

# 多孔質ムライト支持体上への CDS-1 (CD0) 膜の合成

(日大工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) ○平野直人<sup>A</sup>・西出利一<sup>A</sup>・長谷川泰久<sup>B</sup>・  
長瀬多加子<sup>B</sup>・清住嘉道<sup>B</sup>

【緒言】ゼオライトの合成法はアルミノシリケートゲルの水熱処理が一般的であるが、我々は、層状ケイ酸塩 (PLS-1) の骨格構造を利用するという新たな手法で、新規ゼオライト CDS-1 を合成することに成功した<sup>1)</sup>。具体的には、PLS-1 の層間に存在する Si-OH 基を脱水重縮合させることで、酸素 8 員環を有するゼオライト CDS-1 へと転換させる。この新規ゼオライト CDS-1 の骨格構造は SiO<sub>2</sub> だけで構成されるので、耐熱性および耐薬品性に優れている。また、脱水重縮合の度合いによって、CDS-1 の親疎水性を制御することができる。このような特徴を有する新規ゼオライト CDS-1 は、分離膜材料として非常に興味深い素材である。

本研究では、PLS-1 膜を製膜した後に CDS-1 膜へと転換し、更に得られた CDS-1 膜の透過分離特性を明らかにすることを目的としている。今回は、前駆体となる PLS-1 の製膜条件を探索するとともに、支持体への種結晶の付着量の影響について検討した。

【実験】二次成長条件の検討 前駆体である PLS-1 製膜のため、二次成長条件の検討を行った。SiO<sub>2</sub> : KOH : TMAOH : 1,4-dioxane : H<sub>2</sub>O = 1.0 : 0.03 : 0.22 : 3.4 : 16.3 のモル比で二次成長溶液を調製した。この溶液に、PLS-1 種結晶を 0~3 wt% 添加してオートクレーブに移し、静置下にて水熱処理を行った。水熱処理条件は 150~160 °C, 24~120 h とした。生成した粉末を洗浄し 60 °C で乾燥させた後、XRD, SEM にてキャラクタリゼーションを行った。

支持体への種結晶付着量コントロールと PLS-1 膜製膜への影響の検討 支持体とするムライト多孔質チューブを PLS-1 種結晶分散液に浸し、チューブの内側を真空に引いて分散液を吸い込むことにより、支持体外表面に種結晶を付着させた。このとき、分散液の濃度を 0.0025 wt%~0.5 wt% と変化させ、種結晶付着量の比較を行った。種結晶付着量は付着前後の支持体の重量変化から計算した。次に、種結晶付着量の異なるムライト支持体上に 160 °C, 72 h の条件で PLS-1 膜の製膜を行った。製膜後の膜の外表面について SEM 観察を行い、種結晶量の製膜への影響を検討した。

【結果と考察】二次成長条件の検討 生成物の XRD パターンを図 1 に示す。150 °C の水熱処理条件下では 120 h かかる PLS-1 合成時間が、種結晶の存在下で 160 °C では 72 h に短縮できた。通常 PLS-1 を合成するには、150 °C で 240h の水熱合成法処理が必要であり、水熱処理温度を 160 °C とすると、β 相などが混晶しやすい。種結晶を添加することで、160 °C で純相の PLS-1 を作製することができた。

種結晶分散液濃度と付着量の相関 図 2 に種結晶の分散液濃度と支持体への付着量との関係を

示す。支持体への PLS-1 結晶の付着量は、溶液の結晶濃度に比例して増大した。

PLS-1 製膜への種結晶付着量の影響 図 3 にムライト支持体上に製膜された PLS-1 膜表面の SEM 像を示す。支持体への種結晶付着量が多い場合には膜表面の剥離が生じ易かった。一方、種結晶分散液濃度を希薄にすると、支持体上に薄く均一に多結晶の PLS-1 層を形成できた。

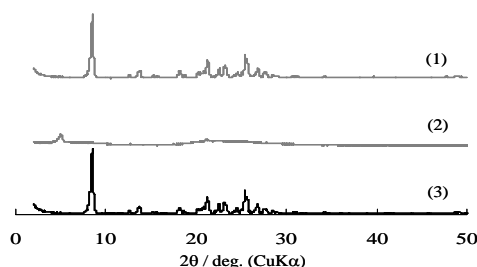


図 1 PLS-1 製膜用溶液の水熱処理による生成物 (粉末) の XRD パターン

(1) 160 °C, 72 h, 種結晶有, (2) 160 °C, 72 h, 種結晶無, (3) 150 °C, 240 h, 種結晶無<sup>1)</sup>

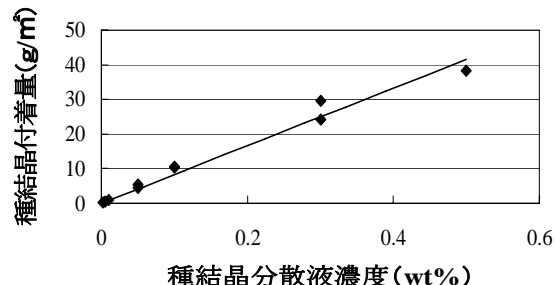


図 2 種結晶分散液濃度と種結晶付着量との相関図

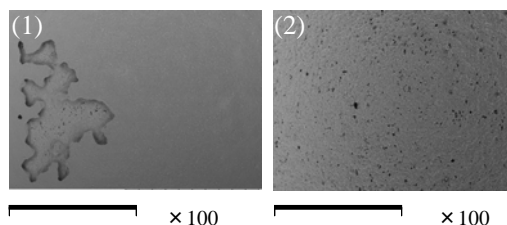


図 3 種結晶付着量の異なる支持体上に 160 °C, 72 h の合成条件で製膜した PLS-1 膜の SEM 像 (1) 38 g/m<sup>2</sup> (0.5 wt% 分散液), (2) 0.23 g/m<sup>2</sup> (0.0025 wt% 分散液)

参考文献 : 1. T. Ikeda et al., Angew. Chem.-Int. Edit. 43 (2004) 4892.

清住嘉道 E-mail:kiyozumi-y@aist.go.jp  
ひらのなおと・にしでとしかず・ながせたかこ  
はせがわやすひさ・きよずみよしみち

# DDR 型ゼオライト膜の透過挙動解析

(長岡技科大工<sup>A</sup>・日本ガイシ(株)<sup>B</sup>) 村田 洸<sup>A</sup>・阿部 隼人<sup>A</sup>・〇姫野 修司<sup>A\*</sup>

富田 俊弘<sup>B</sup>・鈴木 憲次<sup>B</sup>・谷島 健二<sup>B</sup>・中山 邦雄<sup>B</sup>・吉田 修一<sup>B</sup>

## 1. 緒言

近年、火力発電所や石油化学工業などから排出される排ガス中の二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) や、嫌気性消化によって発生する消化ガス、天然ガスなどのメタン (CH<sub>4</sub>) と CO<sub>2</sub> の混合ガスからの CO<sub>2</sub> 回収が求められている。ガス分離膜を用いたプロセスは吸収法や深冷分離法などになる分離法として注目され、有機膜では適用できない使用環境下での膜材料としてセラミックスなどの無機膜の開発が盛んである。LTA, SAPO-34, T 型ゼオライト, DD3R などの酸素 8 員環を有するゼオライトは CH<sub>4</sub> の分子径に近く、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> などの分子径の小さい気体分離に適しており、近年検討されている。これらの中でも DD3R は唯一アルミニウムを含まない all-silica の疎水性ゼオライトであり、水蒸気などの影響が少なく燃焼ガスや天然ガスからの CO<sub>2</sub> 回収に適していると考えられる。そこで、本研究では DD3R ゼオライト膜の水蒸気共存下での分離性能を把握し、他のゼオライト膜と比較することで本膜の CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 分離における水蒸気の影響を評価した。

## 2. 実験

DD3R 膜は既報<sup>1)</sup>の方法でチューブ状アルミナ支持体上に製膜したものを用いた。透過試験は大気圧、297 [K] で He を用いてスウィープ試験を行った。水蒸気共存系の実験では CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(50:50)ガスを長時間純水でバブリングすることによって相対湿度 97 [%]で膜に供給した。相対湿度の確認は GC-TCD により行った。

## 3. 結果と考察

CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>(50:50) の混合ガスと CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O (48.3:48.3:3.4)の 3 成分混合ガスを 64[L min<sup>-1</sup> m<sup>-2</sup>]で DD3R 膜に供給した場合の膜性能と他のゼオライト膜と比較した結果を表-1 に示す。DD3R 膜は水蒸気供給時において CO<sub>2</sub> 透過速度は水蒸気供給前の 53[%], CH<sub>4</sub> 透過速度も 64[%]に低下し、分離係数は 83[%]となった。また、H<sub>2</sub>O 供給停止後直ちに CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の透過速度と分離係数は供給前まで回復した。H<sub>2</sub>O の透過速度を求めた結果、3.47

×10<sup>-7</sup>[mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup>]となり約 60[%]が透過側へ、約 40[%]が非透過側に留まることが確認された。

ゼオライト膜のガスの透過機構は、ゼオライト細孔内か、小さな欠陥や非ゼオライト細孔内を透過していると考えられる。CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O の 3 成分混合ガス分離においては、CO<sub>2</sub> と CH<sub>4</sub> の透過速度の減少傾向に差があり、CO<sub>2</sub> の透過速度の低下要因は H<sub>2</sub>O と CO<sub>2</sub> が同一ゼオライト細孔内を透過するため CO<sub>2</sub> の透過が阻害されたことが考えられた。一方、CH<sub>4</sub> は非ゼオライト細孔内で H<sub>2</sub>O により透過が阻害されたことが示唆された。

次に、本膜の水蒸気共存下での分離性能を他のゼオライト膜と比較したところ、強い親水性を有する A 型ゼオライト膜<sup>2)</sup>は唯一水蒸気共存下において CO<sub>2</sub> 透過速度が上昇していた。FAU 膜<sup>3)</sup>, SAPO-34<sup>4)</sup>膜は水蒸気が共存するとゼオライト細孔内の多くが吸着した水分子で満たされるため CO<sub>2</sub> 透過速度は大きく阻害されそれぞれ 1%, 4% と大きく減少している。また、SAPO-34 膜では再焼成を行わなければ CO<sub>2</sub> 透過速度は回復していない。一方、疎水性ゼオライトである B-ZSM-5<sup>5)</sup>膜は水蒸気共存下においても CO<sub>2</sub> 透過速度は 82%を維持し分離係数もほとんど変化していない。DD3R 膜は、水蒸気下でも高い CO<sub>2</sub> 透過速度と分離性能を維持し、水蒸気供給を停止直後に CO<sub>2</sub> 透過速度が回復していることから水蒸気共存下における CO<sub>2</sub> 分離に適していると考えられた。

## 参考文献

- 1) T. Tomita et al., Micropor. Mesopor. Mater., 68, 71-75, (2004).
- 2) K. Aoki et al., Ind. Eng. Chem. Res., 39, 2245-2251 (2000).
- 3) Xuehong gu. et al., Ind. Eng. Chem. Res., 44, 937-944 (2005).
- 4) Joseph C. Poshusta et al., Journal of Membrane Science, 186, 25-40 (2001).
- 5) M. P. Bernal et al., AIChE Journal, 50, 127-135 (2004).

\* 姫野 修司 Tel&Fax : 0258-47-9623

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

むらたこう・あべはやと・ひめのしゅうじ・とみたとしひろ・すずきけんじ・やじまけんじ・なかやまくにょ・よしだしゅういち

表-1 各ゼオライト膜の水蒸気下での分離性能の比較

Membrane	Type	T K	System	PCO <sub>2</sub> × 10 <sup>8</sup> mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>	分離係数 α -	ΔP MPa
DD3R	Hydrophobic	297	CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (50:50)	28.80	227 (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	0.10
			CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O(48.6:48.6:2.8)	15.30	188	0.10
zeolite A <sup>2)</sup>	Hydrophilic	308	CO <sub>2</sub> and CH <sub>4</sub> single gas	0.04	1 (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	0.10
			CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O(98:2)	0.20	8	0.10
FAU <sup>3)</sup>	Hydrophilic	296	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (50:50)	2.10	31 (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	0.09
			CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O(48.4:48.4:3.2)	0.03	1	0.09
SAPO-34 <sup>4)</sup>	Hydrophilic	298	CO <sub>2</sub> and CH <sub>4</sub> single gas	6.70	13 (CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> )	0.14
			CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O(98.4:0.6)	0.25	1	0.14
B-ZSM-5 <sup>5)</sup>	Hydrophobic	300	CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (50:50)	22.10	7 (CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> )	0.17
			CO <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O(47.9:47.9:4.2)	18.10	6	0.17

# 多孔性金属錯体の合成と触媒性能

(横国大院工) 笠原 稔・窪田 好浩\*

## 1. 緒言

多孔性金属錯体 (metal-organic frameworks; MOFs) は、金属イオンへの架橋有機分子の配位により形成される結晶性多孔体で、分子サイズの均一な細孔を有する。金属イオンの配位ジオメトリー、あるいは架橋有機分子への様々な置換基の導入により、細孔内に規則的かつ高密度の化学修飾を施すことも可能である。また、空隙率と比表面積が非常に大きいため、ゲスト分子を大量かつ安定に貯蔵する吸着材として適している。実際、燃料電池の水素貯蔵材への実用化を目指し、世界中で盛んに研究が行われている。しかし、その触媒性能に関する報告は少ない。そこで、本研究では代表的な MOFs である MOF-5<sup>1)</sup> (= IRMOF-1; Isoreticular MOF-1) および類似構造をもつ IRMOF-3<sup>2)</sup> に着目し、それらの触媒性能を比較検討したので報告する。

## 2. 実験

### 2.1. MOFs の合成

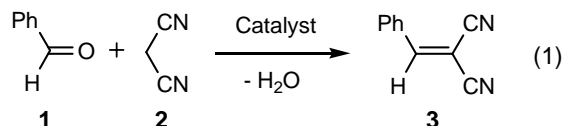
MOF-5 の合成方法を示す。金属イオンとして  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、架橋有機分子として 1,4-benzenedicarboxylic acid ( $\text{H}_2\text{-BDC}$ )、溶媒として *N,N*-diethylformamide (DEF) を用いて、1  $\text{H}_2\text{-BDC}$  : 3  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 250 DEF という組成の溶液を調製し、100°C で 24 時間静置した。

IRMOF-3 についても同様に、金属イオンとして  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、架橋有機分子として 2-amino-1,4-benzenedicarboxylic acid ( $\text{H}_2\text{N-BDC}$ )、溶媒として DEF と EtOH を用いて、1  $\text{H}_2\text{N-BDC}$  : 3  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  : 300 DEF : 200 EtOH という組成の溶液を調製し、100°C で 24 時間静置した。

いずれの場合も、得られた生成物は含有溶媒を一旦クロロホルムで置換した後、脱溶媒した。キャラクタリゼーションは XRD、TG などを用いて行った。

### 2.2. 触媒性能

触媒活性評価のプロープ反応として、Knoevenagel 縮合反応 (式 1) を用いた。ベンズアルデヒド (1, 1.25 mmol) とマロニトリル (2, 1.30 mmol) に触媒 (10 mol%) を加え、アルゴン雰囲気下、室温、6 時間で行った。反応後、触媒をろ別・ベンゼンで洗浄し、目的物 3 をシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより単離した。



## 3. 結果と考察

### 3.1. MOFs の合成

Fig. 1 に脱溶媒前後の XRD パターンを示した。脱溶媒後も結晶構造を維持していることから、MOFs は安定な空間構造を有していることが分かった。

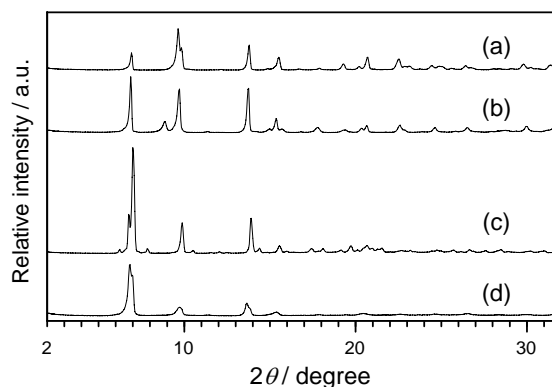


Fig. 1 XRD patterns of (a) as-synthesized MOF-5, (b) desolvated MOF-5, (c) as-synthesized IRMOF-3 and (d) desolvated IRMOF-3 samples.

### 3.2. 触媒性能

MOFs は、構成要素である金属イオンや配位有機分子をそれぞれ単独で用いた場合、あるいは両者を単に混合して用いた場合に比べ、高い活性を示した。したがって、MOFs の空間が活性向上に寄与していることが分かる。

Fig. 2 に Knoevenagel 縮合反応の経時変化を示した。MOF-5 は架橋部に塩基性基をもたないにも関わらず、架橋部にアミノ基をもつ IRMOF-3 より反応は遅いものの、同等の高い収率で 3 を与えた。金属配位子結合付近に塩基点があるものと考えられる。MOF-5、IRMOF-3 いずれも反応中に別の相 (それぞれ Unknown-A、Unknown-B) に変化した。Unknown-A の活性は低かったが、Unknown-B は IRMOF-3 と同等の活性を保っていた。よって、MOF-5 の場合は空間構造が特に重要であることが示唆された。相変化の詳細については検討中である。

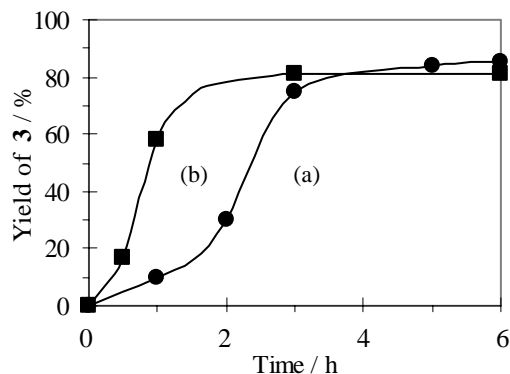


Fig. 2 Time-course of the reaction of 1 with 2 over (a) MOF-5 and (b) IRMOF-3.

### 参考文献

- 1) H. Li *et al.*, *Nature* **402**, 276 (1999).
- 2) E. Eddaoudi *et al.*, *Science*, **295**, 469 (2002).

\*窪田 好浩 Fax: 045-339-3941, E-mail: kubota@ynu.ac.jp  
かさはら みのる・くぼた よしひろ

# Catalytic Applications of Sulfonic Acid Functionalized Periodic Mesoporous Organosilicas Prepared by Different Synthetic Methods

( ) M . P . K a p o o r \* · 藤井亘 · 横山卓司 · 笠間勇輝 · 柳正明 · 南部宏暢 · L. R. Juneja  
 太陽化学株式会社 インターフェイスソリューション事業部 アドバンスマテリアルグループ 〒510-0844 三重県四日市市宝町 1-3-1

Nanotechnologies are being developed in nearly every industry, including electronics, magnetics and optoelectronics, energy, information technology, materials development, transportation, pharmaceuticals and medicine. Tightening legislation on the environmental pollution control is driving the industry toward the implementation of innovative clean processes through nanotechnologies. Sulfonic acid functionalization of mesoporous silica materials has been suggested as a replacement of corrosive and toxic sulfuric acid catalysts that resulting in enormous quantities of hazardous waste. The common procedure of sulfonic acid functionalization of mesoporous solids involves the use of sulfuric acid wherein highly aggressive chemical reactions are involved. Another procedures to produce sulfonated mesoporous silicas is through attachment of sulfur containing organic silanes (preferably –SH and –S–S–) on mesoporous silica either via grafting or one step co-condensation procedures followed by the subsequent oxidation of –SH groups by acids or hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ) into desired sulfonic acid groups [1]. However, incomplete oxidation of the –SH groups leads to the formation of disulfides or leaching of sulfur moieties during catalytic applications. Also, an attempt on increasing the extent of sulfonic acid functionalization led to less ordered mesostructural materials wherein the harsh oxidation parameters resulted in a degradation of structural properties.

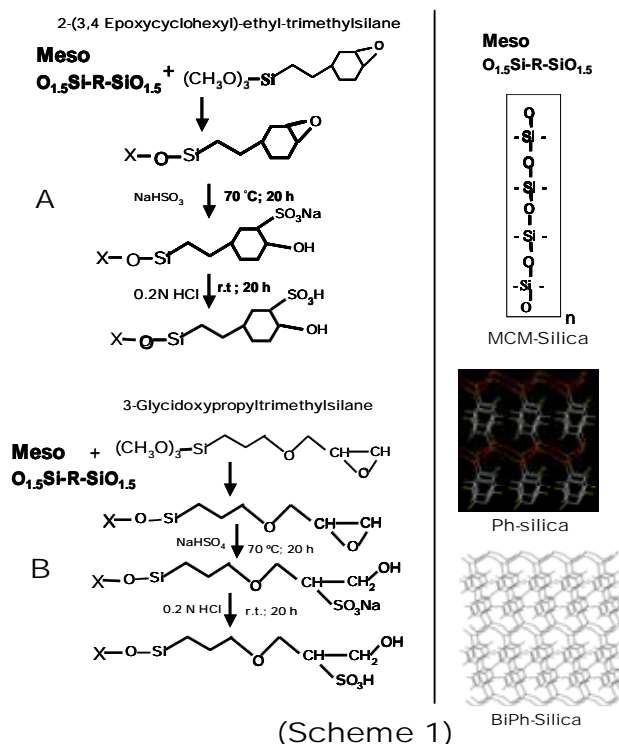
The preparation and modification on nanoscopic supramolecular structures and properties of materials usually results in profitable functional applications. Earlier, the covalent attachment of alkylsulfonic acid groups has been reported to create the strong sulfonic sites in organic–inorganic hybrid mesoporous silica materials. The possibility to incorporate the diverse organic functionalities in the pore matrix and their sulfonation were also explored. Typically, sulfonic acid functionalization of ethane, phenylene and biphenylene bridged periodic mesoporous materials were reported via post-synthesis grafting and/or one pot co-condensation of –SH group containing organosilanes and their preferential oxidation into –SO<sub>3</sub>H group [2]. Recently, several types of phenylene-bridged hybrid mesoporous silica materials with different structures and symmetries were sulfonated using different sulfonation procedures [2b]. Nakajima et al. converted the ethenylene sites (–CH=CH–) to phenylene sulfonic acid group (Ph–SO<sub>3</sub>H) on the surface of hybrid mesoporous organosilica by a two-step chemical modification through Diels–Alder reaction with benzocyclobutene followed by sulfonation in concentrated sulfuric acid [3].

In this report, we have disclosed an alternative approach to design sulfonic acid functionalized periodic mesoporous silicas with varied hydrophobic functionalities and demonstrated their superiority in diverse catalytic applications. The report a sulfonic acid functionalization of phenylene (–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–) and biphenylene (–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–)

bridged periodic mesoporous silicas via a two-step chemical modification and compared to conventional ordered MCM-41 type mesoporous silica materials. Typical procedure involves the covalent attachment of 3–glycidoxypopyltrimethoxysilane or 2–(3,4 epoxy cyclohexyl)ethyltrimethoxysilane followed by the reaction with sulfite ions and mild hydrochloric acid to produce the protonated form of sulfonic acid functionalized mesoporous materials (Scheme 1). Also, the reaction of epoxides with sulfite ion is well-established temperature dependence reaction that has already been demonstrated for homogenous media. The sulfonic acid functionalized material described in this study displays superior activity and selectivity to aforementioned –SH derived sulfonic acid functionalized mesoporous materials for acid catalyzed reaction such as estrification, acylation and condensation reactions.

## References

- (a) D. Margolese, J. A. Meleo, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, G.D.Stucky, Chem. Mater., 12, 2448, 2000.
- (a) Q. Yang, M. P. Kapoor, S. Inagaki, J. Am. Chem. Soc., 124, 9694, 2002; (b) M. P. Kapoor, M. Yanagi, Y. Kasama, T. Yokoyama, S. Inagaki, T. Shimada, H. Nanbu, L. R. Juneja. J. Mater. Chem., 16, 3305, 2006; (c) M. P. Kapoor, Y. Kasama, M. Yanagi, T. Yokoyama, S. Inagaki, H. Nanbu, L.R. Juneja. Micropor. Mesopor. Mater., 101, 231, 2007.
- (a) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J.N.Kondo, Adv. Mater., 17, 1839, 2005; (b) K. Nakajima, I. Tomita, M. Hara, S. Hayashi, K. Domen, J. N. Kondo, Catal. Today, 16, 151, 2006



M.P.Kapoor; Fax: 059-347-5417; [mkapoor@taiyokagaku.co.jp](mailto:mkapoor@taiyokagaku.co.jp)

# メソポーラスチタニア担持セリウムの構造と触媒作用

(横浜国大院工<sup>A</sup>・横浜国大院環境情報<sup>B</sup>) ○吉武英昭<sup>\*A</sup>・江口由香里<sup>B</sup>

## 1. 緒言

メソポーラスチタニアは均一なメソ細孔や高表面積という規則性メソポーラス物質特有の構造上の特徴に加え、固体中の多数のチタンが配位不飽和であること<sup>[1]</sup>から触媒材料への応用が期待される。<sup>[2]</sup> 事実メソポーラスチタニアに担持された V は大部分が室温大気下で4価<sup>[3]</sup>であり、結晶性チタニア担持の場合にはV<sup>4+</sup>が検出されないことを考慮すると、メソポーラスチタニアの触媒担体としての特異性は明白である。本研究では酸化や脱水素反応の触媒として注目されるセリウムをメソポーラスチタニアに担持し、その構造を解析、酸化脱水素反応触媒特性を検討した。

## 2. 実験

直接合成法により、Ce をメソポーラスチタニアに導入した。方法は既報<sup>[2,3]</sup>に準ずる。セリウムの前駆体としてCe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>を、型剤としてドデシルアミンを用いた。ここでCeの原子価はVIである。この触媒をCe-meso TiO<sub>2</sub>と表記する。触媒は様々な温度で焼成し、XRD、窒素吸着、Raman 分光法、XANES 分光法などにより構造解析を行った。流通系固体触媒反応槽にてエタノール-酸素反応を行い、生成物はGCにより分析した。

## 3. 結果及び考察

調製直後のCe-meso TiO<sub>2</sub>のXRDパターンは、メソポーラスチタニアと同様、メソ領域に強い回折線が一つ現れるだけであった。一方窒素吸脱着等温線は、 $P/P_0 = 0.4 - 0.5$ で顕著に上昇・減少し、発達したメソポーラス構造を示す。細孔径分布のピークはセリウムの担持量に依存して、2.3 から 3.5 nm まで変化する。以上の結果からCe-meso TiO<sub>2</sub>のメソ構造は、メソポーラスチタニアと本質的に同じであることが示される。

図1にCe L<sub>3</sub>端のXANES スペクトルを示す。吸収端直後の構造はCeの原子価により大きく異なり、本研究で測定されたすべてのスペクトルはCe<sup>3+</sup>のものとCe<sup>4+</sup>のものの一次結合で再現できることがわかった。そこでCe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>とCe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>・4H<sub>2</sub>Oのスペクトルを標準とし、全てのスペクトルをCe<sup>3+</sup>の成分とCe<sup>4+</sup>の成分に分割した。その結果、Ce/P-25や型剤なしで合成されたCe-TiO<sub>2</sub>では、Ce(III)の割合が焼成温度にかかわらず、30-37%で一定であった。一方、Ti/Ce=20で合成されたメソポーラスチタニア担持セリウム(Ce-meso TiO<sub>2</sub> (20))では、焼成温度にかかわらず97%

以上がCe(III)であった。最もCeが高分散していると考えられる(Ce-meso TiO<sub>2</sub> (100))では、焼成温度を200, 300, 400 Kと変化させると、Ce(III)の割合は40, 59, 69%と上昇した。このようにメソポーラスチタニアに担持されたCeは通常のチタニア担体やメソ構造を有しない高表面積チタニア上のCeと異なり、3価が多いことが明らかになった。

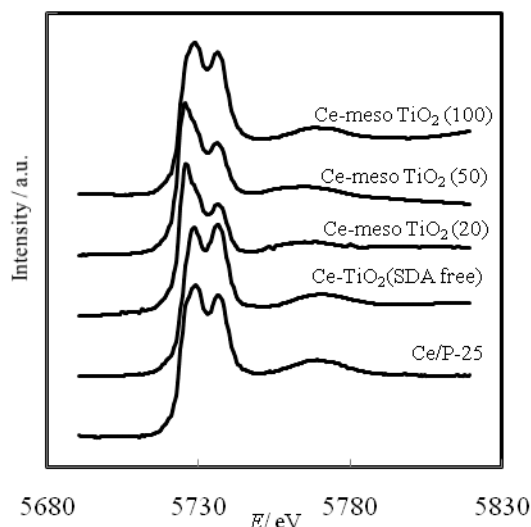


Figure 1. 200℃で焼成後の各触媒のCe L<sub>3</sub>端吸収スペクトル。上から、Ce-meso TiO<sub>2</sub> (Ti/Ce=100), Ce-meso TiO<sub>2</sub> (Ti/Ce=50), Ce-meso TiO<sub>2</sub> (Ti/Ce=20), Ce-TiO<sub>2</sub> (型剤を使わず合成), Ce/P-25のスペクトル。

エタノール-酸素反応において、Ce/P-25触媒を用いた場合一分子脱水素反応生成物のエチレンと、完全酸化生成物のCO<sub>2</sub>のみが検出された。一方、Ce-meso TiO<sub>2</sub> (100)触媒を用いるとアセトアルデヒド、酢酸などの部分酸化物が生成した。さらに酢酸の選択性はCe(III)の割合と正の相関があった。

## 4. 文献

- [1] H. Yoshitake, T. Sugihara, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **14**, 1023 (2002); *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **5**, 767 (2003).
- [2] H. Yoshitake, Y. Aoki, S. Hemmi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **93**, 294 (2006).
- [3] H. Yoshitake, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **15**, 1695 (2003).

\*吉武英昭 Fax: 045-339-4359, E-mail: yos@ynu.ac.jp  
よしたけひであき・えぐちゆかり



# スルホン化したカーボン - シリカ多孔体の調製と酸触媒特性

(東工大応セラ研<sup>A</sup>・産総研計測フロンティア<sup>B</sup>) ○中島清隆<sup>A</sup>・岡村麻衣<sup>A</sup>・  
林繁信<sup>C</sup>・原亨和<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

硫酸などの均一系酸は化学工業プロセスで用いられる酸触媒であるが、装置の腐食、廃酸処理、および生成物との分離に多大なエネルギーを要することなど環境負荷が大きい。一方、固体酸触媒は生成物との分離が容易であり、廃酸処理が不必要など均一系酸に比べて大きな利点をもつ。そのため、硫酸に匹敵する高活性な固体酸触媒の合成は環境低付加型化学プロセスを確立するための必須要素である。

我々は、多環式芳香族やグルコースを不完全に炭化およびスルホン化し、カーボンを基本骨格とした固体酸触媒(カーボン固体酸)を報告している<sup>1,2</sup>。カーボン固体酸はスルホ基が結合したグラフェンシートで構成されており、水か介在する液相酸触媒反応(水和反応、エステル化反応、加水分解反応)において高活性を示した。カーボン固体酸の比表面積は $1\sim 2\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ であり、活性サイトであるスルホ基の大部分は粒子内部に存在する。カーボン固体酸は親水性溶媒中での触媒反応に高活性を示すが、これはカーボン骨格の膨潤によってスルホ基の大部分が酸触媒反応に関与できるためである。

一方、疎水性溶媒ではカーボン骨格が膨潤しないため、カーボン固体酸は疎水性基質を対象にした酸触媒反応における触媒活性は低い。カーボン固体酸の疎水性溶媒における触媒活性向上を図るため、カーボン固体酸の高表面積化を行う必要がある。本研究では、メソポーラスシリカ(SBA-15)<sup>3</sup>を高表面積担体として利用し、細孔内にスルホン化カーボンを固定化したカーボン - シリカ固体酸を合成した。また、疎水性溶媒における酸触媒反応( $\alpha$ -メチルスチレン(AMS)の二量化反応、Friedel-Craft アルキル化反応)により、カーボン - シリカ固体酸の触媒活性を評価した。

## 2. 実験

### 【カーボン - シリカ固体酸の合成法】

カーボン - シリカ固体酸の合成経路と細孔内に析出したカーボンの構造模式図を Fig. 1 に示した。脱水処理した SBA-15 に、グルコース/硫酸水溶液(グルコース:0.3-1.5 g,  $\text{H}_2\text{O}$ :2 g,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :0.14 g)を少量ずつ滴下し、得られた試料をオープン中で乾燥処理(100℃ 24 時間、および 160℃ 6 時間)した。得られた茶色の粉末を、真空排気下で加熱処理(400-600℃, 3 時間)し、炭化を促進させた。その後、150 ml の濃硫酸を加えて窒素気流下でスルホン化処理(150℃, 10 時間)を施した。得られた黒色粉末はソックスレー抽出器で水洗浄(80℃, 4 日間)し、カーボン - シ

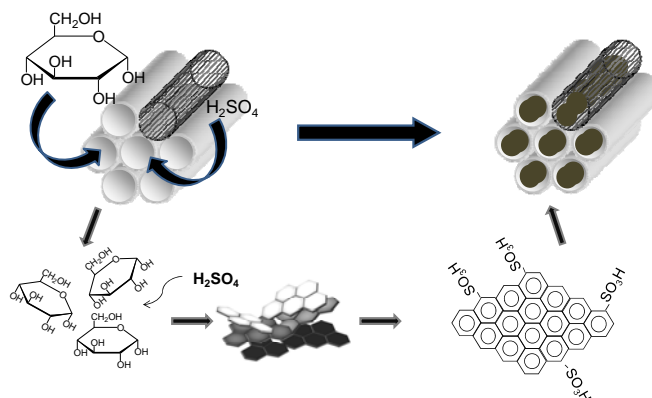


Fig. 1 カーボン - シリカ固体酸の合成経路と構造概念図

リカ固体酸を得た。カーボン固体酸の担持量は熱重量分析から見積もり、以下ではカーボン重量が XX wt% の試料は CXX/SBA15 と表記する。

### 【触媒反応】

カーボン - シリカ固体酸の酸触媒特性は、Friedel-Craft アルキル化反応(触媒:0.2 g, トルエン:100mmol, ベンジルククロライド:10mmol, 反応温度:100℃, 反応時間:4 h)と AMS の二量化反応(触媒:0.1 g、 $\alpha$ -メチルスチレン:20mmol, 反応温度:60℃, 反応時間:3 h)によって評価した。

## 3. 結果および考察

細孔内部に固定したカーボン固体酸の構造は、ラマン測定、固体 NMR 分析、XPS 分析によって評価した。細孔内のカーボンは 1 nm 程度のグラフェンシートが炭化水素鎖で連結した構造体であり、スルホ基、カルボン酸基、およびフェノール性水酸基が結合している (Fig. 1)。

Fig. 2 には、修飾前の SBA-15 とカーボン - シリカ固体酸(C13, 20, 33/SBA-15)の  $\text{N}_2$  吸着等温線を比較した。SBA-15 はメソ細孔に由来する H1 型のヒステリシスが現れており、円筒形のメソ細孔の存在が示唆された。カーボンの担持量の増加に伴ってメソ孔に由来する  $\text{N}_2$  吸着量は連続的に減少し、C33/SBA-15 ではヒステリシスが消失した。メソ孔容積の減少は、界面活性剤ミセルによって形成された細孔内へカーボンが効果的に充填したためである。カーボン担持量の増加に伴い細孔容積は減少し、C33/SBA-15 の細孔容積は修飾前の SBA-15 の約 30% 程度であった。担持処理によってメソ細孔内にスルホン化カーボンが充填されるが、細孔内を完全に充填することは困難である。そのため、ヒステリシスが消失した C33/SBA-15 においても細孔内には空

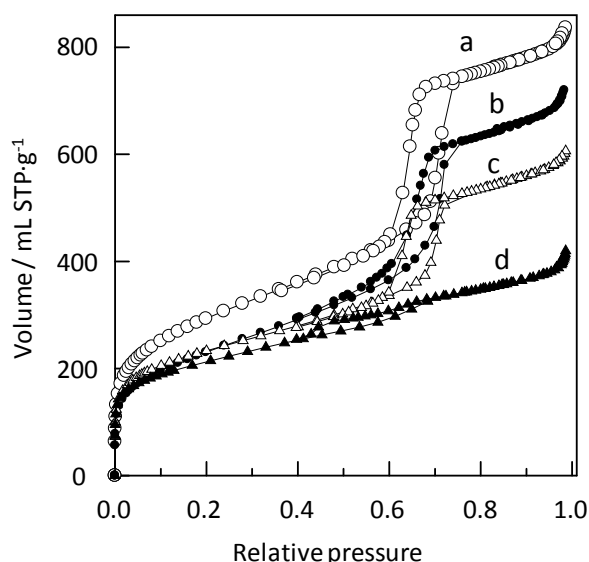


Fig. 2 SBA-15 およびカーボン - シリカ固体酸の  $N_2$  吸着等温線 (a)SBA-15, (b)C13/SBA-15, (c)C20/SBA-15, (d)C33/SBA-15

間が存在し、その空間は触媒反応場としての利用が期待できる。そのため、担持量の異なるカーボン - シリカ固体酸の酸触媒特性を比較した。

Table 1 には、トルエンの Friedel-Crafts アルキル化反応に対するカーボン - シリカ固体酸の触媒活性を示す。比較として、バルクのカーボン固体酸、強酸性イオン交換樹脂 (Amberlyst-15, Nafion-NR50, Nafion-SAC13) の触媒活性も併記した。高表面積樹脂である Amberlyst-15, Nafion-SAC13 は本反応に活性を示し、特に Nafion-SAC13 は高活性であった。本触媒反応では反応基質の取り込みやすさと酸触媒活性サイトの酸強度が反応活性に影響すると考えられる。表面積の小さいバルクのカーボン固体酸は疎水性溶媒中ではカーボン骨格が膨潤しないため、トルエンの Friedel-Crafts アルキル化反応の活性は低い。一方、カーボン - シリカ固体酸はアルキル化反応に活性を示し、カーボン担持量の増加 (スルホ基量の増加) に伴ってベンジルククロライドの転化率が上昇する傾向がみられた。カーボン - シリカ固体酸は疎水性溶媒中でも基質がスルホ基にアク

Table 1 トルエンの Friedel-Craft アルキル化反応の活性比較

Catalyst	$S_{BET}$ / $m^2 \cdot g^{-1}$	Acid density / $mmol \cdot g^{-1}$	Friedel-Crafts alkylation	
			Conversion <sup>a</sup> /%	TOF <sup>b</sup> / $h^{-1}$
カーボン固体酸	2	0.70	trace	trace
C13/SBA-15	762	0.10	2.3	3.4
C20/SBA-15	723	0.13	5.0	5.7
C33/SBA-15	676	0.30	7.3	3.9
C38/SBA-15	610	0.36	9.3	3.7
C43/SBA-15	686	0.38	9.2	3.5
Amberlyst 15	50	4.90	16.5	0.63
Nafion-H NR50	0.02	0.90	5.5	0.15
Nafion SAC13	344	0.13	30.0	31.4

(a) Benzyl chloride conversion

(b) TOF is an initial rate per acid site

セスできるため、バルクのカーボン固体酸よりも高い活性を示した。カーボン - シリカ固体酸の TOF を比較すると、担持量の増加に伴い活性が向上し、C20/SBA-15 (TOF=5.7) で最高活性となり、それ以上に担持量が増加すると TOF は低下する傾向が見られた。担持量の増加によって反応場となる細孔空間は減少するため、物質の拡散効率は低下する。よって、トルエンのアルキル化反応における最適担持量は 20 wt% であると考えられる。

Table 2 には、AMS の二量化反応に対する酸触媒の触媒活性を示した。本反応の生成物は、飽和二量体 (1,1,3-trimethyl-3-phenylindan) と 2 つの不飽和二量体 (2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene, -2-pentene) である。不飽和二量体は、ラジカル重合における連鎖移動剤やポリエチレン架橋におけるスコーチ防止剤としてなどに用いられている有用な化合物であるが、不飽和二量体を選択的に合成することは難しい。硫酸や強酸性イオン交換樹脂を用いた反応では、AMS の転化率は高いが不飽和二量体の選択性は 50% 以下である。一方、バルクのカーボン固体酸は活性を示さないが、カーボン - シリカ固体酸は高活性であり、不飽和二量体の選択率が 99% 以上であった。このような特異的触媒能は、カーボン固体酸の酸強度およびメソ細孔内の反応空間の影響が考えられる。

Table 2 AMS の二量化反応の活性比較

Catalyst	Acid content / $mmol \cdot g^{-1}$	Conversion /%	TOF / $min^{-1}$	Selectivity /%
Carbon-based Solid acid	0.70	-	-	-
C20/SBA-15	0.13	86	9.8	99
C38/SBA-15	0.34	85	5.4	98
Amberlyst-15	4.90	74	0.4	50
Nafion-NR50	0.9	4.7	trace	93
Nafion SAC13	0.13	86	16.4	40
$H_2SO_4$	20.4	>99	0.2	13

(a) TOF is an initial rate per acid site

(b) selectivity for unsaturated dimers (2,4-diphenyl-4-methyl-1-pentene and 2,4-diphenyl-4-methyl-2-pentene)

以上より、スルホン化カーボンを高表面積なシリカ多孔体に担持したカーボン - シリカ固体酸は、疎水性溶媒中でも機能する酸触媒である。本触媒は AMS の 2 量化反応において不飽和二量体を選択的合成に有用であることが明らかになった。

## 謝辞

この研究は NEDO の平成 16 年度産業技術研究助成 (04A32502d) により行われた。

- 1) M. Hara et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2955.
- 2) M. Okamura and M. Hara et al., *Chem. Mater.*, **2006**, 18, 3039.
- 3) D. Zhao and G. D. Stucky et al., *Science*, 1998, **279**, 548-552.
- 4) S. Jun and R. Ryoo et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, 122, 10712.

原亨和, Fax; 045-924-5381, e-mail; mhara@msl.titech.ac.jp

なかじま きよたか・おかむらまい・はやししげのぶ・はらみちかず

# K/sodalite の熱処理による相転移挙動およびカーボンブラック燃焼特性評価

(日本自動車部品総合研究所<sup>A</sup>・東大生研<sup>B</sup>) 水谷 圭祐<sup>\*A</sup>・小倉 賢<sup>B</sup>

## 1. 緒言

ディーゼル機関から排出される粒子状物質 (PM) の低減手段として、Pt 等の貴金属系触媒を担持したディーゼルパティキュレートフィルタ (DPF) の搭載が一般的となっている。貴金属系触媒は PM の構成成分である可溶性有機成分 (SOF) の除去には有効であるものの、固体状炭素 (SOOT) に対してはその作用は乏しい。よって、DPF に堆積した SOOT の完全除去には、それらの自己着火温度である 600 以上まで触媒床温を強制加熱させる必要があり、ディーゼル機関の良好な熱効率を低下させることになる。

一方、K 源が SOOT の低温での燃焼除去に有効と報告されているが<sup>1)</sup>、この場合 K の反応系外への溶出ないしは、DPF 基材の損傷が問題となる。

本研究ではまず、K の高い SOOT 燃焼活性を保ちつつ、その溶出を抑制可能とするような SOOT 燃焼触媒の設計を目的とし、そこで K/sodalite を熱処理することで興味深い知見が得られたので報告する。

## 2. 実験

**Sodalite 合成:** 仕込み組成を  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot 5\text{NaOH} \cdot 41\text{H}_2\text{O}$  とし、100 の水熱合成により結晶化させた。その後、蒸留水を用いて非晶質分を濾過除去し、一昼夜乾燥させて、生成物を得た。XRD により、生成物の結晶構造は sodalite 単一相であることを確認した。

**K/sodalite 合成および熱処理:** K 源には、 $\text{K}_2\text{CO}_3$  を使用した。sodalite に 10wt.% の  $\text{K}_2\text{CO}_3$  を添加し、水溶液からの含浸担持により、K/sodalite を得た。これを 500 ~ 1200 の範囲で熱処理した。得られた熱処理品[以下、K/sodalite ( $T_{\text{cal}}$ ) と表記、 $T_{\text{cal}}$  は熱処理温度 ( )]は、XRD で構造解析した。また、TG-DTA にて、SOOT 代替としてカーボンブラック (三菱化学製、#2600) を用いて K 触媒の燃焼活性を評価した。この際、K/sodalite ( $T_{\text{cal}}$ ) とカーボンブラックとの重量比を 10:1 とし、十分に粉碎物理混合し、この混合品約 6mg を Air 流通下 10 /min で 800 まで定速昇温させた。DTA 発熱ピーク温度 ( $T_{\text{exo}}$ ) をカーボンブラック燃焼活性の指標とした。

## 3. 結果および考察

図 1 に一例として、K/sodalite as made および K/sodalite (1000) の XRD パターンを示す。K/sodalite as made の場合、sodalite 単一相のみが観察されている。一方、K/sodalite (1000) の場合、sodalite 相は完全に消失し、新たにネフェリン相およびナトリウムアルミノシリケート相が観察され、K/sodalite の相転移が生じたことを示している。

図 2 に各温度で熱処理して得られた K/sodalite ( $T_{\text{cal}}$ ) の初期カーボンブラック燃焼性能および、一昼夜の水懸濁攪拌した耐久後性能を併せて示す。初期性能については、K/sodalite as made および、いずれの熱処理

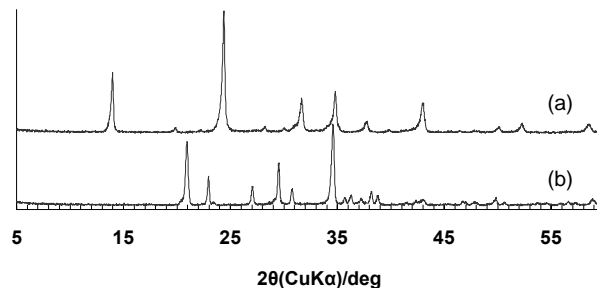


図 1. K/sodalite 熱処理前後の XRD パターン

(a) K/sodalite as made, (b) K/sodalite (1000)

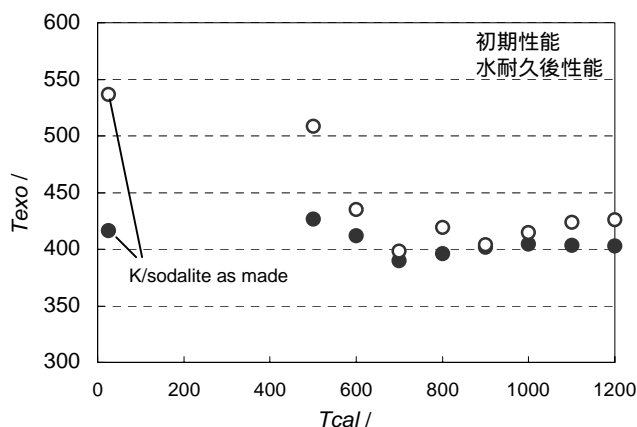


図 2. K/sodalite ( $T_{\text{cal}}$ ) のカーボンブラック燃焼温度

温度で得た K/sodalite ( $T_{\text{cal}}$ ) も大きな差異は無い。一方、水耐久後性能について、K/sodalite は大きく劣化 (120 ) しており、sodalite 外表面に存在する水溶性の K が水に容易に溶解し、除去されたことを示唆する。これに対し、K/sodalite ( $T_{\text{cal}}$ )、特に 600 以上では、その劣化が著しく抑制されており、XRD による構造解析結果からも 600 より K/sodalite の相転移が開始し、ネフェリン相およびナトリウムアルミノシリケート相が形成される様子が確認できた。これは、K/sodalite の相転移開始に伴い、何らかの K 保持作用が発現したことを示す。また、K/sodalite ( $T_{\text{cal}}$ ):  $T_{\text{cal}}$  600 を繰り返し使用した場合、初期性能および水耐久後性能は不変であった。

以上より、K/sodalite の熱処理により相転移が生じ、当初の目的を確認できたと結論すると共に、ゼオライトを出発原料とする、ゼオライトの新しい利用概念を示すことができたと考える。

1) H. An and P.J. McGinn, Appl. Catal. B, 62, 46(2006)

\*水谷 圭祐,  
Fax: 0563-55-1839  
E-mail: KEISUKE\_MIZUTANI@soken1.denso.co.jp  
みずたにけいすけ・おぐらまさる



# ディーゼルエンジンから排出されるすすの燃焼触媒の開発

(東大院工<sup>A</sup>・東大生研<sup>B</sup>) ○木村理一郎<sup>A</sup>・S. P. Elangovan<sup>A</sup>・小倉賢<sup>B</sup>・大久保達也<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

ディーゼルエンジンは、ガソリンエンジンよりも二酸化炭素放出量が少ないというメリットから最近注目が集まっているが、すすを主成分とした **Particulate Matters(PM)** と呼ばれる新たな環境汚染物質を生み出すという問題点がある。PM を除去するための手段として、**Diesel Particulate Filter(DPF)** の使用が提案され、高い割合で PM をトラップできることが報告されているが、DPF を再生処理することなく連続的に使用するためには、トラップした PM を排ガス中の酸素によって燃焼、除去することが望ましい。しかし、すすの燃焼にはディーゼルエンジン排出ガスの温度(200～400 °C)よりもはるかに高い 550～600 °C が必要である。燃焼温度の低下にはカリウム触媒が有効であるが、カリウムの揮発性や、水酸化カリウムの高アルカリ性が DPF を損傷する原因となる。本研究では、カリウムを燃焼活性な状態に保ちつつ、その溶出や揮発を防ぐために有効な担体の開発を目的とした。ゼオライトの一種であるソーダライトに炭酸カリウムを担持させたものの有効性を見出し、さらに熱処理を行うことによって、相転移を引き起こし、新たな相の出現によってさらなる高い効果が得られたので報告する。

## 2. 実験

ナノサイズのソーダライト<sup>1)</sup>(Si/Al=1)に対し、炭酸カリウムを様々な仕込み比(16, 125, 1380wt%)で、水溶液から含浸担持を行った。得られた生成物は、さらに 800 °C で 5 時間熱処理を行った。結晶構造は粉末 X 線回折によって同定した。すすの燃焼活性評価は熱重量分析(TG-DTA)および質量分析計を用いて行った。すすの代替にはカーボンブラック(三菱化学製、#2500)を用いた。カーボンブラックが 10wt% となるようにサンプルと乳鉢で粉砕して物理混合し、10%O<sub>2</sub>/He 流通下 10 K/min で 800 °C まで定速昇温した。発生する CO<sub>2</sub>(m/e=44)を観測して、燃焼開始温度によって燃焼活性を評価した。

## 3. 結果と考察

炭酸カリウムを担持させたソーダライト及び熱処理後の生成物の XRD パターンを図 1 に示す。炭酸カリウムを担持させたソーダライトは、担持前のソーダライトと同様の結晶構造を有しているが、熱処理後は炭酸カリウムの仕込み比に応じて異なる相が生成した。これらはいずれも、(Na, K)SiAlO<sub>4</sub> を基本単位とする鉱物であるネフェリンであることがわかった。ネフェリンは、カリウムを含む割合により多様な構造をとり、図 1 に示した XRD パターンから熱処理後の生成物は K-nepheline, kalsilite, kaliophilite であることがわかった。また、いずれのパターンにおいても炭酸カリウム由来のピークは観察されなかった。各生成物

に関して、質量数 44 の MS-スペクトルを図 2 に示す。触媒なしの際に比べ、炭酸カリウムを担持させたソーダライトは高い触媒活性を示し、ネフェリンへの相転移後の触媒活性はさらに高くなった。炭酸カリウムを 16wt% 仕込んで得られた K-nepheline と kalsilite の混晶において触媒活性は最も高く、燃焼開始温度は 330 °C となった。

これらのアルミノシリケートは強アルカリ水溶液に耐性を示すため、DPF の保護層としての働きも期待できる。

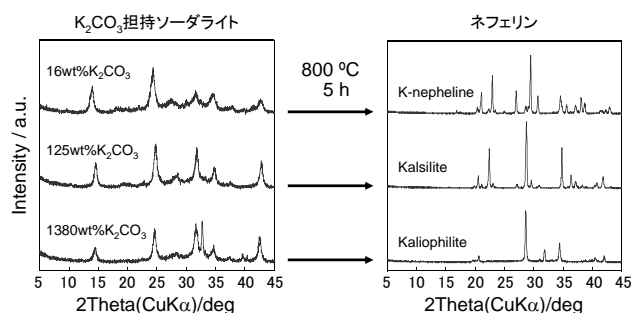


図 1 熱処理前後のXRDパターン

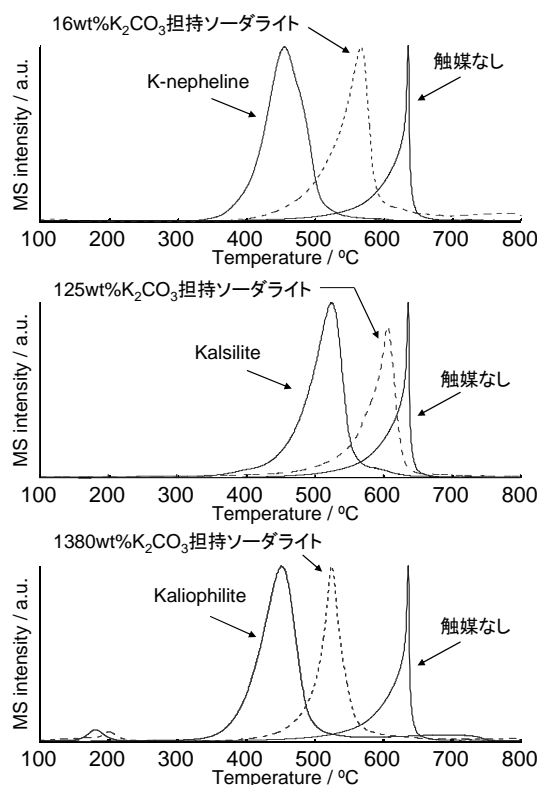


図 2 熱処理前後のMS-スペクトル

1) 木村理一郎, 両角一真, 範偉, 大久保達也, 第 22 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A19, 2006.

\*大久保達也 FAX : 03-5800-3806

E-mail : okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

きむらりいちろう・S. P. えらんごばん・おぐらまさる・おおくぼ たつや

# 塩基性 $\beta$ ゼオライトを用いたカルコンおよびフラバノンの合成

(秋田大・工資)○成田 廣大・高橋 孝・稲部 ひとみ・佐藤 寛次・山城 崇・  
野村 正幸・小笠原 正剛・加藤 純雄・中田 真一※

## 1. 緒言

近年、フラバノン誘導体は糖尿病、高脂血症予防治療薬<sup>1)</sup>として注目されている。本報では固体塩基性触媒を用いた低環境負荷型反応プロセス開発の一環として、Knoevenagel 反応で塩基強度評価したアルカリ金属イオン交換またはアルカリ金属添加法で調製された  $\beta$  ゼオライト触媒を用いた 2-ヒドロキシカルコンおよびフラバノンの合成とその反応メカニズムについて報告する。

## 2. 実験

### 2.1 塩基性ゼオライトの調製<sup>2)</sup>

Na-BEA ゼオライト (Si/Al=12.5, JRC-Z-B25(1)) 1.0g に 0.4 mol dm<sup>-3</sup> 塩化カリウムまたは塩化セシウム水溶液 50 ml を加え、60 °C、24 h 攪拌のイオン交換操作を 2 回繰り返した。ろ過中に純水洗浄後、400 °C で 4 h 焼成し、触媒として用いた (K- $\beta$ 、Cs- $\beta$  と表記)。また Na-BEA 1.0 g に 0.4 mol dm<sup>-3</sup> 酢酸セシウム水溶液 50ml を加え、上記と同様に処理、ろ過中に純水洗浄を行わず、400 °C で 4 h 焼成し、触媒として用いた (Cs(add)- $\beta$ )。H-BEA(Si/Al=12.5, JRC-Z-HB25(1)) を 400 °C で 4 h 焼成し、対照触媒として用いた (H- $\beta$ )。

### 2.2 塩基強度<sup>2)</sup> と最高酸強度の評価

10 ml ナス型フラスコに DMSO 3 ml、ベンズアルデヒド 1 mmol、およびマロン酸誘導体 (1: マロニトリル ( $pK_a$  11.1)、2: シアノ酢酸エチル ( $pK_a$  13.1)、3: マロン酸ジエチル ( $pK_a$  13.3)) を 1 mmol 加えた後、触媒を 0.075 g 加え、攪拌下、反応温度 (1: 85 °C、2: 85 °C、3: 140 °C) で Knoevenagel 反応を行った。塩基強度はマロン酸誘導体の  $pK_a$  値で評価した。反応した場合“触媒はマロン酸誘導体の  $pK_a$  値以上の塩基強度”、反応しない場合“それ未満の塩基強度である”と評価した。反応率は HPLC 分析から求めた。

### 2.3 カルコン・フラバノンの合成

5 ml 三角フラスコに DMSO 1 ml、2-ヒドロキシアセトフェノン 2 mmol とベンズアルデヒド 2 mmol を加え、触媒 0.100 g を各々加え、140 °C、3 h 加熱還流した。生成物組成分析は GC にて行った。同一条件で、2-ヒドロキシカルコンからフラバノン、フラバノンから 2-ヒドロキシカルコンへの相互移行反応を、無触媒および各々の触媒を用いて行った。

## 3. 結果と考察

### 3.1 Knoevenagel 反応による触媒評価

Table 1 に Knoevenagel 反応から評価した塩基強度  $H_-$  を示した。各触媒は周期律表上で高周期になるに従い塩基強度が増加する一般則と一致した。

Table 1 Base strength from Knoevenagel reaction

Catalyst	Malonate			Base strength( $H_-$ )
	$pK_{a11.1}$	$pK_{a13.1}$	$pK_{a13.3}$	
H- $\beta$	×	×	×	$H_- < +11.1$
Na- $\beta$	○	×	×	$+11.1 \leq H_- < +13.1$
K- $\beta$	○	○	×	$+13.1 \leq H_- < +13.3$
Cs- $\beta$	○	○	×	$+13.1 \leq H_- < +13.3$
Cs(add)- $\beta$	○	○	○	$H_- \geq +13.3$

### 3.2 カルコン・フラバノンの生成

Fig.1 に塩基強度の異なる各触媒と生成物収率の関係を示した。本反応は 2 段階反応で、最初に 2-ヒドロキシカルコンの生成、次いで分子内環化によりフラバノンが生成する。Fig.1 から触媒塩基強度の増加に伴い、2-ヒドロキシカルコンとフラバノンの合計収率の増加が見られた。これより、第一段階の脱水縮合反応は塩基強度に依存していることが示された。第二段階分子内環化反応の触媒依存性について、2-ヒドロキシカルコンからフラバノンおよびその逆反応を無触媒、各触媒を用いて検討した。両反応は触媒の有無、種類に依存せず、2-ヒドロキシカルコンとフラバノンの組成比が一定 (モル比 6:4) となった。すなわち、分子内環化反応は触媒反応では無く、2-ヒドロキシカルコンとフラバノンがケトエノール互変異性の関係にあることが示唆された。

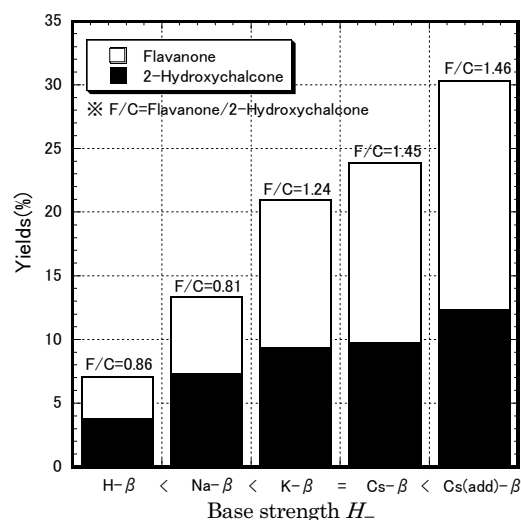


Fig.1 Synthesis of flavanone and 2-hydroxychalcone

## 文 献

1) 関谷 敬三., 特開 平 11-171766.

2) F. Yagi, et al., *Microporous Mater.*, **9**, 230(1997).

\*中田真一, E-mail:snakata@ipc.akita-u.ac.jp; なりたこうだい・たかはしたかし・いなべひとみ・さとうかんじ・やましろたかし・のむらまさゆき・おがさわらまさたか・かとうすみお・なかたしんいち

# DME からの低級オレフィン合成用 ZSM-5 触媒の

## 経時劣化抑制を目的とした組成最適化

(東北大院工) ○山崎裕一郎・児玉教佑・渡辺裕輔・小俣光司・山田宗慶\*

### 1. 緒言

ジメチルエーテル(DME)は、近年燃料用としての量産が始まっており、安価な燃料用 DME の高付加価値化のための低級オレフィン合成 (DTO 反応) が有望である。工業化のためには、高濃度の DME を反応ガスとするのが望ましいが、DME 濃度の上昇とともにコーク生成による触媒劣化が促進されるため、耐コーク性触媒(寿命 $\geq 100$  h)が求められる。当研究室で、H-ZSM-5 調製時に Ca、B、P 元素を添加すると経時劣化が抑制される事を見出した<sup>1)</sup>。そこで本研究では、H-Ca-P-B-ZSM-5 触媒中の Al、Ca、P、B 元素の組成を経時劣化抑制のために最適化した。

### 2. 実験

触媒は水熱合成法により調製した。この時の仕込み組成比は  $L_9$  直交表に従い決定した(Table 1 No. 1~No. 9)。

触媒活性は固定床流通式反応器により試験した。反応ガスは DME/Ar=10/0、9/1、あるいは 1/9 とし、反応条件は、常圧、反応温度 530, 550°C、SV を 1000、2200  $h^{-1}$  とした。そして、触媒寿命は DME 転化率が 100% を維持した時間と定義した。これは 100% を下回ってからは転化率が速やかに減少するためである。生成物は高速 GC-TCD により分析した。触媒のキャラクタリゼーション、データ解析には  $NH_3$ -TPD、BET、SEM、XRD、人工ニューラルネットワーク(ANN)を用いた。

### 3. 結果と考察

活性試験の結果を表 1 にまとめた。 $L_9$  直交表に基づいた No. 1~No. 9 の中で最も長寿命であったのは No. 7 であり、寿命は 42 h だった。なお、このとき  $C_2^- \sim C_4^-$  選択率はいずれの触媒でも 61~65 C-mol% だった。次に No. 1~No. 9 の寿命と組成比の関係を ANN に学習させ、 $L_9$  直交表の範囲内で網羅的に寿命を推定した。Si/Al 比、Si/Ca 比に

表 1 活性試験結果

No.	ZSM-5 仕込み組成比 [mol/mol]				反応条件			転化率 [%]	$C_2^- \sim C_4^-$ 選択率 [C-mol%]	寿命 [h]
	Si/Al	Si/Ca	Si/P	Si/B	温度 [°C]	DME/Ar [vol./vol.]	SV [ $h^{-1}$ ]			
1	50	20	100	100	550	9/1	2200	100	63.7	14.5
2	50	40	200	200	550	9/1	2200	100	64.8	11.5
3	50	60	400	400	550	9/1	2200	100	64.4	3.0
4	100	20	200	400	550	9/1	2200	100	64.2	12.0
5	100	40	400	100	550	9/1	2200	100	63.0	19.0
6	100	60	100	200	550	9/1	2200	100	62.1	3.5
7	200	20	400	200	550	9/1	2200	100	64.5	42.0
8	200	40	100	400	550	9/1	2200	100	65.0	9.0
9	200	60	200	100	550	9/1	2200	100	61.7	5.5
7-2	200	20	400	200	550	1/9	2200	100	60.5	160.0
7-3	200	20	400	200	550	9/1	1000	100	64.6	40.0
10-1	250	20	400	200	550	9/1	1000	100	64.7	84.0
10-2	250	20	400	200	530	10/0	1000	100	63.9	146.0

対する寿命の応答曲面を重ねた結果を図 1 に示す。グラフより、Si/Al=200, Si/Ca=20, Si/P=400, Si/B=182 の組成比の時、寿命は 42.7 h と推定された。これは No. 7 とほぼ等しく、直交表

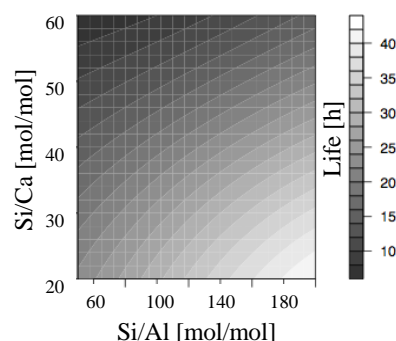


図 1 グリッドサーチによる寿命推定結果

の端となった。そこで  $L_9$  直交表の範囲を超えた Si/Al=250, Si/Ca=20, Si/P=400, Si/B=200 の組成比のゼオライトを調製し (No. 10-1)、SV=1000  $h^{-1}$  で活性試験したところ Table 1 のように寿命は 84 h と No. 7 の倍となった。SV 等による影響を考慮するために、 $C_3^-$  の総生成量 (=DME 流速 $\times C_3^-$  収率 $\times$ 触媒寿命) と寿命の関係を図 2 に示す。なお、グラフには参考までに No. 7 を希釈系で試験した結果 (No. 7-2) と、No. 10-1 に対して反応条件を変えた No. 10-2 をあわせて載せた。No. 7 と No. 7-2 を比較すると DME 供給分圧が大きいほど寿命が短い、総生成量は大きい。また、SV=1000  $h^{-1}$  とした No. 7-3、No. 10-1、No. 10-2 で比較すると、Al(酸量)が少なく、反応温度が低い方が寿命、総生成量ともに増加した。全体的には、寿命は希釈系と同等まで延び、総生成量も若干増加した。今後は総生成量を増加

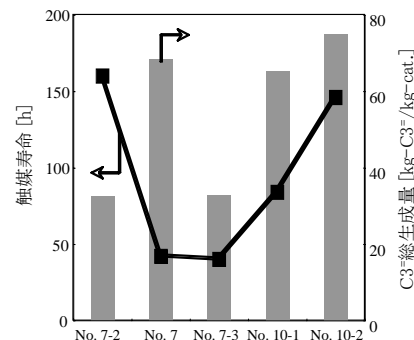


図 2 触媒寿命と  $C_3^-$  総生成量

させ、かつ触媒寿命 100 h 以上の触媒の探索を目指す。

### 4. 参考文献

- 1) (a) 渡辺ら, 石油学会第 54 回研究発表会, C01(2005), (b) 渡辺ら, 石油学会第 55 回研究発表会, B04(2006),

\*山田宗慶 Fax: 022-795-7215

e-mail: yamada@erec.che.tohoku.ac.jp

○やまざきゆういちろう・こだまきようすけ・わたなべゆうすけ・おまたこうじ・やまだむねよし

# ゼオライト ナノ酸化物複合体の触媒作用

(北九大国環工) 伊藤 亨亮・ジャン フィ・ 浅岡佐知夫\*

## 1. 緒言

1nm弱の細孔のゼオライトは、触媒用には「中位の結晶性」、正確には「結晶の割合は高いが、結晶子のサイズが小さく揃っているもの」が好ましいことが明らかになりつつある。また 10nm前後の細孔に担持された金属触媒は良く知られるところである。しかし、4~5nm前後に細孔を有するナノ (nanoporous: 以降npと略す。) 酸化物の触媒素材としての役割はあまり知られていない。この素材はゼオライトと複合化することで、協奏効果のある触媒作用を発現する。<sup>1)~5)</sup>

本発表では、工業的に触媒成分として着目されつつあるゼオライトである 型ゼオライトに関して、中位の結晶性のゼオライトとナノ酸化物の複合化について触媒作用への有効性の議論をする。

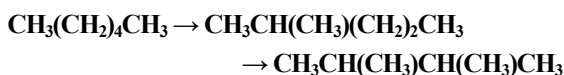
## 2. 実験

np Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、あるいはnp SiO<sub>2</sub>とゼオライトを複合化した担体に担持ないし複合化した金属系触媒を検討した。ゼオライトには結晶サイズ、SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比およびナノ細孔を合成制御ないしは加工調整したβゼオライトを用いた。ゼオライトの役割・効果の解明、特にnp酸化物の協奏効果を中心に検討した。触媒としては、機械的強度を有する湿式混練押し出し成型焼成品を整粒して用いた。反応試験はいずれも固定床流通式反応器を用いた。反応は、(1) パラフィン (n-ヘキサンないしn-ヘプタン) の骨格異性化、および(2) 重質パラフィン (n-ヘキサデカン) の異性化分解 を検討した。

## 3. 結果および考察

### 3.1 パラフィンの骨格異性化

#### n-ヘキサン



n-ヘキサンのH<sub>2</sub>下での骨格異性化に有効な触媒として Pd/ゼオライト系触媒を見出している。この反応は、分解などの副反応を伴わず進行する。この触媒系の担体としてゼオライトにnp Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を複合化すると、図1に示すように、高い選択性を維持したままイソ体および多分岐体への平衡転化率が大幅に向上する。これは、ナノ酸化物がゼオライトの表面と複合化することで、協奏効果のある触媒作用を発現したと考えられる。この協奏効果でイソ体以上に多分岐体への転化率の向上が見られることから、新たに発現した触媒作用はゼオライトが結晶の中に有する微細孔よりも大きいナノの空間で進行していると考えられる。

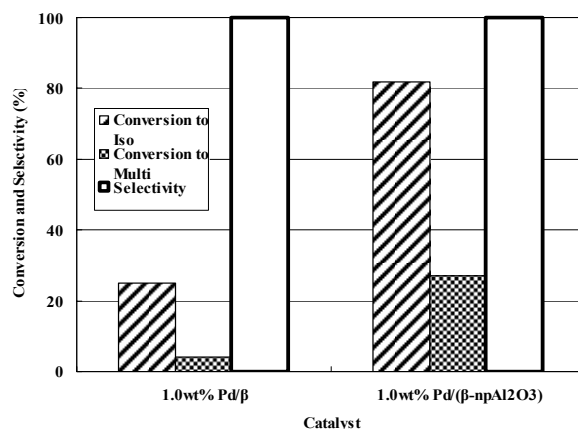


図1 ナノ酸化物複合化の効果

#### n-ヘプタン



n-ヘキサンのH<sub>2</sub>下での骨格異性化に有効な触媒として見出しているPd/(ゼオライトnp Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を複合化)触媒は、n-ヘプタンのH<sub>2</sub>下での骨格異性化に対しては分解の副反応を伴ってしか進行しない。

n-ヘプタンに対して有効な触媒として、1.0wt%Pd/(92wt%β-8wt%npSiO<sub>2</sub>)を見出している。この触媒は、図2に示すように、高い平衡転化率で高い選択性を有する。npAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の代わりにnpSiO<sub>2</sub>を用いることによって、n-ヘキサン原料の場合には顕在化しなかった複合効果による好ましくない酸の発現を抑え、複合効果による好ましい酸の発現だけにすることができた。

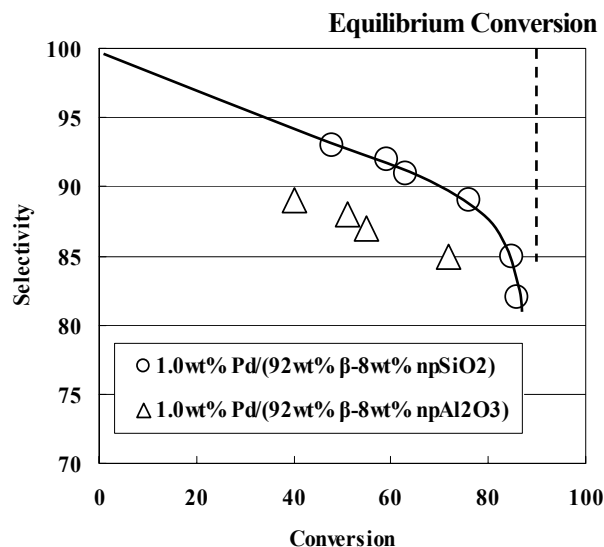


図2 ゼオライト ナノ酸化物複合化で生ずる酸点

### 3.2 重質パラフィンの異性化分解

#### np Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>との複合化

n-ヘキサデカンのH<sub>2</sub>下での骨格異性化分解に有効な触媒として(Ni-Mo)/3元複合系ゼオライト触媒を見出している。図3に示されるように、(Ni-Mo)/(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-npAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-β(印)は、(Ni-Mo)/(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)(印)とnpAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-β(印)の加成性(印)と比べて顕著な複合化効果を発揮する。

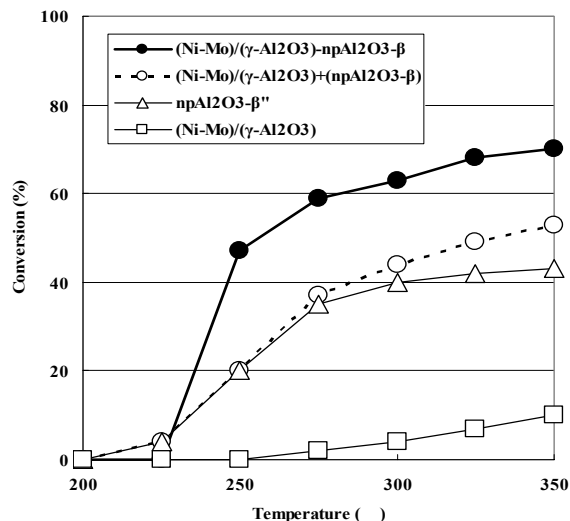


図3 複合化効果

#### np SiO<sub>2</sub>との複合化

(Ni-Mo)/(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-npSiO<sub>2</sub>-βはnpAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系よりもさらに顕著な効果を示す。(図4の印と印の比較)

#### ゼオライトの酸処理

npSiO<sub>2</sub>系とnpAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系の複合効果の違いを知るために、ゼオライトの酸処理による表面Alの除去の影響を検討した。(図4の印および印)

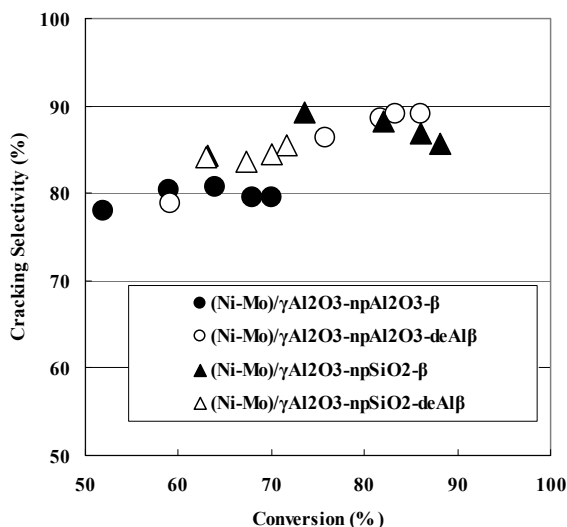


図4 複合化効果の増減

ゼオライトの表面Alの除去は、図4に示すように、分解活性がnpSiO<sub>2</sub>系では低下、npAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系では向上する複合効果の変化が見られた。結果として、図5に示される生成物分布から、(Ni-Mo)/(γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-npAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-deAlβがn-ヘキサデカンのH<sub>2</sub>下での骨格異性化分解に最も優れた触媒系であることが判明した。

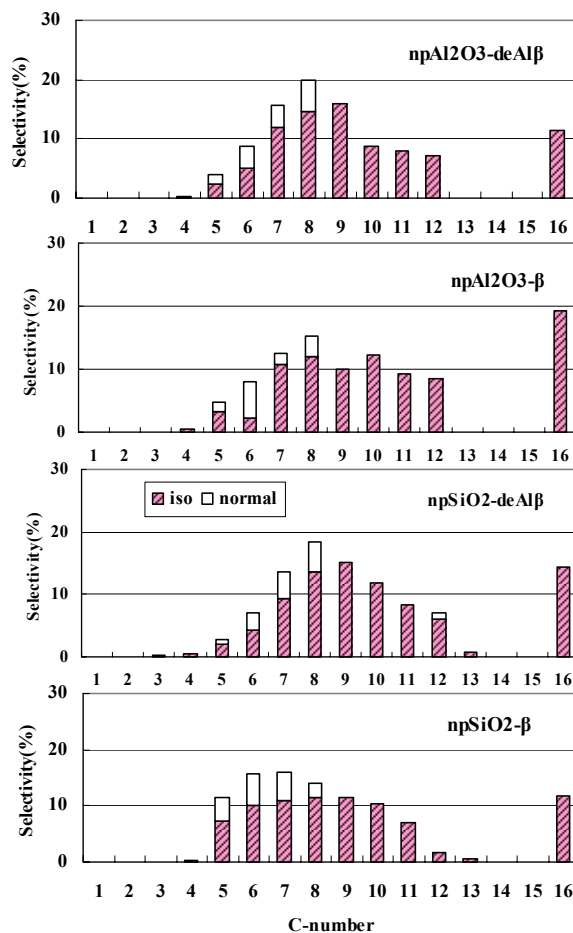


図5 複合化効果の発現状況

### 4. 結論

ゼオライトとnp Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、np SiO<sub>2</sub>とを例に、ゼオライトとナノ酸化物の複合体に発現する新たな協奏効果による触媒作用を明らかにした。

謝辞: (独) 科学技術振興機構 (JST) CREST「環境ナノ触媒」の研究支援に感謝します。

#### 参考文献:

- 1) M.A.Ali, S.Asaoka, CHEMINDEX2004, Bahrain
- 2) S.Asaoka, et al., ACS, 2<sup>nd</sup> HT/HC Symposium. 2006
- 3) K.Ito, S.Asaoka, et al., ZMPC2006, Yonago
- 4) S.Asaoka, et al., "Sci. & Tech. in Cat.2006" p613
- 5) S.Asaoka, et al., FCFP-XVII. 2007, Shanghai

浅岡 佐知夫 Fax:(093)695-3382

e-mail:asaoka@env.kitakyu-u.ac.jp

いとう きょうすけ・ジャン フィ・あさおか さちお



# シングルサイト光触媒含有ゼオライトを利用するナノサイズ金属触媒の調製

( 阪大院工 ) 白仁田沙代子・三浦祐生・森浩亮・  
大道徹太郎・山下弘巳\*

## 1. 緒言

Ti 含有ゼオライト (TS-1) はシングルサイト光触媒として、特異な局所構造と光触媒特性から注目を集めている。本研究では、「光触媒を利用するものづくり」を目指して、シングルサイト光触媒を反応ではなく触媒調製に用いた<sup>1)</sup>。すなわち、金属ナノ粒子の新たな担持法として、紫外光を照射することにより骨格内の孤立Tiサイトを活性化させ、相互作用した金属前駆体をTiサイトに固定化担持する光析出法 (PAD-SP: Photo-assisted Deposition on Single-site Photocatalyst) を用いた (Fig. 1)。<sup>1,2)</sup> 本研究は、シングルサイト光触媒のユニークな構造と反応性を利用した新しい試みである。PAD-SP法により、金属ナノ粒子を高分散にTS-1に担持し、粒径を制御することにより、高活性金属触媒・合金触媒の開発を目指した。

## 2. 実験

シングルサイト光触媒である Ti 含有ゼオライト (TS-1, Si/Ti=60) を合成し、TS-1 を担体として PAD-SP 法、含浸法の 2 種類の方法で Pd を担持した。また、同様の方法で Pd と Au を同時に担持した。PAD-SP 法では、TS-1 と PdCl<sub>2</sub> 水溶液の混合物、また TS-1 と PdCl<sub>2</sub>・HAuCl<sub>4</sub> 溶液の混合物を 295 K で紫外光照射した。378 K で乾燥し、H<sub>2</sub> (20ml /min) により 473 K で 1 h 還元した。過酸化水素合成反応は、触媒 (0.1g) を溶媒に導入し、水素と酸素を 6 h バブリングし行った。生成物は過マンガン酸カリウム滴定により定量した。Pd の K-吸収端 XAFS 測定は SPring-8 にて測定した。

## 3. 結果と考察

含浸法に比べ光析出 (PAD-SP) 法を利用すれば、Pd をより高分散状態で粒径をそろえて担持することができた。この PAD-SP 法触媒は、過酸化水素合成活性が従来の含浸法触媒より 2 倍程度高かった (Fig. 2)。過酸化水素合成において Pd の粒子サイズ・分散度が重要な因子であることが示唆される。また、Pd 担持量を変化させると、過酸化水素生成において最適な Pd 担持量があることがわかった。

Pd と Au を同時に担持させることにより、PAD-SP 法、含浸法調製触媒ともに過酸化水素合成活性が飛躍的に向上した。ルチル型 TiO<sub>2</sub> 上で Pd と Au を合金化することで高い過酸化水素生成活性が発現することはすでに報告されているが、本 PAD-SP 法により効率よく合金化固定化が起こっていることが示唆された。また、担体としてルチル型 TiO<sub>2</sub> を用いた場合も同様に光析出法の有用性が示された。しかし、TS-1 を担

体とした場合に比べ含浸法との差が小さいことから、Ti サイトが高分散で存在していることで PAD-SP 法が効果的であることが示唆される。

また、上記の方法で調製した Pd 触媒を利用して、水素・酸素気流下でフェノールの液相選択酸化反応を行ったところ、ベンゾキノン、ハイドロキノン、カテコールなどの選択酸化物が生成した。Pd 触媒上で生成した過酸化水素を酸化剤として Ti 種上で酸化反応が逐次的に進行する協奏反応が可能であることを見出した。

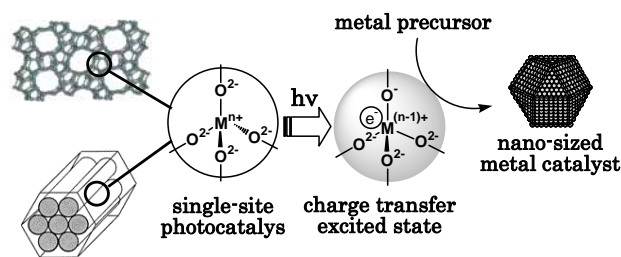


Fig. 1. シングルサイト光触媒を利用するナノ金属触媒の創製。

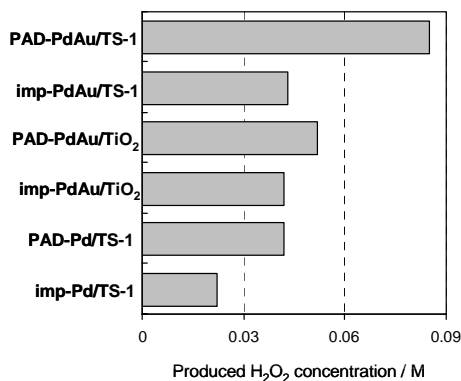


Fig. 2. 各種 Pd および PdAu 合金触媒上での水素・酸素からの過酸化水素の直接合成。

1) H. Yamashita, K. Mori, *Chem. Lett.*, **36**, 348 (2007).

2) H. Yamashita, et. al., *Pure and Applied Chemistry*, in press.

\* 山下弘巳、FAX : 06-6879-7457

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

しろにたさよこ・みうらゆうき・もりこうすけ・おおみちてつたろう・やましたひろみ



# PVC 含有ポリオレフィンの接触分解触媒の開発

(室蘭工大) ○清野章男・神田康晴・杉岡正敏・上道芳夫\*

**1. 緒言** 当研究室では、ガリウムシリケート (H-Ga-Si) 触媒を用いて廃プラスチックの主成分であるポリオレフィンを石油化学原料として有用なベンゼン、トルエン、キシレン (BTX) へ高効率転換が可能な廃プラのケミカルリサイクル技術を開発している。本研究では、このリサイクル技術をポリ塩化ビニル (PVC) を微量含む廃プラスチックの分解にも応用するため、耐塩素性ポリオレフィン分解触媒の開発について検討した。

**2. 実験** 触媒として、Si/Ga=22.5 の H-Ga-Si および Si/Ga=28, Si/Al=51 のガロアルミノシリケート (H-Ga,Al-Si) を使用した。触媒の HCl 処理は PVC の熱分解 (300℃) で発生する HCl により 525℃で行った。触媒の酸性質は NH<sub>3</sub>-TPD で評価した。プラスチック試料は PVC を 0~1%添加した低密度ポリエチレン (LDPE) で、その 0.5g を二段式バッチ型装置を用いて分解した。まず 455℃でプラスチック試料を熱分解して、その気化成分を 525℃の触媒層に導きさらに接触分解を行った。ガスおよび液体生成物は GC で、触媒上のコークは TG により分析した。

**3. 結果** 表 1 は H-Ga-Si および H-Ga,Al-Si 触媒を用いて LDPE および 1.0%PVC/LDPE の分解を行ったときの生成物の組成を示している。H-Ga-Si では PVC を添加すると BTX の収率は 18wt%も減少した。これは PVC の分解で発生する HCl により触媒が被毒されたことを示している。これに対し、H-Ga,Al-Si は PVC 存在下でも高い芳香族、BTX 収率を示した。H-Ga-Si に Al を添加することで、耐塩素性を大幅に改善したポリオレフィン分解触媒を開発することができた。

生成物組成に対する PVC の影響を H-Ga-Si で詳細に検討すると、PVC 添加により水素および液体成分の収率が減少し、気体とワックスの収率が増加した。気体収率の増加は触媒のクラッキング活性が向上したことを示すものではなく、むしろクラッキング活性は低下するが、環化活性の低下により相対的に分解が優勢になったためと考えられる。さらに、芳香族の組成が高炭素数側にシフトすることとワックス収率の増加も PVC によって触媒の分解能が低下することを示唆している。H-Ga,Al-Si でも同様の傾向が見られたが、PVC の影響は小さかった。

触媒活性の低下は酸性質の変化と対応していると考えられるので、NH<sub>3</sub>-TPD によって触媒の酸性を評価した。図 1 は NH<sub>3</sub>-TPD プロファイルに対する HCl 処理の影響を示している。両触媒ともに 400~450℃

に強酸点に起因する脱離ピークが見られるが、HCl 処理によって H-Ga-Si の強酸点が大きく減少した。この酸点の減少が芳香族収率の低下の要因であると考えられる。H-Ga,Al-Si も同様に強酸点は減少した。しかし、HCl 処理後も未処理の H-Ga-Si より強酸点は多いので、PVC 存在下でも高い触媒活性を示すものと推測される。

表 1 生成物の組成に対する PVC の影響

PVC / wt%	H-Ga-Si		H-Ga,Al-Si	
	0	1.0	0	1.0
Yield / wt%				
H <sub>2</sub>	3.3	2.5	3.4	3.0
Gas (C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> )	30.4	38.6	29.6	32.1
Liquid	63.0	51.2	63.6	59.2
Aromatics	58.5	41.9	61.6	57.0
BTX	52.7	34.5	55.3	50.5
Wax	3.0	5.6	3.0	3.7
Coke	0.4	0.6	0.5	0.5
Selectivity of liquid products / %				
C <sub>5</sub> + aliphatics	1.3	7.4	1.1	3.3
Benzene	28.3	20.3	26.3	21.0
Toluene	39.9	34.4	42.3	41.5
Xylenes	20.8	21.5	20.2	23.1
Other aromatics	9.7	16.4	10.2	11.0

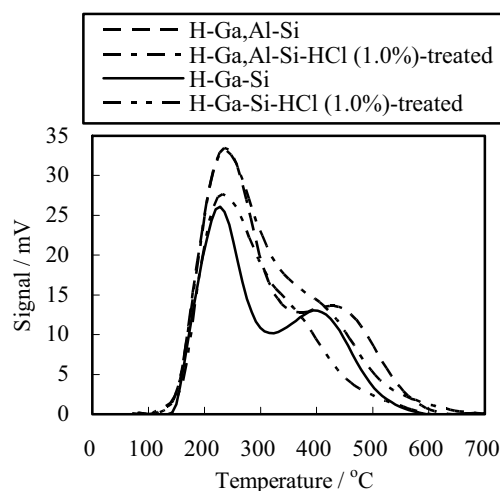


図 1 NH<sub>3</sub>-TPD プロファイルに対する HCl 処理の影響

\*上道芳夫 Tel&Fax : 0143-46-5724

E-mail : uemichi@mmm.muroran-it.ac.jp

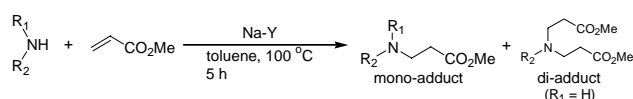
せいのみきお・かんだやすはる・すぎおかまさとし・  
うえみちよしお

# Na-Y ゼオライトを触媒とするβ-アミノ酸誘導体の合成

(岐阜大工) 小村賢一・筒井仁哉・本郷隆一・杉 義弘\*

## 1. 緒 言

含窒素有機化合物は、薬理・生理活性を示す化合物類に多く見られることから重要な化合物である。これら含窒素有機化合物を効率的に得る方法として、ヒドロアミノ化反応が知られている。この反応は、アルケンまたはアルキンに直接的にアミン化合物を付加させる方法で、対応するアミン、イミン、エナミンを効率的に与える反応である。また、アクリル酸などのα, β - 不飽和カルボニル化合物を基質として用いることで、対応するβ-アミノ酸誘導体を効率的に得ることが可能である。近年、我々はアニリンとアクリル酸メチルとの反応においてH-YやH-BEAが非常に高い触媒活性を示すことを見出した<sup>1,2)</sup>。本触媒系は、芳香族アミンに対しても非常に高い触媒活性を示すことから、有用な不均一系触媒反応への期待が高まる。今回、種々のゼオライトについて触媒活性を検討した結果、Na-Yゼオライトが活性・選択性共に優れていることを見出した。本発表では、Na-Yゼオライトによる本反応について基質汎用性の検討や、固体NMRによる観察を行ったので報告する<sup>3)</sup>。



## 2. 実 験

ヒドロアミノ化反応は、アニリン(1.0 mmol)、アクリル酸メチル(2.0 mmol)、ピフェニル(0.20 mmol, 内部標準)、ゼオライト(0.10 g)をトルエン溶媒中(4.0 ml)、100℃にて5時間行った。反応後は、触媒をろ過しガスクロマトグラフィーにて転化率・生成物比を求めた。生成物の構造は<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMRおよびGC-MSにより確認した。

H-Y, Na-Y (SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5.6, SAR), H-MOR(SAR = 25)は東ソー (HSZ-320 HOA, HSZ-320NAA, HSZ-650HOA)を使用した。H-BEA (SAR = 25)はZeolyst社(CP 814B-25)を、MAPO-5,-36及びZAPO-5,-36は報告された文献をもとに合成した。Na-LTA (SAR = 1.0)はAldrich (Molecular sieves, 4A)を使用した。

## 3. 結 果 と 考 察

Table1 にアクリル酸メチルとアニリンとのヒドロアミノ化反応の結果を示した。本反応は触媒がないと全く反応が進行しない。H型のYおよびBEAでは、転化率は高いが副生成物としてジ付加体の生成(約 10%:H-Y, 約 20%:H-BEA)が確認された。また、シリカアルミナ比(SAR=30)のH-Yでは、57%の転化率であった。12員環1次元細孔を有するMOR, MAPO-5および-36では、触媒性能を示さ

Table 1. Hydroamination of methyl acrylate with aniline over zeolite catalyst.<sup>a</sup>

Entry	Zeolite (SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Conversion of aniline (%)	Selectivity (%)	
			mono	di
1	None	0	—	—
2	H-Y (5.6)	91	90.2	9.8
3	H-Y (30)	57	95.1	4.9
4	H-BEA (25)	85	80.4	19.6
5	H-MOR (25)	12	100	0
6	MAPO-5 (MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0.10)	27	100	0
7	MAPO-36 (MgO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> =0.18)	15	100	0
8 <sup>b</sup>	Na-FAU (5.6)	99	99.0	1.0
9 <sup>b</sup>	Na-LTA (1.0)	10	100	0

<sup>a</sup> Reactions were carried out by using aniline (1.0 mmol), methyl acrylate (2.0 mmol) and zeolite (100 mg) in toluene (4 ml) at 100 °C for 18 h. <sup>b</sup> Reaction was performed for 5 h.

なかった。一方、Na-Y は、5時間後において定量的に反応は進行し、非常に高いモノ選択性を示した。一方、8員環3次元構造を有するNa-Lではほとんど触媒活性を示さなかった。これらの結果は、触媒活性はゼオライトの細孔構造に非常に影響されることを示すと同時に、外表面反応ではなく、反応は細孔内にて効果的に進行していることを示唆している。

また、H-Y および Na-Y を用いた経時変化の結果、H-Y, Na-Y ゼオライトとも、時間と共にアニリンの転化率が増加したが、Na-Y ゼオライトでは4時間程度で反応が終了しているのに対し、H-Yでは9時間程度かかることが分かった。さらに、モノ選択性については、Na-Yは終始高いモノ選択性(99%)を維持するが、H-Yでは時間と共に87%程度へ減少することが分かった。これらから、アクリル酸メチルへのヒドロアミノ化においてNa-Yゼオライトは非常に優れた触媒活性を有していることが分かった。

Na-Y ゼオライトを触媒としたアクリル酸メチルへのヒドロアミノ化反応を種々のアミンを用いて検討を行った結果、用いるアミンのサイズや塩基性に触媒活性が大きく依存している事が分かった。

### <参考文献>

- 1) J. Horniakova, K. Komura, H. Osaki, Y. Kubota and Y. Sugi, *Catal. Lett.*, **102**, 191 (2005).
- 2) 小村賢一, J. Horniakova, 大崎久司, 本郷隆一, 杉義弘, 触媒, **47**, 464 (2005).
- 3) K. Komura, J. Tsutsui, R. Hongo, and Y. Sugi, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **170B**, 1111 (2007).

\*杉 義弘 Fax: 058-293-2653

E-mail: ysugi@gifu-u.ac.jp

こむらけんいち・つついじんや・ほんごうりゅういち・すぎよしひろ

# MF I 型ゼオライトナノクリスタル積層触媒膜を用いた逐次反応の中間体選択生成

(北大院工)○岩貝和幸・坂元真梨子・多湖輝興\*・増田隆夫

## 1. 緒言

結晶性アルミノシリケートであるゼオライト触媒は、高い分子篩能と固体酸性を有し、そのマイクロ細孔径 (MFI 型の場合約 0.6nm) に比べ、結晶サイズがはるかに大きい (約 1 $\mu$ m) ため、反応が拡散律速になる。当研究室ではこれまでに、セラミックフィルター上に緻密な ZSM-5 ゼオライト層を形成した触媒膜を開発し、MTO 反応 (メタノール→ジメチルエーテル (DME) →オレフィン→パラフィン・芳香族) において高いオレフィン選択率を達成した<sup>1)</sup>。しかし、ゼオライト層が緻密であるため透過速度が遅いという問題があった。

その解決法として、ZSM-5 ナノクリスタル積層触媒膜を考案した。反応物質はマクロ孔であるナノクリスタル粒子間を透過するため、マイクロ孔を透過する緻密な膜に比べ透過速度の増加が見込める。さらに、ナノクリスタルであるため、(反応物質の結晶内拡散速度) > (膜の透過速度) が可能であり、ゼオライトの『分子篩能と固体酸性』と触媒膜の『均一な接触時間』の特性を併せ持つ構造体触媒が実現できると考えられる。

本研究では、結晶サイズによる逐次反応制御を図ると共に、ナノクリスタルを積層した触媒膜型反応器への展開について検討した。

## 2. 実験

マイクロサイズ MFI 型ゼオライトは通常の水熱合成法、ナノサイズ MFI 型ゼオライト (ナノクリスタル) は水/界面活性剤/有機溶媒溶液を用いた水熱合成法<sup>2)</sup>より合成した。また、シラン化合物を用いることにより外表面酸点上に SiO<sub>2</sub> を形成させ、外表面酸点の不活性化を行った<sup>3)</sup>。上記 MFI 型ゼオライトナノクリスタルをセラミックフィルター上に積層させ、さらにその上部に、水熱合成によりシリカ層を合成し、ナノクリスタル積層触媒膜を作製した。分析はガスクロマトグラフィーにより行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 にマイクロクリスタル、およびナノクリスタル凝集体の SEM 写真を示す。まず、粒子径の異なる ZSM-5 ゼオライト (Fig. 1(a)、Fig. 1(b)) を用い、充填層型反応器により 300℃における反応特性を比較した。生成物選択率を Fig. 2 に示す。ナノクリスタルでは、転化率は約 85% に達し、生成物はジメチルエーテル (DME) から芳香族にまで至っている。一方、マイクロ

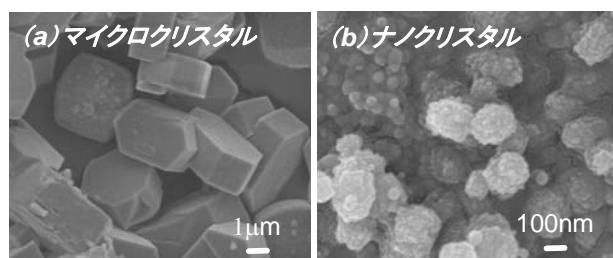


Fig. 1 調製した試料の SEM 写真

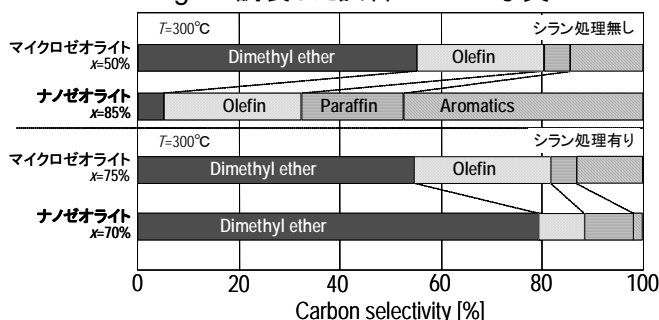


Fig. 2 反応実験の結果

サイズゼオライトでは、転化率は約 50% と低く、主生成物は DME とオレフィンであった。これはナノクリスタルの高外表面積が原因と考えられる。そこで、シラン接触処理による外表面酸点不活性化処理後の触媒を用いて反応実験を行った。マイクロサイズゼオライトでは反応生成物に差は見られない。これは結晶内における拡散が律速になっているためである。一方、外表面不活性化後のナノクリスタルでは主生成物が DME のみとなった。これは、外表面での反応が抑制されると共に、ナノクリスタルでは結晶内における拡散抵抗が無視小であるため、逐次反応の初期生成物である DME のみ生成したと考えられる。

以上よりナノクリスタルは拡散抵抗の低減に効果的であった。そこで、ナノクリスタルを積層触媒膜に用いたところ、充填層型反応器とは異なる反応特性を確認した。積層触媒膜の結果は講演時に併せて報告する。

## 参考文献

- 1) T. Tago, et al., *Catal Today*, 105, 662-666(2005).
- 2) T. Tago, et al., *Chem. Let.*, 33, 1040(2004).
- 3) T. Masuda, et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* 48, 239(2001)

\*多湖輝興, Fax: 011-706-6552

E-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp

いわけいかずゆき・さかもとまりこ・たごてるおき・ますだたかお

# 塩基性アミノ酸を用いたメソポーラスナノ粒子の合成

(東工大資源研) ○横井俊之・太田誠吾・渡邊亮太・野村淳子・辰巳 敬\*

## 1. 緒言

大きな比表面積と均一なメソ細孔を有するメソポーラス材料に対して、最近では細孔壁成分の多様化、機能化、結晶化及び形態の制御などに関心が集まっている。中でも、粒子サイズが 100 nm 以下の球状メソポーラス粒子は、従来の数  $\mu\text{m}$  サイズの粒子に比べ、分子の拡散性の向上に加え、コロイド分散溶液として得られるなどの特徴があり注目を浴びている<sup>1-4</sup>。一方、最近我々は、塩基性アミノ酸を溶解させた水溶液中でテトラエトキシシラン (TEOS) の加水分解・縮重合反応を行うことで、12 nm 程度の単分散球状シリカ粒子の調製に成功している<sup>5</sup>。今回、この合成系に界面活性剤分子を導入し、12 nm 程度の粒子自身にメソ細孔を構築することで、球状メソポーラスシリカナノ粒子の調製を試みた。

## 2. 実験

界面活性剤として  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$  (CTAC)を用いた。界面活性剤、Arginine (Arg)が溶解した水溶液 (pH: 10.7) に TEOS を加え、室温で 12 h 攪拌、12 h 静置した。100°C でドライアップすることで白色のシリカ粉末を得た。550°C で焼成することで有機成分を燃焼除去し最終生成物を得た。原料のモル組成は 1TEOS: 0.13CTAC: 0.04 Arg: 600  $\text{H}_2\text{O}$  であった。生成物のキャラクタリゼーションは XRD、 $\text{N}_2$  吸脱着測定、FE-SEM などを用いて行った。

## 3. 結果と考察

Fig. 1(a)及び(b)に焼成後の生成物の FE-SEM 像及び XRD パターンを示す。FE-SEM 観察により、焼成後の生成物は 15 nm 程度の単分散球状粒子であること、その粒子内部に 3 nm 程度のメソ細孔が存在することが確認できた。XRD パターンより、 $2\theta=1.70^\circ$  に顕著な回折ピークが観測され、メソ構造規則性を有するシリカが得られた。このメソ構造規則性は粒子内部に存在しているメソ細孔の規則性に由来していると考えている。

$\text{N}_2$  吸脱着測定により、等温線は  $P/P_0=0.8$  付近に毛細管凝縮による急激な立ち上がりヒステリシスが観測された。これは粒子間の空隙に由来するものであると考えられる。BET 比表面積は  $643 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$  であった。しかしながら、FE-SEM 像で確認できた粒子内部のメソ細孔の存在を示唆する等温線ではなかった。粒子内部のメソ細孔の詳細な構造については現在解析中である。

様々な比較実験より、本合成系では、界面活性剤および塩基性アミノ酸のモル組成だけでなく、塩基性アミノ酸に起因する合成溶液の pH が重要であることが分かった。塩基性アミノ酸は塩基源として機

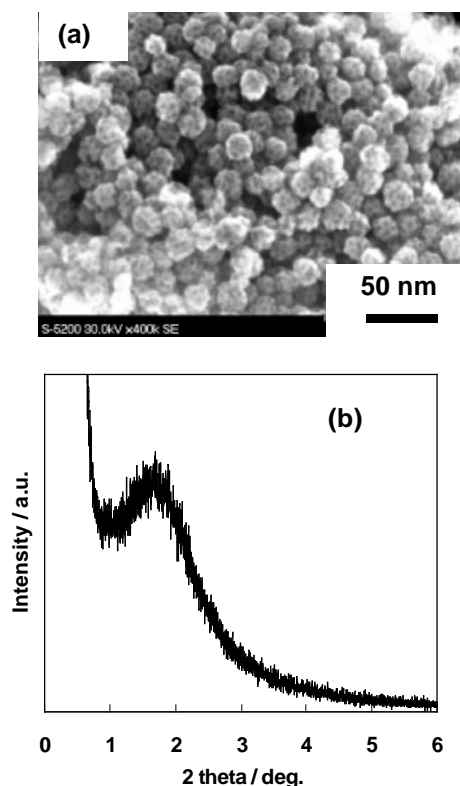


Fig. 1 (a) FESEM image and XRD pattern of the mesoporous silica nanospheres.

能しただけでなく、粒子のサイズ・形態にも影響を及ぼしたと考えている。

以上より、粒子サイズが 15 nm 程度の内部に 3nm メソ細孔を有する球状メソポーラスシリカを調製することに成功した。当日は生成物の詳細な構造解析、合成条件の検討、合成機構に関しても報告する。

## 参考文献

- 1) H.-P. Lin, C.-P. Tsai, Chem. Lett., 32, 1092-1093 (2003).
- 2) M.-C. Chao, H.-P. Lin, C.-Y. Mou, Chem. Lett., 33, 672-673 (2004).
- 3) K. Suzuki, K. Ikari, H. Imai, J. Am Chem. Soc., 126, 462-463 (2004).
- 4) K. Möller, J. Kobler, Adv. Funct. Mater., 17, 605-612 (2007).
- 5) M. Mizutani, Y. Yamada, K. Yano, Chem. Commun., 1172-1174 (2007).
- 6) T. Yokoi, Y. Sakamoto, O. Terasaki, Y. Kubota, T. Okubo, T. Tatsumi, J. Am. Chem. Soc., 128, 13664-13665 (2006).

辰巳 敬

Fax 045-924-5282, E-mail: [ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp](mailto:ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp)

よこい としゆき、おおた せいご、わたなべ りょうた、  
のむら じゅんこ、たつみ たかし

# A1-MCM-41 単分散粒子の合成とキャラクタリゼーション

(産総研) ○魯 保旺・稲木由紀・遠藤 明\*・大森隆夫

## 1. 緒言

粒径が均一なシリカ粒子は、一般的に Stöber 法で合成され[1]、クロマトグラフィー、化粧品、触媒担体などに応用されている。最近では、極めて薄いアルコール-水混合溶液中で単分散 MCM-41 粒子を合成したという報告がある[2,3]。しかし薄い合成溶液から得られるメソ単分散シリカ粒子の収量は低いため、大量合成方法が求められている。また、シリカ粒子自身は触媒性能が持たないため、触媒活性の付与等、機能化も求められている。

そこで、本研究ではメソ単分散シリカ粒子の大量合成および Al の導入を検討したので報告する。

## 2. 実験

室温下、攪拌しながら、400 g の蒸留水と 400 g のメタノールを混合した溶液に、界面活性剤 C<sub>16</sub>TMACl とシリカ源 TMOS を溶解した。30 分攪拌後、NaAlO<sub>2</sub> を溶解した 1M NaOH 水溶液を加えた。Pure-Silica の場合には 8 時間攪拌して一晩静置したが、Al を加える場合には 24 時間攪拌した。その後、得られた沈殿をろ過して室温で乾燥した。得られた生成物のキャラクタリゼーションは XRD、ICP、SEM、N<sub>2</sub> 吸着、<sup>27</sup>Al および <sup>29</sup>Si MAS NMR により行った。

## 3. 結果と考察

Table 1 にメソ単分散粒子の合成条件とその結果を示す。比較のために参考文献 2 に示す条件で合成した結果 (Sample 1) も併せて示す。界面活性濃度とアルカリ濃度などの合成条件を変化させることにより参考文献 2 に比べほぼ 10 倍の収量で単分散 MCM-41 粒子を得ることができた。一方、Al を導入した場合には、Si/Al 比 8 以下の合成ゲルからは単分散粒子を得ることができなかった

が、Si/Al 比 10 以上の合成ゲルからは単分散 A1-MCM-41 粒子が得られた。

アルカリ濃度は単分散粒子の粒径に影響を与えなかったが、メソポーラスの形態に影響するため、高濃度の場合には単分散粒子が得られなかった。また、TMOS の濃度が増加すると、得られた単分散粒子の粒径が大きくなった。なお、界面活性剤の濃度が増加すると、得られた粒子の粒径が減少し、標準偏差が大きくなった。また、細孔容積と細孔径は減少した。

単分散 MCM-41 粒子の SEM 写真 ((a) Pure-Silica, (b) Si/Al=30) を Fig. 1 に示す。Al の導入により粒径が小さくなっていることが観察できる。また、Si/Al 比 30 の合成ゲルから得られた粒子の粒径が一番小さくなった。

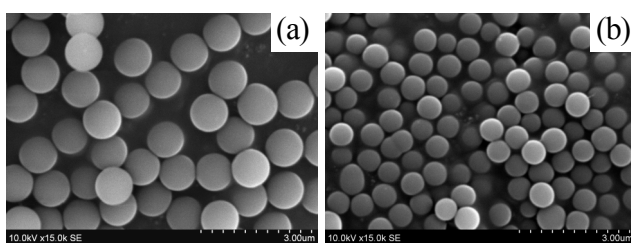


Fig. 1 SEM images of mono-dispersed sphere obtained (Sample no.: (a) 5, (b) 9).

[1] W. Stöber, A. Fink, J. Colloid Interf. Sci. 26 (1968) 62..

[2] K. Yano, Y. Fukushima, J. Mater. Chem. 14 (2004) 1579.

[3] Y. Yamada, K. Yano, Micropor. Mesopor. Mater. 93 (2006) 190.

\*遠藤明 Fax: 029-861-4660, E-mail: endo-akira@aist.go.jp

○ろ ほおう・いなぎゆき・えんどうあきら・おおもりた かお

Table 1 Synthesis and characterization of mesoporous silica spheres containing Al

Sample no.	Synthesis conditions			Shape of particles	Products						
	C <sub>16</sub> TMACl /TMOS	NaOH /TMOS	TMOS /Al		d(100) (nm)	Si/Al (ICP)	Average particle size (μm)	Standard Deviation (%)	BET (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore volume (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	Pore size (nm)
1	1.267	0.263	∞	Mono-dispersed sphere	3.14	∞	0.71	10.9	1286.2	0.67	2.74
2	0.725	0.075	∞	Mono-dispersed sphere	3.50	∞	0.40	22.9	976.7	0.58	2.76
3	1.449	0.075	∞	Mono-dispersed sphere	3.43	∞	0.25	21.6	969.2	0.57	2.77
4	0.253	0.053	∞	Mono-dispersed sphere	3.46	∞	0.47	20.9	856.6	0.42	2.48
5	0.362	0.075	∞	Mono-dispersed sphere	3.39	∞	1.20	10.2	979.5	0.51	2.57
6	0.362	0.075	8.0	sphere	2.87				1106.4	0.46	2.17
7	0.362	0.075	10.0	Mono-dispersed sphere	3.02	10.3	0.92	35.6	1305.7	0.55	2.39
8	0.362	0.075	20.0	Mono-dispersed sphere	3.15	21.1	0.51	20.4	1186.5	0.61	2.56
9	0.362	0.075	30.0	Mono-dispersed sphere	3.20	31.0	0.42	10.1	1190.9	0.61	2.56
10	0.362	0.075	50.0	Mono-dispersed sphere	3.34	57.5	0.54	9.5	1089.6	0.59	2.66



# 水-エチレングリコール混合溶媒を用いた 新規球状メソポーラスシリカナノ粒子の合成

(東大院工) ○下嶋 敦・顧 金楼・範 偉・大久保達也\*

## 1. 緒言

メソポーラスシリカは高比表面積、大細孔容積などの特徴から、薬剤キャリアとしてドラッグデリバリーシステムへの応用が期待されている<sup>1)</sup>。がん細胞など特定の部位に効率的、選択的に集積させるためには、粒子サイズをナノレベルまで小さくすると同時に、粒子表面にそれらの細胞を認識するための有機修飾が必要である。このとき、細孔が外表面からアクセス可能であること、また、内部に薬剤を充填するための十分な空間があることも重要である。近年、メソポーラスシリカナノ粒子の合成に関する報告が相次いでいるが、上記の要求に応える簡便な合成法はいまだ確立されていないのが現状である。

本研究では、共溶媒としてエチレングリコール(EG)を用いた反応系によって、粒径が100 nm以下の領域で制御された球状メソポーラスシリカ粒子の合成を行った<sup>2)</sup>。この系の特徴として、秩序性の高い二次元(2D)ヘキサゴナル構造が形成されるばかりでなく、シリカ源であるテトラエトキシシラン(TEOS)にアミノプロピルトリエトキシシラン(APS)を混合することによって、様々な有機分子の固定化に有用なアミノ基の直接導入が可能である点が挙げられる。アミド結合を介した粒子表面の修飾についても検討した。

## 2. 実験方法

セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)を水-EG-アンモニア溶液中に溶かし、50℃で30 min 攪拌した後、TEOSとAPSを添加した。各試薬のモル比は1 TEOS : 0.18 APS : 0.50 CTAB : 13.2 NH<sub>3</sub> : 84 EG : 1561 H<sub>2</sub>Oとした。さら2 h 攪拌を続けた後、同じ温度で20 h 静置した。生成物は遠心分離で回収し、純水とエタノールに分散、遠心分離、上澄み除去を繰り返して洗浄した。得られた固体を60℃で乾燥し、界面活性剤-シリカメソ構造体を得た。これをNH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>のエタノール溶液中で60℃で攪拌した後、遠心分離で回収、乾燥して界面活性剤を除去した。

## 3. 実験結果

得られた試料のSEM像(図1(a))より、粒径70—100 nmの球状粒子が生成したことが確認された。XRDパターンにおいては、2Dヘキサゴナル構造の(10), (11), (20)面に帰属される3本の回折ピーク( $d_{10} = 3.5$  nm)が観測された。さらに、TEMによりハニカム状(図1(b))ならびに縞状の周期構造が明瞭に観察されたことから、表面から細孔内部へのアクセスが容易な、高規則性の2Dヘキサゴナル構造をもつことがわかった。

窒素吸着測定の結果、メソ多孔体に特徴的なIV型の等温線が得られ、BET比表面積 $\sim 1500$  m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>、BJH細孔径2.8 nm、細孔容積1.8 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>と算出された。

一方、生成物の固体<sup>29</sup>Si MAS NMRスペクトルにおいては、TEOS由来のQ<sup>2</sup>, Q<sup>3</sup>, Q<sup>4</sup>シグナルのほかに、APS由来のT<sup>2</sup>, T<sup>3</sup>シグナルも観測された。また、アミノプロピル基の存在が<sup>13</sup>C CP/MAS NMRによって確認できた。以上の結果から、アミノ基で修飾されたメソポーラスシリカナノ粒子の形成が明らかとなった。

粒子表面の有機修飾のモデルケースとして、葉酸(FA)、ラクトビオン酸(LA)の固定化を試みた。これらは、特定の細胞の受容体に特異的なリガンドであることが知られている。細孔内部への固定化を防ぐために、図2に示したように、界面活性剤除去前のナノ粒子表面のアミノプロピル基とアミド化反応を進行させた後、界面活性剤を除去した。FA, LAの導入はUV-Vis, IR, <sup>13</sup>C CP/MAS NMRにより確認した。

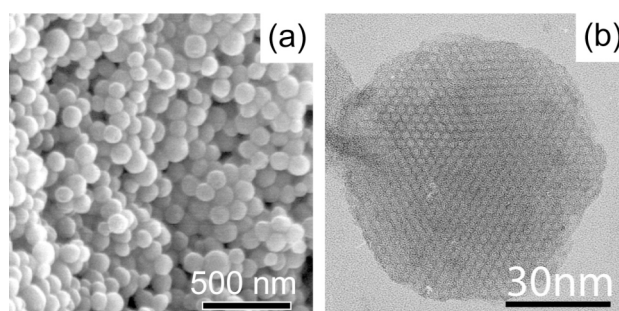


図1 生成物のFE-SEM像(a)およびTEM像(b)

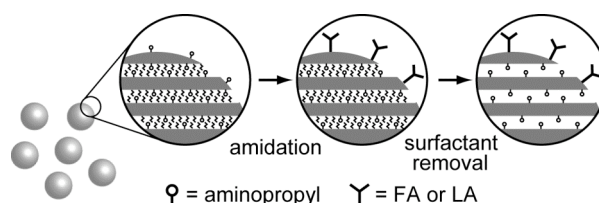


図2 ナノ粒子の表面修飾のスキーム

## 4. 参考文献

- 1) I. I. Slowing, B. G. Trewyn, S. Giri, and V. S.-Y. Lin, *Adv. Funct. Mater.*, **17**, 1225 (2007), and references therein.
- 2) J. Gu, W. Fan, A. Shimojima, and T. Okubo, *Small*, **3**, 1740 (2007).

\*大久保達也 FAX:03-5800-3806,

E-mail:okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

しもじまあつし・ぐじんろう・ふあんうえい・おおくぼたつや



# 泳動電着法によるメソポーラスシリカ粒子の金属基板上への固定化

(産総研) ○遠藤 明・根岸秀之・稲木由紀・魯保旺・榊啓二・大森隆夫

## 1. 緒言

均一なナノ細孔が規則的に配列した構造を特徴とする規則性メソポーラスシリカ (MPS) は、触媒・触媒担体・吸着材などへの応用が期待されている。これらの実用化のためには、優れた特性を有する多孔質材料を、十分な量、担持あるいは固定化したモジュール形成技術が必要不可欠であるが、これまで報告されているスピコート法などによる MPS の膜形成技術では、 $10\mu\text{m}$  以下の薄膜しか得られていない。

そこで本研究では、泳動電着によりメソポーラスシリカ粉末を金属基板上に膜状に固定化する方法について検討した結果について報告する。

## 2. 実験

MPS の合成は、スプレードライ法により行った。エタノールにカチオン性界面活性剤 ( $\text{C}_{16}\text{TAC}$ )、シリカ源 (TEOS)、塩酸水溶液 ( $\text{pH}=3$ ) を混合し、原料溶液とした。原料溶液を室温で1時間攪拌、エバポレータによる濃縮を  $298\text{ K}$ ,  $7\times 10^3\text{ Pa}$  で1時間行った後、スプレードライヤー (ヤマト科学製, GS310) に導入し、噴霧乾燥することにより粉体を得た。ノズル先端温度は  $413\text{ K}$ 、噴霧圧力は  $0.07\text{ MPa}$  とした。得られた粉末は、 $873\text{ K}$  で5時間焼成し、MPS 粉末を得た。MPS 粉末を各種溶媒中に分散し、金属基板上に MPS 粒子を電着した。MPS 粉末および電着膜の構造評価は粉末 X 線回折、窒素吸着測定により行った。泳動電着 MPS 膜の構造評価は共焦点レーザー顕微鏡 (キーエンス製, VK-9700) により行った。

## 3. 結果と考察

電着浴溶媒として、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、アセトンを用い、3分間電着を行ったところ、アセトン以外ではほとんど MPS 粒子は基板上に電着されなかった。アセトン浴の場合、10分間の電着で、約  $250\mu\text{m}$  の MPS 膜が形成された。電着した MPS 膜は、乾燥後に再度溶媒に浸すと流れ落ちてしまうが、空气中  $673\text{ K}$  で8時間焼成することにより、バインダーなしで金属基板上に固定化されることがわかった。

$673\text{ K}$  焼成後の試料の破断面のレーザー顕微鏡像を Fig. 1 に示す。MPS 電着膜は緻密ではなく、重量と膜厚から膜の空孔率を計算したところ、約 40% であった。また、 $673\text{ K}$  で焼成後の MPS 膜の XRD、窒素吸着等温線を測定したところ、泳動電着および焼成過程での MPS の構造規則性の低下は認められず、MPS 粉末と同等の特性を示すことがわかった。

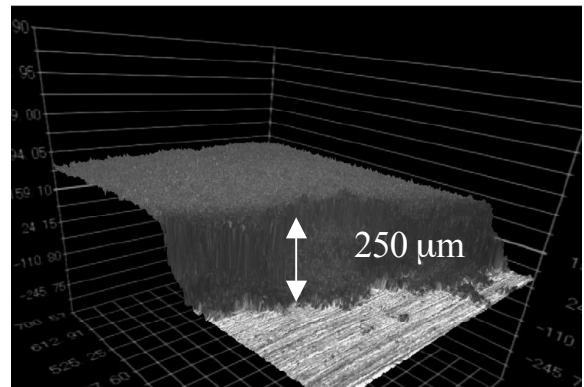


Fig.1 3D image of deposited MPS film.

また、バインダーとして電着浴への TEOS の添加効果を検討したところ、電着量は、TEOS 無添加の時に比べ、TEOS を 0.1wt% 添加したときは電着量は増加したが、TEOS 添加量の増加に伴い電着量は減少し、TEOS 添加量 1wt% では TEOS 無添加のときよりも電着量は減少した。電着後に空气中  $300^\circ\text{C}$  で熱処理した膜について、窒素吸着等温線 (Fig. 2) を測定したところ、TEOS 無添加の場合とほとんど相違はなく、規則的なメソ構造は保持された。また、3点曲げ試験により膜の強度を評価したところ、20N の応力においても剥離しない電着膜を得ることができた。

以上より、泳動電着法は MPS 粒子を金属基板上に高速に固定化するのに非常に適した方法であり、触媒や吸着モジュール形成の手法として期待できる。

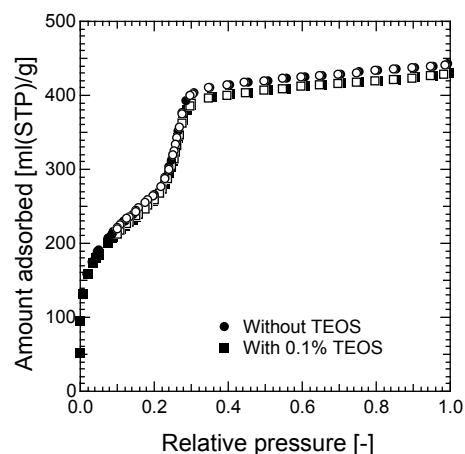


Fig.2  $\text{N}_2$  adsorption isotherms of deposited MPS film.

## 【謝辞】

本研究の一部は、NEDO技術開発機構・平成18年度産業技術研究助成事業により行われた。

\*遠藤明 Fax: 029-861-4660, E-mail: endo-akira@aist.go.jp  
○えんどうあきら・ねぎしひでゆき・いなぎゆき・ろほ  
おう・さかきけいじ・おおもりたかお

# 配向規制力を有する基板を用いた メソポーラスシリカ薄膜・粒子の作製

(早大理工<sup>a</sup>・キヤノン先端研<sup>b</sup>・CREST, JST<sup>c</sup>)

○ 鈴木 崇志<sup>a</sup>・宮田 浩克<sup>b</sup>・黒田 一幸<sup>a, c\*</sup>

## 1. 緒言

メソポーラス物質は嵩高い分子でも導入できるメソ細孔を有していることから、ホスト物質としての利用が期待されている。メソポーラス物質をホスト物質として利用することを考えた場合、細孔内に導入したゲスト種の配向の制御が、そのゲスト種固有の異方性を発揮するために重要であり、メソ細孔が完全に配向制御されていることが望ましい。これまでに、外場、異方性基板を用いたロッド状細孔から形成される2次元ヘキサゴナル構造メソポーラス物質の配向制御が達成されてきた。その中でも筆者らは、Si (110) 表面<sup>1</sup>、およびポリイミドをコートシラビング処理を施した基板<sup>2</sup>を用いることにより、一軸配向性のメソポーラスシリカ薄膜の作製、またその薄膜を用いた色素、高分子といったゲスト種の配向制御を報告した。さらに近年では、2次元ヘキサゴナル構造を形成する際用いる界面活性剤 Brij56 ( $C_{16}EO_{10}$ ) に、それより親水部の大きい Brij58 ( $C_{16}EO_{20}$ ) を添加することにより、球状構造から形成する3次元ヘキサゴナル構造メソポーラスシリカ薄膜の配向制御を報告した。<sup>3</sup> この薄膜は、基板全体でメソ細孔が単結晶様に配向していると考えられ、金属ナノ粒子の鋳型や、軟X線領域の光学材料としての利用が期待される。

本研究では、これらの配向性メソポーラス薄膜について、ラビング処理基板上で、界面活性剤 Brij56 の濃度を変化することによる構造制御、また、雲母基板を用いることによるメソポーラス単結晶粒子の配向制御を報告する。さらに、配向制御した2次元ヘキサゴナル構造メソポーラスシリカ薄膜を鋳型に用いた一軸配向性白金ナノワイヤ薄膜の作製についても報告する。

## 2. 実験方法

### ラビング処理基板上へのメソポーラスシリカ薄膜の作製

ポリイミド膜をコートシラビング処理を施したガラス基板を、異なる濃度の Brij56 (Brij56/TEOS = 1.1, 0.022)、TEOS、水、塩酸を混合した溶液中に浸漬し、60–80℃で5日間保持した。その後、得られたメソ構造体薄膜を焼成することで、メソポーラスシリカ薄膜を得た。

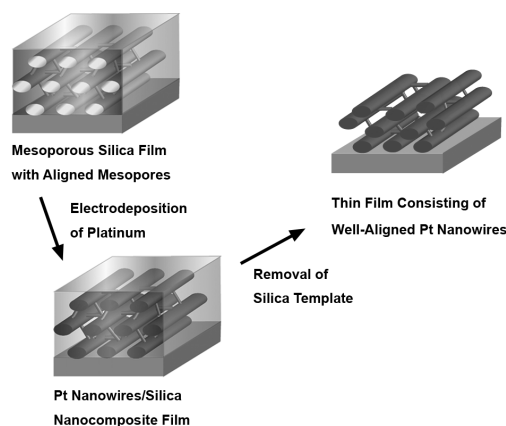
### 雲母劈開面上へのメソポーラスシリカ粒子の作製

劈開した雲母を、界面活性剤 Brij56 と Brij58 の混合物、TEOS、水、塩酸を混合した溶液中に浸漬し、80℃で3日間保持することで、雲母劈開面上にメソ構造体を得た。そ

の後、得られたメソ構造体を焼成することで、メソポーラスシリカを得た。

### 一軸配向性白金ナノワイヤ薄膜の作製

Brij56 ( $C_{16}EO_{10}$ ) を鋳型に用いて、ポリイミド膜をコートシラビング処理を施した ITO 基板上に、シリカメソ構造体薄膜をディップコーティングにより作製し、得られた薄膜を焼成することにより一軸配向性メソポーラスシリカ薄膜を得た。この薄膜を2 wt%の塩化白金酸水溶液に浸漬し、電解めっきを行なうことによりメソ孔内へ白金を充填した。その後、NaOH 水溶液に浸漬し、シリカ骨格を除去することにより一軸配向性白金ナノワイヤ薄膜を得た。(Scheme1)

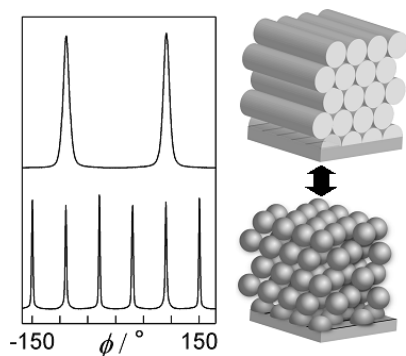


Scheme 1 一軸配向性白金ナノワイヤ薄膜の形成プロセス

## 3. 結果と考察

### ラビング処理基板上へのメソポーラスシリカ薄膜の作製

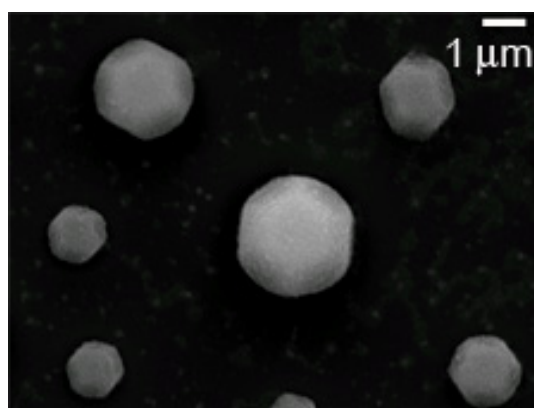
得られた薄膜は、クラックのない透明な連続膜であった。薄膜の in-plane XRD の  $\phi$ scan の結果、Brij56 の濃度が高い場合は、 $\pm 90^\circ$  に2本のピークが観測された (Fig. 1 上)。このことは、基板全体にわたって、細孔が1軸配向した2次元ヘキサゴナル構造の形成を示している。一方、Brij56 の濃度が低い場合は、 $\pm 30, 90, 150^\circ$  に半値幅約  $3^\circ$  の鋭い6本のピークが観測された (Fig. 1 下)。このことは、球状細孔が、基板全体にわたって配列した、3次元ヘキサゴナル構造を有する薄膜の形成を示している。これらの結果から、界面活性剤 Brij56 を2次元ヘキサゴナル構造形成条件より低濃度で使用することで、配向性3次元メソポーラスシリカ薄膜を作製できることが示された。<sup>4</sup>



**Figure 1** 界面活性剤濃度による配向性メソ構造体薄膜の構造制御  
上) 高濃度条件下-一軸配向性 2 次元ヘキサゴナル構造, 下) 低濃度条件下配向性 3 次元ヘキサゴナル構造

### 雲母劈開面上へのメソポーラスシリカ粒子の作製

得られたメソ構造体について、FE-SEM により観察した結果、単結晶状シリカ粒子が形成し、さらにこのシリカ粒子が雲母劈開面の結晶構造を反映して、完全ではないものの配向していた (Fig. 2)。このシリカ粒子について断面 TEM 観察を行った結果、シリカ粒子中で、単結晶状の 3 次元メソ構造を有していることを確認した。さらに得られた物質のマクロスコピックな配向を調査するため、雲母劈開面上のメソ構造体について in-plane XRD の  $\phi$ scan を行った結果、ブロードな 6 本のピークを観測した。このことは、雲母劈開面全体にわたって、3 次元メソ構造が配向していることを示している。これらの結果から、単結晶性メソポーラスシリカ粒子が雲母劈開面に形成することを確認するとともに、雲母の表面結晶構造を反映して、完全ではないものの 3 次元メソ構造が配向していることを確認した。<sup>5</sup>



**Figure 2** 雲母基板上での単結晶メソポーラスシリカ粒子の形成

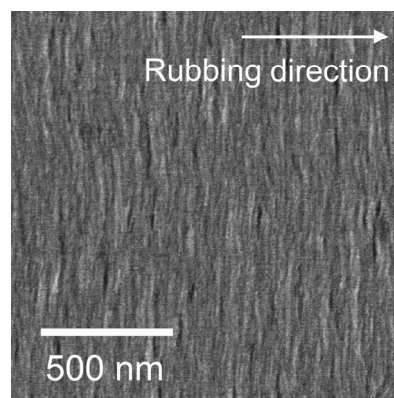
### 一軸配向性白金ナノワイヤ薄膜の作製

電解めっき後に得られた薄膜 (シリカー界面活性剤コンポジット薄膜) は、均一な灰色を示した。この薄膜について XRD により構造解析を行った結果、メソ構造を完全に

保持し、白金が導入されたことを確認した。

シリカ骨格除去後の薄膜 (白金ナノワイヤ薄膜) について、XRD の結果より、メソ構造の秩序性が低下したものの、ある程度構造を保持していることを確認した。また、in-plane XRD の  $\phi$ scan の結果より、白金ナノワイヤが 1 軸配向していることを確認した。この薄膜について HR-SEM により白金ナノワイヤの直接観察を行なった結果、白金ナノワイヤがラビング方向に対して垂直に一軸配向していることが確認できた (Fig. 3)。これらの結果から、一軸配向性メソポーラスシリカ薄膜を鋳型に用いて、一軸配向性白金ナノワイヤ薄膜を作製できることが示された。

さらにこの薄膜について、紫外可視吸収測定を行った結果、ナノワイヤの短軸方向および長軸方向由来の局在表面プラズモン共鳴によるピークを観測した。さらにこれらのピークは、入射光側の偏光子の方向により変化した。これは、この薄膜が、配向性ナノワイヤに由来する偏光特性を有していることを示している。このように、ナノワイヤの配向性制御を行うことで、軸依存の光学特性を巨視的なスケールで観測できることが示された。<sup>6</sup>



**Figure 3** 一軸配向性白金ナノワイヤ薄膜の表面 HR-SEM 像

### 参考文献

- 1) H. Miyata, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 7618.
- 2) H. Miyata, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 49. H. Miyata, T. Noma, M. Watanabe, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **2002**, 14, 766. H. Miyata, Y. Kawashima, M. Itoh, M. Watanabe, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 5323.
- 3) H. Miyata, T. Suzuki, A. Fukuoka, T. Sawada, M. Watanabe, T. Noma, K. Takada, T. Mukaide, K. Kuroda, *Nat. Mater.* **2004**, 3, 651.
- 4) T. Suzuki, H. Miyata, M. Watanabe, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **2006**, 18, 4888.
- 5) T. Suzuki, K. Kuroda, *J. Mater. Chem.* **2007**, DOI: 10.1039/b710211a.
- 6) T. Suzuki, H. Miyata, T. Noma, K. Kuroda, submitted.

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

○すずきたかし みやたひろかつ くらだかずゆき

# シリコンおよび多孔質アルミナ基板上への 3次元細孔構造メソポーラスシリカ薄膜の低温蒸気合成

(阪大院基工) 丸尾鷹則・永田香織・西山憲和\*・江頭靖幸・上山惟一

## 【緒言】

我々は、構造規定剤(SDA)である界面活性剤からなる薄膜にシリカ源蒸気を浸透させ、規則的メソ構造体薄膜を得る手法を開発してきた。これまでに、基板表面に平行にチャネル状細孔が配列した構造<sup>1)</sup>や層状シリカの層間にケージ状細孔が並んだ構造<sup>2,3)</sup>を有するメソポーラスシリカ薄膜を合成してきた。

しかし、今後メソポーラス薄膜を分離膜、センサー、電解質膜として用いる場合、膜表面に垂直方向に貫通した細孔を有する構造が望まれる。本研究では、SDAとしてalkyl poly(oxyethylene) (Brij56) を用いて蒸気合成を行い、3次元細孔構造メソポーラスシリカ薄膜を合成した。また、多孔質基板( $\gamma$ -アルミナ)上への合成手法を開発した。

## 【実験】

### ・メソポーラスシリカ薄膜の合成

SDAとしてBrij56を用いた。Si基板もしくは表面処理をした $\gamma$ -アルミナ基板上にBrij56、硫酸( $H_2SO_4$ )、EtOH、 $H_2O$ からなる前駆溶液を滴下し、スピンコーティングを行った。このBrij56/ $H_2SO_4$ 薄膜とシリカ源であるtetraethoxysilane (TEOS)、塩酸(HCl)を密閉容器に入れ、 $30^\circ C$ にて蒸気合成を行った。その後、Brij56、Poly(styrene-co-methylmethacrylate) (PS-PMMA)除去のため $400-800^\circ C$ にて焼成を行った。

### ・ $\gamma$ -アルミナ基板(平均細孔径 10 nm)の表面処理

$\gamma$ -アルミナ基板内に塗布溶液がしみこまないようにあらかじめ有機膜を塗布した。トルエンに溶解したPS-PMMAを $\gamma$ -アルミナ基板表面に塗布し、 $290^\circ C$ 、2 h 熱処理した。有機高分子層は、焼成時に分解除去される。

## 【結果と考察】

Fig. 1にSi基板上に $30^\circ C$ 、5 minで蒸気合成したメソポーラスシリカ薄膜のXRDパターンを示す。 $400^\circ C$ で焼成後に $1.7^\circ (d = 5.1 \text{ nm})$ に鋭いピークが得られた。さらに $800^\circ C$ で熱処理するとピーク位置は $2.1^\circ (d = 4.2 \text{ nm})$ へシフトし収縮したが、周期構造は維持していた。これは前駆溶液塗布膜内に不揮発性である $H_2SO_4$ が含まれており、この $H_2SO_4$ が触媒となってシリカネットワークの形成が促進されたためであると考えられる。SDA/ $H_2SO_4$ を用いた蒸気合成法では、低温かつ短時間で高い周期性を持つ耐熱性のあるメソポーラスシリカ薄膜を合成することができた。また、薄膜の表面のFE-SEM像をFig. 2に示す。膜断面だけでなく表面にも細孔がみえることから3次元細孔構造を有していると考えられる。

PS-PMMAを塗布した $\gamma$ -アルミナ基板上に合成したメソポーラスシリカ薄膜のXRDパターンをFig. 3に示す。焼成によりPS-PMMAを除去した後でも、周期構造は維持された。アルミナ基板の細孔に浸み込んだPS-PMMAが、(1) Brij 56 溶液の基板内への浸透を抑制すること、および(2)基板表面を平滑化することにより、メソポーラスシリカ薄膜の蒸気合成が可能となったものと思われる。

## 【結言】

Brij56/ $H_2SO_4$ 薄膜にTEOS蒸気を浸透させ、3次元細孔構造メソポーラスシリカ薄膜を合成した。 $H_2SO_4$ 含有薄膜を用いることで従来の蒸気合成法と比べて、低温、短時間で合成することができた。有機高分子を基板表面に塗布することによって、多孔質基板上に合成した。

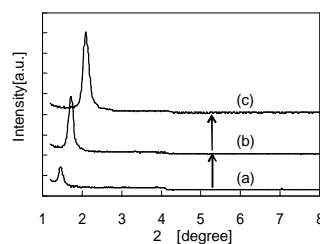


Fig. 1 XRD patterns of mesostructured silica films on a Si substrate.

(a) before calcination  
(b) calcined at 400  
(c) calcined at 800

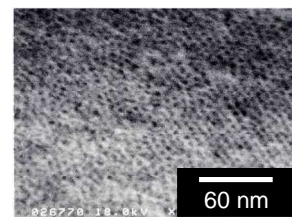


Fig. 2 FE-SEM image of the surface of the mesoporous silica film

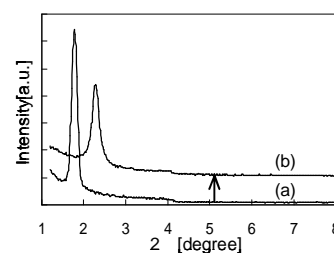


Fig. 3 XRD patterns of mesostructured silica films on a  $\gamma$ -alumina substrate. (a) Silica/Brij56 composite film after vapor infiltration synthesis (b) calcined film ( $550^\circ C$ )

## 【参考文献】

- (1) N. Nishiyama et al., *Chem. Mater.*, **15**, 1006 (2003)
- (2) S. Tanaka et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 4854 (2004)
- (3) D. B. Cassidy et al., *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 195006 (2005)

\*西山憲和 TEL&FAX : 06-6850-6256

E-mail : nishiyama@cheng.es.osaka-u.ac.jp

まるおたかのり・ながたかおり・にしまのりかず・えがしらすゆき・うえやまこれかず

# 強磁場プロセスによる垂直配向性メソポーラスシリカ薄膜の創製

(物材機構<sup>a</sup>・早大先進理工<sup>b</sup>・CREST, JST<sup>c</sup>)

○ 山内 悠輔<sup>a\*</sup>・澤田真<sup>b</sup>・目義雄<sup>a</sup>・黒田 一幸<sup>b,c\*</sup>

## Introduction

ナノメートルスケールの規則的な細孔配列・高比表面積を有するメソポーラスシリカ薄膜<sup>1</sup>において、薄膜中のメソチャネルをマクロスコピックなレベルで配向制御することは、分子デバイス等の応用へ向けて重要な課題である。これまで、ラビング処理基板の利用や光配向、電場や shear flow 等の外場を利用した方法により、メソチャネルを膜面内で配向制御することが可能になってきた。

特に、メソチャネルの垂直配向の実現は、テラビットクラスの記録メディアへの展開をはじめ、分離膜・高感度センサーなど種々の応用に繋がることが期待されている。このような背景の中、我々は強磁場中で界面活性剤のリオトロピック液晶が磁気転移すること<sup>2</sup>に着目し、シリカネットワークが形成されるメソ構造生成段階で強磁場を印加することにより、メソポーラスシリカ薄膜中のメソチャネルの配向制御を達成してきた。更には、様々な種類の界面活性剤を用いることで、磁場効果の検証も行った。本講演では、最近の一連の研究成果<sup>3,6</sup>について報告する。

に、in-plane XRD により面内ロッキングカーブを測定したところ、それぞれの薄膜において 180° おきのピークが観察でき、磁場方向と平行にメソチャネルが配向していることが確認できた。CTAB を用いた系においてはブロードな配向分布であったが、P123 を用いた系においては配向分布の半値幅が約 20° となり高い配向性を示した。

一般的に、磁場効果は磁気エネルギーと熱エネルギーを考えることで理解される（下式参照）。特に、界面活性剤のような反磁性物質が磁気転移を起こすためには、それ自身の熱運動 ( $kT$ ) に打ち勝つための大きな体積 ( $V$ ) を持つことが必要である。P123 は CTAB と比較し大きな界面活性剤であり、LLC を形成した際のロッドの体積は非常に大きくなる。したがって、P123 系の方がより大きな磁気エネルギーを与えることができ、スムーズに磁気転移を起こすことができたと考えられる。

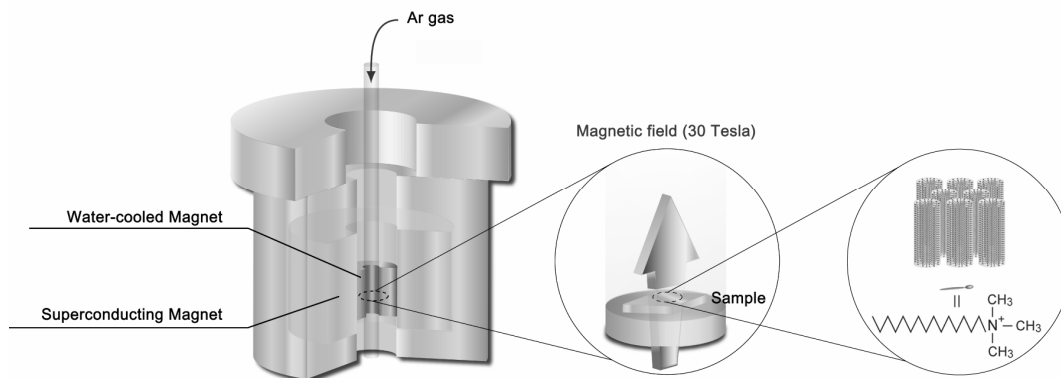
$$-\frac{1}{2}V\chi_a\mu_0^{-1}B^2 > kT \quad \begin{array}{l} \chi_a: \text{異方性磁化率} \\ \mu_0: \text{透磁率} \end{array}$$

## (A) Uniaxial orientation of mesochannels (parallel)

CTAB と P123 の大きさの異なる二種類の界面活性剤をそれぞれ用いて、磁場効果の検証を行った。<sup>3,4</sup>それぞれ界面活性剤に所定量の TEOS・水・エタノールを加え、前駆溶液を調整した。ガラス基板に前駆溶液をキャストし、超伝導マグネットが発生する 12 Tesla の強磁場を基板と平行方向に印加し、薄膜を合成した。 $\theta$ -2 $\theta$  XRD 測定から 2D-hexagonal 構造の (10) と (20) 面に帰属できる鋭い回折ピークをそれぞれ観測したことから、メソチャネルが基板に対して平行に配向していることが確認できた。さら

## (B) Perpendicular orientation of mesochannels

比較的小さな界面活性剤である CTAB 系の前駆溶液を用いて、垂直に磁場を印加し薄膜を合成した。超伝導マグネットが発生する 12 Tesla とハイブリッドマグネットが発生する 30 Tesla を用いて、磁場強度の違いによる比較を行った<sup>5</sup> (Figure 1)。 $\theta$ -2 $\theta$  XRD 測定により、無磁場と 12T 磁場中で合成した薄膜においては、2D-hexagonal 構造の (10) 面の鋭い回折ピークを観測した。30 Tesla 磁場中で合成した薄膜においては、(10) 面の回折ピークが大幅に減少し、断面 TEM 観察により基板から垂直方向に配向したメソチ



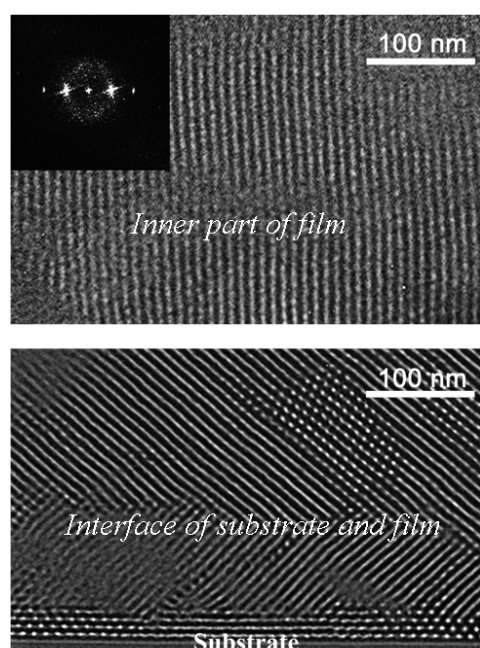
**Figure 1.** Schematic view of the experimental setup for the preparation of mesoporous silica films under an extremely high magnetic field of 30 Tesla generated by a hybrid magnet.



チャンネルが存在する領域があることを確認した。また、2D-XRD の結果からは、(10) 面のスポットからアーク状に広がった回折パターンが得られた。以上の結果から、完全ではないものの磁場方向と平行な方向にメソチャンネルをある程度配向させることができた。また、窒素吸着や TEM 観察の結果、強磁場を印加しても、メソポーラス構造自体の秩序性や細孔径には変化はなく、強磁場はメソチャンネルの配向のみに作用していることもわかった。

一般的に、反磁性物質に対する磁場効果は、磁場の大きさの 2 乗に比例する (上式参照)。理論上、30 Tesla は 12 Tesla と比べ、6.75 倍の磁場効果があらわれることになる。このような 30T 級の超強磁場を用いることで、12 Tesla では磁場効果が全く現れなかった小さな界面活性剤に対しても磁場効果があらわれ、3 nm 程度のメソチャンネルを初めて垂直に配向させることに成功した。尚、CTAB とほぼ同じ大きさの非イオン性界面活性剤である Brij56 を用いた場合でも、同様の効果が確認できた。

12 Tesla であってもある程度磁場効果があらわれた比較的大きな非イオン性の界面活性剤である P123 においても、30 Tesla の超強磁場を用い薄膜を合成した。HR-SEM 観察の結果、薄膜表面には全面にメソ細孔のハニカム状の配列が確認され、12T 磁場と比較し更に高い磁場効果があらわれた。断面 TEM 観察により、薄膜内部に存在するメソチャンネルはすべて完全に垂直に配向していたが、基板との界面付近では数層のメソチャンネルが基板に平行に配向していた (Figure 2)。界面付近では、界面活性剤・シリカ種



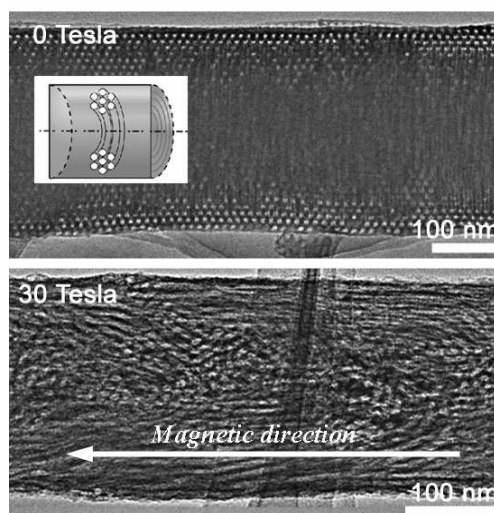
**Figure 2.** Cross-sectional TEM images of mesoporous silica films under an extremely high magnetic field of 30 Tesla generated by a hybrid magnet.

と基板との強い相互作用により、磁場が有効に働かなかったことが予想される。

### (C) Magnetically induced orientation in a confined area

本強磁場プロセスは、センチメートルオーダーで均一な強磁場を与えることが可能であり、従来の垂直配向に関する研究で用いられてきた基板の界面修飾は一切必要ないため、微細空間でのメソチャンネルの磁場配向も可能となる。その一例として、陽極酸化ポーラスアルミナ (口径: 200 nm) を用い、P123 系の前駆溶液をキャストし磁場中において乾燥させた。その後、焼成しアルミナを溶解させ、メソポーラスシリカロッドを合成した。

通常、無磁場で合成したロッドにおいては、メソチャンネルはドーナツ状に巻きマイクロチャンネルの長軸に対して垂直に配向する (Figure 3)。一方、30 Tesla の超強磁場を印加して合成したロッドにおいては、メソチャンネルは磁場方向に沿って成長している様子が TEM 観察により確認することができた。<sup>6</sup>



**Figure 3.** TEM images of mesoporous silica rods.

### References

- 1 M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7941 (1994); *Chem. Commun.* 1149 (1996).
- 2 S. H. Tolbert *et al.*, *Science*, **278**, 264 (1997); A. Firouzi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 9466 (1997).
- 3 Y. Yamauchi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **15**, 1137 (2005).
- 4 Y. Yamauchi *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **16**, 3693 (2006).
- 5 Y. Yamauchi *et al.*, *Chem. Asian. J.*, in press (2007).
- 6 Y. Yamauchi *et al.*, *J. Ceram. Soc. Jpn.*, submitted.

\* 山内 悠輔 E-mail: YAMAUCHI.Yusuke@nims.go.jp  
Tel.: 029-860-4635 (direct)

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

○ やまうち ゆうすけ\*・さわだ まこと・  
さつか よしお・くろだ かずゆき\*



# 塩基性条件下でのメソポーラスシリカ膜の析出

(早大教育)○佐藤 恵・小川 誠\*

## 1. 緒言

界面活性剤を鋳型として得られるメソポーラスシリカの膜は、分離、センサー、コーティングなど様々な分野で期待されている。膜の合成は溶媒揮発法を中心に酸性溶液からのものが多く、塩基性条件下での膜合成例 (Martin *et al.*, 1997; Nishiyama *et al.*, 1998, 2001, 2003) は少ない。我々は最近、界面活性剤とテトラエトキシシランの混合水溶液 (アンモニア塩基性) に基板を入れると基板上にシリカ界面活性剤複合膜が形成することを見だし、新しいメソポーラスシリカ膜の合成法として報告した。本報告では、この報告をもとにしたメソポーラスシリカ膜の調整とその性質を評報告する。

## 2. 実験方法

メソポーラスシリカ膜 (以下 MPSF) の析出は、既報<sup>5)</sup>を参考に、C16TAC (0.221g)、イオン交換水 (17.7g)、メタノール (100ml)、28%アンモニア水 (7.2g) を PP 製ボトルで混合し、15 秒間振とうした。その溶液にテトラエトキシシラン (0.368μL) を加え、3 秒間振とうし、その溶液に図 1 のように基板を浸した。20 時間静置した後、基板を取り出しメタノールで洗浄、乾燥した。この過程を繰り返す。積層させた。空气中 350°C で加熱し界面活性剤を除去した。また、得られたメソポーラスシリカ膜を、3-mercaptopropyl-triethoxysilane, 1H,1H,2H,2H-Perfluorooctyltriethoxysilane でシリル化した。チオール基は 10% 過酸化水素水でスルホン基に酸化した。その膜を 1M の塩酸とエタノールの混合溶液 (1:1) に 3 時間浸し、界面活性剤を除去した。

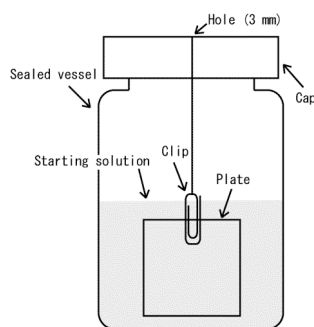


図 1 膜の析出方法

## 3. 結果及び考察

1 回のプロセスで約 50nm の膜が析出し、膜厚は、析出を重ねるごとに約 50nm ずつ増加した。2 回析出以降

からの膜では干渉色が見られる (図 2)。この方法で厚さ再現性よく膜を調整できることがわかった。

シリル化した後に、界面活性剤を抽出した膜について、接触角、滑落角を測定した。界面活性剤なしで同条件で調整した膜 (非多孔質) と比較した。

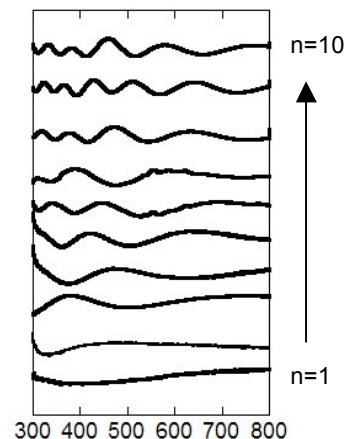


図 2 積層回数による UV-vis スペクトルの変化 (n: 積層回数)

その結果、表面修飾前のサンプルについては、多孔質膜の方が接触角が大きい、スルホン基導入後は両者の接触角はほぼ等しくなり、フルオロ基導入後には非多孔質膜のほうが大きくなるという結果が得られた。また、滑落角は、表面修飾前ではメソポーラス膜の方が滑り落ちにくいという結果の一方で、表面修飾後では、両者の滑落角はほぼ等しいという結果になった。また、滑り落ちる際の水滴の形にも違いが表れた。膜表面の細孔構造が寄与していると考えられる。

## 4. 参考文献

- 1) Martin, J. E., Anderson, M. T., Odinek, J. and Newcomer, P., *Langmuir*, 1997, **13**, 4133
- 2) Nishiyama, N., Koide, A., Egashira, Y. and Ueyama, K., *Chem. Com.*, 1998, 2147
- 3) Nishiyama, N., Tanaka, S., Egashira, Y. and Ueyama, K., *Chem. Mater.*, 2003, **15**, 1006
- 4) Ogawa, M., Shimura, N., A. Ayral., *Chem. Mater.*, 2006, **18**, 1715
- 5) Shimura, N., Ogawa, M., *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **303**, 250

\* Fax: 03-3207-4950 E-mail: makoto@waseda.jp  
さとう めぐみ・おがわ まこと

# 規則性ナノ構造ポーラスカーボンの薄膜化

(関西大工<sup>A</sup>・関西大 HRC<sup>B</sup>・Purdue Univ.<sup>C</sup>)

○田中 俊輔<sup>A,B\*</sup>・片山 悠吾<sup>A</sup>・Michael P. Tate<sup>C</sup>・Hugh W. Hillhouse<sup>C</sup>・三宅 義和<sup>A,B</sup>

## 1. 緒言

多孔性のシリカやカーボンは、分離、吸着、触媒、エネルギー貯蔵、キャパシターなどの電子部品として、近年注目を集めている。均一な細孔が周期的に配列したシリカは、界面活性剤分子集合体を鋳型として合成される[1]。これに対して、メソポーラスカーボンは、界面活性剤を鋳型として合成されたメソポーラスシリカを鋳型に、細孔内に炭素源を充填するように有機化合物を炭化することによって、元のシリカの細孔配列と周期性を反映した構造をもって得られる[2]。しかし、シリカ細孔内での炭素化には、ショ糖などの炭素源を濃硫酸で脱水、炭化を繰り返し行う必要、並びにシリカの鋳型をフッ化水素酸で除去する必要があるため、合成が多段階にわたりコストと時間がかかる。また、シリカを鋳型に用いる合成方法では、最終的に得られるカーボンの形態制御は困難であると考えられる。

本研究では、近年報告され始めた有機高分子を鋳型としたメソポーラスカーボンの合成法[3]に着目し、易分解性高分子 Pluronic F127 と熱硬化性有機構成成分 レゾルシノールおよびフロログルシノールとの複合体形成によるメソポーラスカーボンの合成に取り組んだ。今回は、形態制御としてメソポーラスカーボンの均一薄膜を合成したので報告する。

## 2. 実験

レゾルシノールおよびフロログルシノールを水、エタノールに加えて溶解させた後、5 M 塩酸を添加し 30 分間攪拌した。この溶液に Pluronic F127 を加えて溶解した後、37%ホルムアルデヒド溶液を添加し、得られた透明溶液をシリコンあるいは白金/シリコン基板上にスピン塗布した。基板上に塗布したものを空気雰囲気下 100 °C で 1 時間熱処理した後、炭化処理を行った。炭化処理は窒素雰囲気下 200~800 °C で 3 時間 (昇温速度 1 °C/min) 行った。合成した薄膜について XRD, GISAXS, 窒素吸脱着測定, TG, Raman, FESEM, TEM などを用いてキャラクタリゼーションを行った。

## 3. 結果と考察

レゾルシノールのみを炭素源とした場合、周期構造は確認されたが、均一薄膜を基板上に塗布することが困難であった。また、フロログルシノールのみを用いた場合では、周期性のない均一薄膜が得られた。レゾルシノールとフロログルシノールをモル比 3:1 で用いることで周期構造を有する均一な薄膜を得ることができた。詳細な構造決定を行うため、GISAXS 測定

(NANOCELL 解析) [4]ならびに FESEM, TEM 観察を行った結果、薄膜の内部構造は基板に対して(010)面が配向した斜方晶系 *Fmmm* に属することがわかった。また、より高温で炭化処理することにより、周期構造が膜厚方向にのみ収縮することが確認された。窒素吸脱着等温線は、メソポーラス物質に特有の IV 型に分類され、吸/脱着等温線のヒステリシスが確認された。400 °C で炭化した薄膜の細孔径は 3.7nm (DH 法)であり、BET 比表面積は 436 m<sup>2</sup>/g であった。

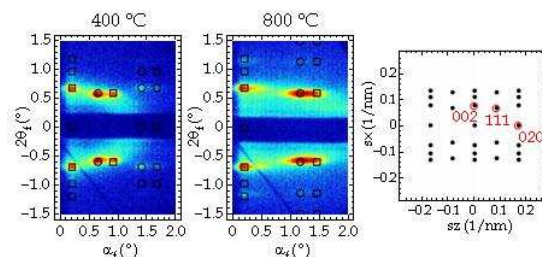


Fig. 1 GISAXS patterns of carbonized films. The overlay of simulated spots is from a NANOCELL simulation. The circles and squares identify transmitted and reflected Bragg peaks, respectively. In addition, NANOCELL simulated reciprocal space of an (010) oriented *Fmmm*.

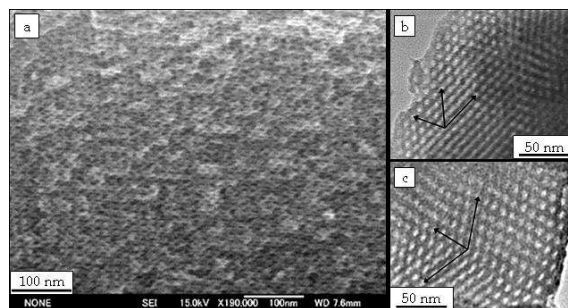


Fig. 2 FESEM (a) and TEM (b and c) images of the mesoporous carbon films carbonized at 600 °C.

## 参考文献

- [1] Kresge C. T., et al., *Nature* **359**, 710 (1992).
- [2] Ryoo R. et al., *J. Phys. Chem. B* **103**, 7743 (1999).
- [3] Tanaka S. et al., *Chem. Commun.* 2125 (2005), Zhao D. Y. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13508 (2005), Dai S. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 5316 (2006).
- [4] Tate M. P. et al., *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9882 (2006).
- [5] Tanaka S. et al., *J. Mater. Chem.* **17**, 3639 (2007).

\*田中俊輔 TEL: 06-6368-0851 FAX: 06-6388-8869

E-mail: shun\_tnk@ipcku.kansai-u.ac.jp

たなかしゅんすけ・かたやまゆうご・まいける P ていと・ひゅーW ひるはうす・みやけよしかず

# マクロ孔を含む結晶性メソポーラスチタニア薄膜の合成

(産総研) ○孟祥拳・木村辰雄\*・大司達樹・加藤一実

## 1. Introduction

Recent progress in the fabrication of mesoporous non-silica-based inorganic oxides such as titanium oxide has attracted much attention to possible applications to optical, electronic and photonic devices. Mesostructural control of titania films is possible by using ethanolic solutions containing different amounts of  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$  triblock copolymer (Pluronic P123).<sup>1</sup> The frameworks can be crystallized by calcination but the mesostructures collapsed completely. In special case, a 3-D hexagonal ( $P6_3/mmm$ ) mesostructure titania film was converted to hexagonally arranged anatase pillars by calcination.<sup>1</sup> 3-D cubic ( $Im-3m$ ) and 2-D hexagonal ( $p6mm$ ) mesostructures constructed by thicker titania walls were maintained even after calcination.<sup>2,3</sup> Here we show a facile synthesis of ordered mesoporous titania films with semi-crystalline frameworks using  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$  (Pluronic F127) as a soluble triblock copolymer.

## 2. Experimental

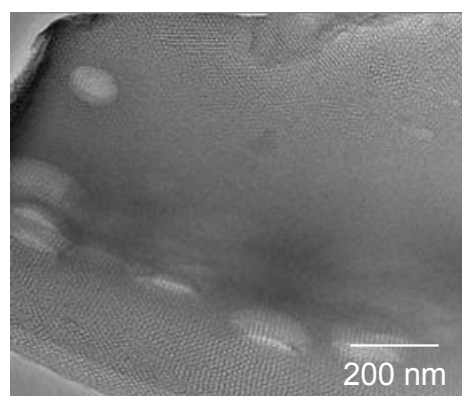
Mesoporous titanium oxide films were synthesized using  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$  which allows the preparation in the aqueous system.  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$  was dissolved in 5M HCl and then 1,3,5-triisopropylbenzene (TIPBz) was added to the surfactant solution. After titanium tetraisopropoxide (TTIP) was hydrolyzed by adding 35.5% HCl for 10 min under vigorously stirring, those solutions were combined and stirred for another 15 min. The resultant clear solution with a molar ratio of 1.1 TTIP · 0.01 F127 · 1.8 TIPBz · 25.8 HCl · 105  $\text{H}_2\text{O}$  was spin-coated and aged at  $-20^\circ\text{C}$  for 3 h, followed by drying at  $50^\circ\text{C}$  for 1 h. The film was heated at various temperatures ranging of 250–500  $^\circ\text{C}$  (heating rate of  $1^\circ\text{C min}^{-1}$ ) for 3 h.

## 3. Results and discussion

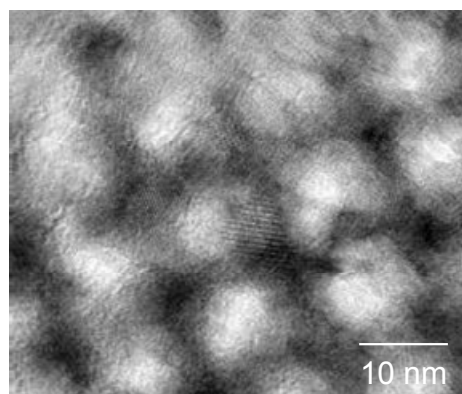
Ordered mesoporous titania films cannot be obtained in the aqueous systems without organic additives such as 1,3,5-trimethylbenzene (TMB) and TIPBz. Although those organic additives were not accommodated in micelles of  $\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$  in aqueous solutions, ordered phases were formed by adding TMB and TIPBz. Macroporous regions were introduced inside films only when TIPBz was used as an organic additive under the very restricted conditions.

The XRD pattern of the as-deposited titania film in low diffraction angles showed three peaks possibly due to

the (110), (200) and (211) reflections of a body-centered cubic phase ( $Im-3m$ ), strongly supported by TEM showing three typical images related to the  $Im-3m$  mesostructure. The presence of macropores was confirmed in the films before and after calcination (Fig. 1). High-resolution TEM observation revealed that the film was composed of crystalline particles even before calcination (Fig. 2) and the framework was crystallized further by calcination with the retaining of the mesostructure.



**Fig. 1** Observation of the presence of macropores inside the calcined mesoporous titania film by TEM.



**Fig. 2** Observation of semi-crystalline frameworks of the as-deposited titania film by high-resolution TEM.

1. C.-W. Wu et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 4544.
2. B. Smarsly, et al. *Chem. Mater.*, **16** (2004) 2948.
3. D. Fattakhova-Rohlfing et al., *Adv. Funct. Mater.*, **17** (2007) 123.

.....  
\* 木村辰雄 Fax: 052-736-7182

E-mail: t-kimura@aist.go.jp

めんしあんじゅ、きむらたつお、おうじたつき、かとうかずみ

# シリコンエハの SDA 媒介転移による配向ゼオライト薄膜の作製

(東大院工<sup>A</sup>・Caltech<sup>B</sup>) ○Watcharop Chaikittisilp<sup>A</sup>・Mark E. Davis<sup>B</sup>・  
大久保達也<sup>\*A</sup>

## 1. Introduction

Preparation of zeolite in the forms of layer, thin film, and membrane is of great importance for advanced applications such as membrane separation, gas sensing, and optoelectronics. Great challenge in this scientific field is to control orientation of zeolite films. In particular, pore channels and grain boundaries should be controlled perpendicular to the support surface. Although many attempts succeeded in controlling out-of-plane orientation, most of them needed multi-step procedures and careful adjustment of synthesis parameters. Herein, zeolite films are prepared by SDA-mediated transformation of silicon wafers.<sup>1</sup> Indeed, considering the chemical nature of the silicon wafers, they are employed both as substrates and as Si atom source for the growing film.

## 2. Experimental

In a typical method, a silicon wafer with ca. 50 nm-thick thermally-oxidized layer was cleaned in ethanol under ultrasonication for 30 min, followed by rinsing with ethanol and distilled water. The cleaned substrate was coated with a small amount of 1.0 M tetrapropylammonium hydroxide aqueous solution. The TPAOH-coated silicon wafer was mounted on a Teflon holder and dried at 333 K for one hour. Crystallization was carried out at 373–473 K for different periods of time under steam or mixed vapor of water and small amines in a Teflon-lined autoclave. Finally, the product was thoroughly rinsed with distilled water, and subsequently dried at 333 K overnight. In some samples, the SDA was removed by calcination at 823 K under dry air atmosphere with a heating rate of 0.5 K min<sup>-1</sup>.

## 3. Results and Discussion

Siliceous MFI zeolites films were obtained in a wide range of crystallization temperatures. As depicted in Fig. 1(a), XRD patterns indicate that MFI zeolite films are crystallized with preferential out-of-plane (*h*00) and (0*k*0) orientations. Both orientations were observed from the onset of crystallization, indicating that crystals formed in the early stage consisted of the 90° twinning intergrowth, in which substantial (*h*00) twins are epitaxially grown on the top of (0*k*0) faces. FE-SEM images shown in Fig. 1(b) also support this speculation. The thickness of the film obtained after crystallization for 48 h at 423 K was about 2.5 μm. Within the resolution of FE-SEM observation, no oxide layers were apparently observed. However, a very thin TPA<sup>+</sup>/SiO<sub>2</sub> composite amorphous layer might be left due to the inaccessibility of vapor.

As suggested by XRD patterns and FE-SEM

images, the formation of the siliceous MFI zeolite films is illustrated in Fig. 2. First, the silicon wafer is oxidized by TPAOH(aq), resulting that hydrated TPA<sup>+</sup>/SiO<sub>2</sub> composite particles are formed on the substrate surface. Nucleation should occur at such composite particles, and then discrete crystals are developed throughout the crystal growth process. Because of mobility of individual small TPA<sup>+</sup>/SiO<sub>2</sub> composite particles, such particles are supplied as the nutrients for crystal growth. The developed crystals are overgrown and subsequently connected with neighboring crystals. Finally, preferentially oriented MFI zeolite film is obtained. It is evident that the 90° twinning intergrowth causes the imperfect out-of-plane orientations. Since such intergrowth is formed at the early stage of crystallization, the secondary (or surface) nucleation should occur on the (0*k*0)-plane of crystals and lead to the formation of the (*h*00)- and (0*k*0)-oriented film.

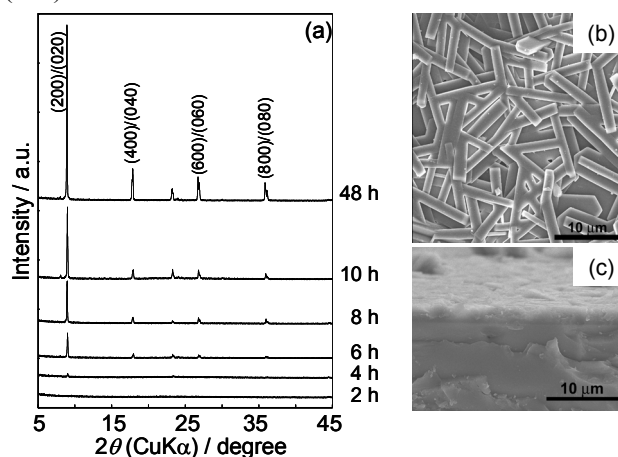


Fig. 1. (a) XRD patterns of the films obtained after crystallization at 423 K for different periods of time, (b) Top-view and (c) cross-sectional-view FE-SEM images of the film obtained after crystallization for 48 h.

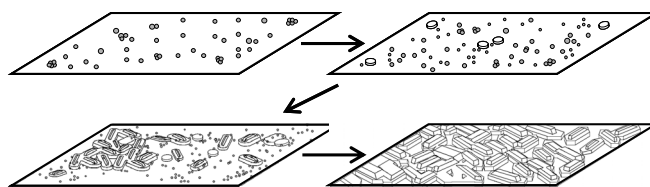


Fig. 2. Plausible scheme of the formation of the oriented MFI zeolite films.

## References

- 1) W. Chaikittisilp, M. E. Davis, T. Okubo, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4120.

\*大久保達也 FAX: 03-5800-3806

Email: Okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

ワッチャロップチャイ kittisilp・マークデーヴィス・オオクボタツヤ



# シリカライトナノクリスタル積層親水性膜によるアセトン水溶液からの水の選択分離

( 北大院工 ) ○中坂 佑太・嘉陽田 綾香・市川 龍也・

多湖 輝興\*・増田 隆夫

## 1. 緒 言

液相系混合物の分離・精製の多くは蒸留塔を用いて行われている。しかし、高度精製を行う場合には段数と還流比が急激に増大する為、高エネルギー消費・高コストとなる。このため、エネルギー消費を抑えた高度分離法の開発が期待されており、パーバレーション (PV) 法を用いた膜分離が検討されている。これまで当研究室では、耐酸性に優れ親水性に富むシリカライト (ハイシリカ MFI 型ゼオライト) 膜を開発し、結晶表面のシラノール基を介し結晶間微細孔で水分子の透過が進行することを明らかにした<sup>1)</sup>。しかし、従来の緻密な膜では水の透過速度が小さいという問題があった。そこで、本研究ではシリカライトナノクリスタル<sup>2)</sup>を積層させた膜を作製し、水の透過速度の向上を目的として検討を進めている。

## 2. 実 験

単分散のシリカライトナノクリスタル (結晶サイズ 60、100、150nm) が分散した水溶液中に円筒形アルミナフィルター (外形 11mm) を浸し、その内部を吸引することによってフィルター外表面上にナノクリスタルを積層させた。さらに、水熱合成により保護層としてマイクロサイズのシリカライトを合成することでナノクリスタルを固着させた。パーバレーション (PV) の実験温度は 50 ~ 110 °C、供給原料として 10 ~ 97wt% のアセトン水溶液を用い、窒素ガスをキャリアとして実験を行った。分析には、ガスクロマトグラフィーを用いた。

## 3. 結果と考察

Fig.1 にシリカライトナノクリスタル積層膜の断面 SEM 写真を示す。アルミナフィルター上にナノクリスタル層が 4 $\mu$ m 積層し、さらにその上にシリカライト保護層が 1 ~ 2 $\mu$ m 形成していることが確認される。この膜を用いることで、従来の緻密な膜に比べ透過速度が向上した。ナノクリスタルサイズを小さくすることで透過速度、分離能共に向上し、結晶サイズ 60nm のナノクリスタルを用いて作成した膜では、定常状態において分離係数は、水透過速度は従来膜の約 100 倍となった。Fig.2 に水の透過係数と原料アセトン濃度の関係を示す。膜の透過係数は原料溶液のアセトン濃度に依存していることがわかる。膜を透過する際、水分子が吸着、気化する為、この透過係数とアセトン濃度の関係は膜内で気化した水分子量の違いによるものと考えられる。また、原料アセトン濃度 90wt% の結果を基にプロセスシュミレータを用いた蒸留塔設計により必要な段数、エネルギーを求め経済性の評価を行った。蒸留塔のみ

で高度精製を行うと高エネルギーとなるが、PV 法を組み合わせることで投入エネルギー量の約 4 分の 1 まで削減することが出来た。さらに、10 年間稼働させた場合の Cash flow は約 1.2 倍となった。

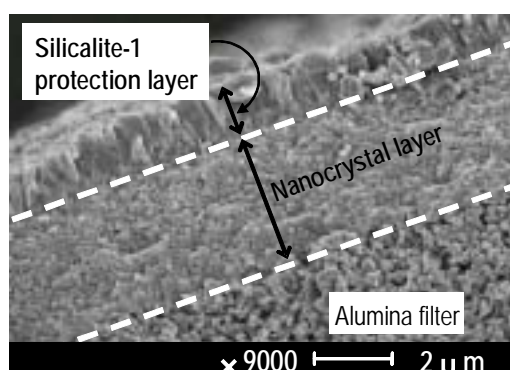


Fig.1 SEM image of the nanocrystal layered membrane

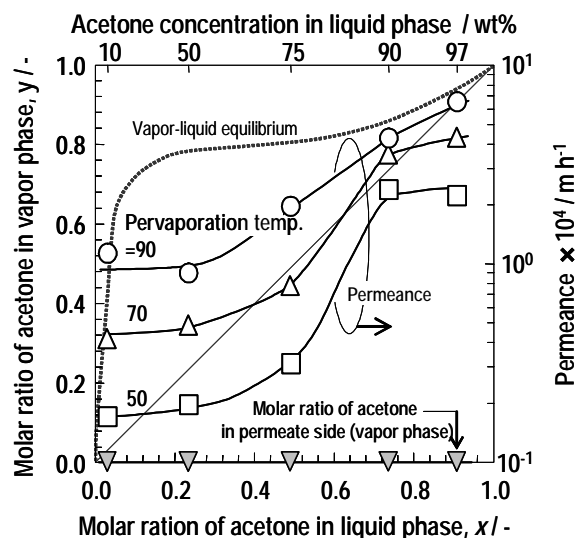


Fig.2 Effect of the acetone concentration in the feed solution on the permeance and acetone concentration in the permeate side

1) T. Masuda, et al., *Separation & Puri. Technical.*, 32, 181-189 (2003)

2) T. Tago, et al., *Chem. Lett.*, 33, 1040-1041 (2004)

\*多湖輝興 Fax: 011-706-6552

E-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp

なかさかゆうた・かようだあやか・いちかわたつや・  
たごてるおき・ますだたかお

# MFI メンブレンへのシリカの化学蒸着による パラキシレン選択的透過性能の発現

(鳥取大工) ○野澤勇介・松原 学・片田直伸\*・丹羽 幹

**緒言** パラキシレンはポリエステル樹脂の原料として需要の高い化合物である。これまで、キシレン異性体を分離するためにゼオライトの分子ふるい効果を有するゼオライト膜の研究が行われてきた<sup>1,2)</sup>。しかし、ゼオライトのマイクロ細孔径は結晶の種類によって決まっており、任意に制御できるものではない。MFI型ゼオライト膜はキシレン異性体を分離するのによく用いられるが、その細孔径は *o*-, *m*-異性体よりやや大きいためこれらの透過を完全に抑制することができない。一方、丹羽らは粉末状のゼオライト外表面にシリカの CVD (化学蒸着) を行い、細孔入口径を制御する方法を発見している<sup>3,4)</sup>。そこで本研究では、ゼオライト膜の外表面にシリカの CVD を行ったところ、形状選択的な透過能が観察されたので報告する。

**実験** 矢吹ら<sup>2)</sup>に従い、乾燥ゲル転化法(DGC法)を用いてMFIシリカライトディスク担体(直径10 mm, 厚さ約4 mm)を作成した。その表面に Tsapatsis の方法<sup>1)</sup>でMFIシリカライト種結晶を付着させた。また、種結晶を付着さないサンプルも用意した。次にこのディスク担体をMFI膜の原料溶液(コロイダルシリカなどの水溶液)を入れたオートクレーブに、種結晶を付着させた面が下になるように設置し、448 K で 24 h の水熱合成によってMFI膜を成長させた(種結晶を付着させない場合の水熱合成は453 K で100 h)。合成したMFI膜は脱イオン水で洗浄後、焼成した。このMFI膜を真空系内 773 K で300 Pa のテトラメトキシシラン[Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]蒸気に触れさせ、最後に焼成してシリカ蒸着 MFI 膜とした。3 種類のキシレン異性体(各 1.09 mol %)を含む窒素ガス(300 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>)を 473 K でMFI膜の上面(膜の成長した側の面)に流通させ、下面を真空脱気して透過した物質を捕集した。透過したキシレン分子をガスクロマトグラフにより分析し、キシレン異性体の透過速度を求めた。

**結果と考察** 表1に示すように、種結晶無しで合成し、シリカ蒸着をしないMFI膜では透過速度が9つの試料で 10<sup>-10</sup>~10<sup>-8</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> の範囲に分布していた。これは調製の再現性が低いことを示している。また、透過速度比は 1 に近く分離性能は見られなかった。20 h 程度 CVD をした試料では *m*-, *o*-キシレンの透過速度が抑えられ分離性能が発現した。しかし、種結晶無しの調製では透過速度が試料ごとにばらつき、長時間 CVD を行っても選択性がでないサンプルもあった。一方、種結晶有りで合成したサンプルでは、シリカを蒸着しないMFI膜のキシレン異性体透過速度は 10<sup>-11</sup>~10<sup>-9</sup> mol m<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup> Pa<sup>-1</sup> の範囲におさまった。また、

蒸着時間 5 h 以下では選択性は発現しなかった。しかし、蒸着時間 10 h 以上で *m*-, *o*-キシレンの透過速度が検出されなくなり、同時に *p*-キシレンの透過速度がやや増大することによって選択性が発現した。

- 1) G. Xomeritakis, S. Nair and M. Tsapatsis, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2000**, **38**, 61.
- 2) 矢吹, 鈴木, 中村, 富田, 20 ゼオライト研究発表会, B13 (2004).
- 3) M. Niwa, H. Itoh, S. Kato, T. Hattori and Y. Murakami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1982, 819.
- 4) H. A. Begum, N. Katada and M. Niwa, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2001**, **46**, 13.

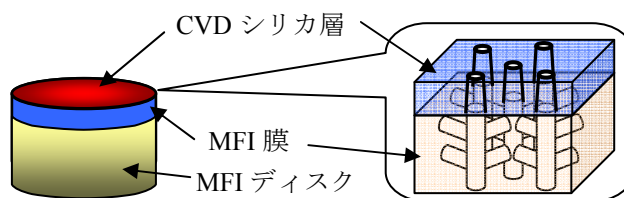


図1 シリカ蒸着 MFI 膜のモデル図

表1 MFI 膜のキシレン異性体の透過速度

種結晶	シリカ 蒸着時間 /h	キシレン透過速度/ 10 <sup>-9</sup> mol m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> Pa <sup>-1</sup>			透過速度比	
		p-	m-	o-	p-/m-	p-/o-
無し	0*	0.38-80	0.26-75	0.25-81	0.8-2.9	0.7-1.5
無し	3	3.2	1.1	1.8	3.0	1.8
無し	19.5	3.8	0.16	0.20	24	19
無し	22	4.8	0.71	1.3	6.7	3.7
無し	25	5.3	5.2	5.4	1.0	1.0
無し	27	41	35	41	1.2	1.0
無し	61	1.0	0.51	0.74	2.0	1.4
無し	70	0.52	0.37	0.37	1.4	1.4
有り	0**	0.064-1.6	0.048-1.4	0.057-2.0	1.2-1.3	0.8-1.1
有り	1	0.18	0.21	0.20	0.9	0.9
有り	3	0.12	0.12	0.14	1.0	0.9
有り	5	0.15	0.13	0.16	1.2	1.0
有り	10	1.1	<0.017	<0.016	>64	>67
有り	10***	1.5	<0.013	<0.012	>116	>122
有り	21	0.54	<0.013	<0.013	>41	>43
有り	21***	4.4	<0.034	<0.032	>130	>136

\*: 同条件で調製した9つのサンプルの分布 \*\*: 同条件で調製した2つのサンプルの分布 \*\*\*: 選択性が一時的なものでないか確認するため、同サンプルで長時間経過後に2回目の透過試験を行った。

\*片田直伸 E-mail: katada@chem.tottori-u.ac.jp

○のざわゆうすけ・まつばらまなぶ・

かただなおのぶ・にわみき



# フィリップサイト(PHI)膜のエステル化反応への応用

(日大工<sup>A</sup>・産総研<sup>B</sup>) 根本雄太<sup>A</sup>・西出利一<sup>A</sup>・井上朋也<sup>B</sup>

長瀬多加子<sup>B</sup>・長谷川泰久<sup>B</sup>・清住嘉道<sup>B</sup>

## 1. 緒言

我々は、耐酸性を有する親水性ゼオライトであるフィリップサイト(PHI)膜を開発し、有機溶剤からの脱水膜として機能することを示してきた<sup>1)</sup>。この機能をエステル化反応の促進に応用することを検討した。エステル化反応において生成水を系外へ除去することで、平衡を移動させて高収率を得ることを目的として、各種カルボン酸のエチルエステル化を行うとともに、反応後のPHI膜の形態観察および化学組成分析などを行い、PHI膜の劣化についても検討したので報告する。

## 2. 実験

**PHI膜の作製** Na:Al:Si:H<sub>2</sub>O=3.3:1:2:56(モル比)の溶液を 200 /4h水熱合成してPHI種結晶を作製した。それを乳鉢で粉碎した後、ムライト支持体(6mm × 70mm)外表面に擦り込んだ。次にNa:Al:Si:H<sub>2</sub>O=1.25:1:2:54(モル比)の二次成長液およびシーディング済みムライト支持体をオートクレーブに入れ、150 /6h水熱合成してPHI膜を得た。

**PHI膜による脱水** 表 1 に示すカルボン酸にエタノールを添加し、全量 30mL でカルボン酸:エタノール=1:1(モル比)の反応液を作製した。その反応液を 40 (酢酸のみ 50 )になるまで加熱撹拌した。その後、触媒としてトリフルオロメタンスルホン酸スカンジウム((CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sc) 0.2gを添加して反応を開始した。反応開始 23 時間後に、反応液にPHI膜を浸漬し、浸透気化分離(PV)を行った。

## 3. 結果と考察

**脱水の効果** エステル化反応を行いながらPHI膜により脱水することでのエステル促進効果を調べた。PHI膜による脱水の効果を表 1 に示す。いずれの反応液においてもPHI膜により脱水することでカルボン酸のエステルへの転化率は向上した。

**PHI膜のPV性能** エステル化反応時におけるPHI膜のPV性能を調べた。反応液中の水の濃度に対する水の透過流束および水選択性を図 1 および 2 に示す。反応液中の水の濃度が希薄になるにつれ水の透過流束は減少した。また、反応液中の水の濃度が希薄になるにつれエステルの透過が増加し、水選択性は低下した。以上の結果より、PHI膜のPV性能は、反応液中の含水量に依存すると考えられる。また、用いる基質にも依存することがわかった。

**EDXによる元素分析** エステル化反応前に比べエステル化反応後の水の透過流束および水選択性は低下した。カルボン酸および触媒による膜の劣化が考えられたため、EDXにより膜の表面および断面の元素分析を行った。なお、(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Scの影響を調べるため、(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sc水溶液に浸漬した膜についても検討した。その結果、エステル化反応後の膜表面のみSi/Al比が増加していることがわかった。このことから、エステル

化反応後の膜の表面のみカルボン酸により脱Alが起きていると考えられる。次に、Na/Al比についても同様に検討した。その結果、エステル化反応後および(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sc水溶液に浸漬した膜のNa/Al比は、表面および断面ともに減少した。以上の事実から、エステル化反応後の膜は、カルボン酸および触媒により、膜内部までプロトン交換が起きていると考えられる。すなわち、エステル化反応後の膜のPV性能が低下する要因は、膜表面の脱Alおよびプロトン交換であると考えられる。

Table.1 Reaction results of PV assisted ester condensation

R.COOH	Conversion (%)		Time (h)
	Without PV	With PV	
Ethanoic acid	74	91	100
Propanoic acid	73	96	95
Butanoic acid	69	90	96
Pentanoic acid	62	87	76
Hexanoic acid	88	98	94
Cyclohexane carboxylic acid	64	88	96

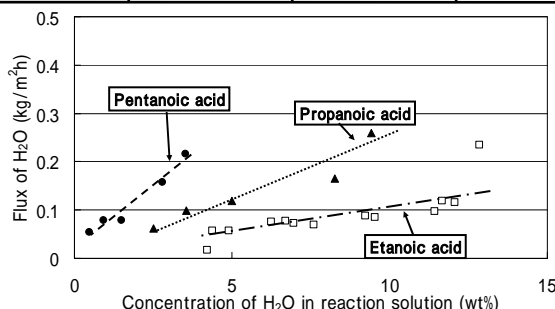


Fig.1 Relationship between H<sub>2</sub>O in reaction solution and Flux of H<sub>2</sub>O during PV assisted ester condensation reaction at 313K(ethanoic acid 323K)

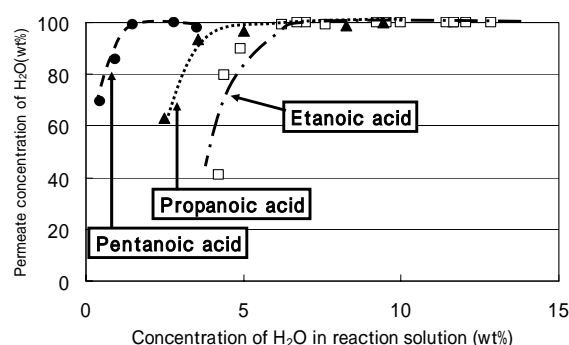


Fig.2 Relationship between H<sub>2</sub>O in reaction solution and permeate concentration of H<sub>2</sub>O during PV assisted ester condensation reaction at 313K (ethanoic acid 323K)

1) 第 21 回ゼオライト研究発表会 B37

清住嘉道 E-mail:kiyozumi-y@aist.go.jp

ねもとゆうた・にしでとしかず・いのうえともや  
ながせたかこ・はせがわやすひさ・きよずみよしみち

# ZSM-5 膜の高温ガス透過分離特性

(早大理工<sup>A</sup>・早大理工総研<sup>B</sup>) ○澤村健一<sup>A</sup>・泉 輝明<sup>A</sup>・高田光子<sup>A</sup>  
関根 泰<sup>A,B</sup>・菊地英一<sup>A,B</sup>・松方正彦\*<sup>A,B</sup>

## 1. 緒言

無機ミクロ多孔性材料であるゼオライトは、有機高分子と比較して高温、高压下で安定な分離膜材料として期待されている。A 型ゼオライトは強い親水性を示すことから、アルコールの脱水用分離膜として 1998 年よりすでに工業的に実用化されている。いっぽうで、A 型ゼオライト膜ではガス透過を行うと Knudsen 拡散となることが一般的で、かつ耐酸性、耐熱性に乏しい。したがって、ゼオライトの分子ふるい作用、ミクロ細孔への吸着の強さの差異、といったゼオライト独特の物性を十分に発揮できる膜の開発が望まれる。また、ゼオライトは、耐熱性、耐圧性に優れているため、現行の A 型ゼオライト膜が抱える問題点、すなわち 150°C 程度より高い温度で膜にクラックが入る、あるいは透過選択性が出ないといった点が、他種のゼオライトを用いることにより克服されれば、さまざまな分離場としての可能性が十分に見込まれる。

例えばメタノール合成のような反応率が平衡に制約される反応は、未反応の原料をリサイクルする必要がある。生成物であるメタノール・水を 200°C を越えるメタノール合成系から高選択的に分離することができれば熱力学平衡による制約から解放されるため、平衡の移動による単流収率の向上、未反応ガスリサイクル時の昇圧に要する動力削減、複雑なリサイクルプロセスの簡略化による反応器のコンパクト化により、高収率かつ省エネルギーなプロセスとなると期待される。

そこで本研究では、高い耐熱性を有する ZSM-5 ゼオライトに着目し、二次成長法による ZSM-5 の緻密な薄膜化とその高温ガス透過分離特性の検討を行った。

## 2. 実験

多孔質アルミナ管支持体上に種結晶塗布し、2 次成長法により Na<sup>+</sup>-ZSM-5 薄膜を合成した。まず Na<sup>+</sup>-ZSM-5 種結晶 (Si/Al=ca. 12) のスラリー (濃度 2.4 g l<sup>-1</sup>) に支持体を浸漬し、ディップコーティングにより支持体上に種結晶を塗布した。その後 50°C で 4 h 熟成させた原料 (10Na<sub>2</sub>O:0.15Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:36SiO<sub>2</sub>:1200H<sub>2</sub>O) を用いて、180°C、12 h、水熱合成法により結晶化を行い製膜した。

合成後、膜をモジュールに取り付け、そのまま 300°C、にて乾燥させた。その後所定の温度、圧力、供給ガス組成にてガス透過分離試験を行った。膜構造は FE-SEM, XRD, TEM-EDX およびポロシメトリーにより検討した。また、各透過試験条件における膜の吸着状態を検討するため、膜と同等の Si/Al 比をもつ Na<sup>+</sup>-ZSM-5 粉末に対するメタノール、水の吸着量を測定した。測定には Tapered Element Oscillating Micro-balance (TEOM) を用いた。

## 3. 結果および考察

### 3.1. ZSM-5 膜構造

Fig. 1 に種結晶塗布前、塗布前後、および結晶化後の FE-SEM 像を示した。ディップコーティングにより、約 100 nm 程度の種結晶が均一に支持体上に塗布されている様子が観察された。水熱合成による結晶化後、支持体表面は intergrowth した結晶により完全に覆われていた。また膜厚はおよそ 2 μm であった。XRD 測定により、生成した結晶は ZSM-5 であることを確認した。また TEM-EDX により膜の Si/Al 比を測定した結果、Si/Al= 約 12 であり、種結晶に用いた ZSM-5 の Si/Al 比とほぼ同じだった。またポロシメトリーの結果からは非ゼオライト細孔の存在は確認されず、調製した ZSM-5 膜が緻密であることが示唆された。

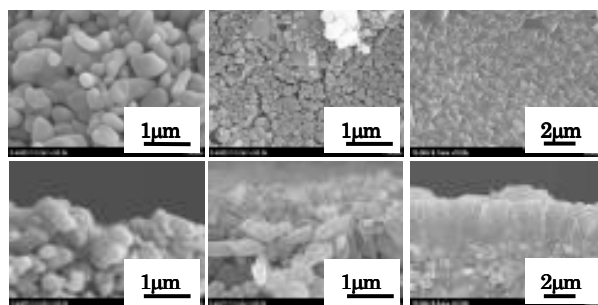


Fig. 1. Typical FE-SEM images; (A) surface of a porous  $\alpha$ -alumina support, (B) cross section of a porous  $\alpha$ -alumina support, (C) surface of a seeded porous  $\alpha$ -alumina support, (D) cross section of a seeded porous  $\alpha$ -alumina support, (E) surface of a Na<sup>+</sup>-ZSM-5 membrane on porous  $\alpha$ -alumina support, and (F) cross section of a Na<sup>+</sup>-ZSM-5 membrane on porous  $\alpha$ -alumina support.

### 3.2. 透過分離性能

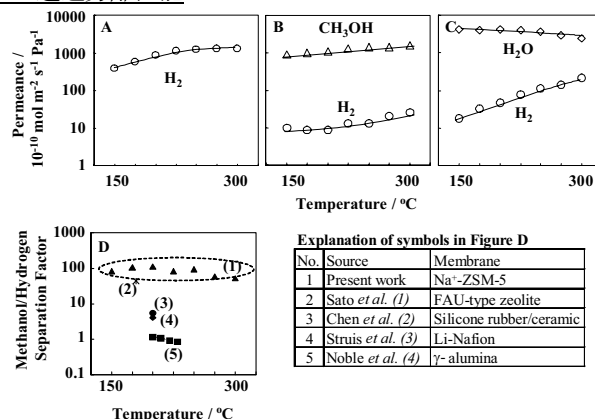


Fig. 2. Permeation and separation performance of a Na<sup>+</sup>-ZSM-5 membrane as a function of temperature. (A) Hydrogen permeance for unary system; the pressure in feed was atmospheric. (B) Methanol and hydrogen permeances for a methanol/hydrogen binary system; the partial pressures in feed were methanol/hydrogen = 50/51 kPa. (C) Water and hydrogen permeances for a water/hydrogen binary system; the partial pressure in feed were water/hydrogen = 50/51 kPa. (D) Comparison of methanol/hydrogen separation performance of the Na<sup>+</sup>-ZSM-5 membrane with previous reports.

Fig. 2 に 150-300°C における  $\text{Na}^+$ -ZSM-5 膜の透過分離試験の結果を示す。メタノールや水が共存することで、水素のような小分子の透過が阻害され、メタノールや水の選択的透過分離が可能であることが分かった。メタノール/水素分離性能について既往の分離膜と比較すると、本研究で合成した  $\text{Na}^+$ -ZSM-5 膜は非常に高い分離性能を示した。

### 3.3. 透過分離機構

金属カチオン種である Na が透過分離性能に与える影響を検討するため、Na 型の ZSM-5 膜を H 型にイオン交換し透過分離性能の比較を行った。その結果、H 型にイオン交換すると水の透過速度が減少し、水素の透過速度が上昇する結果となった。水吸着試験の結果から、Na 型よりも H 型のほうが水吸着量は少なく、そのため H 型の ZSM-5 膜では ZSM-5 細孔内への水の吸着量が減少し、水素の透過の抑制効果が小さくなったと考えられる。また高温ほど Na 型と H 型の差が顕著であり、Na 型では 250°C の高温でも水/水素分離性能を保持したのに対し、H 型では水/水素分離性能を示さなかった (Fig. 3)。これらの結果から、ZSM-5 細孔内の Na カチオンは水の吸着と密接に関係しており、膜の透過分離性能に大きく寄与することが示唆された。

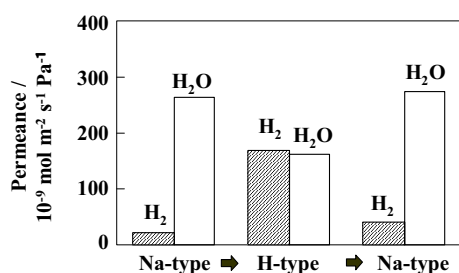


Fig. 3. Effect of Na cation on permeation properties of water and hydrogen for a water/hydrogen binary system through a ZSM-5 membrane at 250°C. The partial pressures in feed were water/hydrogen = 10/91 kPa.

分離性能が発現する理由として、メタノールや水分子などが ZSM-5 細孔内に吸着し水素の透過を抑制することが考えられる。

$\text{Na}^+$ -ZSM-5 膜へのメタノール・水の吸着が水素の透過に及ぼす影響を検討するため、膜の両側からメタノールまたは水蒸気を供給し、メタノールまたは水の吸着平衡状態を保ちつつ水素透過試験を行った。

250°C におけるメタノールまたは水分圧に対する水素透過度 (Fig. 4A) と、実測したメタノール・水の吸着等温線から、 $\text{Na}^+$ -ZSM-5 に吸着したメタノール・水の分子数と水素の透過との関係を求めた (Fig. 4B)。水素透過度は乾燥時に比べ、ZSM-5 ユニットセルあたりメタノールが 10 分子吸着することで約 1/1000 に、また水が 10 分子吸着することで約 1/100 に減少することを見出した。

水に比べメタノールのほうが水素透過抑制効果が大きかったのは、メタノール (0.38 nm) の方が水 (0.30 nm) に比べ分子径が大きく、ZSM-5 細孔内の水素 (0.29 nm) 透過の経路をより閉塞しやすかったためであると思われる。このような極性分子吸着による ZSM-5 細孔の閉塞による水素透過の抑制が、高温での極性分子分離性能の発現に寄与していると推察される。

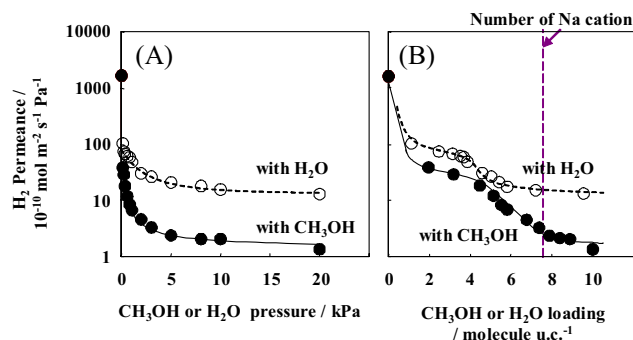


Fig. 4. Effect of methanol or water adsorption on hydrogen permeation through a  $\text{Na}^+$ -ZSM-5 membrane under adsorption equilibrium conditions of methanol or water at 250°C: (A) Methanol or water partial pressure versus hydrogen permeation, (B) Methanol or water loading versus hydrogen permeation.

## 4. 結論

ゼオライトの 1 種である ZSM-5 を、多孔質アルミナ管上に種結晶添加後 2 次成長法を用いて製膜し、メタノール-水-水素の混合ガス分離を試みた。150-300°C の高温で透過実験を行ったところ、緻密な  $\text{Na}^+$ -ZSM-5 膜は小分子である水素の透過をほぼ阻止し、極性分子であるメタノール・水のみを高選択的に透過分離させた。またその分離性能の発現は、 $\text{Na}^+$ -ZSM-5 膜細孔に吸着したメタノールまたは水によって水素透過が抑制されるためと推察された。

## 謝辞

本研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究 (B) (No. 19360368) および文部科学省グローバル COE プログラム「実践的的化学知教育研究拠点」の支援によって行なわれた。

## 引用文献

- 1) K. Sato *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.* **101**, 312 (2007)
- 2) G. Chen *et al.*, *Sep. Purif. Technol.* **34**, 224 (2004)
- 3) R.P.W.J. Struis *et al.*, *J. Membr. Sci.* **113**, 93 (1996)
- 4) R.D. Noble *et al.*, *J. Membr. Sci.* **79**, 123 (1993)

\*松方正彦, FAX: 03-5286-3850, [mmatsu@waseda.jp](mailto:mmatsu@waseda.jp);

さわむらけんいち・いずみてるあき・たかだみつこ・せきねやすし・きくちえいいち・まつかたまさひこ

# 異種種結晶を用いた MER 膜の製膜とその浸透気化特性

(産総研<sup>A</sup>・日大工<sup>B</sup>)○長瀬多加子<sup>A\*</sup>・根本雄太<sup>B</sup>・平野直人<sup>B</sup>・千葉剛伸<sup>B</sup>  
・西出利一<sup>B</sup>・長谷川泰久<sup>A</sup>・清住嘉道<sup>A</sup>

## 1. 緒言

ゼオライト膜は多結晶膜であるが、分子ふるいとして機能し、工業的には LTA 膜がアルコールの脱水濃縮に利用されている。LTA 膜の分離機構については、近年様々な議論がなされ、FTIR-ATR による測定結果からは支持体内部の低結晶性粒子が、また、FIB-TEM による断面観察からは結晶膜内部の粒界や構造欠陥が、水選択性の発現に重要であると考えられている。<sup>1, 2)</sup> 我々は、2 次成長法によって MER の製膜を行い、耐酸性脱水膜としての機能評価を行ってきた。<sup>3, 4)</sup> 本研究では、製膜に際して支持体に塗布する種結晶種が、製膜後の水分離機構へ及ぼす影響を調べるため、種構造の異なる条件で MER 膜の製膜を行い、エタノール・水の透過性能について比較・検討を行った。

## 2. 実験

MER 膜は、ニッケト製 6 mm φ × 6.5 cm のムライト多孔体 チューブを支持体として用い、その外表面に種結晶として MER, CHA 及び Na-PHI<sup>3)</sup> を磨り潰して 3.3-3.6 g/m<sup>2</sup> 塗布した。製膜は Nagase ら(2006)<sup>3)</sup> に従い、2 次成長液の組成(仕込比)を K<sub>2</sub>O: Na<sub>2</sub>O: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: SiO<sub>2</sub>: H<sub>2</sub>O = 0.77: 0.05: 0.8: 1: 44.8 として 140 °C で水熱処理を行った。得られた膜は XRD にて同定し、断面観察及び組成分析は SEM-EDX, TEM にて行った。膜の脱水性能測定はバッチ式浸透気化(PV)装置を用いて行った。透過液を数時間トラップし、透過流束 (Q) はトラップ前後の重量変化から、透過液組成は GC-TCD 分析値から計算した。更に水・エタノール単成分の透過流束について、25, 40, 75 °C にて PV 測定を行った。

## 3. 結果および考察

製膜後の支持体外表面の XRD パターンによると、得られた膜はいずれも MER 膜であった。また、CHA 種由来のピークは認められたが、Na-PHI 種を用いた場合には PHI 構造由来のピークは認められなかった。

図 1 に、MER 種を用いた場合と CHA, Na-PHI 種を用いた場合に得られた膜の断面 SEM 像を示す。いずれも、結晶膜部位は MER 結晶がブロッコリー状に並んだ構造をしている。CHA, Na-PHI を用いた場合、ブロッコリー状 MER 膜と支持体との境界近傍は MER 種を用いた場合と比べてより粗粒で空隙が多い構造となった。合成時間が長くなるとブロッコリー状膜は結晶化が進んで個々の柱状結晶へと成長し膜の緻密性は低下した。Na-PHI を種結晶とした場合の膜断面の TEM 像によると、ブロッコリー状膜とムライト支持体との間に種結晶の層は特に認められず、粒界はナノサイズの微粒子で埋められている。

95 wt% エタノール水溶液に対する各 MER 膜の PV 特性を測定すると 40 °C において CHA 種を用いた膜では  $\alpha = 1800$ ,  $Q = 0.19 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , NaPHI 種の膜では  $\alpha = 5300$ ,  $Q = 0.07 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  と、MER 種を用いた膜( $\alpha = 660$ ,  $Q = 0.04 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )よりも脱水性能が向上した。

更に PV による水・エタノールの単成分透過曲線(図 3)を比較すると MER 種の膜と比較して、CHA 種の膜では水の透過量が増加した。Na-PHI 種の膜については、親水性膜であるにもかかわらず、エタノールの単成分透過量が水に比べて著しく高くなる現象が認められた。これは、MER や CHA を種にした場合とは全く異なる結果であるが、Nagase ら(2006)<sup>3)</sup> によると Na-PHI 膜でこれと同じ現象が認められる。膜内部に Na-PHI 種の塗布層を認めることができないにも係わらず、透過性能には NaPHI の影響が認められることから、合成液に溶かされて微粒化した PHI 種が MER 膜内部の粒界に沈殿し、MER 膜の PV 特性に影響を与えているのではないかと推測される。

以上の結果から、種結晶が製膜後の特性に重要であることが示唆された。

## 引用文献

- (1) T. Kyotani, et. al., Anal. Sci., **21**, p.321(2005).
- (2) Z. Liu, et. al., Chem. Mater. **2006**, p.922.
- (3) T. Nagase et. al., Clay Science, **12 Suppl. 2**, p.100 (2006).
- (4) T. Nagase et. al., Chem. Lett., **36**, p.594 (2007).

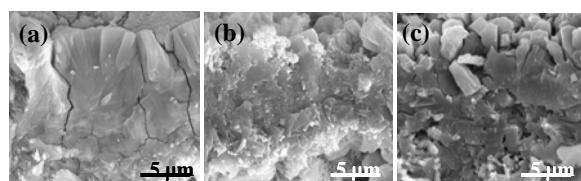


図 1. ムライト多孔質支持体上に 12 時間水熱処理して製膜した MER 膜の断面 SEM 像

(a) MER 種の膜, (b) CHA 種の膜, (c) Na-PHI 種の膜

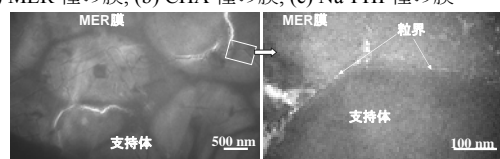


図 2. Na-PHI 種を用い 12 時間水熱処理して製膜した MER 膜の支持体との境界部

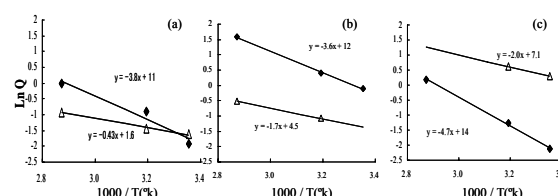


図 3. MER 膜 (12 時間合成) における水・エタノール単成分透過量の温度依存性

(a) MER 種の膜, (b) CHA 種の膜, (c) Na-PHI 種の膜

\*長瀬 多加子 FAX: 022-237-5227, E-mail: [ta.nagase@aist.go.jp](mailto:ta.nagase@aist.go.jp)  
ながせ たかこ・ねもと ゆうた・ひらの なおと・ちば たかのぶ  
にしで としかず・はせがわ やすひさ・きよずみ よしみち

# DDR 型ゼオライト膜の脱水性能

(日本ガイシ) ○谷島健二\*・新野真紀子・中山邦雄・富田俊弘

・吉田修一

## 1. 緒言

有機溶媒中の水分を分離する用途において、LTA 膜が既に商品化されている[1]。脱水性能を示す LTA 膜などのゼオライト膜は Si/Al 比が低いため、強い親水性を有するが、耐酸性に乏しいため酸を含む水溶液からの脱水用途に適さない。一方、DDR 膜は Si/Al 比が高いため、LTA 膜などと比較して耐酸性に優れることが期待できる。筆者らは、これまでに DDR 膜を用いて各種気体の透過試験を行ない、DDR 膜が高い分子ふるい効果を有することを確認している[2]。そのため、DDR 膜を液体分離に用いた場合、分子径の小さな水分子と大きな有機分子との分離を期待できる。本発表では、各種有機溶媒の水溶液における DDR 膜の分離性能、および DDR 膜の耐酸性について調べた結果を報告する。

## 2. 実験

まず、所定量のコロイダルシリカ、エチレンジアミン、水、および構造規定剤である 1-アダマンタンアミン(C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>N)を混合した原料ゾルを調製した。次に DDR 種結晶を塗布したアルミナ多孔質支持体(φ11.8mm チューブ)をフッ素樹脂製内筒付の耐圧容器にセットし、原料ゾルを注いだ後に、水熱合成により DDR 膜を作製した。得られた DDR 膜を温水で洗浄し、乾燥後、大気中 700℃で構造規定剤を燃焼除去した。

DDR 膜の分離性能は、表に示す有機分子の水溶液、試験条件を用いて浸透気化 (PV) 試験にて行なった。

耐酸性は、まず DDR の粉末結晶を用いて調べた。DDR 粉末結晶 100mg を各 50ml の 0.1M 塩酸、1M 塩酸、67wt%酢酸水溶液に入れ、75℃で 48 時間攪拌した。その後、粉末結晶を水で洗浄し、乾燥後に X 線回折により解析した。次に分離性能への影響を調べた。DDR 膜を 67wt%酢酸水溶液に 75℃で 1 時間浸漬し、その前後での 88wt%エタノール水溶液の PV 試験結果を比較した。

## 3. 結果と考察

DDR 膜の分離性能について、各水溶液での PV 試験結果を表に示す。DDR 膜はいずれの水溶液においても水が優先的に透過し、メタノール水溶液を除いて水/有機分子の分離係数は 300 以上であり高い水選択透過性を示した。メタノール水溶液で分離係数が低かった理由は、メタノール分子径が DDR 細孔(0.36×0.44nm)の短径に近く、水分子(0.296nm)と同様、DDR 細孔を透過しやすい分子であるためと考える。一方、エタノール、IPA(2-ブ

ロパノール)、アセトンおよび酢酸は DDR 細孔の長径と同等もしくはやや大きく、DDR 細孔をほとんど透過しないため、分離係数が高かったと考える。これらの結果から、DDR 膜は主に分子ふるい効果によって水/有機分子の分離性能を発現したと考える。

次に、DDR 粉末結晶の耐酸試験結果を図に示す。耐酸試験後の X 線回折パターンはいずれも、試験前と顕著な違いはなく結晶を維持していた。比較のため、LTA の粉末結晶についても同様の試験を試みたが、0.1M 塩酸、67wt%酢酸水溶液いずれにおいても、25℃での 3 分間攪拌により LTA 粉末結晶は溶解した。また、DDR 膜の耐酸試験の結果、DDR 膜は 67wt%酢酸水溶液に浸漬する前後での 88wt%エタノール水溶液の PV 試験で、いずれも水/エタノール分離係数は 1000 以上であり、酢酸による DDR 膜への顕著な影響はなかった。

以上より、酸性水溶液での脱水用途に DDR 膜を適用できる可能性が示された。

表 各水溶液での PV 試験条件および結果

有機分子	分子径 [nm]	有機分子 濃度[wt%]	温度 [℃]	全透過量 [kg/m <sup>2</sup> hr]	水/有機分子 の分離係数
メタノール	0.38	90	50	1.3	2.6
エタノール	0.43	88	75	0.85	1100
IPA	0.436	90	50	0.56	309
アセトン	0.469	90	50	0.67	550
酢酸	0.47	67	75	1.49	338

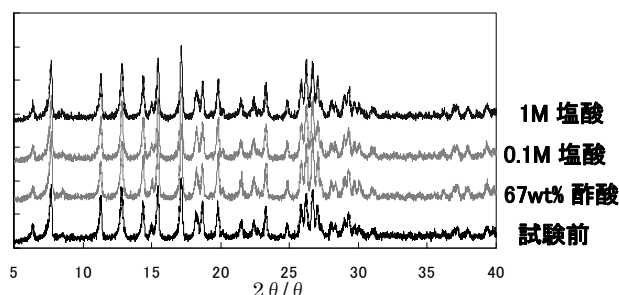


図 耐酸試験前後の DDR 粉末結晶の XRD 結果

[1] A. Julbe, *Stud. Sur. Sci. Catal.*, **157**, (2005)135-160.

[2] T. Tomita *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **68**, (2004)71-75.

\*谷島健二, fax: 052-872-8741, e-mail: yajima@ngk.co.jp  
やじまけんじ・にいのまきこ・なかやまくにお・とみたとしひろ・よしだしゅういち