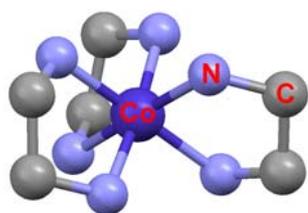


Zeolitic な性質を有するトリスエチレンジアミンコバルト(III) 塩化物結晶の気体吸着挙動と吸着分子が示す物理化学的性質に関する研究

(阪大院理・阪大博物館) 上田 貴洋*

1. 緒言

表題化合物は、 d_6 電子配置を持つ 3 価のコバルトイオンに、二座配位子であるエチレンジアミン(en)が 3 分子配位した正八面体型構造を有するコバルト錯体である (scheme)。エチレンジアミンは、 Co^{3+} に対し配位子場による比較的大きな安定化をもたらす。その結果、この錯体イオンの電子配置は $(t_{2g})^6$ の低スピン状態を取り、基底状態では反磁性を示す。また、立体化学的には配位子であるエチレンジアミン



Scheme
[Co(en)₃]³⁺ の分子構造
($\Lambda(\delta\delta\delta)$ 体)

分子の配位様式によって、2 種類の光学異性体 ($\Delta(\Lambda\Lambda)$ と $\Lambda(\delta\delta\delta)$) が存在し、錯体の光学分割やキラリティーの標準物質として利用されている。このように、[Co(en)₃]³⁺ は典型的な d_6 錯体として、古くから数多くの研究が行われてきた物質のひとつであり、その物理的および化学的性質は非常に詳しく調べられている。

ところが、この物質が分子集合体として示す性質については、これまでほとんど注目されていない。特に、この物質のラセミ体がつくる塩化物結晶は、非常に均一なナノチャンネル構造を持ち、結晶水がその中に水分子の柱 (water nano-column) を形成する (図 1) [1,2]。この水分子は、結晶水でありながら可逆的に吸脱着する、いわゆる Zeolitic water として振舞うことが知られている [3]。これは、 $(\pm)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 結晶が安定な open channel を持つことを示しており、近年注目されている結晶性ナノ細孔材料としての様々な機能を示すことが期待される。

我々は、この点に注目し、この物質における結晶水

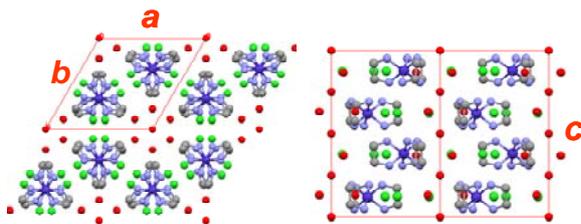


図 1 $(\pm)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造: c 軸投影図 (左), (110) 面からの投影図 (右). 空間群 $P\bar{3}c1$, 格子定数; $a = 1.150 \text{ nm}$, $c = 1.552 \text{ nm}$, $Z = 4$ [1].

の吸着過程における局所構造と特異なカラム構造における水分子集団の物性を調べるとともに、この物質の気体吸蔵能について研究を行ってきた [3-11]。さらに、吸蔵されたゲスト分子のダイナミクスを検討することにより、ゲスト分子に働く分子間相互作用に関する知見を得た。本講演では、これらの結果を概観するとともに、この物質の細孔材料としての可能性について議論する。

2. 結晶水の可逆的な吸脱着挙動とプロトン移動 [4,8]

$(\pm)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ の 1 次元ナノチャンネル内における水分子の局所構造を ¹H MAS NMR で調べたところ、細孔内に吸着した水分子が水素結合により構造化する領域と、比較的自由に運動する領域とが存在することがわかった。動的挙動については、水の吸着により構造化が進み、水分子の並進拡散は抑えられるが、逆に水素結合を介したプロトン移動は起こりやすくなることを明らかにした。この結果より、カラム構造を形成する水分子集合体が、巨視的物性として高いプロトン伝導を示すことが予想される。そこで、粉末試料について、交流伝導度を測定したところ、図 2 に示すような、電気伝導性を示すことがわかった。この伝導度は、試料雰囲気相の相対湿度に大きく依存することから、チャンネル内の水分子が関与するプロトン伝導と考えられる。

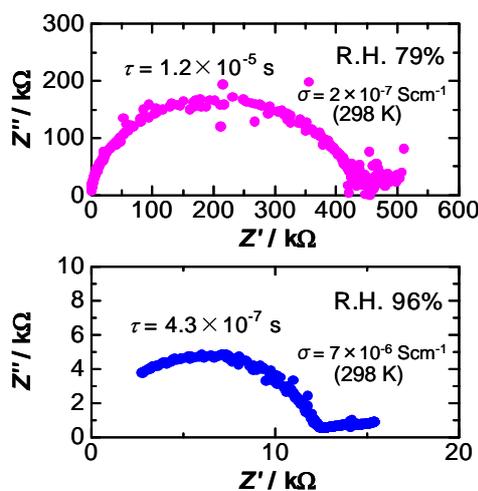


図 2 $(\pm)\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Cl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 粉末試料に対する Cole-Cole プロットとその相対湿度依存性 (ペレットは、直径 11.1 mm, 厚み 0.88 mm の円盤状)。

3. (±)-[Co(en)₃]Cl₃ 結晶の気体吸蔵能 [10]

(±)-[Co(en)₃]Cl₃ 結晶では、1次元ナノチャンネル構造を保持したまま、結晶水が脱離する。さらに、その1次元ナノチャンネルには、Ar や Xe などの希ガスや O₂, CH₄, CCl₄, EtOH, C₆H₆ といった小さな分子をはじめ、炭素数が 10 までの *n*-アルカンやアルキルアルコール、アミン類など様々なゲスト分子を吸蔵することを見出した。図 3 にベンゼン分子を吸蔵した (±)-[Co(en)₃]Cl₃ の結晶構造を示す。ベンゼン分子は、分子面がチャンネル軸と直交する配向で吸蔵される。ベンゼンの吸蔵によって、結晶格子は無水物に比べ、*a* 軸方向に約 0.9%伸張した。さらに、ゲスト分子によっては、*a* 軸が最大 6.5%伸張した。これは、この物質の細孔がゲスト分子の大きさに応じて変化することを示しており、この物質がイオン結晶でありながら、気体吸蔵能を有する 1次元ナノ細孔材料となることを示唆している。

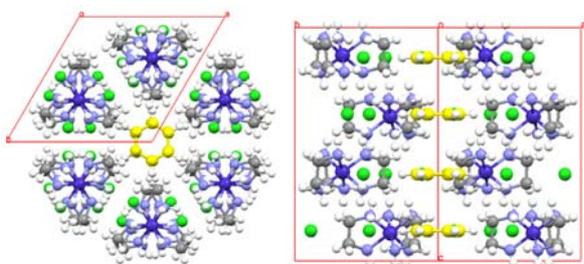


図 3 (±)-[Co(en)₃]Cl₃·*n*C₆H₆ の結晶構造: *c* 軸投影図 (左), (110)面からの投影図(右). 空間群 $P\bar{3}c1$, 格子定数;*a* = 1.08427 nm, *c* = 1.5406 nm, *Z* = 4 [10].

4. (±)-[Co(en)₃]Cl₃ に吸蔵された鎖状分子のダイナミクスと分子間相互作用 [5, 11]

(±)-[Co(en)₃]Cl₃ に吸蔵された *n*-アルカンの分子運動を、²H NMR および ¹³C CP/MAS NMR 法を用いて調べた。(±)-[Co(en)₃]Cl₃ 結晶がつくるナノチャンネル

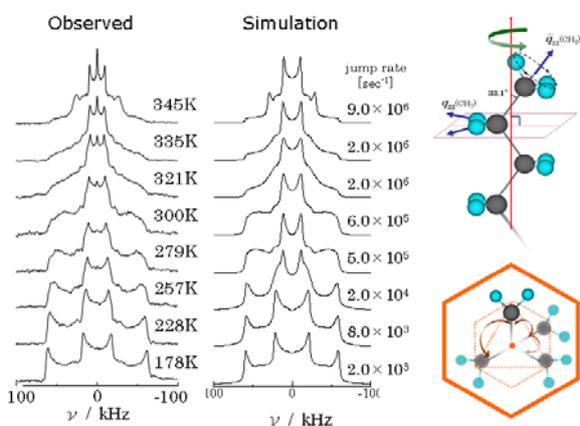


図 4 (±)-[Co(en)₃]Cl₃ のナノチャンネルに吸蔵された *n*-decane-*d*₂₂ の ²H NMR スペクトルと予想される運動モード(分子長軸周りの再配向運動)[5].

の細孔径はおよそ 0.58 nm であり、*n*-アルカン分子を all trans のコンフォメーションを保持したまま収容する。図 4 に *n*-decane-*d*₂₂ に対する ²H NMR スペクトルの温度変化を示す。この線形は all trans の *n*-decane-*d*₂₂ が、その長軸周りに回転運動を行なうモデルによって説明できる。相間時間の温度変化から求めた活性化エネルギーは 32 kJmol⁻¹ であった。これは、炭素 1 個当たりの活性化エネルギーに換算すると約 3 kJmol⁻¹ であり、他のゼオライトでの値 (1.6 kJmol⁻¹) に比べて大きく、(±)-[Co(en)₃]Cl₃ 結晶のナノチャンネルが、アルカン分子にとって、比較的窮屈な環境であることを示唆している。

以上のように、(±)-[Co(en)₃]Cl₃ 結晶はイオン結晶でありながら、結晶水の可逆的な吸脱着挙動を示すとともに、その open channel に気体分子を吸蔵できるミクロ細孔材料となることが明らかとなった。今後、多様なゲスト分子と組み合わせることによって新しい機能の発現が期待できる。

参考文献

- [1] K. Nakatsu, Y. Saito, H. Kuroya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **29**, 428-434 (1956).
- [2] P. A. Whuler, C. Brouty, P. Spinat, P. Herpin, *Acta Cryst. Sect. B* **31**, 2069-2075 (1975).
- [3] H. Chihara, K. Nakatsu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **32**, 903-908 (1959).
- [4] T. Ueda and N. Nakamura, *Z. Naturforsch.*, **55a**, 362-368 (2000).
- [5] N. Nagaoka, T. Ueda, and N. Nakamura, *Z. Naturforsch.*, **57a**, 435-440 (2002).
- [6] T. Ueda, T. Eguchi, N. Nakamura, and R. E. Wasylshen, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 180-185 (2003).
- [7] T. Ueda, G. M. Bernard, R. McDonald, and R. E. Wasylshen, *Solid State Nucl. Magn. Reson.*, **24**, 163-183 (2003).
- [8] T. Ueda, N. Nakamura, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13681-13687 (2003).
- [9] D. N. Sears, R. E. Wasylshen, and T. Ueda, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 11120-11127 (2006).
- [10] S. Takamizawa, T. Akatsuka, T. Ueda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1689-1692 (2008).
- [11] T. Ueda, N. Nagaoka, T. Eguchi, and N. Nakamura, *Micropor. Mesopor. Mater.*, in press.

*上田貴洋, FAX: 06-6850-5785,

E-mail: ueda@museum.osaka-u.ac.jp

うえだたかひろ

モルデナイトに吸着したトリメチルホスフィンオキシドの 固体NMR測定

(産総研計測フロンティア) ○林 繁信*

1. 緒言

近年、硫酸等の酸触媒を代替する固体酸触媒の開発が精力的に行われている^{1,2)}。酸性質を評価し、酸点を特定することは、固体酸触媒の開発に大きく貢献すると考えられる。酸性質を評価するために、NH₃-TPD法がよく用いられている。また、プローブ分子を用いてFT-IRスペクトルを測定することも行われている。

本研究では、NMR法を用いた。NMRでは原理的に定量性が期待できる。プローブ分子としてトリメチルホスフィンオキシド(trimethylphosphine oxide; TMPO)を用い、対象としてゼオライトを取り上げた。

2. 実験方法

触媒学会のモルデナイト参照触媒JRC-Z-HM10、HM15、HM20を用いた。空气中、535°Cで焼いた後、既知量のTMPO/CH₂Cl₂溶液を加えた。3日間放置した後、真空引きして溶媒のCH₂Cl₂を除去した。これらの操作は窒素ガス下で行い、MASローターへの試料の充填も窒素ガス下で行った。

¹H MAS NMRはBruker MSL400(共鳴周波数400.13 MHz)、³¹P MAS NMRはBruker ASX400(161.98 MHz)を用いて測定した。

3. 結果と考察

図1に、¹H MAS NMRスペクトルを示した。8.9 ppmと1.8 ppmに比較的シャープなピークがあるが、大部分

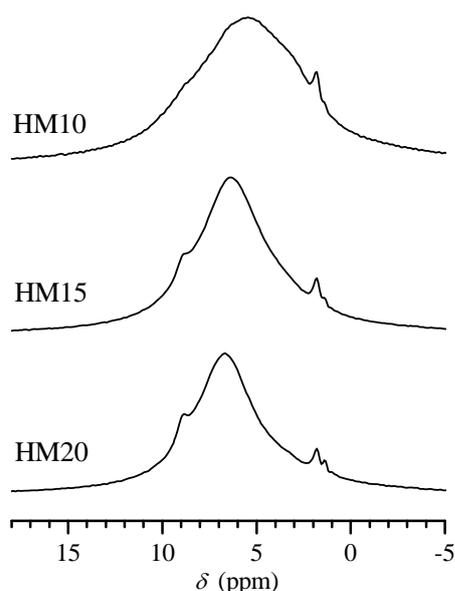


図1. モルデナイト試料の¹H MAS NMRスペクトル
(試料回転数: 12 kHz)

は非常にブロードなピークが占めている。そのピーク的位置は、HM10(5.6 ppm)、HM15(6.4 ppm)、HM20(6.7 ppm)とSi/Al比の増加とともに高周波数側へシフトし、平均酸強度が増加していることを示した。

図2に、TMPOを吸着させたモルデナイトの³¹P MAS NMRスペクトルを示した。HM20において、78、67、62、56、48 ppmにピークが確認できた。HM15、HM10においてもほぼ同位置にピークが確認されたが、低周波数側の相対ピーク強度が増大していた。³¹PスペクトルにおいてもSi/Al比の増加とともに高周波数側へシフトし、平均酸強度が増加していることを示した。なお、56 ppmのピークはサイドバンドを伴った非常にシャープなピークであり、モルデナイト上の酸点とは無関係と考えられる。

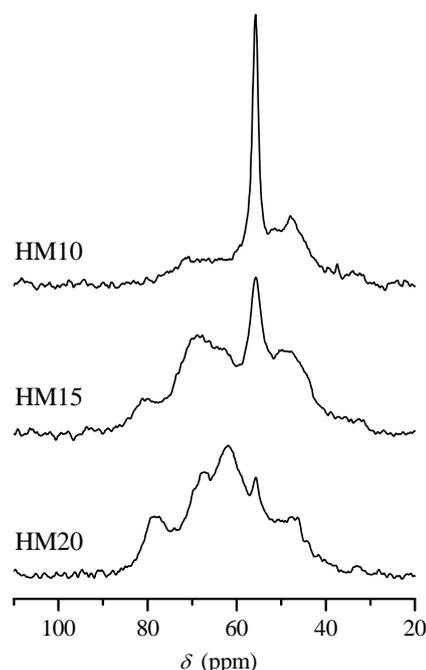


図2. TMPOを吸着させたモルデナイト試料の³¹P MAS NMRスペクトル(試料回転数: 10 kHz)

参考文献

- 1) A. Takagaki, M. Sugisawa, L. Darling, J. N. Kondo, M. Hara, K. Domen, S. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 5479 (2003).
- 2) M. Toda, A. Takagaki, M. Okamura, J. N. Kondo, S. Hayashi, K. Domen, M. Hara, *Nature*, **438**, 178 (2005).

* 林繁信 FAX: 029-861-4515 E-mail: hayashi.s@aist.go.jp

はやし しげのぶ

フオージャサイト型ゼオライトに吸着した水と

フタル酸ジエチルの固体NMR

(横浜市大院理 A・横浜市大理 B・東電大工 C)

○森田智博 A・本多 尚 A,B,*・薬師洋三 B・石丸臣一 C

1. 緒言

これまで我々は、Si/Al 比が 1.2、2.2 のフオージャサイト型ゼオライト(FAU)を用いてフタル酸ジエチル(DEP)がどのような条件のゼオライトに吸着しやすいか調べてきた。その結果、FAU 中のアルカリ金属イオンの種類と吸着状態の間に相関関係があることを明らかにした。

2. 実験

本研究では、Si/Al 比が異なる 3 種類の FAU を合成し、DEP の吸着状態と Si/Al 比の関係を調べた。文献¹⁾を参考にして、3 種類(Si/Al = 1.0, 1.7, 3.5)の FAU を合成した。得られた結晶の構造解析を行うために、粉末 X 線回折と ²⁹Si MAS NMR 測定を行った。また、包蔵水と DEP の吸着状態を調べるために ¹H MAS NMR 測定を行った。さらに、陽イオン交換、脱水を行い、DEP の吸着状態を調べた。

3. 結果および考察

各 FAU の ²⁹Si MAS NMR スペクトルの相対面積比から、Si/Al は 1.0、1.7、3.5 であることが明らかになった。

FAU の ¹H MAS NMR 測定の結果を図 1 に示す。ここで、図中の略記号は、陽イオンの種類と Si/Al 比を表わしている。4 ~ 6 ppm に観測された信号は FAU 中の包蔵水に帰属できた。なお、0 ppm 付近のピークは内部標準のシリコンゴム(0.12 ppm)の信号である。図 1 から、Na1.2 を除いて、Si/Al 比が小さいほど低磁場側に信号が観測された。この原因として、Si/Al 比が小さいほど、陽イオンの密度が大きくなり、スーパーケージ表面の極性が大きくなることが考えられる。

次に、陽イオン交換した場合の ¹H MAS NMR スペクトルを図 2 に示す。図 2 から、包蔵水のケミカルシフトは、Na 型 FAU までは陽イオン半径が大きくなるにつれて高磁場シフトし、それ以降イオン半

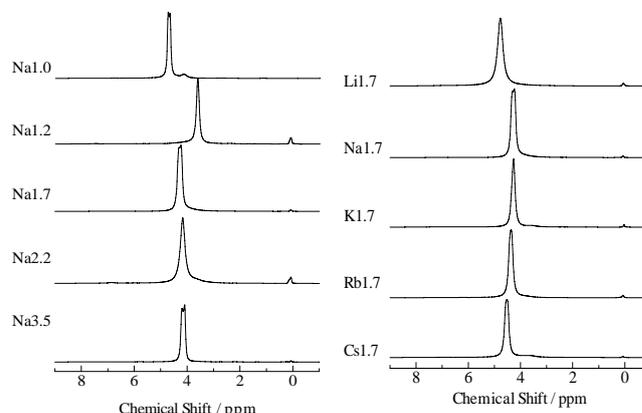


図 1 Na 型 FAU の

¹H MAS NMR スペクトル

径が大きくなると低磁場シフトした。

次に、DEP 吸着後の各 FAU の ¹H MAS NMR スペクトル(拡大図)を図 3 に示す。1 ~ 2 ppm 付近に観測された信号は DEP のメチル基、6 ~ 8 ppm の信号は DEP のベンゼン環であると考えられる。図 3 から Si/Al 比の大きい FAU で DEP と考えられる

スペクトルが観測された。これは、Si/Al 比が大きいほど親水性が低いので、水の吸着が弱いことが一因と考えられる。本発表では FAU に含まれる陽イオン種と DEP 吸着の相関関係についても言及する。

1) H.Robson, "Verified syntheses of zeolitic materials", Elsevier Science Ltd.(2001).

*本多 尚, TEL: 045-787-2393,

E-mail: hhonda@yokohama-cu.ac.jp,

もりたともひろ・ほんだひさし・やくしようぞう・いしまるしんいち

図 2. 各陽イオン型 FAU の

¹H MAS NMR スペクトル

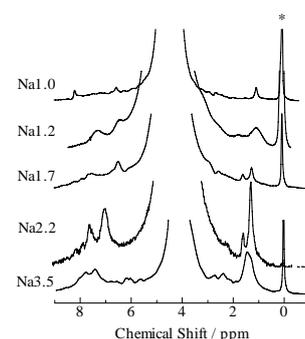


図 3 DEP を吸着させた各 FAU の ¹H MAS NMR スペクトル(拡大図)

QCM を用いた金属錯体内包ゼオライトの揮発性分子に対する吸着特性の観測

(名工大院工) ○澤木琢*・大畑奈弓・猪股智彦・船橋靖博・小澤智宏・増田秀樹

1. 緒言

ゼオライトへの有機分子の固定化による特性の付加に関する研究はこれまで数多く報告されている^{1,2)}。特にホージャサイト型ゼオライトにおいては、出入り口が内部よりも狭いケージ型の細孔を持つことや、イオン交換能を有することから、遷移金属錯体を内包させる担持体として用いられてきた³⁾。しかし金属錯体の内包によるゼオライトの吸着能の変化を詳細に検討した例は少ない。

そこで本研究では金属錯体内包ゼオライト (CoPc-X, Fig. 1) の吸着特性を詳細に検討するため QCM (Quartz Crystal Microbalance) 法を用いた。QCM 測定では錯体内包ゼオライトの基質吸着特性や基質との反応をナノグラムレベルで追跡することが可能である⁴⁾。本研究では、CoPc-X と NaX を固定化した QCM チップを用い、揮発性有機分子であるトルエンやアセトアルデヒド等の吸着特性を検討した。

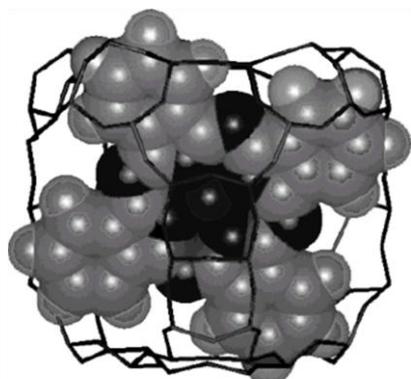


Fig. 1. Schematic structure of CoPc-X.

2. 実験

CoPc 内包ゼオライト (CoPc-X) は既報により合成した⁵⁾。同定は各種分光法 (EDX, UV-vis, 反射 UV-vis)、元素分析及び窒素吸着測定により行った。

各ゼオライトの QCM チップへの固定化は以下の方法で行った。NaX 及び CoPc-X (100 mg) を水 100 ml にそれぞれ懸濁させ、2 時間超音波を照射した。更に 30 分間超音波破碎機にかけて微細化した。微細化した NaX 及び CoPc-X (1 mg) にミリ Q 水 1 ml と THF 1 ml を加え、10 分間超音波を照射し懸濁させた。この懸濁液を濃硝酸及びピランハ溶液 ($H_2SO_4/H_2O_2 = 7/3$) により洗浄した QCM チップ (10 MHz AT-cut quartz) にマイクロピペットを用いて滴下し、自然乾燥させることで NaX 及び CoPc-X を固定化した。

3. 結果と考察

NaX 懸濁液を QCM チップの金表面に 20 μ l ずつ 140 μ l まで滴下した時の周波数変化を測定したところ、滴下量と周波数変化に相関が認められた (Fig. 2)。この結果より、懸濁液の滴下による QCM チップへのゼオライトの固定化とその担持量の調整が可能であることがわかった。

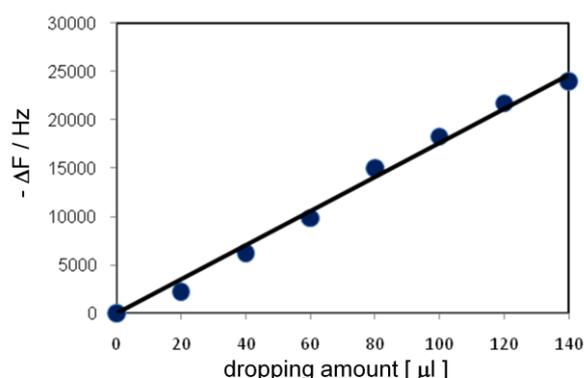


Fig. 2. Frequency dependence on the amount of NaX suspended on QCM tip.

得られた QCM チップを用いて水の吸脱着実験を行ったところ、水の吸着によって周波数が減少し、再び乾燥させることで周波数が増加したことから、QCM 測定によってゼオライトの水分吸着能をモニターできる事が示唆された。

同様にして揮発性有機分子であるトルエンやアセトアルデヒドに対する NaX 及び CoPc-X の吸着挙動を検討した結果、錯体内包の効果と思われる吸着挙動の違いが観測されたので報告する。

4. 参考文献

- 1). S. Jana et al., *Langmuir*, **2007**, 23, 2492.
- 2). I. Pellejero et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2007**, 46, 2335.
- 3). S. Ray et al., *Inorg. Chem.*, **2003**, 42, 1711.
- 4). S. Mintova et al., *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 901.
- 5). T. Yamamoto et al., *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2006**, 10, 920.

*澤木琢

Fax : 052-735-5209

E-mail : chm15078@stn.nitech.ac.jp

さわきたく・おおはたなゆみ・いのまたともひこ・ふなはしやすひろ・おざわともひろ・ますだひでき

アルカリ金属イオン交換 X 型ゼオライトにおける ナフタレンの吸着状態

(防衛大応化) 近藤永樹・水津 良・○西 宏二*・神谷奈津美・横森慶信

1. 緒言

X, Y 型ゼオライトの supercage 内部では, 強い静電場が形成され, 極性の高い反応場として利用可能である. またイオン交換により supercage 内に各種の金属カチオンを置換することで, supercage 内の空間体積や静電場などを制御することができる. これまでアルカリ金属カチオン種の光化学反応への影響は詳細に検討され, supercage 内に吸着したナフタレン分子のケイ光およびリン光スペクトルは, 交換カチオン種によって大きく異なることが見出されている [1]. 本研究では, 細孔内において交換カチオンの影響を受けたナフタレン吸着種の幾何学的な構造について単結晶 X 線解析法を用いて検討した.

2. 実験

X 型ゼオライトの単結晶は文献 [2] に従って水熱合成した. 得られた結晶を, アルカリ金属塩化物の水溶液を用いて室温にてイオン交換した. イオン交換したゼオライト試料へのナフタレンの吸着は, 真空系吸着装置を用いて行った. 得られた結晶を単結晶 X 線回折装置で解析した.

3. 結果と考察

ナフタレンを吸着した Cs-X ゼオライトでは, 単位胞に複合格子である面心格子 F を選んだ場合, 消滅則から推定される空間群は $Fd-3m$, $Fd-3$, $Fddd$ があり, どれもゼオライト骨格と交換カチオンの構造は精度よく得られた. しかし対称性の高いこれらの空間群では吸着ナフタレンと思われる原子の温度因子が大きい上に, その占有率が 1.0 以上の値となり, 分子の存在を再現できなかった. そこで単純格子 P を仮定し, 消滅側から推定される $P-1$ の空間群を用いて解析を行い良好な結果を得た.

表 1 に示すように, FAU 構造中の一般的なカチオンサイトとして提案されている site I, I', II, II', III にカチオンの存在が認められた. 吸着ナフタレン分子と直接相互作用する可能性のある site II および III の Cs^+ 占有率はそれぞれ 0.61, 0.23 であった.

図 1 に Cs-X ゼオライトに吸着したナフタレンの構造を示す. ナフタレン分子は, supercage 内部の site III の位置に吸着しており, その占有率は 0.49 であった. 同じ site III の Cs^+ とディスオーダーで存在すると考えられる. Na-Y 型ゼオライトに BTX 類を吸着させた場合, site II の Na^+ に π 配位する形で分子が吸着していることが報告されているが [3], これらの結果とは明らかに異なる吸着位置であった. Na^+ に比べ Cs^+ のイオン半径が大きく, 同じ site II 位置でも Cs^+ は supercage 内側に大きく張り出して存在する. このためナフタレン分子が site II の Cs^+ に対して π 配位する形を取れないと推測される.

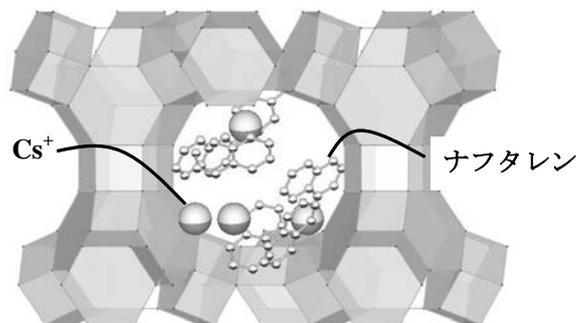


図 1 Cs-X ゼオライト supercage 中に吸着したナフタレン分子と site II 位置の Cs^+

参考文献

- [1] V. Ramamurty *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 2870 (1992)
 [2] J. Warzywoda *et al.*, *J. Crystal Growth*, **204**, 539 (1999)
 [3] G. Vitale *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 4559 (1997)

* 西 宏二 FAX: 046-844-5901

E-mail: knishi@nda.ac.jp

こんどうひさき・すいづりょう・にしこうじ・かみやなつみ・よこもりよしのぶ

表 1 空間群と解析結果

空間群	格子定数		解析精度			占有率					ナフタレン
	(Å)	(deg)	R1	S	Mean (shift/esd)	site I (Na^+)	site I' (Na^+)	site II (Cs^+)	site II' (Cs^+)	site III (Cs^+)	
$Fd-3m$	24.8966	90	0.079	1.037	0.159	0.75	0.63	0.61	0.25	0.27	>1.0
$Fd-3$	24.8966	90	0.082	1.075	0.243	0.73	0.51	0.61	0.26	0.24	>1.0
$Fddd$	24.8950	90	0.088	1.039	0.168	0.82	0.60	0.60	0.24	0.26	>1.0
	24.8984										
	24.8936										
$P-1$	17.6036	60.005	0.093	1.030	0.058	0.76	0.57	0.61	0.25	0.23	0.49
	17.6058	60.006									
	17.6023	60.003									

多孔性有機金属錯体へのエネルギー-気体吸着

(豊橋技科大工) 松本明彦*, 伊藤武志

1. 緒言

多孔性有機金属錯体は、金属イオンと有機配位子の集積により構成される規則的な骨格を有し、金属イオン、配位子の多様性と配位様式により骨格の柔軟性を変化させることが出来る。例えばMOF-5(IRMOF-1) $[Zn_4O(BDC)_3]$ (BDC = 1,4-benzene dicarboxylate) は硬いジャングルジム型骨格を有し、高い気孔率と比表面積を持つものに対して、有機銅錯体であるLPC $[Cu(bpy)(BF_4)_2]bpy$ (bpy:4,4'-bipyridine)は、*ab*面に二次元網目状に成長した配位錯体結晶が*c*軸方向に緩く積層した、柔らかい骨格を持つ。LPCの*ab*面の網目幅は0.77nmでマイクロ細孔となり得るが、二次元網目が1/2周期ずれて積層するために網目と相隣するシートの金属イオンと重なり多孔性を示さない。しかし、一定の圧力以上の気体と接触すると、層間が押し広げられ、気体分子が拡散し吸着する(ゲート型吸着)。本研究は、MOF-5およびLPCのメタン吸着を低温・高圧条件下での吸着マイクロカロリーメトリーにより調べ、骨格構造の柔軟性による吸着挙動を比較するとともに吸着エネルギー的な解析を行った。

2. 実験

MOF-5はテレフタル酸、硝酸亜鉛4水和物をジエチルホルムアミド中で還流して合成した。¹⁾ LPCは四フッ化ホウ酸銅水和物と4,4'-ピリジンのメタノール溶液を還流した後、ろ過し、そのろ液にジクロロメタン蒸気を通じて得られる沈殿を加熱脱水して得た。²⁾ メタンの吸着マイクロカロリーメトリーは、高圧・低温条件下で測定が可能な容量法吸着ラインに直結した双子型微小熱量計を作成して、それぞれ203, 243, 298Kで行った。

3. 結果と考察

窒素吸着測定の結果、MOFの比表面積は3550m²/g、細孔容量は1.18mL/gであった。LPCは、図1の吸着等温線に示すように相対圧(*P*/*P*₀)0.35以下ではほとんど吸着が起こらず、*P*/*P*₀ = 0.35以上で急に吸着が起きるゲート型吸着を示した。203Kにおける高圧メタン吸着等温線を測定した結果(図2)、MOF-5は平衡フガシティー(*f*)の増加とともに表面過剰量が増加するのに対して、LPCは*f* < 0.5 MPaでは吸着が観測されず、*f* = 0.5 MPaで突然吸着が起きるゲート型吸着を示した。*f* = 3MPaのときのMOF-5とLPCへのメタンの表面過剰量は、それぞれ29, 15mmol/gであった。このときのMOF-5細孔内のメタン密度を、表面過剰量と細孔容量から見積もると0.4g/mLであり、液化メタンの沸点(111K)での密度(0.42 g/mL)に匹敵した。この結果は、吸着温度がメタンの臨界温度(190.6K)以上であるにもかかわらず、細孔内でメタンが液体に近い状態で存在していることを

示唆する。MOF-5の微分吸着熱は吸着初期で16kJ/molであり、吸着量18mmol/gまで12kJ/mol程度を保持した後、漸次減少した(図3)。これらの値はメタンの液化エンタルピー(8.2kJ/mol)より高く、メタンはMOF骨格と強く相互作用して吸着していることを示唆している。LPCの微分吸着熱は、吸着が起こると同時に13kJ/molであったが、その後吸着量が増加するにもかかわらず、単調に減少した(図3)。

(1) U. Mueller, M. Schubert, *J. Mater. Chem.*, **2006**, 16, 626. (2) D. Li, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, 335, 50.

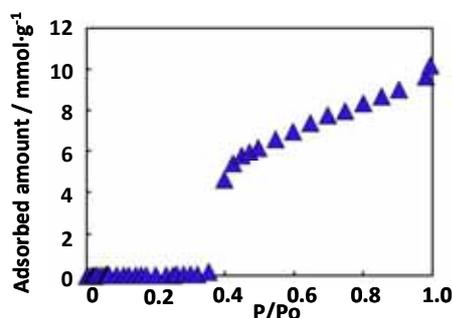


図1 LPCの窒素吸着等温線(77K)

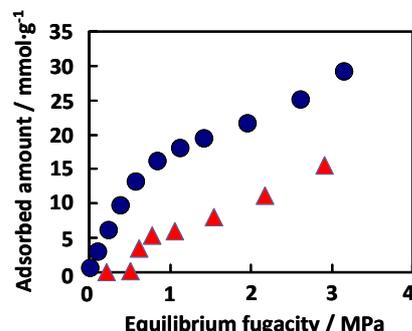


図2 203Kでのメタン吸着等温線。MOF-5(●), LPC(▲)

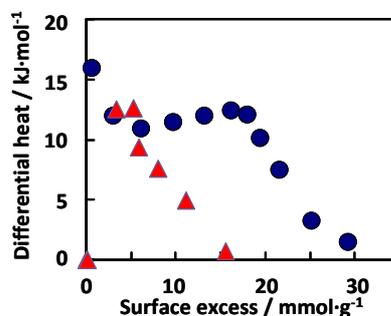


図3 203Kでのメタンの微分吸着熱。MOF-5(●), LPC(▲)

* 松本明彦, FAX:0532-44-6811

E-mail: aki@tutms.tut.ac.jp, まつもとあきひこ, いとうたけし

昇温脱離法による Na ゼオライト上の ベンゼンとトルエンの吸着量と吸着熱の解析

(鳥取大院工)

○谷口文彦・鈴木克生・吉本亮介・片田直伸*・奥村 和・丹羽 幹

緒言 環境汚染の原因となる芳香族化合物の吸着や触媒燃焼による除去および NO_x の還元による同時除去がゼオライトなどを用いて研究されており、芳香族化合物の吸着特性の理解は重要である。また、ゼオライト細孔の違いによる吸着・拡散や酸性質解析などの研究にも広く利用されており、トルエンとベンゼンの TPD 測定は、これらの分野に適用できる。そこで、さまざまな Na 型ゼオライトへのトルエンとベンゼンの TPD 測定を行い、吸着原理を見出したのでここに報告する。

実験 Na-FAU (Tosoh, Si/Al₂ = 5.5), Na-BEA (H-BEA, PQ, Si/Al₂ = 20) を NaNO₃ でイオン交換により調製、Na-MFI (Tosoh, Si/Al₂ = 24), Na-MOR (触媒学会参照触媒 JRC-Z-M15, Si/Al₂ = 15) のゼオライトを使用した。ゼオライト 0.1g を 773K で前処理後、373K でトルエン又は、ベンゼンを蒸着させた。その後、大気圧のヘリウム (0.14 mmol s⁻¹) 中、5 K min⁻¹ で 773K まで昇温した。脱離した気体を質量分析計 (Pfeiffer Vacuum, QMS200M2) で分析した。吸着熱は、吸着平衡条件下での TPD の理論に従い計算した¹⁾。

結果と考察 すべての Na 型ゼオライトのトルエン TPD スペクトルには、2 つのピークが観測された。高温のピーク (h-ピーク) を示すトルエン・ベンゼン分子数は、FAU, MFI, BEA ではゼオライト中の Na⁺ 数と一致した。このことから、原則として Na⁺ 上に 1:1 で強く吸着すると考えられる。しかし、MOR では h ピークの脱離量が Na⁺ 量より少なくなった。MOR は 12MR (酸素 12 員環) と 8MR を有しており、小さな 8MR には芳香族分子が立体障害のために入りにくいと考えられる。また、MOR ではベンゼンよりトルエンの方が、脱離量が少なかった。トルエンはベンゼンよりメチル基 1 つ分の立体障害を受けやすいためと推測される。一方、FAU にも 12MR と 6MR が存在するが、ベンゼンでは h ピークの脱離量が Na⁺ とほぼ等しく、トルエンではやや低かった。理由は不明だが、FAU の 6MR における立体障害の程度は低いと言える。

一方、Na 型ゼオライト上でのトルエン・ベンゼンの吸着熱は MOR > MFI > BEA > FAU の順となった。MOR では [Na⁺] < 0.6 mol kg⁻¹ では 8MR にしか Na⁺ が存在しないことがわかっている²⁾ ので、[Na⁺] = 1.7 mol kg⁻¹ での吸着熱が 12MR の Na⁺ に対する吸着熱、[Na⁺] = 0.6 mol kg⁻¹ での吸着熱が 8MR の Na⁺ に対する吸着熱と考えられる。8MR は 12MR より吸着熱が小さかった。これらの Na 型ゼオライト上でのトルエン・ベンゼンの吸着熱を、対応する H 型ゼオライトの酸強

度(アンモニア吸着熱)に対してプロットした(Fig. 2)。MOR 8MR を除いて、10MR 以上の細孔で、酸強度と芳香族化合物の吸着熱は正の直線関係を示した。これは、酸強度と Na⁺ 上の芳香族化合物の吸着熱の両方がイオン交換サイトの電子吸引力によって決まるからだと考えられる。さらに、この電子吸引力は結晶構造によって異なると考えられる。MOR の 8MR 内 OH は、12MR 内 OH よりも強い酸性質だと分かっているが²⁾、8MR 内 Na⁺ において 12MR 内 Na⁺ よりトルエンやベンゼンの吸着熱は低くなった。これは 8MR の立体障害に因るものだと考えられる。

- 1) R. Yoshimoto et al, *J. Phys. Chem., C*, **111** (2007) 1474.
- 2) K. Suzuki et al, *J. Phys. Chem., B*, **109** (2005) 18749.

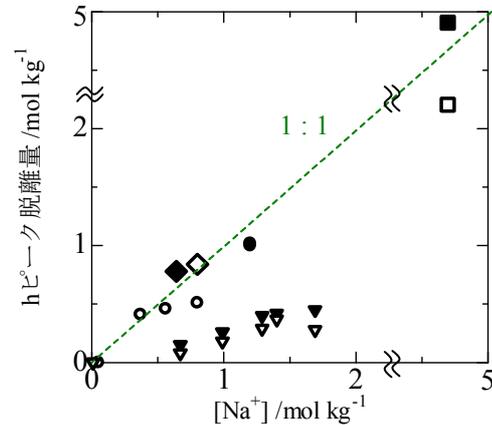


Fig.1 FAU (■, □), BEA (◆, ◇), MFI (●, ○), MOR (▼, ▽) 上でのトルエン(白抜き), ベンゼン(黒塗り)の吸着量の Na⁺ 濃度に対する関係

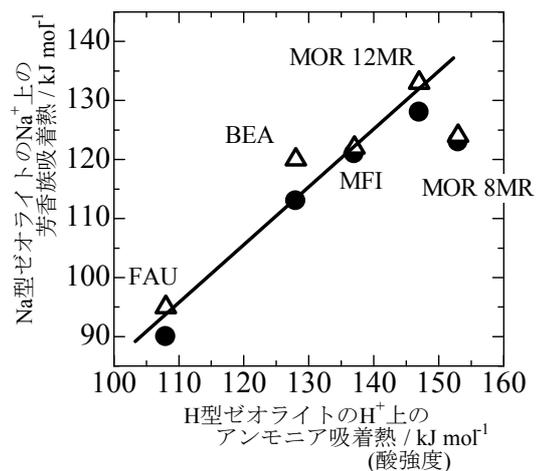


Fig.2 Na 型ゼオライトへのトルエン(△), ベンゼン(●)吸着熱の対応する H 型ゼオライトの酸強度(アンモニア吸着熱)に対する関係

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

○たにぐちふみひこ・すずきかつき・よしもとりょうすけ・おくむらかず・かただなおのぶ・にわみき

X線単結晶法による 1-butene の silicalite-1 への吸着過程の検討

(防衛大応化) ○清野 慎太郎*・矢野 翠・
神谷 奈津美・西 宏二・横森 慶信

1. 緒言

1-butene が固体酸触媒中のブレンステッド酸点上で2-buteneに異性化することは古くから知られているが、J. N. Kondoらの研究¹⁾によると、1-buteneがZSM-5等に吸着することにより、新しい反応経路を経て2-buteneに異性化することが報告されている。本研究ではX線単結晶法によりこの反応を詳細に研究することを最終目標とする。ZSM-5中のAl原子の分布は結晶中で一様に分布していない²⁾ため、X線単結晶構造解析法を用いることができない。そのため、ZSM-5と同じ骨格構造を持ち、Al原子を含まないsilicalite-1を用い、1-buteneを様々な吸着時間で吸着させた。本研究は1-buteneの吸着過程を調べることにより、1-buteneの異性化反応の反応機構を明らかにする足掛かりとすることを目的とする。

2. 実験

silicalite-1の合成は改良Lermer法³⁾(KOH使用)で行い、原料仕込み比(mol比)を、KOH:SiO₂:H₂O:TPABr = 10:50:3:10 (TPABr = tetra-n-propylammonium bromide)とした。生成物を洗浄した後、過塩素酸処理し、空気中にて763Kで焼成し、silicalite-1を得た。silicalite-1の双晶を取り除くため、c軸方向から応力をかけながら、常温→473K→常温と昇温を3回繰り返した。その後、3-36時間1-buteneを吸着させ、X線単結晶法により、1-butene-silicalite-1の構造を解析した。また、1-buteneの吸着量を調べるため、TG-DTA測定を行った。

3. 結果と考察

X線単結晶法にて解析したsilicalite-1中の1-buteneの位置を図1に示す。空間群はPn2₁a及びP2₁2₁2₁を使用した。1-buteneの吸着箇所は非対称単位中のintersection中に2か所(but-1及びbut-2)、sinusoidal channel中に1か所(but-3)、straight channel中に1か所(but-4)、の計4か所の吸着位置が確認された。また、but-1とbut-2の位置がほとんど重なっているため、disorderと考えられ、unit cell当たりの吸着分子数は最大で12分子になる。

吸着時間が24時間における各吸着箇所のoccupancyはbut-1 : but-2 : but-3 : but-4 = 0.43 : 0.42 : 0.52 : 0.97となり、sinusoidal channel及びintersectionにはほぼ1-buteneが吸着したと考えられる。

図2にTG-DTA分析の結果から得られたsilicalite-1中のunit cell当たりの吸着した1-buteneの分子数を示す。吸着時間が長くなる

に従い、1-buteneの吸着量は増加するものの、増加の割合は減少している。このことから、1-buteneの吸着は36時間付近で飽和に達すると思われる。その時の分子数はおよそ12分子となり、先ほどのX線単結晶法の結果と一致する。

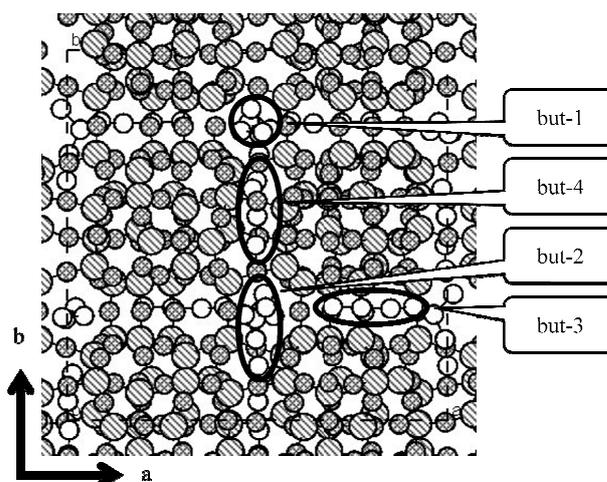


図1 c軸方向から見た1-butene-silicalite-1

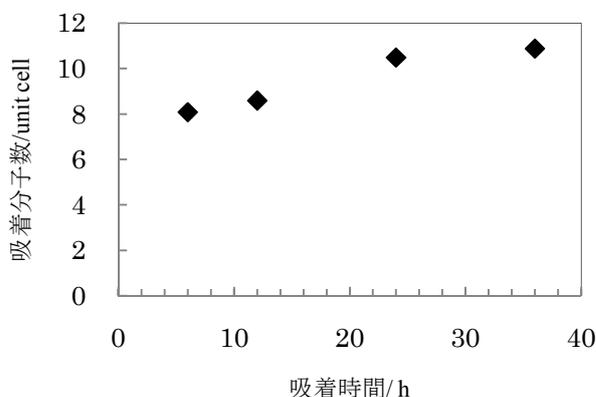


図2 吸着時間に対するsilicalite-1中のunit cell当たりの1-buteneの分子数(TG-DTA)

1) J. N. Kondo, S. Liqun, K. Domen and F. Wakabayashi, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 9314

2) R. Althoff, B. Schulz-Dobrick, F. Schuth, and K. Unger *Microporous Materials*, 1 (1993) 207-218

3) N. Kamiya, Y. Torii, M. Sasaki, K. Nishi, and Y. Yokomori *Z. Kristallogr.* 222 (2007) 551-554

* 清野 慎太郎 fax: 046-844-5901

e-mail: g47028@nda.ac.jp

せいの しんたろう・やのみどり・かみや なつみ・にし こうじ・よこもり よしのぶ

X線単結晶法によるベンゼンの silicalite-1 への吸着過程の検討

(防衛大応化) ○工藤智和・神谷奈津美・西宏二・横森慶信

【緒言】

石油の改質用触媒などで工業的に広く用いられている ZSM-5 に対する基礎研究として、トルエン、*p*-ニトロアニリン、*p*-ジクロロベンゼン等の芳香族化合物を吸着させ単結晶 X 線回折法によりその構造を解明した研究は多数報告されている。しかしベンゼンに関する研究例は FT-Raman や粉末中性子線によるものしか存在せず、その吸着様相は他の芳香族化合物と比較して特異な挙動を示す。本研究では単結晶 X 線回折法を用いてベンゼンの吸着様相を解明し、可視化することを試みた。また、構造解析を確かにするため、Al の分布が不均一と報告されている ZSM-5 ではなく同型の構造を持ち骨格中に Al を含まない silicalite-1 を用い、過塩素酸処理や脱双晶の操作を加えた後、構造解析を試みた。

【実験】

原料の組成比を $\text{SiO}_2 : \text{KOH} : \text{TPABr} : \text{H}_2\text{O} = 12 : 40 : 40 : 2000$ に調製し攪拌後、テフロン内蔵オートクレーブ内で 180°C の条件で TPA-silicalite-1 を水熱合成した。生成物を過塩素酸水溶液に浸し 300°C にて 1 時間 TPA の酸化処理を行った後、 490°C で焼成して TPA を除去し silicalite-1 の結晶を得た。室温において双晶の状態にある silicalite-1 に c 軸方向からの応力を加え、 $40\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲で温度変化を 3 回繰り返し脱双晶を試みた後、室温・真空状態で benzene を吸着時間を変えて吸着させ benzene-silicalite-1 の試料を作製した。得られた試料に対して、単結晶 X 線回折法により吸着時間ごとの benzene-silicalite-1 の構造解析を行った。

【結果及び考察】

各吸着時間毎の斜方晶系 (空間群: $\text{Pn}2_1\text{a}$) での解析結果を表 1 に示す。

表 1 空間群 $\text{Pn}2_1\text{a}$ における解析結果

時間	3 hours	24 hours	3 days	5 days	7 days
R	0.0878	0.0962	0.0876	0.0642	0.0649
S	1.065	0.989	0.988	0.982	0.955
Δ/σ	0.164	0.312	0.291	0.385	0.212

解析の結果、短い吸着時間 (3 hours~3 days) の場合は R 値が比較的高い値となるが各種の禁制反射による $\text{P}2_12_1$ 相の寄与によるものと示唆される。また、ベンゼン分子は intersection に吸着されることが確認された。長い吸着時間 (5 days, 7 days) の場合には完全に

$\text{Pn}2_1\text{a}$ で解析でき 2 種類のベンゼン分子が intersection 及び straight channel にそれぞれ吸着されることが確認された。

図 1 に吸着時間 5 日間の時の benzene-silicalite-1 の構造を示す。それぞれのベンゼン分子について Bz-1 (intersection)、Bz-2 (straight channel) とすると occupancy は Bz-1:0.75, Bz-2:0.78 であり unit cell あたり 6.1 個のベンゼンが吸着している。

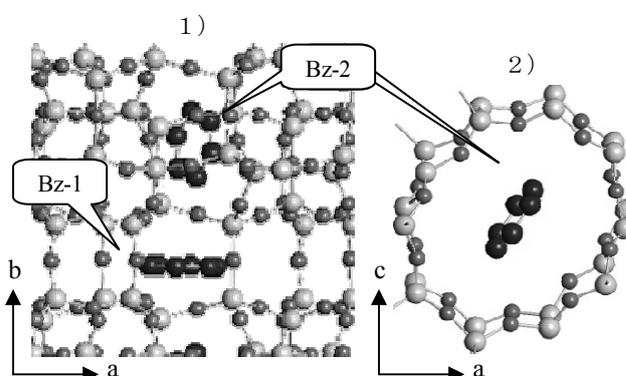


図 1 benzene-silicalite-1 の構造 (吸着時間 5 日間)
1) b 軸から見た様子 2) c 軸から見た様子

表 2 straight channel の O-O 距離 [Å] 及び l/s (吸着時間 5 日間)

O47-O22	O11-O31	O20-O44	O28-O8	O27-O7	l/s
8.178	7.466	7.715	8.490	9.006	1.206
O48-O21	O37-O5	O46-O18	O2-O34	O1-O33	l/s
8.296	7.350	7.808	8.479	9.026	1.228

また、straight channel の 10 員環における対角 O-O 距離を測定し最長径を l 、最短径を s とした時の歪み l/s を計測した結果を表 2 に示す。ベンゼンが吸着したことにより straight channel に歪みが生じており、図 1 2) から確認できるようにその方向はベンゼン分子の 6 員環平面と並行である。吸着時間 7 日間の場合も同様の結果を示し単結晶 X 線回折法による benzene-silicalite-1 の構造解析に成功した。

*工藤 智和

FAX : 046-844-5901

E-mail : g46037@nda.ac.jp

くどうともかず・かみやなつみ・にしこうじ・よこもりよしのぶ

ガス吸着による MFI ゼオライトの相転移現象

(日本ベル(株)^A・理研^B・JASRI^C)○仲井和之^{*A,B}・白曼雅子^A・金 延恩^C・
吉田将之^A・千田洋介^A・加藤健一^B・直野博光^A

1. はじめに

これまで MFI ゼオライトへの Ar、N₂ の吸着挙動を吸着等温線から検討してきた。今回、Ar、N₂ の吸着に基づく MFI の構造変化と吸着分子の位置を、粉末 XRD データを MEM/リートベルト法で解析し決定した。

2. 実験

MFI ゼオライト「JRC-Z5-1000H (Si/Al=500)」を 370K で 2h 真空脱気した。脱気試料 (A: 67 K)、Ar 吸着試料 (B: 1000 Pa, 77 K)、N₂ 吸着試料 (C: 1000 Pa, 67 K) を粉末 XRD 測定に用いた。X 線源として放射光高輝度 X 線 (SPring-8, BL02B2: 波長 0.80291 Å) を利用した。

3. 結果と考察

粉末 XRD データを MEM/リートベルト法により解析し電子密度分布を求めた。その結果を Fig. 1 に示す。A は monoclinic、B、C は orthorhombic であり、MFI は Ar、N₂

の吸着により相転移を起こすことを確認した。

Fig. 1 の A1, B1, C1 は MFI の straight channel の上から観察した等電子密度面であり、A2, B2, C2 は線 ab(A1) で切った断面の MEM 電子密度分布図である。A1 の straight channel は円形に近い形状をしている。Ar、N₂ が channel 内に吸着 (32 個/u.c.) すると、B1, C1 に示すように channel の形状が楕円形へと変形する。A1 の矢印方向の酸素-酸素原子間距離は Ar 吸着により 5.2% (A1 から B1 へ)、N₂ 吸着では 4.4% (A1 から C1 へ) 伸長し、矢印に対して垂直方向ではそれぞれ 16%、14% 短縮する。一方、channel 中の Ar-Ar 距離 (平均 3.8 Å) は固体 Ar の Ar-Ar 距離 (3.8 Å) に等しく、channel 中の N₂-N₂ 距離 (平均 3.8 Å) は固体 N₂ の N₂-N₂ 距離 (4.0 Å) よりも僅かに短くなっていることが判明した。

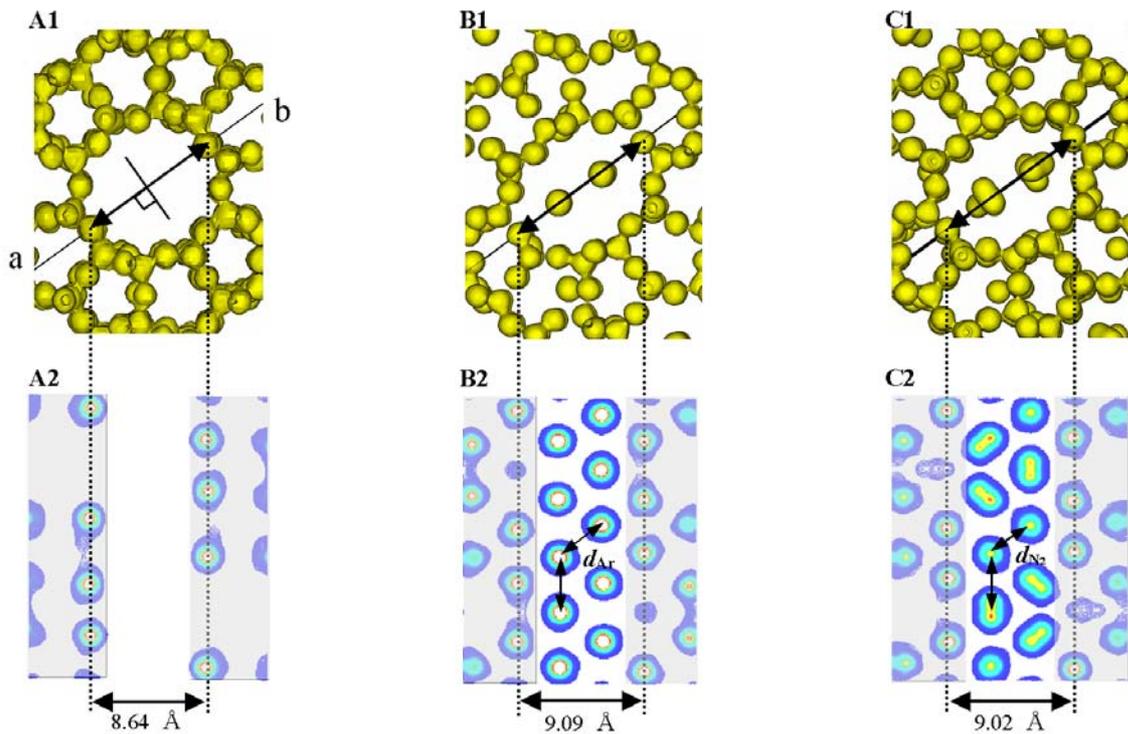


Fig. 1. Isodensity surface contour (1.0 e \AA^{-3}) (upper) and MEM electron density distribution (from 0.15 to 8.0 e \AA^{-3}) (lower) of MFI zeolites (A: vac @ 67 K, B: Ar @ 77 K, C: N₂ @ 67 K).

Upper parts (A1, B1, C1) are viewed from top of straight channel of MFI zeolite, while lower parts (A2, B2, C2) are viewed from parallel to the straight channel.

.....
*仲井和之 06-6841-2767, kazu@nippon-bel.co.jp
なかいかずゆき、はくまんまさこ、J. Kim、よしだまさゆき、
せんだようすけ、かとうけんいち、なおのひろみつ

低加速電圧 FE-SEM によるメソポーラスシリカの表面構造観察

(産総研^A・広大院工^B) 遠藤明^A・稲木由紀^A・魯保旺^A・山田満彦^A
大森隆夫^A・佐野庸治^B

1. 緒言

近年、走査型電子顕微鏡 (SEM) の分解能向上によりメソポーラスシリカの細孔構造を直接観察することが可能となってきた¹⁾。しかしメソポーラスシリカ粒子最表面構造の合成条件による違いについての詳細な検討はこれまで行われていない。そこで本研究では SBA-15 を様々な条件で合成し、SEM による表面構造の評価を行った。

2. 実験

SBA-15 は BASF 社製 Pluronic P123 をテンプレートとして用い、P123 / TEOS のモル比 0.014~0.020 で 35°C、20 時間保持後、エージング温度 35~130°C、エージング時間 0~24 時間で合成した。その後空気雰囲気下 500°C で 8 時間焼成しテンプレートを除去した。得られた試料の構造規則性と細孔構造はそれぞれ粉末 X 線回折および窒素吸着測定により評価した。また低加速電圧におけるリターディング法²⁾を用いて FE-SEM による粒子最表面の構造観察をおこなった。

3. 結果と考察

合成したすべての SBA-15 試料の X 線回折パターンから $2\theta < 10^\circ$ の低角度領域にヘキサゴナル構造を示すピークが確認された。窒素吸着等温線から求めたメソ細孔径は合成温度が上昇するにつれ大きくなり、壁の厚さは減少した。またマイクロ孔はエージング温度が 100°C を越えるとほとんど存在しなくなることが確認された。つぎに、エージング温度を 130°C に固定し、エージングの進行に伴う構造変化の調べたところ、エージング温度上昇と同様にエージング時間が長くなると細孔径が大きくなり壁の厚さが減少した。また、130°C の高温合成でもエージング時間が 12 時間以下ではマイクロ孔が存在することもわかった。Fig. 1 に異なるエージング時間で合成された SBA-15 粉末の SEM 像を示す。エージング 0hr の試料の表面はかなりの部分がシリカで覆われおり、粒子表面にはメソ孔が確認された。一方、エージング時間 3hr では、表面を覆うシリカが減少するとともに粒子表面のメソ孔が大きくなって次第につながる様子が観察された。エージング時間 12hr 以上では、シリカに覆われている部分が完全になくなり表面に周期的な溝のみが観察された。

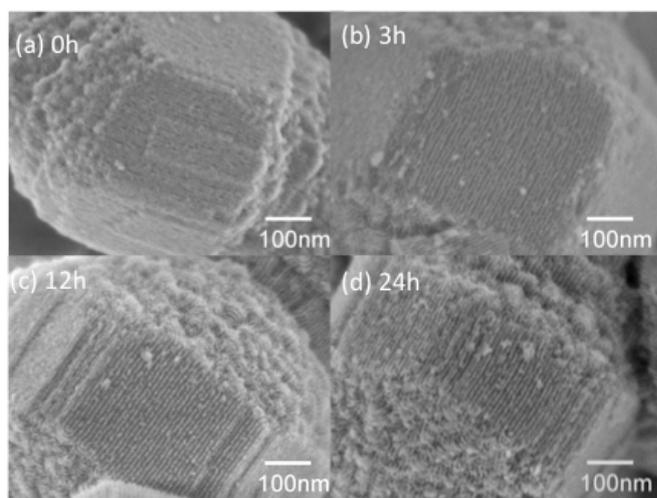


Fig. 1 SBA-15 粒子の SEM 像 : エージング時間
(a) 0hr (b) 3hr (c) 12hr (d) 24hr

また、P123 / TEOS 比を変えて合成を行ったところ、同じエージング温度でも、TEOS の減少によってシリカ表面に凹状の溝が確認された。これはミセルの周りを囲むシリカ原料が相対的に不足するめに起きると考えられる。これらの結果は、エージング時間が長くなるにつれ細孔径が大きくなり、壁の厚さが減少するという窒素吸着測定の結果と一致する。以上から、Fig. 2 に示したように、エージング中に SBA-15 最表面では溝を覆っていたシリカが薄くなり、細孔内部が表面に表れるという構造変化が起こることがわかった。

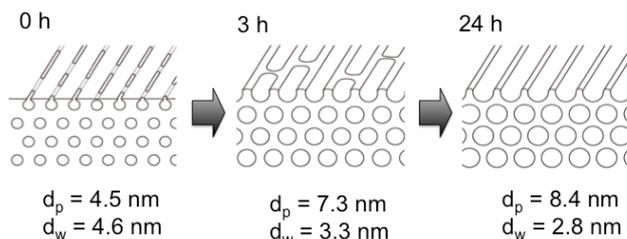


Fig. 2 エージングによる SBA-15 粒子の構造変化

<参考文献>

- 1) S. Che *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003, **42**, 2182.
- 2) M. Nakagawa *et al.* *Proc. Microscopy and Microanal.* 2005, **11**, 748.

*遠藤明 Fax: 029-861-4660 E-mail:endo-akira@aist.go.jp
〇えんどうあきら・いなぎゆき・ろほおう・やまだ
みつひこ・おもりたかお・さのつねじ

加熱処理による L 型ゼオライト中のカチオン挙動の変化

(豊橋技科大) 沢目一元・大串達夫*

1. 緒言

我々のこれまでの研究で, L 型ゼオライト(LTL)は, 加熱処理を行うと幾つかの特性が変化する事が分かった。この変化は, カチオン組成に依存している。この事から, 測定された変化は, カチオンの挙動と関係があると推測される。X や Y 型ゼオライト(FAU)では, 加熱によりゼオライト空孔内のカチオンがその占有位置を変え, その結果吸着特性や固体 NMR スペクトルに変化が生じると報告されている。この事を考慮すると, L 型ゼオライトでも同様な事が起きていると考えられる。加熱により, L 型ゼオライト中のカチオンが占有位置を変えるなら, カチオン周辺の環境が変わるので, 誘電スペクトルに変化が現れると期待できる。

本研究では, この予測に基づき, 加熱前後で L 型ゼオライトの誘電スペクトルに変化が現れるか否か, 又現れる場合, どのような変化が検出されるかを調べる事を目的とした。

2. 実験

市販の粉末状 K-L 型ゼオライトを出発原料とした。この物質の単位胞当たりの組成は $K_{9.0}(AlO_2)_{9.0}(SiO_2)_{27.0}$ であった(以下 K_9 -L と略記)。加熱による特性の変化は, 2 価金属イオンを含んだものが明確な違いを示すので, K, Ca-L 型ゼオライトの組成を調整し調べた。K, Ca-L は, K_9 -L を $CaCl_2$ 溶液で繰り返し処理し, 簡単に水洗して得た。カチオン交換後の組成は原子吸光分析で決めた。単位胞当たりの(カチオン)組成は, $K_{6.8}Ca_{1.1}$ -L であった。

加熱処理は, 粉末状の $K_{6.8}Ca_{1.1}$ -L を電気炉で 473K 1 時間加熱(以降この試料を S2 と記す)と, 673K 1 時間加熱(S3)の条件で行った。また無加熱のもの(S1)も参照用として用いた。

それぞれの粉末試料を, 直径 20mm, 厚さ約 1mm のディスク状に圧縮成型し, 誘電測定に用いた。誘電(スペクトル)測定は, 3 試料共に同じ条件にして真空中で測定した。ディスク状試料を, 誘電測定用試料室に入れ, 所定時間排気後真空中で 20K/2h の段階的昇温を行い, 473K, 523K, ..., 673K と約 50K 毎にスペクトルを測定した。測定で約 670K に達した後に, 試料温度を室温に戻し水蒸気を約 400Pa 導入し 24h 水和させた。この後, 再び前回と同じ処理条件で加熱し, 473K から約 50K 毎にスペクトル測定を行った。この様に真空中で約 670K まで加熱した試料を -ht を付けて加熱前のものと区別した(例えば,

S1 については S1-ht と表し, S1 と区別する)。

3. 結果・考察

測定した S1 ~ S3 と S1-ht ~ S3-ht の 6 種の加熱条件の異なる試料に対して, スペクトルを相互に比較した。S1 と S1-ht では, 損失ピーク位置に明確な違いが見られた。代表的な結果を Fig.1 に示す。これから分かるように, 低温域(468-522K)で S1-ht のピーク位置は S1 のものより高温側に位置し, 高温域(約 668K)では殆ど違いは無くなった。S2 と S2-ht との間の違いは, S1 と S1-ht との違いとほぼ同様であった。S3 と S3-ht との違いは, S1 と S1-ht との違いと比べるとずっと小さかった。S1 と S2 では両者間に有意な違いは観測されなかった。S1(S2) と S3 の間では明確な違いが観測された。

スペクトル間の違いを明確に把握する為に Cole-Cole の式を用いてスペクトルを解析した。基本的にはどの試料でも, 低周波側に大きな損失ピークと高周波側に小さな損失ピークが観測された。S3 では高周波側のピークは大変小さくなっていった。低周波側のピークは 高温を経験した試料(S1-ht, S2-ht, S3)では, 温度に依存したピーク位置のシフト量が少なくなった(この傾向は Fig.1 でも読み取れる)。この事を定量的に調べる為に, 各温度間に於ける低周波側ピークのピーク位置の対数を温度の逆数に対してプロットした。このプロットはどの試料に対しても直線になった。測定したスペクトルに, 水分の影響が無視できると仮定すると, このプロットから緩和過程の活性化エネルギー E を推定できる。この事から, 加熱でより小さな E を持つ状態に変化した事が分かった。この変化は, 加熱によりカチオンが居場所を変えた事による変化と考えられる。

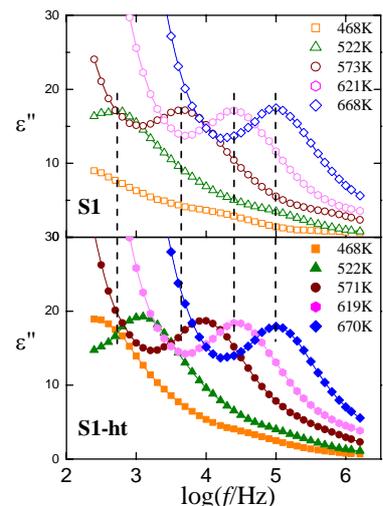


Fig.1 Spectra of dielectric loss for $K_{6.72}Ca_{1.14}$ -L zeolite

* Fax: 0532-48-5833, Mail: ohgushi@tutms.tut.ac.jp
さわめかずし, おおぐしたつお

千葉県南房総市から見出された MTN 型構造を持つ

未知鉱物について

(東北大院理^A・産総研^B・東北大総学博^C) ○門馬綱一^{A*}・池田卓史^B・長瀬敏郎^C・工藤康弘^A

1. はじめに

ゼオライト様の骨格構造とケージ状の空隙をもつ結晶のうち、骨格構造が SiO_2 だけから構成される結晶は、シリカ包摂化合物(clathrasil)と呼ばれ、MEP 型、MTN 型、DOH 型の結晶などがその代表である。これら 3 種類の結晶は、低圧条件下で見られる 3 種類のガスハイドレートの H_2O 骨格を SiO_2 に置き換えた構造に相当する。即ち、MEP は type-I 型のガスハイドレートと同形であり、MTN と DOH はそれぞれ、type-II 型、type-H 型のガスハイドレートと同形である。従来、天然に見出されていた唯一のシリカ包摂化合物は、MEP 型のメラノフロジヤイト(melanophlogite)だけであったが、最近、MTN 型の骨格構造を持つシリカ包摂化合物を見出したので報告する。

2. 産状

包摂化合物を産出したのは千葉県南房総市荒川付近に広がる、新第三期前期中新世の保田層群中の砂岩・泥岩である。結晶は堆積岩を切る石英脈や方解石脈に伴って産出し、大半は既に白濁した石英仮晶に変化しているが、稀に無色透明から半透明の結晶が産出する。単結晶は{111}面を主体とし、{100}面で少し角が切られた八面体結晶を呈するが、殆どの結晶は{111}面で双晶しており、六角板状を呈する。共生鉱物は石英、方解石、オパール、石膏などである。

3. 光学的性質

試料の薄片観察では、光学的に等方的な部分と、一軸性を示す部分とが認められた。光学的に等方的な部分の屈折率は 1.470(1)である。

4. 組成

EPMA(WDS)を用いて定量した、気体分子以外の平均組成は、 $\text{Na}_x(\text{Al}_x, \text{Si}_{1-x})\text{O}_2$ ($x=0\sim 0.013$)である。光学的に等方的な部分と一軸性の部分で、特に大きな組成差は認められなかった。

5. 結晶構造

単結晶 X 線回折測定の結果、格子定数は MTN 型に相当し、ラウエ群は $I4/m$ の可能性が高いことが分

かったが、結晶の大半は pseudo-merohedral twin をなし、単結晶法での構造精密化は困難であった。そこで、粉末 X 線回折データを測定し、正方晶系と立方晶系の結晶の平均構造として Rietveld 解析を行った。空間群には、ラウエ群 $I4/m$ に属する空間群のうち、これまでに MTN の空間群として報告のある $I4_1/a$ を仮定した。精密化された格子定数は $a=13.7190(9)$, $c=19.349(1)$ である。構造式は $68\text{TO}_2 \cdot 8\text{M}^{12} \cdot 4\text{M}^{16}$ と表すことができ、T は四面体サイト、 M^{12} と M^{16} はそれぞれ、サイズの異なるケージ中に内包されるゲスト原子のサイトである。

6. ラマン分光測定

ケージ中の気体分子由来のラマンピークとして、 $2870, 2903, 2911, 2939, 3967, 3052\text{cm}^{-1}$ にピークが観測された。このうち、 2903cm^{-1} と、最も強度の強い 2911cm^{-1} ピークはそれぞれ、 M^{12} ケージと M^{16} ケージに内包されるメタン分子の ν_1 振動モードに対応すると考えられる。メラノフロジヤイトでは CO_2 、 N_2 、 H_2S などを含む試料が知られているが、本試料ではメタン以外の気体分子に由来するピークは観測されなかった。

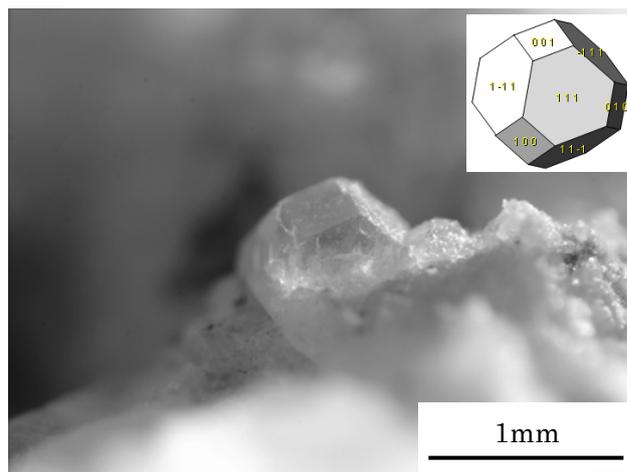


図 1. MTN 型の構造を持つシリカ鉱物。

*Fax: 022-795-6650

E-mail: monmakou@ganko.tohoku.ac.jp

もんまこういち、いけだたくじ、ながせとしろう、くどうやすひろ

ポスト処理によるゼオライト前駆体YNU-2Pの骨格構造の安定化

(横国大院工^A・東工大資源研^B)

○稲垣怜史^A・横井俊之^B・魯大凌^B・辰巳敬^B・窪田好浩^{*A}

1. 緒言

MSE型ゼオライトは、まっすぐな12員環チャンネルと2種のうねった10員環チャンネルからなる三次元細孔構造を有しており、このゼオライトの結晶化にはFig. 1に示す有機ジカチオンが構造規定剤として用いられる。我々は最近、ドライゲルコンバージョン法の1つである水蒸気処理法によりMSE型ゼオライトの前駆体、YNU-2Pが得られることを報告している[1,2]。構造欠損を多く含む前駆体YNU-2Pはそのまま焼成すると結晶構造が崩壊してしまうが、種々のポスト処理を行うことで熱的に安定になり、焼成後にMSE構造をもつYNU-2ゼオライトを得ることができる。この骨格構造の安定化には、ゼオライト骨格内のSi種のmigrationが寄与していると考えている[1]。本報告では、YNU-2Pの結晶化過程について考察し、また得られたゼオライト前駆体のポスト処理条件を検討した。

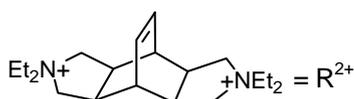


Fig. 1 Structure of TEBOP²⁺.

2. 実験

YNU-2Pの調製は水蒸気処理法により行った。R²⁺(OH)₂, NaOH, Cab-O-Sil M5(SiO₂), H₂Oを順次混合し、室温で3時間かく拌後、80°Cでドライアップして乾燥ゲルを得た。原料ゲルの組成は、SiO₂: R²⁺(OH)₂: NaOH: H₂O = 1.0: 0.10: 0.15: 30とした。乾燥ゲルを水と接触しないように23 mlオートクレーブに仕込み、160°Cで1~5日間結晶化を行った。

YNU-2Pのポスト処理として、塩酸蒸気処理(気相法)およびスチーミングを行った。気相法ではYNU-2Pを濃塩酸と接触しないように23 mlオートクレーブに仕込み、170°Cで24時間加熱した。スチーミングでは、ガラス管内にYNU-2Pを0.1 g詰め、水蒸気を含むアルゴン気流下250°Cで24時間加熱した。各法での回収した固体はマッフル炉にて450°Cで3時間焼成した。得られた固体はXRD, TG-DTA, SEM, TEM, 窒素吸着, ²⁹Si MAS NMRによりキャラクターゼーションを行った。

3. 結果・考察

Fig. 2には調製した生成物のXRDパターンを示す。結晶化1日後では*BEA構造に由来する回折ピークが得られていた。しかし、結晶化時間の経過とともに*BEAの回折ピーク強度が減少するにつれ、MSEアナログが形成していく様子が見られ、結晶化5日後にはMSEアナログのみの回折パターンとなった。このことからDGC法での結晶化過程では、*BEAからMSEアナログに相転換していると考えられる。このMSEアナログをYNU-2Pと呼ぶ。YNU-2Pを450°Cで焼成すると骨格構造が崩壊し、また本法で調製した*BEAも焼成により骨格構造が壊れた。

ここでYNU-2Pの塩酸蒸気処理を行ったところ、焼成後

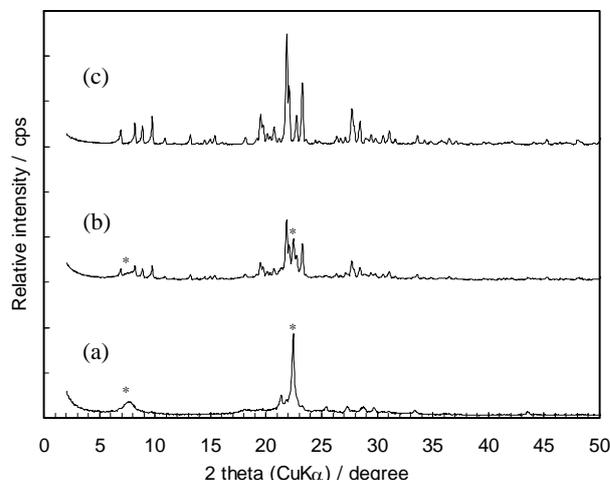


Fig. 2 XRD patterns of the as-synthesized products obtained by the steam-assisted crystallization for (a) 1, (b) 3 and (c) 5 days. The asterisk symbol means *BEA phase.

にMSE構造をもつゼオライトYNU-2を得ることができた。これをYNU-2_{HCl}と表す。YNU-2_{HCl}の²⁹Si MAS NMRでは、Q³/(Q³+Q⁴)比が24%程度であった。YNU-2_{HCl}の窒素吸脱着等温線では相対圧0.5~0.9の範囲でヒステリシスが現れ、メソ孔の存在が示唆された。この試料のTEM像では、結晶粒子内部に10~30 nm程度の大きさのメソ孔がランダムに空いていることが確認できた。このメソ孔は、塩酸蒸気処理中にゼオライト骨格のSi種のmigrationが起きたときに形成したと考えられる。このYNU-2_{HCl}は、室温・空気雰囲気でも1ヵ月以上、MSE構造を保っていた。

次にYNU-2Pを250°Cでスチーミングを行うと、焼成後にYNU-2を得ることができた。これをYNU-2_{ST}と表す。しかしこれらのYNU-2_{ST}は、室温・空気雰囲気さらしておくと、2週間後には焼成直後の試料に比べてその結晶化度が20%程度まで低下した。したがって、スチーミングではMSE構造を安定化するほど、Si種のmigrationが十分に起こらなかったものと考えられる。このことは、YNU-2_{ST}の窒素吸脱着等温線ではメソ孔に由来するヒステリシスが顕著に現れなかったこと、また²⁹Si MAS NMRでQ³/(Q³+Q⁴)比が47%程度とシラノールが多く残っていることから示唆される。したがってHClを触媒とすることで、YNU-2P内のシロキサン結合の加水分解・脱水縮合が連続的に起こり、Siのmigrationが促進され、結果としてMSE構造が安定化されると考えられる。

参考文献

- [1] Y. Koyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1042 (2008)
- [2] 小山ら, 第23回ゼオライト研究発表会公演予稿集, C19, p.99 (2007); 池田ら, *ibid.*, C20, p.100 (2007)

*窪田好浩, 045-339-3941, kubota@ynu.ac.jp

いながき さとし・よこいとしゆき・る だいらん・たつみ たかし・くぼた よしひろ

長鎖アルカン酸と長鎖アルコールの混合ミセルを用いた層状アミノシリケートの合成と応用

(横国大院工) 中嶋ひとみ・吉武英昭*

1. 緒言

長鎖アルカン酸とアミノアルキルシランの相互作用を利用して合成される層状シリケートは高密度の層間官能基を利用した吸着剤への応用が注目されている。本研究では二価アミン官能基間距離を様々に変化させた層状シリケートの開発を目的とし、二価アルカン酸と長鎖アルコールの混合ミセルと二価アミノシランと TEOS のシリカ前駆体を組み合わせて合成を行った。

2. 実験方法

シリケート前駆体として 3-(2-アミノエチルアミノ)-プロピルトリエトキシシラン (AeAPTES) と TEOS、界面活性剤として 6 種類の長鎖カルボン酸 (オクチルコハク酸 (C₈SA)、デシルコハク酸 (C₁₀SA)、ドデシルコハク酸 (C₁₂SA)、テトラデシルコハク酸 (C₁₄SA)、ヘキサデシルコハク酸 (C₁₆SA)、オクタデシルコハク酸 (C₁₈SA)) とその炭素鎖長に合わせた 6 種類の長鎖アルコール (オクタノール (C₈OH)、デカノール (C₁₀OH)、ドデカノール (C₁₂OH)、テトラデカノール (C₁₄OH)、ヘキサデカノール (C₁₆OH)、オクタデカノール (C₁₈OH)) を用い、各シラン - 界面活性剤の組み合わせで合成を行った。XRD、IR、元素分析により構造解析を行った。

3. 結果

図 1 は炭素鎖の異なる多価アルカン酸と長鎖アルコールの混合ミセルにより合成した固体の XRD の結果である。図 1 より、C₁₄SA と C₁₄OH、C₁₆SA と C₁₆OH、C₁₈SA と C₁₈OH の組み合わせにおいて層状構造に帰属できる明確な高次回折線が認められた。アルカン酸の炭素数と層間距離の関係に着目すると、(1 0 0) 面間距離は C₁₄ から C₁₈ までは炭素数増大に従って増大したが、C₈ から C₁₂ までは一定となった。長鎖アルコールと TEOS を加えない場合には、アルカン酸の炭素鎖と層間距離に一次の

関係がみられたため、メソ構造の生成機構が異なるものと考えられる。さらに IR スペクトルの非解離 / 解離カルボキシル基のピーク強度を比較すると、C₁₆SA より炭素鎖の短いアルカン酸を用いた場合、長鎖アルコールを含まない固体に比べて非解離カルボン酸のピークが強くなっていることが明らかになった。

このことから、長鎖アルカン酸と長鎖アルコールとの混合ミセルを用いて合成した場合には、長鎖アルカン酸のみで合成した場合に比べ、層間の結合状態に差があると考えられる。さらに、C₁₆SA と C₁₆OH の組み合わせについては、混合割合を変化させて合成を行い、Cu²⁺の吸着を行った。それらの結果については当日発表する。

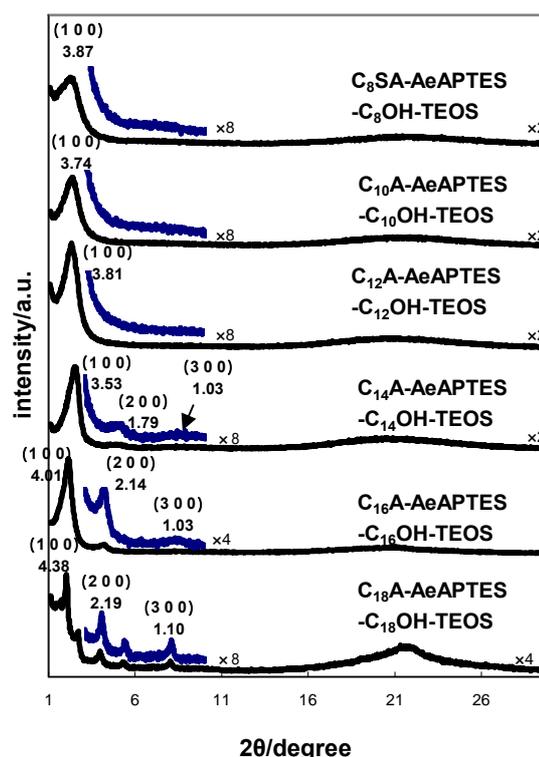


図 1 異なる炭素鎖を持つ長鎖アルカン酸と長鎖アルコール混合ミセルを用いた層状シリケートの XRD

*吉武英昭 045-339-4359 e-mail: yos@ynu.ac.jp
なかじまひとみ・よしたけひであき

Zn-1,3,5-ベンゼントリホスホネート層状化合物の構造と反応性

(東農工大院工)○川和佳奈子・畑澤晴菜・松嶋雄太・前田和之

1. 緒言

オルガノホスホネートは安定な P-C 結合を有し、合成も容易であるため、多様な有機基を骨格に含む無機有機ハイブリッド物質を構築可能である。既に我々は、ホスホン酸源に 1,3,5-ベンゼントリホスホン酸(BTP)を用い、Znと 4,4'-ビピリジン(bpy)および TMAOH と共に水熱合成することにより得られた ZBP-bpy, ZBP-TMA について報告している¹⁾。両者が類似した XRD パターンを示すことから、オープンフレームワーク物質であると考えていたが、本研究にてそれらの粉末 X 線結晶構造解析を試みたところ、層状化合物であることが明らかになった。また、インターカレーション挙動についても報告する。

2. 実験

1BTP: 3Zn(NO₃)₂·6H₂O: 300H₂O: 3TMAOH の組成の溶液を 100°C、2日間水熱合成し ZBP-TMA を得た。また、1BTP: 2ZnO: 300H₂O: 1bpy (bpy=4,4'-bipyridine)の組成の溶液を 140°C、2日間水熱合成し ZBP-bpy を得た。

XRD パターンは 0.5mm ガラスキャピラリーを用いた透過法により測定した。回折データから、Le Bail 法、Charge-Flipping 法により初期構造を導出し、リートベルト法により精密化を行い、結晶構造を決定した。

インターカレーション挙動は、ZBP-TMA, ZBP-bpy それぞれを、長鎖アルキルアンモニウムブロマイド水溶液に加え 12時間攪拌することで調べた。

3. 結果と考察

粉末 X 線結晶構造解析の結果、ZBP-bpy, ZBP-TMA はともに BTP と亜鉛が 2 次元シートを形成し、その層間に有機物が保持されている構造モデルが得られた (Fig. 1)。現在さらなる精密化を行っているところである (Fig. 2)。Zn は酸素と四面体を形成し、頂点共有による 2 量体がホスホン酸ユニットと結合している。2 つの P サイトのうち、P1 では酸素が全て Zn と結合しているのに対し、P2 では O1 が亜鉛と結合せずシート表面に突き出している。既知の層状金属ホスホネートでは層間に有機基が突き出した構造のものが大半であり、ZBP のように有機基がシート内部に取り込まれ、ホスホン酸基由来の酸素がシート表面を形成した構造は他にはない。したがって、層状シリケートなどと同様にその酸素を利用した反応が可能であると期待される。

そこでステアリルトリメチルアンモニウムカチオン (CH₃(CH₂)₁₇N⁺(CH₃)₃)を ZBP-bpy および ZBP-TMA にインターカレートさせたところ、両者とも XRD パターンの回折線がややブロードになったものの、*hk0* 回折線はほとんど動か

ずに *00l* 回折線は低角にシフトした。これより層構造を保持したまま層間が 9 Å から 28 Å に拡大したと考えられる。さらに長鎖アルキル基の炭素数が増加するにつれて層間距離も増加することが分かった (Fig. 3)。なお現在、層剥離および再構築などさらなる反応性の検討を行っている。

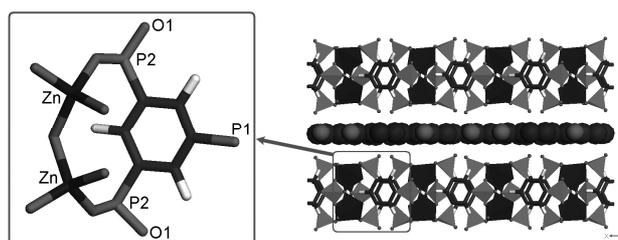


Fig. 1 ZBP-bpy の結晶構造

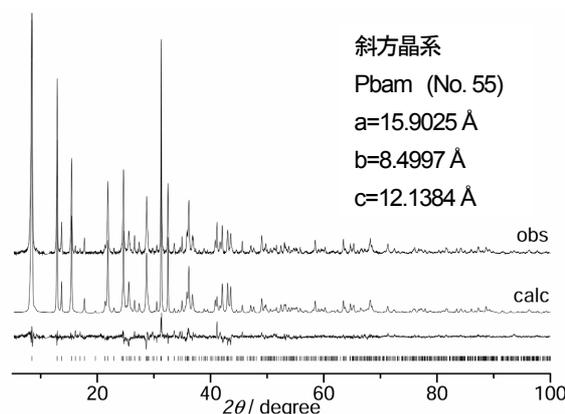


Fig. 2 ZBP-bpyの Rietveldプロット

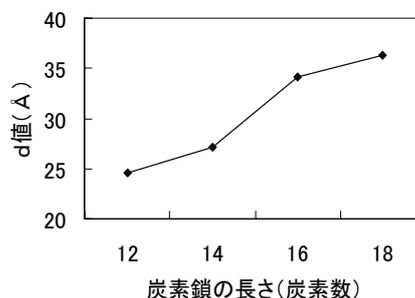


Fig. 3 長鎖4級アンモニウム塩の鎖長と層間距離

1) 畑澤ら, 第 23 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, A32 (2007).

* 前田和之 Fax: 042-388-7040

E-mail: k-maeda@cc.tuat.ac.jp

かわわかなこ、はたさわはるな、まつしまゆうた、
まえだかずゆき

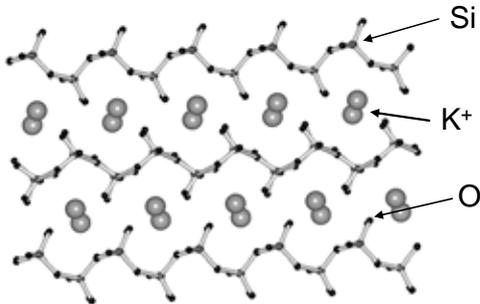
結晶性層状ケイ酸塩(K-LDS)の合成と特長, 機能化に向けて

(岐阜大工^A・産総研^B) 小村賢一^A・上中麻奈未^A・池田卓史^B・杉 義弘^A

1. 緒言

カネマイトに代表される層状ケイ酸塩は、幅広く産業に利用されている材料である。その一つに、多孔質無機材料の原料として、FSM-16やKSW-2などのメソポーラスシリカや、ベータ、ZSM-5などのゼオライト合成の原料としての利用が挙げられる。これまでカネマイトなど一部のケイ酸塩が主に利用されていたが、最近、EU-19、EU-20、ESR-12、MCM-69など骨格構造が明確な層状ケイ酸塩が次々に開発されており、これらを原料や前駆体として利用した新しい多孔質材料開発が期待されている。また同時に、新しい層状ケイ酸塩の研究開発も重要なテーマと言える。

我々は、層間にカリウムカチオンを有する新規結晶性層状ケイ酸塩の合成に成功し、K-LDS(potassium type Lower Dimensional Silicate)と名づけた。この結晶は、構造解析の結果から、カネマイトと同様の骨格構造を有していることが分かった(Fig.1)¹⁾。本発表では、このK-LDSについての合成・特長と、機能化に向けたプロトン化の検討についての結果を述べる。



[001]
Fig.1 K-LDS の結晶構造

2. 実験

TEOS、エタノール、硝酸水溶液から調製したシリカゾルに炭酸カリウムをpH=11.5にした水酸化カリウム溶液に溶解させた溶液を、攪拌下、室温で加える。室温で1時間攪拌後、90度にて水を蒸発させドライゲル粉末を得る。ドライゲル1gに対し0.5mlの蒸留水をテフロン容器に加え、所定温度、時間で静置する。得られた白色固体は、蒸留水、エタノールで十分に洗浄し、一晚乾燥しK-LDSを得る。H-LDSは、室温で0.5N塩酸水溶液にK-LDSを入れ攪拌する。ろ過、洗浄を行いH-LDSを得る。

3. 結果と考察

K-LDSの合成について検討したところ、100 以上で5時間あれば、純粋なK-LDS結晶を得ることができ、17

0、72時間においても、純粋なK-LDSのみを与えることが分かった。TG測定の結果、420から550の間で吸熱反応を伴った重量減少(約5%)が見られた。K-LDSは、調製したシリカゾルをシリカ源として用いているが、その濃度に依存することなく、K-LDSを与えることが分かった。

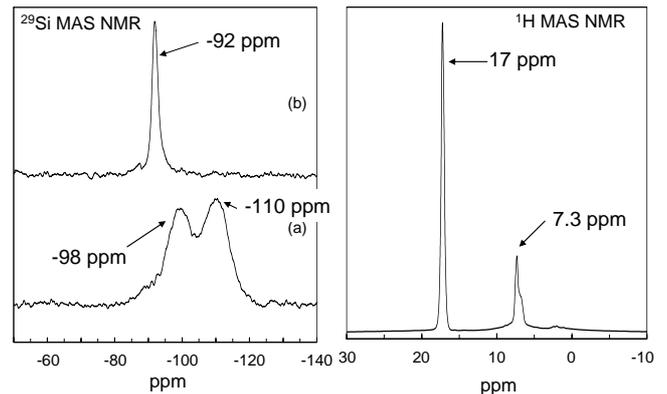


Fig.2 ¹H (right) and ²⁹Si (left) MAS NMR

Fig. 2には、K-LDSの¹Hおよび²⁹Si MAS NMRのチャートを示している。加熱処理前のドライゲルは、Q³+Q⁴に対応するブロードなピークを与えた(Fig.2 (a))が、K-LDSは-92ppmにQ³由来のシャープなピークのみを与えた(Fig.2 (b))。また、¹H MAS NMR測定により、Q³シラノール由来のプロトンを17ppmに観測した。しかしながら、7.3 ppm付近に、カリウムが欠損した部位のシラノールまたはそこに吸着した水のプロトンを確認した。

K-LDSを塩酸などの酸性水溶液中、室温で処理することで、Fig.3に示すような形態を示すプロトン型のH-LDSを得ることができた。詳細については、本発表で報告する。

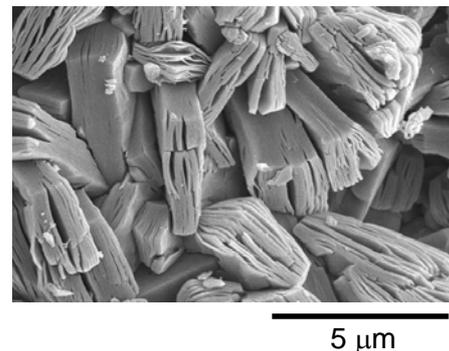


Fig. 3 H-LDS の SEM 写真

<参考文献>

1) K. Komura, T. Ikeda, A. Kawai, F. Mizukami and Y. Sugi, Chem. Lett., 1248 (2007).

*杉 義弘 Fax: 058-293-2653, E-mail: ysugi@gifu-u.ac.jp

こむらけんいち・うえなまなみ・いけだたくじ・すぎよしひろ

粉末 X線構造解析による低次元シリケート内の水素結合の観察

産総研^A・岐阜大工^B・日大工^C

○池田卓史^A・小村賢一^B・川合彰子^A・清住嘉道^A・西出利一^C・杉 義弘^B・水上富士夫^B

1. 緒言

ゼオライトや層状シリケートの骨格構造において、結晶表面以外の場所に分布する末端シラノール(Si-OH)は、触媒としては弱い活性点となったり、脱水重縮合による構造変化の起点となったりする。なかでも OpenFramework 中では、隣接する末端酸素原子が水素結合によって架橋し(≡Si-O⋯H⋯O-Si≡)、結晶構造を安定化させているケースも少なくない。このような強い水素結合は、固体 ¹H-MAS NMR によって特定の化学シフトの範囲で観測されることが知られている。さらに結晶構造から詳細に水素結合を特定できれば、構造安定性の議論に大きく役立つと考えられる。しかしながら、共有結合に比べ遙かに弱い水素結合を、X 線回折による平均構造から見いだすことは容易ではない。

本研究では、上記のような強い水素結合が単位胞内に多数存在すると予想される低次元骨格構造を有したシリケート化合物について、粉末 X 線回折データからの電子密度分布解析を行った。その結果、幾つかのシリケート化合物で、その強い水素結合が観測されたので報告する。また水素結合の視覚化と固体 NMR との整合性についても述べる。

2. 実験と構造解析

対象とする低次元シリケートには、文献に倣って合成した RUB-15, RUB-18, K-LDS[1], LDS-1[2]および PLS-1 などを用いた。これらについて、固体 ¹H-MAS NMR (Bruker AVANCE 400WB, 4 mm probe, $\nu = 16$ kHz)で、プロトンシグナルを調べた。高分解能粉末 X 線回折測定に Bruker D8 Vario-1(Cu K α_1)を1次元高速検出器と組合せて用い、透過 Debye-Scherrer 法によりデータ収集を行った。解析はリートベルト解析 (RIETAN-FP)と MEM 解析 (PRIMA)を組み合わせた MPF 法によりH原子も考慮して構造精密化を行った。

3. 結果および考察

¹H-MAS NMR の測定では、有機分子を含まないシリケートについては $\delta = 15\sim 17$ ppm の範囲に非常に強いシグナルが観測された(図1)。また有機物を含むものでは $\delta = 0\sim 8$ ppm にもシグナルが観測された。前者のシグナルは、文献等から隣接シラノール間で強い水素結合を示唆している。局所構造として ≡Si-O⋯H⋯O-Si≡ を仮定した場合の原子間距離 O-O は、2.4~2.8 Å 程度と見積もられた。このうち強い ¹H シグナル強度を示し、かつ結

晶構造の単純な LDS-1 の電子密度解析では、水素結合に起因した電子密度分布がシラノール基の酸素原子間に明瞭に観測された(図2)。また K-LDS でも、シリケート層内において隣接する酸素原子間で水素結合が示された。

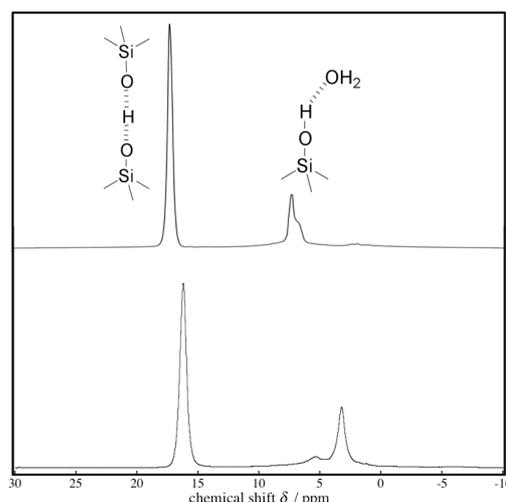


図1. K-LDS[KSi₂O₅H](上)および LDS-1[C₆Si₂O₅H](下)の¹H-MAS NMR スペクトル。

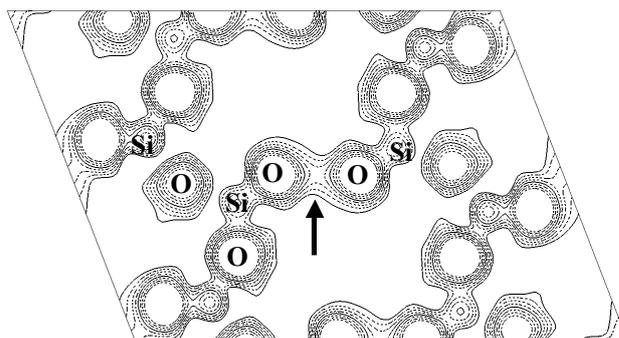


Fig. 2 Cs-シリケート LDS-1 における(101)面の電子密度マップ。矢印部分が O-O 原子間に働く水素結合を示す。

本研究の一部は文部科学省の平成 20 年度科学研究費補助金の支援を受け行われた。

参考文献

- [1] K. Komura *et al.*, *Chem. Lett.*, **36**, 1248 (2007).
- [2] T. Ikeda *et al.*, *N. J. Chem.*, in press.

*池田卓史 FAX:022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・こむら けんいち・かわい あきこ・きよずみ よしみち・にしで としかず・すぎ よしひろ・みずかみ ふじお

AlPO₄-5 の HF 未添加合成環境における 高収率化・高品質化・結晶サイズ増大化

(産総研) ○小平哲也*・池田卓史

1. 緒言

ゼオライト結晶の品質に関しては、一般に粉末 XRD パターンにより不純物相の混入の有無や結晶化度を基準として議論されることが多い。孤立一次元細孔を有する AlPO₄-5 では、細孔の両端が閉塞されないことが吸着剤としての利用において不可欠であり、XRD には反映されにくい比表面積も結晶の品質を評価する上で重要である。ちなみに、ガス吸着測定による AlPO₄-5 の比表面積に関して、250 m²/g 前後の報告例が多いが、我々の粉末試料では 370 m²/g の値を得ている。

これらのことを背景に、我々は本講演タイトルにも書かれている AlPO₄-5 単結晶合成条件を検討してきた。その過程において、AlPO₄-5 結晶が剥離したような外形を有する新規なアルミノリン酸塩結晶(AIPO-NS)が AlPO₄-5 から転換して得られることを見いだした[1]。本講演では初期の目的である AlPO₄-5 結晶合成について現状を報告する。

HF 添加環境における合成では、AlPO₄-5 の収率はほぼ 100%に達する条件が知られている。しかし、HF 未添加環境では、我々が知る限り収率 100%に達する手法は知られていない。過去のマイクロ波加熱(MW)法による AlPO₄-5 合成[2]に関する知見から、我々は合成水溶液の pH に着目した。その方法と結果について以下に示す。

2. 実験

AlPO₄-5 の合成は、



の出発溶液水溶液を調製し、H₂SO₄によりその pH を調整の上、溶液を通常のオープンにて 170°C で加熱し、収率の加熱時間依存性を調べた。AlPO₄-5 の収率は出発原料に含まれる Al₂O₃ に対する比として算出した。

3. 結果および考察

Fig.1 の実線は出発溶液の pH を 2.9 とした場合の加熱後の上澄み溶液の pH 及び AlPO₄-5 の収率をプロットしたものである。pH の値は加熱直後に急激に上昇し、加熱時間が 3 日以降はおおよそ 6.6 にて安定する。一方、収率は pH の変化と比較して、その増加には遅延が見られるが、加熱が 3 日以降では 40%前後の値に落ち着き、合成反応がほぼ停止したと判断できる。このとき、溶液は若干白濁しており、未反応の出発原料がほんのわずかであっても AlPO₄-5 結晶の外表面を覆うことにより、細

孔の閉塞が起きるものと推察される。

そこで、合成反応途中において反応溶液の pH を再調整し、さらに合成を進めてみた。その結果が Fig.1 の破線である。合成 4 日目に H₂SO₄ を再添加し、矢印で示すように pH=2.9 とした上で、更に 3 日間(合計 7 日間)加熱を行ったところ、収率は約 70%まで改善された。また、粉末 XRD による不純物相の混入の有無を確認したが、AlPO₄-5 のみ存在していた。このことから、pH を常に酸性側にするにより、合成反応を継続させることができ、AlPO₄-5 の収率を高められることを確認した。

このほか、結晶サイズに関し、MW 法による知見から溶液の昇温プロセスが重要であることが分かってきた。結果が間に合えばこれについても報告を行いたい。

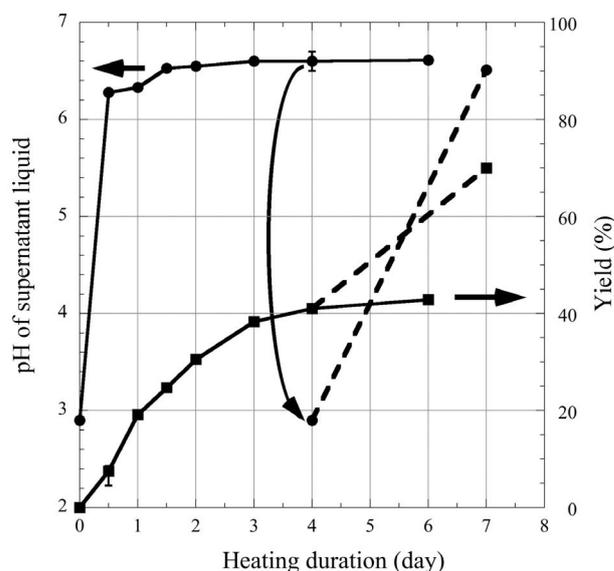


Fig. 1. AlPO₄-5 合成における溶液 pH と結晶収率の加熱時間依存性。破線は合成途中において溶液の pH を調整した場合。

本研究は文部科学省の平成 20 年度科学研究費補助金の支援をうけ行われた。

参考文献

- 第 23 回ゼオライト研究発表会予稿集 p32, 及び特願 2007-276043.
- T. Kodaira *et al.*, Microporous Mesoporous Mater., **29** (1999) 329.

*小平 哲也 FAX:029-861-4631, kodaira-t@aist.go.jp
こだいら てつや・いけだ たくじ

AlPO-NS の高温加熱に伴う構造変化と物性

産総研

○池田卓史・小平哲也

1. 緒言

我々は最近ゼオライト $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の合成過程から、AFI型構造を剥離させたようなモルフォロジーをもつ新規な結晶性アルミノリン酸塩化合物(AIPO-NS)を得た[1]。粉末 X 線回折データによる指数付けから、 $a = 9.42 \text{ \AA}$, $c = 52.3 \text{ \AA}$ の六方晶系で有ることが示唆されたが、この大きなセルサイズと異方性から、いまだ結晶構造を解明には至っていない。しかし、SEM 像からは平板の直径が数ミクロンあるのに対し、厚さ数十 nm と非常に薄い結晶であることから、ナノシートとしての無機膜センサーなどの利用が期待でき、結晶構造的にも興味深い。本研究では、構造決定のための様々なキャラクタリゼーションの過程において、in-situ 高温粉末 X 線回折より焼成過程を調べたところ、新たな中間体が存在するのを見いだした。さらにこの中間体がゼオライト同様のマイクロ孔を持つことを明らかにしたので報告する。

2. 実験

AlPO-NS の合成は文献[1]に準じて行った。高温粉末 X 線回折測定は、Bruker D8 Vario-1($\text{Cu K}\alpha_1$)を1次元高速検出器および専用の高温炉と組合せて、透過 Debye-Scherrer 法によりデータ収集を行った。Quartz キャピラリーを用い、室温から 670°C までの範囲でデータ収集を行った。さらに TG-DTA, 固体 NMR, N_2 , Ar ガス吸着から中間体生成過程の物性を調べた。

3. 結果および考察

AlPO-NS は、AFI と合成条件が近くモルフォロジーも六角板状であるため、互いの構造が類縁関係である可能性が高い。また $^{27}\text{Al-NMR}$ から4, 6配位が観測されていることから、AFI 構造が a - b 面方向に剥離して、層状構造を形成していると考えられる。

高温 XRD の測定から、 $280\text{--}420^\circ\text{C}$ において AIPO-NS とは異なる回折パターンが観測された(図1)。この XRD では主要な反射は数が少なく、ブロードで強度の弱い反射が多数見受けられたことから、積層不整合のような状態が起きていると考えられる。また 420°C 以上では緩やかに骨格破壊が起き、反射は消失した。TG-DTA との比較から、SDA であるトリエチルアミンの燃焼過程と構造変化が対応していることが分かった。

N_2 ガス吸着測定から、焼成温度が 320°C 以上で I 型の等温曲線が得られ、中間体がマイクロ多孔体となっていることが分かった。さらに Ar ガス吸着から BET 表面積は $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 、平均細孔径は 5.4 \AA と見積もられた。レイヤー構造が縮合し8員環細孔が出来たと考えられる。

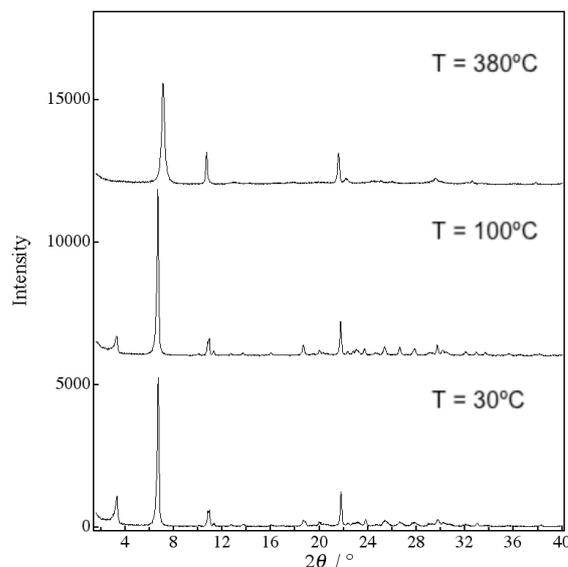


Fig. 1. AIPO-NS の温度変化における回折パターンの変化。中間体(380°C)では底面反射(002)の d 値が縮んでいる。

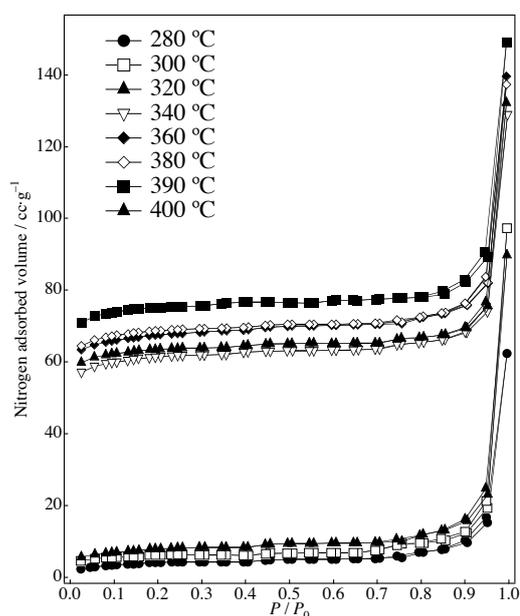


Fig. 2. AIPO-NS の焼成温度を変えたときの各 N_2 ガス吸着等温曲線。 320°C 以上で多孔体へと変化している。

本研究は文部科学省の平成20年度科学研究費補助金の支援をうけ行われた。

参考文献 [1]特願 2007-276043.

*池田卓史 FAX:022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだたくじ・こだいらてつや

ナノ構造制御された基板を用いたメソチャネルの配向制御 (物材機構 MANA^A・JST さきがけ^B) ○山内悠輔*^{AB}

【緒言】メソポーラスシリカ薄膜のメソチャネルの配向を制御することは重要な課題であり、特にメソチャネルが垂直方向へ配向することで、超高密度記録媒体としての展開をはじめ、触媒担体や高感度センサーなど様々な応用につながる事が期待できる。これまで、他のグループにより、外場の利用、基板界面の改質、制限空間の利用などの様々な新しい手法^{1,2)}が提案され、垂直配向性メソポーラス薄膜の実現に向けて、活発に研究が行われてきた。我々も、強磁場プロセスを提案し、部分的にメソ細孔を垂直に配向させることに成功し、外部から薄膜内部へのゲスト種のアクセスビリティも大幅に向上する結果を得ている³⁻⁵⁾。本研究では、多段階陽極酸化プロセスにより微細加工した基板を用いて、単純なスピコート法を適用することで、メソチャネルの垂直配向を試みる。基板と薄膜の界面に形成するメソ構造から1次元メソチャネルの垂直配向を誘起させるという、従来の方法とはまったく異なるアプローチを提案する。

【実験方法】陽極酸化プロセスにより、平滑な Al 基板上にアスペクト比の異なるコーン型のホールを規則的に形成させた。その後、界面活性剤・シリカ源・溶媒を含む前駆溶液を基板に滴下し、スピコートをを行った。最後に、空气中で焼成を行い薄膜の合成を行った。ここでは、P123とCTABの2種類の界面活性剤をそれぞれ用いて、検討を行った。

【結果】P123を用いて合成した薄膜の低角度 XRD 測定の結果から、平滑基板を用いた場合には確認されていた 2D-hexagonal 構造の(10)面の回折ピークは完全に消滅し

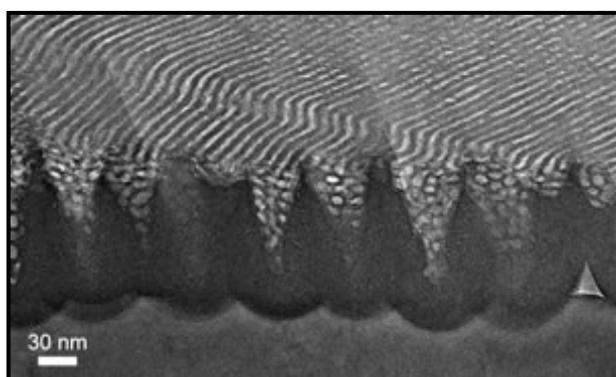


Figure 1. A magnified TEM image of the interface between a mesoporous silica film on a porous anodic alumina substrate. The sponge-like mesopores in the conical holes trigger the formation of tilted and standing mesochannels within the porous silica film.

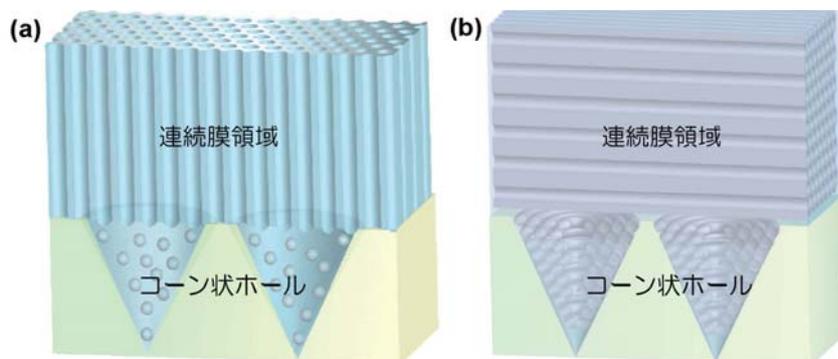


Figure 2. Schematic model of "oriented growth". (a) Perpendicularly oriented mesochannels induced by the disordered mesopores within the conical holes. (b) Parallel oriented mesochannels induced by the circularly packed mesochannels within the conical holes.

た。断面 TEM 観察により、基板から垂直方向に配向したメソチャネルの存在も確認したが、多くのメソチャネルは基板に対して斜めに配向していた。詳細なTEM観察の結果、コーン型のホール中では disorder なメソポーラス構造が形成しており、その各々のメソポアを起点にチューブ状のメソチャネルが垂直方向に誘起されていることが明らかになった(Figure 1)。基板と薄膜界面に形成するメソ構造が、連続膜領域のメソ配向を決定することができる。メソスケールの Oriented Growth の現象が起こっていると考えられることができる。また、コーンの形状やアスペクト比の違いにより、薄膜のメソチャネルの垂直配向性が大きく変化することが明らかになった。例えば、アスペクト比が大きいコーン型ホールが形成している基板を用いたとき、コーン内部ではチューブ状メソチャネルが基板と平行に配向し、ドーナツ状に積層した構造を形成してしまう。そのため、薄膜の連続膜領域においては、メソチャネルは基板と平行に配向する(Figure 2b)。

また、CTABを用いた場合においては、コーン状のホールを作製することなく、ストレートホールを有するアルミナ基板を適用することで、ある程度の垂直配向が可能となる。すなわち、ストレートホール中では、CTABから形成する分子集合体は、ホールの長軸方向と平行方向に配向することが知られており¹⁾、それを利用して薄膜の連続膜領域においてメソ細孔の配向を誘起させることが可能となる。

References

- [1] A. Yamaguchi et al., *Nature Mater.*, **3**, 337 (2004).
- [2] E. K. Richman et al., *Nature Mater.*, **7**, 712 (2008).
- [3] Y. Yamauchi, K. Kuroda et al., *Chem. Asian J.*, **2**, 1505 (2007).
- [4] Y. Yamauchi et al., *J. Ceram. Soc. Jpn.*, in press (2008).
- [5] H. K. M. Tanaka, Y. Yamauchi et al., *Adv. Mater.*, in press (2008).
- [6] Y. Yamauchi, T. Nagaura, A. Ishikawa, T. Chikyow, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 10165 (2008).
- [7] Y. Yamauchi, submitted (2008).

*山内 悠輔 (やまうち ゆうすけ)

FAX: 029-860-4706, E-mail: Yamauchi.Yusuke@nims.go.jp

疎水性有機分子の添加による水熱条件下でのメソポーラスシリカ薄膜の構造制御

(東大院工) 福岡 歩・下嶋 敦・大久保達也*

1. 緒言

規則的に配列した細孔と高い透明性を有するメソポーラスシリカ薄膜の構造を精密かつ自在に制御することは、実用材料への展開に向けて重要な課題である。特に、キュービック構造のような三次元的に連結した細孔構造をもつ薄膜は、一次元的な細孔からなる二次元ヘキサゴナル構造の薄膜と比較して、高い細孔アクセス性を有することから注目されている。本研究室では、溶媒揮発法を用いた薄膜の合成において、疎水性有機分子 1, 3, 5-トリイソプロピルベンゼン(TIPB)を添加することで、二次元ヘキサゴナル構造から三次元構造($R-3m$)に変化することを報告した¹⁾。しかしながら、添加した有機分子の一部が相分離してしまうことや、乾燥中の膜厚方向への異方収縮が大きいことから、規則性の高い薄膜は得られなかった。今回、合成法を改良することで高規則性の三次元構造メソポーラスシリカ薄膜の合成に成功したので報告する。また、添加する有機分子の構造・物性と得られるメソ構造の相関についても検討を行った。

2. 実験

テトラエトキシシラン(TEOS)、セチルトリメチルアンモニウムブロミド(CTAB)、塩酸、有機添加剤を混合して所定時間反応させて調製した溶液中に、Si 基板を 80 °C で静置することで薄膜を析出させた。原料組成比は 1TEOS: 1.1CTAB: 70HCl: 1000H₂O: x 有機添加剤($x = 0 \sim 2.2$)で行った。有機添加剤には図 1 に示した 3 種類のトリアルキルベンゼン TMB、TEB、TIPB を用いた。得られたメソ構造体薄膜を、洗浄、乾燥後、450 °C で焼成して有機成分の除去を行った。薄膜は、XRD、窒素吸着、FE-SEM などによって評価した。

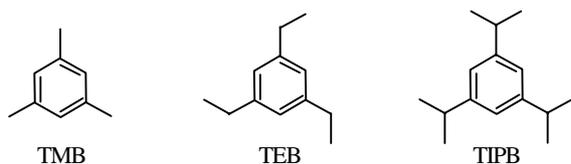


図 1 トリアルキルベンゼン

3. 結果と考察

得られた薄膜は、すべて無色透明で基板に固定されていた。薄膜の XRD パターンを図 2 に示す。有機分子を添加しない試料および TMB を添加した薄膜の XRD パター

ンには、Hexagonal $p6mm$ 構造に帰属されるピークが観察された。TMB の添加による面間隔の増大が見られ、Hexagonal $p6mm$ 構造を保ったまま細孔径が増大していることが示唆される。一方、TEB および TIPB を添加した薄膜では、ピーク形状より三次元構造に変化していることがわかった。TIPB の添加量を変化させて合成した薄膜では、添加量の増加にともなった面間隔の増大と Hexagonal $p6mm$ 構造から Cubic $Pm3n$ 構造への変化が見られ、これは水熱合成法で得られた粉末試料の結果²⁾と同様であった。以上より、TMB が取り込まれた CTAB ミセルは、添加していない場合と同様にロッド状のミセルを形成するが、TMB より疎水性が強い分子である TEB や TIPB が取り込まれた場合には球状ミセルを形成しやすいと考えられる。より詳細な構造評価については、研究発表会にて報告する。

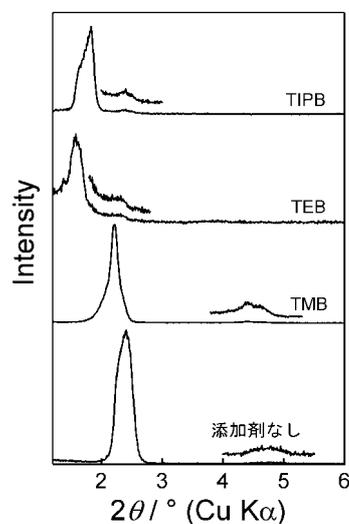


図 2 $x = 0, 1.1$ で合成した薄膜の XRD パターン

参考文献

- 1) S. P. Naik, T. Yokoi, W. Fan, Y. Sasaki, T. Wei, H. W. Hillhouse and T. Okubo, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 9751 (2006).
- 2) A. Fukuoka, A. Shimojima and T. Okubo, 6th International Mesoporous Materials Symposium, R-31

*大久保達也 FAX: 03-5800-3806

E-mail: okubo@chemsys.tu-tokyo.ac.jp

ふくおかあゆむ・しもじまあつし・おおくぼたつや

粘土フィルムの変相によるゼオライトコート処理と特性変化

(産総研) ○長瀬多加子・清住嘉道・池田拓史・長谷川泰久・水上富士夫

1. 緒言

ゼオライトは粉末の状態、銀を担持しての抗菌作用があることから、抗菌性の塗装材や殺菌フィルターとしての利用が期待される。しかし、自己焼結性が低いため、任意の支持体表面上にそれのみを塗布してコーティングしようとする乾燥の際に取れてしまう。そこで本研究ではスメクタイトを粘着材代わりに混入して任意の支持体上に塗布し、その後スメクタイト部分をゼオライトへと固相変換することで、微細箇所をゼオライトコートを試みた。2八面体スメクタイトの一種で、八面体席にAlを有するモンモリロナイトと天然モルデナイトの混合スラリーをコーティング剤として塗布した後、モンモリロナイト部分のゼオライト化処理としてスチーム処理を行い、処理過程での構造、組成変化(XRD, SEM-EDX)、処理前後の膜の特性変化について検討を行なった。

2. 実験

まず、モンモリロナイトのゼオライトへの固相変換条件を調べるため、天然モンモリロナイトクニピアG(クニミネ工業製 $\text{Ca}_{0.15}(\text{Al}_{1.7}\text{Mg}_{0.3})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)を蒸留水に分散し、2 wt%の粘性スラリーとした。これを石英ガラスに塗布し、室温にて一晩乾燥させてフィルム状にした。その後、底面を湿らせたテフロン内筒型のオートクレーブに乾燥後の粘土フィルムを支持体ごと入れて、200 °Cで24~120時間加熱処理(スチーム処理)を行った。処理後の膜はXRDにて同定し、断面観察及び組成分析をSEM-EDXにて行った。次に、天然モルデナイト(新東北化学工業製 CP) 2.5gとモンモリロナイト0.5gの混合粉末をエタノール40gに分散した後、ボールミルで1時間粉碎してコート剤を作製した。100メッシュ及び200メッシュの金網にコート剤の塗布乾燥を繰り返し行なった後、上述の条件でスチーム処理を行った。

3. 結果および考察

図1にガラス表面に塗布して、スチーム処理を行った際の処理前後のXRDパターン変化を示す。120時間処理後にはモンモリロナイトの001反射のピーク強度が減少し、代わりにゼオライトの一種であるモルデナイトのピークパターンが現れている。このときのフィルム表面のSEM像の変化を図2に示す。SEMによると24時間後には既に粘土フィルムの表面をゼオライトと思われる2-3 μm径の多角粒子もしくは多角板状粒子が一面に覆っている様子が観察される。更に120時間処理後には元の粘土フィルムは壊れて数ミクロンサイズの空孔ができ、代わりに多角粒子の他、モルデナイト特有の繊維状結晶が成長している様子が観察された。EDXによるガラス塗布面の化学組成からは、Si/(Al, Mg)原子比がスチーム処理時間に伴って増加する様子が認められ、スチーム処理によって八面体席のAl, Mgが抜けてモンモリロナイトが壊れ、モルデナイト

の結晶化が起きることが示唆された。

図3はモルデナイトとモンモリロナイトとの混合スラリーを塗布乾燥処理したCu金網の表面SEM像である。コート剤の粘性の調整と塗布回数・乾燥方法で被覆の度合いをコントロールし、メッシュの孔を残して金属部分を選択的にコーティングすることが可能であった。また、モンモリロナイトをゼオライト化したところ、図4のように塗布層の耐水性が得られた。以上の結果から、本ゼオライトコート処理技術の水処理用殺菌フィルターなどへの応用が期待される。

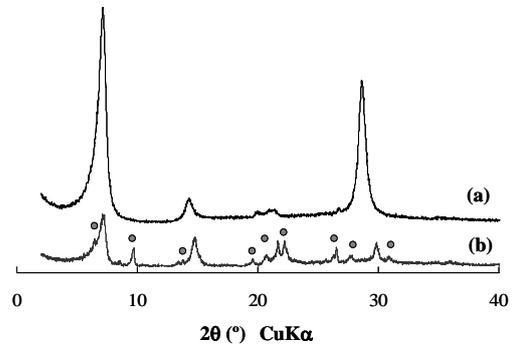


図1. 石英ガラス板上に塗布したモンモリロナイトフィルムのスチーム処理(200°C, 120時間)前後の構造変化 (a) 処理前, (b) 処理後 (丸印はモルデナイトピーク)

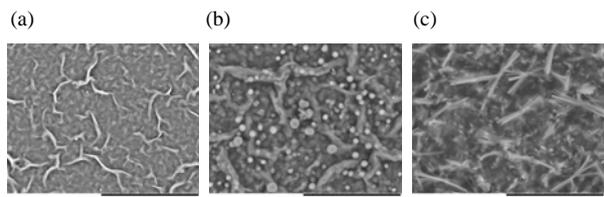


図2. 石英ガラス板上に塗布したモンモリロナイトフィルムの水蒸気処理(200°C)前後における表面SEM像 (a) 処理前, (b) 24時間後, (c) 120時間後

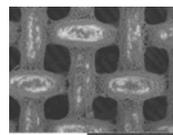


図3. Cu金網(100メッシュ)上へのモルデナイトコーティングのSEM像



図4. Cu金網上モルデナイトコートの耐水性(左:浸水中,右:乾燥後の金網表面)

*長瀬 多加子 FAX: 022-237-5227, E-mail: tanagase@aist.go.jp
ながせ たかこ・きよすみ よしみち・はせがわ やすひさ・いけ たくじ・みずかみふじお

高温 CVD による MFI 膜の後処理法の検討

(芝浦工大工) ○野村幹弘*、吉良雅彦、森聡子

1. 緒言

MFI 型ゼオライトは分子ふるい膜の素材として注目されており、キシレン異性体分離などで高い分離性能を示す膜も報告¹⁾されている。高性能の膜を容易に得るために、後処理により、ゼオライト結晶の間隙である粒界を、シリカで蒸着する研究も検討²⁾されている。この報告では、蒸着温度が 200°C と低く、蒸着後のシリカの安定性に問題があった。近年、酸素とテトラケイ酸オルトメチル(TMOS)と酸素を用いた高温対向拡散 CVD 法により、水蒸気安定性が高いシリカ膜が開発された³⁾。本研究では、この方法を応用して、高温 CVD 法による粒界の処理を目標とする。蒸着には、ヘキシルトリメトキシシラン(HTMOS)、デシルトリメトキシシラン(DTMOS)など TMOS よりも大きなシリカ源を用いた。

2. 実験方法

MFI ゼオライト膜は、 α -アルミナキャピラリ (NOK 製、細孔径 100 nm、 ϕ 2.9 mm、長さ 58 mm) 基材上へ、170°C、90 h、水熱合成法にて製膜を行った。製膜方法は既報⁴⁾に従い、Aerogel380 (セラミックウール工業) と水酸化テトラプロピルアンモニウム (関東化学) を 2:0.9 で混合し、基材と共に 50ml のオートクレーブに導入した。次に、対向拡散 CVD 法により、このゼオライト膜の後処理を行った。シリカ源として TMOS、HTMOS、DTMOS を用いた。キャピラリの内側に酸素ガスを、外側にシリカ源を窒素キャリアで、それぞれ 200 ml min⁻¹にて供給し、反応温度は 550°C、反応時間は最長で 220 min とした。300°C にて、H₂(2.9 Å)、N₂(3.6 Å)、SF₆(5.5 Å)の単成分透過試験を行った。

3. 結果

20min の TMOS 処理では、SF₆透過率が 1.3×10⁻⁸ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ から 3.0×10⁻⁹ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ と減少した。しかし、N₂/SF₆透過率比も 2.8 から 1.8 と減少しており、シリカが粒界内のみで蒸着したのではなく、MFI ゼオライト細孔内でも蒸着したと考えられる。蒸着温度が 550°C なので、低温では MFI 細孔内へ拡散しないと考えられている TMOS が MFI 細孔中に拡散した可能性もしくは TMOS の反応速度が遅く膜表面でシ

リカが退席した可能性が考えられる。次に、HTMOS 処理を 220 min 行った。N₂/SF₆透過率比は 2.0 から 2.7、H₂透過率も 3.2×10⁻⁷ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ から 5.8×10⁻⁸ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ とわずかな変化であった。一方、100 min の DTMOS 処理では、SF₆透過係数が 5.3×10⁻⁸ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ から 3.7×10⁻⁹ mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹ と減少し、N₂/SF₆透過率比も 3.4 から 13.1 と向上した。選択性が高くなっていることより、粒界が選択的に閉塞できたといえる。この膜の H₂ と N₂ の透過率の経時変化を Fig. 1 に示す。20 min の DTMOS 処理で透過率が減少し、H₂/N₂透過率比が上昇している。シリカ源のアルキル基が HTMOS から DTMOS へと長くなると反応性が高くなる点と分子サイズの違いの両者が原因として考えられる。

以上より、高温の CVD 処理では、これまで用いられていた TMOS よりも、アルキル基をもつシリカ源を用いることが良いことがわかった。

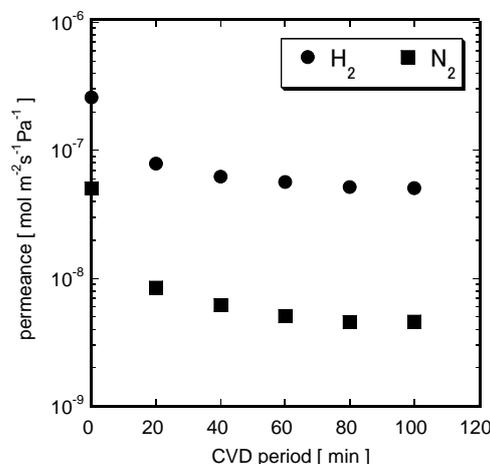


Fig. 1 Time course of single gas permeances through the CVD modified membrane

参考文献

- 1) Z. Lai et al., *Science*, **300** (2003) 456
- 2) M. Nomura et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36** (1997) 4217
- 3) M. Nomura et al., *J. Membr. Sci.*, **251** (2005) 151
- 4) 中根正貴, 平成 17 年度, 東京大学 卒業論文

*野村幹弘、Lscathy@shibaura-it.ac.jp、FAX 03-5859-8160、
のむら みきひろ、きら まさひこ、もり さとこ

エステル化反応に用いたPHI膜の劣化機能

(産総研^A・日大工^B) ○*清住嘉道^A・根本雄太^B・西出利一^B・井上朋也^A
長瀬多加子^A・長谷川泰久^A

1 緒言

8員環 Low-Silica 族である PHI は、耐酸性に比較的優れていることや水とアルコールのユニークな吸着特性から、用途拡大を含めた親水性ゼオライト膜として期待できる。我々は、PHI 膜をムライトチューブ表面に二次成長法により製膜し、その浸透気化 (PV) 性能を示してきた^{1, 2)}。本研究では、PHI 膜を用いたエステル化反応を行ない、エステル収率の改善の効果を検討するとともに、反応後の PHI 膜の劣化機構についても検討したので報告する。

2 実験

PHI 膜の合成: 支持体として、ムライトチューブ (ニッカトー(株): PM, 6mm φ x 80mm 長、気孔率=43%、平均細孔径=1.8 μm) を用いた。Na:Al:Si:H₂O=3.3:1:2:56 のモル組成を有する含水酸化スラリー溶液を 200°C-4 時間水熱合成し、PHI 種結晶を得た。刷り込み法により、ムライトチューブ外表面に乳鉢で粉砕した PHI 種結晶を付着させた後、Na:Al:Si:H₂O=1.25:1:2:54 のモル比で調整した二次成長液を用いて、150°C/24 時間水熱合成し、PHI 膜を得た。

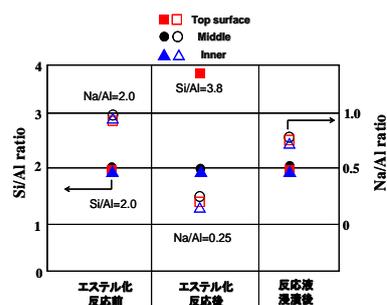
PV 支援エステル化反応: カルボン酸として直鎖のエタン酸、プロパン酸、ブタン酸、ペンタン酸、ヘキサン酸および環状のシクロヘキサンカルボン酸を用いた。アルコールはエタノールを用いた。触媒は、Amberlyst(15H)を用いた。反応温度は 40°C で、PHI 膜を直接反応溶液に浸漬し、PV 支援によるエステル化反応の促進効果を調べた。

物性評価: PHI 膜の PV 支援エステル化反応前後での SEM-EDX (Hitachi S-800) による形態観察および化学組成分析や X 線回折 (Bruker AXS D8Advance) による膜の同定、水吸着測定 (BELSORP18) による親水性の評価などを行なった。

3 結果と考察

炭素数 2 から 6 を持つすべてのカルボン酸において、PHI 膜により PV 支援を行うことで、ほぼ 90% 以上に転化率が向上した。PV 支援エステル化反応に用いた PHI 膜について元素分析を行った結果を図

1 に示す。エステル化反応後の PHI 膜の最表面 (~2 μm) の Si/Al 比は、約 4 であり、反応前の PHI 膜最表面 (2) に比べ高い値であった。膜の中間部および内部の Si/Al 比は約 2 であったことから、エステル化反応後の PHI 膜の最表面だけ脱 Al が起きていることを示している。また、反応前の PHI 膜の Na/Al は、全ての測定点において約 1 であった。反応後の PHI 膜の最表面、中間部および内部における Na/Al 比は、それぞれ 0.30、0.48 および 0.62 であった。これは、膜の表面ほど Na⁺→H⁺ のイオン交換が進んでいることを示しており、膜表面からのイオン交換が起こっていることを示している。



Na-PHI と H-PHI では、水の総吸着量はそれぞれ、316 および 207 (cm³(STP)/g) であり、H-PHI の水の総吸着量は、

Na-PHI に比べ約 2/3 に減少した。さらに、低圧部において H-PHI は、脱着時のヒステリシスが観測されたことから、Na-PHI に比べ H₂O の脱離もしにくいことが分かった。これは、PHI 8員環細孔のスーパーケージ中に存在する水和イオンが、Na⁺型と H⁺型では、水の吸着量が違うことおよび脱離の挙動が違うことを示しており、PHI 膜の脱水性能が H⁺型へのイオン交換により低下した結果とよく一致する。

実際に、エステル化反応に使用した PHI 膜を Na 型へ再イオン交換した場合、反応前の脱水性能に戻ることを確認した。

参考文献

- 1) T.Inoue et.al., Ind. Eng. Chem. Res., Vol.46, No.11, 3743 (2007).
- 2) Y.Kiyozumi et.al., Microporous Mesoporous Mater., Vol.116, 485 (2008).

* 清住嘉道 022-237-3019 kiyozumi-y@aist.go.jp
きよすみよしみち、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

親水性シリカライトナノクリスタル積層膜による水／有機物質混合物からの選択脱水

(北大院工) ○橋本龍馬・市川龍也・中坂佑太・多湖輝興*・増田隆夫

1. 緒言

現在、化学プラントにおける液相系混合物の分離・精製の中心は蒸留塔である。しかし、蒸留塔で高度精製を行う場合、設備費が高く、エネルギー多消費型のプロセスとなる。そのため高度精製を行う分離法として、パーペレーション(PV)と蒸留を複合させた新規分離システムの開発が期待されている。これまで我々は、ナノサイズのシリカライト結晶を積層させ、親水化することで脱水膜を作製し、高濃度アセトン水溶液から選択的に水を分離することに成功したり。そこで本発表では、当該膜を他の有機物質(エタノール、2-プロパノール、酢酸)水溶液の PV に適用し、有機物質の特性と脱水特性との関係について検討した結果を報告する。

2. 実験

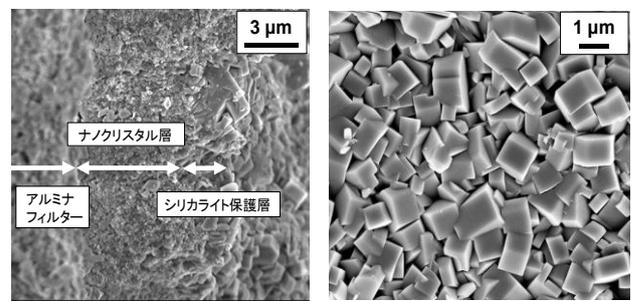
まず、当研究室で開発した合成法により、シリカライトナノクリスタル²⁾(粒子径約 60 nm)を調製した。次に、ナノクリスタルを水中に分散させた後、円筒形アルミナフィルター(外径 11 mm、長さ 55 mm)を浸し、その内部を吸引することでフィルター外表面上にナノクリスタルを積層させた。さらに、水熱合成によりナノクリスタル層上部に保護層(シリカライト層)を合成し、ナノクリスタル層を固着させることで、脱水膜を作製した。PV 実験には水/有機物質(エタノール、2-プロパノール、アセトン、酢酸)の各混合液を供給液として用い、温度 60~100 °C、窒素ガスをキャリアとして実施した。分析にはガスクロマトグラフィーを用いた。

3. 結果と考察

Fig.1 は作製した膜の(a)断面と(b)保護層表面の SEM 写真を示す。Fig.1(a)より、アルミナフィルター上にナノクリスタルが均一に積層し、その上部にシリカライト保護層が形成されている。また、ナノクリスタル層と保護層の界面近傍は、ナノクリスタルが成長することで緻密になっている。一方で Fig.1(b)より、保護層表面には多数の結晶間空隙が観察されることから、上記の界面領域近傍が分離性能に大きく寄与していると考えられる。

この膜を前述の系への PV に適用した結果、同一膜を用いた場合でも、対象とする系によって分離特性に大きな違いが見られた。開発した膜では、シリカライト結晶間において親水性シリカライトと水とが水素結合によるネットワークを形成し、そのネットワークを介して水が選択的に透過する。そのため、有機物質とシリカライトとの親和性が透過性能に影響を与えられ。そこで、この親和性を表す指標として、有機物質の比誘電

率を用いて透過速度係数との関係を求めた(Fig.2)。図より、いずれの系においても水の透過性能はほぼ一定値を示すのに対し、有機物質は、その比誘電率が低くなるほど透過速度係数が低下、すなわち水の分離係数 α が向上することが分かる。共沸組成において、水が脱水膜を透過する際の見掛け上の活性化エネルギーを求めたところ、水/エタノール系で 37 kJ・mol⁻¹、水/2-プロパノール系で 35 kJ・mol⁻¹ となり、また水のみを透過させた場合には 32 kJ・mol⁻¹ といずれもほぼ同じ値を示した。これは、水分子が同一の透過機構、すなわち水とシリカライト基のネットワークを介して膜を透過したためである。



(a) 断面 (b) 保護層表面

Fig.1 脱水膜の SEM 写真

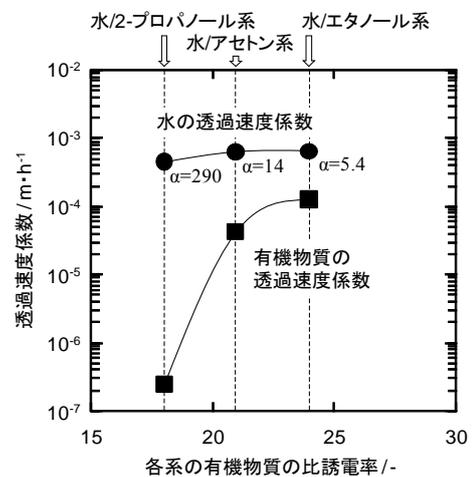


Fig.2 比誘電率と脱水特性の関係 (供給液:88~90 wt%有機物質水溶液, 80°C)

引用文献

- 1) T.Tago, Y.Nakasaka, A.Kayoda, T.Masuda., *Micropor. Mesopor. Mater.*, 115, 176-183(2008)
- 2) T.Tago, M.Nishi, Y.Kouno, T.Masuda, *Chem. Let.*, 33, 1040-1041(2004)

*多湖輝興 Fax: 011-706-6552

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

はしもとりょうま・いちかわたつや・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

高温・高圧下におけるDDR型ゼオライト膜の気体透過性能の把握

(長岡技科大院工^A・日本ガイシ(株)^B) 岩元達也^A・堀正樹^A・阿津龍哉^A・竹内照晶^A・姫野修司^A
谷島健二^B・鈴木憲次^B・富田俊弘^B・吉田修一^B

1. 緒言

近年,化石燃料消費社会から脱却すべく脱炭素技術の開発が進んでいる.本研究ではCO₂/CH₄分離に適した酸素8員環を有するDDR型ゼオライト膜に着目し,高温・高圧下における気体透過性能を明らかにすることを目的とした.

2. 実験

本研究では,10MPa,298KにおけるAll Silica DDRゼオライト結晶を用いた吸着試験を行った.また,DDRゼオライトをアルミナ支持体に製膜したゼオライト膜を用いて加圧透過試験により0.2~5MPa,323~423KでのCO₂,CH₄,N₂の単成分ガスの透過量を測定し,高温・高圧下における透過性能を測定した.

3. 結果と考察

3-1. 高温・高圧下における吸着特性

Fig.1に10MPa,298KにおけるCO₂,CH₄,N₂の吸着等温線を示す.圧力が1MPa以下において吸着量は急激に増加したが,2MPa付近からいずれの気体も吸着等温線の傾きがほぼ一致している.これは,高圧ではDDR細孔内の吸着サイトに吸着する分子の増加量に大きな差はなく,高圧で吸着サイトへの選択性は変わらないことを示している.

3-2. 高温・高圧下における気体透過性能

Fig.2に,0.2~5MPa,323~423KにおけるCO₂,CH₄,N₂の透過係数(Permeance)[mol·m⁻²·s⁻¹·Pa⁻¹]を示す.

CO₂の透過係数は,温度・圧力が高くなるにつれて減少した.この原因として,低圧では吸着の寄与が高いが,高圧になることで吸着による推進力の影響が小さくなること,吸着量が増加することにより細孔内の吸着サイトが埋まり細孔間の分子の拡散速度が低下することが挙げられる¹⁾.

一方,CH₄,N₂は圧力依存性が小さいことが明らかになった.この原因として,CH₄とN₂の透過機構は分子ふるいであり,吸着の寄与が小さいことが挙げられる.

したがって,Fig.3のようにCO₂/CH₄,CO₂/N₂ともに温度・圧力が高くなることによって理想分離係数 α が低下したと考えられる.また,いずれの気体も高圧になると,温度の影響を受けにくく収束している傾向が見られ,温度より圧力の影響が高くなることが明らかになった.

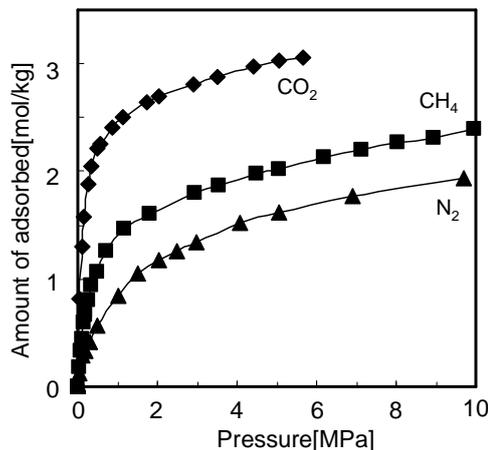


Fig.1 DDR結晶への吸着等温線(298K)

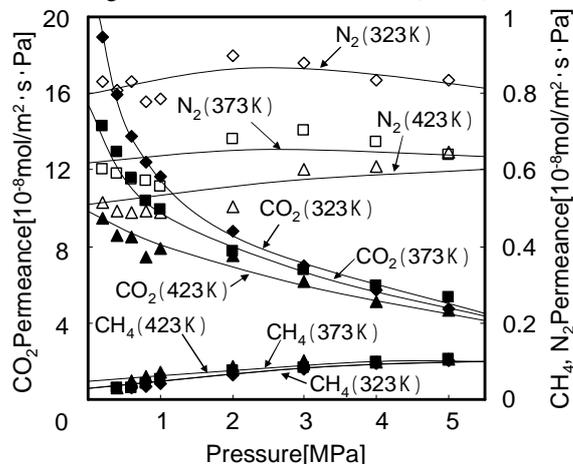


Fig.2 単成分ガスの透過係数

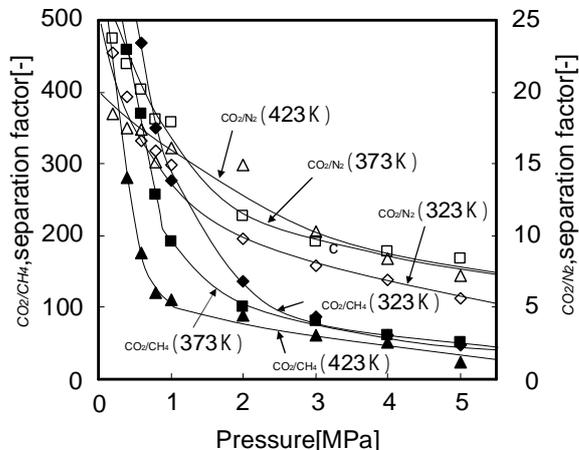


Fig.3 単成分加圧試験によるCO₂/CH₄,CO₂/N₂理想分離係数

* 姫野修司 Tel&Fax : 0258-47-9623

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

いわもとたつや・ほりまさき・あづりゆうや・たけうちてる
あき・ひめのしゅうじ・やじまけんじ・すずきけんじ・とみた
としひろ・よしだしゅういち

¹⁾R. Krishna et al., Diffusion of CH₄ and CO₂ in MFI, CHA and DD3R zeolites, Chemical Physics Letters, 429, pp.219-224, 2006

ZSM-5 膜を用いた水／酢酸混合物の蒸気透過分離

(早大理工^A・早大理工総研^B) 澤村健一^A・○大小原慎太郎^A・古畑泰介^A・
関根 泰^{A,B}・菊地英一^{A,B}・松方正彦^{A,B}*

1. 緒言

水と酢酸のような比揮発度の比較的小さい混合物の分離では、膜分離を蒸留塔後段に組み込むことで、分離に要するエネルギーの大幅な削減が期待できる。本研究では ZSM-5 膜の水／酢酸透過分離特性について検討を行ったので報告する。

2. 実験方法

多孔質アルミナ管支持体上に種結晶を塗布し、2次成長法により Na⁺-ZSM-5 薄膜を合成した¹⁾。まず ZSM-5 種結晶を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 323 K で 4h 熟成させた原料 (10Na₂O:0.15Al₂O₃:36SiO₂:1200H₂O)を用いて 453 K で 12h 水熱合成法により結晶化を行い製膜した。製膜した膜をモジュールに取り付け、所定の温度、圧力、供給ガス組成にて蒸気透過分離試験を行った。

3. 結果・考察

Fig. 1に水-酢酸透過分離試験の経時変化の一例を示す。膜温度398 Kにおいて、まず10 kPaの水蒸気を膜に供給した。水の透過度が定常に達した後、酢酸も10kPaの分圧で、膜に供給した。酢酸供給開始前では水の透過流束は $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であったが、酢酸供給開始後、約1/30程度まで減少した。酢酸は供給開始後約200 min後から検出され始め、その後 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ まで増加した。水／酢酸2成分系において定常に達した後、酢酸供給を停止した。酢酸供給を停止すると水の透過流束は徐々に増加し、6時間後には酢酸供給前の約80%まで透過流束は回復した。水の透過流束は酢酸の供給を止めてから半日以上経って酢酸供給前と同程度の値に戻った。以上から、酢酸供給による水透過流束の大幅な減少は、膜の劣化ではなく酢酸の吸着による水透過の障害が原因と結論した。

Fig. 2に定常状態における、水、酢酸蒸気透過の膜温度依存性を示した。水、酢酸ともに10 kPaで供給した。単成分における水の透過流束は温度依存性が小さく、 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 程度であった。しかし水／酢酸2成分系における水の透過流束は低温ほど大きく減少し、398 Kでは $4.7 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、523 Kでは $2.6 \times 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ となった。一方酢酸の透過流束は、単成分と2成分系でほとんど変わらず、高温ほど高くなる傾向が見られた。結果的に定常状態における水／酢酸の分離係数は、398, 448, 523 Kにおいてそれぞれ8.5, 2.3, 1.8となり、低温ほど分離係数は大きかった。温度が高くなると、酢酸のZSM-5細孔内における拡散が速くな

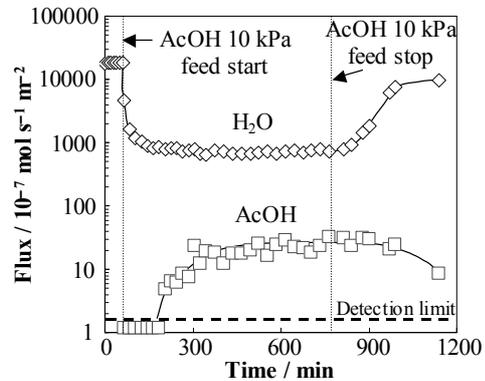


Fig. 1 Time courses of the fluxes of water and acetic acid through a ZSM-5 membrane at 398 K. The partial pressure of water was kept at 10 kPa.

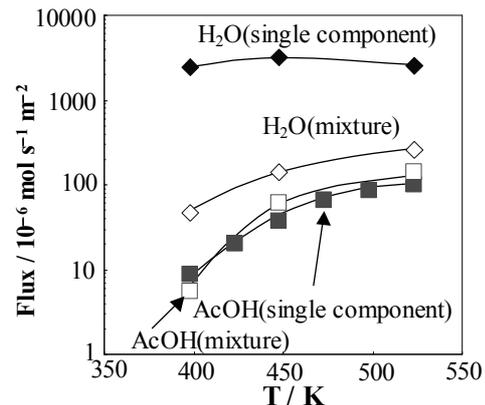


Fig. 2 Fluxes of water and acetic acid through a ZSM-5 membrane as a function of temperature at a steady state. The partial pressures of water and acetic acid in feed were 10 kPa, respectively.

ったためと考えられる。

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「実践的の化学知教育研究拠点」の支援によって行われた。

参考文献

1) 澤村ら, 第 23 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, B28 総 (2007)

*松方正彦, FAX : 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp
さわむらけんいち・だいこはらしんたろう・ふるはたたいすけ・せきねやすし・きくちえいいち・まつかたまさひこ

