

MSE 型ゼオライト前駆体 YNU-2P のスチーム処理による構造変化の解析

産総研^A・横国大院工^B

○池田卓史^A・稲垣怜史^B・花岡隆昌^A・窪田好浩^B

1. 緒言

特徴的な3次元細孔構造(12×10×10-MR)を有した MSE 型高シリカゼオライト YNU-2 は、ドライゲル法で合成される前駆体 YNU-2P から得られる [1]。Al 含有の同型構造である MCM-68 に比べ、YNU-2P は結晶性が良いが、骨格中に約1割にも及ぶ native な Si 欠損がある。そのため焼成のみでは容易にアモルファス化する問題がある。我々は改善策を検討し、Si(OCH₃)₄ を添加剤に用い、YNU-2P を酸性条件下でシリル化するポスト処理によって、欠損部位を補修できることを見いだした [1]。

シリル化の過程では、添加剤が結晶内に均一に分散し、欠損部位を埋めていくことが、X 線構造解析及び固体 NMR 分析から示唆されている。Si 原子が移動したのち、脱水重縮合して骨格を修復しているものと考えている。これまでの検討から、効率的な骨格修復を行うには、酸性条件下であることも重要な要素と考えられるが、これは同時に骨格を破壊する可能性も否定できない。

以上のことから、骨格修復について現象論的な理解を深めるためには、様々な調製条件について構造安定性を調べることが重要との考えに至った。そこでまず、YNU-2P のスチーミング処理のみによる骨格構造の変化を調べた。結果、Si 原子の移動が示唆され、さらに準安定ではあるが YNU-2 が得られることが分かった。本研究では、結晶構造解析・固体分析の結果を報告する。

2. 実験と構造解析

YNU-2P は文献 [1] に基づいて合成したものを用いた。スチーミング処理は室温で試料に水蒸気を流しながら 1.5°C/min で昇温し 250°C で 24 時間行い、その後 450°C にて 3, 52 時間の焼成を行った。それぞれの試料について粉末 X 線回折(透過デバイセラー法)および固体 NMR 測定(¹H, ²⁹Si, ¹³C)を行った。得られた X 線強度データについて、リートベルト解析(RIETAN-FP)により構造精密化を行った。さらに in-situ 高温 XRD 測定を用い耐熱性評価を行った。

3. 結果および考察

250°C のスチーミング後の試料では、SDA が約4割ほど結晶から抜けていた。解析から 12-MR ストレートチャンネル内の SDA が優先的に抜けていることが分かった。²⁹Si-NMR では Q³, Q⁴ ピークが観測された(DDMAS と CP/MAS でほぼ同じスペクトル)。また ¹H-NMR 測定では、

末端シラノール基が形成する O-H...O 水素結合を示すシグナルが観測された。一方、X 線構造解析から Si 欠損量は 3% 程度に減少していた。よってスチーミングのみでも結晶内で Si 原子が欠損サイトに移動できると考えられる。

これを 3 時間焼成した試料の ²⁹Si-DDMAS NMR 測定では、Q³ ピーク強度がシリル化剤を用いて調製した YNU-2 と同程度まで減少した。一方、²⁹Si-CP/MAS 測定では、幅広で最強線となる Q³ ピークが観測された。幅広スペクトルの原因はまだ明らかではないが、Q³ サイトの SiO₄ 四面体の歪みもしくは複数の局所構造が重畳していると考えられる。X 線構造解析から Si 欠損は殆ど認められなかった。また 52 時間焼成した試料も 3 時間焼成と同様の傾向を示したが、時間経過に伴い結晶性の低下が顕著であった。

以上から、スチーミング処理でも Si 原子が移動し、物理的に欠損サイトを埋めることができるものの、周辺のシラノール基との脱水縮合が不完全で、骨格が閉じるには至っていないと推測される。YNU-2P の構造内に Q³ に帰属されるシラノール基と吸着水が残存していることが、焼成によるアモルファス化に強く影響していると考えている。

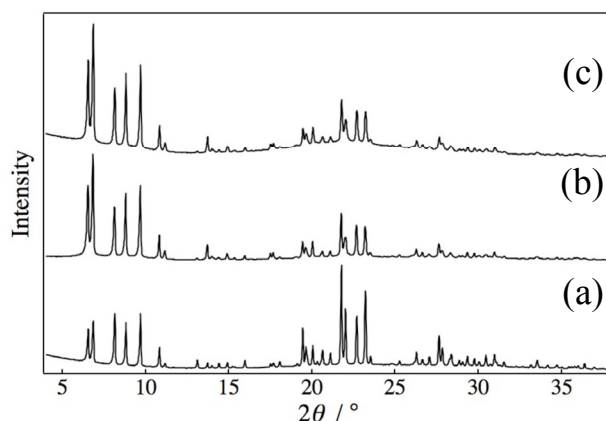


図1. (a)250°C、24 時間のスチーミング処理したもの、(b) (a)を 450°C で 3 時間焼成したもの、(c) (a)を 450°C で 52 時間焼成したものについての YNU-2(P)の粉末 XRD パターン。

本研究は、文部科学省 科研費基盤 C (20560719) の助成を受けて行われている。

参考文献

[1] Y. Koyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, **47**, 1042–1046.

*池田卓史 FAX:022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだたくじ・いながきさとし・はなおかたかあき・くぼたよしひろ

層状チタノシリケートの層間修飾

(広大院工^A・産総研^B)○宮野哲行^A・近江靖則^{A*}・池田拓史^B・定金正洋^A・佐野庸治^A

1. 緒言

ゼオライトは触媒や吸着剤など幅広く用いられており、工業的に優れたゼオライトの開発が盛んに行われている。しかし、一般的なゼオライト合成方法である水熱合成法では、結晶成長メカニズムが不明なことなどから、新規ゼオライトを完全に設計し、合成することは困難である。そこで近年、合成が容易な層状珪酸塩をナノパーツとして用いた新規ゼオライト合成が試みられている。筆者らも層状ケイ酸塩PLS-1 層間に存在するシラノール基を脱水重縮合反応により架橋させ、新規構造を有するゼオライトCDS-1の合成に成功し¹⁾、また層状珪酸塩octosilicateおよびmagadiiteからのゼオライトの合成過程を明らかにした^{2, 3)}。その結果、層状珪酸塩からのゼオライト化には、層間距離および位相を制御した前駆体の調製が重要であることがわかった。本研究では、新規層状チタノシリケートJDF-L1 からのゼオライト合成を目指し、そのための前駆体の調製を試みた。

2. 実験

所定のモル組成を有する水性ゲル(3.1Na₂O:4.2 SiO₂:1.0TiO₂:101H₂O)を調製し、オートクレーブ中、静置条件下、230℃、4日間水熱処理することにより、JDF-L1を合成した⁴⁾。その後、JDF-L1を各種カルボン酸およびアミン水溶液中で、所定時間・温度で攪拌し、インタカレーション処理し、前駆体の調製を行った。キャラクタリゼーションには、XRD、TG-DTA、²⁹Si MAS NMR、¹³C CP/MAS NMR、FT-IRおよびSEMを用いた。

3. 結果と考察

JDF-L1(Si/Ti=4.0)はFig.1(a)のようにaおよびb軸方向に層内が1/2ずれた構造を有している。層間架橋によるゼオライト化のためには、Fig.1(b)のように層間の位相を合わせるとともに、その層間距離を制御する必要がある。そこで、各種有機分子のインタカレーションによる前駆体の調製を行った。

まず、層間拡張により層間の自由度を高め、その後層間の位相および層間距離の制御をするため(Fig. 1①)、1級および4級の各種アミンを用いたインタカレーションにより、層間の拡張を試みた。Fig.2(b, c)から明かなように、4級アミンおよび1級のジアミンを用いた場合、炭素鎖長によらず、XRDパターンに変化がなく、また層間内に有機物が含まれていないことから、分子の挿入による層間の拡張はできなかった。一方、1級アミンを用いた場合、層間に1級アミンが挿入され、(001)面に基づくXRDのピークは低角度側にシフトし、層間距離は用いた炭素鎖長に比例した(Fig.2(d))。このことは1級アミン処理により層間距離の制御に成功したことを示している。なお、²⁹Si MAS NMRスペクトルには、JDF-L1 骨格構造に基づくQ⁴(1Ti)に基づくピーク以外に、欠陥に基づくQ³(0Ti)に基づくピークが観察され、骨格構造から一部脱Tiが進行していることがわかった。

次にoctosilicateおよびmagadiiteのゼオライト化と同様

に、酢酸をはじめとする各種カルボン酸を用いた処理により前駆体の調製を行った(Fig. 1②)。炭素鎖長によらず、(001)面に基づくXRDのピークは高角度側にシフトし、また層間にはカルボン酸が存在しないことがわかった(Fig.2(e))。このXRDパターンは、モデリングにより構築した新規ゼオライト(Fig.1(d))と一致し、またX線構造解析からも同様なモデルが提案された。以上の結果は、カルボン酸処理により一段階でゼオライト化が進行したことを示唆している。なお、²⁹Si MAS NMRスペクトル測定より一部骨格構造からの脱Tiが進行していることもわかった。

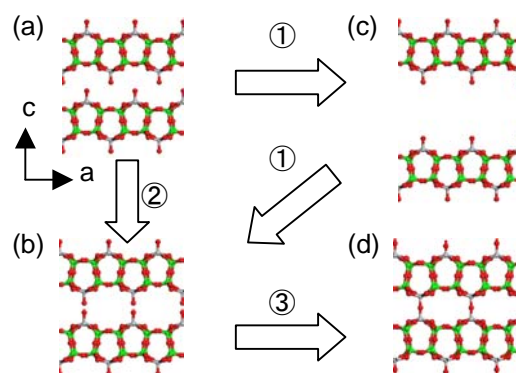


Fig.1. Scheme of topotactic conversion of JDF-L1. ①, ② intercalation, ③ zeolitization

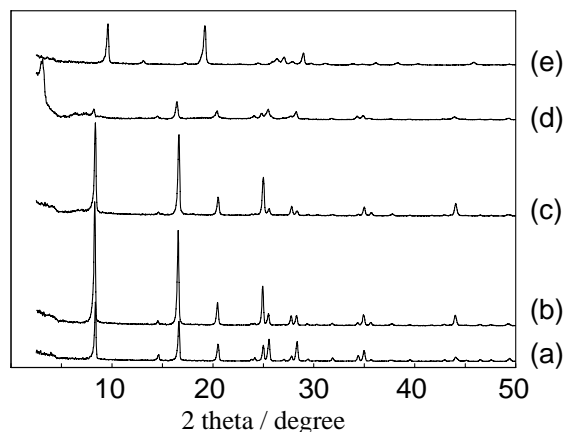


Fig.2. XRD patterns of products obtained. (a) JDF-L1, (b) TMA-JDF-L1, (c) NC3N-JDF-L1, (d) C8N-JDF-L1 and (e) Ac-JDF-L1

- 1) T. Ikeda et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 4892 (2004).
- 2) Y. Oumi et al., *New J. Chem.*, 31, 593 (2007).
- 3) Y. Oumi et al., *J. Porous Mater.*, 16, 641 (2009).
- 4) Z. Lin et al., *J. Phys. Chem. B*, 101, 7114 (1997).

*近江靖則 Fax:082-424-7606,

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

みやのてつゆき・おうみやすのり・いけだたくじ・さだかね
まさひろ・さのつねじ

シランカップリング剤による層状チタン酸塩の表面修飾—精密/複雑なナノ構造設計に向けて—

(早大地学)○井出裕介, 小川 誠*

1. はじめに

層状チタン酸塩は、厚さ数 Å の酸化チタン層の積層よりなる層状物質であり、粘土鉱物ス멕タイト族のように有機陽イオンや金属酸化物微粒子のインターカレーション反応による、また層表面に水酸基を有するためシランカップリング剤との反応による構造・機能設計が可能な物質である。我々は層状チタン酸塩、ケイ酸塩のシリル化誘導体の構造・機能評価を行う中で、シランカップリング剤の添加量を変えることで酸化物層表面の官能基の密度を制御でき(つまり残存する水酸基に異種のシリル基を固定することも可能)、シリル化誘導体はその空間分布を反映した機能を示すことを見出してきた¹⁾。今回、シリル化層状チタン酸塩の構造と機能を巧みに設計できた例を、機能ごとに取り上げて紹介する。

2. 有機溶剤中での膨潤

有機修飾粘土のように、アルキル基で表面修飾した層状チタン酸塩($K_2Ti_4O_9$, $K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$)は様々な有機溶剤中で膨潤した^{2,4)}。アルキル基の表面被覆密度に応じて溶剤中での基本面間隔が広がる、懸濁液は透明であった(図1)。

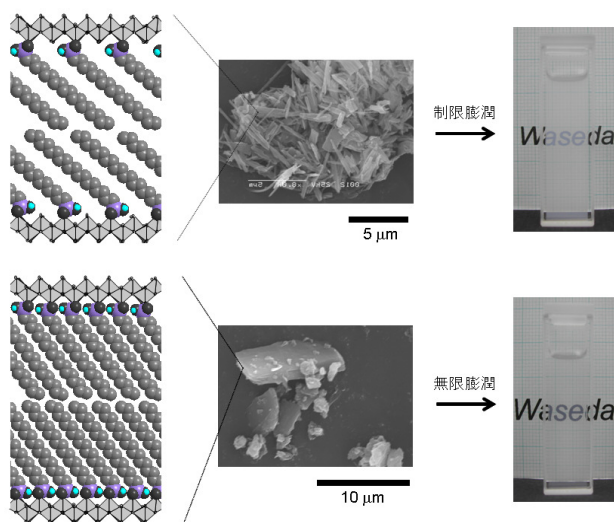


図1 有機修飾チタン酸塩のアルキル基被覆密度に依存した膨潤。

3. 分子認識

フェニルトリメトキシシランとオクタデシルトリメトキシシランを用いて調製した有機修飾層状チタン酸塩($K_{0.8}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_4$)は、ノニルフェノール、ノナンおよびフェノール混合水溶液からノニルフェノールを分子認識的に且つ

大容量に吸着した(図2)⁶⁾。オクタデシル基、フェニル基のみを固定したチタン酸塩にはノニルフェノールが効果的には吸着しなかったこと、シリル化誘導体のXRDパターンは単相を示し官能基が偏析していなかったこと、さらに両官能基の被覆密度を小さくした、もしくは割合を変えた材料にはノニルフェノールが選択的には吸着しなかったことから、得られた吸着特性は層表面に近接して存在するアルキル基およびフェニル基(さらに加水分解によって生成したシリル基の水酸基)とノニルフェノールのそれらの官能基との間の協奏的な相互作用によるものと考えた。層状チタン酸塩の他の二種類の官能基による表面修飾、機能化も可能であり⁷⁾、酵素—基質間でみられるような多点的な相互作用を設計できる汎用的な手法として期待している。

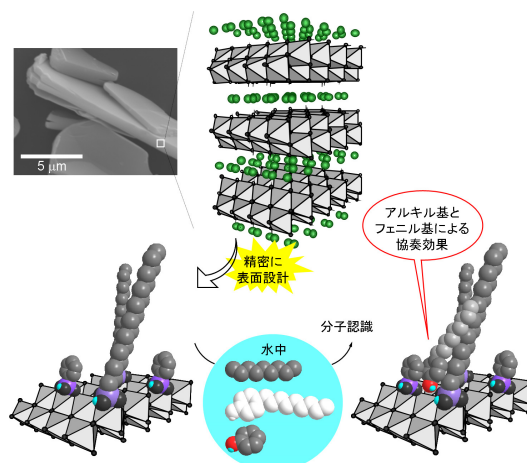


図2 アルキル基、フェニル基で表面修飾した層状チタン酸塩による水中のノニルフェノールの分子認識。

4. 可視光応答光触媒

メルカプトプロピルシリル基で表面修飾した層状チタン酸塩($K_{0.66}Ti_{1.73}Li_{0.27}O_{3.93}$)⁸⁾と塩化金酸との反応により、金微粒子を固定した層状チタン酸塩が生成した。金微粒子は二次元層空間を転写した板状の形態として層間に析出し、層表面に共有結合によって固定されたチオール基との相互作用によって安定に固定された。この材料は、XRD や TEM, 窒素吸脱着測定の結果から図3に示すような細孔を有していると推測できた。そこで分子ふるい的な触媒反応への応用を考え、同材料を光触媒として用い水中のベンゼンの酸化を試みたところ、同材料は水溶液からベンゼンを効率的に吸着し、可視光照射に伴ってベンゼンをフェノールへと酸化する

ことがわかった。さらに注目すべきことに、フェノールの収率と選択率が出発溶液に加えるフェノールの量に応じて増大した(図3)⁹⁾。この触媒は水中のベンゼンとフェノールを認識するため、得られたユニークな触媒活性は、フェノールの添

加によって生じる触媒表面－液相間のフェノール濃度勾配の緩和を駆動力として、触媒に吸着したベンゼンの酸化が促進されたためであると考えた(図3)。

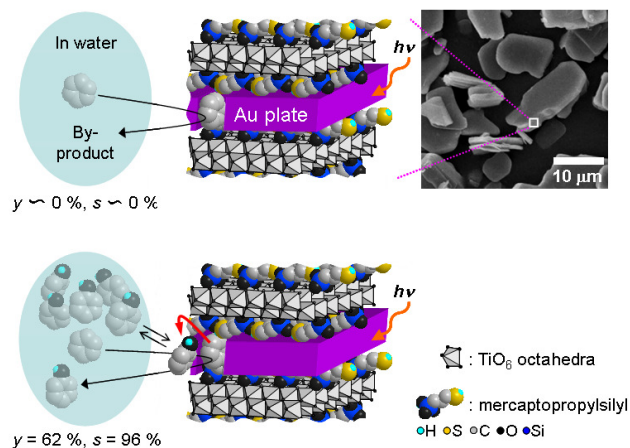


図3 金微粒子固定化層状チタン酸塩による可視光照射下での水中のベンゼンの酸化;フェノールの存在下で反応を行うことによって触媒活性が向上した。

5. 引用文献

- 1) 井出裕介, 小川誠, *粘土科学*, **46**, 200 (2007)
- 2) Ide Y., Ogawa M., *Chem. Commun.*, 1262 (2003)
- 3) Ide Y., Ogawa M., *Chem. Lett.*, **34**, 360 (2005)
- 4) Ide Y., Ogawa M., *J. Colloid Interface Sci.*, **296**, 141 (2006)
- 5) Tanaka T., Ebina Y., Takada K., Kurashima K., Sasaki T., *Chem. Mater.*, **15**, 3564 (2003)
- 6) Ide Y., Ogawa M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 8449 (2007)
- 7) Fuse Y., Ide Y., Ogawa M., *Polym. Chem.*, submitted.
- 8) Fuse Y., Ide Y., Ogawa M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **81**, 767 (2008)
- 9) Ide Y., Matsuoka M., Ogawa M., submitted.

小川 誠 makoto@waseda.jp

いで ゆうすけ おがわ まこと

アルカリ金属カチオン修飾による特異吸着能を有する メソポーラスシリカの創製と触媒担体への応用

(大阪大工) ○桑原泰隆・西澤和人・亀川 孝・森 浩亮・山下弘巳*

1. 緒言

ゼオライトやメソポーラスシリカ多孔体のナノ細孔空間を制御し、触媒活性中心の導入や触媒活性の向上を目指した研究が注目を集めている。これまで、有機修飾やシリカ骨格内への孤立金属種の導入により、細孔空間の機能化を図った研究が多数報告されている。しかし、メソポーラスシリカ細孔空間内でのアルカリカチオン種の挙動について検討した例は極めて少ない。メソポーラスシリカは、ゼオライトに比べ細孔内により大きな分子を内包できるため、アルカリカチオンによる反応場の制御は、反応基質の吸着特性および触媒活性に大きく影響を及ぼすものと考えられる。本研究では、細孔内にアルカリ金属カチオンを固定化することにより、アルカリカチオン種と芳香族化合物間の π -カチオン相互作用を利用して、芳香族化合物を選択的に吸着・分解する新規ハイブリッド光触媒を作製し、アルカリカチオン種が有機物の吸着と光触媒活性に与える影響について評価した。

2. 実験

MCM-41 メソポーラスシリカに含浸法によって酸化チタンを 5 wt%担持した $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ を作製した。 $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ と、3-(triethoxysilyl) propyl-succinic anhydride をトルエン溶媒中で攪拌した後、濾過・洗浄を行うことで、細孔表面にイオン交換サイトとしてのカルボキシル基が取り付けられた $\text{Cx-TiO}_2/\text{MCM-41}$ を調製した。これに各種アルカリ金属カチオンをイオン交換することにより、アルカリカチオン種が導入された $\text{M-Cx-TiO}_2/\text{MCM-41}$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) を調製した。XRD, FT-IR, N_2 吸脱着測定によりキャラクタリゼーションを、またベンゼン吸着後試料の TG 測定により芳香族化合物のカチオン種への吸着挙動を調査した。触媒活性の評価として、紫外線照射下における水中でのフェノール($0.23 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)およびシクロヘキサノール($0.21 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)の分解反応を行った。

3. 結果と考察

XRD、 N_2 吸脱着測定の結果から、有機基を化学修飾し、更にカチオン種を導入した後も規則細孔構造および高表面積を有していることが確認された。FT-IR 測定の結果からは、 1710 cm^{-1} 付近にカルボキシル基に由来するピークが見られ、細孔内に有機基が化学修飾されていることが確認された。ベンゼン

吸着後の TG 測定により、 150°C 付近にカチオン種上に化学吸着したベンゼン分子の脱離に由来するピークが検出されたことから、細孔内に導入されたカチオン種は芳香族化合物に対する強い吸着サイトとして働くことが明らかになった。

紫外光照射下における水中でのフェノールの分解反応結果を Fig. 1 に示す。アルカリ金属カチオンを固定化した $\text{M-Cx-TiO}_2/\text{MCM-41}$ は、未修飾の $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$ に比べて、光触媒活性が大幅に向上したことがわかる。芳香族環を持たないシクロヘキサノールのみの分解においては、分解速度の顕著な差は見られなかった。このことから、細孔内に導入されたアルカリカチオン種が芳香族化合物であるフェノールと相互作用し、細孔内にフェノール分子を優先的に吸着することで活性の向上が発現したと考えられる。これらのことからカチオン種を導入したメソポーラスシリカ多孔体は芳香族化合物を選択的に取り込む反応ポットとして機能するものと考えられる。

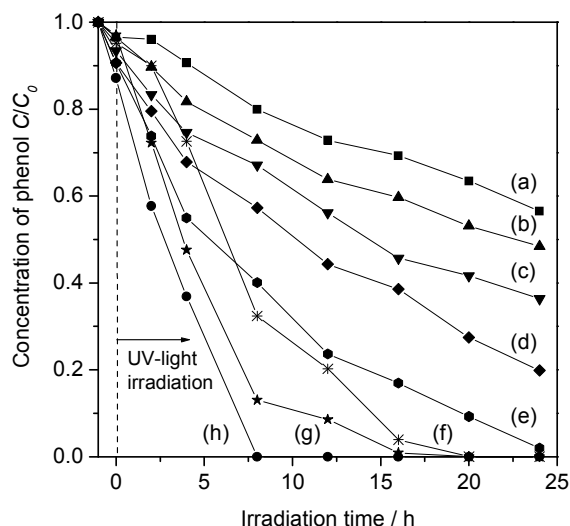


Fig. 1 水中のフェノール分解における光触媒活性 (a) $\text{TiO}_2/\text{MCM-41}$, $\text{M-Cx-TiO}_2/\text{MCM-41}$ ($\text{M} =$ (b) H, (c) Li, (d) Na, (e) K, (f) Rb, (g) Cs) ($\text{TiO}_2 = 5 \text{ wt}\%$), and (h) P-25

*山下弘巳 Fax&Tel: 06-6879-7457

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

くわはら やすたか、にしざわ かずと、かめがわたかし、もり こうすけ、やました ひろみ

規則性細孔構造を有するシングルサイト光触媒薄膜の創製と高機能化

(大阪大工) ○堀内悠・亀川孝・森浩亮・山下弘巳*

1. 緒言

シングルサイト光触媒は、シリカ多孔体の骨格内に遷移金属酸化物種が高分散に組み込まれた材料であり、その特異的な構造および触媒能から、近年、幅広い応用が期待されている。当研究室では、シングルサイト光触媒の薄膜が、非常に高い親水性を発現することを見出している。¹⁾ この薄膜に光析出法を適用すると、高分散なサイトに選択的かつ微細に金属ナノ粒子を析出させることが可能であるため、薄膜の多機能化が期待される。

本研究では、光析出法を用いて、Ti含有メソポーラスシリカ薄膜 (Ti-MSTF) に、粒子サイズの制御されたAgナノ粒子の固定化を試みた。さらに、固定化されたAgナノ粒子のプラズモン共鳴効果を利用し、ローダミン6G (Rh6G) 色素の増強発光について検討した。²⁾

2. 実験

Ti-MSTFは、TEOT ($\text{Ti}(\text{OEt})_4$)、TEOS ($\text{Si}(\text{OEt})_4$)、Brij[®]30 ($\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{EO})_4\text{OH}$)、HClおよびEtOHの混合溶液を前駆溶液とし、ゾル-ゲル/スピニング法により作製した。得られた薄膜をAgOAc水溶液に浸漬させ、紫外光を一定時間照射し、金属前駆体を析出させた後、 H_2 還元を行い、Agナノ粒子を固定化した (Ag/Ti-MSTF)。さらに、ディップコーティング法によりRh6G色素をAg/Ti-MSTFに塗付した (Rh6G/Ag/Ti-MSTF)。また、 HAuCl_4 水溶液を用いて同様の操作を行い、Rh6G/Au/Ti-MSTFを作製した。得られた薄膜試料について、XRD、XAFS、TEM、XPS、UV-vis、PLS測定等を用いて、構造解析、発光特性評価を行った。

3. 結果と考察

Ti-MSTFは透明であり、石英基板上に強く固定化された。XRD測定の低角度領域の鋭い回折ピークから、メソ細孔構造を有していること、UV-vis吸収スペクトルのLMCTに帰属される紫外光領域の吸収およびXANESスペクトルのプリエッジピークの形状から、含有Ti酸化物種が孤立四配位状態で存在していることが明らかとなり、シングルサイト光触媒薄膜の形成が確認された。光析出法によるAgナノ粒子固定化後にも、細孔構造は維持されていた。TEM観察の結果から、固定化されたAgナノ粒子は、非常に狭い粒子径分布を有することが分かった (Fig. 1)。また、光析出の光照射時間を1, 5, 24 hと変化させることにより、平均粒子径が2.7, 4.7, 7.6 nmと変化し、Agナノ粒子の粒子サイズを制御することが可能であった。UV-vis吸収スペクトルには、400 nm付近にAgプラズモン

共鳴に由来する吸収が観察された。Fig. 2にRh6G/Ag/Ti-MSTFの発光スペクトルを示す。Agナノ粒子を含まないRh6G/Ti-MSTFに比べ、Rh6G/Ag/Ti-MSTFでは、3倍程度の発光強度の増大が観察された。一方、光析出時間が24 hのサンプルでは、発光強度の著しい減少が見られた。これは、粒子サイズの増加に伴い、Agナノ粒子による消光の効果が支配的になったためであると考えられる。

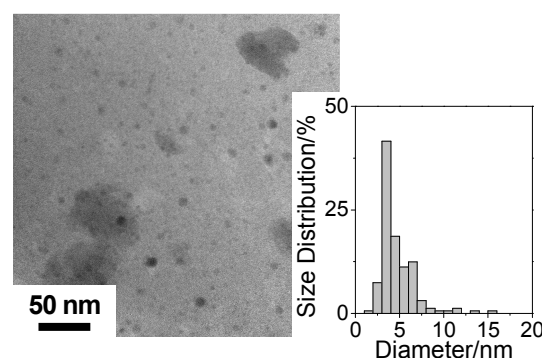


Fig.1 TEM image of Ag/MSTF with 5 h irradiation during deposition. Inset shows the particle size distribution.

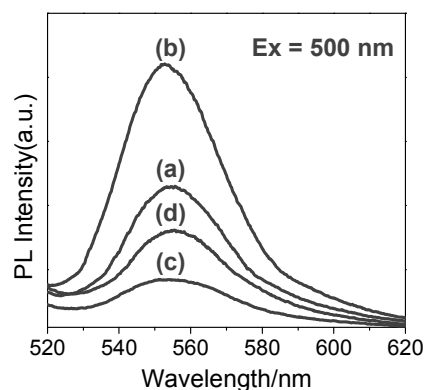


Fig.2 Emission spectra of Rh6G/Ag/Ti-MSTFs with different irradiation time ((a) 1, (b) 5, and (c) 24 h) during deposition and (d) Rh6G/Ti-MSTF without silver nanoparticles.

[1] Y. Horiuchi, K. Mori, N. Nishiyama, and H. Yamashita, *Chem. Lett.*, **37**, 748 (2008).

[2] Y. Horiuchi, M. Shimada, T. Kamegawa, K. Mori, and H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, **19**, 6745 (2009).

*山下弘巳 (E-mail: yamashita@mat.eng.osaka-u.ac.jp)

ほりうちゆう・かめがわかし・もりこうすけ・やましたひろみ

(東農工大院 BASE^A・豊田通商^B) ○木場祥介^{A,B}・芳賀潤一^A・橋本祥歌^A・中戸晃之^{A*}

1. 緒言

層状六ニオブ酸塩 $K_4Nb_6O_{17}$ は、層状物質特有のインターカレーション反応性と光触媒活性という2つの性質を有する。我々は、この特性に着目し、層間に長鎖アルキルアンモニウムをインターカレートさせることで、水中のフェノール類（有機汚染物質モデル化合物）に対し、吸着と光触媒分解の両方の性能を有するニオブ酸—有機複合体材料の開発を試みてきた。この複合体は、インターカレートさせるアルキルアンモニウムの種類によって層間環境を変化させることができ、複数種のフェノール類を含む溶液から特定の溶質を選択吸着する複合体を調製することもできる¹。しかし、吸着に伴ってアルキルアンモニウムが脱離し、積層構造が崩壊する場合もある²。水中のフェノール類を光分解させたときも、反応の進行に伴って、同様の構造崩壊が観察される³。

アルキルアンモニウムをインターカレートさせた複合体の安定性を改善する方法として、有機基を層に共有結合でグラフトする方法が考えられ、我々は、すでに、長鎖有機シランを層に固定したシリル化ニオブ酸の合成を報告している⁴。そこで本研究では、シリル化ニオブ酸による水中のフェノールの吸着・光分解挙動を調査し、イオン交換によってアルキルアンモニウムをインターカレートさせた複合体と、吸着、光分解能や安定性を比較した。

2. 実験方法

まず、 $K_4Nb_6O_{17}$ の層間にドデシルアンモニウムイオンをインターカレートさせた複合体 ($C_{12}N-Nb_6O_{17}$) を調製した。次に、この複合体をトルエン中でオクタデシルトリメトキシシランと反応させ、シリル化ニオブ酸 ($C_{18}Si-Nb_6O_{17}$) を得た。生成物の評価は XRD、IR にて行った。両生成物をフェノール水溶液 (1 mmol L^{-1}) 中に懸濁させ、暗所で24時間振盪して吸着平衡に到達させた後、高圧水銀灯で紫外光を照射し、フェノールの濃度変化を観察した。分析は HPLC にて行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、2種類の方法で有機修飾したニオブ酸を懸濁させたフェノール水溶液へ光照射を行ったときの、フェノール濃度の経時変化を示す。 $C_{12}N-Nb_6O_{17}$ 、 $C_{18}Si-Nb_6O_{17}$ とともに、光照射に伴うフェノール濃度の減少が確認できる。これより、これらの有機修飾ニオブ酸は、水中のフェノールを光触媒分解できる能力を有すると考えられる。両系とも、光照射開始後、ある程度時間が経過するまではフェノール分解が遅い傾向が見られ、これは、光照射前から層間に吸着されてい

たフェノールが、この領域で分解されることに対応すると考えられる。

Fig. 2 に各有機修飾ニオブ酸のフェノール光分解後の XRD パターンを示す。 $C_{12}N-Nb_6O_{17}$ の光分解後のパターンは、光分解前と比べて大きく変化しており、基本面間隔に対応するピークが低角度にシフトしかつ分裂していたほか、 $2\theta = 10^\circ$ 付近にアルキルアンモニウムが脱離した相の生成を示唆する回折線が強く現れた。一方 $C_{18}Si-Nb_6O_{17}$ は、光分解前後で大きな変化を示さなかった。よって、フェノール分解後も積層構造を維持していると考えられる。よって、シリル化ニオブ酸塩は、アルキルアンモニウムをインターカレートさせたニオブ酸よりも、フェノールの吸着、光分解に対して高い構造安定性を持つことが示された。

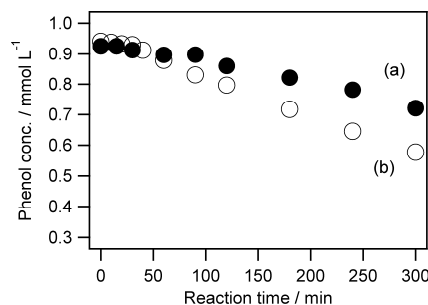


Fig. 1. Time courses of photocatalytic degradation of phenol over (a) $C_{12}N-Nb_6O_{17}$ and (b) $C_{18}Si-Nb_6O_{17}$.

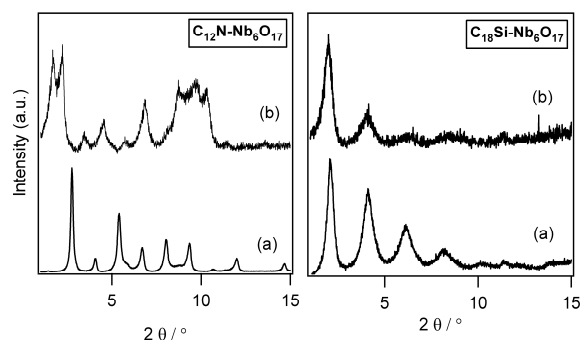


Fig. 2. XRD patterns of $C_{12}N-Nb_6O_{17}$ and $C_{18}Si-Nb_6O_{17}$ (a) before and (b) after photocatalytic degradation of phenol.

4. 参考文献

- 1) *Micropor. Mesopor. Mater.*, **96**, 84 (2006).
- 2) *Micropor. Meopor. Mater.*, **110**, 223 (2008).
- 3) *Chem Lett.*, **37**, 152 (2008).
- 4) *Chem Lett.*, **36**, 1240 (2007).

*中戸晃之 tnakat@cc.tuat.ac.jp

きばしょうすけ、はがじゅんいち、はしもとさちか、なかとてるゆき

メソポーラス有機シリカの発光材料への応用

(豊田中研^A、CREST/JST^B) 後藤康友^{A,B}、溝下倫大^{A,B}、前川佳史^{A,B}、
谷孝夫^{A,B}、稲垣伸二^{A,B*}

1. 緒言

架橋型有機シラン ($R[Si(OR')_3]_n$, $n \geq 2$, R: 架橋有機基) と鋳型界面活性剤ミセルの自己組織化により合成されるメソポーラス有機シリカ(PMO)は、有機無機ハイブリッド骨格と規則メソ細孔構造を有する機能性材料である。架橋有機基 R の設計により、細孔空間狭めることなく様々な機能を骨格に導入できることから触媒、吸着材等多様な応用展開が期待されている[1]。

一方、我々は最近、芳香族有機基を導入した PMO の光機能に着目し、研究を進めている[2]。そして、ビフェニル(Bp)架橋 PMO において、架橋 Bp 基が骨格内で高密度充填されているにも関わらず、濃度消光することなく高効率に紫外発光(発光量子収率 $\Phi_F \sim 0.4$)することを見出した。また、細孔内に蛍光色素(クマリン)をドーブした Bp-PMO に光照射すると、Bp 基励起エネルギーの色素への高効率な集約(光捕集アンテナ効果)により、色素発光が大きく増感されることを明らかにした[4]。これらの結果は、PMO の光学材料として高いポテンシャルを示唆している。

本報告では、PMO の可視発光材料への応用展開を目指した取り組みを紹介する。蛍光灯、白色 LED ランプ等で広く使用される無機蛍光体は優れた性能を有するが、ミクロンサイズの粉末ゆえに、光散乱による発光ロスが基本的に不可避である。それに対して、PMO は透明膜化できることから光散乱ロスが低減可能と考えられる。一方、色素ドーブした透明高分子と比較しても、“骨格で吸収した励起エネルギーの一部を蛍光色素に移動させることによる高効率な多色発光が可能(骨格発光 + 色素発光: 図 1)”という点でも有利と考えられる。本検討では、近紫外 LED 用の可視発光材料としての応用を想定し、

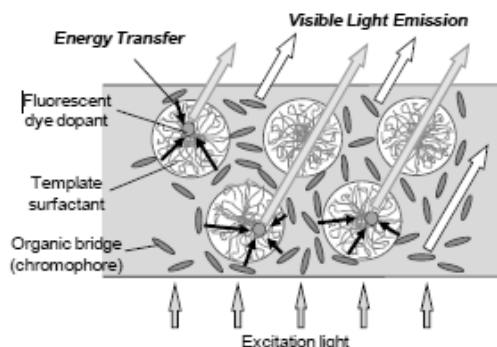


図1. 骨格有機基から色素への高効率エネルギー移動を利用した色素ドーブ PMO の多色発光

近紫外域(~ 400 nm)の光を強く吸収

可視域での高効率発光($\Phi_F > 0.6$)

細孔内への色素ドーブによる発光色制御が可能
といった条件を満たす PMO 透明膜合成を検討した。

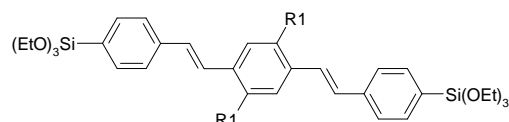
2. オリゴフェニレンビニレン架橋 PMO[5,6]

まず、近紫外域に強い吸収をもち、溶液状態で高い発光量子収率を示すオリゴフェニレンビニレン(OPV)基を架橋有機基として選び、有機シラン原料を合成した。直鎖状の OPV 基は濃度消光の原因となる会合体を形成しやすいことから、側差に嵩高い立体障害部位を導入した分子設計も併せて行った(図 2)。

これら有機シラン原料とノニオン性界面活性剤 P123、テトラエトキシシラン(TEOS)、塩酸を THF/エタノール混合溶媒に溶解、室温攪拌することで作製したゾル溶液をスピンコートし、OPV-PMO 薄膜を得た。色素ドーブ薄膜は、スピンコート前のゾル溶液に色素添加することにより作製した。得られた薄膜の構造を X 線回折測定、光学物性を UV-Vis スペクトル、蛍光スペクトル、発光量子収率測定により評価した。

本系では、いずれの場合も有機シラン原料 100%からの規則メソ構造形成は困難であった。疎水性の嵩高い架橋有機基に対して親水性のシリル基が2つしかなく、P123 親水部との相互作用が不十分なためと考えられた。一方、骨格形成助材である TEOS 添加により、いずれの原料からも規則メソ構造を形成できた。

得られた OPV-PMO 薄膜はいずれも近紫外域に吸収を示したものの、OPV-H 薄膜では、発光量子収率が 0.25-0.28 と低かった。骨格中で架橋 OPV 基が H 会合体を形成したためと考えられた。それに対し OPV-C6 薄膜および OPV-EH 薄膜では、側鎖の立体障害効果により会合体形成が抑制され、高発光量子収率(OPV-C6: 0.48-0.61, OPV-EH:0.63-0.66)を実現した。OPV-C6: TEOS=1:4 の OPV-C6 薄膜に対して蛍光色素(ルブレ



OPV-H: R1=H

OPV-C6: R1=OC₆H₁₃

OPV-EH: R1=OCH₂CH(C₂H₅)C₄H₉

図 2. OPV 基架橋有機シランの構造式

率エネルギー移動により、高発光量子収率を維持しつつ、OPV 基発光が減少し色素発光が増加した(図 3)。また、それによる色度制御も実現した(図 4:)。

3. テトラフェニルピレン基架橋 PMO

OPV 系において、PMO の発光材料としての高いポテンシャルを確認した。一方で、OPV 系では有機シラン原料 100%からの規則メソ構造形成は困難であった。また、耐久性の観点から、低安定性のピニレン基を含まない架橋有機基の設計が望ましい。そこで、近紫外域に強い吸収と高い発光量子収率を有し、かつ上記の OPV 系の欠点を補える新たな分子設計を行った(図 5)。そして、OPV 系と同様に、PMO 薄膜を作製し、物性評価を行った。

設計したテトラフェニルピレン(TPPy)基架橋有機シラン原料はシリル基を4つ有することから、P123 親水基との相互作用が増加し、骨格形成助材である TEOS 添加なしでも PMO 薄膜が得られた。得られた TPPy-PMO 薄膜は、近紫外域に強い吸収を有し、発光量子収率 0.70 の強い青色発光を示した。さらに、TEOS 添加により量子収率は最大 0.79 まで向上した(希釈効果)。TEOS 添加なしの TPPy-PMO 薄膜は透明性がやや悪かったことから、TPPy:TEOS=1:1 の TPPy-PMO 薄膜に対して蛍光色素(ローダミン 6G:Rh6G)ドーブを検討した。OPV と同様、色素ドーブに伴う発光スペクトル変化(図 6)とそれに伴う色度制御を確認した(図 4:)。

4. まとめ

今回、可視発光材料への応用を目指した PMO の架橋有機基の分子設計により、OPV-PMO 薄膜ならびに TPPy-PMO 薄膜において、PMO の発光材料としての高いポテンシャルを示した。PMO は架橋有機基の拡張や細孔内色素の選択による更なる高機能化も可能なため、発光材料としてのますますの発展が期待できる。

- 1) S. Fujita, S. Inagaki, *Chem. Mater.* 2008, **20**, 891-908
- 2) Y. Goto, N. Mizoshita, O. Ohtani, T. Okada, T. Shimada, T. Tani, S. Inagaki, *Chem. Mater.* 2008, **20**, 4495-4498
- 3) T. Tani, N. Mizoshita, S. Inagaki, *J. Mater. Chem.* 2009, **19**, 4451-4456
- 4) S. Inagaki, O. Ohtani, Y. Goto, K. Okamoto, M. Ikai, K.-i. Yamanaka, T. Tani, T. Okada, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009, **48**, 4042-4046
- 5) N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Adv. Funv. Mater.* 2008, **18**, 3699-3705
- 6) N. Mizoshita, Y. Goto, T. Tani, S. Inagaki, *Adv. Mater.* in press

*稲垣伸二 E-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp

ごとうやすとも・みぞしたのりひろ・まえがわよしふみ・たにたかお・いなぎしんじ

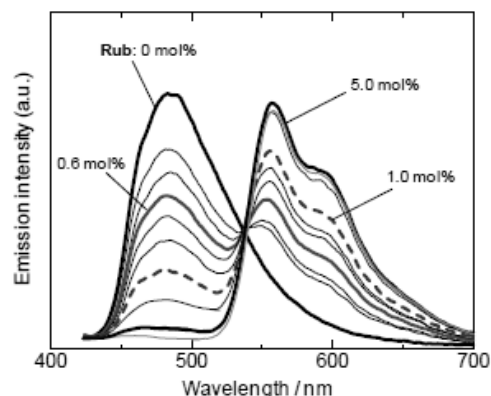


図 3. Rub ドープ OPV-C6 薄膜(OPV-C6:TEOS=1:4)の発光スペクトル (励起波長:400 nm)

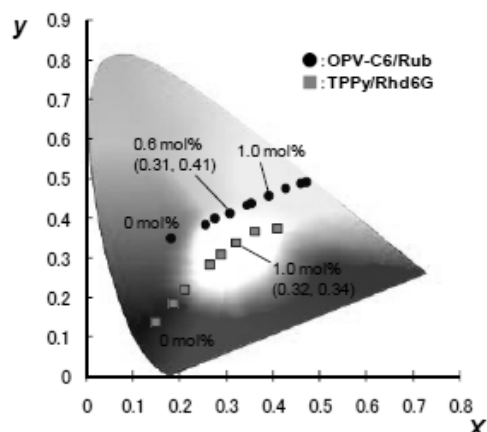


図 4. 色素ドーブ PMO 薄膜の色度図(CIE1931)における発光色

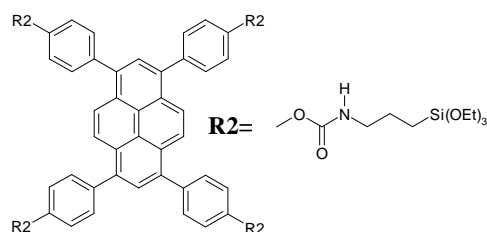


図 5. TPPy 基架橋有機シランの構造式

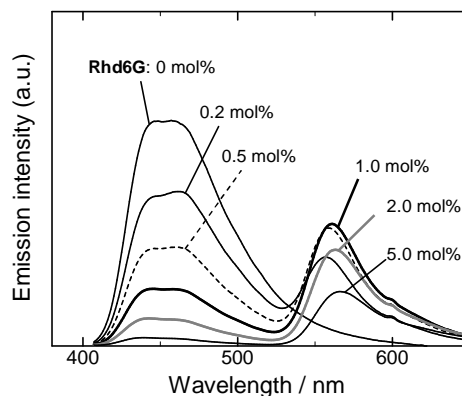


図 6. Rh6G ドープ TPPy 薄膜(TPPy:TEOS=1:1)の発光スペクトル (励起波長:400 nm)

アミノ基置換ポリシルセスキオキサン超薄層固体およびその誘導体の集合構造、官能基密度制御と遷移金属カチオンの吸着

(横国大院工^A・広大院工^B) ○吉武英昭^A・中条貴幸^A・権田 優^A・中嶋ひとみ^A・近江靖則^B・佐野庸治^B

1 緒言

水溶液中のイオンを高効率で吸着する物質の開発は、水浄化、地下水利用などの応用が期待されるため注目されている。メソポーラスシリカを有機基で表面修飾したメソ構造体は、多目的吸着媒や天然鉱物と比して桁違いの吸着量を示すことがあるが、この現象は大きな比表面積を持つ表面に固定された分子性吸着点の密度の高さ ($1\sim 2\text{ mmol g}^{-1}$) に起因する。¹⁻³⁾ 官能基の空間密度が高くなると、吸着サイトの孤立性が低下し、容量低下を招くと考えられる。高密度で側鎖官能基を持つ高分子物質は、吸着容量が修飾メソポーラスシリカに比べ桁違いに小さいことが普通である。⁴⁾ 吸着の停止時において吸着量が官能基量の十分の一から、数十分の一である事実から、大部分の官能基が吸着に関与していないことが示唆される。高分子物質との構造的な差異がフレームワークの「固さ」にあるのは明らかであるが、このことと高密度官能基の吸着挙動との関係の解明は容易ではない。

$\text{RSiO}_{1.5}$ の組成式を持つ polysilsesquioxane は、通常層状物質として合成されるため、⁵⁾ 構成原子は二次元性の配置となっている。官能基が二次元的にほぼ限界まで高密度となっているため、**R** に水溶性イオンの吸着点となる官能基が含まれる場合、官能基の空間密度をメソレベルで考察するためのモデル的な系を与える。本研究ではアミノ基を含む polysilsesquioxane を合成し、そのイオン吸着挙動を官能基の種類、密度を変化させ検討した。

2 実験方法

APTES (3-aminopropyltriethoxysilane) または AeAPTES (N-(2-aminoethyl)aminopropyltriethoxysilane, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$) を C11~ C17 のモノカルボン酸または C8~C18 のアルキル基を持つジカルボン酸 (コハク酸誘導体、C8SA~C18SA) をとともに 373 K 常圧の水熱条件で層状物質を合成した。シランとカルボン酸は等量混合する。層間の界面活性剤は別の分子やイオンに交換し、構造変換を追跡した。AeAPTES と C16SA (hexadecylsuccinic acid) の組み合わ

せには、TEOS (tetraethyl orthosilicate) と C16OH (hexadecanol) を混合し、アミノ基の平面密度を調節した organosilica も調製した。これらの固体を用いて Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} などの吸着を行った。

3 結果と考察

APTES と C11~C17 のアルキルモノカルボン酸の組み合わせ、AeAPTES と C8~C18 のアルキルジカルボン酸の組み合わせによりそれぞれ合成された固体は、すべて XRD で良い lamellar 回折パターンを示し、アルキル基炭素数 n と層間距離 d (nm) の関係はそれぞれ、 $d = 1.082 + 0.166n$, $d = 0.800 + 0.200n$ となった。全配座が trans である直鎖アルキルでは、C 原子 1 つあたりの鎖長は 0.25 nm であるが、上記 2 式の傾きはこれより小さい。したがって層状固体の層間アルキル鎖は層平面に対して傾斜している、gauche 配座が常に一定割合で含まれている、あるいは鎖長の増大とともに interdigitation の程度が増大するなどの構造が考えられる。IR スペクトルにおける $\nu_s(\text{CH}_2)$, $\nu_{as}(\text{CH}_2)$ の吸収位置、 ^{13}C CP/MAS NMR におけるメチレン炭素の共鳴位置から大部分のメチレンは trans 配座をとっていることが明らかになった。したがって密に形成したアルキル鎖の自己集合体が層平面に対して傾斜しているとするモデルで炭素数 n と層間距離 d の関係が説明される。

またこれらの固体の ^{29}Si MAS NMR スペクトルからは、大部分の Si が T^3 種であった。この結果に合わせて元素分析から構造式は $\text{RCOOH-NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiO}_{1.5}$ および $\text{RCH}(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH-NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{NHC}_3\text{H}_6\text{SiO}_{1.5}$ であることが明らかになった。APTES と C11 モノカルボン酸(LAS)から合成される固体は、 Fe^{3+} を $\text{Fe}/\text{N} = 0.56$ に達するまで吸着する。吸着後は層剥離が起き、大部分の LAS が失われる。その後に塩酸で処理すると Fe^{3+} は H^+ と交換し、 $\text{Cl}^- \cdot \text{NH}_3^+ \text{C}_3\text{H}_6\text{SiO}_{1.5}$ が得られる。一方、 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH-NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiO}_{1.5}$ を別のモノカルボン酸で処理すると層間のカルボン酸が交換し、それに応じて層間距離が変化する。酢酸による交換も可能であった。 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH-NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiO}_{1.5}$ 、 $\text{Fe}_{0.56}\text{-NH}_2\text{C}_3\text{H}_6\text{SiO}_{1.5}$ 、

CH₃COOH-NH₂C₃H₆SiO_{1.5} はヒ酸を吸着した。Fe_{0.56}-NH₂C₃H₆SiO_{1.5} は 2.9 mmol g⁻¹ という非常に大きな吸着容量（この時 As/Fe= 0.73）を示したが、他の 2 固体の容量は 0.74~0.76 mmol g⁻¹ であった。

C₁₁H₂₃COOH-NH₂C₃H₆SiO_{1.5} による Co²⁺ の吸着等温線では吸着量が 1.8 mmol g⁻¹ (Co/N= 0.5) の時に水平になるが、再度吸着量が上昇し最終的には 2.4 mmol g⁻¹ (Co/N= 2/3) の吸着量を示す。このように 2 段階で上昇する等温線は、被覆率の増大に伴う吸着構造の相転移に顕著な特徴であり、Co²⁺ の高密度吸着と強い Co-Co 間相互作用を示唆する。Cu²⁺ の吸着においても飽和吸着 (Cu/N= 0.5) した固体の ESR スペクトルには室温での測定にもかかわらず、159 mT に Cu²⁺-Cu²⁺ のスピン間相互作用に帰属される共鳴が観測される。Cu は高濃度のアミノ基中において平面四配位構造を形成しやすいが、吸着時に Cu/N= 0.5 になることは、アミノ基が二次元的に配列していることと符合する。

Cu²⁺-Cu²⁺ のスピン間相互作用に起因する共鳴は AeAPTES と C16SA から形成される層状固体では全く観測されなかった。この二価アミンと二価酸の組み合わせによる固体では飽和吸着において Cu/ N= 0.25 で、室温の g_{\parallel} は 2.205 であり、これは [Cu(en)₂]²⁺ の値と一致している。したがってこの場合はアミノ基による平面四配位構造をとって、Cu²⁺-Cu²⁺ 間距離には相関が認められない。AeAPTES 由来の配位子はエチレンジアミンに類似しており Cu²⁺ にキレート型配位を形成しうるが、そのためアミノプロピル基とほぼ同じ密度を有していても Cu²⁺ は孤立すると考えられる。

AeAPTES と C16SA から形成される層状固体は、前駆体中に TEOS と C16OH を混合しても層状構造が得られる。この時 TEOS と C16OH のモル比は 1 である。AeAPTES と TEOS 比が 10 : 0 から 4 : 6 までは層間距離は $d = 4.05 \sim 4.16$ nm と顕著に変動しないが、3 : 7 から 1 : 9 までは $d = 2.75 \sim 2.96$ nm と顕著に小さくなる。Cu²⁺ 飽和吸着における Cu/N 比は、前者で 0.25 であり、後者では 0.50 であった。ESR スペクトル、Cu K 端 XABES スペクトルも前者と後者と顕著に異なった。これは、層間距離の転移に伴って起こる配位子間距離の拡大と吸着局所構造の変化で説明される。

以上のように二次元に官能基が高密度に配列している層状固体では、官能基の種類を変えることも密度を制御することも可能である。これらを用いて吸着を行うと、周期性メソ構造をフレームワークとする吸着媒質の高密度な官能基の挙動を理解する鍵が得られ

る。またメソ構造の転移に伴う官能基の位置相関の変化を知るためのモデルとなりうることが示された。

4 文献

- 1) H. Yoshitake, *New J. Chem.*, 2005, **29**, 1097.
- 2) K. Ariga, A. Vinu, J. P. Hill, T. Mori, *Coord. Chem. Rev.* 2007, **251**, 2562.
- 3) G. E. Fryxell, S. V. Mattigod, Y. Lin, H. Wu, S. Fiskum, K. Parker, F. Zheng, W. Yantasee, T. S. Zemanian, R. S. Addleman, J. Liu, K. Kemner, S. Kelly, X. Feng, *J. Mater. Chem.* 2007, **17**, 2863.
- 4) A. A. Atia, *J. Hazard. Mater. B*, 2006, **137**, 1049; M. R. Awual, S. Urata, A. Jyo, M. Tamada, A. Katakai, *Water Res.*, 2008, **42**, 689; L. Meng, L. Hu, Y. Chen, C. Du, Y. Wang, *J. Appl. Polymer Sci.*, 2000, **76**, 1457; D. H. Shin, Y. Gun Ko, U. S. Choi, W. N. Kim *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, **43**, 2060.
- 5) F. T. Yu, K. Yao, L. Y. Shi, H. Z. Wang, Y. Fu, X. Q. You, *Chem. Mater.*, 2007, **19**, 335; K. Yao, Y. Imai, L. Y. Shi, A. M. Dong, Y. Adachi, K. Nishikubo, E. Abe, H. Tateyama, *J. Colloid Interf. Sci.*, 2005, **285**, 259; Y. Kaneko, N. Iyi, T. Matsumoto, K. Fujii, K. Kurashima, T. Fujita, *J. Mater. Chem.*, 2003, **13**, 2058; J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R. J. P. Corriu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11204; T. Chujo, Y. Gonda, Y. Oumi, T. Sano, H. Yoshitake, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 1372; A. N. Parikh, M. A. Schivley, E. Koo, K. Seshadri, D. Aurenst, K. Mueller, D. L. Allara, *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, **119**, 3135; A. Shimojima, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 1997, **70**, 2847; A. Shimojima, N. Umeda, K. Kuroda, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 3610; J. J. E. Moreau, B. P. Pichon, M. W. C. Man, C. Bied, H. Pritzkow, J. Bantignies, P. Dieudonne, J. Sauvajol, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, **43**, 203; A. Shimojima, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, K. Kuroda, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 14108; J. Alauzun, A. Mehdi, C. Reye, R. J. P. Corriu, *Chem. Commun.*, 2006, 347; R. Mouawia, A. Mehdi, C. Reye, R. Corriu, *J. Mater. Chem.*, 2007, **17**, 616; E. Besson, A. Mehdi, H. Chollet, C. Reye, R. Guillard, R. J. P. Corriu, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 1193.

*吉武英昭 Fax: 045-339-4378, E-mail: yos@ynu.ac.jp
よしただけひでゆき・なかじょうたかゆき・ごんだゆ
う・なかじまひとみ・おうみやすのり・さのつねじ

AIPO₄-5 から得られる層状結晶 AIPO-NS の形成過程

(産総研^A・東北大多元研^B)

○小平哲也^{A*}・奈幡明子^A・池田卓史^A・江島丈雄^B

1. 緒言

AFI 骨格構造を有する AIPO₄-5 は加熱や脱水などの環境変化に対して安定であり、格子が若干歪むことによる六方晶から斜方晶への構造相転移が知られるだけであった。我々は AIPO₄-5 の一次元細孔の閉塞が少ない等の高品位結晶の合成条件の探索過程において、AIPO₄-5 結晶の合成反応過程において新たな結晶相に構造相転移する現象を見いだした [1]。

新たな結晶相は元の AIPO₄-5 結晶の外形（六角柱）を反映し、それが *ab* 面内で劈開した六角形の板状結晶（最小厚 50nm 程度の Nano Sheet）が積み重なったような形態を有することから、これを AIPO-NS と命名した。現在のところ、AIPO-NS には次のような特徴がある。

- 1) 合成反応過程として、AIPO₄-5 の加水分解により AIPO-NS が生成される。
- 2) AIPO-NS を大気中、または真空下で 320–410 °C にて加熱すると、脱水重縮合反応により新規な多孔性結晶（比表面積約 300 m²/g）に更に相転移する [2]。
- 3) アルカリ陽イオンへのイオン交換特性を有する。

このように AIPO-NS には興味深い特性があるものの、未だ化学組成や結晶構造が解明できていないなど、その基本的な性状を理解出来ていないと言え難い。そこで近い将来の構造決定に対する基本情報を与える目的で、AIPO-NS の化学組成や形成過程に関して今回は検討したので報告する。

2. 実験

AIPO-NS の化学組成決定のために、TG-DTA、波長分散型蛍光 X 線分析(XRF)、CHN 及び O ガスクロマトグラフ元素分析、XPS の各種分析手法を採用した。一方、AIPO-NS の形成に関しては、AIPO₄-5 合成の出発原料モル比において、構造指向剤(SDA)として用いたトリエチルアミン(Et₃N)の量の影響を中心に検討した。

3. 結果と考察

図 1 に AIPO₄-5 と AIPO-NS の TG 曲線及び DTA 曲線をそれぞれ表した。AIPO₄-5 の DTA 曲線では、100 °C 以下に物理吸着水の脱離による吸熱ピークが見られ、300–500 °C には Et₃N の酸化(焼成)による発熱ピークが見られる。CHN 分析の結果と併せると、

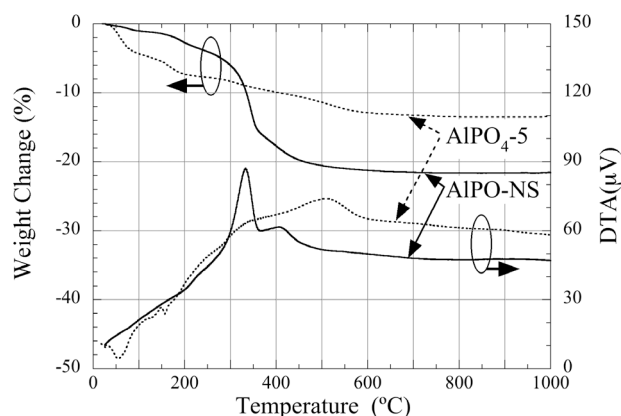


図 1

AIPO₄-5 の化学式は Al₁₂P₁₂O₄₈・1.2Et₃N・3.1H₂O となる。

一方、AIPO-NS では、DTA 曲線の 100 °C 近傍にて吸熱反応が全く見られない。このことは物理吸着水が存在しないことを意味し、事実 TG 曲線でもこの温度領域での重量減少は殆どない。ところが 320, 410 °C には DTA 曲線において明瞭な発熱ピークが見られ、TG 曲線でも非常に大きな重量減少となって現れている。このことから、AIPO-NS では AIPO₄-5 の加水分解時に更に Et₃N を骨格内に取り込んでいることが推察される。

XRF, CHNO 分析の結果からは、AIPO-NS の化学組成は AIPO₄・0.21Et₃N・0.62H₂O と見積もられた。Al:P = 1:1 であることから AIPO-NS 形成時に Al 及び P 原子が合成反応溶液に溶出することなく、加水分解反応が進んだことを意味する。またこの組成中の H₂O は結晶水ではなく、脱水重縮合により発生する水分子を表している。この化学組成式で TG の重量減少を矛盾なく説明できることが分かった。

AIPO-NS の化学組成式から、Et₃N の内包量は AIPO₄-5 のそれと比べ、AIPO₄ あたり約 2 倍となっている。故に水熱合成時の Al₂O₃ に対する Et₃N のモル比の制御は AIPO-NS の形成に影響を与えるはずである。これに関しては、講演時に議論する予定である。

本研究は、科研費基盤 B (20310066) の助成を受けて行われている。

[1]特願 2007-276043, T. Kodaira *et al.*, 投稿準備中

[2]特願 2008-290471, T. Ikeda *et al.*, 投稿準備中

*小平哲也, E-mail: kodaira-t@aist.go.jp, Fax: 029-861-4631
こだいらてつや・なばたあきこ・いけだたくじ・えじまたけお

$\text{AlPO}_4\text{-5}$ への S, Se, Te の吸着

(産総研^A・東北大多元研^B)

○小平哲也^{A*}・池田卓史^A・眞子祥子^A・江島丈雄^B

1. 緒言

AFI 型ゼオライトは内径 0.7 nm の一次元細孔を有することから、一次元配列したゲスト物質を内包させた、光学材料開発を意識した新規物質の創製に利用されている。我々は単結晶ゼオライトを基にした新規物質の光学特性・機能を評価するために多目的・高感度な顕微分光装置を開発中[1]であり、装置評価の一環として、以前テルル(Te)原子を内包させた SAPO-5 を作製し、その偏光透過スペクトルを測定・議論した[2]。Te の飽和導入量は単位胞あたり 0.28 原子であり、Te 原子が細孔を完全に充填したと仮定したときの計算値、単位胞あたり 3 原子よりも遙かに少ない。にもかかわらず偏光透過スペクトルには顕著な偏光依存性があり、Te ナノワイヤーが形成されていることを示唆する結果となった。

このような Te 原子の僅かな導入量の原因として一次元細孔の閉塞を当初予測した。そこで、Te の AFI 構造への吸着を理解するために、十分な比表面積を有する $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 粉末結晶を合成・選別し、Te と同族の S, Se も吸着物質として選定し、そのナノワイヤーの一次元細孔への安定化を図った。

2. 実験

不純物相を含まず、窒素吸着により比表面積が 300 m^2/g 以上ある $\text{AlPO}_4\text{-5}$ を合成・選別し、これをホストとした。 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の脱水、ゲスト物質の加熱吸着を真空下で行った試料を評価対象とした。ゲスト物質の吸着量評価は Se, Te に対しては ICP-AES により、S はガスクロマトグラフ元素分析法により決定した。なお、Te の吸着に対する評価の一環として、比較ホストとして同じく一次元細孔を有し、若干疎水的なモルデナイト($\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_4\text{O}_{46}$: mordenite)も利用した。

光吸収スペクトルは粉末試料であることから、拡散反射スペクトルを測定し、それを光吸収スペクトルに変換した。

3. 結果と考察

S, Se, Te の $\text{AlPO}_4\text{-5}$ への飽和吸着量は予想外の結果となり、S は 9.2, Se は 5.8, Te は 6.8×10^{-3} 原子/単位胞であった。原子サイズは $\text{S} < \text{Se} < \text{Te}$ であるため、サイズの大きな原子ほど単位体積あたりの吸着量が減少するのは定性的には理解できるが、定量的には Te は全く吸着しないと言っても良い。事実、光学スペクトルにもそれが反映されており、図 1(a)–(c)に示

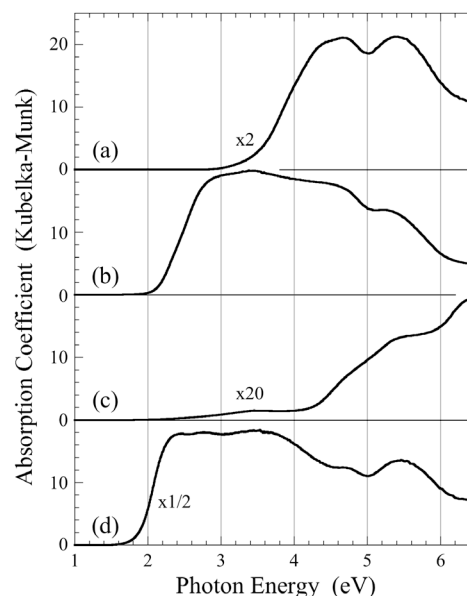


図 1 (a):S/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$, (b): Se/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$, (c): Te/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$, (d): Te/mordenite の光吸収スペクトル。

すごくとく、Te/ $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の光吸収強度は残り 2 試料と比較し僅かであった。一方、mordenite に Te を吸着させたところ、図 1(d)のような強い光吸収を示し、高濃度で Te が細孔内に存在することが分かった。

これらの結果から現在のところ、次のモデルを考えている。Mordenite では Na^+ と $(\text{AlO}_2)^-$ による強い双極子場により Te 原子は吸着されるが、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ では $(\text{AlO}_2)^{\delta+}$ と $(\text{PO}_2)^{\delta-}$ ($\delta \ll 1$) となっているために吸着力が弱く、強い凝集エネルギーを持つ Te は、細孔外で結晶として存在したほうが安定である。SAPO-5 では骨格の化学組成が $\text{Al}_{11.8}\text{P}_{11.1}\text{Si}_{1.1}\text{O}_{48}$ [2]であり、骨格の電荷バランスのずれにより僅かながら細孔内に電荷補償用陽イオン(H^+ , Na^+ etc.)が存在し、その強い局所的双極子場に Te が吸着して、短いナノワイヤーが形成されたと予想される。即ち、単結晶 SAPO-5 における Te 吸着量減少に対する細孔閉塞の影響は小さいと考えられる。

本研究は、科研費基盤 B (20310066) の助成を受けて行われている。

[1] 特許第 433687 号

[2] S. Inoue et al., *Int. J. Modern Phys. B* **19** (2005) 2817.

*小平哲也, E-mail: kodaira-t@aist.go.jp, Fax: 029-861-4631
こだいらてつや・いけだたくじ・まなこしょうこ・えじまたけお

有機基を含んだ ALPO モレキュラーシーブの合成とその吸着挙動

(東農工大院工) ○原口紗羅・柳瀬哲也・水戸裕治・山崎務・近藤篤・前田和之*

【1. 緒言】

ゼオライト骨格への有機基の導入は、細孔表面特性の制御や機能性分子の固定化が可能になることから近年注目を集めている。特にアルミノホスフェート(ALPO)におけるオルガノシリル骨格置換により、シリコアルミノホスフェート(SAPO)と同様の固体酸性と、有機基による疎水性が同時に発現するものと期待される。既に我々は、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ 及び VPI-5 中へのメチルシリル (Me-Si) 基等の導入について報告している¹⁾。しかしそのオルガノシリルがどのように存在しているのかは明らかになっていない。我々の検討していく過程で、オルガノシリルが ALPO 骨格内のみならず ALPO 粒子の外表面を修飾している、もしくはアモルファス相として ALPO 粒子とは別に存在している可能性が考えられるようになった。そこで本報告では有機基導入モデル解明のためオルガノシリル化剤 methyltriethoxysilane (MTES), ethyltriethoxysilane (ETES), bistruthoxysilylethane (BTESE)を用いてオルガノシリル基導入 ALPO を合成し、吸着挙動の観察を行い、導入モデルの解明を目指した。

【2. 実験】

擬ベーマイトとリン酸を蒸留水に分散させ室温で熟成させた。その後、SDA として AFI 系では triethylamine (TEA)、AEL 系へは di-n-propylamine (DPA)、CHA 系へは morpholine を加えて熟成後、オルガノシリル化剤を混合し水熱合成を行った。用いた原料組成は AFI 系で 0.1-1.4 Or-Si : 1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 1 TEA : 40 H_2O 、AEL 系で 0.1-1.4 Or-Si : 1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 2 DPA : 85 H_2O 、CHA 系で 0.1-1.0 Or-Si : 1.0 Al_2O_3 : 1.0 P_2O_5 : 2 morpholine : 50 H_2O である。生成物中の SDA は AFI 系では HCl / MeOH 中の加熱抽出後、真空中 450 °C で熱処理、 $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 系では 250 °C での焼成により行った。

【3. 結果と考察】

オルガノシリル(Or-Si)基導入 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ について既存の Me-Si $\text{AlPO}_4\text{-5}$ の他に、ETES, BTESE を添加後した Et-Si

$\text{AlPO}_4\text{-5}$, Etbis-Si $\text{AlPO}_4\text{-5}$ を合成し、XRD より AFI 構造を確認した。Or-Si $\text{AlPO}_4\text{-11}$ についても AEL 構造が確認された。SDA の除去は CHN 元素分析の窒素含有量により確認した。また SEM より明確な別粒子が存在せず、一様な形態の粒子が生成していることが観察された。 SAPO-34 で置換する Si 源を TEOS から MTES, ETES に変えた場合、CHA のパターンは得られなかった。CHA 系ではケイ素がないと骨格の形成が困難な条件でケイ素源をオルガノシリル化剤に変えて合成ができなかったことから CHA 骨格内にオルガノシリル基が導入されることはできないと考えられる。

各 Or-Si ALPO について窒素、イソブタン、トルエンの吸着測定を行った。Or-Si $\text{AlPO}_4\text{-11}$ と Or-Si $\text{AlPO}_4\text{-5}$ について原料組成と DR プロット等により求められた吸着特性の結果を Table 1. に示す。Me-Si 及び Etbis-Si $\text{AlPO}_4\text{-11}$ では窒素及びトルエン吸着量の大きな低下が見られた。AEL 骨格の細孔は保持されているものの Or-Si 基による細孔内部又は表面の修飾により細孔の一部が閉塞されているためと考えられる。AEL の細孔に入らないイソブタンの吸着量が増加し吸着熱が増えていることから、オルガノシリル化剤は粒子の外表面を修飾し、それに加えアモルファスとして1次粒子間空隙に存在することでイソブタンに有効な細孔が生じていると考えられる。

Or-Si $\text{AlPO}_4\text{-5}$ では Or-Si $\text{AlPO}_4\text{-11}$ と同様イソブタンの吸着量に増加が見られ、トルエンは吸着量に低下が見られた。トルエン吸着量の減少から Or-Si $\text{AlPO}_4\text{-11}$ 同様細孔は有機基により閉塞していることがわかった。イソブタンでは吸着熱の増加及びトルエンの吸着熱の減少が見られた。これは AFI 構造の持つ細孔への吸着と、オルガノシリル化剤により作られた新たな細孔への吸着が同時に存在するため、吸着挙動が複雑になっているためと考えられる。

【4. 参考文献】

- 1) K. Maeda et al., *Chem. Commun.*, 283, (2007).

Table 1. Adsorption properties of Or-Si ALPO.

ALPO	Or-Si	ratio /Al ₂ O ₃	N ₂		i-butane		BET m ² /g	toluene		
			AA ml/g	q _{st} kJ/mol	AA ml/g	q _{st} kJ/mol		AA ml/g	q _{st} kJ/mol	BET m ² /g
AEL	none	0	0.096	14	0.009	29	16	0.059	43	120
	MTES	0.05	0.046	12	0.020	36	116			
		0.3	0.039	11	0.025	37	119	0.017	41	41
	ETES	0.3	0.080	15	0.009	31	40	0.024	43	56
	BTESE	0.15	0.030	10	0.013	37	72	0.022	43	50
AFI	none	0	0.149	15	0.082	41		0.155	47	
	MTES	0.6	0.151	15	0.109	44		0.073	40	15
	ETES	0.6	0.119	13	0.100	44		0.021	39	42

AA : amount adsorbed q_{st} : isosteric heat of adsorption BET : BET surface area

*.....
前田和之
FAX : 042-388-7040
E-mail : k-maeda@cc.tuat.ac.jp
はらぐちさーら、やながせ
てつや、みとゆうじ、やま
ぎきつとむ、こんどうあつし、
まえだかずゆき

ゼオライトを用いた溶融塩化物中の放射性廃棄物の処理技術の開発

(電中研^A・カワサキプラントシステムズ^B) ○魚住浩一^{A,*}・塚田毅志^A・木下賢介^A・三浦秀徳^{A,B}・小山正史^A

背景

地球温暖化を抑制しつつエネルギー需要の増加に対応するため、原子力の利用が重要視されている。しかし、ウラン (U) の一部しか利用できない現行の軽水炉では、いずれ U 資源の限界に直面するため、燃焼分よりも多くの核燃料物質を生み出す高速増殖炉 (FBR) が将来の主流になると考えられる。FBR で使用した燃料は再処理し、U、プルトニウム (Pu) 等の核燃料物質と、核燃料物質の核分裂によって生じた核分裂生成物 (FP) とを分離する。回収した核燃料物質は新たな燃料に加工され、FBR で再利用される。一方、FP の多くは強い放射能を有するため、安定な固化体に転換した後に、高レベル放射性廃棄物として深地層に埋設処分することが想定されている。

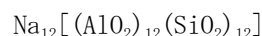
電力中央研究所ではより経済的で安全性の高い FBR サイクルを目指し、ウラン-プルトニウム-ジルコニウム合金を主成分とする金属燃料を用いた FBR サイクルの研究・開発を行っている。使用済金属燃料の再処理は、電解精製を主体とする乾式再処理により行う。電解精製は、図 1 に示すように 500℃で溶融状態の塩化物 (主成分は LiCl-KCl 共晶塩) 浴中の電気分解により、陽極に装荷した使用済金属燃料中のウラン、プルトニウム等の核燃料物質を一旦溶融塩中の陽イオンとした後に、陰極で再び金属として回収するものであり、硝酸や有機溶媒を用いる現行の再処理法に比べてコンパクトで 2 次廃棄物の減量が可能である。

電解精製に際し、FP のうちの一部 (貴金属元素、遷移金属元素等) は金属状態のまま陽極に残留する

ため、燃料被覆管などと共に溶融固化した後に金属廃棄物として排出される。一方、FP のうちの化学的に活性な元素 (アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類等) は陽イオンとして溶融塩中に溶解し、そのまま残留する。溶融塩中に多くの FP が蓄積するとその崩壊熱により系の温度制御が困難になるほか、回収される核燃料物質中に混入するこれらの FP 量が増加するため、溶融塩中の FP は一定量以下に保つ必要がある。このため当所では、A 型ゼオライトを溶融塩と接触させることで溶融塩中の FP を選択的に吸着・除去する塩処理プロセスの開発を行っている。

ゼオライトによる FP 除去の原理

ゼオライト 4A の格子構造を図 2 に示す。この組成は無水の場合、



と表されるが、このうちナトリウム (Na) がイオン交換により溶融塩中の FP 元素イオンと入れ替わる。また、約 4 Å の細孔内への FP 元素の吸蔵も期待される。

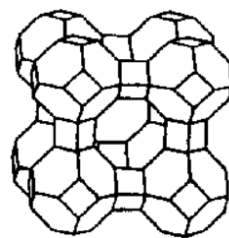
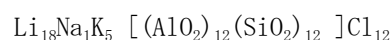


図 2 ゼオライト 4A の格子構造

但し、ゼオライト 4A をこのまま塩処理プロセスに用いると、溶融塩中に Na^+ が溶出し溶融塩の融点が上昇する。このため、これまでの試験では市販のゼオライト 4A を約 400℃で溶融した LiCl-KCl 共晶塩中に 24 時間浸漬することで調製した、低 Na 化ゼオライトを用いている。低 Na 化ゼオライトの代表的な組成は



である⁽¹⁾。これはゼオライト 4A 中の Na の大部分がイオン交換されるとともに、塩化物が合計 12 個 (Na、Li、K の合計と Cl が各 12 個)、細孔内に吸蔵された状態である。

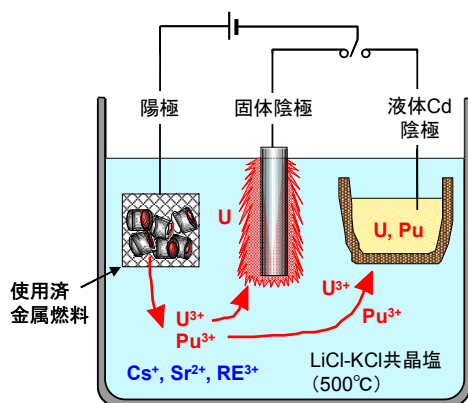


図 1 電解精製による乾式再処理

FP 元素のゼオライトへの平衡吸着挙動

上記の低 Na 化ゼオライトを、模擬 FP イオンを含有する熔融塩中に浸漬させる吸着試験により、異なる価数を持つ複数の模擬 FP 元素の吸着挙動を明らかにした (図 3) ⁽¹⁾。なお、これらの吸着挙動はラングミュア型吸着式により評価される。

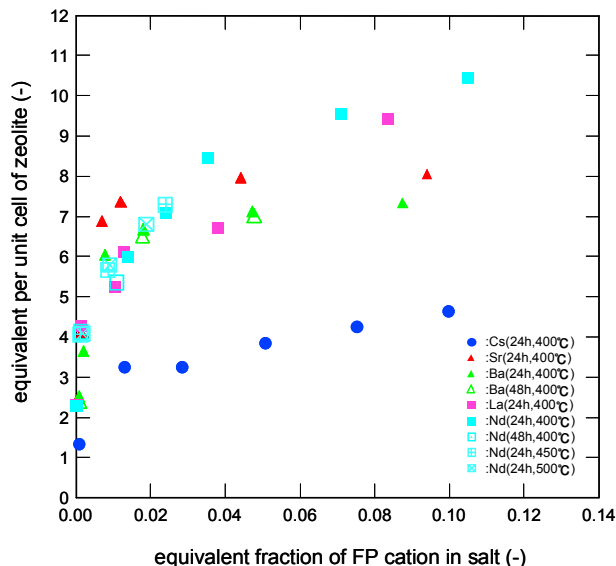


図 3 FP 元素のゼオライトへの吸着特性

カラム方式によるゼオライトへの FP 吸着

実プラントでは、短時間で高効率な処理を期待できるカラム方式により FP を吸着することが望ましい。このため、長さ 10~30cm のカラム装置を作製し、Ar ガス圧により熔融塩がゼオライトを充填したカラムを通過する際の流動特性を調べた。更に、ゼオライトカラムを通過することで熔融塩中の模擬 FP 元素 (=セシウム : Cs) が除去されることを確認した (図 4) ⁽²⁾。

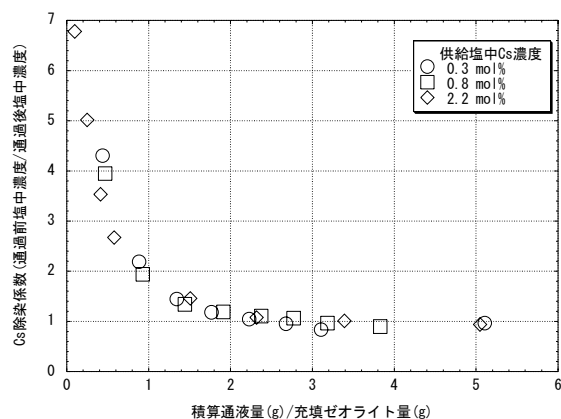


図 4 ゼオライトカラムを通過した際の Cs の除染係数 (熔融塩の平均流速: ~1.6cm/min)

FP を吸着したゼオライトの固化

FP を吸着したゼオライトは新たなゼオライト 4A およびガラスと共に加熱、圧縮し、ガラス固化ソーダライトに転換する。ソーダライトは塩素を含有する天然鉱物であり、人工的に製造したソーダライトも FP の塩化物を長期にわたって安定に保持することが期待される。一方、ガラスは高レベル放射性廃棄物の処分形態としてこれまで検討されてきたものであり、ガラス固化ソーダライトの性能評価においても従来の知見を利用することが可能である。

これまでに模擬 FP 元素を吸着させたゼオライトを原料としてガラス固化ソーダライト (図 5) を製造し、浸出試験を行っている ⁽³⁾。その結果、従来のガラス固化体と同等性能以上の、安定な固化体が製造できることを確認している。



図 5 模擬 FP 含有ガラス固化ソーダライト

今後の展開

長さ 30cm、内径最大 3cm のゼオライトカラムを 2 本直列に配置した工学試験装置により、カラム方式における工学的課題を抽出、解決すると共に、マスフローデータを取得する。また、ゼオライトに付着残留する熔融塩の除去方法の確立などの課題にも取り組む。これらに基づき、実際の放射性廃棄物を用いた実証試験への足掛かりとする。

なお、本発表内容の一部は、電源開発促進対策特別会計法に基づく文部科学省からの受託事業として (財)電力中央研究所が実施した、平成 14 年度、平成 16 年度および平成 17 年度「金属燃料の乾式再処理プロセスの合理化に関する技術開発」の成果です。

(1) T. Tsukada et al., *Nucl. Technol.*, **162** (2008) 229-243.

(2) 三浦秀徳、他、電力中央研究所 研究報告 L08015 (2009)

(3) 千代 亮、他、日本原子力学会 2006 年秋の大会、K53

*魚住浩一: uozumi@criepi.denken.or.jp

うおずみ こういち、つかだ たけし、きのした けんすけ、みうら ひでのり、こやま ただふみ

粉砕法による A 型ゼオライトの微細化

(横国大院^A・ロンドン大^B・SPring-8^C) 市川竜麻^A・脇原徹^{*A}・
多々見純一^A・米屋勝利^A・目黒竹司^A・Gopinathan Sankar^B・小原真司^C

【緒言】

ゼオライトはミクロ孔を有する結晶性多孔質アルミノケイ酸塩の総称であり、イオン交換特性、触媒特性、吸着特性、分子ふるい特性などを有する。現在、各種特性向上を目的としたゼオライトナノ粒子合成が注目されている。しかし、通常の水熱法は結晶化制御のために有機物を使用する、希薄アルミノシリケート溶液中で合成するため生産性が低い、といった問題がある。そこで本研究では、安価な市販のゼオライトを粉砕により微細化し、高機能化させることを目的とした。具体的にはゼオライトをビーズミルにより粉砕し、構造及びイオン交換特性に与える影響について調査した。

【実験】

原料粉末にはA型ゼオライト(LTA, Si/Al=1, Cation:Na⁺)を用いた。原料と分散剤をエタノール中に添加して得られたスラリーを、φ300μmのZrO₂ビーズを用いて回転数3000rpm、処理時間10~120minの条件でビーズミル処理した。原料および各生成粉末に対して、SEM、XRD、により微構造、結晶性の評価を行った。また、各粉末1gに対して、0.0352M Ca(NO₃)₂水溶液100ml(粉末1g中Na⁺と等量のCa²⁺)、20、1~30minの条件でイオン交換を行い、XRFによりCa/Na比を測定した。また、イオン交換能を低下させるゼオライト表面の非晶質層を溶解させるため、ビーズミル120min粉砕粉末6gをアルミノシリケート溶液中(Na₂SiO₃; 1.851g, Al(OH)₃; 0.069g, NaOH; 12.45g, イオン交換水; 180ml)[1]で80、2h攪拌(非晶質層溶解処理)したものも調製し、同様に測定した。

【結果及び考察】

ビーズミル処理により、結晶性を残したまま3.5μmの原料粉末が200nmまで粉砕されることが分かった(Table 1 及びFig. 1)。また粉砕の進行に伴う、2θ=25~30°付近の非晶質バックグラウンドの増加と回折強度の減少を確認した。一方非晶質層溶解処理により、非晶質バックグラウンドが減少し、回折強度が向上することが分かった。イオン交換時間とCa/Na比の関係をFig. 2に示す。Fig. 2より、粉砕ゼオライトの方がNa⁺からCa²⁺へのイオン交換量は大きくなった。これは微細化によりゼオライト中へのイオン拡散が促進されたためと考えられる。しかし粉砕の進行に伴い、イオン交換量は減少した。これは粉砕により生成した非晶質層がイオン交換を阻害するためと考えられる。一方非晶質層溶解処理により、Ca/Na比は大きく向上した。これは微細化に加え表層の非晶質が除去され、ゼオライト中へのイオン交換がより促進されたため

と考えられる。よって、非晶質層溶解処理は粉砕ゼオライトのイオン交換能の向上に有効であることがわかった。

【結言】

ビーズミル粉砕処理により、A型ゼオライトの結晶性を残したまま微細化することに成功した。また、微細化に伴うゼオライトの特性を調査した結果、非晶質層除去によりイオン交換能力が向上することが明らかになった。

【参考文献】

[1] T. Wakihara, A. Sugiyama, T. Okubo, *Microporous and Mesoporous Materials* 70 (2004) 7-13

Table 1 平均粒径(nm)

粉砕時間(min)	raw	10	60	120
平均粒径(nm)	3500	480	300	200

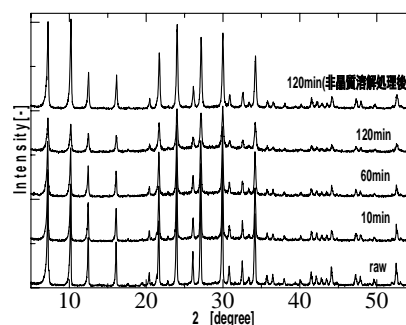


Fig.1 原料および粉碎ゼオライトのXRD プロファイル

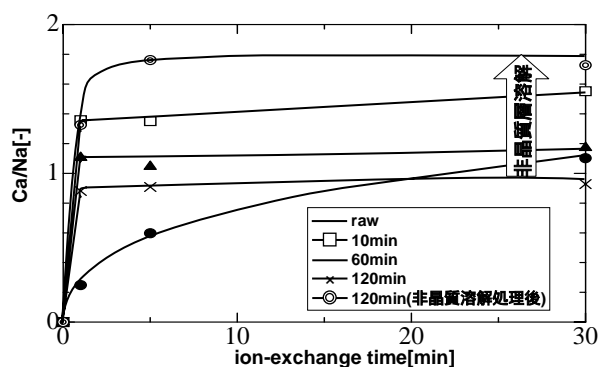


Fig.2 イオン交換(Ca/Na 比)

*脇原徹Email:wakihara@ynu.ac.jp TEL&FAX:045-339-3957
イチカワリュウマ、ワキハラトル、タタミジュンイチ、
コメヤカトシ、メグロタケシ、ゴピナサンサンカー、
コハラシンジ

高比表面積をもつカーボンナノケージの合成と電極材料への応用

(横浜国大院工) 及川皓司・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

規則性多孔体材料の一種であるメソポーラスカーボンは、規則的に配列した均一な大きさのメソ細孔を有しているため、細孔内に取り込んだ分子やイオンの拡散性に優れている。活性炭やメソポーラスカーボンなどの多孔質炭素材料は、大きな比表面積や導電性をもつことから、これまでに電気二重層キャパシタ(EDLC), リチウムイオン二次電池(LIB), 燃料電池等の電極材料への応用研究が活発に行われている¹⁻⁴⁾。

我々は、メソポーラスシリカを鋳型としてメソポーラスカーボンを合成し、電極材料への適応を目指して研究している^{1,2)}。本研究では、難黒鉛化炭素源であるスクロースを用いてメソポーラスカーボンを合成し、これらを EDLC 用電極材料として評価した。また、炭化温度の違いから導かれる炭素体の内部構造の違いが電気化学特性に及ぼす影響について検討した。

2. 実験

Carbon nanocage (CNC)の合成

あらかじめ合成したメソポーラスシリカ KIT-5 に、硫酸に溶解させたスクロースを含浸し、100 °C、次いで 160 °C で加熱乾燥を行った。さらに同様の含浸、乾燥操作をもう一度行った。得られた固体試料を電気炉に入れて減圧条件下、種々の温度で炭化をした後、フッ酸でシリカを除去し、CNCsuc-T (T は炭化温度) をそれぞれ得た。

キャラクタリゼーション

粉末 XRD, N₂ 吸脱着, Raman 分光などの手法を用いて各固体試料の物性評価を行った。

電極作製と電気化学特性評価

調製したメソポーラスカーボンに導電剤としてアセチレンブラック、粘結剤として polyvinylidene fluoride (PVDF) を加えて混練し、アルミ箔に塗布、乾燥した後ディスク状に成形した。対極に活性炭電極、参照極に金属 Ag を用い、1 mol kg⁻¹ tetraethylammonium tetrafluoroborate (Et₄NBF₄) - propylene carbonate (PC) を電解液として三極式セルを構成し、電位 -1.0 ~ +1.0 V で定電流充放電測定を行った。

3. 結果と考察

N₂ 吸脱着測定から、各 CNC の比表面積や細孔容積が炭化温度の変化によらずおよそ一定の値を示していた(表 1)。また、Raman 分光からグラファイト由来のピーク強度(I_G)と disorder な炭素質に由来するピーク強度(I_D)との比(I_D/I_G)を求めた I_D/I_G は炭化温度の

上昇に伴って高くなる傾向にあった。これはスクロースが難黒鉛化炭素源であるために、炭化温度の上昇に伴いグラフェンシート内の構造欠陥や炭素質内部の空孔が生じたためと考えられる。

これら CNCsuc-T のキャパシタとしての充放電特性を図 1 に示す。炭化温度が高いサンプルほど高電流密度の充放電において高い電気二重層容量が維持されていた。一方、CNCsuc-750 では電流密度の上昇とともに容量の減少が見られ、CNCsuc-650 では容量の急激な低下が見られた。炭化温度の上昇により、グラファイト化に伴う導電性の向上、含酸素官能基の減少に伴う有機電解液に対する濡れ性の向上などが寄与していると推測される。すなわち、炭化温度の違いがもたらす炭素内部構造の変化が電気化学特性に大きく影響することが示された。

表 1 CNC の物理化学特性

Sample	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{mesopore} (cm ³ g ⁻¹)	Pore diameter (nm)	I_D/I_G (-)
CNCsuc-1250	1439	1.42	4.2	0.92
CNCsuc-950	1495	1.54	4.2	0.86
CNCsuc-750	1566	1.53	4.2	0.83
CNCsuc-650	1557	1.52	4.2	0.75

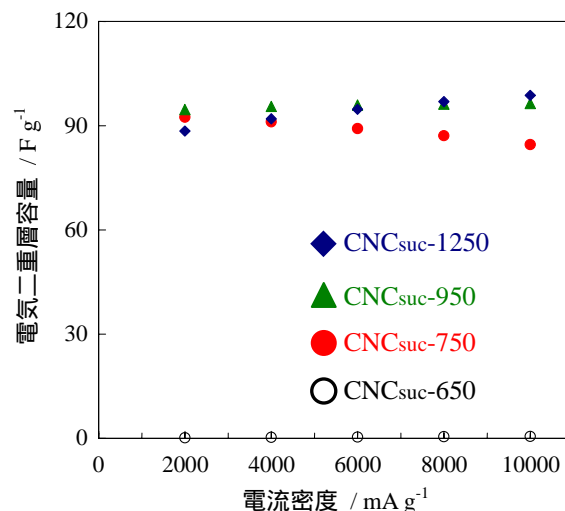


図 1 各電流密度に対する電気二重層容量の変化

謝辞：本研究はNEDO「次世代自動車用高性能蓄電システム技術開発」プロジェクトの支援を受けて行われた。

- 1) 窪田, 稲垣, 及川, 特願 2009-119004.
- 2) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 918 (2009).
- 3) M. Tadokoro *et al.*, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 391 (2009).
- 4) e.g., H. Zhou *et al.*, *Adv. Mater.*, **15**, 2107 (2003).

*窪田好浩 Fax: 045-339-3941, e-mail: kubota@ynu.ac.jp

おいかわ こうじ, いながき さとし, くぼた よしひろ

熱伝導性フィラーを混合したゼオライト成形体の ヒートポンプへの応用

(島根県産業技術センター) 〇田島 政弘
たじま まさひろ

1. 緒言

ゼオライト-水系ヒートポンプシステムは、200℃以下の廃熱を有効に利用する手段として期待されている。ヒートポンプシステムの高性能化の課題として、吸着材の高性能化、吸着材充填層の伝熱促進、蒸気移動促進等がある¹⁾。ここでは、ゼオライト吸着材へ人造黒鉛およびカーボンナノファイバー(以下、CNF と略す)を複合化して、熱伝導性の向上についての検討を行ったので報告する。

2. 実験

ゼオライト吸着材は、4A 型ゼオライトおよび木節粘土を基本組成とし、熱伝導性の向上のために、人造黒鉛(昭和電工 UF-G10)および CNF(GSI クレオス製カルベール)を添加した。また、成形助剤として、結晶セルロースおよび CMC を使用した。ゼオライト吸着材は、表 1 の組成で混練、押出成形により直径 2mm、長さ約 5mm の円柱状に成形した。成形体は、乾燥後、真空下 600℃で 2 時間焼成した後、ヒートポンプ試験に使用した。ヒートポンプによる氷製造試験は、1L ゼオライトタンク-300ml 水タンクまたは 10L ゼオライトタンク-3L 水タンクの組み合わせで行った。ゼオライト成形体は、真空下 200℃または 350℃で活性化した後、室温に冷却し、真空にした水タンクと接続して氷を製造した。また、熱伝導率は、混練後のサンプルを円盤状に成形し、レーザーフラッシュ型熱伝導率測定装置を用いて測定した。

3. 結果と考察

3.1 ゼオライト成形体の熱伝導率

ゼオライト成形体の物性を表 2 に示す。熱伝導率は、ゼオライト単独では 0.2233W/m・K と低いが、人造黒鉛および CNF を添加することにより、熱伝導率が向上した。熱伝導率の向上には人造黒鉛より CNF の方が効果的であり、わずか 4%の添加で熱伝導率が 1.4 倍となった。

表 1 ゼオライト成形体の組成

サンプル	A 型ゼオライト(wt%)	人造黒鉛(wt%)	木節粘土(wt%)	CNF(外割り wt%)
A-80	80	0	20	0
A-64	64	16	20	0
A-80-C4	80	20	20	4
A-64-C4	64	16	20	4

表 2 ゼオライト成形体の物性

サンプル	熱伝導率(W/m・K)	RH80%水分吸着量(wt%)	かさ密度(g/ml)
A-80	0.2233	21.48	0.59
A-64	0.3748	17.81	0.63
A-80-C4	0.3149	19.07	0.56
A-64-C4	0.4336	16.31	0.65

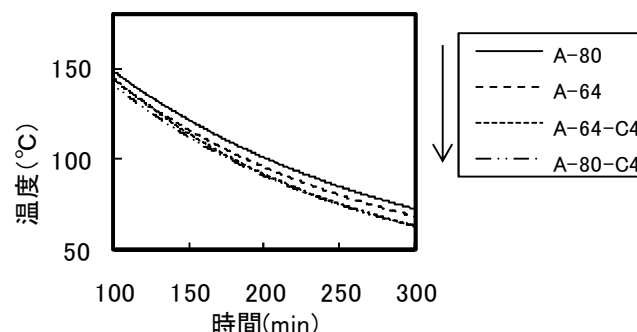


図 1 ゼオライトタンク冷却速度の比較

表 3 ゼオライトタンクの活性化時間および冷却時間

	活性化時間	冷却時間 200℃→50℃
A-80	158H	18.8H
A-64-C4	119H	6.5H

次に、ヒートポンプ試験であるが、1L ゼオライトタンクの場合、手動で行ったため活性化時間等の比較はできなかったが、冷却速度を比較した結果、図 1 に示すように熱伝導率が大きいほど、冷却速度が速い傾向が確認された。しかし、格段に大きな差は認められなかった。

次に、10L ゼオライトタンクでヒートポンプ試験を行った。表 3 に、ゼオライトタンクの活性化に要した時間および冷却に要した時間を示す。活性化時間は、温度を上げ始めてから、200℃で活性化し、30℃に温度が降温するまでの時間である。A-64-C4 は、A-80 に較べて 75%の時間で終了していることが判る。ゼオライト含有量は、A-64-C4 は A-80 の 80%であるため、5%が熱伝導向上による時間短縮の効果と考えられる。また、冷却時間は、A-64-C4 は A-80 の約 1/3 であり、効果的に冷却されていることが判る。以上、熱伝導率を向上させることにより、活性化時間の短縮および冷却時間の短縮が可能であることが確認された。冷却能力については、研究発表会で報告する。

本研究は、(財)中国電力技術研究財団の研究助成を受けて行われたものである。

【参考文献】

1) 汲田幹夫, J. Heat Transfer Society of Japan, Vol.45, No.192, p.20(2006).

* 田島 政弘 FAX : 0852-60-5135

E-Mail : tajima-masahiro@pref.shimane.lg.jp

たじままさひろ

マイクロ流路内 *in situ* 合成によるリン酸マグネシウムアンモニウムの分散固定化

(北大院工) ○増田隆信・山田 泉・向井 紳*

1. 緒言

アンモニア分離回収媒体として、近年リン酸マグネシウムアンモニウム($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}:\text{MAP}$)が注目されている。この物質は 150°C 程度に加熱処理することにより、構造内からアンモニアを放出してリン酸水素マグネシウム($\text{MgHPO}_4:\text{MHP}$)へと変化する。MHP は排水などの低濃度のアンモニアを含む流体に接触することで、すぐに構造内にアンモニアを取り込み、容易に MAP へ戻る。よって、MAP および MHP を利用することで、低濃度のアンモニア源からアンモニアを効率的に回収可能である。

MAP は材料内に細孔が発達していないため、その性能を十分に発揮させるには、粒子径を小さくし外表面積を大きくする必要がある。しかし、粒子径を小さくした場合にはカラムに充填して流体を通過させたときの圧力損失が大きくなってしまう。流体通過時の圧力損失を小さくする方法として粒子間に適度な空隙を確保できるように分散し、その状態で固定化することが望ましいが、そのようなことを可能とする適当なバインダーは見つかっていない。そこで、マイクロ流路内で MAP の結晶を直接成長させて固定化することを思いついた。

MAP の結晶アスペクト比が比較的大きいため、大きく成長して流路内に固定されてもその周りに適度な空隙が確保できるものと思われる。しかしそれを可能とするには、結晶サイズに合うマイクロ流路が必要と考えられる。当研究室で開発した氷晶テンプレート法を用いて作製したシリカのマイクロハニカム状モノリス体(MH)がそのような材料として候補に挙げられる。MH は結晶サイズに合う数多くのマイクロ流路を有しているため、固定用の担体に用いれば、外表面積が大きく、流体を通過させたときの抵抗が小さいアンモニア分離回収媒体が得られるものと考えられる。そこで、今回はシリカ MH の流路内で MAP を *in situ* 合成することでその分散固定化を実際に試みた。

2. 実験方法

固定化のための担体には氷晶テンプレート法で作成したシリカ MH を用いた。MAP の原料となる Mg^{2+} を含む溶液と PO_4^{3-} と NH_3 を含む溶液とを、交互に繰り返しチューブ内に固定した MH へ導入した。その後、純水で未反応原料を除去し、 30°C で乾燥した。

3. 実験結果と考察

3.1 モルフォロジー

原料溶液を導入する前後のシリカ MH の断面 SEM 像を図 1 に示す。図 1 より、MH のマイクロ流路に結晶が分散した状態で固定化されていることが確認できる。このことから、マイクロ流路内で発生した結晶が流路の直径まで成長し、固定化されたものと考えられる。

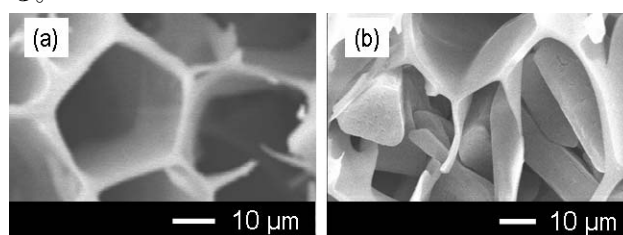


図 1 SEM 像 (a)原料導入前 (b)原料導入後

3.2 結晶構造

試料の代表的な XRD パターンを図 2 に示す。図 2 より、試料の XRD パターンのピーク位置が MAP のピーク位置と一致することが分かる。このことから、得られた試料中に MAP が存在していることが確認できた。

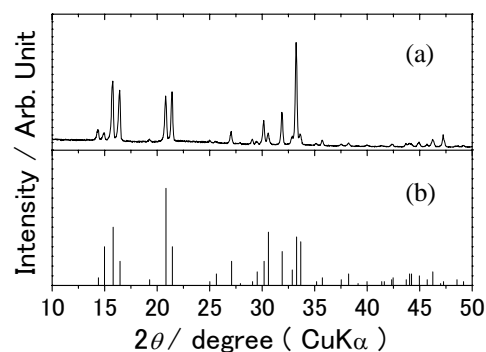


図 2 XRD パターン

(a)試料 (b)MAP(JCPDS No. 15-0762)

3.3 圧力損失

試料に空気を流すことにより、圧力損失を測定した。その結果、生成された MAP と同等の S_v を持つ球状粒子を充填した場合と比較して、生じる圧力損失が非常に小さいことが確認できた。

*向井 紳、E-mail: smukai@eng.hokudai.ac.jp
ますだたかのぶ・やまだいずみ・むかいしん

氷晶テンプレート法を利用したラジアルフロー誘導型 モノリス体の創製

(北大院工) ○江口愛子・増田隆信・山田 泉・向井 紳*

1. 緒言

現在、多孔質材料は触媒や吸着剤等として幅広い分野で利用されている。一般に多孔質材料の基本機能はそのナノ細孔によって提供されるため、ナノ細孔の構造制御に関する研究が勢力的になされている。しかし、通常粒子として利用される多孔質材料に繊維、ハニカム等のモルフォロジーを付与するだけで、その機能を向上させることも可能である。当研究室では多孔質材料の前駆体ゲルを方向性を持たせて凍結することにより、マイクロハニカム状のモノリス体に成型可能であることを見出した。氷晶がテンプレートとなるために“氷晶テンプレート法”と名付けたこの方法により得られたモノリス体は μm サイズの直状流路が軸方向に発達し、流路はナノ細孔が発達した μm オーダーの厚みの壁からなる。よって内部の拡散距離が非常に短いにも関わらず、流体を通過させた時の抵抗が低い。

本研究では、この氷晶テンプレート法における凍結時の氷晶の成長方向に着目し、ラジアルフローを誘導可能な μm サイズの流路が半径方向に発達している肉厚円筒状の多孔質モノリス体の作製を試みた。

2. 実験

2-1 試料の作成

ケイ酸ナトリウム溶液を希釈してその SiO_2 濃度を調製し、イオン交換によりその pH を 3 程度にした。得られたシリカゾルを、中心に冷媒用の容器を設置した PP ボトルに充填し、一定温度でゾル-ゲル反応を進行させた。ゲル化後ひきつづき同温でエージングした。その後試料中心の容器に液体窒素を導入し、肉厚の円筒状ゲルをその中心から半径方向に凍結させた。凍結後の試料は解凍し、試料内部に含まれる水を t -ブチルアルコールで置換したあと凍結乾燥させた。

2-2 試料の観察

作製した試料のモルフォロジーは走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し、ナノ構造に関しては吸着法により解析した。

3. 結果と考察

3-1 試料のモルフォロジー

作製した試料の SEM 像を図 1 に示す。試料中心の冷媒容器の側面から凍結が始まり、試料外側に向かう温度勾配に従って氷晶が成長することで肉厚円筒の中心から側面に向かって μm サイズの流路が形成されていることが分かった。また、試料中心から外向きに流路サイズが大きくなっていることが確認できた。凍結が外向きに進行する際に氷晶成長方向に垂直な断面積が

増大するため凍結面の移動速度が小さくなり、形成される氷柱のサイズが大きくなったものと考えられる。

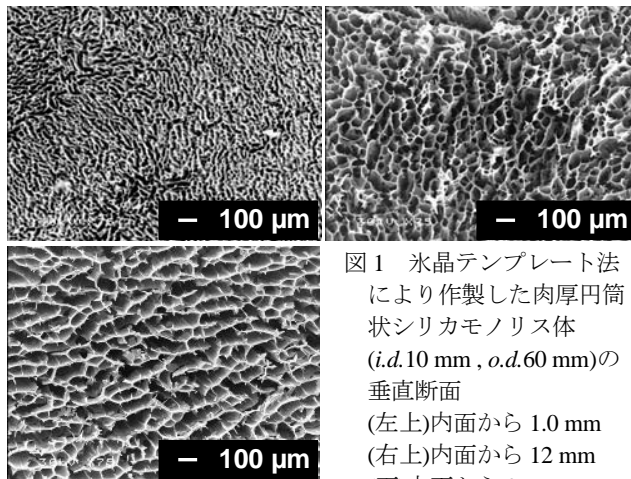


図1 氷晶テンプレート法により作製した肉厚円筒状シリカモノリス体 ($i.d. 10 \text{ mm}$, $o.d. 60 \text{ mm}$) の垂直断面
(左上)内面から 1.0 mm
(右上)内面から 12 mm
(下)内面から 26 mm

3-2 試料のナノ構造

作製した試料の窒素吸着等温線と BET 表面積を図 2 に示す。ラジアルフローの誘導が可能なモノリス体においても氷晶テンプレート法で作製したシリカの特徴である大きな BET 表面積が維持されていることがわかる。また、肉厚円筒状試料の半径方向にナノ構造の大きな違いは見られなかった。

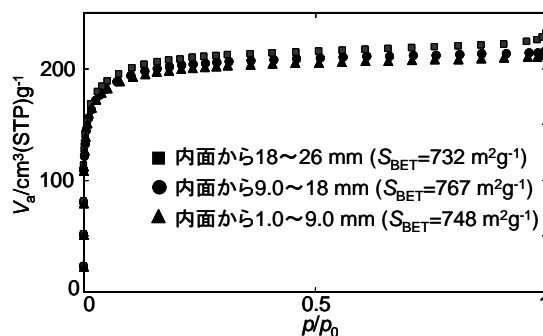


図2 窒素吸着等温線と BET 表面積

4. 結言

氷晶テンプレート法を肉厚円筒状試料の半径方向に温度勾配が生じる状況で適用することでラジアルフローの誘導が可能なモノリス体の創製に成功した。このモノリス体は、滞留時間を短く制御した状態で大量の反応物質を処理しなければならない反応等への利用が期待できる。

*向井 紳 email: smukai@eng.hokudai.ac.jp

えぐちあいこ・ますだたかのぶ・やまだいずみ・むかいしん

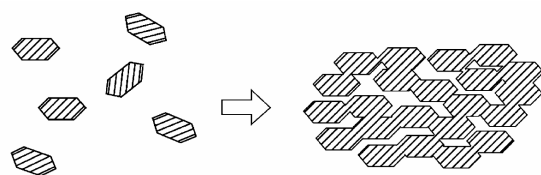
ヘテロポリ酸塩スポンジ結晶の細孔特性

(広大院工) ○犬丸啓*・宇山 健・川越 弘・山中昭司

1. 緒言

我々は、ゼオライトやアルミノフォスフェートのような従来知られているものとは全く異なる原理より成立する多孔質単結晶を見出し「スポンジ結晶」と命名した¹。その定義は、「単結晶であり、その内部に、結晶構造に組み込まれていない細孔が生成している多孔質単結晶」である¹。ゼオライトのような従来の多孔質単結晶は、結晶の繰り返し構造自身にマイクロ細孔が組み込まれている。しかし「スポンジ結晶」は、結晶構造自身には細孔はない。図1にスポンジ結晶の模式図をしめす。斜線は、結晶中の結晶面を示す。スポンジ結晶は単結晶であるから、図1右のように結晶面は結晶全体で揃っていて、細孔により結晶面が途切れても細孔の向こうにはそのまま結晶面が続いている。つまり、内部に細孔をもち、しかしX線回折を測ると全体が単結晶の秩序を持っており可干渉(coherent)となる²。典型的なスポンジ結晶のひとつは、 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ である。 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 水溶液に $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ を滴下して不溶の $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ を90℃以上に加温しながら析出させると、粒子の外形がきれいな12面体になる。これ全体が単結晶の秩序を持つが、しかしこの結晶は多孔体である。 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ の結晶構造そのものには細孔となる空間は一切ないので、ゼオライトのように結晶構造に組み込まれた細孔をもつマイクロポーラスクリスタルとは原理的に区別される。この多孔質単結晶の生成過程では、析出するときにまずナノ結晶子が生成・集合し、結晶子間の界面で塩の溶解・再析出がおきて結晶子が互いにエピタキシャルに連結し秩序だった構造ができる¹⁻³。このとき、結晶子間の隙間が完全には埋まらずに細孔となる。

我々はさらに、4価のアニオンが作るアンモニウム塩 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ が、空隙率が25%にも上る多孔質単結晶をつくることを見出した⁴。この細孔生成のメカニズムは、その塩の結晶構造が $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ と同じであるということによっている。つまり、この結晶構造中にはポリアニオン1個あたりカチオンの入れるサイトは3個しかない。4価のアニオンが作る塩 $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ がこの結晶構造をつくるには、3個のカチオンサイトに NH_4^+ が入り、その3個のカ



Formation of sponge crystal
by self-assembly of nanocrystallites

図1 スポンジ結晶：新しいタイプの多孔質単結晶

チオンの正電荷に見合う分だけの $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ がアニオンサイトを埋める。結果としてアニオンサイトは4分の3しか埋まらず、4分の1が欠損しこの空間が細孔となる。したがって $(\text{NH}_4)_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ は電荷のバランスの要請から必然的にスポンジ結晶となる⁴。これは、Berndtらが報告した $\text{Cs}_3\text{PMo}_{11}\text{VO}_{40}$ の細孔生成メカニズム⁵と同じである。本研究では、アニオンが5, 6価のKeggin型ヘテロポリ酸アンモニウム塩を含め、それらの構造と細孔との関連を議論した。

2. 実験

$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (日本無機製) $\text{H}_5\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{H}_6\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ (合成) はいずれもジエチルエーテルで抽出精製して用いた。アンモニウム塩の合成は、HCl滴定した1% $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ 水溶液を所定量ポリ酸水溶液に滴下し、蒸発乾固して得た。

3. 結果と考察

12 タングストリン酸 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ と構造が同じで価数の異なるポリアニオンの NH_4 塩を調べた。 $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ は多孔質となったが、 $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{5-x}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$, $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{6-x}\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ は細孔を生成しなかった。粉末X線回折より、 $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{4-x}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ の構造は $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ と同じであるが、 $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{5-x}\text{BW}_{12}\text{O}_{40}$, $(\text{NH}_4)_x\text{H}_{6-x}\text{CoW}_{12}\text{O}_{40}$ ではことなる結晶構造をとっている。つまり、 $(\text{NH}_4)_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ と同じ結晶構造をとれるかどうかでスポンジ結晶となるかどうかが決まっている。Colfenらが最近主張している mesocrystal は、微結晶の集合体から成り立っている。Mesocrystals, スポンジ結晶, porous crystals の関係は図2のようになる。

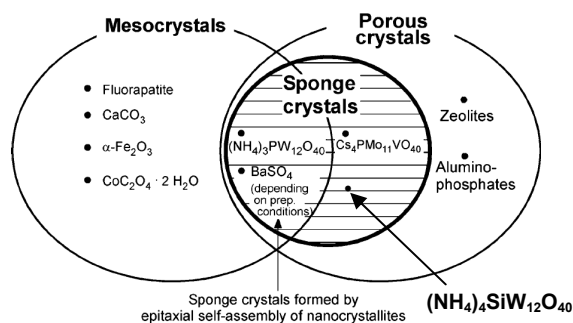


図2. スポンジ結晶と mesocrystals や porous crystals との関係。

1) K. Inumaru, *Catal. Surv. Asia*, **10**, 151-160 (2006). 2) T. Ito, K. Inumaru, and M. Misono, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 9958 (1997). 3) T. Ito, K. Inumaru, and M. Misono, *Chem. Mater.*, **13**, 824 (2001). 4) 犬丸啓・川越弘・益吉令子・山中昭司, 第19回日本セラミックス協会秋季シンポジウム, 3J07 (2006). 5) S. Berndt et al, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, **102**, 763 (1998).

欠損型タングストリン酸セシウム塩の特異な水収着特性

(北大院環境^A・北大院地球環境^B) ○三浦 裕紀^A・神谷 裕一^{B*}

1. 緒言

ケギン型ヘテロポリ酸 $H_3[PW_{12}O_{40}]$ およびそのナトリウム塩は、エタノール (EtOH) などの極性分子を結晶内部に収着する (擬液相挙動)¹⁾。一方、 $H_3[PW_{12}O_{40}]$ のセシウム塩には、そのような性質は見られず、表面のみに極性分子は吸着する。我々は、一欠損型タングストリン酸 $[PW_{11}O_{39}]^{7-}$ のセシウム塩は水を収着するが、メタノール (MeOH) 以外のアルコール類や炭化水素を収着しないという特異的な性質を見い出したので報告する。

2. 実験

$H_3[PW_{12}O_{40}]$ (日本無機化学工業製) の水溶液に塩化カリウムを加えた後、1 M 炭酸水素カリウム水溶液で pH を約 5.5 に調整した。ろ過後、ろ液を減圧濃縮し、一欠損型タングストリン酸カリウム塩 ($K_7[PW_{11}O_{39}]$, K-PW₁₁ と記す) を得た。続いて $K_7[PW_{11}O_{39}]$ 水溶液に 0.5 M 塩化セシウム水溶液を加えてセシウム塩 (Cs-PW₁₁ と記す) として分離した。

Cs-PW₁₁ への各種分子の気相吸着 (収着) 実験は、自動測定装置 (BELSORP18, 日本ベル (株)) を用い、吸着温度 25°C で行った。測定前処理として、200°C で 3 時間真空排気を行った。

3. 結果と考察

IR スペクトルおよび元素分析の結果から、所望の Cs-PW₁₁ が合成できたことを確認した。また、XRD パターンから Cs-PW₁₁ は、K-PW₁₁ と同じ正方晶系をとることが分かった。窒素吸着等温線から求めた Cs-PW₁₁ の比表面積は $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下と小さく、かつ細孔は存在しなかった。

図 1 には Cs-PW₁₁ に対する H_2O , MeOH, EtOH, $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ の吸着等温線を示す。EtOH や $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ は測定した全圧力領域においてほとんど吸着しなかった。また、1-プロパノールや 1-ブタノール、ベンゼンもほとんど吸着しなかった。これは、Cs-PW₁₁ の表面積が $1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以下と極めて小さいためである。これに対して H_2O の吸着等温線は低圧域から立ち上がり、 $P/P_0 \approx 1$ における吸着量は $60 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ を超えた。この吸着量は、 H_2O が Cs-PW₁₁ の外表面のみに吸着しているのではなく、その結晶内部に収着されたと考えないと説明できない。事実、 $P/P_0 \approx 1$ ではヘテロポリアニオン 1 分子当たり約 10 分子の H_2O が収着されていた。 H_2O の吸着等温線を測定後、再び 200°C で真空排気を行い、再度 H_2O の吸着等温線を測定したところ、2 つの吸着等温線は完全に一致し、 H_2O の収着は可逆

的であった。また、室温で一晩真空排気を行った場合は、高圧域で若干、収着量は低下したが低圧域では完全に一致した。

図 2 には一般的な脱水剤として用いられている無水硫酸ナトリウム (Na_2SO_4 , $< 1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) とモレキュラーシーブス 3A (MS3A, $380 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) の H_2O および EtOH の吸着等温線を示す。 Na_2SO_4 も H_2O のみが収着されるが、 H_2O が収着されるのは $P/P_0 > 0.85$ であり、Cs-PW₁₁ とは挙動が大きく異なった。一方、多孔性固体の MS3A は H_2O の吸着量は多いが、同時に EtOH も吸着されてしまい、 H_2O 吸着の特異性は見られなかった。

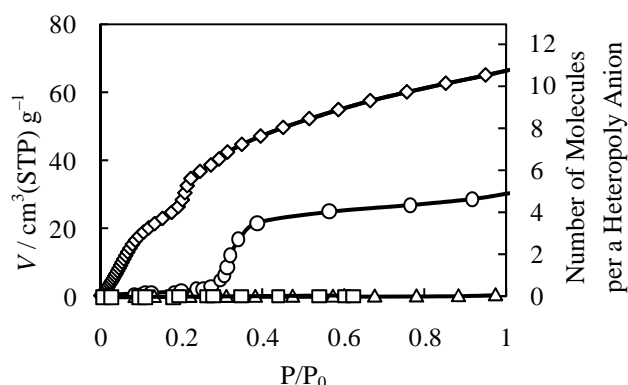


図 1 Cs-PW₁₁ の 25°C における分子吸着等温線。
(◇) H_2O , (○) MeOH, (△) EtOH, (□) $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$.

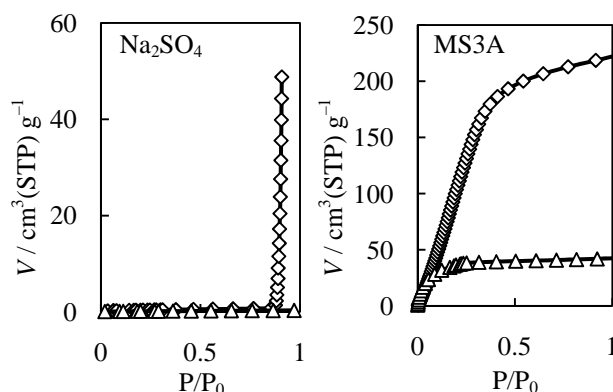


図 2 Na_2SO_4 および MS3A の H_2O (◇) および EtOH (△) の吸着等温線。

1) T. Okuhara et al., *Adv. Catal.*, **41**, 113 (1996).

*神谷裕一

FAX: 011-706-2217

E-MAIL: kamiya@ees.hokudai.ac.jp

みうらゆうき・かみやゆういち

固体 NMR によるジクロロメタンのゼオライトへの吸着及び動的挙動

(産総研) ○小島 奈津子・林 繁信*

1. 緒言

ジクロロメタンは有機溶媒の 1 つであり、有機固体物質をよく溶解するため、ゼオライトなどの吸着物質へ有機固体物質を吸着させるときの溶媒としてよく用いられている。吸着させた後に室温で真空排気することにより、ジクロロメタンは容易に除去できると従来考えられてきた。ところが、ゼオライトの一種であるモルデナイトでは、吸着したジクロロメタンが真空排気によって完全には脱離しないことを我々は固体 NMR スペクトルの観測によって見出した¹⁾。

本研究では、固体 NMR 法を用いて、種々のゼオライトについてジクロロメタン分子の吸着状態について検討したので、報告する。

2. 実験方法

触媒学会の参照触媒の H 型モルデナイト (JRC-Z-HM10, HM15, HM20)、H 型 ZSM-5 (JRC-Z5-25H, 70H, 1000H)、H 型 Y ゼオライト (JRC-Z-HY5.6) を用いた。H 型モルデナイトと JRC-Z5-25H, 1000H は NH_4^+ イオンを含んでいるため、空气中、535°C で焼成した後、に用いた。試料を 400°C で乾燥した後、バイアル瓶に封じ、既知量の CH_2Cl_2 溶液を加えた。3 日間放置した後、室温で真空排気して、 CH_2Cl_2 の除去操作を行った。これらの操作は大気に触れないように窒素ガス下で行い、MAS ローターへの試料の充填も窒素ガス下で行った。

NMR 測定は、Bruker MSL400 を用いた。 ^1H MAS NMR スペクトル (共鳴周波数 400.13 MHz)、 ^{13}C MAS NMR スペクトル (100.61 MHz) の測定を行った。

3. 結果と考察

ジクロロメタンを吸着させた後真空排気した H 型ゼオライト試料の ^1H MAS NMR スペクトルを図 1 に示した。モルデナイト及び ZSM-5 では 5.4 ppm にシャープなシグナルが観測された。このシグナルは、 CH_2Cl_2 (純粋) の化学シフト値 5.443 ppm と一致しており、吸着 CH_2Cl_2 分子に帰属される。シャープなシグナルの根本に観測されるブロードなシグナルはブレンステッド酸点に帰属される。ZSM5-25H ではブレンステッド酸点に帰属されるブロードなシグナルの頂点部分に吸着 CH_2Cl_2 分子のシャープなシグナルが乗っている。一方、HY-5.6 では、4.7 ppm を中心とする比較的ブロードなシグナルだけが観測された。このシグナルは、ブレンステッド酸点に帰属され、吸着 CH_2Cl_2 分子は観測されなかった。なお、8.9 ppm および 1.8 ppm にも比較的シャープなシグナルが観測されたが、これらはゼオライトの Si-OH に帰属される。

シグナル強度から、吸着 CH_2Cl_2 量を見積もったとこ

ろ、H 型モルデナイトでは Si/Al 比が増加するにつれ吸着 CH_2Cl_2 量の減少が見られたが、H 型 ZSM5 では Si/Al 比が増加するにつれ吸着 CH_2Cl_2 量が増加した。

^{13}C MAS NMR スペクトルにおいて、H 型モルデナイト及び H 型 ZSM5 では吸着 CH_2Cl_2 分子のシグナルが 54 ppm に観測された。H 型 Y ゼオライトでは、シグナルが観測されなかった。

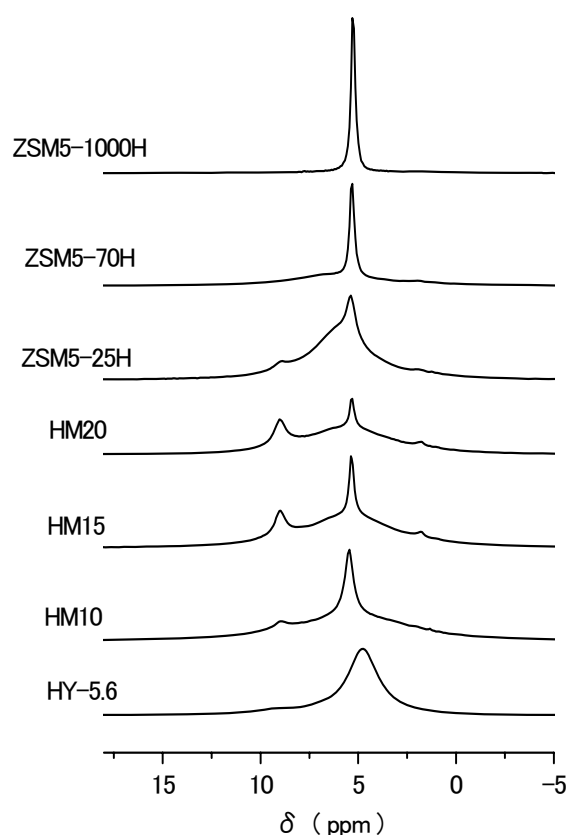


図 1. ジクロロメタンを吸着させた後真空排気した、H 型 ZSM-5、H 型モルデナイト、H 型 Y-ゼオライトの ^1H MAS NMR スペクトル (試料回転数: 8 kHz)。シグナル強度はノーマライズしていない。

参考文献 1) S. Hayashi, Chem. Lett., 38, p 960-961 (2009).

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

はやし しげのぶ

こじま なつこ

単結晶中性子構造解析による有機物内包MFI 巨大単結晶の構造解析

(島根県産技センター^A, 原子力機構^B) ○田島 政弘^{A*}・大原 高志^B

1. 緒言

MFIゼオライトは、a 軸方向にジグザクの細孔を、b 軸方向にストレートな細孔を有する結晶である。我々は、0.5mm 以上の MFI 型ゼオライト巨大結晶の合成方法を確立している¹⁾。また、中性子線は原子核により散乱されるため、結晶中の原子核の配列の情報、特に X 線回折では観察が難しい水素原子の配置を測定することができる。本研究では、テトラプロピルアンモニウム水酸化物 (TPAOH) を含有した MFI 巨大結晶について、単結晶中性子線構造解析により、TPA イオンの存在状態について解析したので報告する。

2. 実験

MFI 巨大結晶の合成は、既報¹⁾により行った。巨大結晶の構造解析は 0.5mm 角の単結晶を使用して単結晶 X 線回折法により行った。単結晶中性子構造解析は、1.5mm 角の単結晶を使用して、中性子ビーム利用施設 ((独) 日本原子力研究開発機構 JPR-3) の生体高分子用中性子回折装置 (BIX-3) を使用し、 $\lambda=1.51\text{\AA}$ の入射中性子を用いて測定した。測定時間は 10 日間であった。単結晶 X 線構造解析および単結晶中性子構造解析は、室温で測定した。

3. 結果と考察

単結晶 X 線構造解析の結果、空間群 Pnma で a 軸と b 軸が入れ替わったドメインが混在する双晶であることが確認できた。格子定数は、 $a=19.986\text{\AA}$, $b=19.977\text{\AA}$, $c=13.378\text{\AA}$ であった。また、R 値は 3.13% であった。

細孔内部の TPA イオンについて構造解析を行った結果、Intersection 中に窒素原子が存在し、a 軸方向および b 軸方向にプロピル基が伸びている構造であることが確認できた。さらに、プロピル基は、図 1 に示すように、3 種類の形態で存在していることも確認できた。また、TPA イオン以外に、Si と結合している不明の原子が確認された(図 2 中 ○で囲んである部分)。

単結晶中性子構造解析は、X 線構造解析の結果をモデルとして、水素の位置について解析を行った。その結果、図 1 の TPA イオン骨格に沿って、水素が存在していることが確認でき、X 線構造解析による TPA イオンの存在状態が証明された。また、X 線構造解析で認められた Si に結合している不明の原子の周辺には、水素は確認できなかった。不明の原子は、TPA イオンの対イオンであると考えられ、候補として、OH および F がある。不明の原子の周辺に水素が存在しなかったことから、この原子は F であると考えられる。

以上、単結晶 X 線構造解析および単結晶中性子構

造解析により、TPA イオンが、3 種類の形態で MFI 巨大結晶の細孔内に存在し、F イオンが対イオンとして存在している可能性が高いことが判明した。

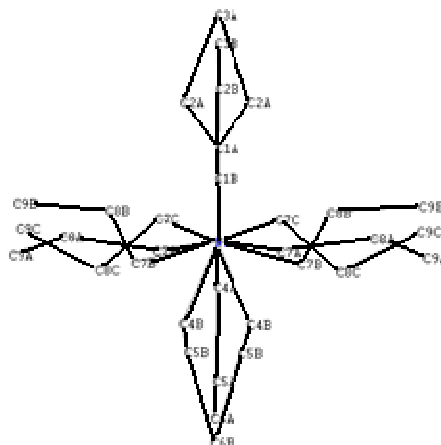


図1 MFI 結晶中での、TPA イオンの3種類の存在形態

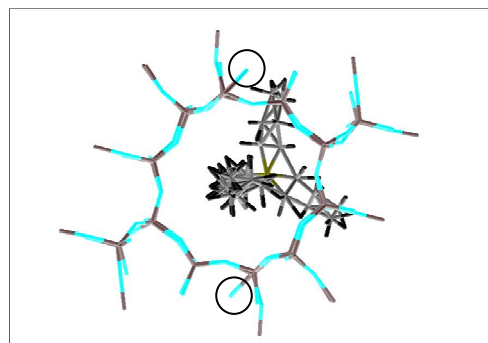


図2 b軸方向から見た TPA イオン含有 MFI 結晶

本研究は、(財)放射線利用振興協会による「中性子利用技術移転推進プログラム」の成果である。

【参考文献】

1) Tajima, M. et al. Micropor. Mesopor. Mat. 115 (2008) p.454-460.

* 田島 政弘 FAX : 0852-60-5135

E-Mail : tajima-masahiro@pref.shimane.lg.jp

たじままさひろ, おおはらたかし

silicalite-1 骨格への EtOH 吸着過程の単結晶 X 線構造解析

(防衛大応化) ○神谷 奈津美*・松尾 浩人・西 宏二・横森 慶信

[1. 緒言]

本研究室では ZSM-5 細孔内に芳香族化合物を吸着させ、その構造解析を行うことで触媒上の反応プロセスについて議論してきた。しかし、実際の触媒反応においては芳香族化合物だけではなく鎖状化合物も寄与するが多い。第 23 回ゼオライト研究発表会では鎖状化合物を吸着して解析するために必要な脱双晶の方法と、吸着物質として EtOH を採用し、飽和状態と考えられる吸着 72 時間後の解析結果について発表した。今回の発表では、72 時間経過するまでの EtOH 分子の細孔内における拡散過程を調べるために、1 時間～48 時間吸着させた結果を報告する。

[2. 実験]

組成比は $\text{SiO}_2\text{:KOH:TPABr:H}_2\text{O} = 6\text{:}17\text{:}20\text{:}1000$ とし、種結晶を添加して 180°C で 7 日間水熱合成を行って TPA-silicalite-1 単結晶を得た。テンプレート除去後、脱双晶操作を行い、真空デシケーター中において室温 (25°C) で EtOH を吸着させた。得られた EtOH-silicalite-1 は単結晶 X 線回折法を用いて構造解析を行い、また、ユニットセルあたりに吸着した EtOH 分子の数を調べるために TG-DTA 測定を行った。

[3. 結果と考察]

吸着時間 1 時間の単結晶を構造解析した結果、細孔中の intersection に EtOH 分子を観測した(図 1 参照)。吸着時間を増加させるに従い、straight channel 及び sinusoidal channel にも EtOH 分子が確認されるようになり、占有率も増加することがわかった(すべて空間群: $Pn2_1a$)。しかし、これらの吸着過程では定常状態へ至る途中を観測しているため、必ずしも吸着分子が各ユニットセルで同じ位置に存在するとは言えない。よって解析結果はいずれも R 値が 10% 前後となった。

また、単結晶 X 線構造解析における EtOH 分子の占有率から計算された吸着量と TG-DTA の結果を比較したところ、吸着時間とともにユニットセルあたりの吸着量が増加傾向にあることは一致したが、値自体には大きな差が見られた(図 2 参照)。全体的に TG で得られた値の方が高かったことから、結晶外表面に吸着している EtOH が多いのではないかと考えられる。この原因としては EtOH の持つ水酸基が結晶表面に吸着することが挙げられるが、結晶表面では分子間水素結合を形成するために骨格内よりも多く吸着している可能性が示唆される。

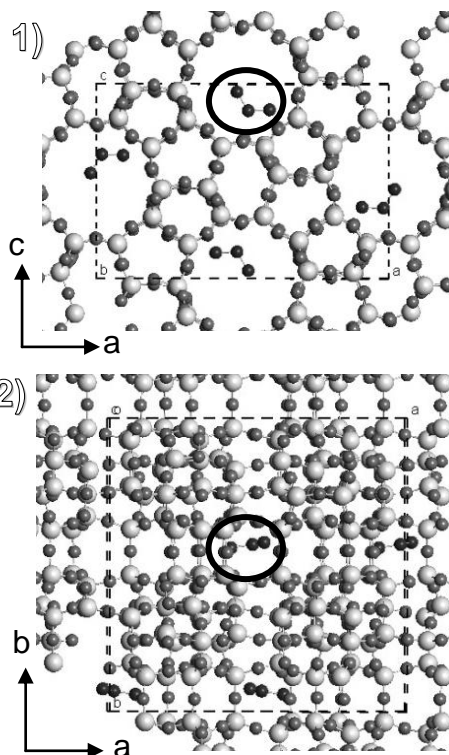


図 1 吸着時間 1 時間における EtOH-silicalite-1 の構造(黒線で囲んだ部分の分子が EtOH)
1) b 軸から見た様子, 2) c 軸から見た様子

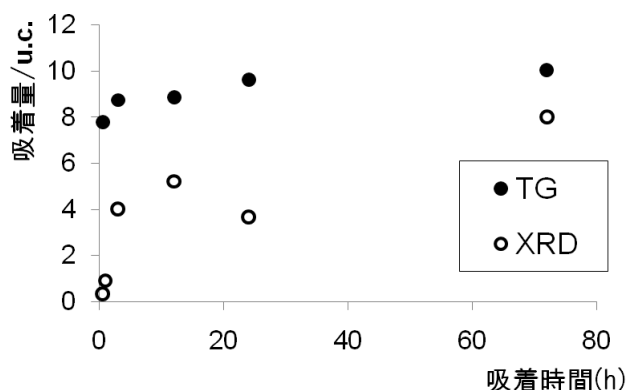


図 2 各吸着時間における XRD と TG の結果の比較

*神谷 奈津美 FAX: 046-844-5901

E-mail: natsumi@nda.ac.jp

かみやなつみ・まつおひろと・にしこうじ・
よこもりよしのぶ

X 線単結晶法によるジメチルエーテルの silicalite-1 への吸着過程の検討

(防衛大応化) ○清野 慎太郎*・神谷 奈津美・西 宏二・横森 慶信

1. 緒言

これまで本研究室は MFI 型ゼオライトに様々なトルエン等の芳香族化合物を吸着させた際の構造を X 線単結晶構造解析を用いることで明らかにしてきた¹⁾。また、他のチームにおいてもニトロアニリンなどを吸着させた際の報告例もあるものの²⁾、鎖状化合物が吸着した際の構造については未だ報告されていない。昨年のゼオライト研究発表会で鎖状化合物である 1-butene が吸着した際の構造について報告を行ったが、今回は他の鎖状化合物についても同様の吸着箇所が存在するかを確認するため、ジメチルエーテル（以下、DME とする）が MFI 型ゼオライトである silicalite-1 に吸着した際の構造を調べた。

2. 実験

silicalite-1 の合成は改良 Lerner 法³⁾（KOH 使用）で行い、原料仕込み比（mol 比）を、 $\text{SiO}_2\text{:H}_2\text{O:KOH:TPABr} = 12\text{:}2000\text{:}34\text{:}39$ （TPABr = tetra-n-propylammonium bromide）とした。生成物を洗浄した後、過塩素酸塩処理を行い、空気中にて 490°C 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→200°C→常温と昇温を 3 回繰り返した。その後、3-48 時間、DME 0.9 atm の下でデシケータを用いて吸着させ、X 線単結晶法により、DME-silicalite-1 の構造を解析した。また、DME 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 DME の位置（6 h 吸着）を図 1 に示す。空間群は $Pn2_1a$ を使用した。DME の吸着箇所は intersection 中に 2 種類（DME-1 及び DME-2）、sinusoidal channel 中に 1 か所（DME-3）、straight channel 中に 1 か所（DME-4）、の計 4 種類の吸着箇所が確認された。これらの吸着箇所は昨年のゼオライト研究発表会で発表した 1-butene の吸着箇所と類似しており、比較的分子鎖が短い場合については、以上 4 種類の吸着箇所が鎖状化合物特有の箇所と考えられる。

吸着時間が 6 時間における各吸着箇所の occupancy は DME-1:DME-2:DME-3:DME-4 = 0.55:0.33:0.18:0.11 となり、intersection での occupancy が高く、他の吸着箇所と比べて吸着しやすいことを示唆している。

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 DME の分子数を図 2 に示す。吸着時間 6 h まででは急速に吸着が起こっているのに対し、24 h 以降においては吸着分子数がほとんど変化しないため、ほぼ定常状

態に達したものと考えられる。また、unit cell 当たりの分子数を X 線単結晶法で計測した occupancy から計算すると 4.7 分子、TG-DTA 分析の結果から計算された値は 5.1 分子となり、ほぼ一致した結果となった。また、以前発表した 1-butene の吸着時間 36 h においては 10.8 分子の吸着に比べて今回の結果は少ないものとなった。これは、DME と骨格の相互作用がはたらいっているためと推測される。

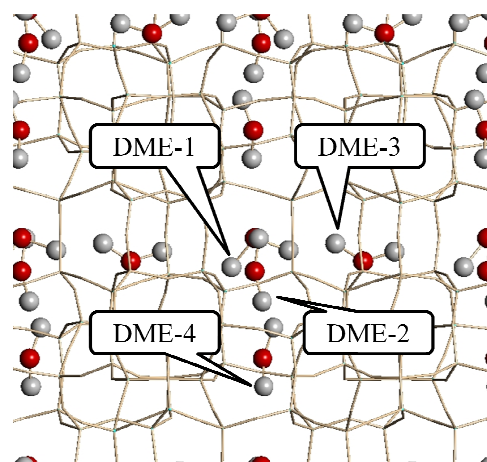


図 1 c 軸方向から見た DME-silicalite-1

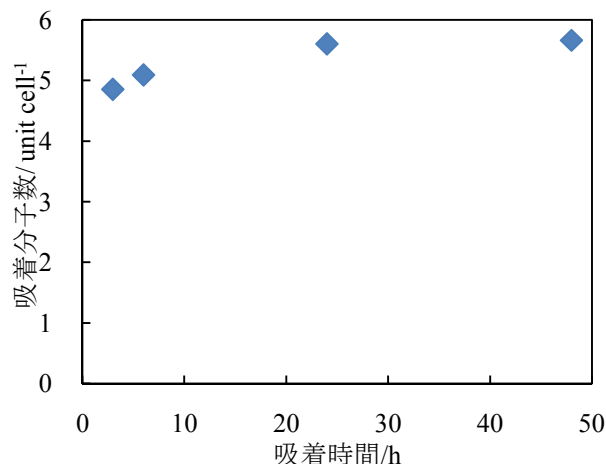


図 2 吸着時間に対する silicalite-1 中の unit cell 当たりの DME の分子数の変化 (TG-DTA)

1) Y. Yokomori, et al., *Acta Cryst.* **B61**, 160(2005)

2) H. van Koningsveld, et al., *Micropor. Mater.*, **9**, 71(1997)

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

* 清野 慎太郎 e-mail: g47028@nda.ac.jp

せい の しんたろう・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 chlorobenzene-silicalite-1 の吸着過程検討

(防衛大応化) ○岩間 渉*・神谷 奈津美・西 宏二・横森 慶信

1. 緒 言

現在ゼオライトは広く大量に石油精製・石油化学プロセスにおける有用な触媒として機能しているだけでなく、自動車排ガス浄化、各種 PSA や吸着剤、土壌改質、洗剤の洗浄ビルダーとしても幅広く利用されている。また、近年は新規な構造を持つゼオライトの開発やゼオライト膜、ゲスト物質による新機能の発現等、極めて多種多様な研究が行われている。

本研究室では、MFI 型ゼオライトに様々な化合物を吸着させ X 線単結晶法にて構造を決定してきた。tolene, aniline 等の吸着化合物は、intersection 以降 sinusoidal channel に吸着していた。しかし、benzene-silicalite-1 を解析した結果、benzene は最初に intersection へ、吸着 5 日以降は straight channel へ吸着することが分かった。芳香族化合物の吸着位置の優先順序は、intersection 以降 straight channel、sinusoidal channel のどちらなのか不明確となった。本研究では chlorobenzene-silicalite-1 を用い、intersection 以降の吸着位置の優先順位を明らかにすることを目的とした。

2. 実 験

改良 Lerner 法¹⁾により、組成比 $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{KOH}:\text{TPABr} = 12:2000:34:39$ (TPABr = tetra-n-propylammonium bromide)、種結晶なしにて 10 日間水熱合成を行った。得られた結晶を洗浄した後、テンプレートを除去するために、過塩素酸塩処理を行った後空気中にて 490°C で焼成した。デシケーターを用い、室温・飽和蒸気圧下にて 3h~20d まで chlorobenzene を吸着させ chlorobenzene-silicalite-1 の試料を作成した。得られた試料に対して、X 線単結晶法により吸着時間ごとの chlorobenzene-silicalite-1 の構造解析を行った。

3. 結果と考察

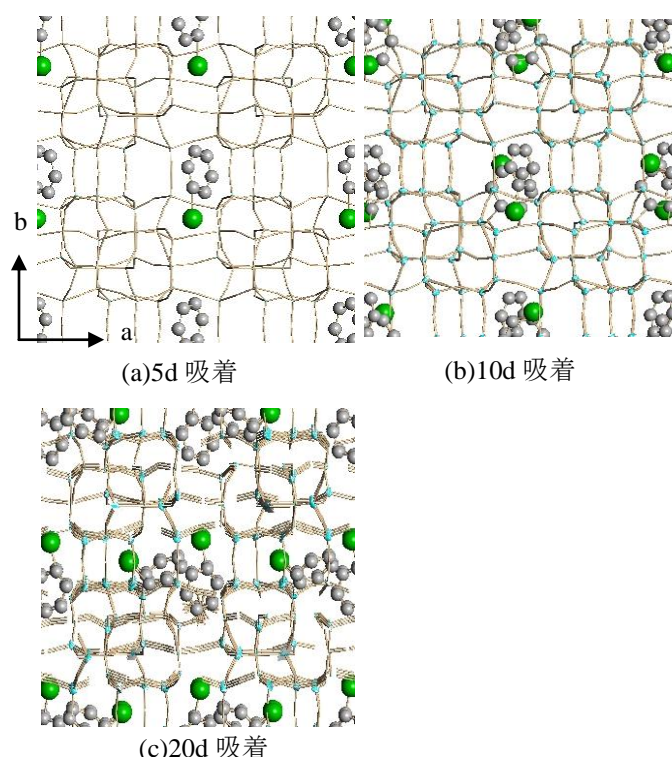
表 1 に各吸着時間における解析結果を示す。occupancy から計算した chlorobenzene のユニットセル当たりの吸着量は、吸着時間 3h までに急速に増加し、それ以降 3d までは緩やかに増加する。10d では intersection に disorder で 2 種類吸着している。20d では intersection と sinusoidal channel に 1 種類ずつ吸着している。このことから chlorobenzene は、吸着初期では intersection に吸着し、吸着量が増加すると、intersection だけでなく sinusoidal channel にも吸着するようになる。chlorobenzene は、tolene, aniline と同様に sinusoidal channel に吸着する結果となった。

図 1 に chlorobenzene-silicalite-1 の構造を示す。

表 1 各吸着時間における解析結果(空間群: $Pn2_1a$)
*表中の int は intersection、sin は sinusoidal channel を表す。

吸着時間	R 値	S 値	(吸着量/u.c.)	
			int	sin
3h	10.3	0.97	3.06	-
6h	9.9	0.97	3.06	-
12h	11.5	0.93	3.36	-
24h	12.1	0.93	3.08	-
3d	9.2	0.85	3.53	-
5d	7.5	0.87	3.04	-
10d	7.6	0.84	4.00	-
20d	9.0	0.66	3.80	3.52

図 1 c 軸から見た chlorobenzene-silicalite-1 の構造



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

* 岩間 渉 e-mail: g48032@nda.ac.jp
いわたる・かみや なつみ・にし こうじ・よこもり よしのぶ

ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒 (4)イオン交換

(北九州市大) ○藤野勝成、木村俊之、坂下幸司、浅岡佐知夫*

1.緒言

イオン交換法は主に、ゼオライトにカチオンを修飾させるときなどに用いる手法である。これまでゼオライト単体のイオン交換については多く研究されてきた。本研究では、ゼオライト・ナノ酸化物複合触媒のイオン交換に重点を置き、イオン交換を通して複合体の特性解析-制御を行うことを目的とする。

2.実験

主な実験操作として、プロトン型ゼオライトとナノ酸化物で複合体を成形し、複合体を交換液中で沸騰保持させることでイオン交換を行った。イオン交換後複合体を洗浄し、交換液および洗浄液を回収、回収液を中和滴定することで複合体から交換されたプロトンの量を測定した。ゼオライト中の交換サイト量と交換されたプロトン量からゼオライト基準でのイオン交換率を求めた。

3.結果および考察

3.1 シリカ複合体のイオン交換率制御

ゼオライト・シリカ複合触媒を用いて、沸騰保持時間を一定にし、濃度を操作してイオン交換を行った。イオン交換した結果を Langmuir の式で整理した (Fig.1)。Langmuir の式で整理されたことから、ゼオライト種や $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 比に関係なく、複合体へのイオン交換もゼオライト単体と同様に単吸着の平衡反応であることがわかった。また、この結果から複合体について交換率を制御することができた。

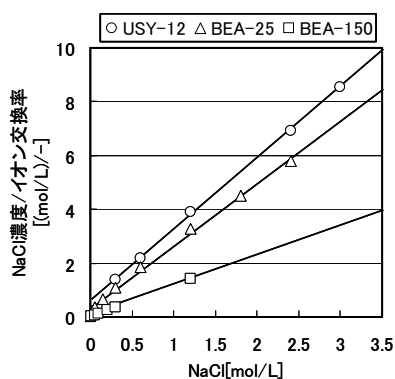


Fig.1 イオン交換率制御

3.2 アルミナ複合体のイオン交換

ゼオライト単体、シリカ複合体、アルミナ複合体に関して、同じ実験条件でイオン交換を行った。ゼオライト単体とシリカ複合体は同じ交換率になったが、アルミナ複合体は他の 2 つに比べ極めて低い交換率となった。つぎに、ゼオライトとアルミナの比が異なる複合体でイオン交換を行った (Fig.2)。アルミナ複合体はアルミナの割合が大きくなると見かけ(複合体とし

ての)交換率が低下し、複合体中の 50wt% を占めると交換率は 0% となった。よって、アルミナ複合体はイオン交換されるがアルミナの存在によって中和滴定法ではゼオライト部分の交換率の測定を行えない。

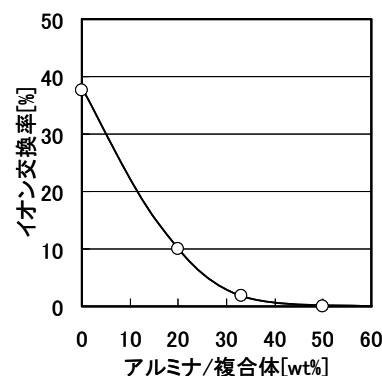


Fig.2 アルミナ複合体のイオン交換率

3.3 アルミナ複合体の特性解析

アルミナ複合体のイオン交換率が低い原因として、イオン交換後に出てきた HCl が直接アルミナに吸着している、またはアルミナの OH と溶液中の Cl が交換されていると考えた。ゼオライトに HCl を加え、 pH を測定した結果、 HCl を吸着しないことが明らかとなった。

よって、アルミナの OH と Cl が交換され、 H_2O として溶液に出てくるためにゼオライト部分の交換率が反映されなかったと考えられる。ゼオライトの反応模式図を Fig.3 に示す。

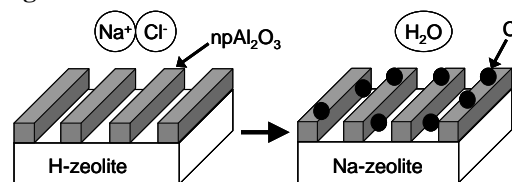


Fig.3 反応模式図

Fig.3 より、アルミナ複合体はアニオンを吸着させる働きをもっており、金属触媒の分散点が Fig.3 のような状態で形成されることが明らかになった。

4.結論

シリカ複合体に関して、イオン交換率の制御を可能とし、複合体も単体同様に単吸着の平衡反応であることを明らかにした。アルミナ複合体に関して、ゼオライト単体やシリカ複合体とは異なる特性を持っていることを見出し、さらにアルミナ複合体のアニオン吸着の特性を明らかにした。

*浅岡佐知夫 E-mail: asaoka@env.kitakyu-u.ac.jp

ふじのかつなり、きむらとしゆき、さかしたこうじ・あさおかさちお

CuMFI 中の Cu^+ と N_2 との間の室温における強い相互作用の解析

(岡山大院自然^A・京都工繊大^B)○板谷篤司^A・森俊謙^A・田中大士^A・
小林久芳^B・黒田泰重^{A*}

1. 緒言

銅イオン交換 MFI ゼオライト (CuMFI) は、室温で N_2 分子を強く吸着する大変興味深い性質を有する.¹⁾ これまでの研究により、 N_2 吸着に有効な CuMFI 中の活性サイトは、試料を高温で真空加熱処理することによって形成される一価の銅イオン (Cu^+) であることが明らかにされている ($\text{Cu}^+-\text{N}\equiv\text{N}$ 種が MFI 中で形成). 本研究では、吸着熱測定、赤外線吸収 (IR) スペクトル測定および密度汎関数理論 (DFT) 計算から、CuMFI 中の Cu^+ と N_2 との間の室温における強い相互作用を調べた。

2. 実験と計算

CuMFI の調製は、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ および $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 混合溶液を用いて行った (Si/Al=11.9; 銅イオン交換率: 130%). N_2 の吸着等温線および吸着熱は、断熱型熱量計を用いて 298 K で同時に測定した. IR スペクトルの測定は、*in situ*, 室温で行った. CuMFI 中に形成された N_2 吸着種の構造最適化、振動数および相互作用エネルギーの算出は、DFT 計算により行った。

3. 結果と考察

N_2 の吸着等温線および吸着熱測定から、本研究で調製した CuMFI 試料は、他の銅イオン交換溶液を用いて調製した試料よりも室温でより強く N_2 を吸着することがわかった (1 個の Cu^+ に不可逆吸着した N_2 分子の数: 0.14 個; N_2 の初期吸着熱: 90 kJ mol⁻¹). 図 1 に、CuMFI 中に形成された Cu^+ 上に室温で強く吸着した N_2 種による IR スペクトルを示す. 2295 cm⁻¹ に Cu^+ に吸着した N_2 の $\text{N}\equiv\text{N}$ 基準振動が観測されている. このバンドの出現に関しては、これまで十分議論してきたのでここでは述べない.¹⁾ 本研究では、4584 および 2654 cm⁻¹ に観測されているバンドについて注目する. 前者のバンドは、2295 cm⁻¹ の基準振動の倍音に、後者のバンドは結合音に帰属できる. 観測されたこれらのバンドの振動数から、 Cu^+-N 結合の大きさは 360 cm⁻¹ と見積もることができた。

CuMFI 中に形成された Cu^+ イオンは、ゼオライ

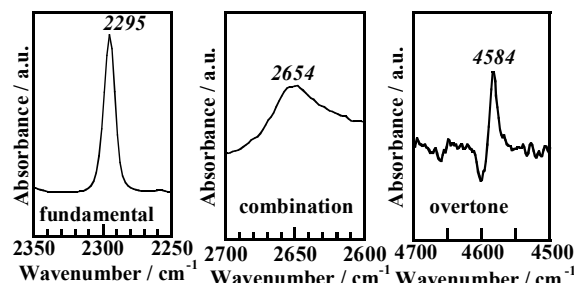


図1 IRスペクトル

ト骨格酸素原子を三個あるいは二個配位した状態で存在していることが EXAFS スペクトルの解析により明らかとなっている. さらに、室温における CuMFI への N_2 吸着の場合、 N_2 分子は三配位の Cu^+ サイトに優先的に吸着する. そこで本研究では、CuMFI 中に形成された三配位 Cu^+-N_2 種の構造最適化を試みた (図 2). DFT 計算で求めた吸着エネルギー (101 kJ mol⁻¹) および振動数 ($\nu_{\text{N}\equiv\text{N}}$: 2305 cm⁻¹; $\nu_{\text{Cu}-\text{N}}$: 393.1 cm⁻¹) は実験値と比較しても矛盾がない。

講演では、CuMFI- N_2 系で観測した IR スペクトルの解析結果を踏まえ、形成された $\text{Cu}^+-\text{N}\equiv\text{N}$ 種の MFI 骨格内での安定性についても評価する。

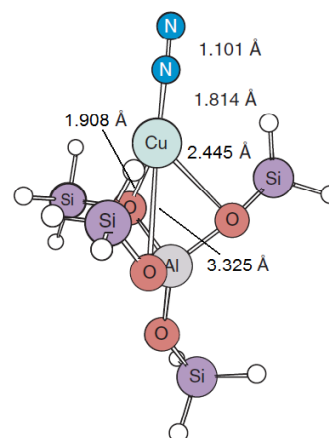


図 2 吸着した N_2 の最適化構造

1) Y. Kuroda *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, 2155.

* 黒田泰重, kuroda@cc.okayama-u.ac.jp

いただにあつし・もりとしのり・たなかまさし・
こばやしひさよし・くろだやすしげ

ゼオライトにおける Na の電荷と芳香族化合物吸着熱との 相関性

(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 筆者らは昇温脱離(TPD)法を用いて Na 型ゼオライト上でのベンゼン・トルエンの吸着挙動を研究している。いままでに、吸着分子数は Na カチオン数とほぼ一致すること、吸着熱は MOR > MFI > BEA > FAU の序列となることがわかっている^{1,2)}。吸着熱の序列は対応する H 型ゼオライトの酸強度の序列と一致することから、ゼオライト骨格の電子吸引性が H 型では酸強度を制御し、Na 型では Na⁺の電荷を制御し、Na⁺の電荷が芳香環との相互作用を制御するのでベンゼン・トルエンの吸着熱を制御すると推測される。そこで DFT(密度汎関数理論)計算を用いてゼオライト中の Na⁺の電荷を算出し、ベンゼン・トルエンの吸着熱の実測値と比較した。

実験 Na-FAU (Tosoh, Si/Al₂ = 5.5)、Na-BEA (PQ, Si/Al₂ = 25)、Na-MFI (Tosoh, Si/Al₂ = 24)、Na-MOR (触媒学会参照触媒 Si/Al₂ = 15)のゼオライトを使用した。ゼオライト 0.1 g を 773 K で前処理後、373 K でベンゼン・トルエンを吸着させ、大気圧のヘリウム流(0.14 mmol s⁻¹)中 5 K min⁻¹ で 773K まで昇温し、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²⁾に従い計算した。

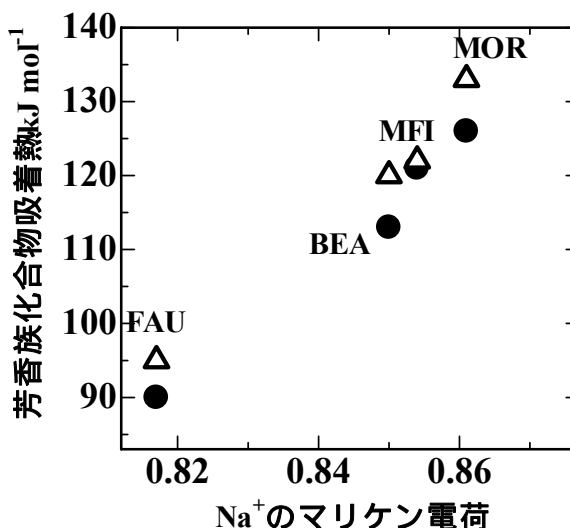
DFT 計算 HCTH (Hamprecht-Cohen-Tozer-Handy)相関交換汎関数を使用し、Dmol³ ソフトウェアを用いて計算した。ゼオライト構造からおよそ 40 個の Si 原子からなるクラスターを切り出し、中心に 1 個の Al と 1 個の Na を置き、中心部の 8T を含む部分を最適化した。イオン交換サイトの位置として、分光学的あるいは量子化学計算によって提案されているものを選んだ(Table 1)。

結果と考察 Table 1 には Na 型ゼオライト上のベンゼン・トルエンの吸着熱を示す。トルエンはベンゼンよりわずかに高い吸着熱を示した。吸着熱の序列は分子によらず MOR > MFI > BEA > FAU の順であった。Table 1 にはまた、Na 型ゼオライトのそれぞれの位置における Na⁺のマリケン電荷の計算値を示す。Na⁺の電荷は位置によって異なっていたが、それぞれの構造における電荷の平均値に対してベンゼン・トルエンの吸着熱をプロットすると明らかな相関性が見られ、電荷が高いほど吸着熱が大きかった(Fig. 1)。Na⁺の正電荷が高いほど芳香環の電子との相互作用が強いためと考えられる。図は省略するが、Na⁺のマリケン電荷は対応する酸型ゼオライトのアンモニア吸着エネルギー(酸強度)の計算値³⁾とも正の相関性を示した。

- 1) 谷口ら, 第 24 回ゼオライト研究発表会, C7 (2008).
- 2) R. Yoshimoto *et al.*, *J. Phys. Chem., C*, **111**, 1474 (2007).
- 3) K. Suzuki *et al.*, *Chem. Lett.*, **36**, 1034, (2007).

Table 1 Na⁺の電荷(計算値)および吸着熱(実測値)

構造	イオン交換サイトの位置	Na ⁺ の電荷	吸着熱 kJ mol ⁻¹	
			トルエン	ベンゼン
MFI	Al7O7Si8	0.861	122	121
	Al7O17Si4	0.854		
	Al9O18Si6	0.845		
	Al11O11Si12	0.855		
	Al12O24Si12	0.860		
FAU	Al1O1Si1	0.822	95	90
MOR	Al1O3Si2	0.849	133	126
	Al2O2Si4	0.859		
	Al4O2Si2	0.861		
	Al2O5Si2	0.877		
	Al4O10Si4	0.861		
BEA	Al1O4Si8	0.865	120	113
	Al8O10Si3	0.837		
	Al3O10Si8	0.849		

Fig. 1 Na⁺のマリケン電荷の平均値とトルエン(●)およびベンゼン(△)吸着熱の関係

*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

3Aゼオライト中のカチオン運動と異常な活性化エネルギー

(豊橋技科大) 足立裕道・酒井雄也・○大串達夫*

1. 緒言

これまで行ったA型ゼオライト(LTA)についての誘電スペクトルの測定から、 $T < 700\text{K}$ の温度領域で $1 < \log(f/\text{Hz}) < 7$ の周波数範囲に測定される2つの誘電損失は、サイト3 (4員環近傍)を占めるカチオンの運動に関係する事が分かった。その運動の活性化エネルギー E は、主に2つの要因(当該カチオンと骨格との間のクーロン引力、当該カチオンとその周囲のカチオンとの間のクーロン斥力)に影響されることも分かった。 $\text{Na}_{12}\text{-A}$ の組成では $E_I=60\text{ kJmol}^{-1}$ と $E_{II}=49\text{ kJmol}^{-1}$ を示し、 $\text{K}_{12}\text{-A}$ の組成では $E_I=64\text{ kJmol}^{-1}$ と $E_{II}=61\text{ kJmol}^{-1}$ を示した、ここでIとIIはそれぞれスペクトル中の低周波側と高周波側で測定された緩和に関係する事を示す。3Aゼオライトは $\text{Na}_{12}\text{-A}$ と $\text{K}_{12}\text{-A}$ の間の組成を持ち、平衡カチオン分布もほぼ中間状態となっている。そのため、3Aゼオライトに於いても、 $\text{Na}_{12}\text{-A}$ と $\text{K}_{12}\text{-A}$ で測定されたものと同じ種類の運動に起因する緩和が測定され、そのカチオン運動の活性化エネルギーは、 $\text{Na}_{12}\text{-A}$ と $\text{K}_{12}\text{-A}$ で測定されたものの間の値になると予想される。本研究では、3Aゼオライトが2つの緩和損失を示すか否か、活性化エネルギーは $\text{Na}_{12}\text{-A}$ と $\text{K}_{12}\text{-A}$ の間の値をとるのか、それとも他の要因にも強く影響され異なる値となるのか、を調べる事を目的とした。

2. 実験

測定に用いた3A試料は、市販の4Aゼオライトを出発原料とし、KCl溶液で繰り返し処理して得た。処理後の化学組成を原子吸光法を用い分析した。(偽)単位胞当たりの組成は $\text{Na}_{6.1}\text{K}_{5.9}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$ であった。今後これを $\text{Na}_{6.1}\text{K}_{5.9}\text{-A}$ と略記する。

真空中で十分な脱水処理の後、 $\text{Na}_{6.1}\text{K}_{5.9}\text{-A}$ の誘電スペクトル(ϵ' , ϵ'' , $\tan\delta$)を測定した。測定した温度範囲は $389\text{ K} \leq T \leq 650\text{ K}$ で、周波数範囲は $2 < \log(f/\text{Hz}) < 7$ であった。水和に伴う誘電スペクトルの変化を追跡するため、 $T=495\text{ K}$ で脱水状態のスペクトルを測定後、少量の水蒸気を導入し、吸着平衡後にスペクトルを測定した。このような測定を、平衡蒸気圧 $P=2,430\text{ Pa}$ まで行った。

各水蒸気圧に於ける $\text{Na}_{6.1}\text{K}_{5.9}\text{-A}$ の水吸着量 $n(\text{molec uc}^{-1})$ を知るため、 495 K に於ける吸着等温線を測定した。

3. 結果・考察

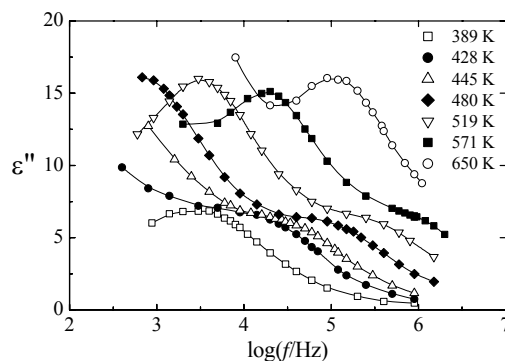
測定したスペクトルは2つの緩和を含んでいた。代表的なスペクトルをFig.1に示す。これから分かるように、2つの緩和は一部重なっているため、両者の分離を行った。分離には、Cole-Coleの式を用い、各緩和の最適特性値を決めて行った。解析の妥当性は、解析で決めた特性値からスペクトルを計算し、測定したスペクトルと比較し確認

した。この結果から解析は妥当であったと結論した。各温度のスペクトル解析で、各緩和の最大損失 ϵ''_m を与える周波数 f_m を決めた。この f_m の温度依存性から、緩和IとIIに係るカチオン運動の活性化エネルギーを求め、 $E_I=78\text{ kJmol}^{-1}$ と $E_{II}=64\text{ kJmol}^{-1}$ を得た。

各 P に於ける水和スペクトルも同様な解析を行い、 $\log f_m$ vs $\log P$ 及び ϵ''_m vs $\log P$ の関係を得た。吸着等温線の結果を用い、上で得た関係を $\log f_m$ vs n 及び ϵ''_m vs n の関係へ変換した。この結果は、 $\text{Na}_{6.1}\text{K}_{5.9}\text{-A}$ で測定された2つの緩和は、共に単位胞当たり最初の吸着水分子によって影響される事を示した。この事から、測定された2つの緩和はS3上のカチオンに関係すると結論した。すると、 $\text{Na}_{6.1}\text{K}_{5.9}\text{-A}$ で測定された緩和IとIIとも、 $\text{Na}_{12}\text{-A}$ と $\text{K}_{12}\text{-A}$ で測定された緩和IとIIとそれぞれ同じ種類の運動を反映していると言える。活性化エネルギーの大きさの順序は $\text{Na}_{6.1}\text{K}_{5.9}\text{-A} > \text{K}_{12}\text{-A} > \text{Na}_{12}\text{-A}$ となり、組成の順序と一致しない予想外の結果となった。

活性化エネルギーに影響を及ぼす主要因子は、基本的には励起状態のときのクーロン引力とクーロン斥力のはずである。 $\text{Na}_{6.1}\text{K}_{5.9}\text{-A}$ の中のカチオン配置を考えると、S3上のカチオンが緩和IとIIの励起状態にあるとき、それに働くクーロン引力とクーロン斥力は $\text{Na}_{12}\text{-A}$ や $\text{K}_{12}\text{-A}$ で働く力の大きさの間になると推測される。しかし実際に $\text{Na}_{6.1}\text{K}_{5.9}\text{-A} > \text{K}_{12}\text{-A} > \text{Na}_{12}\text{-A}$ の順序を示したと言う事は、上記2つの要因以外の要因も働いたためと思われる。

ガラス中のアルカリカチオンの運動は、混合カチオン組成になると、その活性化エネルギーが異常に大きくなる事が報告されている。この原因は未だ解明されていないが、3Aゼオライト中でも同様な事が起きている可能性がある。

Fig.1 $\text{Na}_{6.1}\text{K}_{5.9}\text{-A}$ の色々な温度に於ける ϵ'' スペクトル

* Fax: 0532-48-5833, Mail: ohgushi@tutms.tut.ac.jp
あだちひろみち・さかいゆうや・おおぐしたつお

Ag 型ゼオライトへの粒子線照射による Ag クラスターの形成

(JFCC)○佐々木優吉*、小林みどり、(原研)岡安悟、(山口大工)喜多英敏

1. 緒言

量子サイズ効果を用いた新材料の創製を目的として、ゼオライトやメソポーラスシリカの細孔を利用し均一な構造を有するクラスターを規則配列させる研究例が数多く報告されている。我々は、Ag イオン交換したゼオライトが、電子線照射によって非晶質化する過程で、ゼオライトの細孔配列に沿って Ag クラスターが形成される現象を見出した。この現象は、静電的に拘束された Ag イオンが、電子線照射によるゼオライトの非晶質化に伴ってその拘束を解かれることに関係していると考えている。この仮定に基づくと、Ag イオン交換したゼオライトに高エネルギー重イオン照射することで、Ag クラスターが照射イオンの飛程に沿って形成されることが期待される。本研究では、Ag-LTA 膜に 200MeV の Au イオンを照射して、上記推測の検証を行った。

2. 実験

アルミナ基板上に水熱法で Na-LTA 膜を作製し、これを AgNO_3 水溶液に浸漬して Ag-LTA 膜とした。これに、原子力研究機構のタンデム加速器を用いて Au イオンを 200MeV のエネルギーで照射した。照射試料は、膜の断面方向に薄片化した後、透過電子顕微鏡 (TEM) 加速電圧 200kV で観察した。一方、SRIMコードを用いて上記高エネルギー重イオン照射条件での阻止能計算を行い、観察結果と比較した。

3. 結果と考察

Ag-LTA に Au-200MeV のエネルギー、 1×10^{12} ions/cm² の照射密度でイオン照射した試料の断面 TEM 写真を図1に示す。黒く観察される微細な粒子が並んだ列が複数本観察される。この黒い微粒子の配列は、8nm 程度の大きさを有する Ag クラスターが照射イオンの飛程に沿って形成されたことを示している。

Ag クラスターの形成機構を解明するために、同様の条件で MFI にイオン照射して TEM 観察を行った。照射欠陥構造を先験的に予想することは出来ず、TEM による照射試料の直接観察によらなければならない。観察結果を図2に示す。照射によって形成された欠陥は、数 nm の非晶質相であることが確認された。電子線照射の場合と同様に、イオン照射によってゼオライト結晶が非晶質化することにより、Ag クラスターが形成されることを示している。また、照射欠陥サイズは照射条件によって変化すると推定されることから、クラスターサイズの制御は可能であると考えられる。

ゼオライトの交換イオン種や照射条件の工夫によっ

て、種々のクラスターが様々なサイズでゼオライト結晶内に一次元配列した材料の作製が期待される。

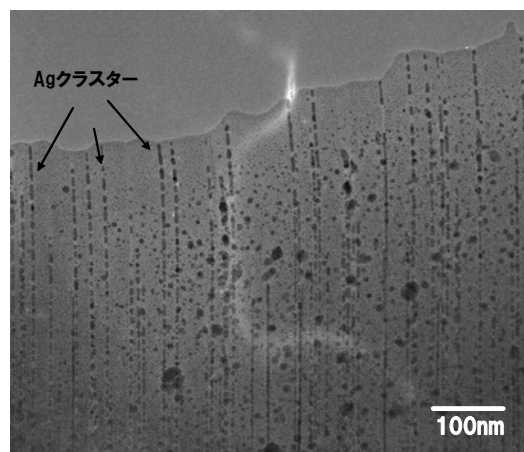


図 1 Ag-LTA への Au-200MeV 照射で、照射イオンの飛程に沿って形成された Ag クラスター

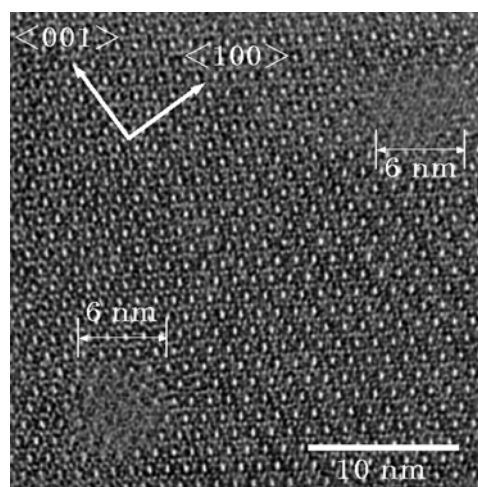


図 2 MFI への Au-200MeV 照射によって形成された照射損傷

謝辞

本研究は科研費(19053009)の助成を受けたものである。

佐々木優吉(sasaki@jfcc.or.jp、FAX 052-871-3599)、ささきゆうきち、こばやしみどり、おかやすさと、きたひでとし

高炉ガスからCO₂を分離するPSA法の動的シミュレーション

(名大工)○(学)遠藤浩史(正)小林敬幸*

1. 緒言

CO₂大気排出削減に向け、大規模な排出削減技術が必要となっている。日本のCO₂排出量は製鉄分野が全産業の35%を占めており、製鉄工程に発生するCO₂を分離・回収することで、大気排出の大幅な削減が可能となる。CO₂分離・回収技術のうち、装置体積・コスト・耐久性などの観点から圧力スイング吸着法(Pressure swing adsorption; PSA)が注目されている。しかし、CO₂の大規模処理が求められことからスケールアップ化が必要となる一方で、動力原単位と装置の小型化による初期コストの削減が求められている。

本研究は製鉄工程の高炉ガスからCO₂を大規模かつ高効率に分離・回収するPSA法の確立を目指した。今回の検討では動的シミュレーションからスケールアップ化した充填層内の多成分系吸脱着および物質・熱移動現象を解明し、PSA運転条件の最適化を記述できる数学モデルを構築した。

2. 数学モデルおよび検討項目

スケールアップに伴い層内流れ・温度が複雑になり、また各成分間の相互作用や圧力損失の影響も考えられる。以上の検討を踏まえ、層内の吸着・拡散現象を模擬することが可能な数学モデルを考案・作成した。

$$\text{吸着剤粒子内物質収支式} \quad \frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{si} \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad (1)$$

層内物質収支式

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = D_{bi} \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial z^2} - \frac{\partial(u_i \rho_i)}{\partial z} - \rho_{bulk} \left\{ \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} - M_i y_i \frac{1}{M_j} \frac{\partial \bar{q}_j}{\partial t} \right\} \quad (2)$$

層内エネルギー方程式

$$\left\{ \varepsilon_{bulk} \rho_{gas} C_{p-gas} + \rho_{bulk} C_{p-ad} \right\} \frac{\partial T}{\partial t} = k_{eff} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \rho_{gas} C_{p-gas} \frac{\partial(uT)}{\partial z} - \rho_{bulk} \sum_i \left(\Delta H_i \frac{\partial \bar{q}_i}{\partial t} \right) \quad (3)$$

層内運動方程式

$$\frac{\partial(u \rho_{gas})}{\partial t} = -u \frac{\partial(u \rho_{gas})}{\partial z} - \frac{\partial P}{\partial z} + \mu_{gas} \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} + \rho g \quad (4)$$

圧力損失算出式(Ergun 式)

$$-\frac{\partial P}{\partial z} = \frac{150 \mu_{gas} (1 - \varepsilon_{bulk})}{\varepsilon_{bulk}^3 d_p^2} u + \frac{1.75 (1 - \varepsilon_{bulk}) \rho_{gas}}{\varepsilon_{bulk}^3 d_p} u^2 \quad (5)$$

C_{p-ad} = 吸着剤熱容量 [J・K ⁻¹]	t = 時間 [s]
C_{p-gas} = 混合気体熱容量 [J・K ⁻¹]	T = 温度 [K]
d_p = 吸着剤粒子径 [m]	u = 層内流速 [m・s ⁻¹]
D_{si} = 粒子内拡散係数 [m ² ・s ⁻¹]	z = 充填層長さ [m]
D_{bi} = 層内拡散係数 [m ² ・s ⁻¹]	ΔH_i = i成分吸着熱量 [J・kg ⁻¹]
k_{eff} = 層内熱伝導度 [W・m ⁻¹ ・K ⁻¹]	ε_{bulk} = 充填層内空間率 [-]
M_i = i成分分子量 [kg・mol ⁻¹]	μ_{gas} = 混合気体粘度 [Pa・s]
P = 全圧 [Pa]	ρ_{bulk} = 充填密度 [kg・m ⁻³]
q_i = 吸着量 [kg _i ・kg ⁻¹ ・ad]	ρ_i = i成分密度 [kg・m ⁻³]
r = 吸着剤粒子半径 [m]	ρ_{gas} = 混合気体密度 [kg・m ⁻³]

今回の検討では現象の簡略化のため処理ガスをCO₂-N₂の2成分のみとし、ゼオライト充填層にCO₂を加圧吸着させ、CO₂を選択的に分離させる。今回は運転条件を操作因子とし、作成した解析プログラムから層内の動的シミュレーションを行った。

3. 結果

層内吸着量の時間変化を Fig.1 に、各圧力条件での塔出口濃度変化を Fig.2 に示した。経過時間に伴い層内吸着量の増大が確認された。一方で運動量の減少により層内速度の増加が確認された。

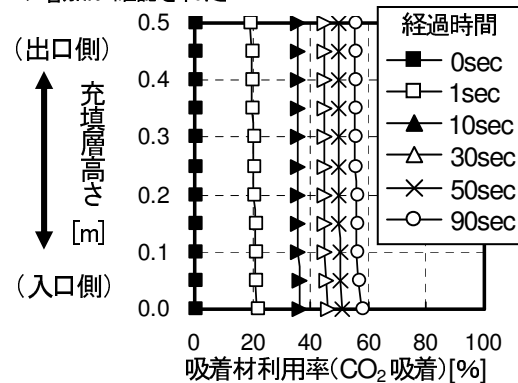
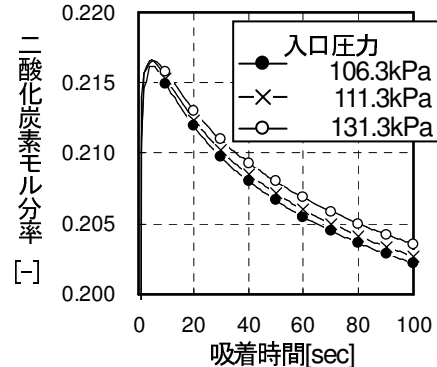


Fig.1 吸着剤利用率の時間変化(吸着圧力;111.3kPa)

Fig.2 塔出口 CO₂ モル分率の圧力変化

4. 結言および今後の展開

作成した解析プログラムから層内の動的シミュレーションを行い、PSA 運転条件の最適化を記述できる数学モデルを構築することができた。今後は吸着時の各成分の相互作用および径方向の速度・温度分布を考慮することにより、より精度の高い解析を行う。

本研究は、新エネルギー・産業技術総合開発機構の平成20年度からの委託業務である「環境調和型製鉄プロセス技術開発」によるものであり、ここに記して謝辞を表す。

TEL: 052-789-5486 FAX: 052-789-5428

MAIL: koba@nuce.nagoya-u.ac.jp

遠藤浩史(えんどう ひろし)

小林敬幸(こばやし のりゆき)