成圧力を自生圧力 (AP)、50, 100, 150, 200 MPa、水の含有量を  $x=9, 25, 50, 100, 200, 500$  と変化させた。高圧での合成は温静水圧加圧装置 (WIP) を用いて行われた。生成物の評価は XRD, SEM, TG, IR, NMR, ICP-AES, 窒素及び水吸着測定により行った。

## 3. 結果と考察

各圧力と水の含有量 ( $H_2O/Al_2O_3$ ) における生成相を表 1 に、SAPO-18 及び不明な層状物質の SEM 画像と各生成相に見られる XRD パターンを図 1 に示す。表より合成圧力が大きくなるに従い SAPO-18 のみであった生成相に層状物質が含まれるようになり、更に圧力が大きくなると生成相が層状物質のみとなることが確認された。また、水の含有量の増加が同様の生成相の変化をもたらすことが確認された。合成圧力の上昇がこのような変化をもたらす理由として、圧力の上昇により水の誘電率が変化することで有機構造規定剤とシリコアルミノホスフェート種の間の有機-無機相互作用が弱まり、結果として SAPO-18 の結晶化が阻害され、有機構造規定剤を含有しない層状物質が生

成した可能性が考えられる。

表 1. 各圧力と水の含有量における生成相

		$H_2O/Al_2O_3$					
		9	25	50	100	200	500
Pressure (MPa)	AP	SAPO-18	SAPO-18	SAPO-18	Mixture	Unknown phase	Amorphous
	50	SAPO-18	SAPO-18	Mixture	Mixture	-	-
	100	-	SAPO-18	Mixture	Unknown phase	-	-
	150	-	Mixture	Unknown phase	-	-	-
	200	SAPO-18	Mixture	Unknown phase	-	-	-

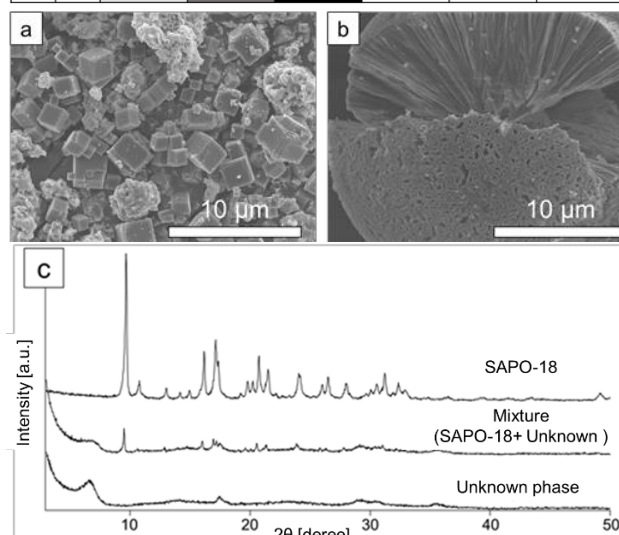


図 1 a. SAPO-18、b. 層状物質の SEM 画像、  
c. 各生成相の代表的な XRD パターン

## 4. 結言

本研究の結果より、高圧においては自生圧力下で得られない生成物が得られることが確認された。また、この生成相の変化が水の含有量の変化によっても確認されることが判明した。この原因として、圧力の増加は結晶化における有機無機相互作用を弱くさせることが示唆された。

## 引用文献

- [1] C. S. Cundy, P. A. Cox, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 2005, 82, 1–78.
- [2] J. J. Pluth, et al., *Acta. Cryst.*, 1984, 40, 2008–2011.
- [3] W. Wagner, et al., *J. Phys. Chem.*, 2002, 31, 387–535.
- [4] M. L. Kantam, et al., *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 2006, 252, 76–84.
- [5] C. Tan, et al., *Chem. Commun.*, 2020, 56, 2811–2814.
- [6] J. M. Thomas, et al., *Catal. Lett.*, 1994, 28, 241–248.

\*脇原徹 E-mail: wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

たけむらまさもり・らけるしまんかす・よねざわやすお・  
あなんどちよっかりんがむ・おおくぼたつや・わきはらと  
おる

(東大<sup>A</sup>・三菱ケミカル<sup>B</sup>・東工大<sup>C</sup>)○竹本晶紀<sup>A</sup>・伊與木健太<sup>A</sup>・大塚結貴<sup>A</sup>・小野塚博暁<sup>B</sup>  
横井俊之<sup>C</sup>・Anand Chokkalingam<sup>A</sup>・堤内出<sup>B</sup>・武脇隆彦<sup>B</sup>・脇原徹<sup>A\*</sup>・大久保達也<sup>A</sup>

【緒言】 ナフサのクラッキングに代わる低級オレフィンの製造方法としてゼオライトを用いたメタノール転換反応(MTO 反応)が注目されている。現在では、エチレン( $C_2$ )の生成に対して高い選択性を示す MFI 及び CHA 型ゼオライトが利用されているのが現状である。しかし、低級オレフィンでもプロピレンの需要が特に高まったため、 $C_3$ - $C_4$  の低級オレフィンの選択性が高い触媒の開発が求められている。CON 型ゼオライトは大細孔(12R)と中細孔(10R)が交差する三次元細孔を有し、反応分子の結晶内部への高いアクセシビリティを持つ。このような CON 型ゼオライトは、同等の酸量を有する MFI と比較して、 $C_3$ - $C_4$  の低級オレフィンに対する高い選択性を示す。そのため CON 型ゼオライトは工業的利用が期待されているものの<sup>1)</sup>、MTO 反応においてコーキングによる失活が起きやすいため触媒の長寿命化が実用上必要である。

ゼオライト粒子の外表面積向上により、MTO 反応に対するゼオライト(SAPO-34)の触媒寿命向上が報告されている<sup>2)</sup>。そこで、粉碎-再結晶化法<sup>3,4)</sup>を用いた CON 型ゼオライトナノ粒子の合成を検討した。粉碎-再結晶化法はビーズミルを用いたトップダウン法の一つである。ゼオライト粉碎時に、ゼオライト粒子の微細化に伴いゼオライトの骨格構造が部分的に破壊されるため、アルカリ溶液中で粉碎したゼオライトを加熱して再結晶化を促す。当研究室ではこのような粉碎-アルカリ処理によるゼオライトナノ粒子の合成やアルカリ処理による欠陥修復法<sup>5)</sup>などをこれまで報告してきた。本研究では、これらの手法を組み合わせ高い結晶化度を保持した状態で CON 型ゼオライトを微細化することを試みた。

#### 【実験手順】

**粉碎-再結晶化処理** 先行研究<sup>6)</sup>を参考に CON 型ゼオライトを合成し、ビーズミルによる粉碎処理を行った。粉碎済み CON 型ゼオライト(0.20 g)に対して、CON 合成時の上澄みアルカリ溶液(2.0 g)を用い、オートクレーブ内で混合して 140~200 °C で 16~24 時間加熱した。反応物を洗浄・濾過し、80 °C で乾燥させた。乾燥粉末に対して、重量比 1:10 のアルカリ溶液を用いて再度所定の温度・時間で再結晶化処理、洗浄および乾燥を行った。

**欠陥修復処理** 先行研究<sup>5)</sup>を参考に、再結晶化処理を行った CON 型ゼオライトに対して欠陥修復処理を行った。 $NH_4F$  と  $TEAOH$  を混合し溶解させ、その溶液に再結晶化処理を行った CON 型ゼオライトを入れ、全体が均一になるよう攪拌した。得られた混合物をオートクレーブに入れ、170 °C で 24 時間、22 rpm の条件で加熱処理した。

【結果・考察】 粉碎前、再結晶化および欠陥修復処理後の CON 型ゼオライトの SEM 像と MTO 反応におけるメタノール転換率を図 1 に示す。粉碎前のゼオライトは粗大結晶として得られ、200~800 nm の幅広い粒径分布を示した。再結晶および欠陥修復後に得られたゼオライト粒子の SEM 像では、直径 50~350 nm の球状粒子が観察された。すべての試料の粉末 XRD 測定において CON 型ゼオライト由来の回折ピークのみが見られ、不純物相を含まないことが明らかとなった。合成した触媒の MTO 反応に対する触媒寿命を比較すると、粉碎前のゼオライトに比べて再結晶化および欠陥修復したゼオライトは優れた触媒寿命を示した。これは CON 型ゼオライトの粒子微細化によるものである。また粒子のサイズの大きな差異はないにもかかわらず、欠陥修復したゼオライトが再結晶化後のゼオライトに比べて長い触媒寿命を有することが明らかとなった。この触媒寿命の差は触媒粒子内の構造欠陥や Al 原子配置などの違いに起因すると示唆された。

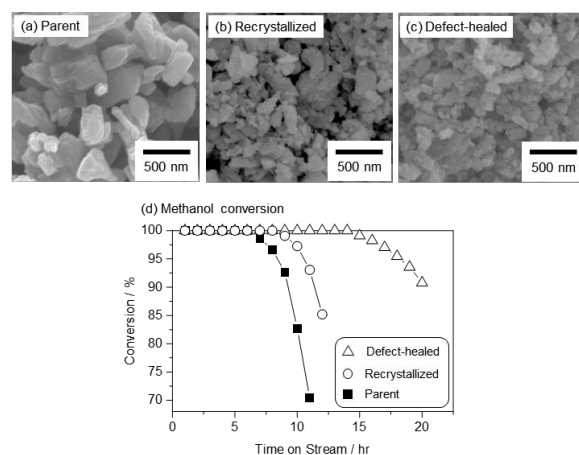


Figure 1. SEM images of (a) parent, (b) recrystallized and (c) defect-healed zeolites. (d) Methanol conversion over zeolite catalysts.

【参考文献】 (1) M. Yoshioka et al., *ACS Catal.* 2015, **5**, 4268; (2) G. Yang et al., *J. Phys. Chem. C* 2013, **117**, 8214; (3) T. Wakihara et al., *Cryst. Growth Des.* 2011, **11**, 955; (4) T. Wakihara et al., *Cryst. Growth Des.* 2011, **11**, 5153; (5) K. Iyoki et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2020, **142**, 3931; (6) A. Chokkalingam et al., *React. Chem. Eng.*, 2020, **5**, 2260.

\* 脇原 徹 E-mail: wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

たけもとまさのり・いよきけんた・おおつかゆき・おのずかひろあき・よこいとしゆき・あなんどちよつかりんがむ・つつみないすずむ・たけわきたかひこ・わきはらとおる・おおくぼたつや

(東大院工<sup>A</sup>・広島大<sup>B</sup>) ○藤川優希<sup>A</sup>・伊與木健太<sup>A</sup>・津野地直<sup>B</sup>・  
佐野庸治<sup>A</sup>・大久保達也<sup>A</sup>・脇原徹<sup>A\*</sup>

### 緒言

結晶性アルミノケイ酸塩ゼオライトの合成は、通常アルカリ金属カチオンと骨格を構成する成分である Si 源、Al 源とを含む非晶質の反応混合物を水熱処理することで行われるが、近年、既存のゼオライトを出発原料としたゼオライト水熱転換法が注目されている<sup>1,2)</sup>。本手法は原料ゼオライトが分解されたのち目的ゼオライトが結晶化するというプロセスにより進行すると考えられている。そのため、通常の水熱合成と比べ、誘導期が短縮され結晶化が迅速に進行するなどといった特徴が知られている。

一方、ゼオライトと類似の構造を有するアルミノリン酸塩(AIPO)やシリコアルミノリン酸塩(SAPO)についてもその水熱転換が注目されているが、その報告例は非常に少ない。AFI 型 SAPO-5 からの RHO 型 DNL-6<sup>3)</sup>、FAU 型 SAPO-37 からの LTL 型 SAPO<sup>4)</sup>、AFI 型 AIPO-5 及び SAPO-5 からの新規骨格構造を有する GAM-3 及び GAM-4 の合成<sup>5,6)</sup>の報告だけである。そこで本研究では、SAPO 系材料の水熱転換に及ぼす構造規定剤(SDA)の影響について調査するために、FAU 型 SAPO-37—SOD 型 SAPO-20 水熱転換に着目し、SDA の結晶化に与える影響について検討した。

### 実験

出発原料の SAPO-37 は既報<sup>7)</sup>に従って合成した。SAPO-37 の水熱転換は焼成を行わず以下の手順で行った。モル比が T (Si+Al+P) : SDA : H<sub>2</sub>O = 1 : 0.4 : 20 となるように出発混合物を調製し、その後 30 分撹拌した。なお、SDA には水酸化ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAOH)、水酸化テトラエチルアンモニウム、エチルアミン及びピペリジンを用いた。水熱転換は管型反応器を用いて 170 °C にて 24、72、168 時間加熱することにより行った。得られた生成物は、洗浄して 80 °C のオーブンで一晩乾燥させた後、XRD、ICP-AES、SEM、MAS NMR 及び TG-DTA により評価した。

### 結果と考察

純粋な出発原料 SAPO-37 が得られたことは XRD パターン及び SEM 写真から確認した。次に、この SAPO-37 の水熱転換を行った。SDA の種類、H<sub>2</sub>O/T 比、温度、時間などを様々に変化させることにより、LTA、PHI、GIS、SOD 型の SAPO が合成されることがわかった。特に、SDA に TMAOH とピペリジンを用いた場合には、SOD 型 SAPO-20 が単相で得られた。FAU-SOD 水熱転換に及ぼす OSDA の影響を明らかにするため、この 2 つの SOD 型 SAPO-20 を詳細に分析した。TMAOH とピペリジンを用いた場合では結晶化に要する時間が異なったため、相対結晶化度が最も高かった SAPO-20(TMAOH) - 72 時間、SAPO-20 (ピペリジン) - 168 時間のサンプルの分析を行った。

図 1 の SEM 写真より、SAPO-20(TMAOH)の粒径は 1 µm 程度であったが、SAPO-20 (ピペリジン)では 5 µm 程度と大きかった。ICP 分析から求めた Si : Al : P 比は SOD(TMAOH)では 19 : 50 : 31、SOD(ピペリジン)

では 18 : 50 : 32 と大きな違いは観察されなかった。

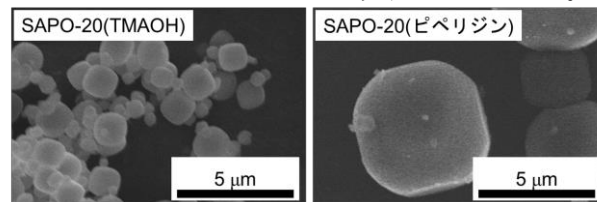


図 1 SAPO-20(TMAOH)と SAPO-20(ピペリジン)の SEM 写真

また、図 2 には両サンプルの <sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルを示す。SAPO-20(TMAOH)の NMR スペクトルには、-97、-92 及び -86 ppm 付近に Si(2Al)、Si(3Al)及び Si(4Al)に帰属される 3 本のピークが明瞭に観察された。一方、SAPO-20(ピペリジン)の NMR スペクトルには -95 ppm 付近に Si(3Al)由来を含む Si(2Al)に帰属されるブロードな 1 本のピークと、-110 ppm 付近に Si(0Al)に帰属される小さいピークが観察された。

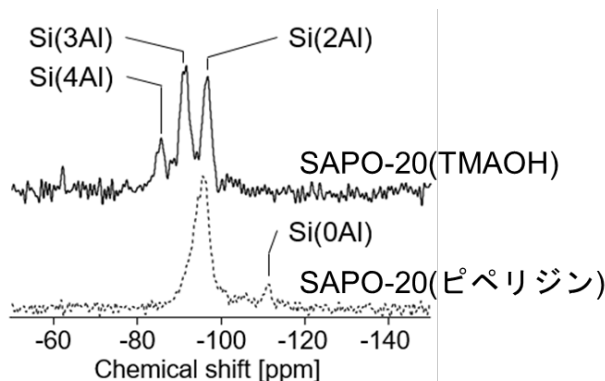


図 2 SAPO-20(TMAOH)と SAPO-20(ピペリジン)の <sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトル

以上のことは、得られる SAPO-20 骨格構造中の Si の化学状態は用いる SDA により大きく異なることを示している。SAPO-20(TMAOH)には孤立した Si 含む様々な状態で存在する一方で、SAPO-20(ピペリジン)中では Al と P 双方を含む複数の T 原子と置換した Si リッチな箇所が比較的多く形成されていると考えられる。

### 参考文献

- [1] T. Sano et al., *J. Japan Pet. Inst.*, **2013**, 56, 183–197
- [2] M. Dusselier, M.E. Davis, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 5265–5329.
- [3] P. Tian et al., *Chem. Mater.*, **2011**, 23, 1406–1413.
- [4] Y. Umehara et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2013**, 179, 224–230
- [5] K. Komura et al., *Chem. Commun.*, **2020**, 56, 14901–14904
- [6] 青木ら, 第 35 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, **2019**, A15, 24
- [7] IZA Synthesis Commission Verified Syntheses of Zeolitic Materials 3rd Revised Edition

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

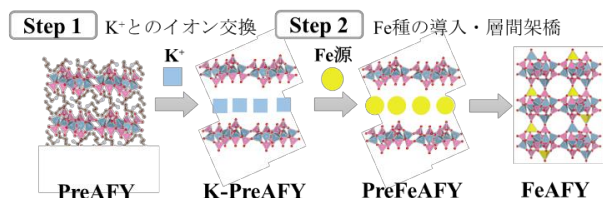
ふじかわゆうき、いよきけんた、つのじなお、さのつねじ、  
おおくぼたつや、わきはらとおる

## III価金属種の導入による層状 ALPO の AFY 型 MeAPO への転換条件の検討

(東農工大院工) ○多田宗平・森田将司・前田和之\*

## 1. 緒言

近年、層状シリケートを前駆体とした有機シラン架橋<sup>1)</sup>や、層状 Zn ホスホネートの Zn イオンによる架橋<sup>2)</sup>など、多孔体合成の新たなアプローチとして層状前駆体のトポタクティック架橋が注目されている。最近我々は、12 員環の細孔を有する層状 Aluminophosphate (ALPO:  $(\text{BuNH}_3)_3[\text{Al}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ 、以下 PreAFY と称す)に着目し、本アプローチを初めて ALPO 系に応用して、AFY 型 Metaloaluminophosphate (MeAPO)への転換に成功した<sup>3)</sup>。得られた MeAPO ( $\text{K}[\text{ZnAl}_3\text{P}_4\text{O}_{16}]$ )はミクロ孔を発現したが、細孔内に電荷保障カチオン( $\text{K}^+$ )が存在しており、細孔空間を完全に活用できていないことが課題として挙げられた。そこで、我々はこれらの課題を解決するために、III価金属種を導入し、電荷補償カチオンフリーな AFY 型 MeAPO への転換を着想した。更に、触媒への応用を念頭に、金属種には  $\text{Fe}^{3+}$ を選定した。PreAFY の構造安定性の観点から、本研究では分子である  $\text{Fe(III)}$ アセチルアセトナート( $\text{Fe(acac)}_3$ )を用いて、AFY 型 MeAPO への転換を目的とし、i) 層間有機アミンとアルカリ金属カチオン( $\text{K}^+$ )の交換、ii)  $\text{Fe(acac)}_3$ のインターカレーション及びトポタクティック架橋による二段階での反応の条件を検討した(Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis scheme of AFY-type MeAPO via topotactic conversion.

## 2. 実験

既報<sup>4)</sup>に従い合成した PreAFY を窒素雰囲気下で、 $\text{K}(\text{CH}_3\text{COO})$ のメタノール-アセトニトリル混合溶液に加え、室温で 1 日間静置して  $\text{K}^+$ 交換体を得た(K-PreAFY と称す)。得られた K-PreAFY に  $\text{Fe(acac)}_3$ を溶解させたメタノール-アセトニトリル混合溶液を加え、 $100^\circ\text{C}$ 、3 日間反応させて試料を得た(FeAFY と称す)。この際、想定される架橋サイトに対して等量の  $\text{Fe(acac)}_3$ を複数回に分けて添加した。

## 3. 結果と考察

トポタクティック架橋の前段階において、試料の乾燥が結晶性低下の一因と考え、試料の湿潤状態を保持

しながら合成を行った。FeAFY の XRD パターンは (Fig. 1a)、PreAFY の層方向(100)に由来する回折線の  $d$  値と近い値を示す回折ピークが確認されたため、層構造が一部保持されていると考えられる。また、新たな回折ピーク(▼)が確認され( $d = 0.92 \text{ nm}$ )、AFY 型 MnAPO-50 の積層方向(001)の  $d$  値と近い値を示したこと<sup>5)</sup>から、 $\text{Fe}^{3+}$ の層間架橋による AFY 構造の形成が示唆された。しかしながら、原料の  $\text{Fe(acac)}_3$  由来の回折線も確認されたため、より詳細な反応、洗浄条件の検討が必要である。FeAFY の UV-Vis 拡散反射スペクトルは(Fig. 1b)、 $270 \text{ nm}$ に  $\text{Fe}^{3+}$ の 4 配位種由来の吸収と、 $300\text{--}400 \text{ nm}$  に分子性酸化鉄由来の吸収が確認された<sup>6)</sup>。更に  $600 \text{ nm}$  を吸収端とする酸化鉄由来の吸収や、 $\text{Fe(acac)}_3$  由来の  $\pi\text{-}\pi^*$ 遷移と考えられる吸収も確認されたことから、原料の凝集や残存が考えられた。また、FT-IR スペクトルより、PreAFY では、 $\text{TO}_4$  ( $\text{T} = \text{Al}, \text{P}$ )の非対称伸縮振動由来の吸収のみ観測されたのに対して、FeAFY では  $1000 \text{ cm}^{-1}$  付近に  $\text{FeO}_4$  由来と考えられる新たな吸収が確認された<sup>6)</sup>。

以上より、 $\text{Fe(acac)}_3$ を金属原料に用いることで、トポタクティック架橋が一部で進行し、層状前駆体が三次元ゼオライトに転換されたことが示唆された。当日、ガラスキャピラリーを用いた液相中での各生成物の X 線回折測定結果を比較して、AFY 型 MeAPO への転換条件について議論する。

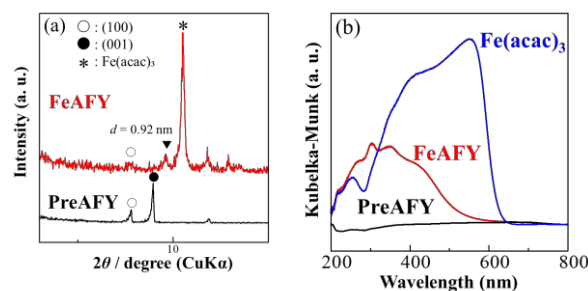


Fig. 1 (a) XRD patterns of PreAFY and FeAFY, (b) UV-Vis spectra of PreAFY, FeAFY and  $\text{Fe(acac)}_3$ .

- 1) N. Takahashi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **2011**, *21*, 14336.
- 2) K. Maeda *et al.*, *Dalton Trans.*, **2013**, *42*, 20424.
- 3) K. Maeda *et al.*, *CrystEngComm.*, **2020**, *22*, 3419.
- 4) A. M. Chippindale *et al.*, *Dalton Trans.*, **1997**, *16*, 2639
- 5) N. N. Tušar *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, *37*, 303.
- 6) X. Zhao *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2018**, *31*, 4331.

\*前田和之 E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

ただしゅうへい・もりたまさし・まえだかずゆき

(産総研<sup>A</sup>・防衛大<sup>B</sup>化<sup>B</sup>)○小平哲也<sup>A,\*</sup>, 池田拓史<sup>A</sup>, 阪東恭子<sup>A</sup>, 関口ちか子<sup>A</sup>, 西宏二<sup>B</sup>

【緒言】 ガリウムリン酸塩(GaPO<sub>4</sub>)系でもゼオライト様 open framework 構造の合成が可能である。しかし、-CLO [1]を除き、有機構造指向剤(OSDA)の焼成除去により骨格構造が安定的に維持される報告は殆どない。GaPO<sub>4</sub> 型 LTA (以下, GaPO<sub>4</sub>-LTA と略記)は水熱合成により、純シリカ LTA(ITQ-29)と同様に二重四員環(D4R)構造内にフッ素イオンが存在する[2]。故に、同一の骨格構造のシリカ系と GaPO<sub>4</sub> 系の相違性は興味深い。

これらのことを背景に、GaPO<sub>4</sub>-LTA の合成と種々の分析をこれまで報告してきた。特徴の一つとして水熱反応により得られるこの系は水中に浸漬しておく、焼成過程を経ずとも非晶質化(以下 am. GaPO と表記)する。本発表では合成溶液の局所構造や非晶質化前後の評価を通じ、結晶合成から非晶質化に至る過程を議論する。

【合成と分析手法】 合成溶液は IZA レシピを参照して調製し、DPA(dipropylamine)を OSDA として用いた。

1 Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 1 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : 1 HF : 6.5 DPA : 75 H<sub>2</sub>O

を基本組成とし、140 °C, 24 時間の静置加熱により GaPO<sub>4</sub>-LTA を得た。合成後の試料を室温にて大量の水に長時間浸漬させ、立方体の外形が維持された非晶質粒子を得た[3]。今回、ICP-AES 及び CHNF 化学組成分析、FT-IR, N<sub>2</sub> ガス吸着測定、X 線吸収分光により、非晶質化までの状態変化を追跡した。

【結果と考察】 表 1 に非晶質化前後の原子比を示す。文献[2]の数値は、結晶構造解析時の化学組成 Ga<sub>96</sub>P<sub>96</sub>O<sub>384</sub>·24DPA·24HF·28H<sub>2</sub>O に基づく。本研究の GaPO<sub>4</sub>-LTA では N(DPA)量が構造解析値よりも多い。他方、非晶質化は若干の P, そして N(DPA)の完全溶出を伴う。また F は半数以上が残存するが、LTA 構造に特徴的な D4R が一部維持されているかは不明である。GaPO 系では Ga は 5, 6 配位構造も知られ、am GaPO では Ga に F が直接配位している可能性がある。

GaPO<sub>4</sub>-LTA の FT-IR スペクトルを図1に示す。GaPO<sub>4</sub>

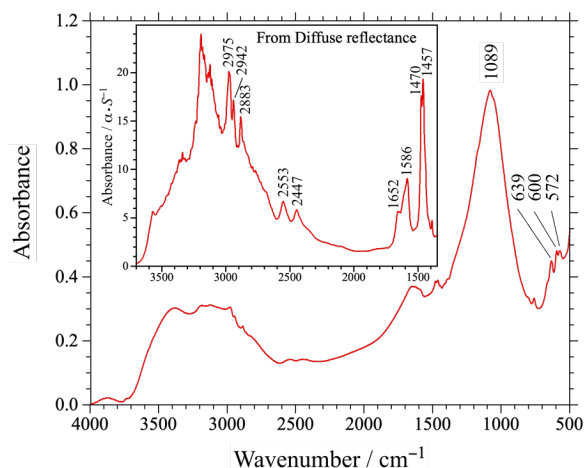


図 1 GaPO<sub>4</sub>-LTA の FT-IR スペクトル。挿入図は拡散反射法により測定。

骨格由来の振動が 600 cm<sup>-1</sup> 近傍、及び 1089 cm<sup>-1</sup> に出現する。これらに加え、DPA 由来の振動ピークが多数現れ、1586 cm<sup>-1</sup> は-(NH<sub>2</sub>)<sup>+</sup>のN-H変角振動に帰属される。このことから、D4R 内の F<sup>-</sup>イオンに対する電気的中性補償として DPA-H<sup>+</sup>が機能している。他方、am GaPO では GaPO 由来のピーク 635, 1092 cm<sup>-1</sup> 以外には-OH によるピークのみ出現した。

GaPO<sub>4</sub>-LTA, am. GaPO の比表面積は共に 4 m<sup>2</sup>/g 程度と多孔性は有しなかった。前者では DPA-H<sup>+</sup>が八員環(8-ring)を占め、後者では DPA-H<sup>+</sup>溶出による 8-ring の破壊のためと推察される。

このほか、合成溶液及び生成物の局所構造を Ga-K 吸収端 X 線吸収分光法により評価した。合成溶液中の Ga<sup>3+</sup>の周りには水分子が配位し、DPA を添加したゲル化水溶液では、更にその外郭に何らかの散乱体が確認された。また Ga<sup>3+</sup>の価数は DPA 添加によるゲル化時にわずかながら、共有結合性が増す方向に変化した。

[1] M. Estermann et al., *Nature* **352** (1991) 320.

[2] A. Siemmen et al., *Proc. 9th International Zeolite Conf.*, (1993) Vol. I, pp.433.

[3] 小平ら, 第 36 回ゼオライト研究発表会 A19.

\*小平哲也, kodaira-t@aist.go.jp

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

表 1 GaPO<sub>4</sub>-LTA, am GaPO の Ga, P, N, F の原子比

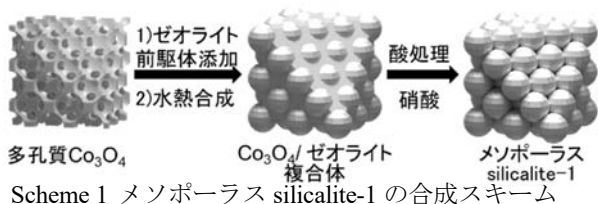
	P/Ga	N/Ga	F/Ga	F/N
GaPO <sub>4</sub> -LTA	1.0	0.37	0.28	0.77
am. GaPO	0.76	0.0	0.18	-
GaPO <sub>4</sub> -LTA [2]	1	0.25	0.25	1

(早大先進理工<sup>A</sup>・早大材研<sup>B</sup>) ○高岡滉平<sup>A</sup>・村本奈穂<sup>A</sup>・松野敬成<sup>A, B</sup>・小池正和<sup>A</sup>・和田宏明<sup>A, B</sup>・下嶋 敦<sup>A, B</sup>・黒田一幸<sup>A, B\*</sup>

**1. 緒言** メソポーラスゼオライトは、ミクロ孔とメソ孔を持ち大細孔容積・高い物質拡散性を有するため、吸着・分離材や触媒などへ応用されている<sup>1)</sup>。特に、メソ細孔構造を制御することで、嵩高い分子を基質とした反応に有用な材料設計が可能であり、拡散経路が短くなることで触媒・吸着性能などが向上する<sup>2)</sup>。メソポーラスゼオライトの一般的な合成手法として脱アルミニウムや脱ケイ素などによる報告があるが<sup>1, 3)</sup>、メソ細孔構造の制御には炭素や界面活性剤などの鋳型を用いる手法が有用である<sup>2)</sup>。既往研究<sup>4, 5)</sup>では規則細孔を有する多孔質炭素を鋳型とした、Dry Gel Conversion(DGC)法<sup>4)</sup>及び水熱法<sup>5)</sup>による合成例がある。しかし、DGC法では鋳型内でのゼオライト結晶化が容易<sup>4)</sup>だが合成可能なゼオライト骨格が限られ<sup>5)</sup>、水熱法では鋳型外部でのゼオライト析出の抑制のためにプロセスが複雑になる<sup>5)</sup>。そのため、鋳型外へゼオライトが析出しない新たな水熱合成方法の開発が重要である。

多孔質金属酸化物は一般に表面水酸基を有するため、ゼオライト前駆体との親和性が比較的高く鋳型内でゼオライト合成が可能だと考えられる。中でも酸化コバルトは①ゼオライト合成時の強塩基条件下で不溶、②硝酸に溶解して除去・回収が可能である点から鋳型として有用と考えた。本研究では、細孔径約 67 nm の規則細孔を有する多孔質酸化コバルト(以下多孔質  $\text{Co}_3\text{O}_4$ )を鋳型に、水熱法で silicalite-1 の合成を行った。その結果、鋳型の細孔構造を転写したメソポーラス silicalite-1 の合成に成功したことを報告する。

**2. 実験** 既報<sup>6)</sup>を参考に、粒径約 67 nm の球状シリカナノ粒子が規則配列した粒子集積体を作製した。続いて、シリカナノ粒子集積体の粒子間隙にコバルト源を導入し、焼成した後、2M NaOH aq. でシリカを除去することで多孔質  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を作製した。多孔質  $\text{Co}_3\text{O}_4$  とその細孔容積以下のゼオライト前駆体溶液(1 TEOS : 0.15 tetrapropylammonium hydroxide : 10  $\text{H}_2\text{O}$ )を混合し、オートクレーブ中で加熱した後、硝酸で  $\text{Co}_3\text{O}_4$  を除去することでメソポーラス silicalite-1 を合成した(Scheme 1)。同様の手法で細孔径約 64 nm の多孔質炭素を鋳型に用いて、メソポーラス silicalite-1 を合成した。



**3. 結果** 多孔質  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の粉末 XRD パターン、TEM 像 (Fig. 1(A))、T-SAXS パターンおよび窒素吸脱着測定から細孔径約 67 nm の球状細孔が fcc 配列した多孔質  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の作製を確認した。鋳型( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )除去後のメソポーラス silicalite-1 の XRD パターンより、silicalite-1 に帰属可能な回折パターンのみを観測し、FT-IR 測定より  $\text{Co}_3\text{O}_4$  由来の吸収帯が消失したことから、silicalite-1 の合成と鋳型除去を確認した。TEM 像 (Fig. 1(B))、T-SAXS パターンから鋳型の細孔構造の転写を確認し、silicalite-1 に帰属可能な SAED パターンを観測した。また、窒素吸脱着測定より、ミクロ孔(0.59 nm)及び fcc 構造由来のメソ孔(12, 16–25 nm)の存在を確認した。

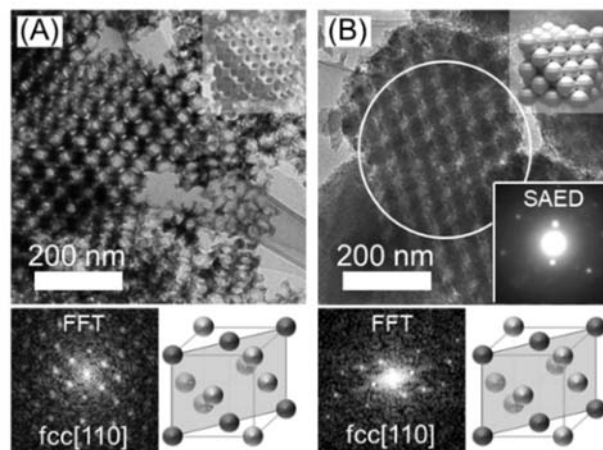


Fig. 1 (A)多孔質  $\text{Co}_3\text{O}_4$  の TEM 像及び FFT 像 (B)メソポーラス silicalite-1 の TEM 像、SAED 像、FFT 像

一方、多孔質炭素を鋳型に用いた場合、鋳型の細孔構造を転写したメソポーラス silicalite-1 の形成に加えて、電子顕微鏡観察から外部析出や不規則な粒子凝集体の形成も確認した。上記結果は、炭素が  $\text{Co}_3\text{O}_4$  と比べて疎水的でゼオライト前駆体との親和性が低く、鋳型内部で三次元連続的な結晶成長が進行しにくかったためと考えられる。

以上より、水熱法によるメソポーラスゼオライト合成の鋳型として、多孔質  $\text{Co}_3\text{O}_4$  が有用であった。

#### 4. 参考文献

- 1) L.-H. Chen *et al.*, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 11194; 2) M. Hartmann *et al.*, *Adv. Mater. Interfaces* **2021**, *8*, 2001841; 3) M. Ogura *et al.*, *Chem. Lett.* **2000**, *8*, 882; 4) W. Fan *et al.*, *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 984; 5) H. Chen *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12390; 6) K.-M. Choi and K. Kuroda, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10933.

\*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp、FAX: 03-5286-3199  
 〇たかおかこうへい・むらもとなほ・まつのたかみち・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

(産総研) ○長瀬 多加子・宮川 正人・西岡 将輝・池田 拓史

## 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<sup>1)</sup>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ゼオライトの合成を行っている。<sup>2)</sup> 本発表では、新たに合成した Si-rich な LTA 型メソポーラスゼオライトの合成条件と特性について検討を行った。

## 2. 実験

ゼオライト合成用スラリーについては、NaOH, NaAlO<sub>2</sub>, コロイダルシリカ SI30 を Na:Al:Si:H<sub>2</sub>O = 4:1:1:100 となるように均一に混合し、室温にて 3 日間攪拌を行なったスラリーを用いた。これを内径 4 mm φ 肉厚 1 mm の石英管に流して 2.45GHz の磁界加熱、設定温度 140 °Cにおいて、110-125 秒間加熱し、回収を行った。回収後の試料は水洗・遠心分離し、未乾燥状態で水分散して TEM 観察を行ない、室温乾燥した粉末試料について、粉末 X 線回折、NMR 測定を行なった。ガス吸着・蒸気吸着測定は、前処理として試料粉末を 110°Cにて一晩真空加熱して行った。

## 3. 結果および考察

Table 1に加熱合成条件と得られた LTA 組成中の Si/Al 原子比を示す。また、Fig.1aに試料のPXRDパターン、Fig.1bにSEM像とEDXスペクトルを示す。Fig.1aによると両試料ともLTA単相であるが、Sample 1はSample 2と比較して高角度側のピーク強度が低くなった。SEM像によると両試料の立方形状粒子の大きさはほぼ同様に、直径 500 nm 前後であり、表面を拡大すると結晶粒と思われる微粒子の緻密な凝集体である様子が観察された。また、Sample 1は、低結晶性LTAであると思われる 50 nm 前後の粒子の立方形状～不定形に近い凝集塊も多く含んでいた。原料である含水酸化スラリーの室温予攪拌中に於ける組成変化を調べると、液相はAl-rich、固相はSi-richで、室温に於ける結晶化の進行とともに固液組成はSi/Al = 1に徐々に近づくため<sup>3)</sup>、液相中に溶出するSi成分がAlと反応して晶出する結晶はSi/Al = 1に近い組成で成長が速く結晶性が高まっていると考えられる。<sup>29</sup>Si-DDMASスペクトルによるとSample 1にはQ<sup>4</sup>(3Al)の他Q<sup>4</sup>(4Al), Q<sup>4</sup>(2Al), Q<sup>4</sup>(0Al)のピークも目立つが、Sample 2ではQ<sup>4</sup>(3Al)が顕著であった。また、Q<sup>4</sup>(4Al)が殆ど見えないことから、Sample 2もSi/Al = 1である通常のLTAと比較して骨格組成がSi-richであることが示唆された。よりSi-richな原料から合成を試みると、Al濃度を下げた場合には結晶化は進まなかったが、合成時のマイクロ波出力上限を100W設定とした方が50W設定時と比較して原料固相表面での固液反応性が高まること、回収後の試料のTEM像や石英反応管の内壁に結晶が析出する様子から推察された。一方、Si濃度を上げたケースでは、FAUなどのSi-richな結晶相がLTAと同時に晶出し、LTAのSi/Al比は低くなった。これらから、Sample 1では固相の反応性がより高まっ

た結果、低結晶性のSi-richな微粒子が多く生成したと考えられ、これらが分散して結晶成長中に取り込まれることでLTAの結晶性は低下したが、一方で、液相中のSi濃度の上昇が抑えられ、FAU相などの不純物の晶出が防がれたと推測される。

得られたメソポーラス LTA について、熱分析やガス吸着測定の結果を比較すると、より Si-rich である Sample 1は、Sample 2 に比べてメソポア容積が高く、低湿度下では親水性が低く、更に CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 選択性に優れていることが示唆された。

## Reference

- (1) M. Nishioka, M. Miyakawa, H. Kataoka, H. Koda, K. Sato and T. M. Suzuki, *Nanoscale*, **2011**, 3, 2621-2626.
- (2) T. Nagase, M. Miyakawa, M. Nishioka, *Micropor. Mesopor. Matter.* **2020**, 110375.
- (3) T. Nagase, M. Miyakawa, M. Nishioka, FEZA2021.

Table 1. Condition of the syntheses and the products

No.	Upper Limit. of electric power	Synthesis time	Si/Al ratio of LTA
1	100 W	114 s	1.49
2	50 W	125 s	1.17

\* Chemical composition in the mother slurry: Na:Al:Si:H<sub>2</sub>O = 4:1:1:100

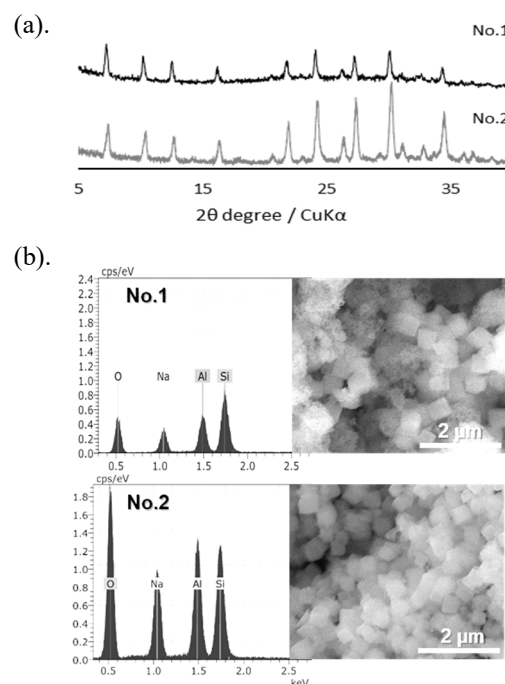


Fig. 1. PXRD patterns (a) and SEM-EDX spectra (b) of the synthesized LTA samples listed in Table 1.

\*長瀬 多加子 E-mail: [ta.nagase@aist.go.jp](mailto:ta.nagase@aist.go.jp)  
ながせ たかこ・みやかわ まさと・にしおか まさてる・いけだ たくじ

(産総研) ○木村辰雄\*

## 1. 緒言

両親媒性有機分子が溶液中で自己集合する性質を利用する合成法は、酸化物系、リン酸塩系、カーボン系、金属系、硫化物系、等々、多種多様な材料系のメソポーラス構造化に適用されている。本研究では、独自開発を続けている非シリカ系のハイブリッド型メソポーラス材料の機能設計に向けた新たな可能性を紹介したい。

研究開始当初は、合成法の妥当性を検証するため、単純な有機基であるメチレン基やエチレン基等で架橋されたホスホン酸と金属源（アルコキシドや塩化物）の反応を利用することで、両親媒性有機分子の存在下、ホスホン酸アルミニウムのメソポーラス構造化に成功するとともに、孔径制御や形態制御等を実現した。<sup>1,2)</sup> 更に検討を重ね、ホスホン酸とそのエステルの中間状態にあるホスホン酸化合物が金属源との反応性を調節するための有用性を見出し、架橋有機基の多様化を一気に進展させた。<sup>3)</sup> 骨格内にベンゼン環を含むメソポーラスホスホン酸アルミニウム薄膜の合成がその一例である。

直近の研究成果として、本研究では、骨格内有機基のサイズアップと無機種の多様化に関する取り組みを紹介する。<sup>4)</sup> 具体的には、ビフェニル架橋のホスホン酸化合物を出発原料とすることで、両親媒性分子の存在下、構造規則性の高いメソポーラス金属ホスホン酸塩薄膜の合成に成功した。金属種にはアルミニウム以外にチタンも選択することができ、チタン種を部分的にアルミニウム種に置換すると孔内環境が親水化することも見出した。

## 2. 実験

4,4'-ビフェニレンホスホン酸エステル、必要に応じて部分的に酸処理したホスホン酸化合物をアルミニウム源 ( $\text{AlCl}_3$ )、或いはチタン源 ( $\text{TiCl}_4$ ) と反応させた。アルミニウム源との反応はエタノールと水の混合溶媒中で進行させ、チタン源と反応させる際の溶媒にはエタノールを使用した。エタノールと水の混合溶媒に溶解した界面活性剤 (Pluronic F127) と混合して得られた前駆溶液をガラス基板上にスピコートすることで金属ホスホン酸塩を成膜し、低温で焼成 ( $250^\circ\text{C}$ ) することで界面活性剤を除去した。

## 3. 結果と考察

有機架橋ホスホン酸化合物の反応性を金属源毎に調節するという発想から、本研究では、ビフェニル架橋： $\equiv\text{P}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{P}\equiv$ への拡張に挑戦した。種々の合成条件を最適化する過程に於いて、例えば、金属種と

ホスホン酸化合物の使用量は整数比、更には金属種の導入量を最少化するような組成条件を探索した。ホスホン酸アルミニウム系では  $\text{Al}:2\text{P} = 1:1$ 、ホスホン酸チタン系では  $\text{Ti}:2\text{P} = 2:1$  の条件で高規則性のメソポーラス薄膜を合成することができた (図1参照)。

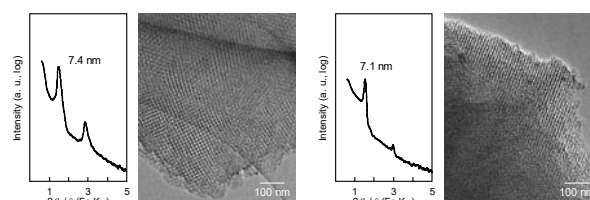


図1. ビフェニル基を骨格内に含む (左) ホスホン酸アルミニウム及び (右) ホスホン酸チタンのメソポーラス薄膜化：低角度領域のXRD測定とTEM観察の結果

無機種の相違と孔内環境との相関を理解するため、スプレードライ法により粉体試料を回収し、水蒸気吸着測定による孔内環境の評価を実施した。リン酸アルミニウム類似ユニット、特に4配位  $\text{Al}(\text{AlO}_4)$  種の存在が水分子との親和性を高めるため、例えば、チタン ( $\text{Ti}$ ) 種とアルミニウム ( $\text{Al}$ ) 種を混合すると、水蒸気吸着測定から、チタン種単独の表面よりも親水化する様子を観察することができた (図2参照)。

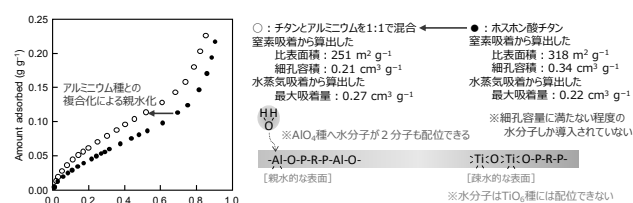


図2. ビフェニル基を含むメソポーラスホスホン酸チタンの孔内環境がアルミニウム種の混合により親水化する様子 (水蒸気吸着測定の結果) とその解釈

本研究は、独立行政法人日本学術振興会の科学研究費助成事業基盤研究(B)「精密反応制御で実現する非シリカ系ハイブリッド型メソポーラス材料の多様な機能設計」の支援を受けて行った。

- 1) T. Kimura, *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 3742.
- 2) T. Kimura, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2013, **13**, 2461.
- 3) T. Kimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, **56**, 13459.
- 4) T. Kimura, submitted.

\* 木村辰雄 Fax: 052-736-7397  
E-mail: t-kimura@aist.go.jp  
○きむらたつお

## 1. 緒言

両親媒性有機分子を細孔の鋳型として利用するメソポーラスアルミナの合成では、孔径の精密な制御、多孔質構造の規則的な配列とそれに伴う高い比表面積が期待できる。その合成では、焼成での両親媒性有機分子の除去による多孔質化とアルミナ骨格の結晶化が多孔質構造に与える影響を考慮する必要がある。このため、メソポーラスアルミナの多孔質構造を制御する為には、その結晶化挙動を理解することも重要となる。

我々はメソポーラスアルミナの合成における前駆溶液の溶媒揮発工程にスプレードライ法を適用する検討を行ってきた。<sup>1-4)</sup>スプレードライ法で前駆溶液の溶媒揮発を行うことで、シャーレ等に前駆溶液を展開して溶媒揮発させる一般的な方法に比して、迅速かつ大量にメソポーラスアルミナを合成できる。更に、スプレードライ法を利用することで、溶媒揮発に用いる熱風の風量で多孔質構造の孔径を変化させることもできた。<sup>3)</sup>本発表では、スプレードライ法による前駆溶液の溶媒揮発条件や両親媒性有機分子の選定が、メソポーラスアルミナのアルミナ骨格の結晶化挙動に与える影響について報告する。<sup>4)</sup>

## 2. 実験

メソポーラスアルミナの前駆溶液は以前の報告と同様に調製した。<sup>2-4)</sup>濃塩酸を含むエタノール溶液中でアルミニウム *sec*-ブトキシド ( $\text{Al}(\text{Osec-C}_4\text{H}_9)_3$ ) の加水分解反応を進行させ、透明溶液を得た。Pluronic F127 ( $\text{EO}_{110}\text{PO}_{70}\text{EO}_{110}$ )、Pluronic P123 ( $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ )、Pluronic F68 ( $\text{EO}_{80}\text{PO}_{30}\text{EO}_{80}$ ) のうちいずれかを溶解させたエタノール溶液と混合し、透明な前駆溶液を調製した。その前駆溶液の溶媒揮発工程では、スプレードライヤーの熱風の入口温度 (170℃) を固定し、熱風の風量を大小変化させた (大:  $0.8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ , 小:  $0.2 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ )。回収した粉体試料を 850℃ で焼成し、有機成分の除去による多孔質化とアルミナ骨格の結晶化を行った。メソスケールの構造規則性とアルミナ骨格の結晶性をX線回折 (XRD) 測定により評価した。 $\alpha$  アルミナの結晶化の程度を判断する指標として、 $\alpha$  アルミナに由来する  $2\theta = 26^\circ$  の回折ピーク強度 ( $I_{26}$ ) の、 $\gamma$  アルミナに由来する  $2\theta = 46^\circ$  の回折ピーク強度 ( $I_{46}$ ) に対する比率 ( $I = I_{26}/(I_{26} + I_{46})$ ) を計算した。

## 3. 結果と考察

細孔の鋳型として Pluronic F127 を用いた場合、乾燥風量の大小に依らず、XRD パターンの低角度領域に多孔質構造の周期性に由来する回折ピークが認められた。この回折ピークの  $d$  値は、アルミナ骨格が結晶化されない低温 (400℃) での焼成後よりも小さい値となった。これは結晶化に伴うアルミナ骨格の収縮が、メソポーラスアルミナの多孔質構造を変化させたためと考えられる。XRD パターンの高角度領域では、 $\gamma$  アルミナの存在を示す回折ピークと共に、乾燥風量が多い場合 ( $0.8 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ ) のみ

$\alpha$  アルミナの生成を示す回折ピークを観測した。

親水性部位 (EO 鎖) の割合が少ない Pluronic P123 と、多い Pluronic F68 についても同様の実験を行った (表1)。Pluronic P123 では Pluronic F127 と同様に、乾燥風量の大きい場合のみ、 $\gamma$  アルミナに加えて  $\alpha$  アルミナの生成が認められ、その比率も向上した。他方、Pluronic F68 では乾燥風量の大小に関わらず、 $\alpha$  アルミナの生成に由来する回折ピークは認められなかった。

これらの結果から、乾燥風量が大きく、かつ両親媒性有機分子の親水性が相対的に低い場合には、前駆溶液のスプレードライによる溶媒揮発が速やかに完了し、形成した微細な粉体がスプレードライの熱風によってアニーリングされることで、焼成時の  $\alpha$  アルミナへの相転移が促進されたと考えられる。この際、スプレードライヤーの出口温度 (凡そ 90℃) は、焼成時の  $\alpha$  アルミナへの結晶化が促進されるアニーリング温度の領域であった。<sup>5)</sup>

表1. メソポーラスアルミナのスプレードライ法による合成に用いた両親媒性有機分子の種類 (Pluronic F127/P123/F68) と量、スプレードライの風量、XRD パターンにおける  $\alpha$  アルミナのピーク強度比率 (N.D. は  $\alpha$  アルミナ由来のピークが観測されなかったことを示す)

両親媒性有機 分子の種類 及び重量	スプレードライ 風量 $\text{m}^3 \text{ h}^{-1}$	$\alpha$ アルミナの XRD ピーク 強度比率 $I / \%$
F127 15 g	0.8	13
F127 15 g	0.2	N.D.
F127 10 g	0.8	17
F127 10 g	0.2	N.D.
P123 10 g	0.8	36
P123 10 g	0.2	N.D.
F68 10 g	0.8	N.D.
F68 10 g	0.2	N.D.

本研究は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の「NEDO 先導研究プログラム／エネルギー・環境新技術先導プログラム／生産活動により排出される  $\text{NO}_x$  等窒素化合物からのアンモニア製造／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 (2019 年度) の支援を受けて推進したものである。

- 1) H. Maruoka *et al.*, *Langmuir*, 2018, **34**, 13781.
- 2) H. Maruoka *et al.*, *New J. Chem.*, 2019, **43**, 7269.
- 3) R. Wakabayashi *et al.*, *J. Hazardous Mater.*, 2020, **398**, 122791; 第 35 回ゼオライト研究発表会 A9.
- 4) R. Wakabayashi, *New J. Chem.*, 2021, **45**, 14563.
- 5) K. Yamamura *et al.*, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2016, **4**, 263.

\* 若林隆太郎 E-mail: ryutaro.wakabayashi@aist.go.jp  
○わかばやしりゅうたろう

## 1. 緒言

規則性メソポーラスシリカの転写体として得られる規則性メソポーラスカーボン<sup>1,2)</sup>は、均一で規則的に配列した2~10 nmの大きさのメソ孔と高い比表面積を有することから、電極材料として注目されている<sup>2,3)</sup>。

電気二重層キャパシタ (EDLC) は電解質イオンの吸脱着を利用した充放電デバイスであり、充放電速度が大きく優れたパワー密度をもつ。近年、EDLCの用途の拡大に伴い、容量の大きな電極の開発が求められており、窒素を含む炭素材料をEDLC電極に用いると高い容量を示すことが報告されている<sup>4)</sup>。当研究室では、規則性メソポーラスカーボン調製時に金属触媒を用いることでEDLC容量が向上することを見出し、その金属触媒の効果について報告してきた<sup>5,6)</sup>。

本研究では、金属触媒を用いて細孔構造の異なる含窒素規則性メソポーラスカーボン電極を調製し、遷移金属の添加効果について検討を行った。

## 2. 実験

規則性メソポーラスシリカ MCM-48 を鋳型とし、ポリアクリロニトリル (PAN) を炭素源として  $T^{\circ}\text{C}$  ( $T = 850, 900$ ) で炭素化処理を行い、CMK-1 $_T$ を調製した。また、規則性メソポーラスシリカ SBA-15 を鋳型に用いて細孔構造の異なる CMK-3 $_{900}$  を調製した。Co または Cu を  $0.1 \text{ mmol g}^{-1}$  担持した鋳型シリカを用い、CMK-1 $_M$  $_T$  ( $M = \text{Co}, \text{Cu}$ ) を調製した。各 CMK-1 の周期構造を粉末 X 線回折 (XRD) 、比表面積および細孔構造を窒素吸脱着測定 (77 K) によって評価した。また、炭素体に含まれる窒素原子と炭素原子の物質質量比 (N/C 比) を CHN 分析により求めた。各 CMK-1 とアセチレンブラック、および polyvinylidene difluoride (PVDF) を 85:5:10 の重量比で混合し、アルミ箔上に塗布した後、円形に成形した。対極に活性炭電極、参照電極に Ag 金属を用い、 $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$  の  $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  の propylene carbonate 溶液を電解液として三極式セルを構成し、電位範囲  $-1.0 \sim +1.0 \text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  で定電流充放電試験を行い、EDLC 容量を算出した。

## 3. 結果と考察

CMK-3 では金属触媒の使用により比表面積の著しい低下が見られたため、CMK-1 で金属触媒の種類および炭素化処理温度の検討を行った。

MCM-48 を鋳型とした系の炭素体はいずれも  $I_{432}$  空間群を有することから、CMK-1 が得られたと判断した。

Fig. 1(a)に各 CMK-1 の EDLC 放電容量のレート特性を示す。CMK-1 $_{850}$  では、電流密度を  $0.1 \sim 10 \text{ A g}^{-1}$  の範囲で

変化させると重量比容量が大幅に低下した。Fig 1(b)に、窒素吸脱着等温線より求めた BET 比表面積 ( $S_{\text{BET}}$ ) と炭素重量あたりの EDLC 容量 ( $C_g$ ) との関係を示す。原点を通る各直線の傾きは電極の面積比容量 ( $C_s$ ) に相等する。Table 1 に各 CMK-1 および CMK-3 の BET 比表面積 ( $S_{\text{BET}}$ )、重量比容量 ( $C_g$ )、面積比容量 ( $C_s$ )、N/C 比をそれぞれ示す。CMK-1 $_M$  $_{850}$  は特に高い面積比容量を示した。これは、金属触媒を用いることでより低温でグラファイト化を達成できたこと、また、低温で炭素化処理を行うことで窒素の脱離を抑制できたことにより、グラファイト化と含窒素官能基量の両立ができたためと推測している。さらに、CMK-1 $_{\text{Cu}}$  $_T$  は高い N/C 比を示した。これは、Cu 触媒の窒素脱離抑制能力が特に高いためと推測している。

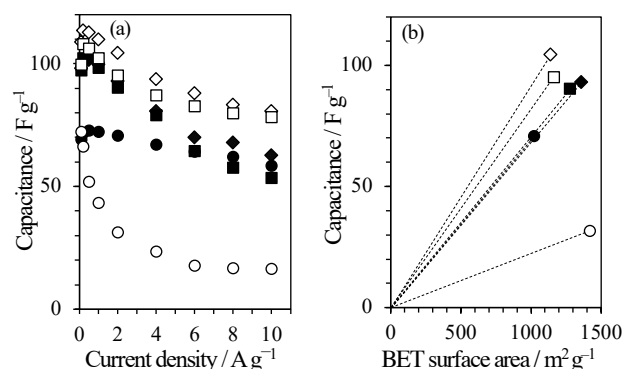


Fig. 1 Gravimetric capacitance (a) at various current densities from 0.1 to  $10 \text{ A g}^{-1}$  and (b) at  $2 \text{ A g}^{-1}$  of the current density as a function of BET surface area. ○: CMK-1 $_{850}$ ; ●: CMK-1 $_{900}$ ; □: CMK-1 $_{\text{Co}}$  $_{850}$ ; ■: CMK-1 $_{\text{Co}}$  $_{900}$ ; ◇: CMK-1 $_{\text{Cu}}$  $_{850}$ ; and ◆: CMK-1 $_{\text{Cu}}$  $_{900}$ .

Table 1 Textural and electrochemical properties of CMK-1 and CMK-3

Sample	$S_{\text{BET}}^{\text{a})} / \text{m}^2 \text{ g}^{-1}$	$C_g^{\text{b})} / \text{F g}^{-1}$	$C_s / \mu\text{F cm}^{-2}$	N/C
CMK-1 $_{850}$	1418	31.6	2.2	n.d.
CMK-1 $_{900}$	1021	71.0	7.0	0.16
CMK-1 $_{\text{Co}}$ $_{850}$	1160	95.3	8.2	0.17
CMK-1 $_{\text{Co}}$ $_{900}$	1277	90.5	7.1	0.16
CMK-1 $_{\text{Cu}}$ $_{850}$	1139	104.5	9.2	0.22
CMK-1 $_{\text{Cu}}$ $_{900}$	1357	93.0	6.9	0.18
CMK-3 $_{900}$	743	62.6	8.4	0.17

a) The BET surface area was estimated from the nitrogen adsorption isotherm in the relative pressure range of 0.10–0.20. b) The charge-discharge measurements were performed at  $2 \text{ A g}^{-1}$  of the current density. A  $1.0 \text{ mol kg}^{-1}$   $\text{Et}_4\text{N}^+\text{BF}_4^-$  solution in propylene carbonate was used as electrolyte.

- 1) R. Ryoo *et al.*, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 7743 (1999).
- 2) J. Lee *et al.*, *Chem. Commun.*, 2177 (1999).
- 3) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 918 (2009).
- 4) K. Jurewicz *et al.*, *Fuel Process. Technol.*, **77**, 191 (2002).
- 5) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **179**, 136 (2013).
- 6) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **241**, 123 (2017).

\*稲垣 怜史 e-mail: inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp

すやま かなこ, くぼた よしひろ, いながき さとし

(東農工大院工<sup>A</sup>・吉林大<sup>B</sup>・上海科技大<sup>C</sup>) ○鳥居真那<sup>A</sup>・佐藤岳<sup>A</sup>・Junyan Li<sup>B,C</sup>・森田将司<sup>A</sup>・近藤篤<sup>A</sup>・Jihong Yu<sup>B</sup>・寺崎治<sup>C</sup>・前田和之<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

有機ホスホン酸は有機部位にホスホン酸基( $\text{R-PO}_3\text{H}_2$ )が結合した分子で、金属イオンと安定な化合物を形成する。特に、多価ホスホン酸は金属イオン間に架橋構造を形成でき、安定性の高い多孔性金属ホスホネート MOF が得られることから注目されてきた<sup>1)</sup>。また、MOF はフレームワークに用いる有機分子に固有の機能を細孔空間に直接反映させられるため、光機能性材料としても盛んに研究されている<sup>2)</sup>。これまでに当研究室では、芳香族系テトラホスホン酸から得られる金属ホスホネート MOF を報告しており<sup>3)</sup>、最近我々はピレン環を骨格にもち、フェニレン基およびメチレン基の導入により有機基が拡大されたテトラホスホン酸 TPMPPhPy (Fig. 1a,  $\text{H}_8\text{L}$  と表記)を用いた金属ホスホネート MOF の合成を行い、構造及び蛍光特性を調査した<sup>4)</sup>。得られた金属ホスホネート MOF はマイクロ多孔性を有しており、ピレン骨格由来の蛍光挙動が確認されたものの、SPRing-8 で測定した高分解能 X 線回折データだけでは指数付けと初期構造モデル構築には至らなかった。

近年、新たな結晶構造解析手法として、3D-EDT が注目を集めており、様々なゼオライト類縁物質の構造が明らかにされてきた<sup>5)</sup>。そこで本研究では、X 線回折データと 3D-EDT を相補的に用いることによって、ピレン骨格を有する金属ホスホネート MOF の構造解析を行い、様々な芳香族系の消光剤を用いてその蛍光、消光特性を調査した。

## 2. 実験

Al-Py-DMF は TPMPPhPy :  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : DMF :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 1 : 1300 : 1400 の仕込み比でソルボサーマル合成を 160 °C、7 日間行って、得られた。また、Zn-Py-DMF は TPMPPhPy :  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : DMF :  $\text{H}_2\text{O}$  = 1 : 1 : 2600 : 2800 の仕込み比でソルボサーマル合成を 160 °C、5 日間行って、得られた。また、Al-Py-DMF、Zn-Py-DMF をメタノール中に分散させ、上澄み液にニトロベンゼン等を滴下した際の蛍光スペクトル変化を調査した。

## 3. 結果と考察

まず、3D-EDT によって Al-Py-DMF が三斜晶系であることが判明し、格子定数が得られた。この情報と組成を基にソフトウェア FOX を用いて、Al-Py-DMF の初期構造モデルを実空間法によって導出した。最後に、Rietveld 法による構造精密化によって、Al-Py-DMF の

構造が決定された(Fig. 1b: 三斜晶系,  $a = 5.2447 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.5390 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.8529 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 87.256^\circ$ ,  $\beta = 84.259^\circ$ ,  $\gamma = 87.570^\circ$ )。 $\text{AlO}_4$  ユニットがホスホン酸基を介して架橋されて生じた一次元鎖を、ピレン誘導体部位が架橋することで三次元骨格を形成し、その間に一次元チャンネル(細孔径 : 9 Å)が存在している。これは窒素吸着等温線に対し、HK 法により得られた細孔径分布の結果からも裏付けられた。Zn-Py-DMF については、結晶構造決定には至らなかったが、 $\text{N}_2$  吸着測定から Al-Py-DMF と同様にマイクロ多孔性を有することが確認された。TG-DTA および CHN 元素分析より、組成は  $2(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2 [\text{Zn}_2\text{H}_2\text{L}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  と見積もられた。

Al-Py-DMF 及び Zn-Py-DMF の蛍光スペクトル測定を行ったところ、電子吸引力置換基を持つ芳香族分子(ニトロベンゼン等)の添加により、いずれの系で大きな消光作用が確認された。一方、電子供与性置換基を持つ芳香族分子(トルエン)では、消光は確認されなかった。よって、この系における蛍光の消光作用の度合いは、ゲスト分子の芳香環の電子密度に影響されていることが考えられる。

以上より、多孔性と蛍光性を両立した金属ホスホネート MOF を構築し、ゲスト分子の芳香環置換基に依存した蛍光及び消光特性を示すことがわかった。

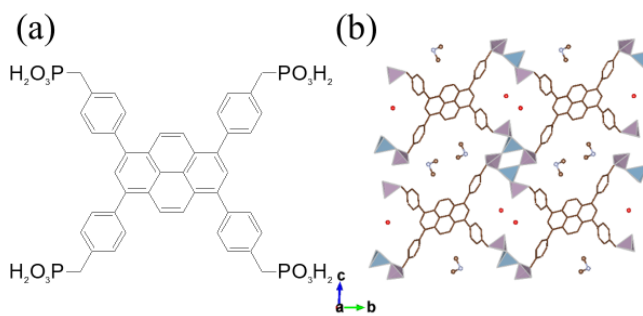


Fig. 1 (a) Structure of TPMPPhPy and

(b) Crystal structure of Al-Py-DMF along  $a$  axis.

- 1) K. Maeda, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2004**, 73, 47.
- 2) X. D. Zhu *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2018**, 57, 3.
- 3) 首藤ら, 第 33 回ゼオライト研究発表会, C24 (2017).
- 4) 佐藤ら, 第 35 回ゼオライト研究発表会, A14 (2019).
- 5) Q. Sun *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 17828.

\*前田和之 E-mail : k-maeda@cc.tuat.ac.jp

とりいまな・さとうがく・Junyan Li・もりたまさし・  
こんどうあつし・Jihong Yu・てらさきおさむ・まえだ  
かずゆき

(東農工大院工) ○淵田克由・森田将司・前田和之\*

## 1. 緒言

近年、Metal-organic framework (MOF) や Hydrogen-bonded organic framework (HOF) に代表される Organic-based porous crystal の合成や応用が盛んに研究されている<sup>1)</sup>。これらは有機分子を主体として構築された構造規則性フレームワークを有し、原料の適切な選択によって細孔のサイズや形状を制御できる。そのため、吸着剤や固体触媒などへの応用が検討されている。

これまで、当研究室では有機ホスホン酸に着目し、金属ホスホネート MOF を合成してきた<sup>2)</sup>。特に、最近 3D チャンネルの構築を目的として、四面体型のアダマンタン骨格を有する新規テトラホスホン酸 (TPMBA, Fig. 1a) を合成し、MOF の合成を試みた。しかしながら、TPMBA は水や有機溶媒への溶解性が低く、フレームワークに由来する多孔性を示す MOF の合成は困難であった。一方、溶解性の低さは液相での有機結晶の構造安定性につながるため、TPMBA をビルディングブロックとした HOF の合成に着目した。その構造安定性を活かすことで、吸着剤や不均一触媒などへの応用が期待される。これまで報告されている HOF の多くは、カルボン酸や含窒素有機分子が用いられてきた<sup>3)</sup>。しかし、有機ホスホン酸をビルディングブロックとした HOF は少なく、多孔性が確認された例はない。本研究ではアダマンタン骨格を有するテトラホスホン酸を用いて HOF を合成し、ゲスト分子を脱挿入することでその構造安定性を評価した。

## 2. 実験

TPMBA は 3 段階の有機反応の後、塩酸水溶液によるエステル部位の加水分解によって得られた。TPMBA を少量の N-メチルピロリドン (NMP) 中で 190 °C で加熱することで粉末試料を得た。また、TPMBA を多量の NMP に溶解させた後、120 °C で 2 日間静置すると単結晶が得られたため、単結晶構造解析を行った。

## 3. 結果と考察

少量の NMP 中での加熱前後の試料に対して XRD 測定を行ったところ、異なる XRD パターンが確認された (Fig. 1b)。それぞれの結晶相を TPMBA-1、TPMBA-2 と称する。また、得られた単結晶は 500×20 μm 程度の針状結晶であり、単結晶構造解析によって結晶構造が決定された。その構造は、ホスホン酸基間の水素結

合ネットワークでできた 1D カラム状構造がアダマンタン部位で架橋されていた。また、1D チャンネルが構築されており (Fig. 2a)、チャンネル内の NMP 分子はホスホン酸基と水素結合していることが確認された (Fig. 2b)。シミュレーションにより得られた XRD パターンと、TPMBA-2 の実測の XRD パターンとが一致しており、得られた単結晶は TPMBA-2 であることがわかった。TPMBA-2 に対して TG-DTA 測定を行ったところ、200 °C 付近で NMP の脱離と考えられる重量減少が確認されたため、120 °C、12 時間での真空加熱処理を行った。加熱処理後の XRD パターンは TPMBA-1 と同じであった。しかしながら、この試料を少量の NMP に室温下で浸漬させると TPMBA-2 と考えらえる結晶相に変化した。この可逆的な構造変化はアルコールなどの他の溶媒では確認されなかった。

以上より、TPMBA を用いた HOF では NMP 分子がフレームワークの構築に重要な役割を果たしていると考えられた。当日、他のアダマンタン系テトラホスホン酸を用いた HOF に関しても報告する。

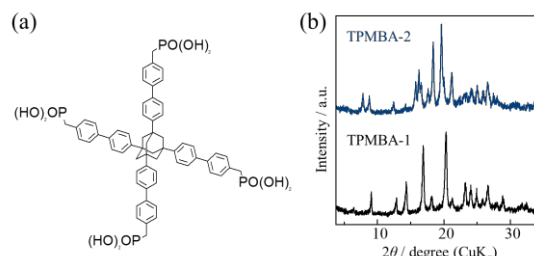


Fig. 1 (a) Structure of TPMBA, (b) XRD patterns of TPMBA based HOFs.

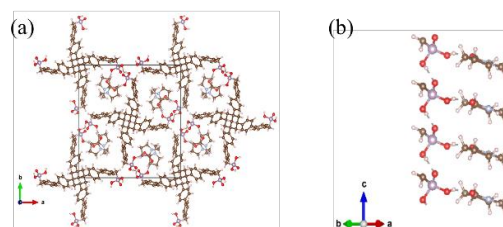


Fig. 2 Crystal structure of TPMBA-2 viewed along (a) [001] and (b) [110].

1) S. Seth *et al.*, *Mater. Horiz.*, **2021**, 8, 700.

2) K. Maeda *et al.*, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 10424.

3) R. B. Lin *et al.*, *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, 48, 1362.

\*前田和之 E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

ふちたまさよし・もりたまさし・まえだかずゆき

# TEA カチオンでイオン交換した FAU 型ゼオライトを用いた コアシェル型ゼオライトの合成

(群馬大理工<sup>A</sup>・ユミコア日本触媒<sup>B</sup>)

○久保田貴志<sup>A</sup>・杉山歩哉<sup>A</sup>・岩本伸司<sup>A\*</sup>・辻優太郎<sup>B</sup>・武田泰之<sup>B</sup>

## 1. 緒言

コアシェル構造のゼオライトの合成について、近年、種々の検討が行われているが、一般的に FAU 型ゼオライトは他のゼオライトへ変換しやすいため、これをコアとしたコアシェル構造のゼオライトの合成は難しいと考えられる。これに対し、Zheng らは、テトラエチルアンモニウムイオン (TEA<sup>+</sup>) でイオン交換した FAU 型ゼオライトを BEA 型ゼオライトの前駆体に加え、水熱処理することでコアシェル構造の BEA/FAU 型ゼオライトが得られることを報告している<sup>1)</sup>。本報告では Zheng らの合成方法の再現性について検討を行い、得られた試料の物性について調べた。

## 2. 実験

試料の合成は、既報に従って調製した BEA 型ゼオライトの前駆体ゲルを、オートクレーブ中、150 °C で所定日数 (1–8 日) 加熱した後、TEA<sup>+</sup>でイオン交換した FAU 型ゼオライト (Si/Al=6.1, TEA<sup>+</sup>/FAU) を加え、さらに 150 °C で所定日数 (0–12 日) 加熱して行った。得られた試料の物性は、XRD, FE-SEM, TEM により評価した。

## 3. 結果・考察

表 1 には、前駆体ゲル 30 g と TEA<sup>+</sup>/FAU 2 g を用い、加熱日数を変えて合成した試料の XRD 測定結果を示す。TEA<sup>+</sup>/FAU を添加しない場合、150 °C で 6 日間加熱することで BEA 型ゼオライトが生成したが、BEA 前駆体ゲルを 1 日加熱後に TEA<sup>+</sup>/FAU を添加した場合、BEA 型ゼオライトの結晶化が著しく抑制された。これに対し、BEA 前駆体ゲルを 2 日から 4 日加熱したのち、TEA<sup>+</sup>/FAU を添加した場合では、結晶化に長い日数がかかるものの FAU 型ゼオライトとともに BEA 型ゼオライトのピークが認められた。TEA<sup>+</sup>/FAU の添加量を減らすと FAU 相のピークが消滅し、また、添加量を増やすと BEA 相の生成がみられなくなった。図 1 には TEA<sup>+</sup>/FAU (a)、前駆体ゲルを 150 °C で 6 日間加熱して得られた試料 (b)、前駆体ゲルを 150 °C で 8 日間加熱したのち TEA<sup>+</sup>/FAU を加え、さらに 150 °C で 4 日加熱して得られた試料 (c)、

前駆体ゲルを 150 °C で 3 日間加熱したのち TEA<sup>+</sup>/FAU を加え、さらに 150 °C で 10 日加熱して得られた試料 (d) の FE-SEM 像を示す。TEA<sup>+</sup>/FAU (a) では表面が平らで、角のはっきりした粒子が、試料 (b) では表面に凹凸がある粒子が観察された。また、試料 (c) ではこれら 2 種の粒子が混合して存在している様子が観察された。試料 (d) は、XRD では FAU 相が認められたが、FE-SEM 観察では表面に凹凸のある粒子がみられ、また、TEM 観察では表層に BEA 型ゼオライトに特徴的な形態が観察された。これらの結果から、この試料では、BEA/FAU のコアシェル型構造が形成されていると考えられる。

表 1 加熱日数を変えて合成した試料の XRD 測定結果

前駆体の 加熱日数	TEA <sup>+</sup> /FAU 無添加	TEA <sup>+</sup> /FAU 添加後の加熱日数				
		4	6	8	10	12
1	am	FAU+am		FAU+am		FAU+am
2	am				FAU+BEA	FAU+BEA
3	am	FAU+am	FAU+am	FAU+BEA	FAU+BEA	
4	am			FAU+BEA	FAU+BEA	
6	BEA	FAU+BEA	FAU+BEA			
8	BEA	FAU+BEA				

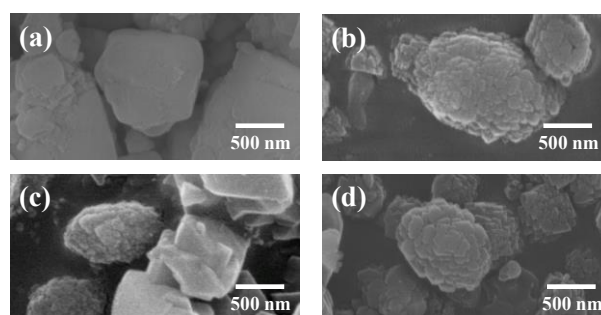


図 1 各試料の FE-SEM 像。

## 参考文献

1) J. Zheng *et al.*, *J. Porous Mater.*, **16**, 731 (2009).

\*岩本伸司 Tel : 0277-30-1370 Fax : 0277-30-1335  
E-mail : siwamoto@gunma-u.ac.jp

くぼた たかし・すぎやま ふうや・いわもと しんじ  
つじ ゆうたろう・たけだ やすゆき

# アントラキノンを用いる電気化学的CO<sub>2</sub>吸着システムへの規則性メソポーラスカーボン電極の応用

(横浜国大院理工) ○大内一也・窪田好浩・稲垣怜史\*

## 1. 緒言

CO<sub>2</sub>のネガティブエミッションを実現するための一助を担うCO<sub>2</sub>分離回収の手法として、ゼオライト膜を用いた分離法<sup>1)</sup>やTSA法<sup>2)</sup>、PSA法<sup>3)</sup>の他に、電気化学的にCO<sub>2</sub>を吸着する方法<sup>4-6)</sup>が提案されている。その具体例として、水溶液中の金属イオンにCO<sub>2</sub>を吸着させる手法<sup>4)</sup>やスーパーキャパシタを用いるSSA法<sup>5)</sup>が挙げられ、最近ではアントラキノン(AQ)の酸化還元反応を用いたCO<sub>2</sub>吸脱着システム(ESA法)が提案されている<sup>6)</sup>。AQは電気的還元を受けると、CO<sub>2</sub>をカーボネート形成を介して吸着することができる。既報<sup>6)</sup>では、AQを含むポリマーをカーボンナノチューブに担持した電極を用いている。

規則性メソポーラスカーボンは均一な貫通孔と高い比表面積を有するため、カーボンナノチューブに比べて、広い細孔表面に高分散かつ多量にAQを担持することができ、電極の単位面積あたりのCO<sub>2</sub>吸脱着量の増加が見込まれる。

そこで本研究では、規則性メソポーラスカーボンを炭素電極に用い、AQを溶解した電解液を用いてサイクリックボルタモグラム(CV)の測定を行い、電極表面で起こる電気化学的な酸化還元反応の様子を観測した。

## 2. 実験

鋳型に規則性メソポーラスシリカSBA-15を、炭素源にfurfuryl alcohol(FA)を用いAr流通下(100 mL min<sup>-1</sup>)、900°Cで6時間炭素化処理を行った。その後、フッ酸を用いて鋳型シリカを除去し、規則性メソポーラスカーボンCMK-3<sup>7)</sup> FAを得た。CMK-3 FAの周期構造を粉末X線回折(XRD)、比表面積および細孔構造を窒素吸脱着測定(77 K)によって評価した。

5%ナフィオン分散溶液とN-methylpyrrolidone(NMP)を混合した溶液に対してCMK-3 FAまたは活性炭(YP-50F)を懸濁させた後、glassy carbon(直径5 mm)の先端に滴下し乾燥させ電極とした。電解液の調製では、dimethyl sulfoxide(DMSO)にイオン液体1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide(BMP-TFSI)を1.0 Mとなるように混合し、さらにAQを5 mMとなるように溶解させ、5 mM AQ in 1.0 M BMP-TFSI/DMSOを得た。調製した電極を作用極、高比表面積を有する白金イリジウム電極を対極、Ag/AgCl電極を参照極とし、前述した電解液を用いて三極式セルを構成した。このセル中の電解液にArを20 mL min<sup>-1</sup>で60 minバブリングしてから、電位範囲+0.3 ~ -1.8 V vs. Ag/AgCl、走査速度10 mV s<sup>-1</sup>でCV測定を行った。続いてCO<sub>2</sub>を20 mL min<sup>-1</sup>で30 minのバブリングを行ってから走査速度を10, 350, 500 mV s<sup>-1</sup>としてCV測定を行った。

## 3. 結果と考察

XRDパターンより得られた炭素体はp6mm空間群を有することから、SBA-15の転写体としてCMK-3が得られたと判断した。窒素吸脱着測定よりCMK-3 FAとYP-50FのBET表面積はそれぞれ802 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、1671 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>と見積もられた。またQSDFT法により細孔径分布を算出したところ、YP-50Fでは1.0 nm、CMK-3 FAでは3.5 nm付近に細孔径分布のピークトップが見られた。

CMK-3 FAを電極とした際のCV曲線をFig. 1に示す。Ar雰囲気下でのCV曲線(Fig. 1a)で還元側のピークに注目すると、-0.8 V付近(E<sub>1</sub>)でAQの一電子還元が起こり、-1.3 V付近(E<sub>2</sub>)でさらに一電子還元が起こっていることを示すピークが観測された(式(a)参照)。一方、CO<sub>2</sub>を電解液に溶存させてから測定したCV曲線(Fig. 1b)では、-0.8

V付近に還元ピークが認められるが、-1.3 V付近のピークは消失した。これは、一電子還元されたAQがCO<sub>2</sub>と反応してカーボネートを形成しており、この[AQ<sup>-</sup>-CO<sub>2</sub>]<sup>-</sup>の還元電位がE<sub>2</sub>に比べて貴な電位(E'<sub>1</sub>)であるためと考えられる(式(b)参照)。なおE<sub>1</sub>とE'<sub>1</sub>は非常に近い電位となることが示されている<sup>6)</sup>。

次に、異なる走査速度で測定した、CO<sub>2</sub>雰囲気下でのCV曲線をFig. 2に示す。YP-50F(Fig. 1a-c)では走査速度が350 mV s<sup>-1</sup>を超えたところで還元電流の増加が止まったがCMK-3(Fig. 2d-f)では350 mV s<sup>-1</sup>を超えても還元電流の増加が観測された。これは、活性炭のミクロ孔のうち、AQが入ることのできない狭い細孔があるため、広い表面積を有効に使うことができないのに対して、CMK-3はAQ分子の大きさよりも広いメソ孔で構成されているので、より多くのAQ分子が広い炭素表面で電気化学的に酸化・還元しうるためと考えられる。

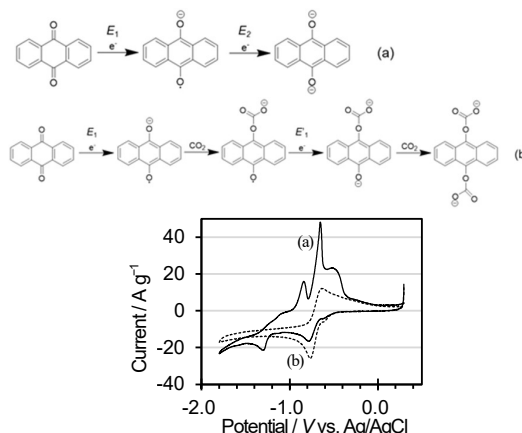


Fig. 1 Cyclic voltammograms of CMK-3 FA under (a) Ar and (b) CO<sub>2</sub>.

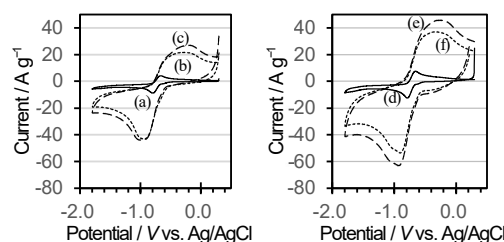


Fig. 2 Cyclic voltammograms of (a) YP-50F (10 mV s<sup>-1</sup>), (b) YP-50F (350 mV s<sup>-1</sup>), (c) YP-50F (500 mV s<sup>-1</sup>), (d) CMK-3 FA (10 mV s<sup>-1</sup>), (e) CMK-3 FA (350 mV s<sup>-1</sup>), and (f) CMK-3 FA (500 mV s<sup>-1</sup>).

- 1) J. van den Bergh, A. Tihaya, F. Kapteijn, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **132**, 137–147 (2010).
- 2) P. Xiao, J. Zhang, P. Webley, G. Li, R. Singh, R. Todd, *Adsorption*, **14**, 575–582 (2008).
- 3) A. Ntiamoah, J. Ling, P. Xiao, P. A. Webley, Y. Zhai, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **55**, 703–713 (2016).
- 4) A. Khurram, M. He, B.M. Gallant, *Joule*, **2**, 2649–2666 (2018).
- 5) C. Liu, K. Landskron, *Chem. Commun.*, **53**, 3661–3664 (2017).
- 6) S. Voskan, T.A. Hatton, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 3530–3547 (2019).

\*稲垣 怜史 e-mail: inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp

おおうち かずや, くぼた よしひろ, いながき さとし

(大阪大工<sup>A</sup>・京大触媒電池<sup>B</sup>・JST さきがけ<sup>C</sup>)

○花木愛子<sup>A</sup>・桑原泰隆<sup>\*A,B,C</sup>・山下弘巳<sup>A,B</sup>

## 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工程で高炉スラグが、鋼を得るために成分調整される工程において転炉スラグがそれぞれ副生成される。高炉スラグ・転炉スラグの大部分はともにセメントやコンクリートなどの原料として利用されている。我々はこれまで高炉スラグに含まれる化学成分の特性を活かして、カルシウムシリケート<sup>1)</sup>や多孔質  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  複合体<sup>2)</sup>をはじめとする機能性材料へと変換するプロセスを開発してきた。例えば、高炉スラグから合成した多孔質  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  複合体(BFslag  $\text{CaO-MS}$ )は優れた  $\text{CO}_2$  吸着特性を示す<sup>2)</sup>。転炉スラグは高炉スラグより  $\text{Ca}$  成分含有量が多く、また多量の酸化鉄成分を含んでいる。従って転炉スラグを原料として同様の複合体を合成できれば、高炉スラグよりも優れた  $\text{CO}_2$  吸着材を合成できる可能性や、転炉スラグの新たな利用用途を開発できる可能性がある。そこで本研究では転炉スラグから  $\text{CaO-Fe}_3\text{O}_4$ -多孔質シリカ複合体(Cslag CFS)を合成し、その  $\text{CO}_2$  吸着性能について評価した。

## 2. 実験

転炉スラグを 3 mol/L のギ酸を用いて溶解させた溶液に、メソ多孔体形成時の鋳型となる P123 を加え、100 °Cで 24 h 加熱し、 $\text{SiO}_2$  の縮重合を促進させた。その後、蒸発乾固して水分を取り除き、600 °C大気中で焼成して転炉スラグ由来金属成分を全て含んだ Cslag CFS を調製した。試料特性は窒素吸脱着測定、XRD, TEM, HAADF-STEM, EDX を用いて評価した。 $\text{CO}_2$  吸着量は排ガスを模擬して 10 %  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  流通下での質量変化を TG-DTA を用いて測定し、高炉スラグから同様に合成した BFslag  $\text{CaO-MS}$  との比較を行った。

## 3. 結果と考察

TEM 観察では、形状とコントラストが異なる 3 種類の粒子が観察された(Fig. 1(a))。また、 $\text{SiO}_2$  粒子と考えられる領域の電子線回折線像でハローリングが観察されたことから非晶質  $\text{SiO}_2$  の形成が確認された。XRD 測定より  $\text{CaO}$  と  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  由来の回折パターンが確認された。さらに、EDX mapping 結果より  $\text{CaO}$  は  $\text{SiO}_2$  骨格構造に取り込まれることなく、結晶性  $\text{CaO}$  粒子として存在していることが確認できた。窒素吸脱着等温線は IV 型を示し、メソ細孔の存在が確認された(Fig. 1(b))。BET 比表面積は約 64  $\text{m}^2/\text{g}$  と見積もられ、原料スラグと比べ高

い比表面積を有していることが分かった。

$\text{CO}_2$  吸脱着測定の結果より、転炉スラグを用いて合成した試料は可逆的に  $\text{CO}_2$  を吸脱着できることが確認された(Fig. 2)。高炉スラグを原料とした場合と比較すると  $\text{CO}_2$  吸着量は約 1.4 倍に向上した。これは結晶性  $\text{CaO}$  粒子がより多く含有されているためだと考えられる。また、 $\text{CO}_2$  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、本研究では製鋼スラグの一種である転炉スラグの新しい利用法を提案するとともに、鉄鋼産業で排出される  $\text{CO}_2$  分離回収のための吸着材を提供できる可能性を見出した。

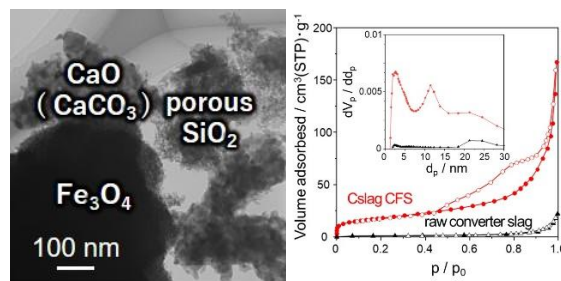


Fig. 1 (a) TEM image of Cslag CFS and (b)  $\text{N}_2$  adsorption isotherm and BJH pore size distribution of Cslag CFS and raw converter slag.

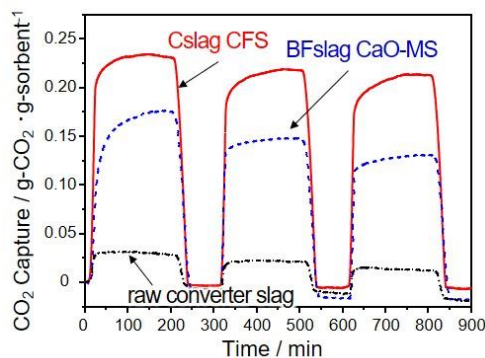


Fig. 2 Recycle test of  $\text{CO}_2$  adsorption using BFslag  $\text{CaO-MS}$  synthesized from blast furnace slag and Cslag CFS synthesized from converter slag and raw converter slag (Adsorption: 700 °C in 10% $\text{CO}_2/\text{N}_2$  for 150 min, Desorption: 700 °C in  $\text{N}_2$  for 150 min).

### 参考文献

- 1) Y. Kuwahara, H. Yamashita et al., *J. Mater. Chem. A*, 1, 7199 (2013).
- 2) Y. Kuwahara, A. Hanaki, H. Yamashita, *Green Chem.*, 22, 3759 (2020).

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

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

はなきあいこ・くわはらやすたか・やましたひろみ

(広島大) ○上村真己・津野地直\*・定金正洋・湊拓生

## 1. 緒言

自動車排ガス中の有害成分である炭化水素(HC)は、年々その排出規制が強化されている[1]。規則的細孔材料であるゼオライトは、排気ガス中の HC を吸着し、浄化触媒が活性な温度まで一時的に保持する HC トラップへの応用が期待されており、数あるゼオライトの中でも BEA ゼオライトは、トルエンの吸着に対して優れた吸着容量を示すことが知られている[2]。

一方で、既存の HC トラップに関する研究はゼオライト骨格構造とその組成の影響に関して主に検討されており、ゼオライト合成の条件検討によってその性能を制御するという試みはほとんど行われていない。そこで本研究では、異なる合成条件で得られた BEA ゼオライトの物性評価を行うと共に、そのトルエンの吸脱着特性を評価したので報告する。

## 2. 実験

種結晶を添加せずに、合成ゲル組成が  $\text{Si}/\text{Al}=10.0$ 、tetraethylammonium hydroxide (TEAOH)/ $\text{Si}=0.35$ 、 $\text{Na}/\text{Si}=0.18$  の条件で合成したサンプルを LS\_BEА、種結晶を添加し、より  $\text{OH}^-$  濃度の高い過酷な条件 ( $\text{Si}/\text{Al}=16.8$ 、TEAOH/ $\text{Si}=0.6$ 、 $\text{Na}/\text{Si}=0.38$ ) で合成したサンプルを LS\_BEА(SA)とした。出発原料として、イオン交換水、Cab-o-Sil M5、 $\text{NaAlO}_2$ 、TEAOH、NaOH、種結晶 (LS\_BEАの場合は無添加) を用い、テフロン内筒を有するステンレス製オートクレーブ中で、静置条件下  $165^\circ\text{C}$ 、4 日間水熱処理を行った。得られた生成物を洗浄・乾燥させ、サンプルを  $550^\circ\text{C}$  で 10 時間焼成して有機物を除去した後、硝酸アンモニウム処理によって  $\text{H}^+$  型にイオン交換したサンプルを得た。

## 3. 結果と考察

XRD (Fig. 1 左) から、両サンプルからは BEA ゼオライトに由来する回折ピークが観察されたが、ピーク強度やピークの半値幅に大きな差があり、LS\_BEА(SA)は高い結晶性を示した。サンプルの  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR (Fig. 1 右) より、両サンプルで  $\text{Q}^4$  構造 ( $\text{Si}(\text{OSi})_4$ ) に帰属される  $-110$  ppm 付近のピークと、 $\text{Q}^3$  構造 ( $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ ) に帰属される  $-100$  ppm 付近のピークが観察されたが、LS\_BEА(SA)は CP 測定による  $\text{Q}^3$  構造由来のピークの増感が、LS\_BEАと比較して抑制されており、骨格内のシラノール基による欠陥生成が抑制されていた。これは、LS\_BEА(SA)がより過酷な水熱処理条件で得られたためと考えられる。

次に、サンプルのトルエン TPD 測定を行った。サンプルを、10 vol% 水蒸気含有  $\text{N}_2$  フロー下、 $900^\circ\text{C}$  で 1 時間水熱処理を行い、水熱処理前後のサンプルに

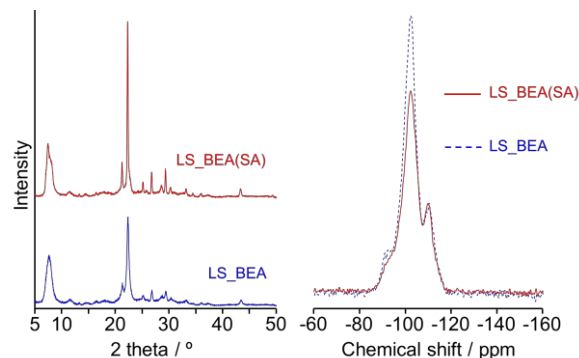


Fig. 1 (left) XRD patterns and (right)  $^{29}\text{Si}$  CP MAS NMR spectra of obtained zeolites.

ついて評価を行った。水熱処理前のサンプルの TPD プロファイル (Fig. 2 左) より、 $200^\circ\text{C}$  付近にトルエンの脱離ピークが観察され、両サンプル間で脱離量に大きな違いは見受けられなかった。一方、水熱処理後 (Fig. 2 右) では、LS\_BEАのトルエン脱離量は減少した一方で、LS\_BEА(SA)はその脱離量を維持しており、より過酷な水熱条件で得られた高結晶性のゼオライトは構造内の欠陥量が低減され、高い水熱安定性を示すことが明らかとなった。発表当日は、この2サンプルの水熱合成下の形成過程の違いと得られた耐久性の違いの因果関係に関しても考察する。

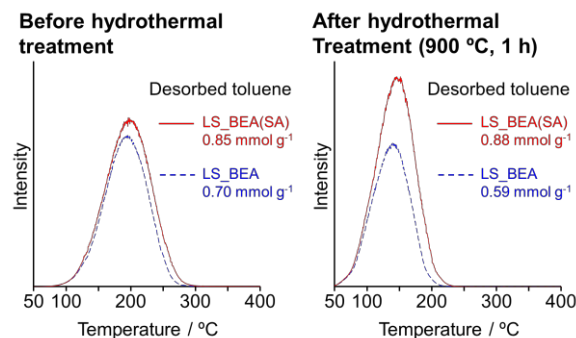


Fig. 2 Toluene-TPD profiles of obtained samples.

[1] A. Westermann, B. Azambra, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 25903 (2016)

[2] J. Park, S. Park, H. Ahn, I. Nam, G. Yeo, J. Kil, Y. Youn, *Microporous Mesoporous Mater.*, **117**, 178 (2009)

\*津野地直 Fax:082-424-7606

E-mail: tnao7373@hiroshima-u.ac.jp

うえむらまさき・つのじなお・さだかねまさひろ・みなとたくお

(秋田大院理工<sup>A</sup>・三井金属鉱業<sup>B</sup>) ○小笠原正剛<sup>A\*</sup>・三浦康太<sup>A</sup>・  
後藤秀和<sup>B</sup>・齊藤寛治<sup>A</sup>・加藤純雄<sup>A</sup>

## 1. 緒 言

自動車排ガスに含まれる窒素酸化物、一酸化炭素、未燃炭化水素 (HC) は主に三元触媒により浄化されているが、三元触媒がエンジン始動に伴って発生する高温の排ガスに因って十分に加熱されるまでは、浄化活性が低いことが一般的であるため、エンジン始動時 (コールドスタート) の排出抑制が課題となっている。これまでに、HC をゼオライトにより一時的に捕集するシステムが検討されている<sup>1,2)</sup>が、その吸着剤としてローシリカベータ型ゼオライトに注目した。本研究では、Si/Al=5 のベータ型ゼオライトを用いて異なるリン修飾度のゼオライト (P-BEA) を調製し、その熱処理前後の構造を評価し、化学特性と熱安定性について検討した。

## 2. 実 験

リン修飾ゼオライトは含浸法により調製した。Si/Al 比が 5 の NH<sub>4</sub> 型ゼオライトを 600 °C 3 h 焼成することで H 型ゼオライトとした。得られた H 型ゼオライトに P/Al (モル比) =0.25 または 1 となるようにリン酸トリメチル水溶液を含浸させ、60 °C で乾燥させた後 600 °C 3 h 焼成した。焼成後の生成物を P-BEA5 (P/Al 比) とする。熱安定性評価のために、P-BEA5 およびリン未修飾の H-BEA5 を N<sub>2</sub> 中 950 °C で 25 h 熱処理した。

## 3. 結果と考察

H-BEA5 および P-BEA5 の熱処理前の XRD パターンを比較すると、P-BEA5 (1) ではピーク強度の減少が認められたが、いずれも結晶性を示した。一方、熱処理後の試料を比較すると、H-BEA5 および P-BEA5 (1) では非晶質化した。Table 1 に窒素吸着測定法とアンモニア昇温脱離法 (NH<sub>3</sub>-TPD) により求めた BET 比表面積、酸量を示す。非晶質化した熱処理後の H-BEA5 および P-BEA5 (1) では比表面積が著しく減少したのに対し、P-BEA5 (0.25) では 466 m<sup>2</sup>/g となったことから、ゼオライト骨格が維持されていることが支持された。また、熱処理前の酸量 (Table 1) を比較すると、P/Al 比の大きい P-BEA5 (1) が最も低い酸量を示した。熱処理後の酸量を比較すると P-BEA5 (0.25) が最も大きい値となったことから、適度なリン修飾により熱安定性が向上し酸特性を維持したと考えられる。

Fig. 1 に各試料の <sup>27</sup>Al-MAS NMR スペクトルを示す。実線で示した熱処理前のスペクトルと比較すると、リン処理により 43ppm と -5~-9ppm 付近にピークが見られ、これはリン酸アルミニウム化合物の形成を示唆している。また、54~57ppm 付近のピーク強度が減少し

たことから一部の Al が脱離していると考えられる。次に点線で示した熱処理後のスペクトルを比較すると、H-BEA5 はブロード化し 31ppm にも 5 配位の Al と推測されるピークが見られたのに対し、P-BEA5 (0.25) では 54ppm のピークが強く見られた。この結果から、熱処理後も P-BEA5 (0.25) 骨格中にも Al が存在していることがわかった。

Table 1 各試料の比表面積 S<sub>BET</sub> および酸量

試料	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	酸量 (mmol/g)
H-BEA5 熱処理前	682	1.5
H-BEA5 950 °C	7.4	n.d.
P-BEA5 (0.25) 熱処理前	534	1.0
P-BEA5 (0.25) 950 °C	466	0.44
P-BEA5 (1) 熱処理前	356	0.87
P-BEA5 (1) 950 °C	38	0.18

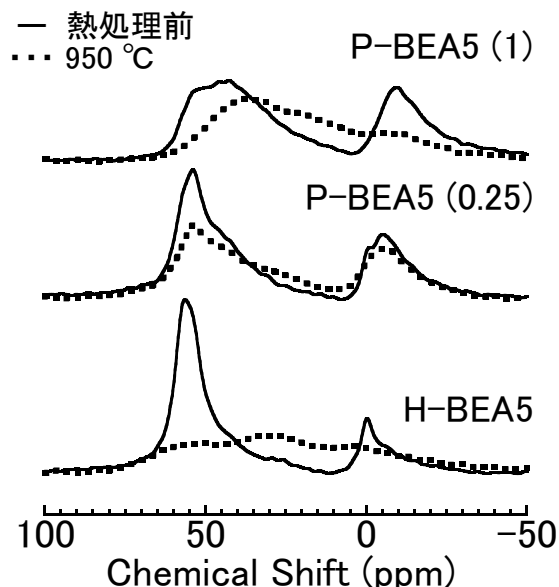


Fig. 1 各試料の <sup>27</sup>Al-NMR スペクトル

## 文 献

- 1) T. Nagayama, et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **52** (2009) 205-210.
- 2) Y. Endo, et al., *SAE Tech. Pap.*, 2018-01-0947 (2008).

\* 小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

e-mail : oga@gipc.akita-u.ac.jp

おがさわらまさたか、みうらこうた、ごとうひでかず、  
さいとうかんじ、かとうすみお

# 室温、低圧下で Xe 固定を可能とする原子状 Ag<sup>+</sup>イオン: 実験と理論による AgMFI のサイト動態と Xe 吸着能との相関解明

(名大院工<sup>A</sup>・京大触媒電池<sup>B</sup>・三菱ケミカル(株)<sup>C</sup>・岡大学術院<sup>D</sup>)

○織田晃<sup>AB</sup>・香西裕恵<sup>C</sup>・沢邊恭一<sup>AB</sup>・薩摩篤<sup>AB</sup>・大久保貴広<sup>D</sup>・黒田泰重<sup>D</sup>

## 1. 緒言.

キセノン (Xe) は照明, プラズマディスプレイ, シリコンエッチング, イオンエンジン, 麻酔薬, 造影剤, バイオセンサーなどに用いられる, 我々の生活に欠かせない元素の一つである. Xe は地球上に多く存在するべき元素であったが, 実際には大気中にわずか 0.087 ppm 程度しか存在しない. この奇怪な現象は *missing xenon* として知られる.<sup>[1]</sup> そのような希少 Xe の回収は現在以下の過程を経て行われている. まず, 断熱膨張により Xe, Kr を含む液体酸素を大気から得る. 次に, 蒸留によって Xe, Kr 純度を上げ, 吸着材を介して Xe/Kr 混合ガスを得る. 更に蒸留して純粋な Xe を得る. **なぜ, これほどの多段階工程を踏まなければならないのだろうか?** このハイコストな Xe 回収プロセスから脱却するために, 現在, 蒸留技術に頼らない Xe 高選択分離技術の開発が望まれている. 特に金属有機構造体 (MOF) やゼオライトなどの多孔性材料を用いた研究が盛んである. 既報の中で最も高い Xe 吸着能, Xe/Kr 分離能を示す材料は銀ナノ粒子担持ゼオライトである.<sup>[2]</sup> しかし, 活性点は電子顕微鏡観察でのみ評価されており, 優れた Xe/Kr 選択分離能の起源はほとんど理解されていない. 特に, ゼオライト担体の役割が全く不明である. 本研究では銀イオンを原子状でゼオライト細孔内のイオン交換サイト上に配置することで, ほぼ 100% の Xe/Kr 分離能を創出できることを見出したので報告する.

## 2. 結果と考察

Na<sup>+</sup>-MFI (Si/Al=11.9, 東ソー社製) を AgNO<sub>3</sub> 水溶液に分散し, 洗浄, 乾燥することで Ag<sup>+</sup>-MFI を得た. これを 473 K で加熱脱気するのみで単核 Ag<sup>+</sup>サイトを豊富に有するゼオライト場を設計でき, Xe 吸着分離材として利用可能となる. 得られた試料は Langmuir 型の Xe 吸着等温線を室温で与え, 53 kJ mol<sup>-1</sup> の初期吸着熱を与えた. 50 ppm Xe/ 200 ppm Kr/ 200 kPa O<sub>2</sub> ガスを用いて Xe/Kr 分離能を室温で評価した結果, 100% の Xe/Kr 選択分離が達成された (Fig. 1).

Ag<sup>+</sup>-MFI の周期境界モデルを構築し, その Xe 吸着特性を DFT 計算で評価した. 構造最適化の結果, 2.755 Å の Ag<sup>+</sup>-Xe 結合が生じた (Fig. 2A). その結合は 300 K でも安定であることが Ab initio molecular dynamics

(AIMD) シミュレーションによって明らかになった (Fig. 2B). 量子化学計算のゴールドスタンダード手法, Coupled Cluster singles, doubles, and triples (CCSDT), を超高速で扱える DLPNO-CCSD(T)法と def2-QZVPP 基底関数を用いたエネルギー計算により, Ag<sup>+</sup>-Xe 結合エネルギーを精密に算出した結果, 実験で観測された初期吸着熱に近い値 (55 kJ mol<sup>-1</sup>) が得られた. Xe 吸着前後における差電子密度解析ならびに Kohn-Sham 軌道解析により, Xe-5p→Ag-5s 電荷移動相互作用が Xe 選択吸着の駆動力であることが明らかになった. これはゼオライト骨格との作用によって創出される Ag<sup>+</sup>の優れた酸性質に由来する.

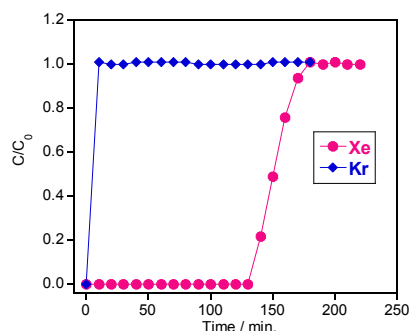


Fig. 1 Ag<sup>+</sup>-MFI が示した Xe, Kr 破過曲線. 50 ppm Xe/ 200 ppm Kr/ 200 kPa O<sub>2</sub> ガスを用いて測定を行った. それぞれのガスの初期濃度 (C<sub>0</sub>), 分離後の濃度 (C) の比を縦軸に, 横軸には測定時間を示している.

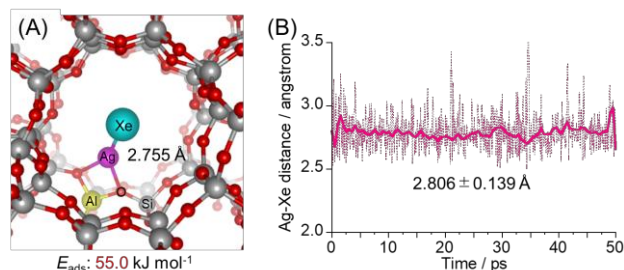


Fig. 2 (A) 0 K を仮定して構造最適化された Ag<sup>+</sup>-Xe 周期境界モデル. (B) 300 K を仮定した AIMD シミュレーションによって算出された Ag<sup>+</sup>-Xe 結合長.

## 3. 参考文献.

- [1] C. Sanloup et al., *Science* **310**, 1174 (2005).
- [2] L. Deliere et al., *Chem. Eur. J.* **22**, 9660 (2016).

織田晃 E-mail: akira@chembio.nagoya-u.ac.jp  
おだあきら, こうざいひろえ, さわべきょういち,  
さつまあつし, おおくぼたかひろ, くろだやすしげ

### 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。我々は、8員環細孔を有する CHA 型ゼオライトによる D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 同位体分離( $\alpha_{D_2/H_2}$ )を検討し、吸着温度( $T_{ad}$ )201 K において、Na-CHA( $\alpha_{D_2/H_2}$ =1.15)が LTA(3A)(1.08)と比較して高い分離係数を示すことを見いだした[1]。本研究では、これら CHA 型ゼオライトについて、水素同位体の吸脱着挙動を検討した。

### 2. 実験

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

吸着等温線は、ガス吸着測定装置を用いて測定した。H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>ならびに H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> 混合ガス(H<sub>2</sub>:D<sub>2</sub>=50.7:49.3%)の吸脱着実験は、次の手順で行った。あらかじめ 300℃で 18 h, 400℃で 2 h 前処理を行った試料(約 1.0 g)について、①所定の温度( $T_{ad}$ )に冷却し、H<sub>2</sub>と D<sub>2</sub>の単成分ガス、あるいは H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub> 混合ガスを約 10 あるいは 50 kPa 導入し 30 min 保持した。続いて、②試料を 77 K まで急速に冷却し 30 min 保持した後に、③77 K 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。

### 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。図 1 に 77 K における H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> 単成分ガスの吸着等温線を示した。Ca-CHA では H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> ともよく吸着するのにに対し、Na-CHA, LTA(3A)ではほとんど吸着しないことが分かる。

図 2 に K-CHA, Na-CHA および LTA(3A)に  $T_{ad}$ =250 K で吸着させた H<sub>2</sub> および D<sub>2</sub> の昇温脱着スペクトルを示した。H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> ともおよそ 83 K 付近から脱着が認められた。D<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>)の脱着ピーク温度はそれぞれ 172.6(176.6), 191.5(194.0), 168.7(175.0) K であり、いずれの試料においても D<sub>2</sub>の脱着は H<sub>2</sub> よりもわずかに低温で生じることが明らかとなった。吸脱着による水素同位体の分離において、Chemical Affinity Quantum

Sieving では、H<sub>2</sub>(D<sub>2</sub>)分子と吸着サイトの吸着エネルギー(吸着熱)の違いが因子で有り、D<sub>2</sub>は H<sub>2</sub>よりも高い温度で脱着する。これに対し、Kinetic Quantum Sieving は、H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>分子の拡散速度の違いに起因する。したがって、低温で拡散速度の大きい D<sub>2</sub> は、H<sub>2</sub>よりも低い温度で脱着する。本研究で観察された H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>の脱着温度の違いから、CHA 型ゼオライトにおける D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分離は KQS 型と考えられる。

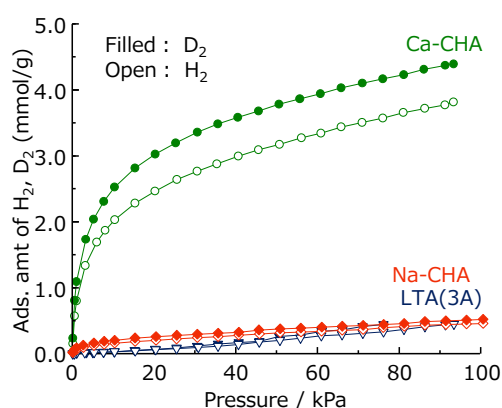


図 1 Na-, Ca-CHA と LTA(3A)の H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> 吸着等温線

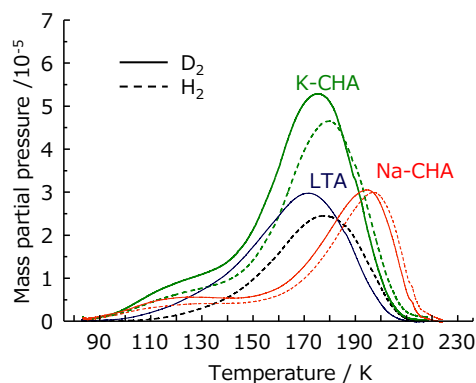


図 2 Na-, K-CHA と LTA(3A)の脱着スペクトル( $T_{ad}$ =250 K)

### 参考文献

- [1] A. Taguchi, et al., *Fusion Sci. Technol.*, **76**, 314 (2020).
- [2] H. Oh, et al., *ACS Nano*, **8**, 761 (2014).
- [3] J. Teufel, et al., *Adv. Mater.*, **25**, 635 (2013).

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

TEL: 076-445-6925, FAX: 076-445-6931

たぐちあきら・なかもりたくみ

(東大生研 A・京大触媒電池 B)○葛家宸<sup>A</sup>・大畠悠輔<sup>A,B</sup>・大西武士<sup>A</sup>・小倉 賢<sup>\*A,B</sup>

## 1. 緒言

ZIFs (Zeolitic Imidazolate Frameworks)は四配位の金属イオンと二配位のイミダゾール配位子により構成される MOFs (Metal Organic Frameworks)の一種である。ZIF は高い金属分散度を持ち、適切な条件での熱分解により、高分散な金属種を保持した炭素材となる<sup>[1]</sup>。Core-Shell 構造をもつ ZIF を前駆体とした炭素材は、特に優れた触媒活性を示すことが報告されている。例えば Zn 中心 ZIF (ZIF-8) を Core, Co 中心 ZIF (ZIF-67)を Shell とした ZIF-8@ZIF-67 粒子の熱分解により得られた炭素材は、ZIF-8 や ZIF-67 を熱分解したものよりも水分解反応活性が高いことが報告されている<sup>[2]</sup>。しかし Core-Shell 構造 ZIF の合成は多段階となり、収率が低下するという問題がある。

本研究では、Co(III)前駆体を用いることにより、一段階で Core-Shell 構造 Co/Zn-ZIF を合成した。本合成は ZIF の有機配位子ではなく金属前駆体の修飾による材料設計を行った初の試みでもある。合成溶液に含まれる金属量の追跡により、Core-Shell 構造は Co(III)金属前駆体の低い反応性により生じたことが示された。さらに、Core-Shell 構造 Co/Zn-ZIF の熱分解により、高分散 Co を有する炭素材が得られることが明らかとなった。

## 2. 実験

$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  と  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$  の水溶液を 2-メチルイミダゾール溶液と混合し、353 K, 1 h 反応させることにより Core-Shell 構造 Co/Zn-ZIF を得た。調製されたサンプルを  $x\text{-Co/Zn-ZIF}$  と名付けた ( $x$  は前駆体における Co の割合,  $n_{\text{Co}}/(n_{\text{Co}}+n_{\text{Zn}}) \times 100$  により算出)。さらに,  $x\text{-Co/Zn-ZIF}$  を  $\text{N}_2$  流通下, 1073 K, 2 h 熱分解することにより金属含有炭素材  $x\text{-Co/Zn-CNP}$  (CNP; Carbon Nano-Particle)を得た。

## 3. 結果と考察

50-Co/Zn-CNP の SEM, TEM 像を Fig. 1 に示す。SEM 像で観測された 50-Co/Zn-CNP の粒子形状は、前駆体 ZIF の粒子形状ときわめてよい一致を示した。TEM 像で観測された金属密度は、炭素材の Core と Shell で大きく異なっていた。50-Co/Zn-ZIF 合成溶液の金属濃度について反応時間依存性を調査した結果を Fig. 2 に示す。合成初期には、固体の生成とともに液相中の Zn 濃度が急激に低下した一方、Co 濃度はほとんど変化しなかった。この結果から、Co(III)前駆体の反応性は Zn 前駆体よりも低いため、まず Zn-rich な Core が形成され、Zn 濃度が低下した後

に Co が ZIF に取り込まれ、Co-rich な Shell が生成するという機構が示された。このようにして得られた Core-Shell 構造 Co/Zn-ZIF の熱分解では、Core に多い Zn は昇華<sup>[2]</sup>により除去され、Shell に多い Co が残ることにより Shell の金属密度の高い炭素材が得られたと考えられる。前駆体のおよぼす金属の分布や化学結合への影響についても比較検討したので、当日発表する。

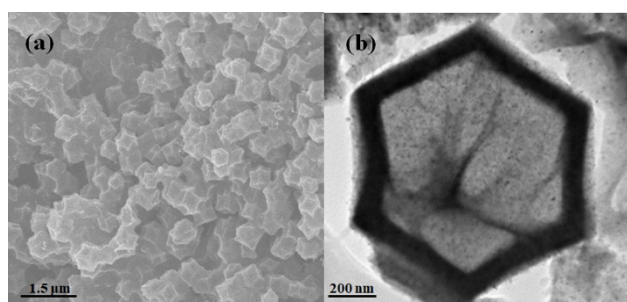


Fig. 1. (a) SEM and (b) TEM images of 50-Co/Zn-CNP.

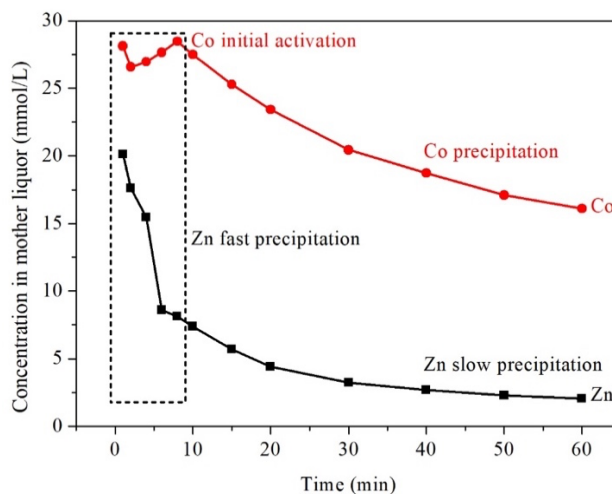


Fig. 2. Time dependence of Co and Zn concentrations in liquid phase during Co/Zn-ZIF synthesis.

## 参考文献

- [1] B. You, N. Jiang, M. Sheng, M. W. Bhushan, J. Yano, Y. Sun, *ACS Catal.* **2015**, 5, 7068.  
 [2] Y. Pan, K. Sun, S. Liu, X. Cao, K. Wu, W.-C. Cheong, Z. Chen, Y. Wang, Y. Li, Y. Liu, D. Wang, Q. Peng, C. Chen, Y. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, 140, 2610.

小倉 賢 (oguram@iis.u-tokyo.ac.jp)

(げ かちえん・おおはた ゆうすけ・おおにし たけし・おぐら まさる)

(兵庫県立大院<sup>A</sup>・三菱重工業<sup>B</sup>)○松岡雄大<sup>A</sup>・西岡洋<sup>\*A</sup>・塚本泰介<sup>B</sup>・柿木浩一<sup>B</sup>

## 1. 緒言

使用済核燃料の再処理工程で用いられる溶媒抽出法の一つにピューレックス(PUREX)法があり、現在実用化されている方法である。有機溶媒はリン酸トリブチルをドデカンで希釈したものを用いている。使用済み燃料の硝酸溶解液をパルスカラム、ミキサセトラ、遠心抽出器などの溶媒抽出装置を用いて有機溶媒と接触することにより、ウラン(U)とプルトニウム(Pu)を有機相に抽出する。核分裂生成物(FP)は水相に残し、相分離を行う。次にこの有機相を硝酸ヒドロキシルアミンなどの還元剤を含む水相と接触することにより、Puだけを水相に逆抽出させ、Uと分離する方法である<sup>1)</sup>。

一方、アメリシウム(Am)およびそれより重いアクチノイド(An)元素およびランタノイド(Ln)元素は、使用済燃料の溶解液中では、3価カチオンの状態として存在する。Lnの諸元素をまとめると、その合計の生成量はFP中で最も多い。Anのうち、ネプツニウム(Np)、アメリシウム(Am)、キュリウム(Cm)はマイナーアクチノイド(MA)と呼ばれる。近年では、高レベル放射性廃液等の硝酸溶液から、LnとMAの分離技術について多くの研究が進められている<sup>2)</sup>。これまでに当研究室ではチタンとケイ素を主成分とするチタノシリケート系吸着剤を合成し、セシウムイオンやストロンチウムイオンに対する吸着性を調べてきた。このようなチタノシリケートには耐酸性をもつものもあることから、酸性水溶液中のLnイオンの吸着性を調べた。具体的にはチタノシリケートの一つであるNatisite [Na<sub>2</sub>TiSiO<sub>5</sub>]に着目し、このNatisiteを短時間かつ高純度に合成する方法の確立およびLnイオン吸着性について評価した。

## 2. 実験

本研究では水熱合成法とドライゲルコンバージョン(DGC)法を用いて吸着剤を合成した。得られた吸着剤 0.1 g を硝酸酸性のLn混合溶液(La, Ce, Pr, Nd, Sm および Eu を含有)10mL に入れ、所定の時間振り混ぜた。振り混ぜ後、溶液と吸着剤を濾過し、未吸着のLnイオンが含まれている

濾液を得た。この濾液にチタン共沈剤を添加後、アンモニア水でpHを上げる共沈法により沈殿物を得た。この沈殿物を濾過し、蛍光X線分析試料とした。試料中の各Lnの蛍光X線強度を測定し、未吸着量を算出した。これを初期値と比較して除去率を算出して吸着剤の評価を行った。

## 3. 結果と考察

ケイ酸ナトリウム[δ-Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>]とチタン酸ナトリウム[Na<sub>2</sub>TiO<sub>3</sub>]をSi/Ti=1のモル比で混合し、200°C、48時間で水熱合成してNatisiteを得た。Natisiteを吸着剤として使用したLnの吸着率をTable 3-1に示す。Table 3-1からNatisiteは全てのLnイオンに対して85%以上の除去率を示し、NatisiteがLn除去に適用可能性があることが確認できる。

Table 3-1. Adsorption experimental data of Natisite.

	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
removal rate (%)	90.2	87.9	96.1	92.8	89.5	91.6

なお、水熱合成法と同じ組成で秤量した原料粉末をDGC法で合成した結果、水熱合成よりも短時間でNatisiteを得ることができた。

## 4. 参考文献

1. 原子力百科事典 ATOMICA, 日本原子力研究開発機構
2. JAEA Review 2015-002, 日本原子力研究開発機構

## 【謝辞】

本研究は三菱重工業株式会社との令和2年度共同研究により、研究助成を受けたものです。

\*西岡洋, E-mail: [hnsioka@eng.u-hyogo.ac.jp](mailto:hnsioka@eng.u-hyogo.ac.jp)

Tel/Fax: 079-267-4927

松岡雄大(まつおかゆうだい)・西岡洋(にしおかひろし)・塚本泰介(つかもとたいすけ)・柿木浩一(かきのきこういち)

(兵庫県立大院工) ○来光理沙・西岡洋\*

## 【緒言】

福島第一原子力発電所事故によって発生した放射性物質を含む汚染水が問題となっている。放射性物質の中でも、セシウム (Cs) やストロンチウム (Sr) は骨や全身に蓄積し生物学的半減期も長いことから重要視されている。この汚染水には海水の成分である Ca や Mg も大量に含まれることから、高い選択性をもち、かつ低コストで合成できる吸着剤が求められている。この要件を備えた吸着剤として注目されているのがチタノシリケート (TS) 系無機イオン交換体である。我々はこれまでに、TS の一種である ETS-4 を水熱合成法で合成し、汚染水中から Cs イオンや Sr イオンの除去の成功を報告した。しかしながら吸着機構については未検討であった。本研究ではこの Cs イオンや Sr イオンについての ETS-4 の吸着機構の解明を目的とする。ETS-4 の吸着特性と結晶構造の関連を明らかにするために、Si/Ti 比を変えた条件で *a* 軸方向の結晶成長状態に差のある二種類の ETS-4 を合成し、Cs イオンや Sr イオンに対する吸着特性を比較した。*a* 軸方向の成長が微細な ETS-4 は比較的 *c* 軸方向に沿って配位しているチタノシリケート環ユニットに含まれる Na の割合が高くなる。本研究ではこの Na の割合差と吸着性能から吸着における Na の作用について評価する。

## 【実験方法】

$\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$  は  $\text{TiO}_2$  粉末(アナターゼ型)と  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  をモル比で 1:1 となるように混合し、 $900^\circ\text{C}$  で 12 時間焼成して得た。 $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$  に Si/Ti = 2 または 1 となるように  $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  を加え、 $200^\circ\text{C}$  で 48 時間水熱処理して TS 系吸着剤を合成した。生成物を洗浄、乾燥した後、粒径を 150~300  $\mu\text{m}$  と 150  $\mu\text{m}$  以下にふるい分けた。Cs および Sr を含む溶液中に吸着剤 0.01 g (粒径 150~300  $\mu\text{m}$ ) を加え、室温で 24 時間攪拌して吸着実験を行った。原子吸光分析によって Cs, Sr の吸光度を測定し、測定値から除去率、平衡吸着量を求め、吸着等温線を作成した。吸着剤のキャラクタリゼーションについては粉末 X 線回折測定やラマンスペクトル測定を行った。

## 【結果】

合成した吸着剤 XRD パターンを Fig. 1 に示す。Si/Ti = 2 の条件で合成した場合 ETS-4 では (200) のピーク強度が大きい ETS-4 が得られた。以後この ETS-4 を ETS-4-a と記す。一方、Si/Ti = 1 の場合には (200) のピークと (001) のピーク強度が同程度の ETS-4 が得られた。以後この ETS-4 を ETS-4-c と記す。それぞれの ETS-4 について Cs イオンと Sr イオンに対する吸着性や分配係数を調べた結果、Cs イオンに対しては ETS-4-a と ETS-4-c で同程度の数値が得られた。一方、Sr イオンに対しては ETS-4-a が ETS-4-c に比べて高い値を

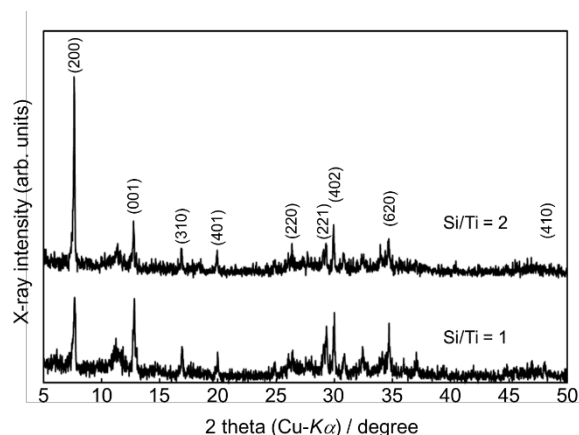


Fig.1 XRD patterns of titanasilicate synthesized with different Si/Ti ratios.

示した。Cs イオンと Sr イオンに対する吸着等温線を作成した結果、いずれのイオンに対しても ETS-4-a では Freundlich 型に近い応答を示し、ETS-4-c では Langmuir 型に適合する傾向が見られた。ラマンスペクトル測定の結果を Fig. 2 に示す。ETS-4-a は ETS-4-c に比べてチタニア鎖、さらにその間に含まれる Na の割合が多いことを示した。このことから、*a* 軸方向の結晶成長度合いは Sr イオン吸着に関与し、Cs イオン吸着にはほとんど関与しないことがわかる。また、ETS-4 の単位格子について DV-X $\alpha$  法で各面の平均有効電荷を計算した結果、*ac* 面の負電荷が最も大きかった。吸着速度に関して擬二次反応であったことから、吸着機構はまずイオンが表面水酸基で補足され、その後に内部のイオン交換サイトの Na イオンと交換する二段階の反応によるものと推察できる。

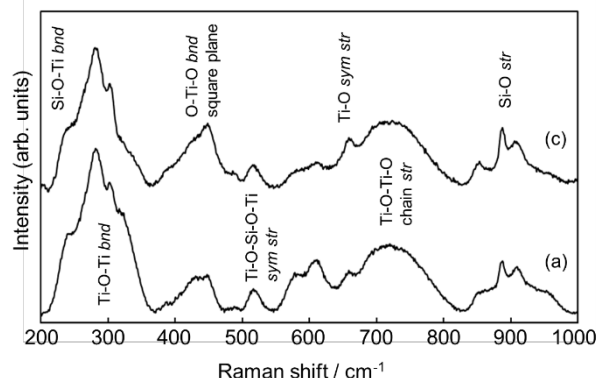


Fig. 2 Raman spectra of (a) ETS-4-a and (c) ETS-4-c

## 【謝辞】

本研究は JSPS 科研費 JP19K12383 の助成を受けたものです。

西岡洋 E-mail : [hmsioka@eng.u-hyogo.ac.jp](mailto:hmsioka@eng.u-hyogo.ac.jp)

Fax : 079-267-4927

来光理沙 (らいこうりさ) 西岡洋 (にしおかひろし)

(The University of Tokyo) ○Raquel Simancas, Masamori Takemura,  
Kenta Iyoki, Toru Wakihara\*

## 1. Introduction

Ammonium cation is one of the most common nitrogenous compounds found in wastewater. High concentration of the nitrogenous compounds could lead to environmental problems, such as toxic algal blooms, fish kills and poor drinking water quality via eutrophication. Several techniques have been applied to remove ammonium cations from water flow, such as air stripping, oxidation, precipitation, adsorption and biological treatments.[1]

Ion-exchange using zeolites as adsorbents shows high removal efficiency, ease of operation and low energy consumption. Natural zeolites and clays such as sepiolite, clinoptilolite, bentonite and mordenite have been previously investigated as adsorbents.[2] Sewage water composition is generally complex and heterogeneous. Industrial wastewater usually shows a high ammonium concentration  $>1000 \text{ mg L}^{-1}$ , while ammonium concentration in domestic wastewater is low  $<50 \text{ mg L}^{-1}$ .

In the present study, the application of Japanese natural mordenite as an adsorbent in low and high concentrated aqueous ammonium solutions was evaluated and compared with synthetic mordenites.

## 2. Experimental

Commercial mordenites (Na-MOR-18, Si/Al=9; H-MOR-15, Si/Al=7.5; H-MOR-18, Si/Al=9; H-MOR-30, Si/Al=15) were purchased from Tosoh Corporation, while the natural mordenite (Natural MOR, Si/Al=5.3) was provided by Shin Tohoku Chemical Industry.

Ammonium uptake from low  $\text{NH}_4^+$  concentration solutions was carried out by adding  $0.5 \text{ g L}^{-1}$  of zeolite into  $40 \text{ mL}$  of  $10 \text{ ppm}$   $\text{NH}_4^+$  solution. After  $5 \text{ min}$  under stirring, the zeolite was separated by filtration and the liquid was analyzed to quantify the ammonium concentration. The

experiment using high  $\text{NH}_4^+$  concentration was done following the previous procedure, where  $50 \text{ g L}^{-1}$  of zeolite was added into  $10 \text{ mL}$  of  $1000 \text{ ppm}$   $\text{NH}_4^+$  solution. Ammonium content was determined by the salicylate method in a V-670 UV-Vis-NIR Spectrophotometer (JASCO) from  $850$  to  $350 \text{ nm}$  with a step size of  $0.5 \text{ nm}$  and a sweep speed of  $5 \text{ nm s}^{-1}$ . [3]

## 3. Results and discussion

Natural MOR showed  $\text{NH}_4^+$  uptake values higher than those obtained for the H-MOR zeolites, but lower than Na-MOR in the low and high concentrated  $\text{NH}_4^+$  solutions (Fig. 1). Natural MOR presents lower crystallinity, lower  $\text{N}_2$  adsorption capacity and larger crystal size than Na-MOR that can explain the lower  $\text{NH}_4^+$  uptake. However, the preliminary results suggest that abundant natural MOR shows promising properties to be used as  $\text{NH}_4^+$  adsorbent in sewage water.

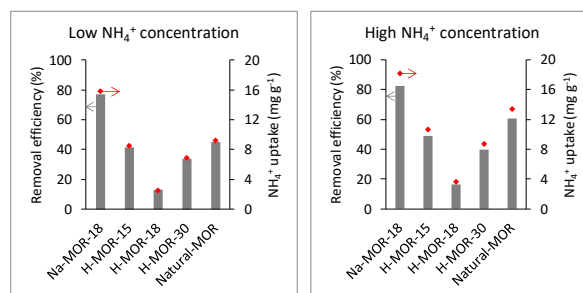


Fig. 1. Ammonium removal efficiency and  $\text{NH}_4^+$  uptake achieved in low and high  $\text{NH}_4^+$  concentrated solutions using synthetic and natural mordenites as adsorbents.

1. B. Han et al. J. Clean. Prod. 283 (2021) 124611.
2. S. Wang et al. Chem. Eng. J. 156 (2010) 11–24.
3. J. J. Giner-Sanz et al. J. Electrochem. Soc. 167 (2020) 134519.

\*脇原徹 E-mail: [wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp](mailto:wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp)

らけるしまんかす・まさもりたけむら・けんたいよき・  
とおるわきはら