

(北大院地球環境^A・北大院環境科学^B)○大友亮一^{A*}・中村太一^B・
神谷裕一^A

1. 緒言

メタロケイ酸塩ゼオライトは、ゼオライト骨格内で孤立したヘテロ金属の強い Lewis 酸性により優れた固体触媒となることが知られている。メタロケイ酸塩ゼオライトでは、異なる配位構造をとった複数の骨格内ヘテロ金属種があることが知られており、この他に骨格外ヘテロ金属種も生成する。

Hf 含有ベータゼオライト (Hf-Beta) は MPV 還元反応などに対して他のメタロケイ酸塩ゼオライトより高い触媒活性を示すことが報告されている¹⁾。しかし、Hf-Beta の Hf 種に関する報告は極めて少なく、包括的な定性・定量分析はなされていない。例えば Sn-Beta などでは、CD₃CN をプローブ分子に用いた赤外分光法によって Sn 種の詳細な分析がなされている²⁾。これを参考にして、本研究では CD₃CN をプローブ分子に用いた赤外分光法によって Hf-Beta の Hf 種の同定、定量に取り組んだ。

2. 実験

Hf-Beta はフッ化水素酸を用いた水熱合成法により調製した。対照として HfO₂/Si-Beta を、脱 Al した Beta と HfCl₄ を混練、焼成することで調製した。

円形ペレットに成型した試料を IR セルにセットし、450 °C、真空排気条件で前処理した。30 °C まで降温させた後にバックグラウンドスペクトルを測定した。その後、所定圧力の CD₃CN を導入し、試料に吸着させた。吸着が飽和したことを確認してスペクトルを測定した。スペクトルを測定した後に IR セルのコックを開き、N₂ を流通させながら 10 °C min⁻¹ で試料を昇温し、流出ガス中の CD₃CN を下流に設置した FID で検出した。

3. 結果と考察

Fig. 1(a) に Hf-Beta に吸着した CD₃CN の C≡N 伸縮振動に基づく IR 吸収スペクトルを示す。低压で CD₃CN を導入すると 2313, 2307, 2300 cm⁻¹ に吸収ピークが観測された。導入圧の上昇に伴い、これらのピーク強度が増加し、2300 cm⁻¹ より低波数の 2292 cm⁻¹ 付近にショルダーピークが観測された。2313 および 2307 cm⁻¹ の吸収ピークはそれぞれゼオライト骨格内の open Hf 種, closed Hf 種に吸着した CD₃CN に帰属される。CD₃CN の導入圧をさらに上昇させると、2275, 2265 cm⁻¹ にそれぞれシラノール基に吸着した CD₃CN, 物理吸着した CD₃CN の吸収ピークが観測された。

Fig. 1(b) に HfO₂/Si-Beta に吸着した CD₃CN の IR スペクトルを示す。2320 – 2350 cm⁻¹ の吸収バンドは IR セル外の光路における CO₂ の非対称伸縮振動である。CD₃CN を導入すると 2300 cm⁻¹ に吸収ピークが観測され、導入圧の上昇に伴いピーク強度が増加した。XRD

測定によって、HfO₂/Si-Beta では Hf は主に HfO₂ として存在していることがわかっている。このことから、2300 cm⁻¹ の吸収ピークはゼオライト骨格外に生成した HfO₂ に吸着した CD₃CN と考えられる。骨格外 HfO₂ への CD₃CN の吸着が飽和すると、新たに 2284 cm⁻¹ に吸収ピークが観測され、さらに 2274 cm⁻¹ にシラノール基由来の吸収ピークが観測された。Hf-Beta に対して水蒸気をあらかじめ吸着させた後に、同様の CD₃CN を用いた IR 測定を行うと、2284, 2292 cm⁻¹ の吸収ピークが明確に観測されたことから、これらはそれぞれ Hf-OH 種, Hf-O(H)-Si 種に吸着した CD₃CN であると推測した。このように、Hf-Beta には少なくとも 5 種類の Hf 種が存在することが示された。

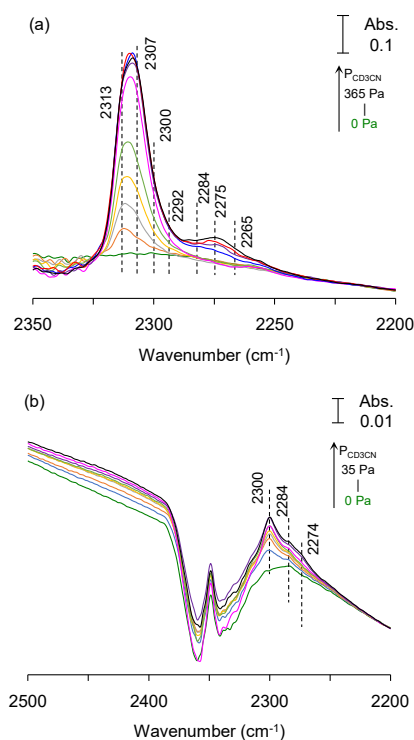


Fig. 1 (a) Hf-Beta および (b) HfO₂/Si-Beta に吸着した CD₃CN の IR スペクトル。

参考文献

- 1) M. Koehle and R. F. Lobo, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 3018 (2016).
- 2) V. L. Sushkevich, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **123**, 5540 (2019).

*otomo@ees.hokudai.ac.jp

おおともりょういち・なかむらたいち・かみやゆういち

1. 緒言

近年、廃プラスチックを化学的に分解し、原料化するケミカルリサイクル (CR) が注目されており、プラスチック資源の循環を実現する方法として期待されている。しかし、熱分解では高温を要する上、特定の生成物を得ることが困難であるため、有効な触媒の開発が求められている。

ゼオライト触媒は、固体酸性や規則的な細孔構造といった優れた性質を持つことから、CR への応用に向け盛んに研究が行われている^[1]。しかし、ゼオライトの酸性質を利用した反応では副生成物のコークが析出し、触媒活性点を被覆あるいは細孔を閉塞することで触媒が劣化する^[2]。これまでにコーク析出抑制に向け様々な策が講じられてきたが^[3]、ポリマー分解に応用可能な手法は未だ開発されていない。そのため、ポリマー分解活性を維持したままコーク析出を抑制する新たな手法が必要である。

我々は、コーク前駆体である芳香族化合物がゼオライト上で水素化、開環を経て分解されることに着目した。本研究では、脱水素作用を有する Cr^{6+} をゼオライトに導入し、低密度ポリエチレン (LDPE) 分解反応において、反応中に生成するアルカンから水素を発生させることで芳香族化合物を分解し、コーク析出を抑制することを目指した。

2. 実験

Beta ゼオライト (東ソー製, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=28.9$) 0.5 g と、酢酸クロム(III)を、 $\text{Cr}/\text{Beta} = x/100$ ($x = 0.1, 0.5, 1, 5, 10$) の質量比で調整し、水を加えて混合した。得られた混合物を 90 °C で乾燥した後、大気雰囲気下で 550 °C で 5 h 焼成し $\text{Cr}/\text{Beta}(x)$ を得た。

合成した Cr/Beta は、XRD、TEM 像観察、EDX 分析、UV-vis 測定、FT-IR 測定によって評価した。また得られたサンプルの LDPE 接触分解性能、及びコーク堆積量は、熱重量測定 (TG) によって評価した。生成物は、質量分析 (MS) によって分析した。

3. 結果・考察

XRD 測定および TEM 像観察の結果から、Cr 導入後も Beta の結晶性が保たれていること、 $x = 5, 10$ では Beta の周りに Cr_2O_3 が凝集することを確認した。UV-vis 測定、FT-IR 測定の結果から、ゼオライト中に Cr^{6+} が導入され、シラノール基と結合していることを確認した (Fig. 1)。さらに、ピリジンを探針分子とした FT-IR 測定を行ったところ、Cr の導入はゼオライトの酸量に影響しないことが示された。

次に、触媒の LDPE 分解性能を確認した。Cr 導入量が 5 wt% 以上になると分解温度がわずかに高くなったが、Cr 導入による分解活性への影響は非常に小さいことが確認できた (Fig. 2 (a))。

さらに、LDPE 分解反応後のコーク析出量を調べた (Fig. 2 (b))。Cr 導入量が 0 wt% から 1 wt% の間では、導入量の増加に伴ってコーク析出量が減少することが確認できた。一方、Cr 導入量が 1 wt% 以上では、コーク析出量は約 4 % で一定であり、 Cr_2O_3 はコーク析出抑制に寄与しないことが確認できた。

また LDPE 分解反応中の生成物を MS で分析した結果、 Cr^{6+} によって生成物中のアルカンが脱水素化され、芳香族化合物が水素化分解されたことが確認できた。

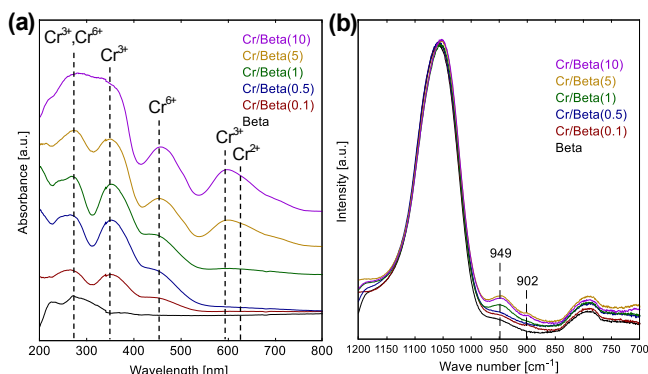


Fig. 1 (a) UV-vis and (b) FT-IR spectra of Beta and Cr/Beta.

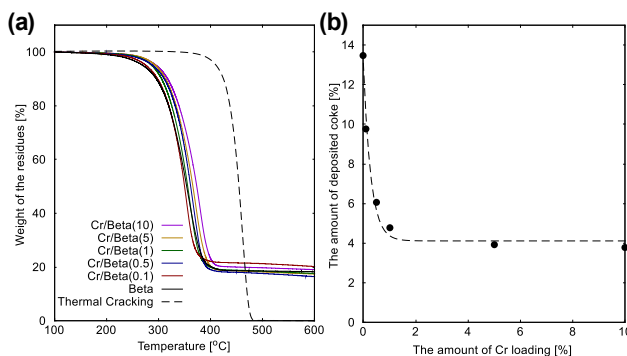


Fig. 2 (a) TG curves obtained in the catalytic cracking of LDPE and (b) Dependence of the amount of deposited coke on that of Cr loading.

4. 結言

Beta ゼオライトへの Cr^{6+} の導入によって、LDPE 分解活性を維持したままコーク堆積を抑制することに成功し、再生処理を行うことなく繰り返し使用できることを確認した。

参考文献

- 1) L. O. Mark *et al.*, *ChemSusChem.*, **13**, 5808 (2020).
- 2) V. Daligaux *et al.*, *Catalysts*, **11**, 770 (2020).
- 3) J. Kim *et al.*, *J. Catal.*, **269**, 219 (2010).

*西山憲和 E-mail: nisiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

こくりょうしんや・みやけこうじ・うちだよしあき・にしまのりかず

(秋田大院理工)○小笠原正剛*・松本出海・三浦康太・齊藤寛治・加藤純雄

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) の排出規制強化に伴い、三元触媒が十分に暖まる前のエンジン始動時 (コールドスタート) の排出量低減が課題となっている。そこで、ゼオライトを一時的なトラップ材として利用することが検討されており¹⁾、ここで用いられる吸着材には自動車の耐用年数に相当する長期間、高温の排ガスに曝されても劣化しない耐熱性が求められている。我々はベータ型ゼオライトのリン修飾について検討しており²⁾、 $\text{Si}/\text{Al} = 5$ (モル比) のローシリカベータ型ゼオライトにリン酸トリメチルを $\text{P}/\text{Al} = 0.25$ となるように修飾することで熱安定性が向上する事を報告している³⁾。本研究では、リン酸トリメチルよりも嵩高い分子を用いてリン修飾ゼオライトを調製し熱安定性を評価することで、リン修飾試薬による影響を検討した。

2. 実験

$\text{Si}/\text{Al} = 5$ の NH_4 型ゼオライト $\text{NH}_4\text{-Beta5}$ を大気中 600°C で 3 h 焼成し H 型ゼオライト H-Beta5 を得た。1.5 g の H-Beta5 に対しリン酸トリメチル (C1) またはリン酸トリス 2-エチルヘキシル (C8) を $\text{P}/\text{Al} = 0.25$ となるように秤量した後、エタノール溶液として含浸し 60°C で乾燥した。乾燥後、大気中 600°C で 3 h 焼成しリン修飾ゼオライト P-Beta5 (C1), P-Beta5 (C8) を得た。さらに各試料について窒素中 950°C で 25 h 熱処理し、粉末 X 線回折法 (XRD) および窒素吸着測定により熱安定性を評価した。また、アンモニア昇温脱離法 ($\text{NH}_3\text{-TPD}$) により酸量を求めた。

3. 結果と考察

Fig. 1 に H-Beta5 および P-Beta5 (C8) の XRD パターンを示す。P-Beta5 (C8) にはベータ型ゼオライトのピークのみが見られ、リン種に起因する化合物のピークは確認されなかった。熱処理後 (aged) の各試料を比較すると、リン未修飾の H-Beta5 では非晶質化した一方で、P-Beta5 (C8) ではピーク強度低下が見られたが構造を維持した。

Table 1 に各試料の熱処理前後の比表面積と酸量を示す。P-Beta5 (C1), P-Beta5 (C8) はいずれも H-Beta5 より比表面積及び酸量が低下した。これは、リン修飾処理により構造の一部が壊れたか、リン種による細孔閉塞が起きたためと考えられる。次に aged 試料では、P-Beta5 (C8) aged は $344\text{ m}^2/\text{g}$ の比表面積と 0.38 mmol/g の酸量を示し、²⁷Al-NMR スペクトルからは 4 配位 Al の存在が認められ

た。これらの結果から、リン酸トリス 2-エチルヘキシルにおいてもリン酸トリメチルと同様、熱安定性が向上するがその効果は乏しいことが分かった。これはリン酸トリス 2-エチルヘキシルが嵩高いため、ゼオライトの粒子外表面に作用し熱安定性を向上させているか、処理工程において一部が分解し細孔内に作用しているためと推測される。

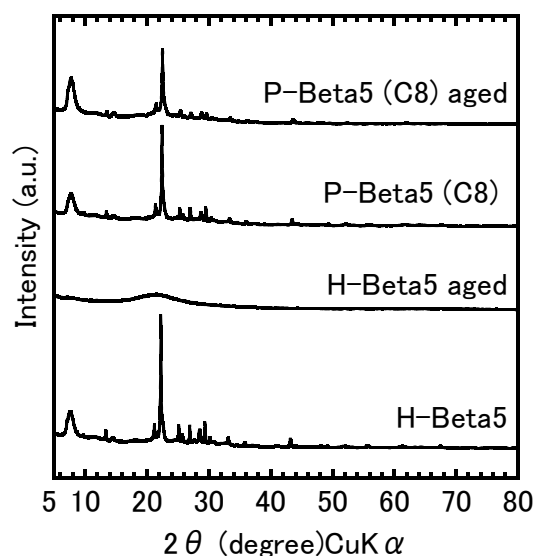


Fig. 1 各試料の熱処理前後の XRD パターン

Table 1 各試料の比表面積 S_{BET} および酸量

試料	S_{BET} (m^2/g)	酸量 (mmol/g)
H-Beta5	665	1.3
P-Beta5 (C1)	551	1.0
P-Beta5 (C8)	577	0.93
H-Beta5 aged	7.4	n.d.
P-Beta5 (C1) aged	486	0.52
P-Beta5 (C8) aged	344	0.38

謝辞

本研究は三井金属鉱業株式会社との共同研究により実施したものであり謝意を表する。

文献

- 1) T. Nagayama, et al., *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **52**, 205 (2009).
- 2) Y. Endo, et al., *SAE Tech. Pap.*, 2018-01-0947 (2008).
- 3) 小笠原正剛ら, 第 37 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A27, p.35 (2021).

*小笠原正剛 e-mail : oga@gipc.akita-u.ac.jp
 おがさわらまさたか, まつもといずみ, みうらこうた,
 さいとうかんじ, かとうすみお

(東工大)○豊田大翔・P. Techasarintr・王勇・松本剛・保田修平・
野村淳子・横井俊之*

1. 緒言

大細孔径ゼオライトは、一番大きな細孔として12員環を有するゼオライトのことであり、Beta や MSE 型など様々な種類が存在している。MSE 型構造を有するゼオライトとして、異なる有機構造規定剤(OSDA)を用いて合成される MCM-68¹⁾と UZM-35²⁾の2種類があり、発表者は、²⁷Al MQMAS NMR スペクトル測定と2種類のプローブ分子を用いた *in-situ* FT-IR 測定から、同じゼオライト構造を持つにも関わらず、異なる酸点分布が発現されることを新たに見出した³⁾。

本研究では、ゼオライト構造内に組み込まれる OSDA と酸点分布の関係についてより詳細に検討を行った。小細孔ゼオライトの脱アルミニウムに関する報告⁴⁾から着想を得て、OSDA が細孔内に存在している As-made 体に対して適度な酸処理を行うことにより、OSDA と結び付いていない Al 種だけを除去できると考えた。OSDA 除去と酸処理の順番を変更した MCM-68と UZM-35に関して詳細なキャラクターゼーションを行った。

2. 実験

MCM-68は既報を参考に合成した⁵⁾。UZM-35は、既報³⁾を参考に合成を行った。まず、KOH および NaOH の混合水溶液に Al 源として Al(OH)₃を加え、80 °C で1日攪拌した。その溶液に対し、OSDA として Dimethyl-di-*n*-propylammonium hydroxide (DMDPAOH) 水溶液を加え、Si 源として Ludox HS-40を滴下した。調製した合成ゲルに MCM-68を Seed として5 wt%加え、ゲルのモル比を40 SiO₂: 1.33 Al₂O₃: 18 DMDPAOH: 6 KOH: 2 NaOH: 600 H₂O とした。調製した合成ゲルを175 °C で4日間水熱合成を行った。

MCM-68と UZM-35の酸点分布調査では、As-made 体と焼成体の2種類に対して、1.0 M の HNO₃水溶液を用いて80 °C で酸処理を行った。As-made 体を酸処理した後は、焼成を行い OSDA を除去した。ICP 測定と AAS 測定から Al と無機カチオンの量を、TG による重量変化から OSDA 含有量を算出し、電荷バランスの整合性を確認した。骨格内の Al 分布および酸量の評価は、pyridine (Py)または2,6-di-*tert*-butylpyridine (DTBPy)をプローブ分子として用いた *in-situ* FT-IR 測定により検討した。

3. 結果と考察

得られた生成物の X 線回析 (XRD) 測定により、両サンプルとも MSE 型構造を有することを確認した (Fig. 1)。また、酸処理後も結晶構造が保たれていることを確認している。*in-situ* FT-IR 測定により観測された Brønsted 酸点に吸着した Py または DTBPy に由来するピークの積分強度から、MCM-68と UZM-35の12

および10員環細孔内の酸量を定量した (Table 1)。ICP 測定から、UZM-35に比べて MCM-68の方が脱アルミニウムが起りやすいことが分かった。吸着した Py に由来するピークから算出した Brønsted 酸量からも、同様の結果を得ることが出来た。また UZM-35では、10員環に酸量が多いため10員環からの脱アルミニウムが優位に進むが、1.0 M の HNO₃水溶液を用いた場合では、2つのサンプルにおいて12員環の酸量が大きく減少することがわかった。当日は、酸処理と焼成の順番を変えたサンプルについても議論する。

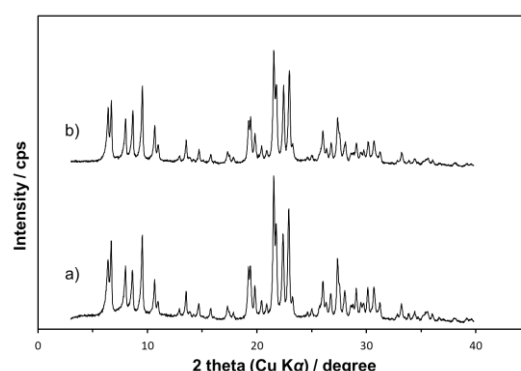


Fig. 1. XRD patterns of a) MCM-68, b) UZM-35

Table 1 Acidic properties of MCM-68 and UZM-35

Samples	Si/Al ^a (-)	Number of acid sites (mmol g ⁻¹)				12R/10R ^c (-)
		BAS ^b	12-ring ^c	10-ring ^b	LAS ^b	
MCM-68 ⁵⁾	9	0.643	0.383	0.260	0.172	1.47
MCM-68-0.2M ⁵⁾	33	0.362	0.215	0.147	0.028	1.46
MCM-68-1.0M ⁵⁾	70	0.170	0.040	0.130	0.009	0.31
UZM-35	9	0.589	0.242	0.357	0.103	0.68
UZM-35-0.2M	22	0.460	0.205	0.255	0.035	0.80
UZM-35-1.0M	47	0.281	0.099	0.182	0.014	0.54

^aDetermined by ¹ICP, ^bpyridine adsorption and ^c2,6-di-*tert*-butylpyridine adsorption measurements.

参考文献

- 1) D. C. Calabro, *et al.*, U.S. Patent 6049018, 2000.
- 2) J. H. Lee, *et al.*, *Appl. Catal. B*, **200**, 428-438 (2017).
- 3) H. Toyoda, *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **24**, 4358-4365 (2022)
- 4) T. Yoshioka, *et al.*, *Sci. Adv.*, **8**, eabo3093 (2022)
- 5) R. Otomo, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **122**, 1180-1191 (2018)

*横井俊之 Email: yokoi@cat.res.titech.ac.jp
とよだひろと・びやーぱつとてしゃさりん・
わんよん・まつもとたけし・やすだしゅうへい・
のむらじゅんこ・よこいとしゆき

種々の接触分解反応に対する YNU-5ゼオライトの固体酸触媒特性

(横浜国大院理工^A・横浜国大院工^B)○西村京輔^A・志村泰充^A・稲垣怜史^B・窪田好浩^{B*}

1. 緒言

ゼオライトはミクロ多孔質の結晶性アルミノシリケートであり、現在 250 種類以上の骨格構造が存在する。しかし、その中でも有用な骨格構造は限られており、新たな可能性を持つ新規骨格は常に求められている。最近、当研究室では YFI という新規な骨格構造を有するゼオライト YNU-5 の合成に成功した¹⁾。YFI は二次元の 12 員環ミクロ孔と一次元の 8 員環ミクロ孔が交差した三次元細孔構造と独立した一次元 8 員環ミクロ孔を有する。また、YNU-5 は他の大細孔ゼオライトと比べて高い酸強度を有しており、8 員環ミクロ孔に由来する強い酸点に対してピリジンが 12 員環ミクロ孔からアクセスできることが報告されている²⁾。

本研究では、YNU-5 を *n*-hexane ないし 1-hexene のクラッキングに適用し、その固体酸触媒性能を評価した。

2. 実験

YNU-5 は既知の方法^{1,3)}に従い、125 mL オートクレーブを用いて 160°C で 4 日間、静置条件で水熱合成した。ろ過・乾燥後に 550°C で 6 時間焼成して有機の構造規定剤である Me₂Pr₂N⁺を除去した。次いで、硝酸アンモニウム水溶液を用いてイオン交換を行い、NH₄⁺-YNU-5 を得た。調製した NH₄⁺-YNU-5 と、比較対象として用意した NH₄⁺-ZSM-5 (JGC-OSDAF, Si/Al = 15) を、市販の Pt/SiO₂ と 2 : 1 の重量比で物理混合し、[NH₄⁺-YNU-5 + Pt/SiO₂] および [NH₄⁺-ZSM-5 + Pt/SiO₂] を得た。

n-Hexane および 1-hexene のクラッキングは固定床流通式反応装置を用いて 100–500°C の範囲で段階的に昇温して行った。調製した各サンプルを 40 MPa で加圧し、500–600 μm に整粒した後、NH₄⁺-YNU-5 および NH₄⁺-ZSM-5 では 100 mg, [NH₄⁺-YNU-5 + Pt/SiO₂] および [NH₄⁺-ZSM-5 + Pt/SiO₂] では 150 mg, 石英管に充填した。次に、He 流通下で 550°C を 1 時間の前処理を行い、ゼオライト触媒を NH₄⁺型から H⁺型に変換した。反応のキャリアガスとして He または H₂ を 40 cm³ min⁻¹ で流通させ、ヘキサン分圧を 5.0 kPa, W/F は 19.8 g-cat. h mol⁻¹ とした。生成物は GC (FID) によって分析した。

3. 結果と考察

H₂流通下、100–200°C で、H⁺-YNU-5 と H⁺-ZSM-5 を触媒とする 1-hexene のクラッキングを行った。いずれの触媒でも高い転化率が得られたが、異性化のみが進行しクラッキングは起こらなかった。

次に、1-hexene と *n*-hexane の混合液 (物質質量比 1:9) を反応基質とし、クラッキングを行った。YNU-5 では 100°C、ZSM-5 では 200°C からクラッキングの進行が確認された。これらの結果から、H⁺-YNU-5 の 12 員環ミクロ孔からアクセス可能な強い酸点²⁾では、低温においても、1-hexene と *n*-hexane との二分子間での水素移行反応が進行しうることが示唆された。

Fig. 1 に H⁺型ゼオライト (YNU-5 または ZSM-5) と 1wt%-Pt/SiO₂ を重量比 2:1 で物理混合し、H₂ 流通下での *n*-hexane クラッキングの触媒とした際の転化率と生成物量を示す。YNU-5 を用いた場合、170°C の時点で異性化が起こっており、250°C まで昇温するとクラッキングの進行が確認された。一方、ZSM-5 の場合、250°C では異性化のみが起こり、クラッキングは進行しなかった。ごく微量の *n*-hexane が Pt により脱水素されたことで生じた hexene 異性体が、酸触媒によるカルベニウムイオンの形成と異性化反応を促進したと考えられる。また、YNU-5 は高い酸強度を有するため、続く β-scission が低温でも促進されたと考えられる。すなわち、ミクロ孔内に強い酸点を有する YNU-5 は、250°C のような低温においても、*n*-hexane のクラッキング能を有することがわかった。

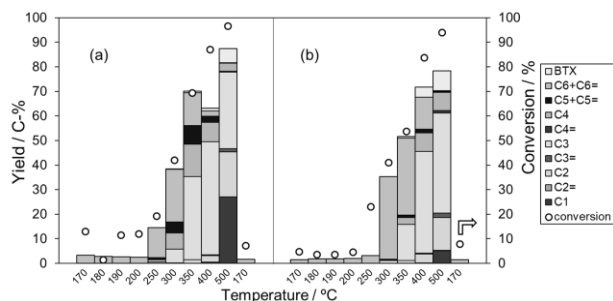


Fig. 1 Conversion and product yield in *n*-hexane cracking at 170–500°C over (a) [H⁺-YNU-5 (Si/Al = 9.2) + Pt/SiO₂] or (b) [H⁺-ZSM-5 (Si/Al = 15) + Pt/SiO₂] under H₂ flow.

参考文献

- 1) N. Nakazawa *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017)
- 2) N. Katada *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **330**, 111592 (2022)
- 3) N. Nakazawa *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019)

*窪田好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp
にしむらけいすけ・しむらやすみつ・いながきさと
し・くぼたよしひろ

(成蹊大院理工¹・成蹊大理工²・九州大³)○齊藤大成¹・後藤光次郎²・田代啓悟²・松本広重³・里川重夫^{2*}

1. 緒言

プロトン伝導性の固体電解質を駆使した水の電気分解(水電解)による水素製造は、高効率であることから実用化への期待度が高い。この水電解プロセスでは、電解質中でのプロトン伝導効率に水素発生効率が大きく左右される。それゆえ、現在は高いプロトン伝導度を有するフルオロスルホン酸系ポリマーの Nafion が固体電解質に使用されている。Nafion は強酸性であるため、電極触媒に耐酸性に優れている貴金属が使用されているが、これらの貴金属は希少で高価である。従って、中性でプロトン伝導可能な固体電解質を開発することで、より安価な卑金属を電極触媒として使用でき、水電解セルの作製コストの低減を見込める。我々は先行研究にて、ゼオライトに脱アルミニウム処理を施すことでゼオライト表面にシラノールネストが形成され、プロトン伝導を促進することを報告した¹⁾。本研究では脱アルミニウム処理を施したゼオライト表面での水中プロトン伝導性を利用した水電解セルを作製し、水電解による水素発生を試みた。

2. 実験方法

ゼオライトには Si/Al が 18.5 である市販の H-ベータ型ゼオライト (H-BEA-18.5) を用いた。まず、H-BEA-18.5 を 2M の塩酸に分散させ、90℃で攪拌する事で脱アルミニウム処理を施した。脱アルミニウム処理後の H-BEA-18.5 を daH-BEA-x (x は脱アルミニウム処理後のゼオライトの Si/Al) と表記する。水電解セルの作製は以下の通り行った。まず、円形のガス拡散層付きカーボン電極を 70℃のホットプレート上に置き、触媒インク(アノード: IrO_x、カソード: Pt/C) をスプレー塗布した。その後、ホットプレートを 90℃まで加熱し、純水に分散させた H-BEA-18.5 もしくは daH-BEA-x を触媒上にスプレー塗布した。水を蒸発させた後、ゼオライトの塗布面を合わせ、ガス拡散層側に集電体となる金メッシュを密着させて水電解セルとした。水電解セルを 80℃の純水中に浸漬させ、集電体をポテンショスタットに接続し、0.2~2.0V の電位で定電圧印加測定を行った。

3. 結果および考察

作製した水電解セルの断面の SEM 画像を Fig. 1 に示す。カーボン電極上に触媒層、その上にゼオライト層が形成されていることを確認した。Si/Al が異なる H-BEA-18.5、daH-BEA-56.0、もしくは daH-BEA-102.5 を電解質を含む水電解セルを用いて 80℃の純水中で定電圧印加測定を

行い、その結果から得られた I-V 曲線を Fig. 2 に示す。ゼオライトの Si/Al に関係なく 1.4 V の電解電圧で電流密度が大きくなり、両極からのガスの発生が確認された。一方で、1.8 V 以降の電圧範囲では daH-BEA-102.5 が最も高い電流密度を示し、Si/Al の増加と電流密度の増加には正の相関が確認された。Si/Al の増加はゼオライト表面上のシラノールネストの生成量が増加していることを示していることから、シラノールネストの形成によるプロトン伝導効率の向上が、水電解セルの水素発生効率の向上に寄与していると考えられる。

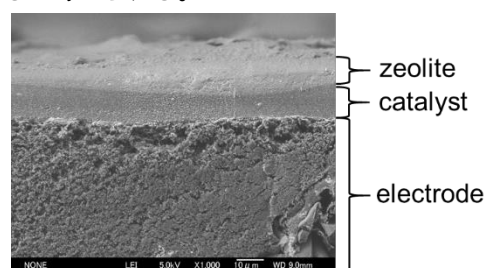


Fig. 1 SEM images of electrode cross section.

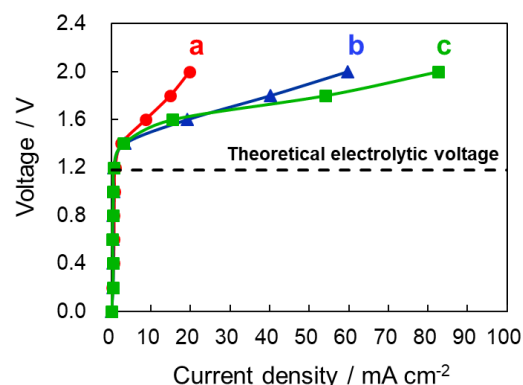


Fig. 2 I-V curves obtained from the water electrolysis experiments in pure water at 80℃ by using electrolytic cell containing (a) H-BEA-18.5 (b) daH-BEA-56.0 (c) daH-BEA-102.5 as solid electrolyte.

謝辞

本研究は ENEOS 水素基金の委託研究として実施した。また、電子顕微鏡画像は北海道大学触媒科学研究所の協力のもと取得した。ここに謝意を表する。

参考文献

- 1) K.Hojo *et al.*, *MMM*, **312**(2021) 110743
- 2) D.Lim *et al.*, *Chem. Sci.*, **10**(2019) 16-33

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

さいとうたいせい・ごとうこうじろう・たしろけいご・まつもとひろしげ・さとかわしげお

(横浜国大院理工^A・横浜国大院工^B)○田中大樹^A・窪田好浩^B・稲垣怜史^{B*}

1. 緒言

電気二重層キャパシタ (EDLC) は電解質イオンの静電的吸脱着を利用した蓄電デバイスであり充放電速度が大きくパワー密度に優れる。規則性メソポーラスカーボン^{1,2)}は規則性メソポーラスシリカの転写体として得られ、均一な大きさの貫通孔を有することから、分子やイオンの拡散に有利であり電極材料として注目されている²⁻⁶⁾。近年、含窒素炭素源を用いて調製した炭素材料は、一部の窒素官能基が炭素体表面に露出しイオンの吸着サイトとして作用するため、高い EDLC 容量を示すことが報告されている⁷⁾。また当研究室では、炭素源に易黒鉛化構造である多員環構造を持つ acenaphthene を用いて規則性メソポーラスカーボンの調製を行うことで partial graphitization が起こり、EDLC 容量が増加することを報告してきた⁴⁻⁶⁾。また含窒素炭素でありながら易黒鉛化構造を持つ 1,10-phenanthroline (phen) を前駆体とした規則性メソポーラスカーボンの合成も報告されている⁸⁾。本研究では phen を炭素源、規則性メソポーラスシリカ MCM-48 を鋳型とした規則性メソポーラスカーボン CMK-1 を調製し、EDLC 測定を実施することで、その炭素化過程を検討した。また acenaphthene を炭素源とした CMK-1 との EDLC 容量の比較を行った。

2. 実験

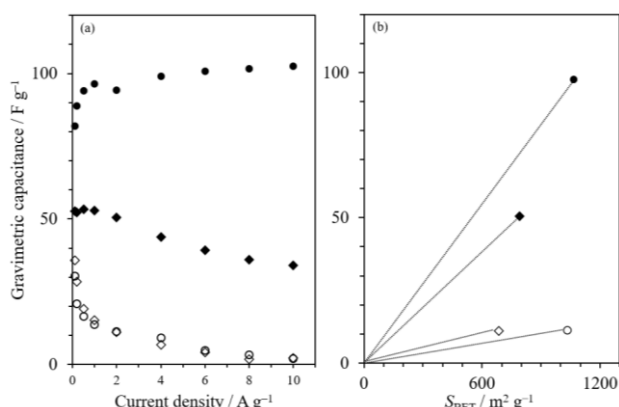
既知の方法⁹⁾で *1a3d* 空間群を有する規則性メソポーラスシリカ MCM-48 を合成した。MCM-48 と phen または acenaphthene を混合し、加圧下 750°C で重合・炭素化を行った後、鋳型である MCM-48 をフッ酸処理により除去し、phen を炭素源とした CMK-1_phen_750、acenaphthene を炭素源とした CMK-1_AN_750 を得た。また、750°C で重合・炭素化したものをさらに Ar 流通下 900°C で炭素化後、MCM-48 をフッ酸処理により除去し、CMK-1_phen_900、CMK-1_AN_900 を得た。各 CMK-1 とアセチレンブラック、polyvinylidene difluoride (PVDF) を 85 : 5 : 10 の重量比で混合し、アルミニウム箔上に塗布した後、円形に成形した。対極に活性炭電極、参照電極に Ag 電極を用い、1.0 mol kg⁻¹ の Et₄N⁺BF₄⁻ 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 ~ +1.0 V vs. Ag/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

各 CMK-1 は粉末 X 線回析の結果により *I432* 空間群を有することが確認され、MCM-48 の転写体であると判断した。また窒素吸脱着等温線の結果から各 CMK-1 がメソ孔を有することを確認した。

Fig. 1(a) に各 CMK-1 の EDLC 放電容量のレート特性を示す。Fig. 1(b) に各 CMK-1 における、窒素吸脱着等温線より求めた BET 面積 (S_{BET}) と炭素重量あたりの EDLC 容量 (C_g) との関係を示す。原点を通る直線の傾きは電極の面積比容量 (C_s) に相当する。Table 1 に各 CMK-1 の

S_{BET} , C_g , C_s , N/C 比を示す。CMK-1_phen_900 は高比表面積を維持しながら CMK-1_AN_900 よりも高い面積比容量を示した。これより 900 °C での炭素化において phen が acenaphthene よりも規則性メソポーラスシリカ細孔内で炭素六員網面の発達しやすい炭素源であることが示唆された。CMK-1_phen_900 の窒素含有量は CMK-1_phen_750 よりも少なくなった。CMK-1_phen_750、CMK-1_AN_750 は低レート特性、低面積比容量を示した。これは炭素六員網面の発達が不十分であり、電気伝



導度が低いと考えられる。

参考文献

- 1) R. Ryoo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7743 (1999).
- 2) J. Lee *et al.*, *Chem. Commun.*, 2177 (1999).

Table 1 Textural and electrochemical properties of CMK-1 samples

Sample	$S_{\text{BET}}^{\text{a)}$ / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$C_g^{\text{b)}$ / F g^{-1}	C_s / $\mu\text{F cm}^{-2}$	N/C ^{c)}
CMK-1_phen_900	1066	97.5	9.2	0.09
CMK-1_phen_750	1034	11.3	1.1	0.12
CMK-1_AN_900	791	50.4	6.4	0.00
CMK-1_AN_750	687	11.1	1.6	n.d.

a) The BET 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 A g⁻¹ of the current density. A 1.0 mol kg⁻¹ Et₄N⁺BF₄⁻ solution in propylene carbonate was used as an electrolyte.

Fig. 1 Gravimetric capacitance (a) at various current densities from 0.1 to 10 A g⁻¹ and (b) at 2 A g⁻¹ of the current density as a function of BET area. ● : CMK-1_phen_900; ○ : CMK-1_phen_750; ◆ : CMK-1_AN_900; ◇ : CMK-1_AN_750.

- 3) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 918 (2009).
- 4) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **179**, 136 (2013).
- 5) S. Inagaki *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **241**, 123 (2017).
- 6) Y. Hirano *et al.*, *Chem. Lett.*, **48**, 521 (2019).
- 7) K. Jurewicz *et al.*, *Fuel Process. Tech.*, **77**, 191 (2002).
- 8) X. Li *et al.*, *Chin. J. Catal.*, **37**, 1562 (2016).
- 9) R. Ryoo *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7435 (1999).

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

たなかだいき, くぼたよしひろ, いながきさとし

(東大院工)○大石宏太・村岡恒輝*・中山哲*

1. 緒言

異なる骨格構造を有したゼオライトがヘテロ界面を形成する現象は、FAU/EMT、Beta といった連晶ゼオライトに広くみられ、単相のゼオライトを上回る性能を秘めている^[1]。例えば methanol to olefin 反応においては、SAPO-34/SAPO-18 の連晶が、SAPO-34 より高寿命かつ SAPO-18 より高選択率な触媒となることが報告されている^[2]。新規の連晶ゼオライトを開発することによって高性能な材料を得ることが期待できるが、どの組み合わせの骨格構造ならばヘテロ界面を形成し得るのか、網羅的に調べたデータは報告されていない。

そこで、本研究ではゼオライトの骨格構造から幾何学的にヘテロ界面を作成し、評価することを試みた。

2. 手法

国際ゼオライト協会から取得した SiO₂ の結晶構造に対し、ミラー指数の要素が0、1、 $\bar{1}$ のみによる全ての切断面を作成した。O 原子のみが露出する切断面同士で原子間距離が閾値以下になるような界面を生成し、得られた構造を原子間ポテンシャルにより構造最適化した。その後、界面エネルギー $E_{\text{interfacial}}$ を以下の式で計算した。

$$E_{\text{interfacial}} = \frac{E_{12} - E_1 - E_2}{A_{12}}$$

ただし、 E_{12} は界面構造のエネルギー、 E_1 、 E_2 はそれぞれ単相のエネルギー、 A_{12} は界面の面積である。 E_2 は界面構造のセルパラメーターを用いて計算した。また、2つの構造の密度差を表すパラメータ Δ_{12} を以下の式で評価した。

$$\Delta_{12} = \frac{|\rho_1 - \rho_2|}{\min(\rho_1, \rho_2)}$$

ただし、 ρ_1 と ρ_2 は単相の密度である。

3. 結果と考察

実験的な報告がないペアを無作為に選択して界面エネルギーを計算したところ、界面エネルギーは -31 から +320 meV/Å² と広い範囲の値を示した。(Fig. 1)

一方、実験的に連晶を形成することが報告されている AEI/CHA^[4]、AFX/CHA^[5]、BEA/BEC^[6]、CHA/ERI^[7]、CHA/GME^[8]、EMT/FAU^[9]、ERI/OFF^[8]、ITE/RTH^[10]、ITG/IWW^[8]、ITH/ITR^[8]、MEL/MFI^[11]、MTT/TON^[12]、NAT/THO^[13]、OKO/PCR^[14]、SFF/STF^[15] の界面エネルギーを計算したところ、-4.5 から +1.3 meV/Å² とほぼ0に近い範囲に収まった。CHA/ERI、ERI/OFF、OKO/PCR を除くと、-0.21 から +0.074 meV/Å² と、さらに非常に狭い範囲となる (Fig. 1)。

さらに、 Δ_{12} を計算したところ、OKO/PCR を除く実験

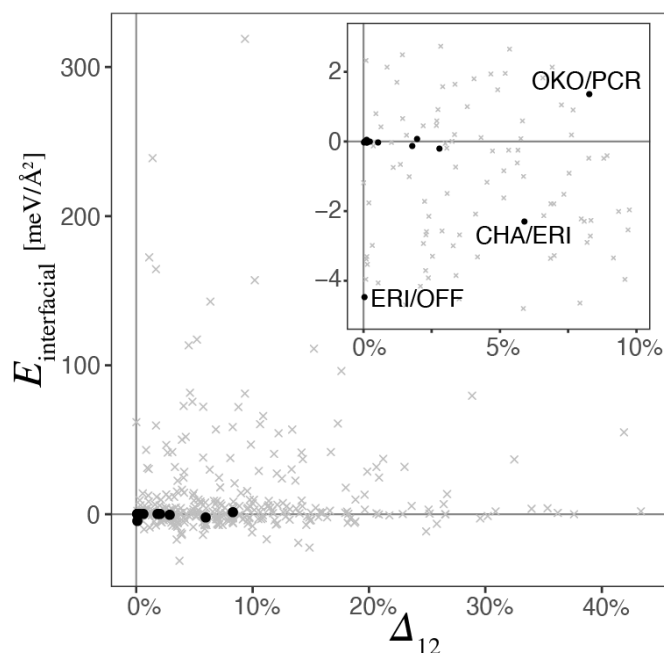


Fig. 1. The relationship between interfacial energy and density of experimentally known intergrowth zeolites (black circles) and hypothetical pairs (grey cross marks).

的に知られた14ペアで6%以下になっていることがわかった。OKO/PCR は唯一、後処理によってのみ形成される連晶であるため、 $\Delta_{12} = 8\%$ と比較的大きく異なると考えられる。

以上の結果から、連晶ゼオライトを直接合成するには、界面エネルギーがゼロに近く、かつ構造の密度が近いことが必要であるという可能性が示唆された。

- [1] Smith, R. L.; *et al. Chem. Mater.* **2015**, 27, 4205–4215.
- [2] Guo, L.; *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* **2018**, 57, 10398–10402.
- [3] Zhao, D.; *et al. RSC Adv.* **2017**, 7, 939–946.
- [4] Vinje, K.; *et al. Appl. Catal.* **1991**, 72, 361–372.
- [5] Naraki, Y.; *et al. Microporous Mesoporous Mater.* **2017**, 254, 160–169.
- [6] Cantín, Á.; *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 8013–8015.
- [7] Sree, S. P.; *et al. ACS Mater. Lett.* **2021**, 3, 658–662.
- [8] Willhammar, T.; Zou, X. Z. *Kristallogr. Cryst. Mater.* **2013**, 228, 11–27.
- [9] Mou, Q.; *et al. Micropor. Mesopor. Mater.* **2015**, 212, 73–79.
- [10] Lee, G. S.; Zones, S. I. *J. Solid State Chem.* **2002**, 167, 289–298.
- [11] Jeon, M. Y.; *et al. Nature* **2017**, 543, 690–694.
- [12] Munusamy, K.; *et al. Micropor. Mesopor. Mater.* **2018**, 266, 141–148.
- [13] Filippidis, A.; *et al. Appl. Clay Sci.* **1996**, 11, 199–209.
- [14] Navarro, M.; *et al. J. Mater. Chem.* **2017**, 5, 8037–8043.
- [15] Darton, R. J.; *et al. Chem. Mater.* **2004**, 16, 600–603.

*村岡恒輝 muraoka_k@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

*中山哲 nakayama@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

おいしこうた・むらおかこうき・なかやまあきら

(東北大 SRIS^A・東北大 IMRAM^B・東北大工^C)○二宮翔^{A,B}・西堀麻衣子^{A,B}・大須賀遼太^B・田中銀平^B・薮下瑞帆^C・蟹江澄志^{A,B}・村松淳司^{A,B}

1. 緒言

ゼオライトのシリカ骨格にヘテロ原子 (Al、Fe、Ti など) を含むゼオライトは、その T サイト位置によってミクロ孔構造、表面酸性度、粒子径が大きく変化する。本研究では、元素選択性を有する X 線吸収/発光分光 (XAS/XES) 法を用いて、ゼオライトの合成過程をヘテロ原子 (Fe) の配位環境変化から追跡するとともに、骨格内に導入した T サイト位置の定量的解析の可能性について検討した。

2. 実験方法

Si₃N₄製ボールミル容器に SiO₂ (Aerosil 200V) と α -FeOOH の粉末を入れ、所定時間のボールミル処理を行うことで前駆体を調製した。この前駆体を、構造規定剤である 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およびヘキサメチレンイミン、水と攪拌しながら混合し、ゲルを調製した。その後、得られたゲルを、150 °C で14日間水熱処理した。合成した試料に対し、Fe K 吸収端 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定 (SPring-8 BL01B1、BL14B2、透過法)、Fe L_{2,3}端 XAFS 測定 (SPring-8 BL27SU、部分蛍光収量法) および Fe2p3d 共鳴軟 X 線非弾性散乱測定 (SPring-8 BL27SU) を実施し、Fe に着目した局所構造を評価した。

3. 実験方法

メカノケミカル (MC) 法で合成した Fe-Si 含有非晶

質複合酸化物とそれを用いた Fe-MWW 型ゼオライト [1]に対して Fe K-edge XAFS スペクトルを測定した結果、ブレイジピーク強度・形状に変化がなかったことから、Fe 四面体の割合が前駆体とゼオライトで等しいことが示唆される。Fe L_{2,3}-edge XAFS スペクトルを測定した結果、第一配位圏内の構造が四面体であっても、両化合物の d 電子状態が異なることがわかった。Fe 2p3d RIXS 測定により詳細な電子状態変化を追跡した結果、714.6および709.7 eV で励起した場合、スペクトル形状が大きく変化した。これは FeO₄四面体以遠の構造変化がスペクトルに反映されていることを示唆しており、XAS/RIXS 測定によりヘテロ原子の T サイト位置が解析可能性であることを示す。

本研究は JSPS 科研費21H05011の助成を受けて実施した。

参考文献

- 1) T. Zeorite. *et al.*, A Study on Zeolite Synthesis, J. Zeolite, **100**, 900 (2014).
- 2) T. Zeorite. *et al.*, A Study on Chemical Reaction, J. Zeolite, **101**, 800 (2015).

*kakeru.ninomiya.el@tohoku.ac.jp

にのみや かける・にしぼり まいこ・おおすが りょうた・たなか ぎんぺい・やぶした みずほ・かにえきよし・むらまつ あつし

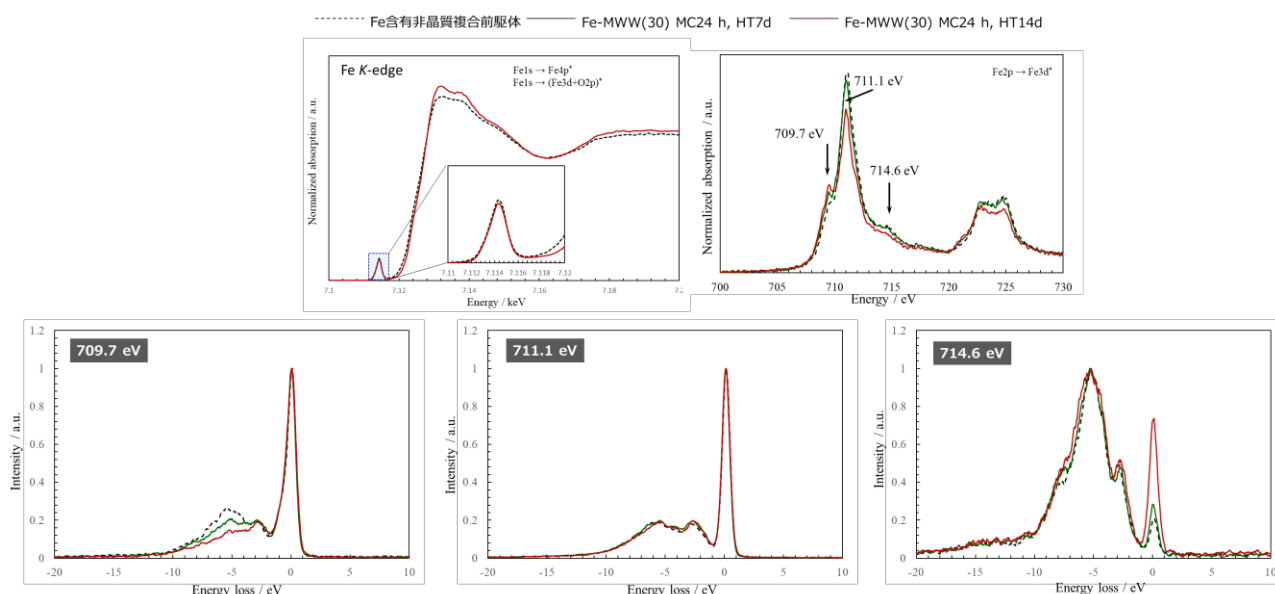


図1. Fe 含有非晶質複合酸化物およびそれを前駆体として用いて水熱法で合成した MWW 型ゼオライトに対する Fe K-, Fe L_{2,3}-edge XAFS スペクトルおよび Fe2p3d RIXS スペクトル。

(東大院工^A, 高輝度光科学研究センター^B, 量子科学技術研究開発機構^C, 物質・材料研究機構^D) ○山田大貴^{AB}, 堀川裕史^A, Anand Chokkalingam^A, 伊奈稔哲^B, 町田晃彦^C, 富中悟史^D, 大久保達也^A, 劉振東^A, 伊與木健太^A, 脇原徹^A

1. 緒言

ゼオライトの結晶化メカニズムを明らかにする上でその前駆体構造を調べることは重要である。しかしながらゼオライト前駆体は一般的に非晶質として得られ、長距離秩序が存在しないことから結晶学的アプローチによる解析が不可能である。そのため前駆体構造の変化がどのようにゼオライトの結晶化に寄与しているか理解する上で非晶の構造解析が課題となっている。その中でも、ゼオライトの結晶化は無機カチオンや OSDA の周辺に規則性を有したアルミノシリケートが形成することで進行すると考えられていることから、これらカチオン種の周辺の構造形成過程を理解することはゼオライトの結晶化メカニズムの解明に不可欠である。

非晶質ゼオライト前駆体中の無機カチオン周辺の情報を選択的に抽出するためには元素選択的な分析を実施する必要がある。元素選択的な分析手法として XAFS や NMR があげられるが、これらの手法は必ずしも中距離構造の解析が得意ではない。そのため本研究では X 線異常散乱法による部分二体分布関数解析をゼオライト非晶質前駆体の構造解析に適用した。

X 線異常散乱法は、特定の元素の吸収端近傍のエネルギー (near edge: 例えば吸収端から 100 eV) 及び比較的遠いエネルギー (far edge: 例えば吸収端から 1000 eV) の X 線を用いて散乱を測定した後に散乱の差分を計算・規格化することで特定の元素が関与する相関のみを抽出する手法である。本手法を用いることで短距離から中距離構造まで定量的な構造解析が可能になる。本研究では Cs を無機 SDA として用いることで合成可能な RHO 型ゼオライトおよび ANA 型ゼオライトの合成系に着目し、その前駆体構造の違いを X 線異常散乱法および高エネルギー X 線全散乱法で得られる二体分布関数 (PDF) を用いて解析した。

2. 実験

RHO 型ゼオライト前駆体の組成は Si : Al : Na : Cs : O = 3.3 : 1.0 : 0.65 : 0.35 : 8.6 であり、Cs 濃度は 2.5 mol% であった。

X 線異常散乱実験は以下の手順で実施した。使用した X 線のエネルギーとしては吸収端のエネルギーからそれぞれ 500, 1000 eV 離れた 35.485 (near edge), 34.985 (far edge) keV とした。測定は BL22XU (SPRING-8) でフラットパネルディテクターを用いた二体分布関数解析用のセットアップで行った。まず

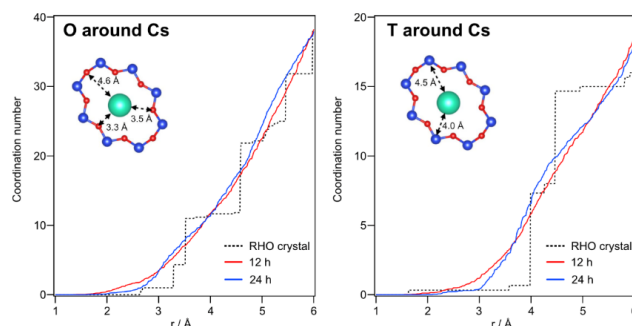


図 1 逆モンテカルロ法から得られた構造モデル中の Cs 周辺の配位数分布。

RHO 型ゼオライト前駆体をカプトンのキャピラリーに封入し、far edge, near edge のエネルギーの X 線で散乱パターンを測定した。その後それぞれの散乱パターンにバックグラウンド処理を施し、蛍光成分を除去後にそれぞれの散乱強度を規格化、そして差分を抽出した。抽出された差分散乱強度を下規格化することで部分構造因子を算出し、さらに得られた結果をもとに逆モンテカルロ法を用いた非晶質構造モデリングを実施した。

3. 結果・考察

PDF 解析の結果より、全散乱測定による解析ではアルミノシリケート骨格由来の情報が支配的に観察され、2.5 mol% と濃度の低い Cs に由来する相関の分析が困難であることが確認された。一方、X 線異常散乱法により算出した Cs 由来の成分を抽出した部分 PDF からは T-O や T-T などのアルミノシリケート骨格由来の相関が観察されず、X 線異常散乱測定を実施することで Cs 由来の相関の解釈が容易になった。

また詳細に Cs 由来の構造を解析するため、逆モンテカルロ法を用いた非晶質構造解析を実施した。その結果、ANA と比べて RHO 型ゼオライト前駆体中の Cs 周辺にすでに *d8r* 類似構造が Cs 周辺に誘起されていること、さらにこの構造が合成時間を経るにつれて増加していることが示唆された (図 1)。このような知見は従来の解析法で得ることは困難であり、ゼオライト結晶化メカニズム解明における本手法の有用性が示されたといえる。

*h_yamada@spring8.or.jp

やまだひろき、ほりかわひろふみ、あなんどちよつかりんがむ・いなとしあき、とみなかさとし、おおくぼたつや、りうつえんとん、いよきけんた、わきはらとおる

1. 緒言

AEI, AFX, CHA, LTA, RHO などに代表される 8 員環ゼオライトには, 8 員環 window とその奥に cage 構造をもつ特徴がある. 8 員環ゼオライトの中でも CHA 型ゼオライトは水熱合成によって得られる Si/Al 比の範囲が限定されており, Si/Al = 7–12 程度の CHA 型ゼオライトを得るのは容易ではない. そのため, スチーミング処理, 酸処理などのポスト処理による脱 Al の制御が必要となる. しかし, Si/Al = 2.4 の CHA 型ゼオライトにスチーミング処理を施すと結晶性が低下することが知られている¹⁾. そこで骨格内 Si/Al = 5 の CHA 型ゼオライトを用いてスチーミング処理を行ったところ, 結晶性を維持したまま脱 Al ができることを見出した. 本研究では, スチーミング処理による脱 Al 挙動に及ぼす金属カチオンの影響について検討した. 特に, イオン交換サイトに位置する 1 価と 2 価の金属カチオンが脱 Al に及ぼす影響の違いに注目した.

2. 実験

骨格内 Si/Al = 5 の CHA 型ゼオライトは, 以下の手順で水熱合成した. 原料混合物のモル組成が $1.0 \text{ SiO}_2 - 0.094 \text{ Al}_2\text{O}_3 - 0.17 \text{ TMAdaOH} - 0.10 \text{ NaOH} - 0.10 \text{ KOH} - 20 \text{ H}_2\text{O}$ となるように FAU 型ゼオライト (Si/Al = 5.55), H_2O , NaOH(aq) , KOH(aq) , TMAdaOH(aq) をテフロン容器中で混合し, 125 mL オートクレーブを用いて密閉系とし, 合成容器を 20 rpm で回転させながら 170°C で 4 日間加熱した. 生じた固体生成物をろ過・水洗・乾燥を経て回収し, 550°C で 6 時間焼成を行った. 得られたゼオライト (焼成体) の (Na+K)/Al 比は 0.63 であった.

次に $\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{aq})$ によりイオン交換を行い, NH_4^+ 型の CHA 試料を得た. また, NH_4^+ 型の CHA 試料を $\text{NaNO}_3(\text{aq})$, $\text{NaNO}_3(\text{aq})$, $\text{Ba(NO}_3)_2(\text{aq})$, $\text{Mg(NO}_3)_2(\text{aq})$ で処理することで, Na/Al = 0.22, 0.35, K/Al = 0.23, 0.33, 0.48, Ba/Al = 0.16, 0.21, 0.30, Mg/Al = 0.098, 0.24 の試料を調製した.

調製した試料のスチーミング処理は固定床流通式装置を用い, Ar ($30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) で希釈した H_2O (10 kPa) を流通させながら 800°C で 24 時間行った.

得られた試料は, 粉末 X 線回折, 窒素吸着, ICP-AES, 固体 NMR などの手法を用いてキャラクターゼーションを行った.

3. 結果と考察

粉末 XRD パターンより, 水熱合成した試料が CHA 骨格をもつこと, また, 焼成およびイオン交換処理を施してもその結晶性が保たれていることを確認した.

Fig. 1 に CHA 試料をスチーミング処理した時の脱 Al 挙動を示す. 骨格内 Si/Al 比は, ^{29}Si DD MAS NMR スペクトルの $\text{Q}^4(2\text{Al})$, $\text{Q}^4(1\text{Al})$, $\text{Q}^4(0\text{Al})$ シグナルのピーク面積から算出した. イオン交換サイトに位置する金属カチオン種が Na^+ よりも K^+ の方が, 脱 Al が抑制さ

れていることがわかった. また Mg^{2+} , Ba^{2+} も Na^+ よりも脱 Al 抑制効果があると言える.

窒素吸着測定を行ったところ, イオン交換サイト上の金属カチオンが少ない NH_4^+ 型の CHA をスチーミング処理した試料においてメソ孔への吸着が確認された. これは脱 Al によりゼオライト粒子内に広いミクロ孔やメソ孔が新たに形成されたことに起因すると考えられる.

Fig. 2 に Ba/Al = 0.21 の CHA および K/Al = 0.48 の CHA 試料のスチーミング処理前後の ^{29}Si DD MAS NMR を示す. Ba/Al = 0.21 の CHA 試料では $\text{Q}^4(2\text{Al}) : \text{Q}^4(1\text{Al}) : \text{Q}^4(0\text{Al}) = 13.0 : 47.2 : 39.8$ がスチーミング処理によって $\text{Q}^4(2\text{Al}) : \text{Q}^4(1\text{Al}) : \text{Q}^4(0\text{Al}) = 12.9 : 35.7 : 51.3$ となった. また, K/Al = 0.48 の CHA 試料では $\text{Q}^4(2\text{Al}) : \text{Q}^4(1\text{Al}) : \text{Q}^4(0\text{Al}) = 12.9 : 48.4 : 38.8$ がスチーミング処理によって $\text{Q}^4(2\text{Al}) : \text{Q}^4(1\text{Al}) : \text{Q}^4(0\text{Al}) = 9.55 : 41.1 : 49.3$ となった. このことから K^+ よりも Ba^{2+} の方がスチーミング処理後に残存している $\text{Q}^4(2\text{Al})$ 種の割合が大きいことがわかった. これは 2 価の金属カチオンが $\text{Q}^4(1\text{Al})$ よりも $\text{Q}^4(2\text{Al})$ 種を保護するためと考えられる.

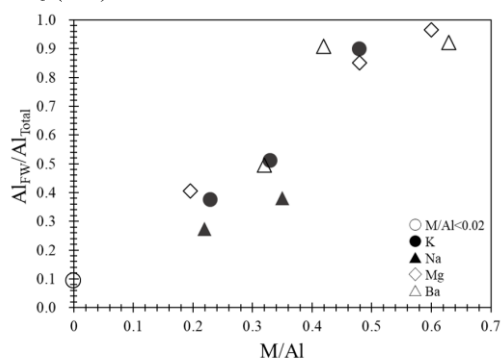


Fig. 1 Effect of the cation content in CHA-type zeolites on dealumination from the framework during steaming at 800°C .

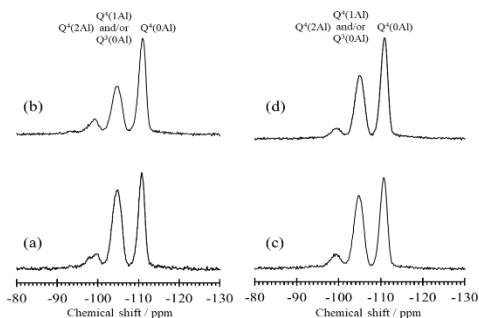


Fig. 2 ^{29}Si DD MAS NMR spectra of (a) untreated CHA (Ba/Al = 0.21), (b) steam-treated CHA (Ba/Al = 0.21), (c) untreated CHA (K/Al = 0.48), and (d) steam-treated CHA (K/Al = 0.48).

参考文献

1) Y. Ji *et al.*, *ACS Catal.*, **5**, 4456–4465 (2015).

*窪田 好浩 e-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp
おくだ たえ, いながき さとし, くぼた よしひろ

(東大院工) 南綾乃・○竹本晶紀・米澤泰夫・劉振東・築場豊
A. Chokkalingam・伊與木健太・佐野庸治・大久保達也・脇原徹*

【緒言】ゼオライトは様々な工業分野で触媒として利用されており、多くの触媒反応においてゼオライト触媒は高温水蒸気に暴露される。このような環境下においてゼオライトは構造劣化することが知られており、水蒸気耐久性を向上するために合成ゼオライトに対して後処理を施す。脱アルミニウム処理はゼオライトの水熱耐久性を改善する代表的な手法であり、これまでに酸処理^{1, 2)}やマイクロ波³⁾など様々な脱アルミニウム処理法が提案されてきた。しかしながら、従来の脱アルミニウム処理は数時間単位の処理時間を要し、実用上においてより短時間の処理手法を確立することが望ましい。ゼオライトの脱アルミニウムは高温条件下で促進されることが知られており、一般的にはオートクレーブ反応器が用いられる。オートクレーブ反応器を用いた手法は目標温度に達するまでに1時間以上要し、またバッチ式の手法になるため多くの時間を必要とする。近年、我々は熱伝導性に優れたステンレス製チューブを反応器として用いることでゼオライトの連続高速合成を報告した。⁴⁾本研究では、ゼオライトの連続合成における知見を基にゼオライトの連続式高速脱アルミニウム処理をおこなった。

【実験手順】ベータゼオライト(Beta, HSZ-930NHA, Tosoh, Si/Al = 12.2)を硫酸水溶液に分散させて均一なスラリーを得た。図1に示すような流通式反応器を用いてゼオライトの高速脱アルミニウム処理をおこなった。加熱部および冷却部はステンレス製チューブとテフロンチューブからなる二重管構造とした。テフロンチューブ外側には加熱水を流通させ、排圧弁により圧力を一定に保持し、加熱部を200 °Cに設定した。ポンプ圧力を調整して加熱部での滞留時間を1~5 minに設定した。回収したスラリーは遠心分離・洗浄を行い、

80 °C で乾燥して試料を得た。併せてスラリーをオートクレーブ反応器に密閉して200 °C で脱アルミニウム処理した試料およびポリプロピレン容器を用いて室温下で脱アルミニウム処理した試料も併せて作製した。

【結果・考察】図2に出発原料として用いた Beta および脱アルミニウム処理後の試料の Si/Al 比を示す。脱アルミニウム処理を施したすべての試料において Si/Al 比の増加がみられた。室温下での脱アルミニウム処理した試料においては、Si/Al 比は25程度である一方で、オートクレーブおよび流通式反応器を用いた高温条件下での脱アルミニウム処理試料は高い Si/Al 比(40~75)を示した。これは高温条件下において脱アルミニウムが促進されたからである。オートクレーブ反応器を用いた場合には内容物の温度が十分に上昇するまでに少なくとも数十分は時間を要する。したがって、オートクレーブ反応器に比べて流通装置の方がより脱アルミニウムが進行しているのは、流通装置における高い熱伝達により反応物が素早く加熱されたからといえる。当日はこれらの試料の水熱耐久性についても報告する。

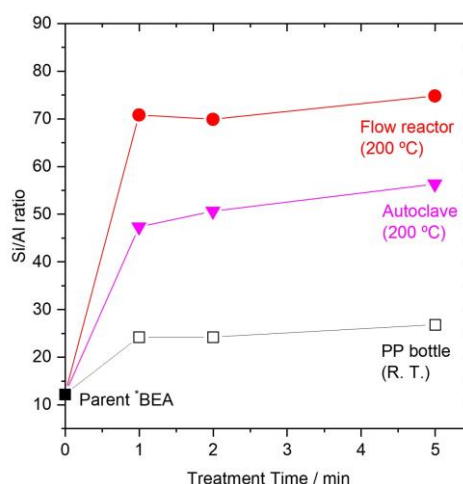


Figure 2. Si/Al ratios of the parent and dealuminated *BEA zeolites in various reactors as a function of treatment times.

【参考文献】

- 1) P. Matias, *et al.*, *Appl. Catal. A*, **365**, 207 (2009).
- 2) S. Inagaki, *et al.*, *ACS Catal.*, **3**, 74 (2012).
- 3) M. D. González, *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **144**, 162 (2011).
- 4) Z. Liu, *et al.*, *Inorg. Chem. Front.*, **6**, 14 (2019).

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

みなみあやの・たけもとまさのり・よねざわやすお・りゅうしんとう・やなばゆたか・あなんどちよつかりんがむ・いよきけんた・さのつねじ・おおくぼたつや・わきはらとおる

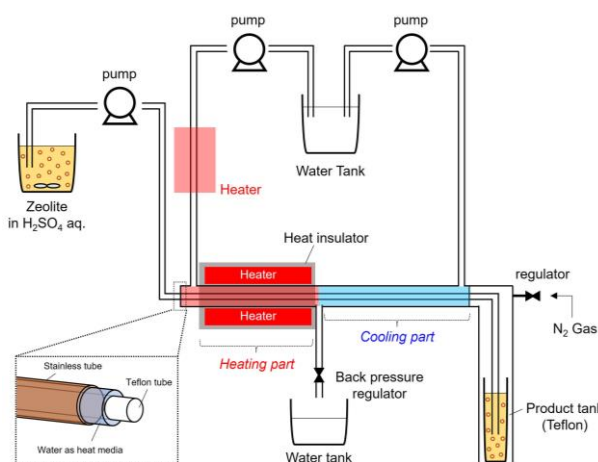


Figure 1. Schematics of the homemade continuous-flow reactor.

(東大院工^A・JST さきがけ^B・三菱ケミカル^C・産総研^D・JFCC^E)
 ○吉岡達史^A・伊與木健太^{AB*}・堀田悠介^C・上村佳大^D・加藤丈晴^E・
 クレイグ A. J. フィッシャー^E・劉振東^A・大西良治^C・佐々木優吉^E・
 遠藤明^D・武脇隆彦^C・佐野庸治^A・大久保達也^A・脇原徹^{A*}

1 緒言

ゼオライト骨格中の 4 配位 Al は、Brønsted 酸点やイオン交換サイトを形成してゼオライトの種々の特性を発揮する一方で、Al-O-Si 結合の加水分解反応によるゼオライト構造崩壊の原因にもなる^[1]。内燃機関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触媒還元 (NH₃-SCR) のようにスチームが存在する条件下でゼオライト触媒を使用するためには、用途に応じて骨格中の Al 量を最適に調整する必要がある、スチーミングによりゼオライトの Al を除去するプロセスが工業的に広く用いられている^[2]。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では骨格から脱離した Al の除去が難しく、結晶性を保ったまま Al を除去した例はない^[3]。そこで本研究では、小細孔ゼオライトの水熱安定性の向上を目的に、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

既報^[4]により合成した AFX 型ゼオライト及びこれを 550 °C で焼成したものの酸処理は、0.5 M 硫酸を用い 80 °C で 2 時間処理することにより行った。欠陥修復処理^[5]は、NH₄F と tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) 水溶液、純水を組成 1 NH₄F : 1 TEAOH : 150 H₂O で混合した溶液にゼオライトを投入し、170 °C で 4 日間加熱することにより行った。NH₃-SCR 試験は銅イオンを担持させた AFX 型ゼオライト触媒について行った。Cu-AFX の水熱耐久性は 10 vol% スチーム存在下で 800 °C・7 時間処理後の結晶性で評価した。

3 結果及び考察

焼成により細孔内の有機物を除去する前後の AFX 型ゼオライトを酸処理したところ、細孔内に有機物が存在する未焼成のゼオライトのみ結晶性が保たれ、Si/Al 比は 3.6 から 9.1 に増加した (図 1(a))。このことは、結晶性を保ったまま脱 Al するためには、有機物で一部細孔を充填しゼオライト結晶構造を安定化させる必要があることを示唆している。高エネルギー X 線全散乱測定結果から、酸処理前後で酸素 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、アルゴン吸着測定から、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。以上の結果から、本研究では脱 Al の進行について細孔拡大移動プロセスというスキームを提唱している。

続いて、脱 Al 後の AFX 型ゼオライトの欠陥修復処理を実施した。²⁹Si MAS NMR 測定結果から脱 Al 処理により生成した構造欠陥のシラノール基 Si-OH に対応する Q³ピーク強度が欠陥修復処理により減少し、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。

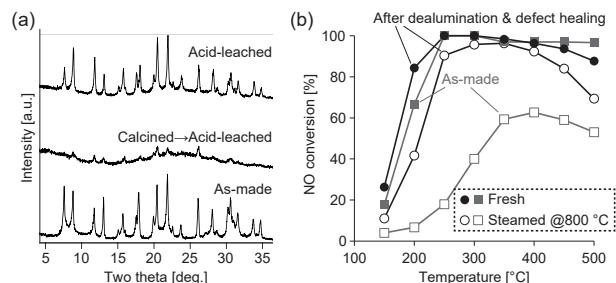


図 1 AFX 型ゼオライトの (a) 酸処理前後の XRD パターン、(b) NH₃-SCR 試験結果

次に、NH₃-SCR 試験の触媒調製のために一連の処理前後の AFX 型ゼオライトに銅を担持させた。酸処理前の AFX 型ゼオライトに比べ、酸処理後のゼオライトの方が銅の担持量が多くなることがわかった。また、調製した Cu-AFX 触媒について NH₃-SCR 試験を実施した (図 1(b))。酸処理及び欠陥修復処理を行わなかった Cu-AFX は 800 °C の水熱処理により触媒活性が著しく低下したのに対し、酸処理・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、酸処理および欠陥修復処理を組み合わせることにより AFX 型ゼオライトの水熱耐久性は著しく向上した^[6]。

4 結言

本研究では、細孔内に有機物が存在する条件下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。脱 Al の進行については細孔拡大移動プロセスというスキームを提唱した。さらに、欠陥修復処理を組み合わせ 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、自動車の排ガス中等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。

本研究は NEDO ムーンショットプロジェクト、JSPS 科研費 学術変革領域研究 (A) 及び特別研究員奨励費、文科省プロセスサイエンス構築事業の助成を受けたものです。

References

- [1] G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **1967**, 71, 4155–4156. [2] N. Martín et al., *Appl. Catal. B Environ.* **2017**, 217, 125–136. [3] Y. Ji et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, 232, 126–137. [4] S.-H. Lee et al., *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, 60, 237–249. [5] K. Iyoki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142, 3931–3938. [6] T. Yoshio et al., *Sci. Adv.* **2022**, 8, eabo3093.

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

伊與木健太 k.iyoki@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・かみむらよしひろ・くれないぐ A. J. ふいっしやー・りゅうしんとう・おおにしりょうじ・ささきゆうきち・えんどうあきら・たけわきたかひこ・さのつねじ・おおくぼたつや・わきはらとおる

Revealing the amorphous-to-crystalline transformation in zeolite synthesis using *in situ* high-energy X-ray total scattering measurement

(UTokyo^A, JASRI/SPring-8^B) ○P. Hu^A, A. Minami^A, Y. Sada^A, H. Yamada^B, K. Ohara^B, T. Okubo^A, T. Wakihara^{A*}

1. Introduction

Deep understanding of the amorphous-to-crystalline transformation at the sub-nanometer scale involved in the synthesis of zeolites, especially in the early stage where amorphous solids are the dominant component, are still insufficient, due to the lack of effective characterization techniques to identify the amorphous structures. Pair distribution function (PDF) analysis, by which different interatomic distances can be derived from total scattering data, is an alternative approach to give insights into the structures of materials covering short-to-medium atomic arrangement, and therefore is particularly useful to analyse the architecture of liquids, glasses and other amorphous materials. The PDF analysis based on high-energy X-ray total scattering (HEXTS) technique using synchrotron X-ray, featuring improved real space resolution, has been tentatively applied to the researches on the structural changes in the zeolite precursors¹⁾. Recently, *in situ* HEXTS-PDF analysis has also been developed, which is expected to be a promising approach to track the structural evolution of amorphous precursors towards crystalline zeolites under the practical hydrothermal conditions²⁾. Herein, we performed *in situ* HEXTS-PDF analysis, combined with other characterization techniques, to explore the crystallization scheme of SSZ-13 zeolite, and the evolution of the local ring structures in the amorphous precursors was observed for the first time.

2. Experimental section

2.1. Synthesis of SSZ-13 zeolite

SSZ-13 zeolite was synthesized with a reactant composition of SiO₂: 0.025Al₂O₃: 0.4TMAdaOH: 16H₂O. The reactant was subjected to hydrothermal treatment at 160 °C either in a conventional Teflon-lined stainless-steel autoclave under rotation, or in a homemade hydrothermal reactor system.

2.2. *In situ* HEXTS measurement

The *in situ* HEXTS measurements were carried out on the BL08W high-energy X-ray diffraction beamline ($\lambda = 0.1076$ Å) at SPring-8. The obtained scattering data were processed to obtain the reduced PDF, $G(r)$. The relative PDF analysis, $\Delta G(r)$, was also conducted by subtracting the reference scattering data²⁾.

3. Results and discussion

In situ HEXTS-PDF analysis is conducted during the synthesis of SSZ-13 zeolite to investigate the structural changes of the amorphous aluminosilicates while preserving their “real state”. Since the synthetic system contains a mixture of water, dissolved reactants, amorphous

aluminosilicate solids and later newly-formed crystalline zeolites, all of which can result in X-ray scatterings, the differences among the total PDF patterns throughout the whole synthesis time can hardly be identified. Therefore, the relative PDF analysis is further carried out. The scattering profile of the initial state (the moment that the synthetic system reached set temperature) is used as a reference and subtracted, and consequently only the subsequent structural changes will be reflected. It is demonstrated that ordered 4Rs (Fig. 1), rather than *cha* cage consisting of 6R and 8R, are dominantly formed in the early stage. These existing ordered 4Rs subsequently contribute to the formation of *d6r* and *cha* composite building units with the assistance of organic structure-directing agent to construct embryonic SSZ-13 zeolite crystallites, which further trigger the crystal growth. Such ring structure evolution during the synthesis can hardly be detected by other conventional *ex situ* characterization techniques.

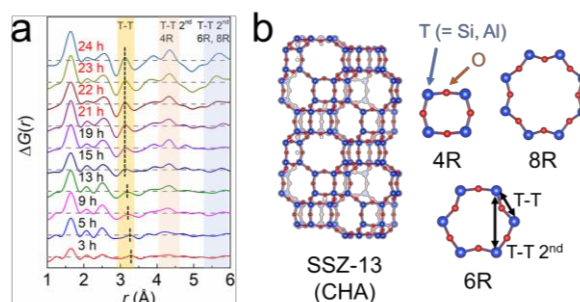


Fig. 1. (a) Relative PDF patterns based on the *in situ* HEXTS measurement (black and red labels indicate the induction and crystallization periods, respectively). (b) Illustration of structural model of SSZ-13 zeolite.

4. Conclusion

The *in situ* HEXTS with relative PDF analysis can highlight the subtle sub-nanometer-scale structural changes involved in the amorphous-to-crystalline transformation during the formation of zeolites in real time. This advanced technique will definitely stimulate further researches on the functional materials synthesized from amorphous precursors.

References

- 1) H. Yamada *et al.*, Microporous Mesoporous Mater., **271**, 33-40 (2018).
- 2) H. Yamada *et al.*, J. Phys. Chem. C, **123**, 28419-28426 (2019).

*wakihara@chemsys.tu-tokyo.ac.jp

ほうぺいどん・みなみあやの・さだゆき・やまだひろき・おはらこうじ・おおくぼたつや・わきはらとおる

(東北大 SRIS^A・東北大 IMRAM^B・東北大工^C)○西堀麻衣子^{AB*}・二宮翔^{AB}・大須賀遼太^B・田中銀平^B・藪下瑞帆^C真木祥千子^{AB}・蟹江澄志^{AB}・村松淳司^{AB}

1. 緒言

メカノケミカル (MC) 反応は非晶質複合酸化物の合成に多く活用されており、これにより得られたメタロシリケートをゼオライト合成に用いると、金属原子がゼオライト骨格中で均一に分散することが報告されている[1]。本研究では、MC 反応および水熱反応にともなうヘテロ金属種 (Fe) の化学状態および局所構造変化を X 線吸収分光 (XAS) 法で追跡し、MC 法を利用したゼオライトの合成メカニズムを、ヘテロ原子の局所構造の観点から検討した。

2. 実験方法

Si₃N₄製ボールミル容器に SiO₂ (Aerosil 200V) と α -FeOOH の粉末を入れ、所定時間のボールミル処理を行うことで前駆体を調製した。この前駆体を、構造規定剤である 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およびヘキサメチレンイミン、水と撹拌しながら混合し、ゲルを調製した。その後、得られたゲルを、150 °C で7日間水熱処理した。合成した試料に対し、Fe K 吸収端 X 線吸収微細構造 (XAFS) 測定 (SPring-8 BL01B1, BL14B2、透過法) 実施し、Fe に着目した局所構造を評価した。

3. 結果と考察

合成した試料の X 線回折パターンから、フェウムドシリカに由来するハローピークと α -FeOOH の回折線が確認できた。MC 反応時間にもない α -FeOOH の回折強度が減少したことから、非晶質化が進行したと考えられる。

Fe K-edge XAFS スペクトルは MC 反応時間とともに

変化し、7107 eV 付近のプレエッジピーク強度が顕著な増加傾向を示すことがわかった (Fig. 1)。プレエッジピークは d 軌道と関連した遷移であり、その強度は Fe3d 軌道と O2p 軌道の混成の大きさに依存する[2]。 α -FeOOH のような FeO₆ 正八面体の場合、点群は Oh に帰属され、Fe3d と O2p は混成できない。一方、SiO₂ 中に Fe が置換した FeO₄ 正四面体の場合、点群は Td に帰属され、混成可能となる。したがって、プレエッジピーク強度は、MC 反応により Fe が SiO₂ 中にどの程度置換したかの尺度とみなせる。本研究で観察したプレエッジピークは、24 時間反応させたピーク (24 h) の強度が反応前 (0 h) と比べて増加していたことから、MC 反応により Fe が SiO₂ 中に固溶したと考えられる。さらに MC 反応にともなう Fe 固溶量の変化を検討するために、0 h (α -FeOOH) と 24 h から取得したスペクトルを基準として、フィッティングから 4 配位 Fe と 6 配位 Fe の割合を求めたところ、4 配位 Fe の割合は MC 反応時間に対して単調増加することがわかった。

MC 調製前駆体を前駆体として用いて水熱法で合成した MWW 型ゼオライトについて、水熱処理時間にもなう Fe 局所構造の変化を XAFS スペクトルから検討した。その結果、熱処理時間に応じたスペクトル変化が小さく、前駆体とゼオライト骨格中の局所構造はほとんど変化していないことが示唆された。一方で、 α -FeOOH を用いた水熱合成により得られた MWW 型ゼオライトでは、Fe の配位数が水熱処理時間にもない大きく変化しており、Fe が局所構造を変えながら取り込まれていることが示唆された。これらの結果は、MC 法により前駆体として SiO₂ 中に取り込まれた Fe は、前駆体の局所構造を保ったまま、ゼオライトの骨格構造を形成していると考えられる。

本研究は JSPS 科研費21H05011の助成を受けて実施した。

参考文献

- 1) K. Yamamoto, S.E.B. Garcia, F. Saito, A. Muramatsu, Synthesis of Titanosilicate Zeolite from Bulk Titania via Mechanochemical Route, *Chem. Lett.*, **35**, 570 (2006).
- 2) 山本孝, 3d 遷移金属の X 線吸収スペクトルのプレエッジピークは 電気四重極遷移か電気双極子遷移か?, *X 線分析技術の進歩*, **38**, 45 (2007).

* maiko.nishibori.d8@tohoku.ac.jp

にしぼり まいこ、にのみや かける、おおすが りょうた、たなか ぎんべい、やぶした みずほ、まき さちこ、かにえ きよし、むらまつ あつし

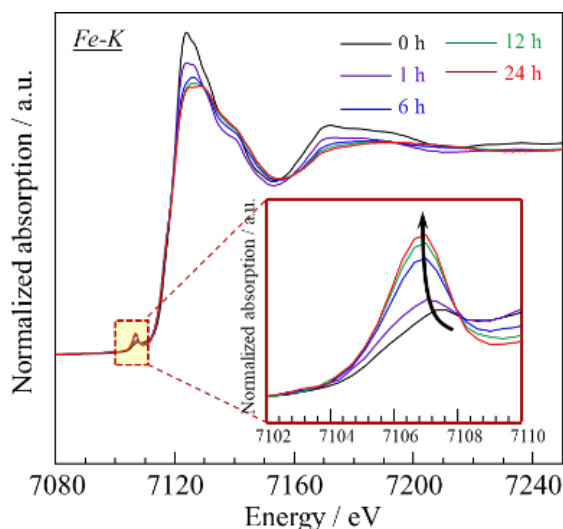


図1. MC 反応にともなう Fe K-edge XAFS スペクトルの変化。拡大部は pre-edge ピークを示す。

(北大院環境科学^A・北大院地球環境^B・北大触媒研^C)○黄淵^A・大友亮一^B・清水研一^C・神谷裕一^{B*}・野呂真一郎^{B*}

1. 緒言

エチレン (C_2H_4) は、天然の植物成長ホルモンである。貯蔵・輸送中での青果物の過熟を防ぐことを目的に、空間 (気相) から C_2H_4 を除去する研究が盛んに行われている¹。一方、 C_2H_4 を空間に放出する研究は、青果物の熟成制御に有効であるにもかかわらず、ほとんど行われていない。空間中の C_2H_4 濃度を制御できれば、未熟な状態で収穫された青果物を、貯蔵・輸送中に適切に熟成させ、腐敗させることなく新鮮な状態で消費者に提供できる。ボンベから C_2H_4 を放出する方法が直接的であるが、高压ガスの取り扱いに伴う安全性の問題がある。この問題を回避する方法として、 C_2H_4 を吸着もしくは細孔内に封入した固体材料を用いて、 C_2H_4 を連続的に放出させることが考えられる。 Ag^+ をイオン交換で導入したゼオライト (Ag^+ -ゼオライト) は、 Ag^+ と C_2H_4 との π 相互作用により C_2H_4 吸着剤として広く研究されている²。しかし、 Ag^+ -ゼオライトからの C_2H_4 の放出挙動に関しては、ほとんど調べられていない。本研究では、 C_2H_4 徐放固体材料を開発するための基礎的な知見を得るために、 Ag^+ -ゼオライトへの C_2H_4 の吸着および C_2H_4 徐放特性を系統的に評価した。

2. 実験

Ag^+ -ゼオライトは、 $AgNO_3$ を用いたイオン交換法で調製した。濾過、水洗後、空气中、 $100^\circ C$ で一晩乾燥させた。得られた Ag^+ イオン交換ゼオライトは“ Ag イオン交換率-ゼオライト”と表記する (例えば Ag_{85} -Y)。 C_2H_4 の吸着等温線は $25^\circ C$ で測定した。1回目の測定後、そのまま $25^\circ C$ で測定セル内を2時間真空排気して弱く吸着した C_2H_4 を除去し、その後、2回目の吸着等温線を測定した。1回目と2回目の飽和吸着量の差を C_2H_4 の化学吸着量とした。

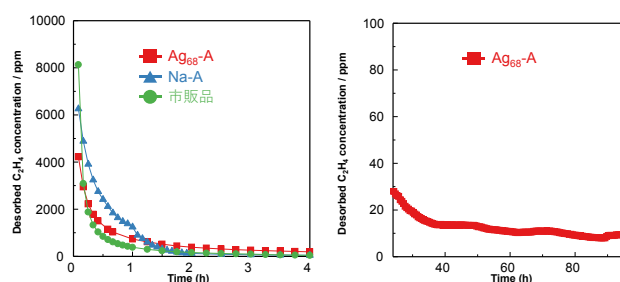
ゼオライト中の Ag 種の状態は、拡散反射 UV-vis で調べた。 C_2H_4 -TPD プロファイルは、室温で C_2H_4 を吸着させ、30分間 He パージした後に測定した。 C_2H_4 放出試験は、固定床流通式反応器を用い、 N_2 流通下、 $25^\circ C$ で実施した。反応器出口ガス中の C_2H_4 濃度は GC-FID で測定した。

3. 結果と考察

Ag^+ を導入していない親ゼオライトには C_2H_4 はほとんど化学吸着しないのに対して、 Ag^+ -ゼオライトには多量の C_2H_4 が化学吸着した。骨格構造や Ag^+ イオン交換率によらず、 Ag^+ -ゼオライトは Type I の C_2H_4 吸着等温線を示した。 C_2H_4 の化学吸着量は、 2 mmol g^{-1} 程度までは Ag^+ 導入量と1:1の関係にあった。拡散反射 UV-

vis による構造解析と C_2H_4 吸着等温線の結果から、 Ag^+ または $Ag^{\delta+}$ クラスターが C_2H_4 の主要な吸着サイトであることが示唆された。

C_2H_4 -TPD 分析より、化学吸着量の多かった Ag_{68} -A と Ag_{82} -X には $100^\circ C$ 付近に大きな C_2H_4 脱離ピークが見られた。比較的低温で C_2H_4 が脱離することは、 C_2H_4 徐放固体材料にとって望ましい特性である。そこで、 C_2H_4 脱離量が最大の Ag_{68} -A を用いて、 C_2H_4 放出試験を行った (図1)。比較のため Na-A および市販の C_2H_4 熟成剤についても同様に試験した。Na-A および市販の C_2H_4 熟成剤では、反応器出口の C_2H_4 濃度は試験開始から2時間後には著しく低下した。一方、 Ag_{68} -A は持続的な C_2H_4 放出特性を示し、 C_2H_4 濃度は96時間後でも10 ppm を維持した。

図1. C_2H_4 放出実験結果

4. 結論

Ag^+ -ゼオライトに対する C_2H_4 の吸着・徐放特性を評価した。 2 mmol g^{-1} 程度までは C_2H_4 の化学吸着量は Ag^+ 導入量に比例して増加した。 C_2H_4 の化学吸着量は Ag^+ 導入量だけでなく親ゼオライトの構造によっても異なった。金属 Ag ではなく、 Ag^+ または $Ag^{\delta+}$ クラスターが C_2H_4 の化学吸着サイトであることが示唆された。 Ag_{68} -A は試験開始から96時間後においても気相 C_2H_4 濃度10 ppm を維持し、 C_2H_4 徐放特性は市販の C_2H_4 熟成剤よりも優れていた。

参考文献

- 1) N. Keller, M. N. Ducamp, D. Robert, V. Keller, Chem. Rev. **113**, 5029-5070 (2013).
- 2) S. Aguado, G. Bergeret, C. Daniel, D. Farrusseng, J. Am. Chem. Soc. **134**, 14635-14637 (2012).

* Yuichi Kamiya: kamiya@ees.hokudai.ac.jp

* Shin-ichiro Noro: noro@ees.hokudai.ac.jp

○こうえん^A・おおともりょういち^B・しみずけんいち^C・かみやゆういち^{B*}・のろしんいちろう^{B*}

(東大院工) ○竹村正守・Raquel Simancas・
伊與木健太・大久保達也・脇原徹*

1. 緒言

窒素化合物は水質汚染を引き起こす主要な汚染物質の1つであり、富栄養化^[1]により引き起こされる溶存酸素の枯渇は水生生態系のバランスに悪影響を及ぼす。アンモニアやアンモニウムイオンはこのような窒素化合物の一種であり、水質汚染の要因となっている。このためアンモニアの水中からの除去は排水処理の分野で重要な課題である。アンモニア除去の手法として、生物学的処理、エアーストリッピング、化学沈殿など様々な手法が開発されている^[2]。一方で、イオン交換によるアンモニア除去は、高い除去効率、低いエネルギー消費、操作の容易さに利点があり^[3]、ゼオライトはそのようなイオン交換体の一つである。

ゼオライトの作製にはシリカ原料とアルミナ原料が必要である。この原料であるケイ酸ナトリウムと硫酸アルミニウムを水中で混合すると、共沈 (Co-Precipitation) により白色の非晶質アルミノシリケート沈殿物を形成する。本研究室では、上記の原料を一定の割合で投入しながら混合することにより得られた非晶質アルミノシリケートイオン交換体が、優れたイオン交換能を示すことを報告している^[3]。この材料のイオン交換の機構はゼオライトの機構と同様であると考えられる。この材料がアンモニウムイオンにも優れたイオン交換能を示す場合、その作製の簡便さと合わせて、優れたアンモニア除去材となることが期待される。

本研究では上記の非晶質アルミノシリケート試料 (CP 試料) を用いてイオン交換試験を行った。実験結果よりアンモニウムイオン交換容量、 Na^+ などのカチオン共存下でのアンモニウムイオン交換性能、吸脱着試験による反復的な利用の可能性を評価し、結晶性アルミノシリケートであるゼオライトと比較を行った。

2. 実験

イオン交換体として、既報^[3]をもとに作製したアルミニウム含有量の異なる CP 試料である CP-1, CP-3, CP-5 (それぞれ $\text{Si}/\text{Al}=1, 3, 5$)、東ソー製合成 MOR 型ゼオライト (Na-MOR)、ジークライト工業製天然クリノプチロライトを用いた。 $x \text{ mM NH}_4\text{Cl}$ 水溶液 ($x=10, 20, 30, 50, 75, 100$) に対してイオン交換体を 10 g L^{-1} の濃度で添加し、 500 rpm で 19 時間攪拌を行った。攪拌後、ろ過により得られた液体をサリチル酸法により処理し、UV-vis 測定による吸光度からイオン交換前後の溶液のアンモニア濃度を求めた。結果をもとにイオン交換体のアンモニア除去性能と、イオン交換体 1 g あたりに含まれる NH_4^+ の質量を求めた。また、結果から Langmuir モデルをもとにイオン交換体の最大イオン交換容量 q_L を計算し、組成比より求められる理論最大イオン交換容量 q_T と比較した。

3. 結果と考察

図 1 にイオン交換体のアンモニア除去性能とイオン交換体 1 g あたりに含まれる NH_4^+ の質量を示す。図より、CP 試料は合成、天然ゼオライトいずれよりも高いアンモニア除去性能を示し、CP 試料ではアルミニウム含有量が増加するにしたがって吸着量が増加すること明らかになった。これらの結果から、非晶質イオン交換体が優れたアンモニア除去材となることが示唆された。

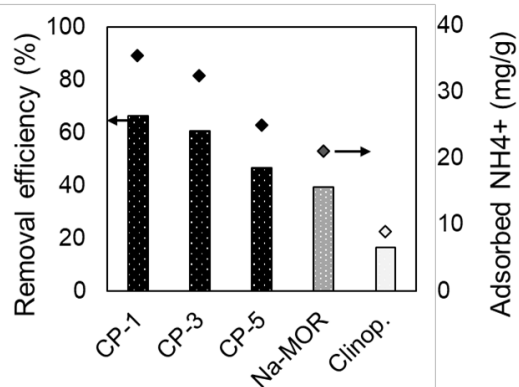


図 1 $50 \text{ mM NH}_4\text{Cl}$ 溶液における各イオン交換体のアンモニア除去率(左軸)とアンモニウムイオン吸着量(右軸)

一方で、組成比より算出される q_T に対する Langmuir モデルによる q_L の減少率について、CP 試料は合成ゼオライトに比べ大きい減少率を示し、合成ゼオライトの減少率が 7.0% である一方、CP 試料では最大で 50% となった。これは非晶質の形態を持つ CP 試料では、 NH_4^+ がアクセスできない Al が比較的多く存在することや、 NH_4^+ のイオン交換が不可能な 6 配位 Al が存在することが考えられた。以上の結果は、作製条件の変更によりイオン交換可能な Al を増加させることで、非晶質イオン交換体のアンモニア除去性能の向上の可能性を示唆している。

表 1 組成比と Langmuir モデルより求めた最大イオン交換容量

Sample	Si / Al	Theoretical q_{max} [mg g^{-1}]	Langmuir q_{max} [mg g^{-1}]
CP-1	1.1	1.2×10^2	61
CP-3	3.0	6.8×10^1	41
CP-5	5.1	4.6×10^1	35
Na-MOR	9.5	2.7×10^1	25
Clinop.	5.3	4.5×10^1	10

引用文献

- 1) J. Liu, et al., *Bioresour. Technol.*, 2013, 143, 32–39.
- 2) M. R. Adam, et al., *Sep. Purif. Technol.* 213 (2019) 114–132.
- 3) N. Hikichi, et al., *Chem.–Asian J.*, 2020, 15, 2029–2034.

*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・いよきけんた・
おおくぼたつや・わきはらとおる

(東邦大院理) ○塚田彩友・今野大輝*

1. 研究の目的と背景

金属有機構造体 (Metal-Organic Frameworks, MOFs) の一種である UiO-66 (Universitet i Oslo 66) は、MOFs の中でも優れた吸着特性と化学的安定性を示すことが知られており、様々な有機溶媒のみならず、幅広い pH の水溶液中でも十分な耐性を示すことから、次世代の液相吸着剤として大きな注目を集めている。さらに UiO-66 はその骨格中にアミノ基 (-NH₂) やスルホ基 (-SO₃H) などの官能基を導入できることから、分子レベルで物性を制御できる分離材料として大きな可能性を有している¹⁾。そこで本研究では、メチレンブルー (MB, カチオン性)、メチルオレンジ (MO, アニオン性)、ローダミン B (RB, カチオン性)、アシッドレッド 52 (AR, アニオン性) の4種の有機染料をモデル吸着質に選定し、UiO-66 の骨格中に官能基を導入することの効果进行を明らかにするとともに、それらの水質浄化剤としての適用可能性を明らかにした。

2. 研究の方法

本研究では既報を参考に、ソルボサーマル法によって UiO-66 及びその派生体を合成した^{1,2)}。得られた試料は、粉末 X 線回折装置、フーリエ変換赤外分光光度計、比表面積測定装置、ゼータ電位測定装置を用いて物理化学特性を評価した。また水中有機染料に対する吸着剤として UiO-66、カチオン性のアミノ基を修飾した UiO-66-NH₂、アニオン性のスルホ基を修飾した UiO-66-SO₃H を選定し、各染料に対する吸着挙動を確認した。実験条件は初期濃度 $C_0 = 20$ mg/L、吸着剤量 $w = 250$ mg/L、溶液量 $V = 40$ mL とした。水溶液中の染料濃度は、紫外可視分光光度計によって得られる極大吸収波長の吸光度変化から算出した。

3. 結果と考察

合成した試料の物理化学特性を評価したところ、いずれも既報の値と同程度であったことから、高結晶性の UiO-66 とその派生体が得られたと判断し、これらの中吸着特性を確認した。各吸着剤における MB, MO, RB, AR の吸着量経時変化を Fig. 1, 2 に示す。MB (1.57 nm × 0.78 nm) と MO (1.67 nm × 0.67 nm) に比較して、嵩高い分子である RB (1.69 nm × 1.37 nm) と AR (1.58 nm × 1.41 nm) の吸着容量は小さく、これは UiO-66 結晶の細孔径と各染料の分子径の大小関係に起因していると考えられる。UiO-66 は骨格を構成するテレフタル酸のフリップングによって最大 0.92 nm の細孔径を示すことが報告されており³⁾、また本研究における窒素吸着等温線の解析によって得られた UiO-66 の細孔径は 0.80 nm であった。このような細孔径であることから、小さな分子の MB と MO には良好な吸着容量を示し、大きな分子の RB と AR には十

分な吸着容量を示さなかったと考えられ、UiO-66 結晶はその規則的な細孔構造に起因する形状選択性を発揮することが確認できた。さらに UiO-66 結晶にアミノ基を修飾することでアニオン性の MO、スルホ基を修飾することでカチオン性の MB に対する吸着容量が向上するとともに、選択性も向上していることが確認できた。これは UiO-66-NH₂ (+26.7 mV) と UiO-66-SO₃H (-45.6 mV) のゼータ電位が、未修飾の UiO-66 (+12.8 mV) と比較して、より正/負であったことから静電的相互作用が有効に働いたものと推察でき、結果として吸着と反発が促進されたものと考えられる⁴⁾。このように UiO-66 への官能基修飾は、吸着速度を損なわずに吸着容量や選択性を向上できることが明らかとなり、官能基修飾型 UiO-66 は水質浄化に向けた吸着剤として高いポテンシャルを有していることが示された。

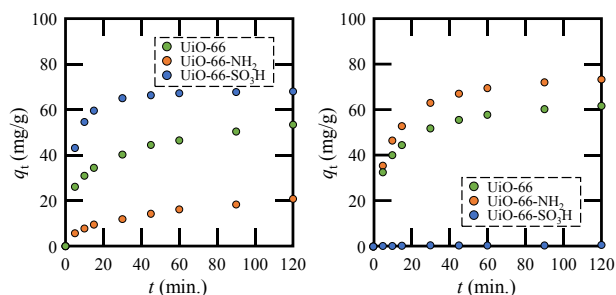


Fig. 1 MB (左) と MO (右) に対する吸着量経時変化

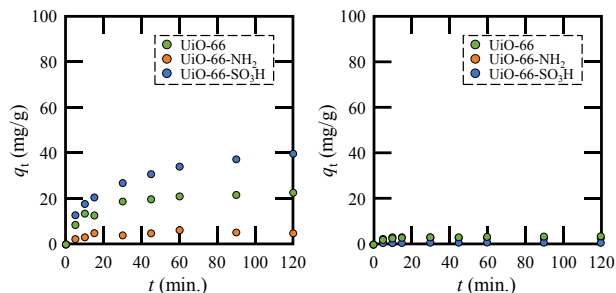


Fig. 2 RB (左) と AR (右) に対する吸着量経時変化

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費 (JP21K17907)、公益財団法人高橋産業経済研究財団、公益財団法人八州環境技術振興財団の助成を受けて実施されたものです。

参考文献

- 1) M. Endoh *et al.*, *Chem. Lett.*, **2021**, 50, 1592-1596
- 2) T. Xu *et al.*, *Nano-Micro Lett.*, **2020**, 12, 51
- 3) S. Friebe *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 12878-12885
- 4) H. Konno *et al.*, *Colloid. Surf. A*, **2022**, 651, 129749

*hiroki.konno@sci.toho-u.ac.jp
つかだあゆ・こんのひろき

(石巻専修大理工) ○山崎達也*・菊池尚子・佐瀬洋人・横山寿美枝・
塩谷歩美・高橋秀典・渡邊春輝

1. 緒言

外部刺激によって構造が変化する柔軟性 MOF は、吸着平衡圧の増加にしたがって急激に吸着量が増加するゲート吸着を示す。柔軟性 MOF には様々なタイプがあり、そのゲート吸着機構について分子シミュレーションや構造解析法などによる研究が進められている。

当研究室では、一連の気体分子をプローブとした吸着等温線解析によりゲート効果発現条件について検討してきた¹⁾。本研究ではいくつかの柔軟性 MOF のゲート吸着について、吸着ポテンシャルの考えに基づいた解析を行い、各種柔軟性 MOF のゲート効果発現条件、およびその相違点についてとりまとめた結果を報告する。

2. 実験

吸着剤には、Cu 系の CPL-p1 と ELM-11、および Zn 系の ZIF-8 を用いた。CPL-p1 は既報²⁾に従い、4,4'-ビピリジルと 2,5-ジヒドロキシ安息香酸のジエチルエーテル溶液に硝酸銅水溶液を加えて調製した。ELM-11 は TCI 製の pre-ELM-11、ZIF-8 は Sigma-Aldrich 製の Basolite Z1200 を用いた。各吸着剤は 120°C で真空排気後、各吸着質気体の吸着等温線を測定した。吸着質には C1～C4 の飽和および不飽和炭化水素、一部試料に対しては N₂、O₂、CO、CO₂、N₂O および希ガスをを用いた。ゲート効果発現前後での吸着等温線の不自然な屈曲を避けるため、吸着量は定圧法で測定した。脱離等温線は吸着等温線を 120 kPa 程度まで測定後、段階的に減圧して測定した。

3. 結果と考察

楕円形にかみ合ったシートが積層した構造の柔軟性 MOF である CPL-p1 へのいくつかの炭化水素の吸着および脱離等温線を図 1 に示す。いずれの吸着質の等温線も S 字型の形状を示し、ゲート効果の発現を示している。ゲート効果発現は吸着側（ゲート開）と脱離側（ゲート閉）では異なった圧力で起こり、等温線は典型的なヒステリシスを示している。これはゲートの開、および閉の熱力学的条件が異なっていることを意味している。このようなヒステリシスを伴うゲート効果は、Ar、Kr、Xe などの無極性ガスや C₂H₂、C₂H₄ などの不飽和結合を持つ分子、さらには CO₂ や N₂O のように四重極あるいは双極子モーメントの大きな分子でも同様に確認された。

ゲート効果は低温ほど低圧で起こるが、吸着温度の異なるそれぞれの吸着系間でゲート開閉条件を比較することは難しい。そこで、温度と圧力を含んだ吸着パラメータである吸着ポテンシャル (ϵ) を用いて吸着等温線を整理した。

$$\epsilon = RT \ln(p_0/p) \quad (1)$$

なお、測定温度が臨界温度より高い場合の飽和蒸気圧 (p_0) は規定できないので、既報³⁾に基づき、(2)式から推算した仮想的飽和蒸気圧を利用した。

$$P_0 = P_{ci}(T/T_{ci})^2 \quad (2)$$

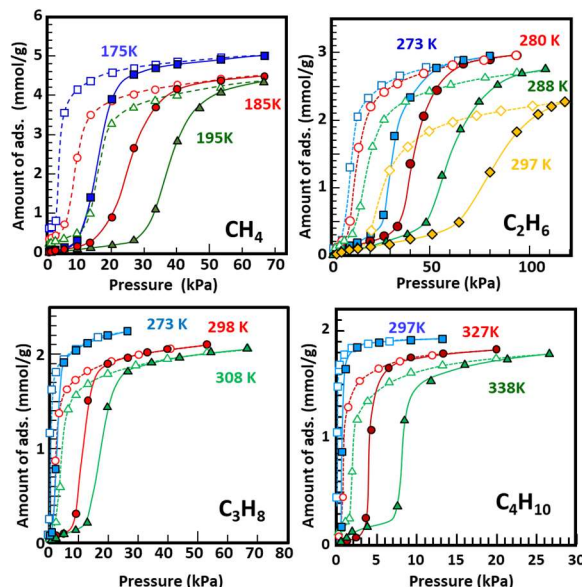


図 1 CPL-p1 への低級炭化水素の吸着（実線）および脱離等温線（点線）

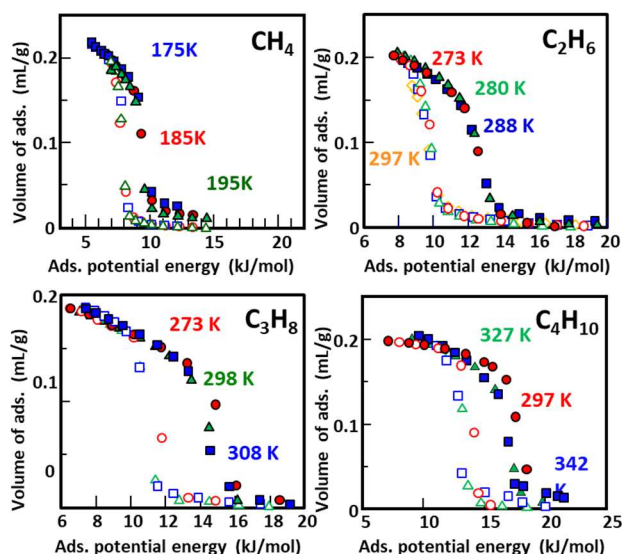


図 2 吸着ポテンシャルエネルギーで整理した吸着/脱離等温線； 吸着（○、△、□、◇）、脱離（●、▲、■）

ここで P_{ci} は吸着質の臨界圧力、 T_{ci} は臨界温度である。また、吸着量は、液相密度に基づいて推算した各温度における吸着相密度を用いて吸着相体積に変換した（図2）。吸着側のプロットは、脱離側のそれらよりも低エネルギー側にあるが、どちらの等温線も、吸着温度によらず 1 つの特性曲線に収束することがわかる。これは CPL-p1 へのガス吸着がゲート開閉を含めて吸着ポテンシャルに支配されていることを意味している。吸着質によってややプロットの分散が大きくなることもあるが、図示しな

かった他の吸着質でもほぼ同様の特性が示された。これは、ひとつの温度で等温線を測定すれば他の温度におけるゲート発現圧力を予測できることを意味している。

ゲート開および閉の駆動力を考察するため、ゲート開時の吸着ポテンシャルエネルギー(ϵ_{open})と閉時のそれ(ϵ_{close})を各吸着質の標準沸点を用いて解析した(図3)。

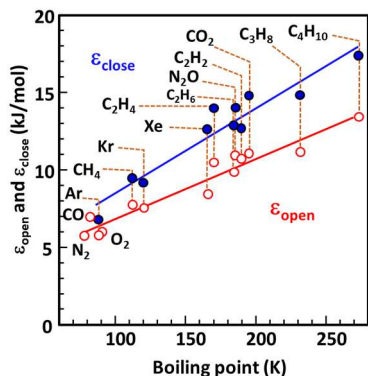


図3 ゲート開閉時の吸着ポテンシャルエネルギーと吸着質の標準沸点との関係

沸点は分子間相互作用力に依存するので、これを吸着相互作用力の尺度として利用した。ゲート開および閉も吸着質の沸点と相関していることがわかる。これは、CPL-p1のゲート効果発現が、吸着質との相互作用力に支配されること、ならびに吸着データのない吸着質のゲート吸着の発現条件を沸点からおよそ見積もることができることを示している。

CPL-p1はその櫛形構造から、吸着質非存在下でもゲート開および閉のどちらにもポテンシャル極小(安定構造)があると考えられるが、ELM-11のようにシートが単純に積層した構造のMOFでは、層間距離に対してモース曲線様に単調に吸着剤自身の安定性が変化すると考えられる。そこで、次にELM-11に対する低級炭化水素の吸着等温線を測定した(図4)。ここに示したどの吸着質に

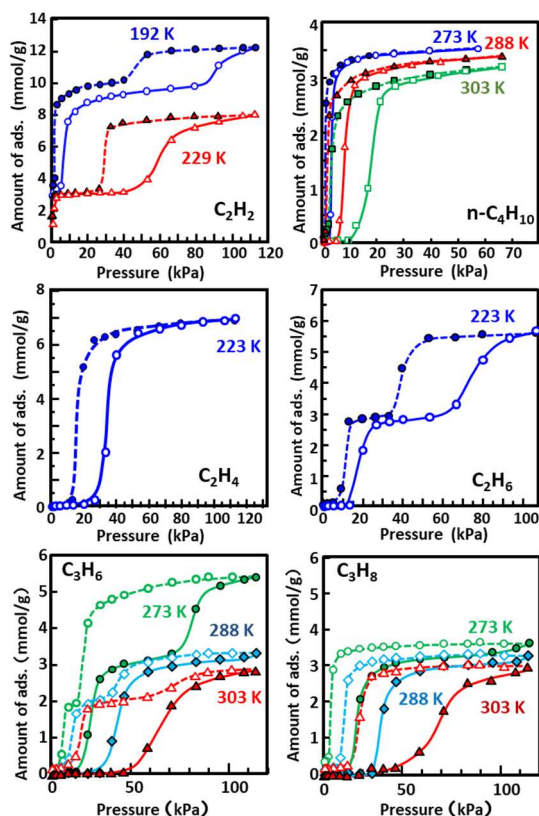


図4 ELM-11への低級炭化水素の吸着・脱離等温線

対してもゲート吸着が示されるが、ELM-11への吸着ではC₂H₂、C₂H₆、C₃H₆に対して2段階以上のゲート吸着が観測される。これは、MOF側の構造安定性に加えて層間での吸着質の充填構造や積層構造がELM-11のゲート吸着特性を支配していることを示しており、吸着分子間相互作用力がゲート吸着に深く関与しているためと考えられる。なお、これらの等温線を、吸着ポテンシャルエネルギーによって整理すると、吸着・脱離等温線とも、1stおよび2ndゲートを含めてそれぞれ1本の特性曲線で表現できることがわかった。

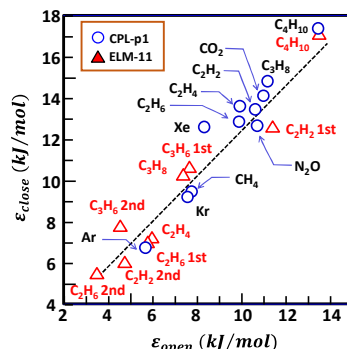


図5 ゲート開閉時の吸着ポテンシャルエネルギー

低級炭化水素吸着におけるELM-11のゲート効果発現条件を吸着ポテンシャルで整理し、CPL-p1の結果とともに図5に示す。同一吸着質の場合、CPL-p1よりもELM-11の方が低い ϵ 値でゲート開閉が起こることがわかる。これはC₂H₂を除いて各吸着質の吸着熱が

CPL-p1 > ELM-11となっていたことと対応しているが、それ以外にMOF層間距離に関するポテンシャルの深さを反映していると言える。ただし、 ϵ_{open} と ϵ_{close} の比は、吸着剤によらず、またゲートが何段階かによらず、ほぼ等しくなっているようにみえる。

最後にタイプの全く異なる柔軟性MOFであるZIF-8について、C₂~C₄の炭化水素をプローブとして吸着脱離等温線を測定した。ZIF-8はゼオライト様の細孔を形成するリンカーが回転することによってゲート効果が発現すると言われているが、本吸着系では低圧部にわずかなステップを認めたが、明瞭なヒステリシスを示さなかった。

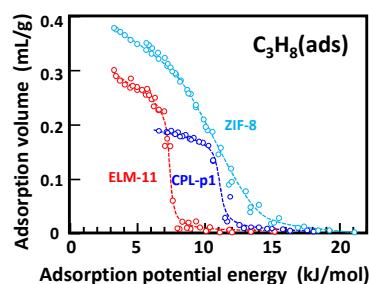


図6 C₃H₈吸着時の特性曲線の比較

ただし、吸着/脱離等温線は吸着ポテンシャルエネルギーで整理されることがわかった(図6)。特性曲線的位置は、ELM-11やCPL-p1よりも高エネルギー側にあり、低級炭化水素の吸着相互作用がもっとも小さいことを示している。

参考文献

- 1) T. Yamazaki, *et al.*, *J. Colloid Interface. Sci.*, **362**, 463(2011).
- 2) R. Kitaura, *et al.*, *Angew Chem.*, **42**, 428 (2003).
- 3) S. Ozawa, *et al.*, *J. Colloid Interface. Sci.*, **56**, 83 (1976)

*t_yzmzk@isenshu-u.ac.jp

やまざきたつや・きくちなおこ・させひろと・よこやますみえ・しおやあゆみ・たかはしひでのり・わたなべはるき

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、精製の他、製菓分野や光、電子デバイス産業に向けた廉価な重水素生産への応用が期待される。実用化されている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 法の他、新たに水素吸蔵合金や Pd 透過膜の開発が行われている。しかしながら、極低温や有毒・腐食ガスの使用、金属材料の寿命等の観点から安全面やコスト面に課題があり、簡便かつ温和な条件における水素同位体の分離材料、分離技術の開発が望まれている。ゼオライトは水素同位体分離の候補材料の1つであり、LTA 型や MOR 型ゼオライトの同位体分離能が評価されている。この様な背景の中、我々は CHA 型ゼオライトが 201~250 K において D_2/H_2 同位体分離能を発現することを見出している¹⁾。

一方、これら同位体分離能の評価は一般に、あらかじめ吸着、あるいは内包された H_2 - D_2 混合ガスの脱着量から評価され、吸着過程はほとんど観察されていない。本研究では、CHA 型ゼオライトを初め、いくつかの吸着材について、単成分 H_2 , D_2 の吸着過程を昇温吸着法 (TAS) で検討した。

2. 実験

CHA 型ゼオライトは FAU 型 (H-Y, 東ソー(株)) を出発原料とし、KOH 水溶液を用いる構造転換法 (100°C, 4日間) によって合成した。得られた K-CHA について、NaOH あるいは $Ca(OH)_2$ 水溶液を用いてイオン交換を行った (それぞれ Na-CHA, Ca-CHA)。比較として LTA 型 (3A, 東ソー(株)) を用いた。

昇温吸着 (TAS) 実験は、図1に示した定容積真空装置を用い、次の手順で行った。石英製試料管 (約 75 cm³) に、試料 (約 1.0 g) を導入し、350 °C で脱水、排気した。続いて試料部を液体窒素、水、エタノール混合寒剤で冷却 (77 K) した。別途、定容積部 (40.7 cm³) に単成分の H_2 , D_2 ガスを調整し、続いて試料部にガスを導入した。その後、系内の圧力の変化を、寒剤の溶解による温度上昇に対して測定した。昇温速度は 0.27~0.031 K/sec に相当する。また、He ガスを用いて同様の吸着実験を行い、バックグラウンドとした。

3. 結果と考察

K-CHA の生成、および Na-CHA, Ca-CHA へのイオン交換は、XRD 測定、および EDS 測定から確認した。なお、Na/Al 比、Ca/Al 比はそれぞれ 0.33, 0.30 と見積もられ、一部交換されない K^+ の存在が示唆された。

図2に LTA (3A) の H_2 、および K-CHA の H_2 , D_2 による TAS 曲線を示した。これらのスペクトルは He との差スペクトルである。また、温度は試料管外の寒剤の温度である。LTA (3A) の H_2 測定では、温度上昇の開始後も若干の圧力減少が観察され、 H_2 の吸着が認められた。約 90 K 以上から気相ガス圧力の上昇が認められ、続いて 200 K 以上ではほぼ一定圧力となった。すなわち、温度上昇と共に H_2

の脱着が起きていることが伺える。

これに対し、K-CHA の H_2 測定では 77~150 K において圧力の上昇が観察された後、約 200 K において圧力減少のピークが認められ、 H_2 吸着が生じていることが示唆された。同様の吸着ピークは D_2 測定でも観察された。これら H_2 および D_2 の吸着ピークはそれぞれ約 189, 182 K であり、 D_2 がわずかに低温側であった。同様の吸着ピークは Na-CHA, Ca-CHA でも観察され、およそ K-CHA < Ca-CHA < Na-CHA (H_2 : 約 205 K) の順に高温にシフトした。また、いずれも D_2 のピーク温度は H_2 よりも低い温度であった。

この様な吸着ピークは chemical affinity quantum sieving による高い D_2/H_2 分離係数 ($S_{D_2/H_2} = 19$, 77 K) を有する Ni-MOF-74²⁾ や、 H_2/He 分離能を有する活性炭³⁾ では観察されず、CHA 型に特異な現象であった。

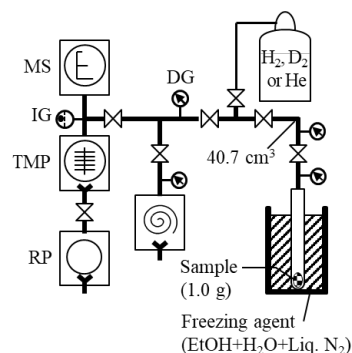


図1 定容積真空装置の模式図

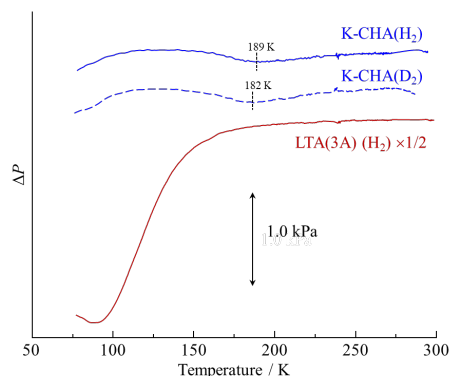


図2 K-CHA および LTA(3A) の H_2 , D_2 の昇温吸着スペクトル

参考文献

- 1) A. Taguchi, *et al.*, Fusion Sci. Technol., 76, 314 (2020).
- 2) J. Y. Kim, *et al.*, JACS, **139**, 15135 (2017).
- 3) 村瀬, 本島ら, 特願2018-178743.

* atagu@ctg.u-toyama.ac.jp

たぐちあきら・はましはるか・なかもりたくみ・よねやまゆき

(横浜国大院理工^A・横浜国大院工^B)○大内一也^A・窪田好浩^B・稲垣怜史^{B*}

1. 緒言

CO₂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 CO₂分離回収の手法の一つとして、アントラキノン (AQ) の電気化学的な酸化還元反応を用いた CO₂吸脱着システム (ESA 法) が提案されている¹⁾。一分子の AQ は電気化学的に還元されると、カーボネート生成により二分子の CO₂を捕捉できる。我々は、規則性メソポーラスカーボンを ESA 法に用いる炭素電極とすると、AQ がメソ孔内部でも電気化学的に酸化・還元を受けるため、ミクロ孔のみを有する活性炭 (YP-50F) より効果的に CO₂の吸脱着を行えることを見出した²⁾。

本研究では、粒子径を制御した規則性メソポーラスカーボン CMK-1 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 曲線) の測定を行い、炭素電極材料の粒子径が AQ の電気化学的な CO₂の吸脱着挙動に与える影響について検討した。

2. 実験

既知の方法³⁾で粒子径を制御した規則性メソポーラスシリカ MCM-48(X) (X=0, 0.047, 0.078) を合成した。X は合成ゾルに加えた非イオン性界面活性剤 F127 のシリカに対するモル比を表す。鋳型に MCM-48(X), 炭素源に furfuryl alcohol (FA) を用い Ar 流通下、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-1_FA(X) を得た。CMK-1_FA(X) および YP-50F を用いて炭素材料電極を作成した²⁾。また、作成した電極を作用極とし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⁻¹ で 60 min バブリングし、電位範囲 -1.8 V ~ +0.3 V vs. Ag/AgCl, 走査速度 10 mV s⁻¹ で CV 測定を行った。続いて CO₂ を 20 mL min⁻¹ でバブリングしながら走査速度 10 mV s⁻¹ で CV 測定を 10 サイクル行った。

3. 結果と考察

走査電子顕微鏡 (SEM) で CMK-1_FA(X) を観察したところ、CMK-1_FA(0) の粒子径は 400 nm, CMK-1_FA(0.047) では 200 nm, CMK-1_FA(0.078) では 150 nm とそれぞれ見積もられた。この観察から CMK-1_FA は F127 の添加量を変えることによって得られた MCM-48 の粒子径を反映していることが確認できた。

CMK-1_FA(0.078) と YP-50F を電極材料とした CV 曲線を Fig. 1 に示す。YP-50F, CMK-1_FA(0.078) のどちらを電極材料とした場合でも Ar 雰囲気下での CV 曲線 (Fig. 1a, b) では -0.8 V (E_1) と -1.3 V (E_2) 付近でそれぞれ AQ の一電子還元を示す還元電流ピークが確認された (式(a) 参照)。一方 CO₂ を電解液に溶存させた CV 曲線 (Fig. 1c, d) では一電子還元された AQ と CO₂ との間で形成されたカーボネートの還元電位 (E'_1) が E_1 に非常に近い電位に移動したため E_2 付近のピークが消失した (式(b) 参照)。このことから、CMK-1_FA(0.078) を電極として用いた場合、メソ孔表面を含む電極表面で AQ による電気化学

的な CO₂の吸脱着が起こることがわかった。

CMK-1_FA(X) を電極材料とし、Ar バブリングを行った後の電解液に CO₂ をバブリングしながら 420 s 間隔で CV 測定を連続して 10 回を行い、-0.8 V 付近で見られる AQ の還元電流ピーク強度の変化を観測した。Fig. 2 に各サイクルにおいて -0.8 V ($E_1 \rightleftharpoons E'_1$) 付近で見られる還元電流ピーク強度の経時変化を示す。いずれの CMK-1_FA(X) を電極材料とした場合も、CO₂ のバブリング開始から 30 分経過の間に還元電流のピーク強度が徐々に増大していき、それ以降は一定となった。このことから、CO₂ が電解液に溶解する速度および CO₂ が AQ 近傍まで移動する速度が律速段階である可能性が示唆された。

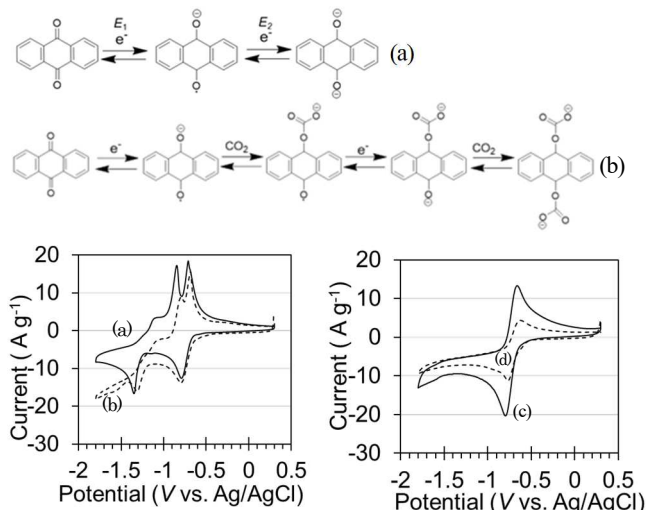


Fig. 1 Cyclic voltammograms of (a) CMK-1_FA(0.078) (under Ar), (b) YP-50F (under Ar), (c) CMK-1_FA(0.078) (under CO₂), and (d) YP-50F (under CO₂).

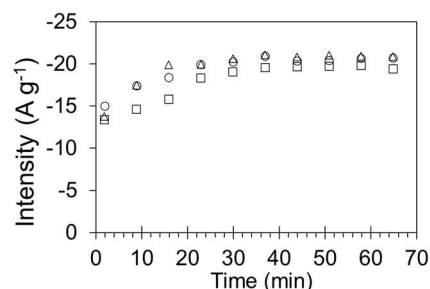


Fig. 2 Time courses of the intensity of reduction current at E_1 on CMK-1_FA(0) (○), CMK-1_FA(0.047) (△), and CMK-1_FA(0.078) (□).

参考文献

- 1) S. Voskan, T.A. Hatton, *Energy Environ. Sci.*, **12**, 3530 (2019).
- 2) 大内ら, 第37回ゼオライト研究発表会予稿集, A24 (2021).
- 3) T. W. Kim *et al.*, *Chem. Mater.*, **22**, 5093 (2010).

*稲垣 怜史 e-mail: inagaki-satoshi-zr@ynu.ac.jp
おうち かずや, くぼた よしひろ, いながき さとし

量子化学計算により見出されたアルカリ土類金属イオン交換ゼオライト上での低圧二酸化炭素の新奇な固定機構

(名大院工^A) ○織田晃^{A*}・沢邊恭一^A・薩摩篤^A

1. 緒言

大気中のCO₂濃度 (400 ppm) 近傍で高いCO₂吸着性能を示す吸着材料の開発に関心が集まっている。アルカリ金属及びアルカリ土類金属イオン交換ゼオライトは高いCO₂捕集能力を有する、代表的なCO₂吸着剤である。CO₂吸着駆動圧を決める因子の一つであるCO₂吸着エンタルピーと構造との関係がこれまでに理論計算で検討され、金属イオンの空間分布の重要性が提案された。金属イオン同士が十分に離れている場合にはCO₂は金属イオンに対して1:1で吸着する (Fig. 1, mode a)。一方、イオンとイオンがある程度近く位置する場合にはCO₂は両イオンにアクセスし、M-O-C-O-M 架橋構造をとる (Fig. 1, mode b)。これら吸着機構に依存して吸着エンタルピーはおおよそ65~35 kJ mol⁻¹の範囲で変動することが理論予測されている。一方、講演者は先行研究で構造とCO₂吸着エンタルピーとの相関を実験的に解析してきた。その過程でSr²⁺イオン交換 MFI ゼオライトが極低圧域で100 kJ mol⁻¹を超えるCO₂吸着熱を示すことを見出した。吸着CO₂種は直線構造を保っていることがin situ FTIR 分光により示された。100 kJ mol⁻¹を超える吸着エンタルピーはこれまでに考えられてきたCO₂吸着理論モデルでは説明されない。この実験と計算の乖離は新奇CO₂吸着機構の存在を示唆している。

本研究ではアルカリ土類金属イオン交換ゼオライトのCO₂吸着特性と構造との関係性を高精度量子化学計算で検証し、100 kJ mol⁻¹以上の高い吸着エンタルピーを与えうる新たな吸着機構 μ -1,1-carbon dioxide (Fig. 1, mode c) を見出した。

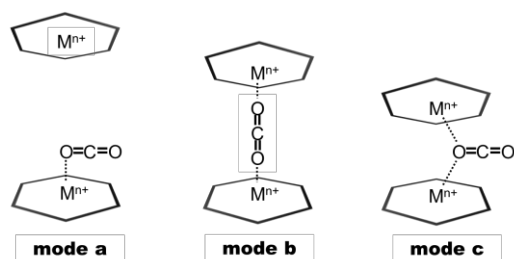


Fig. 1 ゼオライト細孔内の隣接金属イオン上で起るCO₂吸着機構。Mⁿ⁺はイオン交換金属種、6角形は金属イオンをホストする6員環サイトを表している。

2. 実験

AEI, MFI, FER, 及びBEA型ゼオライトの隣接6員環サイトそれぞれに二つのSr²⁺が固定されたモデルを作成し、CO₂吸着機構の構造依存性を検証した。VASPソフトウェアにより周期境界条件で密度汎関数理論

計算を実施した。PBE汎関数を用い、PAW平面波基底(カットオフエネルギー: 480 eV)を用いた。吸着エンタルピーの計算にはONIOM法を用いた。活性点周辺はDLPNO-CCSD(T)/def-TZVP, その他は周期境界条件(汎関数: PBE)で扱った。室温における吸着動態をシミュレーションするために300 Kを想定したAb initio MD (AIMD)も行った。

3. 結果と考察

AEI, MFI, FER, BEAそれぞれの隣接6員環にホストされた2Sr²⁺にCO₂を相互作用させ、構造最適化を行った。AEIではmode bが、MFIとFERではmode cが、BEAではmode aが最安定であった (Fig. 2)。mode cでは~120 kJ mol⁻¹という極めて高い吸着エンタルピーが算出された。一方、mode aとmode bでは吸着エンタルピーは~60 kJ mol⁻¹であった。即ち、二つのSr²⁺をmode cに適切な位置に配置することで、modes a, bのおおよそ二倍の吸着エンタルピーが得られる。

mode cのモデルに対して300 Kを想定したAIMDを実施した。300 Kであってもmode cの構造は維持された。吸着CO₂種のO=C=O結合角はほぼ180°であり、直線構造を保っていた。これは塩基点で生じる吸着機構とは異なり、静電相互作用を駆動力とすることを意味する。CO₂吸着前の2Sr²⁺間には深い静電ポテンシャルが存在することが静電ポテンシャル等高線図から明らかになった (Fig. 2)。これは6員環サイトの特定の幾何学配置によって二つのSr²⁺が強制的に隣接させられるために生じる、言わばFrustrated Cation Pair (FCP) の形成を意味する。本講演ではFCPのCO₂吸着特性について詳細に議論する。

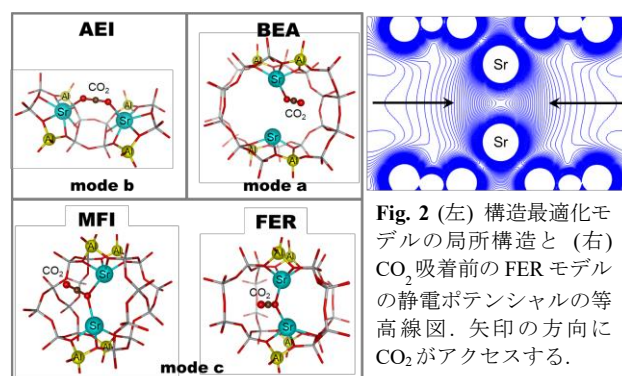


Fig. 2 (左) 構造最適化モデルの局所構造と (右) CO₂吸着前のFERモデルの静電ポテンシャルの等高線図。矢印の方向にCO₂がアクセスする。

参考文献 1) A. Itadani, A. Oda et al., *ACS Appl. Mater. Interface* **8**, 8833 (2016); 2) A. Oda et al., *J. Mater. Chem. A* **9**, 7531 (2021).

織田晃* akira@chembio.nagoya-u.ac.jp
おだあきら、さわべきょういち、さつまあつし

(関西大理工)○樋口雄斗・田中俊輔*

1. 緒言

ゼオライトは、その規則的な細孔径と骨格内のナノ空間を用いて吸着剤や触媒、イオン交換剤として工業的に利用されてきた。しかし、現状工業的に利用されているゼオライトは数種類程度であり、その原因の1つとして有機構造規定剤 (Organic Structure-Directing Agent: OSDA) の使用が挙げられる。OSDA の使用は、原料コストの増加に加えて、焼成プロセス並びに焼成時に発生する NOx 等の処理プロセスを必要とするため、合成時のスケールアップにおいて不利である。これに対して、我々の研究室ではこれまでに OSDA-free でのゼオライト結晶転換法により、FAU 型ゼオライトから CHA 型ゼオライトや PHI 型ゼオライト等への結晶転換を行ってきた^{[1][2]}。その結晶転換の際に得られた GME 型ゼオライトは、CO₂ に対してステップを踏む2段階の特異な吸着挙動を示した。本研究では、この GME 型ゼオライトが示す CO₂ ステップ吸着挙動のメカニズムに関して検討を行った。

2. 実験方法

FAU 型ゼオライト (Si/Al = 2.8, H⁺型, 東ソー(株)) 3.0 g, NaOH 0.50 g (12.5 mmol), ZrO₂ボール (Φ10 mm) 5つを遊星ミル容器 (250 mL) 内で150 rpm, 30 min 混練した後、混合物をテフロン容器内で H₂O 3.0 g (167 mmol) と接触させずに仕込み、130°C, 24 h 加熱を行った。その後、純水を用いて pH = 7 になるまで洗浄を行い、100°C (大気圧下) で乾燥させて生成物を得た。

3. 実験結果および考察

PXRD 測定の結果、得られた生成物は GME 型の結晶構造を示すことが確認できた。また、²⁹Si DDMAS NMR および ICP-AES による測定結果より、得られた GME 型ゼオライト (以下 GME) は Si/Al = 2.7 で細孔内カチオン種は Na⁺であった。この Na⁺型 GME を Li⁺にイオン交換し、Na⁺型 GME と共に CO₂ 吸着試験を行った (Fig. 1)。

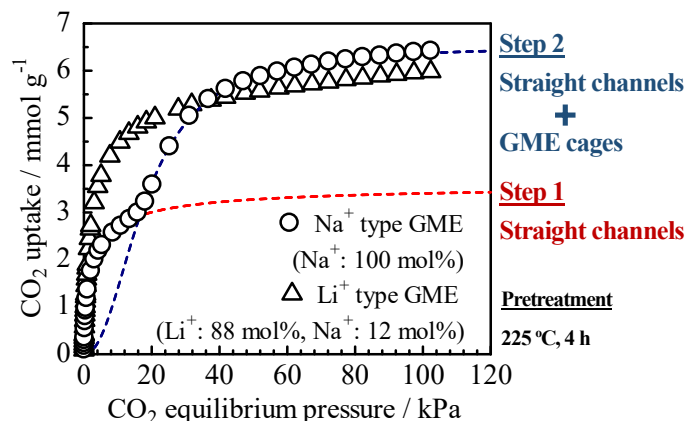


Fig. 1 CO₂ adsorption isotherm of Na⁺ type GME at 298 K

Fig. 1より、Li⁺型 GME と比較して Na⁺型 GME では、低圧側での等温線の立ち上がりに加えて、CO₂平衡圧約 17 kPa 以降では2段階目の吸着量の増加が確認できた。

そこで、この吸着挙動が GME の結晶構造の変化によるものであるかを確認するために、SPRing-8の BL02B2を使用して CO₂吸着下での *in situ* PXRD 測定を行った。その結果、導入圧 P_{CO₂} = 17 kPa 下と P_{CO₂} = 80 kPa 下では Na⁺型 GME の PXRD パターンに変化が生じたが、Li⁺型 GME では PXRD パターンに変化は見られなかった。この結果より、Na⁺型 GME の CO₂ステップ吸着挙動には CO₂吸着時の細孔内での Na⁺の位置および移動などが影響していると考えられる。すなわち、この2段階の吸着挙動は、12員環から細孔内へ吸着した CO₂が GME ケージの入口付近に存在する Na⁺を押しよけて GME ケージ内に吸着することで生じると考えた (Fig. 2)。

この考察が妥当であるかを確認するために Langmuir-Freundlich 式を用いてステップ前後での吸着等温線に対して Fitting を行い、飽和吸着量の差を算出した。その結果、その吸着量の差は全飽和吸着量の約44.3%に相当すると求めた。この割合が全吸着量に対する GME ケージ内での吸着量と仮定して、GME の1つの12員環内チャンネルの容積とそのチャンネルから寄与する GME ケージの容積を Na⁺の体積を考慮して算出した結果、全容積に対する GME ケージの容積割合は約45.2%と求め、吸着量から計算した結果とおおよそ一致した。

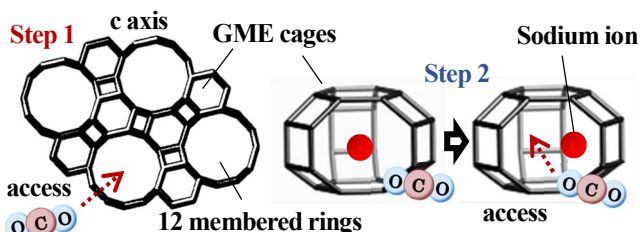


Fig. 2 Hypothesis of CO₂ adsorption behavior on Na⁺ type GME

4. 結言

Na⁺型 GME は、CO₂を吸着する際に2段階のステップを踏む特異的な吸着挙動を示し、この原因は細孔内に存在する Na⁺の骨格内での位置ならびに移動が起因していることが示唆された。

参考文献

- [1] S. Miyagawa *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **278** (2019) 219-224
- [2] Y. Higuchi *et al.*, *CrystEngComm*, **24** (2022) 3859-3864

*田中俊輔 E-mail: shun_tnk@kansai-u.ac.jp

ひぐち ゆうと、たなか しゅんすけ

(豊橋技科大院工) ○松本明彦*・長谷川恵一・長谷川雄士・伊藤博光

1. 緒言

近年、地球温暖化の防止のためカーボンニュートラルなバイオガスの利用が注目されている。バイオガスは下水汚泥や有機廃棄物を嫌気性発酵して得られ、主に70%のメタン(CH_4)と30%の二酸化炭素(CO_2)からなる。このためバイオガス中の CO_2 を分離・除去できれば、燃料として有効に利用できる。 CO_2 は大きな四重極子モーメントを持ち、ゼオライト細孔内の陽イオンの静電場勾配と強く相互作用して吸着し、高い吸着熱を発生する。この吸着熱を有効に回収できれば、 CO_2 の分離と同時に吸着熱も利用できる。本研究では、細孔径が比較的大きな Na 型低シリカ X ゼオライト (Na-LSX) の CO_2 の吸着性と吸着熱の相関を調べた。また、水を熱媒体とした吸着熱回収装置を試験的に作成し、 CO_2 吸着熱の回収について検討した。

2. 実験

試料は Na 型 LSX ゼオライト ($\text{Si}/\text{Al}=1$, Na-LSX) ペレットを用いた。 CO_2 、 CH_4 の吸着等温線と微分吸着熱 (Q_{dif}) は容量法吸着ラインに直結した双子型微量伝導熱量計を用いて 298 K で測定した。試料は 623 K、 10^3 mPa で 10 h で前処理した。 CO_2 吸着熱回収実験は図1に示す水を熱媒体とした吸着熱回収装置を作成して用いた。水槽中に静置した Na-LSX を充填した吸着塔を水槽中に静置し、 CO_2 を線流速 12 L/min で流通し、吸着熱による水温の変化を熱電対で測定し、回収した熱量を算出した。

3. 結果・考察

Na-LSX ゼオライトの CO_2 の吸着等温線 (図2) は、平衡圧 0.8 kPa 程度で吸着量が 3 mmol/g まで増加し、その後平衡圧 15 kPa 以上では圧力増加に伴い直線的に増加した。40 kPa で吸着量は 8.5 mmol/g であった。低平衡圧での急激な吸着量の増加は、 CO_2 がゼオライトと強く相互作用して吸着することを示す。これに対して CH_4 はほとんど吸着しなかったことから (図2)、Na-LSX を用いて CO_2 - CH_4 混合ガスから CO_2 を分離できると考えられる。 CO_2 の微分吸着熱 Q_{dif} は低吸着量において 55 kJ/mol であり、吸着量の増加と共に減少して 5 kJ/mol となった。これは CO_2 がエネルギー的に高いサイトから低いサイトに順次吸着することによる。 CO_2 吸着熱回収実験より得た CO_2 吸着破過曲線から算出した CO_2 吸着量と水の上昇温度、並びに積分吸着熱の値から、本装置により発生する熱量の約 60% を回収できることが分かった。

4. 結言

Na-LSX を用いて CO_2 、メタンへの CO_2 吸着と水を熱媒体とした CO_2 吸着熱回収実験を行った。その結果、Na-LSX への CO_2 吸着を行い熱媒体として水を用いた

本実験では約 60% の熱量を回収可能である。今後、バイオガスのモデルとして CH_4 - CO_2 混合ガス ($\text{CH}_4=60\%$ (v/v)) を用いて CO_2 の吸着分離と吸着熱の回収を検証していく。

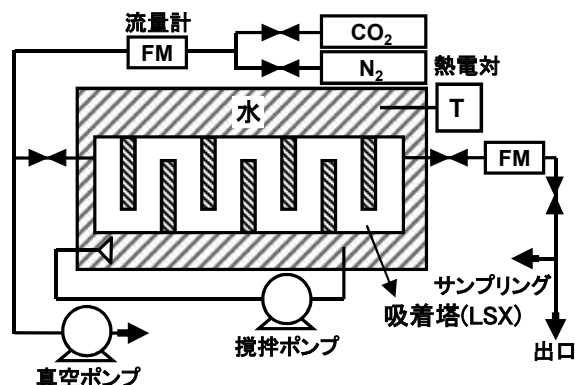


図1 吸着熱回収装置の概念図

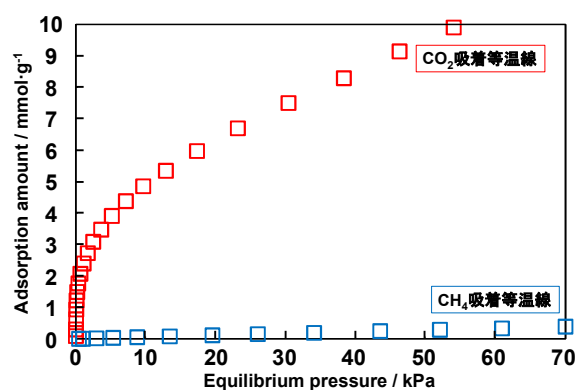


図2 CO_2 と CH_4 の吸着等温線

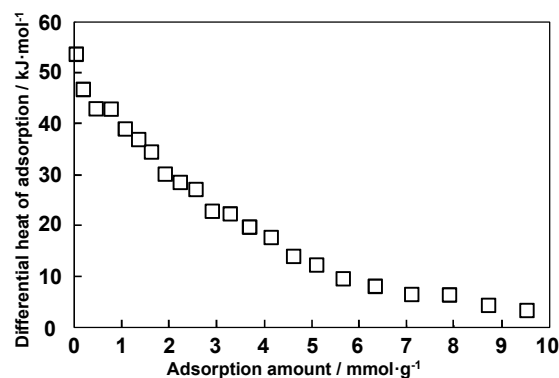


図2 CO_2 微分吸着熱曲線

*aki@ens.tut.ac.jp

まつもとあきひこ・はせがわけいいち・はせがわゆうじ・いとうひろみつ

(徳島大^A・岐阜大^B・マイクロトラックベル^C)○赤木空良^A・日向成綱^A・加藤雅裕^{A*}・近江靖則^B・仲井和之^C

1. 緒言

現在、CO₂などの温室効果ガスの削減は喫緊の課題である。CO₂分離の中でも、膜分離は圧力差が駆動力であるため理論上最も省エネルギーである。シリカライト膜はN₂よりもCO₂との親和性が高く、細孔でCO₂を優先的に透過することができる[1]。よって、CO₂/N₂混合ガスからのCO₂分離への適用が期待される。実用化に向けて、膜のCO₂分離能に影響を与える結晶配向や欠陥量を考慮した成膜が課題である。この時、シリカライトはb軸方向に直線チャネル、a軸方向にジグザグチャネルを有しており、b, a, c軸の順でガス透過に有利となる。

本研究では、アルミナ支持体上に塗布した種結晶を結晶成長させる二次成長法でシリカライト膜を成膜する。種塗布時に、coffin 状種結晶が有する透過に有利な結晶面を支持体表面上で配向させ、そのまま二次成長させることで透過性の向上が期待される。この時、小さい球状種結晶を中間層、大きいcoffin 状種結晶を上層に塗布する。中間層により支持体表面を平滑化することで、大孔径の支持体へのcoffin 状種結晶の配向塗布を目指す。さらに、小さい種結晶ほど速く二次成長する[2]。そこでcoffin 状種結晶の配向を維持したまま間隙を閉塞することで高いCO₂分離能を持つ膜を目指す。

2. 実験操作

本研究ではアルミナ支持体上にシリカライト結晶を塗布し（種塗布）、水熱処理による二次成長法によりシリカライト膜を成膜した。支持体は、ニッカトー社製の多孔質アルミナチューブ（平均細孔径：1.5 μm）を用いた。種結晶としては、球状種結晶（粒径：0.5 μm）及びcoffin 状種結晶（粒径：0.9 μm）を調製した。種塗布条件の異なる2種の膜を成膜した。なお、種塗布はディップコートで実施した。支持体上に球状種結晶を塗布し（A膜）、その上にcoffin 状種結晶を塗布した（B膜）。それぞれの種塗布済み支持体は、合成溶液(1 TEOS : 0.12 TPAOH : 62 H₂O)を用い、水熱合成(180℃, 10 h)で膜の二次成長を実施した。その後、焼成(375℃, 60 h)によって、構造規定剤を除去した。各膜の詳細を Table 1に示す。

Table 1 各膜の詳細と XRD 分析でのピーク強度比 I_{101}/I_{020}

膜	種結晶	種塗布量 [g/m ²]	膜重量 [g/m ²]	I_{101}/I_{020}
A	球	3.97	60.2	12.50
B	球/coffin	4.51/3.56	66.4	2.08

得られた膜は、XRD 分析, SEM 観察, ガス透過試験で評価した。XRD 分析により膜の結晶構造及び配向を解析した。また、SEM 観察により種塗布後及び二次成長後の膜表面の形態を確認した。単成分ガス(He, CO₂, N₂)の透過試験では、単成分ガスを40℃, 200 kPa で供給し、その時の流量を測定した。流量から透過度と理想的なCO₂/N₂選択率を算出した。

3. 結果及び考察

各膜のXRD分析の結果を Fig. 1に示す。また、XRDパターンにおける(101)と(020)のピーク強度比 I_{101}/I_{020} を Table 1に示す。なお、 I_{101}/I_{020} の値は大きくなるにつれて、c 軸配向度が高いことを示す。A 膜と比較して B 膜では、 I_{101}/I_{020} が小さい値となった。表面の種結晶の形状が二次成長後の膜の結晶配向に影響したと判断した。

各膜の種塗布後の表面 SEM 像を Fig. 2に示す。A 膜において、球状種結晶は支持体を一部被覆出来ていなかったが、ほぼ均一な種結晶層であった。B 膜において、coffin 状種結晶は、中間層としての球状種結晶を十分被覆していた。しかし、coffin 状種結晶に配向性は確認されず、ランダムな種結晶層であった。なお、二次成長後の表面 SEM 像では、各膜に大きな違いはなかった。

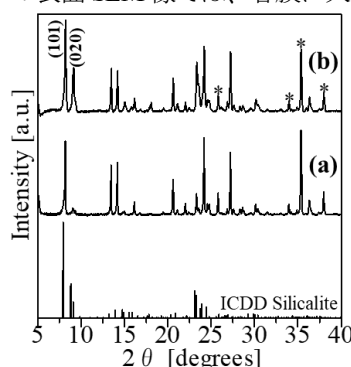


Fig. 1 各膜の XRD パターンと参照パターン (a) A 膜 (b) B 膜 (*: アルミナ支持体)

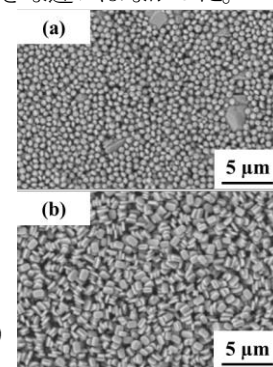


Fig. 2 各膜の種塗布後の表面 SEM 像 (a) A 膜 (b) B 膜

各膜の単成分ガスの透過試験の結果を Table 2に示す。A 膜と比較して B 膜では、膜の透過性は向上したもの、膜の選択性は著しく低下した。結晶配向に関して、B 膜では c 軸配向度が減少し、ガス透過における抵抗が減少したと考えられる。一方で、欠陥量に関して、B 膜では球状種結晶の二次成長が不十分となり、膜内での結晶間隙が増加したことで膜の選択性が低下したと判断した。

Table 2 各膜の単成分ガスの透過試験の結果

膜	透過度 [10 ⁻⁷ mol / m ² s Pa]			理想的なCO ₂ /N ₂ 選択率 [-]
	He	CO ₂	N ₂	
A	0.34	1.60	0.45	3.51
B	0.55	5.36	1.83	2.93

参考文献

- 1) M. Tawalbeh, et al., Sci. Total Environ., 676, 305 (2019).
- 2) M. Mirfendereski, et al., J. Ind. Eng. Chem., 94, 240 (2021).

*katoh@tokushima-u.ac.jp

あかぎそら・ひゅうがせづな・かとうまさひろ・おうみやすのり・なかいかずゆき