

[1. 緒言]

本研究室では単結晶 XRD を用いて、シリカライト-1 の細孔内における化合物の吸着様相について議論を行ってきた。同じ鎖状化合物でも 1-ブテン、ジエチルエーテル、エタノールでは吸着速度が異なり、さらに吸着飽和状態に達した際における化合物の吸着箇所にも差異が見られた(第 25 回ゼオライト研究発表会にて報告)。3 つの化合物は分子量も近い値を取るため、差異の理由としては官能基の違いによるものが大きいと考えられる。そこで本研究では、特に OH 基とゼオライト骨格に含まれる O 原子との相互作用について調べるため、芳香族化合物で OH 基を持つ分子であるフェノールを吸着化合物として用いた。

[2. 実験]

原料組成比は Si:KOH:TPABr:H₂O=6:17:20:1000 とし(TPA= tetrapropylammonium)、180℃で 11 日間合成することでシリカライト-1 単結晶を得た。過塩素酸処理を行った後に焼成することにより TPA⁺を取り除き、デシケーター中で一定期間フェノールを吸着させた(分圧:約 45 Pa)。

[3. 結果と考察]

吸着 72 時間後に得られたフェノール-シリカライト-1 の単結晶 XRD 結果を図に示す。解析は空間群 Pn2₁a で行い、R 値は 5.5%、S 値は 0.91 であった。フェノール分子は非対称単位当たり、intersection に 1 分子(phe A)、さらに sinusoidal channel にもう 1 分子(phe B)確認された。それぞれの占有率は phe A が 88%、phe B が 92%であり、ユニットセル当たり約 7 分子のフェノールが吸着されているといえる。この構造は他のベンゼン置換体の MFI 型ゼオライトへの吸着構造と同様で、intersection と sinusoidal channel のみに吸着し、straight channel には安定に吸着しないのが特徴である。このことより、骨格内へ吸着する際には初めに intersection に吸着し、その後 sinusoidal channel に入り込み安定化する過程が考えられる。しかし、同じベンゼン置換体でも吸着物質としてフルオロベンゼンを用いた結果と比較すると sinusoidal channel における占有率が高いことから、フェノールの方が入り込みやすいと考えられる。(吸着 72 時間で 2.5 分子、本会発表 C2 にて報告)。

また、構造から得られた原子間距離を測定したところ、2 つのフェノール分子のうち phe B の OH 基は phe A のものと比較すると骨格に近く、骨格に含まれ

る O 原子と水素結合を有している可能性が高いことが示唆された。他のベンゼン置換体との比較からフェノールの吸着過程と水素結合の関係について議論を行うためにはさらに短期間での吸着構造の検討が必要と考えられる。実際の詳細な結晶構造については当日報告する。

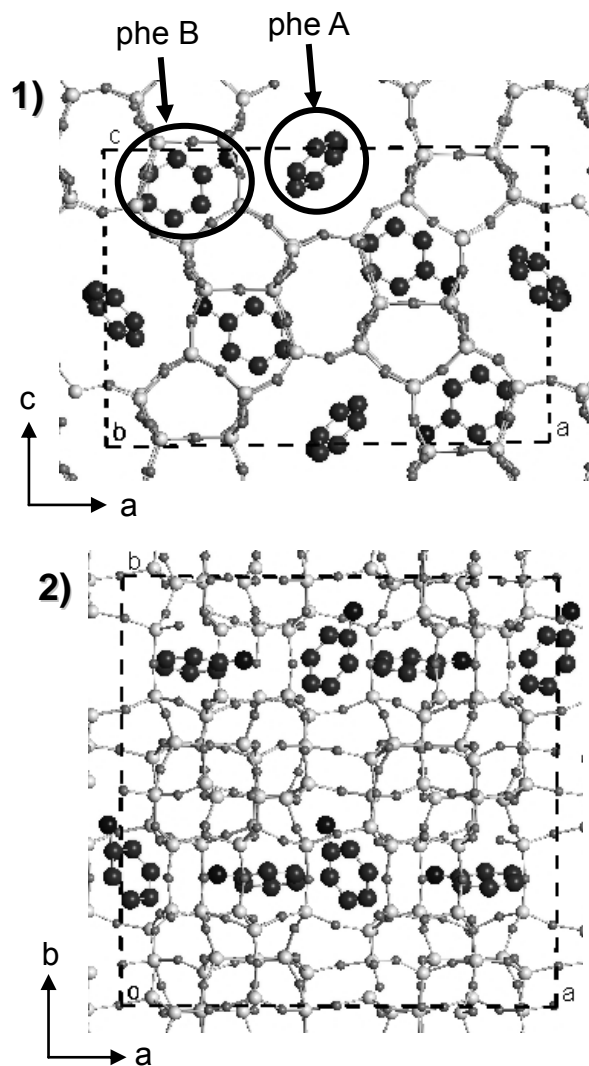


図 フェノール-シリカライト-1 の構造
1) b 軸から見た様子、2) c 軸から見た様子

*神谷 奈津美 FAX: 046-844-5901

E-mail: natsumi@nda.ac.jp

かみや なつみ・たん さちお・にし こうじ・
よこもり よしのぶ

単結晶 X 線回折法によるフッ化ベンゼン-シリカライト-1 の吸着過程の検討

(防衛大応化) ○岩間 渉・神谷 奈津美・西 宏二・横森 慶信*

1. 緒 言

芳香族化合物を MFI 型ゼオライトに吸着させた報告は多数あるが、吸着位置については未だ議論がなされている。MFI 型ゼオライトの吸着サイトは b 軸方向に平行な straight channel、a 軸方向にジグザグな sinusoidal channel、各 channel の交点の intersection の 3 か所である。本研究室では単結晶 X 線回折法によりトルエン及びベンゼンの吸着構造を明らかにしており、トルエンでは intersection 及び sinusoidal channel に吸着し¹⁾、ベンゼンでは intersection 及び straight channel に吸着することを報告している。このように吸着分子によって吸着構造が異なる理由については明確ではない。そこでシリカライト-1 にベンゼンの構造に比較的近いフッ化ベンゼンを吸着させ、ベンゼン等の吸着構造との違いを検討することを目的とした。

2. 実 験

本研究室独自の水熱合成法²⁾により、TPA-シリカライト-1 結晶を合成した。組成比 $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}:\text{KOH}:\text{TPABr} = 12:2000:34:39$ 、種結晶なしにて 10 日間水熱合成を行った。得られた TPA-シリカライト-1 結晶中から格子欠損を防ぎながら TPA^+ を除去するため、過塩素酸ナトリウム水溶液に浸し、熱を加え TPA^+ の部分酸化処理を行った。その後 490 °C で 1 時間焼成して TPA^+ を除去し、シリカライト-1 結晶を得た。吸着条件は室温、10 kPa とした。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に構造解析を行った。この際、空間群は $\text{Pn}2_1\text{a}$ 、反射は $I > 2\sigma(I)$ を用いた。

3. 結果と考察

図 1 にフッ化ベンゼン-シリカライト-1 の吸着構造を示す。フッ化ベンゼンはベンゼンと異なる吸着構造を示し intersection(FB1) 及び sinusoidal channel(FB2) のみに吸着していた。しかし、straight channel への吸着は確認できなかった。また図 2 に TG 結果から得た吸着量、単結晶 XRD 結果から得た吸着量(合計、FB1、FB2)を示す。吸着当初から intersection に 4 分子近く吸着しているのが分かるが、sinusoidal channel へは最大でも 2 分子程度しか吸着しないことが分かった。また TG 結果から XRD 結果が妥当であることが分かる。

フッ化ベンゼンの吸着過程は、当初 intersection へ吸着した後、sinusoidal channel へも吸着すると考えられる。ベンゼンとフッ化ベンゼンの吸着構造が異なる理由は、straight channel の空間と吸着分子の構造の違いが挙げられる。intersection は各 channel よりやや大きく芳香族化合物にとって安定な吸着箇所と言え当初から吸着すると考えられる。芳香族化合物が intersection に吸着した際、straight channel に残される空間はベンゼン分子の

大きさ程度しかないため、ベンゼンは straight channel に吸着できるが、フッ化ベンゼンは straight channel へは吸着できない。また intersection 吸着中にフッ化ベンゼン分子の置換基が骨格を大きく歪めるため、フッ化ベンゼンは sinusoidal channel へ吸着すると考えられる。

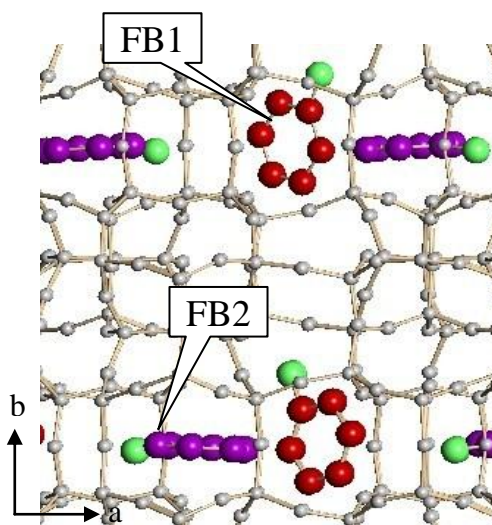


図 1 c 軸方向から見たフッ化ベンゼン-シリカライト-1

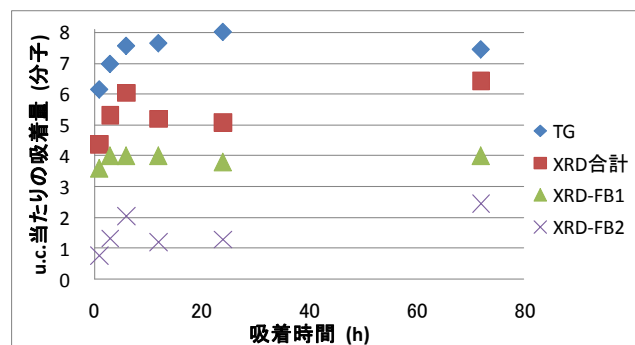


図 2 各吸着時間における吸着量

1) K. Nishi, A Hidaka and Y. Yokomori *Acta Cryst.* **B61**, (2005). 160-163

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

* 横森 慶信 e-mail: yokomori@nda.ac.jp
いわま わたる・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 CO₂ のシリカライト-1 への吸着過程の検討

(防衛大応化) ○藤山 伸次郎・神谷 奈津美・西 宏二・横森 慶信*

1. 緒言

現在、CO₂ について大気への排出量削減の観点から回収・再利用法等の開発が急務となっている。ゼオライトについても吸脱着による回収・分離材としての機能の検討等が行われているところである。ゼオライトの中でも工業用触媒などとして広く利用されている代表的なものが MFI 型ゼオライトである。これについては芳香族化合物を始めとする様々な有機化合物を吸着させた構造が報告されてきたものの、未だ CO₂ を吸着させた例は無い。

これらの背景に鑑み、本研究では MFI 型ゼオライトの一種であるシリカライト-1 に CO₂ を吸着させ、X線単結晶法により構造を明らかにし、吸着過程について知見を得ることを目的とした。

2. 実験

シリカライト-1 単結晶の合成は、改良 Lerner 法¹⁾を用いて行った。原料の仕込み mol 比は SiO₂:H₂O:KOH:TPABr = 12:2000:34:40 (TPABr = tetra-n-propylammonium bromide) とし、合成温度 180°C、合成時間 7 d とした。得られた結晶について過塩素酸塩処理を行い、その後 490°C で焼成することで TPABr を除去し、シリカライト-1 単結晶を得た。

シリカライト-1 は常温において α 角が鋭角あるいは鈍角をとる双晶となっている。構造解析を行うにあたりこの双晶構造を取り除く必要があるため、c 軸方向から応力をかけながら常温→200°C→常温という温度変化を 3 回繰り返す、斜方晶系の単結晶とした。²⁾

吸着は、CO₂ 分圧 0.08 MPa、吸着温度 298 K とし吸着時間 3, 6, 12, 24, 48, 96 h について行った。その後、それぞれの試料について X線単結晶法により構造を解析した。

3. 結果と考察

全ての吸着時間において CO₂ が intersection、sinusoidal channel 及び straight channel に吸着していることが確認された。図 1 に 24h 吸着させた構造を示す。図中に示した 1、2 及び 3 は、それぞれ intersection、sinusoidal channel 及び straight channel への吸着である。

図 2 に、吸着した CO₂ の占有率から求めた単位格子あたりの吸着分子数の時間変化を示す。吸着時間 3~48 h では straight channel への吸着は 4 分子程度となり他の細孔に対し一貫して支配的となった。各細孔の合計の吸着量については、48 h まで大きな変化は見られず 5 分子程度となった。吸着時間 96 h では intersection への吸着が 4.0 分子と増加したものの sinusoidal channel への吸着は 1.2 分子にとどまり、CO₂ の sinusoidal channel への吸着は他の細孔と比較し不安定であることを示す結果となった。

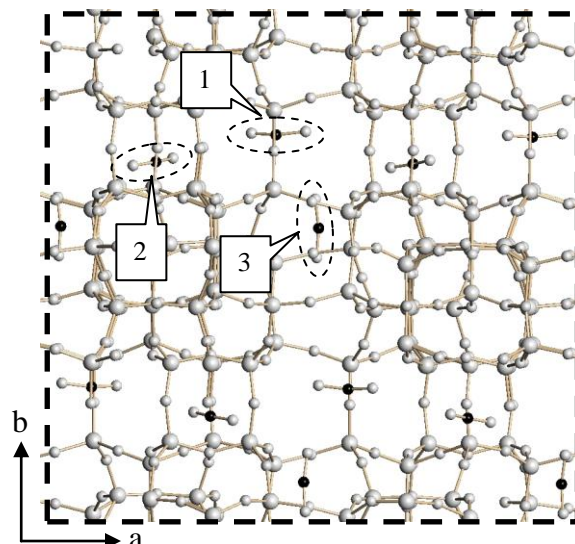


図 1 CO₂-シリカライト-1 の構造

(Si₂₄O₄₈·1.4CO₂, orthorhombic, *Pn2₁a*, a=20.08(3), b=19.84(3), c=13.32(2) Å, V=5307(14) Å³, Z=4, S=1.068, R=0.0916 for 8567 reflections with I>2 sigma (I))

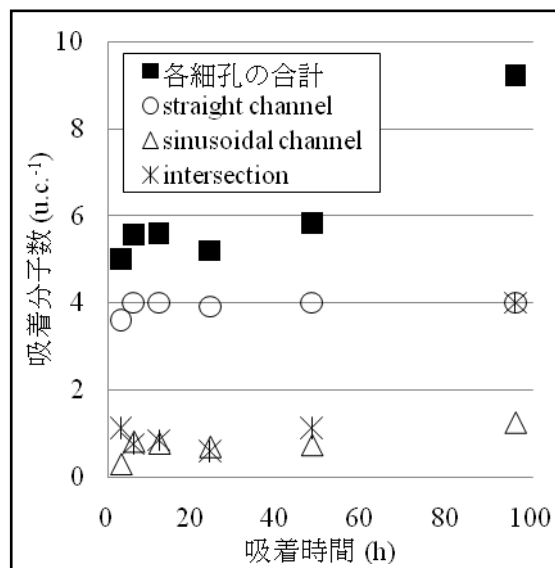


図 2 吸着分子数の時間変化

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

2) N. Kamiya, M. Yano, H. Matsuo, W. Iwama, K. Nishi and Y. Yokomori, *Z. Kristallogr.*, **225**, 139-145 (2010)

* 横森 慶信 e-mail: yokomori@nda.ac.jp

ふじやま しんじろう・かみや なつみ・にし こうじ・よこもり よしのぶ

(防衛大応化) ○定森 健次朗・神谷 奈津美・西 宏二*・横森 慶信

1. 緒 言

MOR をはじめとする高シリカゼオライトは、種々の炭化水素の反応を制御する触媒として特に重要である。これらの反応の多くは、ゼオライトの酸としての性質を利用しているもので、様々な方法で酸点の研究が行われている。最もよく知られている酸点の同定法では、塩基性分子であるピリジンをプローブ分子とする吸収スペクトル測定がある。ただし、これらの方法ではブレンステッド酸やルイス酸点の位置や構造に関する知見は得られない。そこで本研究では、酸型の MOR にピリジンを吸着して、単結晶 X 線回折法によりその吸着状態を観察し、酸点の幾何学的な構造の検討を行った。

2. 実 験

MOR 単結晶は Warzywood らの方法[1]に従って合成した。得られた結晶を 673 K で焼成した後、 NH_4NO_3 水溶液を用いて 353 K でイオン交換し、 $\text{NH}_4\text{-MOR}$ を得た。これを閉鎖循環系反応装置において 773 K で焼成、排気して酸型とした。その後、473 K にてピリジンを吸着し、物理吸着したピリジンを除去するために同温度で排気した。最終的に得られた MOR 試料を、IP を検出器とした単結晶 X 線回折装置 (BRUKER AXS DIP3200) を用いて、回折データを測定し、直接法にて構造解析を行った。 R_1 値は 0.085 で、 S 値は 1.12 であった。

3. 結果と考察

消滅則から推定される可能な空間群は、単斜晶系の Cc と $C2/c$ 、斜方晶系 $Cmc2_1$ 、 $Cmcm$ がある。本研究では、Loewenstein の Al-O-Al 回避則を考慮して、T3 と T4 サイトがそれぞれの間に鏡面を持たない単斜晶系 Cc を用いた[2]。

Fig.1 に c 軸方向から見たピリジンを吸着した H-MOR (Py-H-MOR) の細孔構造を示す。MOR は c 軸方向に直線的な 12 員環の細孔 (12MRc : main channel) と 8 員環 (8MRc) の細孔を持ち、 b 軸方向に 2 つを結ぶ 8 員環のサイドポケット (8MRb) を持つ。ピリジンは 12MRc の中央に ab 面にほぼ平行に吸着し、8MRc 及び 8MRb 内には存在しなかった。MOR 骨格から脱離したと思われる格子外 Al が、8MRb の細孔における 12MRc 側入口 (Al-1) と 8MRc 側入口 (Al-2) に 2 箇所見つけた。

MOR 骨格の 12 種類の T サイトについて、T-O 間の平均結合距離を調べた。その結果を Table 1 に示す。T-O 間距離が最も長かったのは、T4b-O の 1.640 Å で、次いで T3b-O の 1.627 Å、T1b-O の 1.625 Å であり、いずれも 12 種全ての平均結合距離の 1.608 Å よりも長い。

以上の結果から、格子内 Al は T4b、T3b、T1b サイトの 3 箇所を優先的に占有していると考えられる。これら Al の一部が格子外 Al として脱離し、8MRb

の細孔におけるそれぞれの入口付近において安定化し、12MRc 側の Al-1 が吸着したピリジンと相互作用していることが推測される。

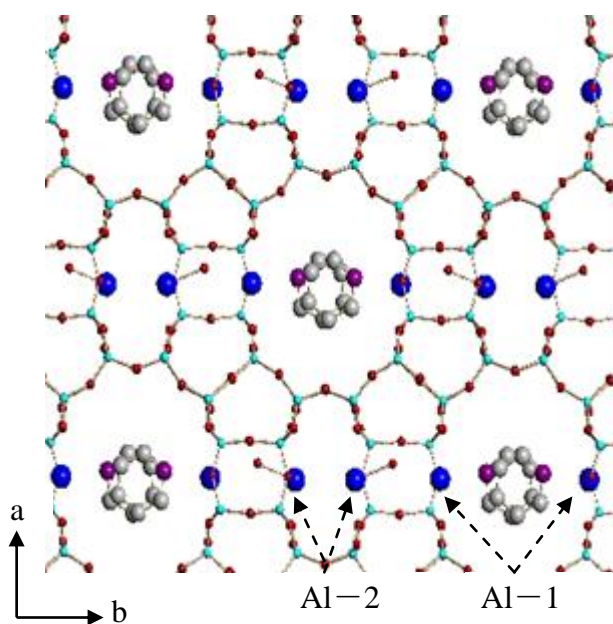
Fig.1 c 軸方向から見た Py-H-MOR 細孔構造

Table 1 T-O 間の平均結合距離

結合距離 (Å)		結合距離 (Å)	
T1a-O	1.608	T2a-O	1.592
T1b-O	1.625	T2b-O	1.614
T1c-O	1.601	T2c-O	1.573
T1d-O	1.613	T2d-O	1.605
T3a-O	1.615	T4a-O	1.588
T3b-O	1.627	T4b-O	1.640

参考文献

- 1) J. Warzywood et al, *Zeolites*, **16**, (1996)125-137
- 2) 西, 定森, 神谷, 横森, 第 23 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, C15.

* 西 宏二 FAX:046-844-5901
e-mail: knishi@nda.ac.jp

さだもりけんじろう・かみやなつみ・にしこうじ・よこもりよしのぶ

(東農工大院工^A, 新日鐵^B, 千葉大理^C, 信州大エキゾチックナノカーボン研究拠点^D, 信州大繊維^E) ○近藤篤^{A*}, 上代洋^B, 野口浩志^C, 加納博文^C, 金子克美^D, 服部義之^E, 沖野不二雄^E, 前田和之^A

1. 緒言

配位高分子は 1990 年代初頭から急激に発達してきた物質群であり^[1]、ガス吸着・分離剤やセンサー、触媒などへの応用が期待されている。その構造は金属イオンと有機配位子が結合することで骨格構造を形成し、構成要素を様々な組み合わせることで多様な組成で多様な構造体を実現できる^[2]。配位高分子は骨格形成に寄与する結合により、強固な構造体と柔軟な構造体に大きく分けることができるが、我々は主に二次元格子シートが弱い相互作用で積層した柔軟な配位高分子のガス吸着について研究している。これらの物質はゲスト分子を内包・脱着する際に二次元シート間距離を伸縮させるため、Elastic Layer-Structured Metal-Organic Framework の略として ELM と呼んでいる^[3]。本発表では ELM の構造と吸着特性、多様性、応用性を中心に最近の研究成果について報告する。

2. ELM-11 ($[\text{Cu}(\text{bpy})_2(\text{BF}_4)_2]$) の構造と吸着特性^[3-5]

ELM-11 は構造中に水を含む一次元前駆体結晶 pre-ELM-11 $\{[\text{Cu}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})_2(\text{BF}_4)_2]\text{bpy}\}$ (bpy = 4,4'-bipyridine) として得られる。pre-ELM-11 は 373K で真空加熱処理することで容易に骨格に組み込まれた水を放出し、二次元格子シートがスタッキングした ELM-11 となる。銅イオンの局所構造解析により、4 つの bpy と 2 つの BF_4^- イオンが配位した構造をもち、その結果をもとに結晶構造モデリングをすることで ELM-11 はシート間距離が 0.46nm で二次元格子が 1/2 周期ずれてスタッキングしている構造体であることがわかっている。ELM-11 は N_2 や CO_2 、 CH_4 など多くの種類のガスを吸着するが、それらの吸着等温線は IUPAC の 6 つの分類のどれにも当てはまらない。低压ではほとんど吸着しないが、ある圧力で突如として吸着し、脱着においてもある圧力で急激にガスを放出する (図 1a)。この吸着は、まるである圧力で突然ゲートが開閉するかのような現象であり、ゲート吸着と呼ばれている。ゲート吸着現象を理解するために、 CO_2 を 273K で吸着させた状態で放射光による XRD パターンを測定した。得られたデータを

もとに Rietveld 解析を行い、ガス吸着状態の結晶構造が明らかになった。 CO_2 吸着状態の ELM-11 の結晶構造は吸着前と同様に二次元格子シートがスタッキングしているが、層間距離が拡張した構造であり、その層間距離は 0.58nm とガス吸着前と比較して 0.12nm も広い。van der Waals 半径をもとに原子の大きさを考慮すると、ガス吸着前の有効細孔は 0.12nm であるのに対し、ガス吸着状態では 0.32nm と拡張しており、ELM-11 細孔内部に CO_2 が吸着可能な構造体へと変化する (図 1b)。

また、熱力学的考察により ELM-11 のガス吸着はガス分子と ELM-11 とのクラスレート生成反応であることがわかる。温度の逆数とゲート圧力の対数をプロットすると、吸着・脱着ともに直線関係にあり、van't Hoff 式を満たす。

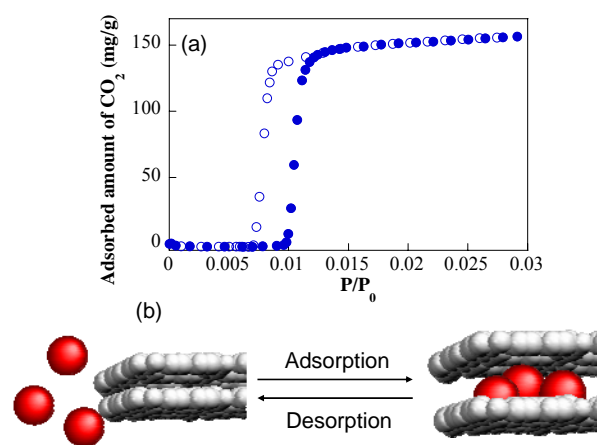


図 1. (a)ELM-11 の 273K における CO_2 吸着等温線、(b)ガス吸着による ELM-11 の構造変化。

3. ELM の多様性とそのガス吸着^[6-8]

ELM は金属イオンや対陰イオンを変えることでガスに対する応答性を変化させることができる。例えば、ELM-11 の BF_4^- イオンを trifluoromethanesulfonate (OTf) イオンに変えた ELM-12 は 77K の N_2 吸着等温線で 2 段階の立ち上がりを示す。また、ELM-12 の金属イオンを Cu(II) イオンから Co(II) イオンに変えることで、2 段階目の立ち上がり圧力を変えることができる。これらはみな二次元格子シートが積層した類似構造体であるが、吸着特性

に明らかな相違が見られる。ELM-11 の CO_2 吸着過程の *in situ* IR 測定では、対陰イオンである BF_4^- イオンの振動に由来するピークが、ガス吸着に伴い等吸収点をもって変化する。これは、ガス吸着前後の変化が二状態転移であることを、さらに対陰イオンがガス吸着に重要であることを示唆する。また、Cu、Co 錯体の配位場を比較すると Cu(II)イオン周りの配位は Jahn-Teller ひずみが大きく、Co(II)イオンではほとんどひずみのない構造である。詳細は現在のところ不明であるが、この配位場の違いにより層間相互作用に変化がもたらされていると考えられる。

4. ゲート吸着の速度論的解析

ELM-11 の CO_2 吸着速度測定を 273-303K の温度範囲で行い、zeolite5A と比較した。ゲート吸着は熱力学的にコントロールされる現象であると考えているが、更なる確証を得るためにガス吸着圧力よりわずかに低圧までガスを導入し、吸着量の時間変化をモニターした。ガス拡散後、ほぼ吸着せずに平衡圧力に到達し、その後約半日経っても吸着量に変化がないことから熱力学的現象であることを裏付けている。次に、303K でゲート吸着の過程を経るときの吸着速度プロファイルを zeolite5A のそれと比較した。どちらの物質も 5 分以内に平衡に達するが、zeolite5A の吸着がより早い。一方、温度を 273K にして同様の実験を行うと、2 つの物質の吸着速度はほぼ同じとなった。そこで、それぞれの吸着速度の温度依存性を確かめた。zeolite5A では 273、293、298、303K の各温度で吸着速度プロファイルにほとんど変化は見られなかったが、ELM-11 では低温ほど吸着速度が速いという明確な温度依存性が見られた。一般的に、吸着速度は高温のほうが速いが、ELM-11 は一般的な細孔性物質とは異なり逆の温度依存性を示した。

5. ELM の応用性^[3,8]

ガス吸着・分離剤を実用化する際、重要なポイントとして吸着繰り返し特性、ガス選択性や吸着ガスの回収などが挙げられる。ELM-11 は次世代エネルギーとして注目されているメタンも吸着するが、50 回の繰り返し測定を経てもその吸着特性にあまり変化は見られない。また、273K における N_2 、 O_2 、 CO_2 の吸着等温線を測定すると 1 気圧までの圧力において N_2 、 O_2 はほとんど吸着しないが、 CO_2 は約 40kPa で急激に吸着する。実際に $\text{N}_2/\text{O}_2/\text{CO}_2$ (48:12:40 v/v) の混合ガスを用いて分離実験を行った結果、99%以上の純度で CO_2 のみを選択的に回収できる。

また、一般的に室温付近で CO_2 吸着特性を発現する物質はガス分子との相互作用が強いため、細孔に取り込まれたガスを回収するときに多くのエネルギーを必要とする場合が多い。そのため、高い吸着性能と容易なガス回収を実現できる物質が望まれている。ELMに見られるゲート吸着特性は効率的なガス回収を実現できる優れた特性であると考えられる。図 2 に 273K から 298K に昇温した際 (Temperature swing) に回収しうる CO_2 量と圧力との関係を示す。比表面積 $1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 以上の ACF では圧力が増加するにつれて回収しうる CO_2 の量も直線的に増加するが、その回収量は 1 気圧付近でも約 50 mg g^{-1} 程度である。一方、ELM-11 は圧力範囲 40 kPa - 50 kPa で効率的に回収でき、その回収量は 100 mg g^{-1} を上回る。また、温度を固定して圧力を変化 (Pressure swing) させた場合でも ELM-11 は狭い圧力変化幅で効率的にガスを回収できる。

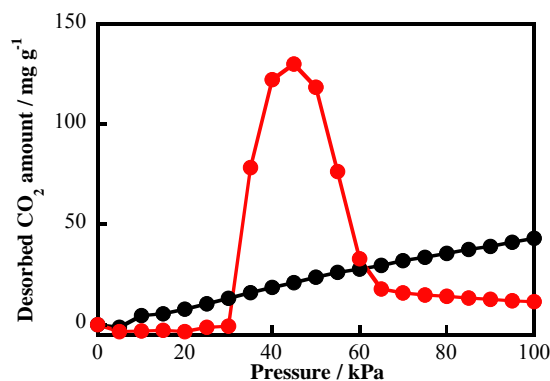


図 2. 273K から 298K に昇温した際に回収しうる CO_2 量の圧力依存性。(赤：ELM-11、黒：活性炭素繊維 ACF)

参考文献

- [1] B. S. Hoskins et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 1546-1554.
- [2] S. Kitagawa, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 2334-2375.
- [3] H. Kanoh, et al., *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *334*, 1-7.
- [4] H. Noguchi, et al., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 13851-13853.
- [5] A. Kondo, et al., *Nano Lett.*, **2006**, *6*, 2581-2584.
- [6] A. Kondo, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, *129*, 12362-12363.
- [7] A. Kondo, et al., *Chem. Eur. J.*, **2009**, *31*, 7549-7553.
- [8] H. Kajiro, et al., *Int. J. Mol. Sci.*, **2010**, *11*, 3803-3845.

* 近藤 篤、Fax:042-388-7040、

E-mail:kondoa@cc.tuat.ac.jp

こんどうあつし、かじろひろし、のぐちひろし、かのうひろふみ、かねこかつみ、はっとりよしゆき、おきのふじお、まえだかずゆき

(豊橋技科大工) 柴田裕希・中野成樹・松本明彦

1. 緒言

ナノ多孔体はエネルギー効率の良いガス分離やガスの貯蔵体として期待されている。メソ多孔性シリカは、広い細孔径を有し、表面の化学修飾により分子選択的吸着剤としての利用が期待できる。気体吸着では、動的な吸着特性が重要であり、例えば拡散過程が吸着速度、平衡到達時間に影響する。従って細孔内拡散の解析はナノ多孔体の設計に重要である。

周波数応答法 (FR法) は動的な吸着課程の解析に有用な手法であり、拡散定数、吸着の速度定数に関する情報を与える。本研究は、細孔径が系統的に異なるメソ多孔性シリカMCM-41の気体拡散を、Krを用いたFR法で解析した。

2. 実験

FR法は、吸着平衡にある気体-固体からなる系で、体積を周期的に変化させたときの圧力変化の応答のズレを解析する。気-固平衡状態の体積を V_e とし、この体積を振幅 v 、角速度 ω で変化させると、時間 t での体積は $V = V_e(1 - ve^{i\omega t})$ 、圧力 P は、平衡状態の圧力を P_e 、振幅を p として、 $P = P_e(1 - pe^{i(\omega t + \varphi)})$ となる。 φ は体積変化に伴う圧力変化の位相差である。これらと気相-吸着相の物質収支の時間変化を考慮すると、以下の式が成り立つ。

$$\frac{v}{p}(\cos \varphi + i \sin \varphi) = \{K \cdot f_c(\omega) + 1\} + i\{K \cdot f_s(\omega)\} \quad \text{ここで,}$$

$$K = \left(\frac{RT}{V_e} \right) \left(\frac{dA}{dP} \right) \quad (A \text{ は吸着量}), \quad f_c, f_s \text{ は特性関数}$$

である。この式から次の2式が得られる¹。

$$f_c(\omega) = \frac{1}{K} \left(\frac{v}{p} \cos \varphi - 1 \right) \quad (1), \quad f_s(\omega) = \frac{1}{K} \frac{v}{p} \sin \varphi \quad (2)$$

MCM-41細孔内へのKrの吸着を、外表面への吸着と細孔内への拡散の2段階から成り立つとすると、特性関数は以下の式で表される。^{1,2}

$$f_c(\omega) = \frac{(a\kappa_{-A}/\omega)^2}{\Theta} (a + c\delta_{3c}) \quad (3)$$

$$f_s(\omega) = (a\kappa_{-A}/\omega) \left[1 - (a\kappa_{-A}/\omega) \left\{ a\kappa_{-A}/\omega + \frac{c}{\Theta} \delta_{3s} \right\} \right] \quad (4)$$

$$\text{ただし, } \delta_{3c}(\tilde{D}; \omega) = \frac{3}{\eta} \left\{ \frac{\sinh \eta - \sin \eta}{\cosh \eta - \cos \eta} \right\}$$

$$\delta_{3s}(\tilde{D}; \omega) = \frac{6}{\eta} \left(\frac{1}{2} \frac{\sinh \eta - \sin \eta}{\cosh \eta - \cos \eta} - \frac{1}{\eta} \right)$$

κ_{-A} は吸着の時定数、 \tilde{D} は拡散の時定数、 $\eta = \sqrt{2\omega/\tilde{D}}$ 。

(1), (2)式の右辺の値は実験により求まるから、この値を満たすように、(3), (4)式の右辺の値を決めれば、 κ_{-A} , \tilde{D} が求まる。

3. 結果・考察

図1に示すように、細孔径が2.6nm以上のMCM-41へのKrの \tilde{D} は、7-10min⁻¹であり、5Aゼオライトの場合 (2min⁻¹) よりも大きい。 \tilde{D} は拡散係数 D に対応するから、Krは細孔径の大きいMCM-41細孔の方が細孔内拡散が容易であることを示す。MCM-41で比較すると、細孔径の増大とともに \tilde{D} が増加する傾向が観察された。 κ_{-A}/\tilde{D} の値は5AゼオライトのほうがMCM-41よりも大きかった。5Aゼオライトでは吸着より迅速に起こることが示唆された。

参考文献 1. Yasuda, Y, J. Phys. Chem. **1982**, 86, 1913. 2. Yasuda, Y, J. Phys. Chem. **1976**, 80, 1867.

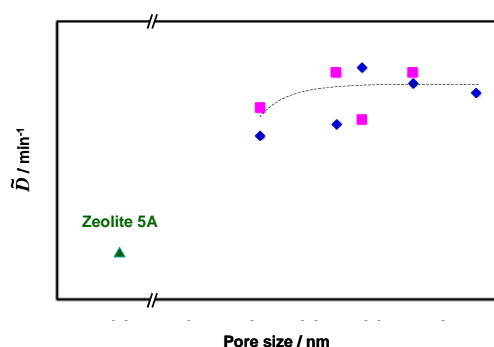


図1 MCM-41の細孔径と拡散の時定数の関係

松本明彦 aki@tut.jp

しばたゆうき, なかのしげき, まつもとあきひこ

ゼオライト及びメソポーラスシリカによるトリチウム水の濃縮

(富山大水素研セ^A・東大院総合文化^B・東大生研^C) ○田口 明^{A,*}・赤井理恵^A・
鳥養祐二^A・齋藤真紀子^A・松山政夫^A・内田さやか^B・小倉 賢^C

1. 緒言

原子力関連施設あるいは核融合施設では放射性水素同位体(トリチウム)が大量に生じる。これらトリチウムのうち、トリチウム酸化物(HTO)はそのまま、ガス状トリチウム(HT, トリチウム化メタン等)は触媒酸化後に HTO として乾燥剤に捕集される。したがって、これらトリチウム廃棄物(トリチウム水)は一般に濃度が低く、かつ大容量となる。そのため計画放流,あるいは重水製造に用いられる電解法や水蒸留法など、既存の濃縮処理では対応できない。このような背景の中、トリチウム水から高効率でトリチウムを吸着可能な濃縮材料の開発が望まれている。これまで、MS-5Aを初めとするいくつかのゼオライトや他の吸着材がトリチウム濃縮材料の候補として検討されているが、その濃縮特性は不十分である。本研究では均一なメソ孔を有するMCM-41, SBA-15に着目し、これらメソ多孔体の HTO 濃縮特性を検討した。

2. 実験

MCM-41 はコロイダルシリカ(日産化学工業)をシリカ源としてSiO₂ (1.00), DTAB (0.50), NaOH (0.28), H₂O (54.5)のモル組成比から、130 °C, 48hの水熱合成を行い、後処理(130°C, 24h), 焼成(550°C, 10h)により合成した。SBA-15はTEOS(関東化学), P123(BASF)を用い、80 °C, 24hの加熱処理, 焼成(550°C, 5h)により合成した。比較としてゼオライト 5A(昭和ユニオン)及びコロイダルシリカを蒸発乾固, 焼成(550°C, 10h)して得たアモルファスシリカ(α -SiO₂)を用いた。各試料のN₂吸着測定の結果は表1に示した。

トリチウム吸着は次の手順で行った。トリチウム濃度約500 Bq/mLのトリチウム水(5mL)を液体窒素で凍結し、所定量の吸着材を添加した。室温で融解後、5°Cの恒温水槽で攪拌・振とうした。所定時間攪拌後、吸着材を濾別し、濾液を液体シンチレーションカウンター(Packard, Tri-Carb 2100TR)で測定した。HTO吸着能は次式で表す除去率(R), 吸着容量(W_i)及び分離係数(α)¹から評価した。

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100, \quad W_i = \frac{V_0 \times (C_0 - C_e)}{W_{ads.}}$$

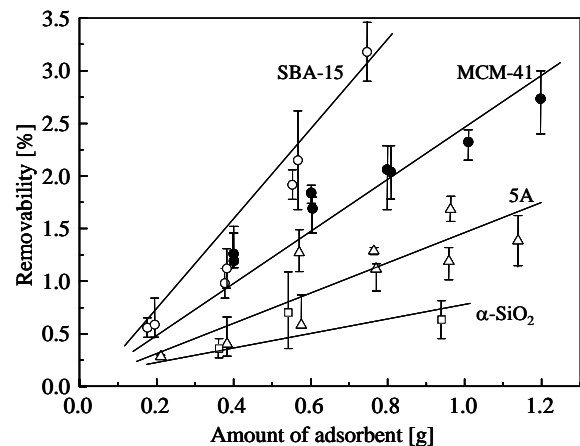
ここで C_0 , C_e はそれぞれ初期トリチウム濃度, 平衡濃度(Bq/mL), V_0 はトリチウム水溶液量(mL), $W_{ads.}$ は吸着材重量(g)を示す。

3. 結果及び考察

図1に吸着材の重量と除去率の関係を示した。吸着材重量の増加に伴い除去率は直線的に増加することがわかる。また、除去率の順はSBA-15 > MCM-41 > 5A > α -SiO₂であり、吸着材およそ0.8 gを用いたときの除去率は、SBA-15, MCM-41 がそれぞれ3.4, 2.0 %を示し、従来の5A(1.1 %)に対し高い値を示した。吸着材の単位重量あたりの吸着量を表す吸着容量(W_i)は、SBA-15, MCM-41, 5A, α -SiO₂それぞれ78.0 \pm 13.0, 65.7 \pm 6.4, 38.7 \pm 5.7及び25.4 \pm 7.4 Bq/gと見積もられ、メソ多孔体が高いHTO吸着能を有することが明らかとなった(表1)。さらに、分離係数¹を算出したところ、MCM-41, SBA-15, 5A, α -SiO₂それぞれ1.26, 1.21, 1.16及び1.13と見積もられた。これらの結果から、MCM-41, SBA-15はその耐水性を改善できれば、トリチウム吸着材として有望であることが伺える。

表1 吸着材のN₂吸着測定結果及び分離係数

	S.A. [m ² /g]	Dp [nm]	Vp [cm ³ /g]	W_i [Bq/g]
MCM-41	1208	2.23	0.70	65.7 \pm 6.4
SBA-15	832	6.56	0.91	78.0 \pm 13.0
5A	533	0.5	0.27	38.7 \pm 5.7
α -SiO ₂	176	4.3	0.22	25.4 \pm 7.4

図1. 吸着材重量による除去率(R)の変化

[1] F. Ono *et al.*, *J. Nucl. Sci. Technol.*, **17**, 721 (1980).

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

たぐちあきら, あかいりえ, とりかいゆうじ, さいとうまきこ,
まつやままさお, うちださやか, おぐらまさる

(産総研^A・日大工^B) ○小平哲也^{A*}・眞子祥子^A・西出利一^B・池田卓史^A

序論 アントラセンは UV 光による光二量化反応や強い青色発光の他, エキシマー発光を生じるなど光化学研究において大変興味深い芳香族分子である。

我々は以前アントラセンを一次元配列させ, 通常の結晶状態にはない分子間の相対的配向を実現させる目的で, 一次元細孔を有する AFI 型ゼオライト単結晶にアントラセンを吸着させ, その偏光透過スペクトルについて報告した[1]。そのスペクトルには, 近赤外-可視域で透明な結晶, または孤立分子のアントラセンには見られない異方性を有する光吸収帯が現れたため, その起源を分子の一次元配列と関連づけて議論した。

今回, 種々の一次元細孔を有するゼオライトを始めとする多数のゼオライトにアントラセンを吸着させ, その光学的性質を元に, AFI 中のアントラセンの特性を改めて検証する。

実験 ゼオライトを 300℃にて2時間真空加熱脱気した後に, アントラセンを 120℃にて加熱することによりゼオライト細孔に吸着させた。今回用いたゼオライトは全て粉末形態であることから, 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。また, USY 型ゼオライトに吸着させたアントラセン分子に対しては, 昇温脱離法質量分析法による吸着種の測定を行った。

結果と考察 図1に種々の一元細孔を有するゼオライト(AIPO₄-5(AFI), VPI-5(VFI), Silicalite(MFI), Na 型 MOR, K 型 L(LTL))にアントラセンを吸着させた場合の光吸収スペクトルを示す。(図中の括弧内の数字は骨格の Si/Al 比を意味する。)K-Lを除き, 3 eV 以上の領域の

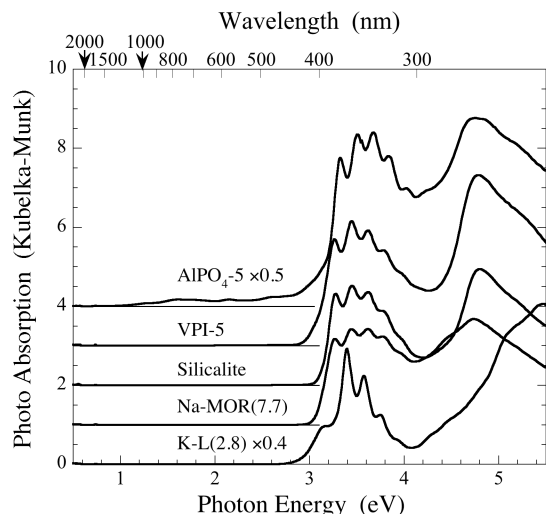


図1 一次元細孔型ゼオライト中のアントラセン分子の光吸収

吸収形状は比較的良い一致を見る。

AIPO₄-5 では, 可視域(2-3 eV)に弱い吸収が存在するが, 以前の単結晶試料で観測されたような明瞭な近赤外吸収等は観測されなかった。同じく AIPO₄ の骨格からなる VPI-5 ではそのような吸収は見られない。故に骨格と吸着分子との相互作用に由来するものでもない。

別の比較対象として, 種々の FAU 型ゼオライトにアントラセンを導入した場合の結果を図2に示す。USY では Na-X や Na-Y と大きく異なるスペクトル形状を示し, 近赤外域にも非常に強い吸収が現れた。この吸収帯は AFI 単結晶中のアントラセンに出現する吸収帯に近いエネルギー位置である。USY, 即ちプロトンタイプのゼオライト中ではアントラセンは中性ではなく, イオン化されていることが ESR の測定などから知られている[2]。本 USY の場合でも質量分析法ではアントラセン分子は細孔内に吸着されていると結論できるものの, それが中性状態では説明できない質量フラグメントが観測された。

これらの結果を考慮すると, 以前の AFI の単結晶測定では実は SAPO-5 を用いており, シリカ領域に存在するわずかなプロトンの影響を受けて, 一部アントラセンがイオン化していた可能性が高い。

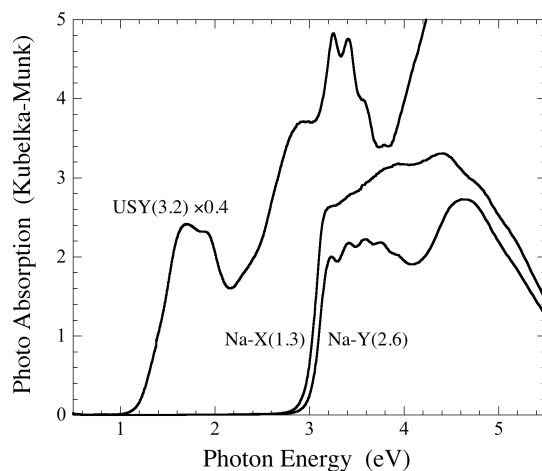


図2 FAU 型ゼオライト中のアントラセン分子の光吸収

謝辞 本研究の一部は科研費(No. 20310066)により実施された。

参考文献

- [1] 井上他, 第 21 回ゼオライト研究発表会 C36.
- [2] H. Caldararu et al., *Colloid Surf. A* **72** (1993) 37.

*小平 哲也 (kodaira-t@aist.go.jp)

こだいらてつや, まなこしょうこ, にしでとしかず, いけだたくじ

(早大理工 A・早大理工総研 B) *松方正彦 A,B・○三品建吾 A・澤村健一 A・
関根 泰 A,B・菊地英一 A,B

1. 緒言

キシレン異性体の中でも p-キシレンの需要が高く、キシレン異性体混合物から p-キシレンを分離することが求められる。これらの異性体は沸点が近く蒸留での分離が困難なため、工業的には吸着分離が p-キシレンの製造に用いられている。

我々は、ゼオライト膜を用いた膜分離に注目した。silicalite-1 は 0.6 nm 程度の細孔径をもちキシレン異性体の分子径と大きさが近いことからキシレン異性体の分離への応用が期待できる。本研究では、silicalite-1 膜を合成し、p-キシレンと m-キシレンの分離特性を検討した。

2. 実験方法

25SiO₂:3TPAOH:1500H₂O:100EtOH¹⁾ のモル組成に調製したゲルにディップコーティング法により種結晶を塗布した α -alumina 支持体を浸漬させ、所定の温度、時間にて水熱合成を行った。得られたサンプルを煮沸洗浄後、773 K で 6 h 焼成することで silicalite-1 膜を得た。

合成した膜は、XRD, SEM, ヘキサンパーンプポロメトリーによりキャラクターゼーションを行った。ヘキサンパーンプポロメトリーでは 573 K にて 3 h ヘリウム流通下前処理を行い、その後膜温度 333 K で試験を行った。p-キシレンと m-キシレンの透過分離試験は各 0.4 kPa の p-キシレン、m-キシレンを膜に供給した。透過側はアルゴンで sweep した。

3. 実験結果と考察

合成を 453-403 K で行ったがいずれも silicalite-1 の生成が確認された。また 453 K で合成した膜は合成時間 12 h で膜厚 10 μ m 程度だったがパーンプポロメトリー試験によりミクロ孔レベルの欠陥のある膜だと分かった。

図 1 に 403 K で合成した未焼成の silicalite-1 膜のパーンプポロメトリー試験結果を示す。合成時間が 12 h, 18 h では結晶間隙が存在しキシレン異性体の分離性能も示さなかった。合成時間 24 h ではヘキサン供給後のヘリウムの透過度は検出限界以下となり、結晶間の間隙のほとんどない膜だと分かった。403 K で合成した膜は 24 h で 3 μ m 程度の膜厚であった。

図 2 に 403 K で 24 h 合成した silicalite-1 膜のキシレン異性体透過分離試験の経時変化を示す。膜温

度 473 K では m-キシレンの透過は検出されず、p-キシレンの透過度は $2\text{--}3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 程度であった。しかし、膜温度 423 K では m-キシレンが $3 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 透過し、p-キシレンの透過度は $1 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ まで減少した。その後、膜温度を 473 K に戻すと元の分離性能を示し、膜温度 523 K, 538 K での試験でも m-キシレンの透過は検出されず高い p-キシレン透過選択性を示した。

今回合成した膜は透過分離試験において低温域で m-キシレンが透過した。これは、低温域ではわずかな結晶間隙に m-キシレンの毛管凝縮が起きることによって透過するようになったためと推察した。

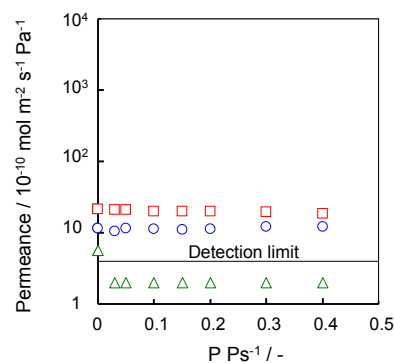


図1 403 Kで合成したsilicalite-1膜(未焼成)のヘキサンパーンプポロメトリー試験結果。
□, 12 h 合成; ○, 18 h 合成; △, 24 h 合成。

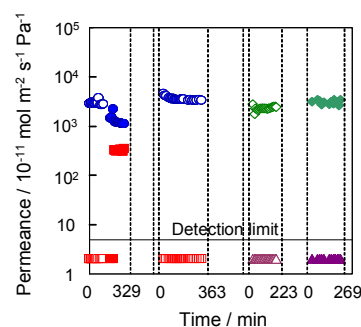


図2 403 Kで24 h合成したsilicalite-1膜のキシレン異性体透過分離試験結果。
○ p-キシレン(473 K); □ m-キシレン(473 K); ● p-キシレン(423 K);
■ m-キシレン(423 K); ◇ p-キシレン(523 K); △ m-キシレン(523 K);
◆ p-キシレン(538 K); ▲ m-キシレン(538 K)。p-キシレン、m-キシレン各々0.4 kPa供給。

1)J. Hedlund *et al*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **52**(2002) 179-189.

松方正彦、 mmatsu@waseda.jp

まつかたまさひこ、みしなけんご、さわむらけんいち、せきねやすし、きくちえいいち

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

1. 諸言

酢酸の蒸留による脱水は、水と酢酸の比揮発度が小さいことからエネルギー消費量の大きい分離プロセスであり、蒸留と分離膜をハイブリッド化すると大幅な省エネが可能になると期待される。本研究ではモルデナイト型ゼオライト膜を用いて、水と酢酸の混合蒸気の透過分離特性の検討を行った。

2. 実験方法

モルデナイト(MOR)種結晶を用いた 2 次成長法により多孔質 α -アルミナ管支持体上に MOR 膜を合成した。まず、MOR 種結晶を dip coating 法により α -アルミナ支持体上に塗布した。その後、種結晶を塗布した支持体を合成溶液 $10\text{Na}_2\text{O}:0.15\text{Al}_2\text{O}_3:36\text{SiO}_2:z\text{H}_2\text{O}$ ($z=460, 960$) 中で 453 K にて 6 h 水熱合成することで結晶化を行い製膜した。合成した膜の構造評価には、X 線回折分析(XRD)と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて、キャラクタリゼーションを行った。

膜の透過分離性能を評価するため、バブリングにて He に水と酢酸の蒸気を同伴させモジュール内の膜に導入し蒸気透過分離試験を行った。膜を透過した成分は He を用いて Sweep し、オンラインにてガスクロマトグラフィー(TCD, FID)によって測定した。

3. 結果・考察

Fig. 1 の XRD パターンに示すように、 $z=460$ にて合成した膜は主に c 軸に配向しており、 $z=960$ の場合、膜はランダムに配向していると考えられた。

膜温度 398 K、水と酢酸の供給分圧をそれぞれ 10 kPa とし、それぞれの膜を用いて透過試験を行ったときの水の透過度の経時変化を Fig. 2 に示す。c 軸配向の膜もランダムに配向した膜も、酢酸の供給開始前の水の透過度は $1 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 以上であった。しかし、c 軸に配向した膜は酢酸の供給開始と同時に水の透過度は大きく低下し、約 $3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ まで減少した。一方、ランダムに配向した膜は、酢酸を供給した後も水の透過度の減少があまりみられなかった。

MOR は 2 次元細孔を有しており、c 軸方向に $0.67 \times 0.70 \text{ nm}$ のまっすぐな大きい細孔、b 軸方向に $0.26 \times 0.56 \text{ nm}$ の小さい細孔をもつ。MOR の c 軸方向の細孔($0.67 \times 0.70 \text{ nm}$)は水分子(kinetic diameter: $0.265\text{--}0.296 \text{ nm}$)と酢酸分子(kinetic diameter: 0.43 nm)よりも大きく、ともに透過することが可能であるが、b 軸の細孔径($0.26 \times 0.56 \text{ nm}$)は水分子よりも大きい、酢酸分子よりも小さいため酢酸の透過は困難であると考えられる。c 軸に配向した膜では、水の透過度が大きく減少した主な原因は、酢酸が c 軸に沿った細孔内に進入することで水の吸着や拡散を大きく阻害したためであると考えられる。

一方、ランダムに配向した膜では、c 軸に沿った 12 員環の細孔に酢酸分子が進入することが難しく、水分子が細孔内を拡散するのをあまり阻害しなかったと推察した。ランダムに配向した膜は、b 軸の小さい細孔による分子ふるい作用が働いていることが示唆された。ランダムに配向した膜による酢酸の透過度は小さく、c 軸配向の膜の水透過選択性(約 100)に比べて高い選択性(>1000)を示した。

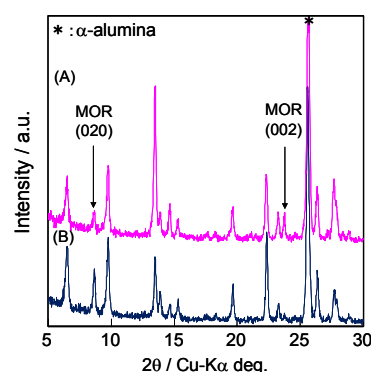


Fig. 1 XRD patterns of mordenite membranes: (A) c-oriented ($z=460$), (B) randomly oriented ($z=960$).

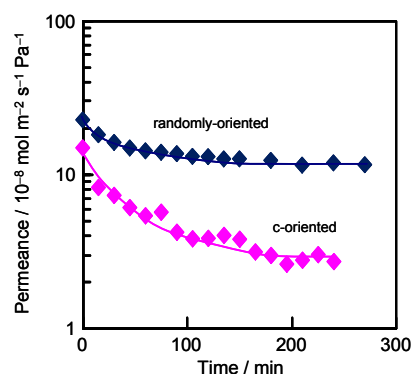


Fig. 2 Effect of AcOH on water permeation at 398 K. First, 10 kPa of water was fed to the membrane. After the permeation of water reached a steady state, 10 kPa of AcOH was additionally fed to the membranes.

4. 謝辞

本研究の一部は、NEDO 技術開発機構『規則性多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発』プロジェクトにより行われた。

*松方正彦, FAX : 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp

だいこはらしんたろう・ならしまさとし・さわむらけい・せきねやすし・きくちえい・まつかたまひこ

1. 緒言

共沸混合物や近沸点混合物の分離に蒸留と膜分離を組み合わせたハイブリッドシステムが注目されている。本研究では、脱水膜の開発を目指し、親水性ゼオライトであるリン酸系ゼオライト SAPO-34 の製膜を行った。当研究室では幅広いサイズ(80 nm～8 μ m)の均一な SAPO-34 結晶の合成手法を確立している。そこで、これらを種結晶とした種結晶成長法により膜合成を行い、種結晶サイズと膜の緻密さの関係、および膜の構造と分離性能の関係について調べた。

2. 実験

2.1. SAPO-34 膜合成

既報告¹⁾²⁾に従って、粒子径が 8 μ m, 800 nm, 80 nm の SAPO-34 を得た。エタノールに分散させた SAPO-34 を α -アルミナ支持体上(平板(NGK 製、細孔径 0.1 μ m)、管状(ノリタケ製、細孔径 0.15 μ m))に塗布した。膜合成用前駆溶液は、Al 源にペーマイト($\text{Al}(\text{OOH})$)、Si 源にコロイダルシリカ、P 源にリン酸、構造規定剤にテトラエチルアンモニウムヒドロキシド(TEAOH)を用いた。180 $^{\circ}\text{C}$ にて 24 h 水熱合成法により膜を成長させた後、構造規定剤(TEAOH)を除去するために 500 $^{\circ}\text{C}$ で 6 h 焼成した。

2.2. 蒸気透過実験

膜の供給側に水/IPA (20/80 wt/wt)混合液を 110 $^{\circ}\text{C}$ で気化させた蒸気及びヘリウム(He)を供給した。透過側を真空とし、液体窒素トラップにて捕集した。

3. 結果・考察

3.1 SAPO-34 膜の構造

Fig. 1 に、 α -アルミナ平板上に各サイズの種結晶塗布し、合成した膜の SEM 像を示す。小さい種結晶(80 nm, 800 nm)を塗布した方が比較的緻密な膜が形成した。種結晶のサイズが小さくなると核生成密度が高くなり、緻密性が向上したと考えられる。

3.2 VP 法による水/IPA の分離

水/IPA 系 (20/80 wt/wt) 分離結果を Table 1 に示す。80 nm の種結晶を用いた場合、高い分離性能を示すことが分かった。一方、管状支持体では、一回合成では緻密な膜が得られなかったが、合成を繰り返すことにより分離性能が向上した。

4. 結言

SAPO-34 を種結晶として用いて SAPO-34 膜を合成し、種結晶サイズが製膜に与える影響を確認した。粒子径が 80 nm の SAPO-34 を種結晶として用いると高い分離性能を示す膜が合成できることが分かった。

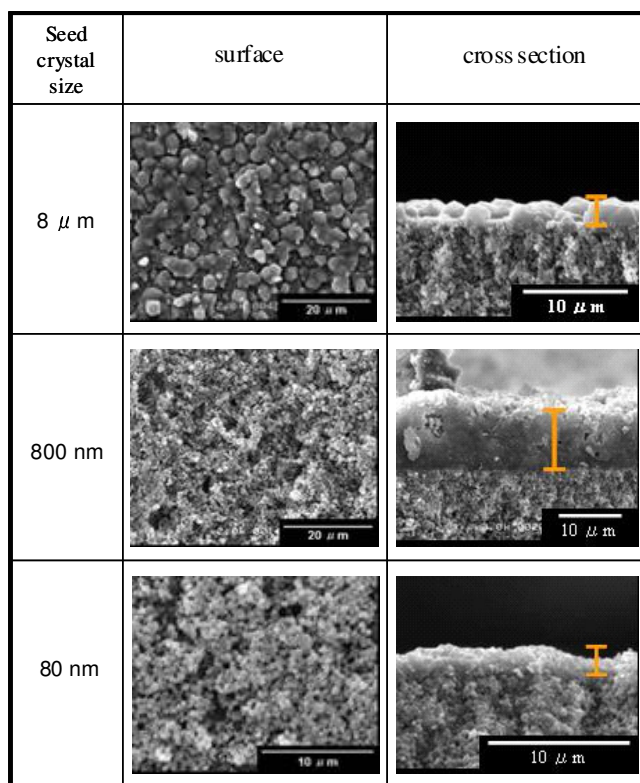


Fig. 1 SEM images of the SAPO-34 membranes

Table 1 Vapor permeation results of water/isopropanol mixtures through the SAPO-34 membranes

Seed crystal size	support	synthesis time	Permeance [$10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$]		separation factor [-]
			water	isopropanol	
8 μ m	plate	1	62	68	1
800 nm	plate	1	4.6	1.3	5
800 nm	tube	1	34	31	1
800 nm	tube	2	15	8.9	2
80 nm	plate	1	5.0	—*	>150
80 nm	tube	1	38	12	2.7
80 nm	tube	2	26	—*	>1800

*below detection limit

参考文献

- 1) Y. Hirota et al., Mater. Chem. and Phys. 123 (2010) 507
- 2) N. Nishiyama et al., App. Catal. A : Gen. 362 (2009) 193

謝辞

本研究は、NEDO 技術開発機構「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」プロジェクトにより行われた。

*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6256

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

わたなべかずお・むらたけんじ・ひろたゆういちろう・にしやまのりかず・えがしらすゆき

(北大院工) ○佐藤由貴・橋本龍馬・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・精製の中心は蒸留である。しかし、蒸留塔での高度精製は設備費の増加や、エネルギー消費量の増大等の問題点がある。そのため高度精製を行う分離法として、パーバレーション(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、親水性シリカゼオライトナノクリスタル積層膜の開発に成功している。さらに、PVによる高濃度アセトン水溶液からの脱水試験において、従来の緻密なシリカゼオライト膜に比べ高い水の透過速度を得た¹⁾。

モルデナイト型ゼオライトは高い親水性と pH 耐性を示すことから、PV 膜としての利用が検討されている²⁾。当研究室ではこれまでに、ナノサイズのモルデナイト結晶の合成に成功している³⁾。そこで、モルデナイトナノ結晶積層膜を用いることで、水の高分離性能、高透過速度の達成が期待される。本研究ではモルデナイトナノ結晶積層膜を開発し、PVによる極性有機物質水溶液系からの脱水性能、及び水の分離機構について検討した。

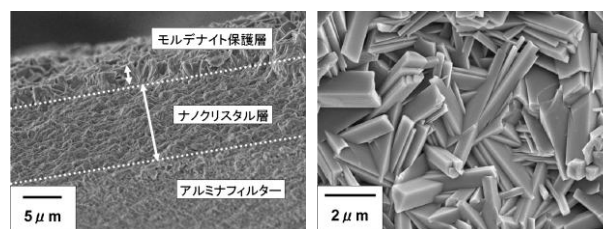
2.実験 先ず、我々が開発した合成方法³⁾により、モルデナイトナノ結晶(粒子径約 120 nm)を調製した。次に、ナノ結晶を水中に分散させた後、円筒形アルミナフィルター支持体(外径 11 mm, 長さ 55 mm)を浸し、その内部を吸引することでフィルター外表面上にナノ結晶を積層させた。さらに、ナノ結晶層を固着させるため、ナノ結晶層上部にモルデナイト保護層を水熱合成により形成した。なお、保護層合成時には構造規定剤を使用していない。PV 実験には 88wt% 2-プロパノール/水混合液、および 90wt% アセトン、酢酸、エタノール/水混合液を使用した。温度 60~100℃, 窒素ガスをキャリアとしている。分析にはオンラインのガスクロマトグラフィーを用いた。

3.結果と考察 Fig.1 はそれぞれ(a)脱水膜の断面、および(b)モルデナイト保護層の表面 SEM 画像である。Fig.1 (a)よりアルミナフィルター上にナノ結晶が均一に積層し、その上部に保護層が均一に形成されていることが分かる。また 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。さらに、保護層を形成している結晶は数μm とナノ結晶に比べて大きく、保護層はナノ結晶の二次成長によって形成されていると考えられる。このため保護層は分離性能を持たず、ナノ結晶層と保護層の最も緻密化した境界領域が膜の分離性能に影響を及ぼしていると考えられる。

Fig.2 は各種極性有機物質水溶液について、水の透過速

度係数のアレニウスプロットを示したものである。傾きから水分子が膜を透過する際に要する見かけ上の活性化エネルギーを算出したところ、全ての系で 30~40kJ/mol の範囲内となり、ほぼ同一の値を示した。従って本膜における水の分離特性は全ての系で同一であり、モルデナイト結晶粒子間の活性点に吸着した水分子のネットワークによって水の選択分離が達成され则认为される。

本研究は新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)平成 18 年度産業技術研究助成事業(06B44702a)からの助成によって行われた。



(a) 断面 (b) 保護層表面

Fig. 1 モルデナイト積層膜の SEM 画像

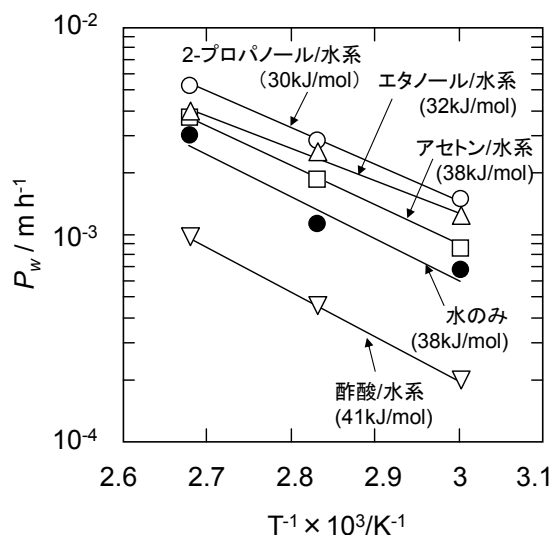


Fig.2 水の透過速度係数のアレニウスプロット

1) T. Tago, et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **115** (2008) 176

2) G. Li, et al., *Sep. Purif. Technol.*, **32** (2003) 199

3) T. Tago, et al., *Tbp. Catal.*, **52** (2009) 865

*多湖輝興 Fax: 011-706-6552, E-mail: tago@eng.hokudai.ac.jp

さとうゆき・はしもとりょうま・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

(三菱化学科学技術研究センター) ○杉田美樹・大島一典・藤田直子・武脇隆彦*

1. 緒言

有機物を含有する気体または液体の混合物の分離、濃縮においては、通常、蒸留や吸着剤による分離法が行われている。しかしながら、これらの方法は、多くのエネルギーを必要とし、分離、濃縮対象の適用範囲が限定的であるといった欠点がある。これに対して、近年、ゼオライト膜などの無機材料の膜を用いた膜分離、濃縮方法が提案されている。ゼオライト膜を用いた膜分離方法は、蒸留や吸着剤による分離に比べ、エネルギーの使用量を大きく削減できるほか、高分子膜などよりも広い温度範囲で適用できるなどの利点があるため、新しい分離方法として注目されている。すでにA型ゼオライト膜は、アルコールを濃縮する方法として実用化されている。しかし、A型膜は、酸性や熱水条件においての使用には問題がある。そこで我々は、耐酸性、耐水性が高く、しかも分離係数、透過流束も大きいゼオライト膜を目標に開発を行い、高シリカのCHA型ゼオライト膜の合成に成功した。¹⁾

本研究では、MSM-1 (Mitsubishi High Silica Membrane-1) と名付けたこの膜の特徴と、種々の系において浸透気化分離特性について検討したので報告する。

2. 実験

ムライト支持体にトリメチルアダマンタンアンモニウムヒドロキシド (TMADA) をSDAとして合成したCHA型ゼオライトを種結晶として付着させ、シリカ原料、アルミナ原料、アルカリ金属原料と水、TMADAからなる水性混合物中にて水熱合成し、水洗、乾燥後、焼成により有機物を除去してMSM-1を合成した。合成した膜はXRD測定、SEM観察、元素分析などを行った。浸透気化分離実験には、種々の有機物の水溶液を供給液として行った。透過蒸気を液体窒素で回収し、回収重量から透過流束 $Q (\text{kg/m}^2 \cdot \text{h})$ を求め、組成をGC分析し、分離係数 α を求めた。

3. 結果と考察

図1に、種結晶として用いたCHA型ゼオライトと、同じくCHA型であるMSM-1のXRDパターンを示す。これからMSM-1は $2\theta = 18$ 度のピーク強度が大きいということがわかる。また、この膜のシリカアルミナ比は1.7であった。

この膜を用いて種々の浸透気化分離実験を行った。結果を表1に示す。これから含水量が30wt%以上の酢酸、IPA、THF、アセトンなどの種々の含水有機物の脱水分離において、MSM-1が非常に高い

透過流束、分離係数を示すことがわかる。例えば、特許文献²⁾にしたがって、MOR膜を合成し、酢酸50%水溶液で70℃において浸透気化分離実験を行ったところ、 $Q = 0.38$ となった。同様な条件において、MSM-1は10倍以上の透過流束がある。このような酸性条件や高含水条件における特性は、フレームワーク密度が小さく、3次元構造を持ち、高シリカな緻密なゼオライト膜であるMSM-1の特徴であると考えられる。

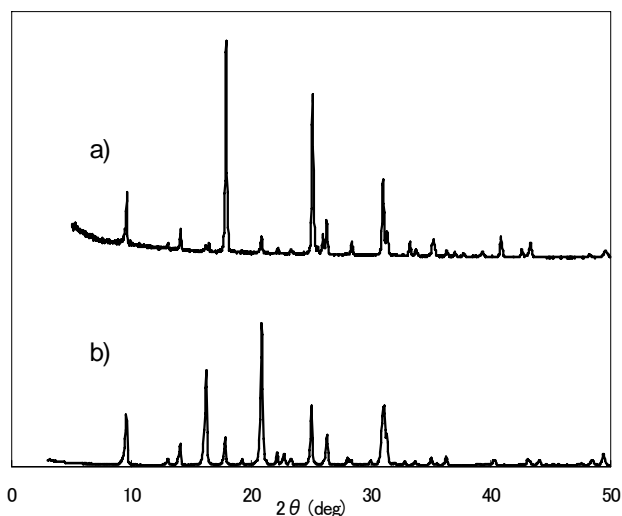


図1. a) MSM-1、b) 種結晶に用いたCHA型ゼオライトのXRDパターン

表1. 種々の含水有機物系でのPV条件と結果

有機物	有機物濃度 (wt%)	温度 (°C)	透過流束 ($\text{Kg/m}^2 \cdot \text{h}$)	分離係数
酢酸	50	70	4.8	544
	50	80	6.0	649
IPA	70	70	5.8	31000
THF	50	50	3.1	3100
アセトン	50	40	1.6	14600

参考文献

- 1) 特願 2009-46755
- 2) 特開 2003-144871

*武脇隆彦 2005890@cc.m-kagaku.co.jp

FAX: 045-963-3247

すぎたみき・おおしまかずのり・ふじたなおこ・たけわきたかひこ

天然ゼオライト中空糸多孔体の特性と応用

(産総研^A・新東北化学^B)○長瀬多加子^{A*}・阿部千枝^B・志村瑞己^B
・長谷川泰久^A・清住嘉道^A・花岡隆昌^A

1. 緒言 天然ゼオライトは国内に多産し、比較的安価であるため、吸着・吸湿剤や土壌改質材、防臭剤などの1次加工品として、一般に用いられている。我々の研究グループでは、天然ゼオライトをポリサルホンと紡糸して得られる中空糸多孔体が、ゼオライト脱水膜支持体としてセラミックスチューブの代わりに使用できること、ポリサルホンの配合比の増加によってゼオライト中空糸の強度や支持体としての特性が向上することを見出した。¹⁾ 本研究では、ゼオライト産地による鉱物組成の違いなどが紡糸後の多孔体特性に与える影響について検討を行なったので報告する。

2. 実験 天然ゼオライトは宮城県産(新東北化学工業株製 CP, 平均粒径 $<2\mu\text{m}$ 、主成分モルデナイト)、秋田県産(平均粒径 $0.7\mu\text{m}$)、山形県産(平均粒径 $0.9\mu\text{m}$)を用いた。ラウリルベンゼンスルホン酸ナトリウムを溶かしたジメチルホルムアミドに 120°C 以上で加熱乾燥したゼオライト粉末 75g を分散して $35\text{--}38^\circ\text{C}$ で攪拌しながら、更にポリサルホン 75g を添加して $350\text{--}400\text{ rpm}$ で $4\text{--}5$ 日間攪拌して紡糸用スラリーを作製した。また、鉱物組成の影響を調べるために、天然モンモリロナイト(クニミネ工業株製、クニピア G)を宮城県産モルデナイト粉末に 25% 混合して、同様にスラリーを作製した。このスラリーを乾湿式紡糸装置で水を芯液として、二重紡糸口から $35\text{--}38^\circ\text{C}$ の水浴中に、紡糸液は 32 mm/s 、芯液は $27\text{--}28\text{ mm/s}$ の速度で射出して紡糸を行なった。得られた中空糸は 65°C で乾燥し、水銀ポロシメトリーで細孔特性評価を行った。

3. 結果および考察 図1に天然ゼオライト3種のXRDパターンを示す。図より、宮城県産ゼオライトはモルデナイトの他に若干の SiO_2 鉱物と粘土鉱物を含有していることが示唆される。また、山形、秋田のゼオライトはクリノプチロライトが主成分であり、若干のモルデナイトと、 SiO_2 鉱物で構成されていることが分かる。これらをポリサルホンと混合し、紡糸して得られた天然ゼオライト中空糸多孔体は、いずれも水中で安定に保管することができ、水中ではフレキシブルなチューブであった。各々の多孔体特性について測定結果を図2に示す。山形、秋田産ゼオライト中空糸は宮城産モルデナイト中空糸に比べて平均細孔径が顕著に小さくなった。図2の細孔径分布曲線によると宮城産モルデナイトを用いた場合は $0.1\text{--}10\mu\text{m}$ の範囲に大きな細孔容積を有するが、秋田・山形産ゼオライト中空糸の細孔径分布は $0.01\text{--}1.0\mu\text{m}$ の範囲となった。宮城県産モルデナイト中空糸の細孔径分布曲線の $0.2\mu\text{m}$ のピークは結晶粒子の幅を反映し、 $1\mu\text{m}$ 近傍のピークは粒子間空隙の溶媒の溶脱によるものと考えられる。また、

ポリサルホンの配合比が 60% 以上に増加すると秋田・山形産ゼオライト中空糸同様、平均細孔径や細孔径分布が小さくなることが分かっている。¹⁾ 図のように、モルデナイトにモンモリロナイトを混合すると、得られる中空糸の平均細孔径や細孔径分布が更に高くなったことから、図2に見られるゼオライト産地による多孔体特性の相違は、主成分ゼオライトの結晶粒子形態・サイズ、粘土鉱物含有量などが、紡糸用スラリー中における粒子分散性へ影響したためであることが示唆される。

引用文献

(1) 長瀬他, 特願2010-194328, T. Nagase et al., *Chem. Lett.*, in submission.

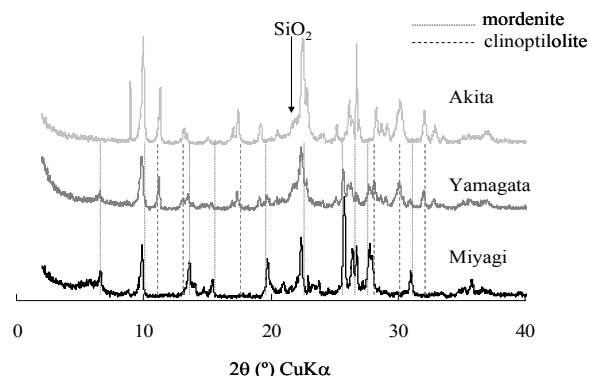
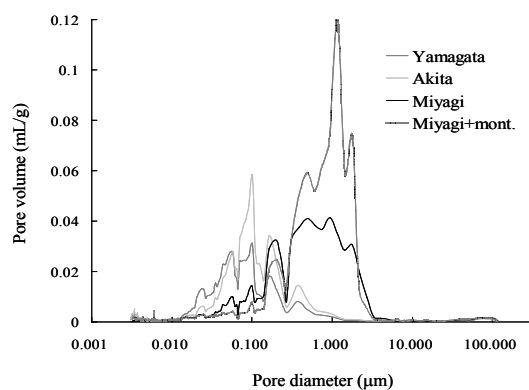


図1. 宮城、山形および秋田産天然ゼオライトの粉末X線回折パターン



Sample No.	Yamagata	Akita	Miyagi	Miyagi + mont.
Average Pore diameter (μm)	0.05	0.08	0.3	0.6
Porosity (%)	56	64	56	61

図2. 宮城、山形および秋田産天然ゼオライトとポリサルホンの複合中空糸多孔体の多孔体特性

*長瀬 多加子 E-mail: tnagase@aist.go.jp

ながせ たかこ・あべ ちえ・しむら みずき・はせがわ やすひさ・きよずみ よしみち・はなおか たかあき

(熊本大院自然 A、物材機構 B) ○松永知佳^{A,B}、
打越哲郎^B、鈴木達^B、目義雄^B、松田元秀^{A*}

1. 緒言

ゼオライトの膜は分子選択性に優れる極めて高度な分離材として注目され、これまでに様々な膜作製法が提案されてきた。**Secondary growth** 法として知られる膜作製法は、種粒子を基板上に予め塗布し、その後水熱処理を行うことによって膜を得る方法である。この方法で得られる膜の組織は一般に種粒子の塗布状態に強く依存するため、種粒子の塗布状態の制御が重要とされている。

現在我々の研究グループは、結晶磁気異方性を利用した種粒子の配向化を検討している。従来、**secondary growth** 法における種粒子の配向は化学的な手法に基づいて行われている。これに対し我々の研究グループは、化学合成時のプロセスパラメータに依存しない結晶の磁気異方性といった物理パラメータに着眼したプロセスで、ゼオライト配向膜の作製を検討している。立方晶以外の結晶では、磁化率の値に結晶構造に由来する異方性が必ず存在する。すなわち、その結晶磁気異方性の影響で、磁場印加方向に対して向き易い結晶軸と向き難い結晶軸がある。個々のゼオライトに対して、その結晶軸異方性を明らかにすれば、それぞれのゼオライトに適した種粒子の配向塗布が可能になると期待される。本研究では、高シリカゼオライトの一種で、*b* 軸と *c* 軸にそれぞれ 8 員環(0.26 × 0.57 nm)と 12 員環(0.67 × 0.70 nm)の二つの細孔種を持ち、斜方晶系に属するモルデナイトを例とし、モルデナイトの磁場配向挙動を検討した。

2. 実験方法

市販のモルデナイト粉末(東ソー, HSZ-640HOA)を蒸留水に分散、その懸濁液を 3 日間静置し、凝集粒子を沈降除去した。分級後の懸濁液に最大磁場 12 T の強磁場を印加し、スリップキャスト法にて堆積物を得た。なお印加磁場は静磁場と回転磁場とした。静磁場の磁場印加方向は粒子の鑄込み方向に対して水平と垂直の二方向で行った。また回転磁場は、水平方向に設置した超伝導マグネット中で懸濁液を置くテーブルを鉛直方向を軸とし回転させることで、磁場が回転する状態に相当する環境を擬似的に作り出した。なお、回転テーブルの回転速度は 30rpm 一定とした。成形体の配向状態は XRD により評価した。

3. 結果

Fig. 1 に原料の粉末 XRD および各種磁場印加条件で作製されたモルデナイト成形体の上面の XRD 結果を示す。

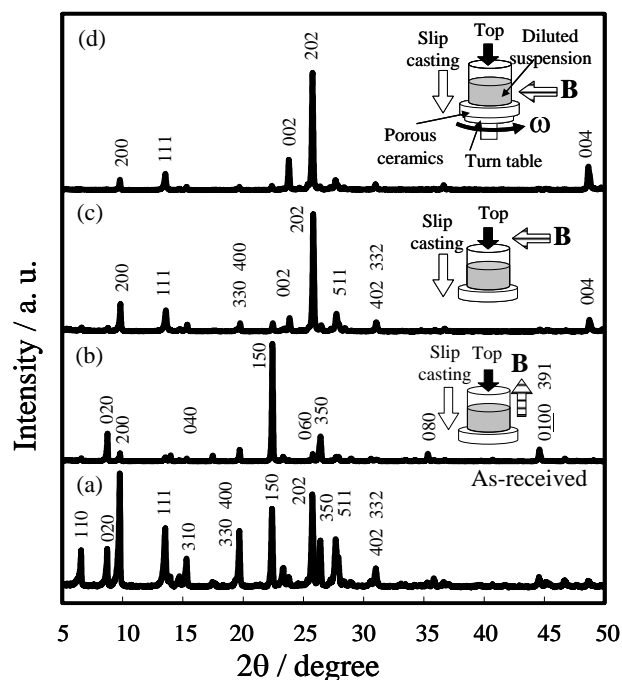


Fig. 1 モルデナイト粉末(a)とスリップキャスト方向に対して平行(b)および垂直(c)に静磁場を印加した場合と、回転磁場(d)を印加した場合に作製された試料の上面の XRD パターン

磁場印加方向および印加方法によりモルデナイト粒子の配向状態がそれぞれ異なることがわかった。鉛直方向に静磁場を印加した場合、成形体上面では 0*kl* と 150 のピークが比較的強く観測され(Fig. 1 (b))、水平方向に静磁場を印加するとそれらの強度は減少した(Fig. 1 (c))。0*kl* は *b* 軸に垂直な面、(150)は *b* 面よりわずかに 12.8°傾いた面である。これより、モルデナイトは磁場印加方向に対して *b* 軸が優先的に配向する傾向にあると判断された。一方、回転磁場を印加した場合、00*l* と 202 のピークが比較的強く観察された (Fig. 1 (d))。またその試料の断面の XRD を測定した結果、00*l* ピークは観測されなかった。(00*l*)は *c* 軸に垂直な面、(202)は *c* 面より 22.6°傾いた面である。これらの結果は、回転磁場を用いると、磁場回転面に対して垂直に *c* 軸が配向する傾向が強まることを示している。講演では、各面の結晶軸に対する傾きなどを踏まえて、より詳細な検討結果を報告する。

松田元秀, mm_2008@alpha.msre.kumamoto-u.ac.jp

まつながちか、うちこしてつお、すずきとおる、さっかよしお、まつだもとひで

(産総研) ○小島 奈津子・林 繁信*

1. 緒言

ゼオライトは固体酸触媒として広く用いられている。ゼオライト表面の水酸基がブレンステッド酸点となっており、 ^1H NMR スペクトル、 ^{27}Al NMR スペクトル、 ^{29}Si NMR スペクトルの観測により酸強度、酸量、 Si/Al 比を調べることができる。しかし、ゼオライトは空気中の水を容易に吸着してしまい、水酸基本来のスペクトルを得ることが困難である。本研究では、空気中の水分の影響を極力排除して試料を調製し、ゼオライト表面の水酸基の ^1H MAS NMR スペクトルを得て、H 量を考察した。また、 ^{27}Al NMR スペクトル、 ^{29}Si NMR スペクトルより Si/Al 比を算出し考察したので報告する。

2. 実験

試料は、触媒学会参照触媒委員会から提供されたゼオライトの H 型モルデナイト (JRC-Z-HM10, HM15, HM20)、H 型 ZSM-5 (JRC-Z-5-25H, 70H, 1000H)、H 型 Y ゼオライト (JRC-Z-HY5.6)、H 型ベータ (JRC-Z-HB25) を用いた。H 型モルデナイトと ZSM-5-25H, 1000H, H 型ベータは NH_4^+ イオンを含んでいたため、空気中、 535°C で焼成した後用いた。

試料を密閉可能な試験管に入れ、真空ラインで試験管内を真空排気した。その後、ZSM-5-25H, 70H, 1000H, H ベータは試験管の温度を 200°C まで、HM10, 15, 20, HY は 300°C まで徐々に上げて行き、3 時間真空加熱した。真空加熱後、試験管を密閉して 1 晩放置した。その後、窒素ガス雰囲気下で MAS ローターに試料を充填した。これらの試料について、 ^1H MAS NMR を行った。一方、 ^{29}Si および ^{27}Al MAS NMR 測定は十分水和した試料で行った。

NMR 測定は、Bruker MSL400 で ^1H MAS NMR スペクトル (共鳴周波数 400.13 MHz)、Bruker ASX400 で ^{27}Al MAS NMR スペクトル (共鳴周波数 104.26 MHz)、 ^{29}Si MAS NMR スペクトル (共鳴周波数 79.49 MHz) の測定を行った。

3. 結果及び考察

ゼオライトを 300°C で真空加熱した後に測定した ^1H MAS NMR スペクトルを図 1 に示した。HM10, HM15, HM20 に 1.8 ppm のシグナルが観測された。HM10, HM15 では、 2.6 ppm にシャープなシグナル、 4 ppm 付近と 6.5 ppm 付近にブロードなシグナルが観測され、HM20 では 2.6 ppm 、 4 ppm 、 6.5 ppm 、 8.7 ppm にブロードなシグナルが観測された。 1.8 ppm は孤立した Si-OH 、 2.6 ppm 、 4 ppm 、 6.5 ppm 、のブロードな

シグナルはブレンステッド酸点 Si-OH-Al に帰属される。

HY 5.6 では、 1.8 ppm に比較的シャープなシグナル、 4 ppm 付近にブロードなシグナル、 6.5 ppm にシャープなシグナルが観測された。 1.8 ppm は孤立した Si-OH 、 4 ppm 付近、 6.5 ppm のシグナルはブレンステッド酸点 Si-OH-Al に帰属される。

^1H MAS NMR スペクトルより H 量を算出し、帰属したシグナルについてもそれぞれ H 量を算出した。

また、 ^{29}Si MAS NMR スペクトルからは骨格の Si/Al 比を算出し、そこから 4 配位の Al 量、すなわち、ブレンステッド酸量を見積もった。 ^{27}Al MAS NMR スペクトルでは 4 配位および 6 配位の Al を観測し、4 配位の Al 量からブレンステッド酸量を見積もった。

H 型 ZSM-5、H 型ベータについても H 型モルデナイト同様の測定を行った。

これらの結果よりブレンステッド酸点の定量的な考察を行った。

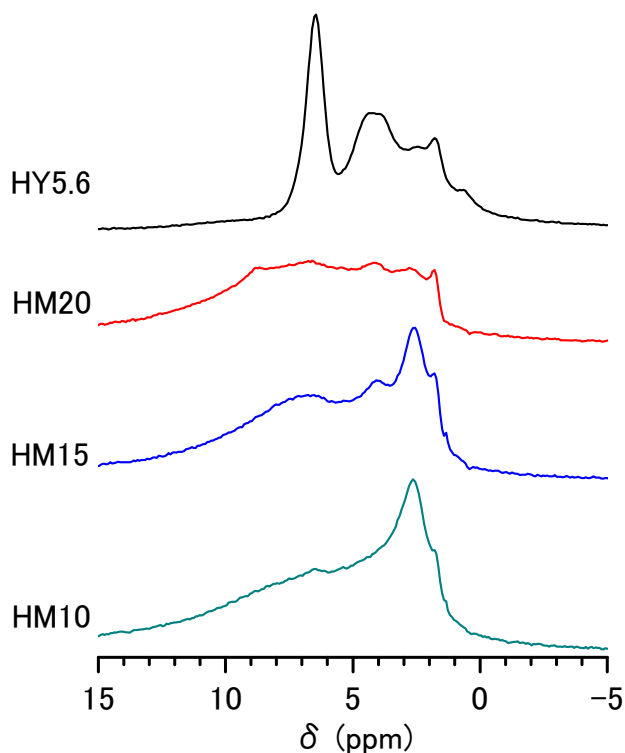


図 1. 300°C で真空加熱した後に測定した ^1H MAS NMR スペクトル

* 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

(東工大資源研) ○横井 俊之・今井 裕之・野村 淳子・辰巳 敬*

1. 緒言

8 員環細孔を有する RTH 型ゼオライトである RUB-13 は 1,2,2,6,6-pentamethylpiperidine (PMP) と ethylenediamine (EDA) の混合物を構造規定剤 (SDA) として用いて合成される¹⁾。我々は種結晶、塩基源および水熱合成条件等を詳細に検討した結果、これら構造規定剤を用いることなく、結晶性の高い RTH 型ゼオライト、TTZ-1 の合成に成功した²⁾。

同程度の Al と B を含有する [Al,B]-RUB-13 と [Al,B]-TTZ-1 の酸性質、酸触媒反応特性を比較したところ、[Al,B]-RUB-13 の方が強い酸性質、高い触媒性能を示すことが分かった。我々は合成ルートが異なると Al の存在状態が異なるのではないかと考えている。

²⁷Al MAS NMR はゼオライト中の Al 種の構造解析に重要な役割を果たしている。しかしながら、核スピン $I = 5/2$ の四極子であるため、2 次の核四極子相互作用による線幅の広幅化が起こるため、²⁹Si ($I = -1/2$) の場合と異なり、通常の MAS 法では詳細な無機成分の同定は困難である。近年開発された MQ-MAS (Multiple-Quantum Magic-Angle-Spinning) 法により、2 次の核四極子相互作用を平均化することにより高分解能の ²⁷Al NMR スペクトルが得られる³⁾。

近年、高磁場、高速回転下での MQ-MAS 法による ZSM-5、USY、Beta、MCM-22 等の構造解析も報告されている⁴⁾。今回、高分解能 NMR を用いて調製法の異なる RTH 型ゼオライトの構造解析を行った。

2. 実験

既報²⁾により [Al,B]-RUB-13 (Si/Al = 92, Si/B = 21) ならびに [Al,B]-TTZ-1 (Si/Al = 108, Si/B = 27) を調製し、焼成したサンプルを NMR にて測定した。²⁷Al MAS スペクトルの測定には JEOL ECA-600 分光計 (²⁷Al 共鳴周波数: 156.4 MHz) を用い、外部磁場は 14.1 T とした。4 mm 径の試料管にサンプルを詰め、試料回転周波数は 17 kHz とした。また、3 量子遷移を用いて MQ-MAS スペクトルの測定を行った。化学シフト基準はミョウバンを -0.54 ppm に設定した。

3. 結果と考察

²⁷Al MAS NMR スペクトル (Fig. 1) より、どちらも 0 ppm 付近にはピークは観測されず、55~65 ppm の範囲のみにピークが観察され、Al 種は 4 配位の状態で存在していることが分かった。そこで 4 配位 Al 領域に注目して MQ-MAS 法により解析を行った。

Fig. 2 に [Al,B]-RUB-13 の ²⁷Al MQ-MAS NMR スペクトルを示す。F1 軸は等方性軸、F2 軸は MAS 軸である。[Al,B]-RUB-13 には矢印で示したように 2 種類のクロスピークが観測され、2 種類の 4 配位 Al 種が存在していることが分かる。それぞれ Al(IV)_a、Al(IV)_b とすると、²⁷Al MAS NMR スペクトルより、それらの存在割合は Al(IV)_a : Al(IV)_b = 88 : 12 であった。

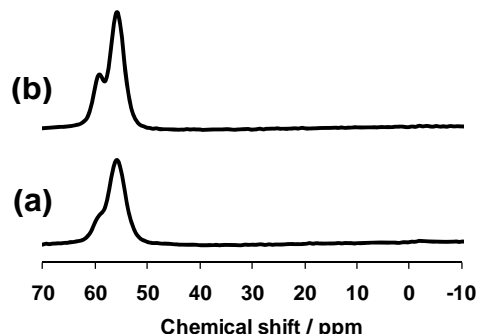


Fig. 1 ²⁷Al MQ-MAS NMR spectra of (a) [Al,B]-RUB-13 and (b) [Al,B]-TTZ-1.

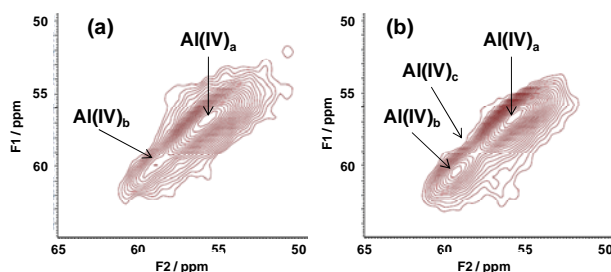


Fig. 2 ²⁷Al MQ-MAS NMR spectra of (a) [Al,B]-RUB-13 and (b) [Al,B]-TTZ-1.

一方、[Al,B]-TTZ-1 では、これら Al(IV)_a、Al(IV)_b に加え、微かではあるが、もう 1 種類の 4 配位 Al 種 (Al(IV)_c) が存在することが分かった。RTH 型ゼオライトの T サイトは 4 つであるので、[Al,B]-TTZ-1 では Al は骨格中にほぼ均一に分布していること、[Al,B]-RUB-13 では特定のサイト 1 つに支配的に存在していることが示唆された。発表では、¹¹B MAS NMR 及び ¹¹B MQ-MAS NMR による考察に加え、高分解能 MAS および MQ-MAS を用いたこの他のゼオライトの構造解析についても紹介する。

参考文献

- [1] S. Vortmann, B. Marler, H. Gies, P. Daniels, *Microporous Mater.* **1995**, 4, 111.
- [2] T. Yokoi, M. Yoshioka, H. Imai, T. Tatsumi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 9884.
- [3] L. Frydman, J. S. Harwood, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 12779.
- [4] 例えば、J. A. van Bokhoven, D. C. Koningsberger, P. Kunkeler, H. van Bekkum, A. P. M. Kentgens, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 12842., N. Katada, S. Nakata, S. Kato, K. Kanehashi, K. Saito, M. Niwa, *J. Mol. Catal. A*, **2005**, 236, 239.

*辰巳敬、E-mail: ttatsumi@cat.res.titech.ac.jp
よこいとしゆき、いまいひろゆき、のむらじゅんこ、
たつみたかし

1. 緒言

ケージ型シリカメソ多孔体は、充填パラメータ (packing parameter) $g = 1/3$ を持つ球形の界面活性剤ミセルから合成され、これまでにさまざまなメソ構造が報告されている。その中でも、 $Pm\text{-}3n$ 構造 (e.g. SBA-1), $Fd\text{-}3m$ 構造 (e.g. AMS-8), $P4_2/mnm$ 構造 (e.g. AMS-9) を持つシリカメソ多孔体は、結晶学的に独立な複数のサイトに特定の多面体 (5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$, $5^{12}6^4$) が配列した構造として記述することができる。そこでは、構造中の全ての頂点が 4 つの多面体 (4 つの辺と 6 つの面) の交点のみから形成された構造を持ち、四面体最密充填 (TCP: Tetrahedrally Close-Packed) 構造と呼ばれる (Fig 1)。また、4 つの多面体は 12 個の五角形 (5^{12}) と、それぞれ 2 個 ($5^{12}6^2$), 3 個 ($5^{12}6^3$), 4 個 ($5^{12}6^4$) の隣り合わない六角形から形成される[1, 2]。

TCP 構造を持つシリカメソ多孔体は、非常に多種多様なメソ構造を示す一方で、同じ充填パラメータ $g = 1/3$ を持つ球形ミセルから形成される立方最密充填 (CCP) 構造 ($Fm\text{-}3m$ 構造) や六方最密充填 (HCP) 構造 ($P6/mmc$ 構造) など剛体球の最密充填構造として安定化される系と異なり、球形ミセルがどのようなメカニズムで TCP 構造を形成するのか、他にどのような TCP 構造あるのかなど興味深い点が多く残されている。

本研究では、そのような背景をふまえアニオン性界面活性剤を用いて作製した $Fd\text{-}3m$ 構造 (Fig 1c) を持つケージ型シリカメソ多孔体に着目し、そこで観察された新規な TCP 構造について透過電子顕微鏡 (TEM) 法を用いて評価を行った[3]。

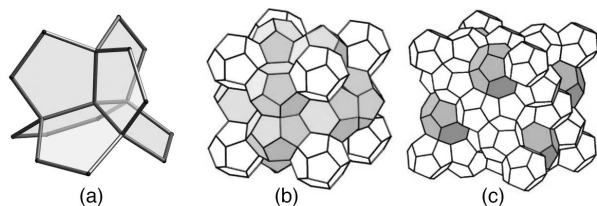


Fig 1. 四面体最密充填 (TCP) 構造を形成する頂点の模式図 (a). $Pm\text{-}3n$ 構造 (b) と $Fd\text{-}3m$ 構造 (c) の模式図。それぞれ二種類の多面体からなる TCP 構造を持つ。

2. 実験方法

本研究では、構造規定剤 (SDA) としてアニオン性界面活性剤 *N*-ミリスチルグルタミン酸 ($C_{14}\text{GluA}$) を共構造規定剤 (CSDA) として *N*-トリメトキシシリルプロピル-*N,N,N*-トリメチルアンモニウムクロライド (TMAPS) を用いて作製したケ

ージ型シリカメソ多孔体[4]について、TEM 法を用いて構造評価を行った。使用した装置は JEOL 社製 JEM-3010 (加速電圧 300 kV, 点分解能 1.7 Å, $C_s = 0.6$ mm) である。

3. 結果と考察

$Fd\text{-}3m$ 構造は、2 つの多面体 (5^{12} , $5^{12}6^4$) がダイヤモンド構造に配列した構造を持ち、二種類の多面体レイヤー (Layer A と Layer a) の積層 ($AaB\beta C\gamma$) として記述することができる。ここで (A, B, C) は Layer A を、(α , β , γ) は Layer a を表す。

Fig 2 に $Fd\text{-}3m$ 構造を持つケージ型シリカメソ多孔体で観察された積層欠陥の TEM 像 (Fig 2a) と多面体を用いた構造モデル (Fig 2c), およびそのモデルをもとに計算した TEM 像 (Fig 2b) を示す。ここでは $Fd\text{-}3m$ 構造が $AaB\beta C$ 積層として観察され (Fig 2 上部), 新規 TCP 構造として $CzCzC$ 積層 (z 構造: $P6/mmm$) と $CzC\gamma AzAaBzB$ 積層 (μ 構造: $R\text{-}3m$) が観察できる。ここで Layer z は、 $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$ からなる新しいレイヤー構造を持つ。

興味深いことに、これら 2 つの新規構造を含めシリカメソ多孔体で見られる TCP 構造は、スケールは異なるものの合金等でみられる Frank-Kasper 相が持つ構造と非常に良い類似性を持つ。

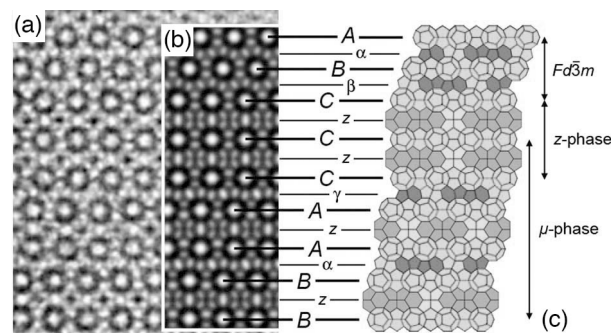


Fig 2. $Fd\text{-}3m$ 構造中に観察された μ 構造 ($R\text{-}3m$) と z 構造 ($P6/mmm$) の TEM 像 (a) と、多面体を用いた構造モデル (c)。各構造は異なる積層のレイヤー構造を持つ。(b) は構造モデルをもとに計算した TEM 像[5]。

4. 参考文献

- [1] Y. Sakamoto, *et al.*, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 223.
- [2] L. Han, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 15 (2009) 2818.
- [3] Y. Sakamoto, *et al.* *Solid State Sci.*, to be published.
- [4] C. Gao, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 11423.
- [5] T. Ohsuna, *et al.* *Solid State Sci.*, to be published.

*阪本康弘 e-mail: y-sakamoto@21c.osakafu-u.ac.jp
Fax: 072-254-8314

○さかもとやすひろ, てらさきおさむ

(JFCC)○佐々木優吉*, 関川みゆき、吉田要、(山口大工)喜多英敏、(早大理工)松方正彦

1. 緒言

ゼオライト分離膜は多結晶体からなっており、結晶粒界が分離特性の支配要因のひとつとして考えられている。しかし、未だにその詳細は明らかにされていない。我々は、電子顕微鏡法を用いた MFI 型ゼオライトの結晶粒界の観察を行い、結晶粒界における細孔チャンネルの連続性について検討した。

2. 実験

MFI 型ゼオライト膜の断面 TEM 観察用試料をイオン研磨法で作製し、低電子線照射量観察(200kV 通常の 1/30 の電子線照射量)で結晶粒界の高分解能観察を行った。

3. 結果と考察

MFI 型ゼオライトの $\langle 010 \rangle$ 方位に沿って配向している細孔チャンネルの、粒界における連続性を議論するために、 (010) 面あるいは (010) 面から僅かに傾斜した結晶面を界面とする粒界を対象にその断面構造を観察した。図1にねじれ粒界の TEM 観察結果を示す。二つの結晶粒子は、互いに $\langle 010 \rangle$ 結晶軸が平行で (010) 面を界面として $\langle 010 \rangle$ 軸の周りに約 57° 回転しており、 $\langle 001 \rangle // \langle 101 \rangle$ の関係にある。界面に沿って幅数 nm の帯状のエリアが黒いコントラストで観察される。これは、格子歪みを反映した回折コントラストである。二つの結晶粒子間のミスフィットが大きく殆ど非整合な界面であるが、ダングリグボンドを少しでも少なくするために界面の極近傍のみ僅かに格子が歪んでいることを示唆している。両結晶粒子の $\langle 010 \rangle$ に平行な細孔チャンネルは、界面で図2に示すように重なっていると推定される。例えば、分子サイズ 0.26nm 程度と見積られる H_2O などは、この図から、一部の界面で透過可能であると推定される。さらに、実際には、矢印方向に細孔は変位していると思われ、細孔の重なりはより大きくなっていると期待される。

同様に、小傾角粒界や傾角の小さな混合粒界についても高分解能 TEM 観察を行った。これら観察結果をもとに、粒界での細孔チャンネルの連続性および分子の透過性について考察した。

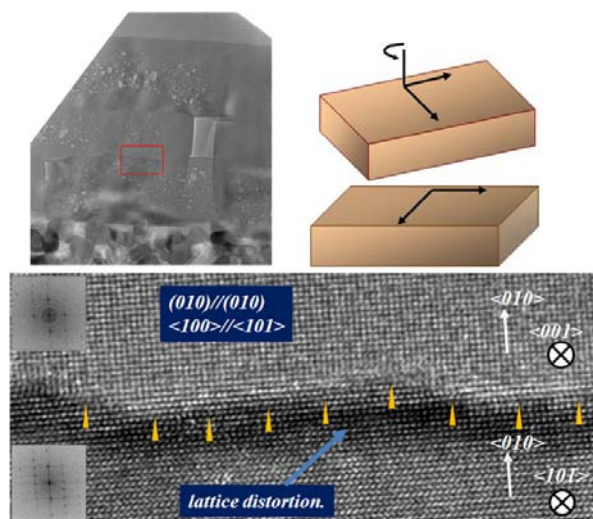


図1 MFI 型ゼオライト膜のねじれ粒界の TEM 像

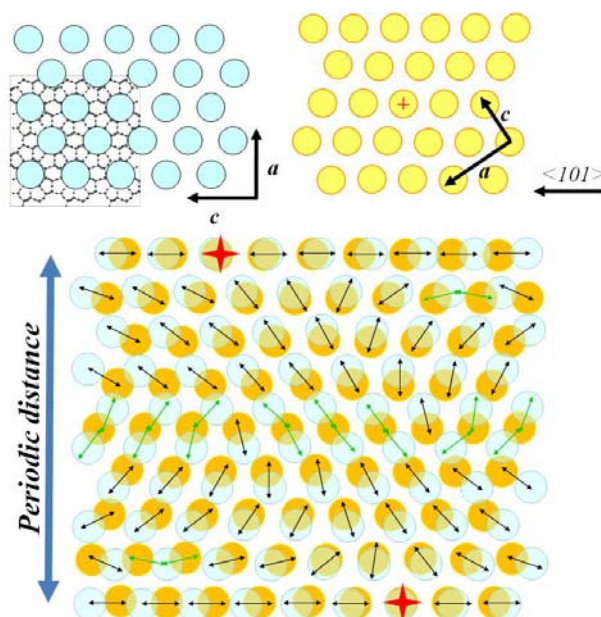


図2 MFI 型ゼオライト膜のねじれ粒界における細孔チャンネルの連続性

謝辞

本研究の一部は、NEDO 技術開発機構「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」プロジェクトにより行われた。

佐々木優吉(sasaki@jfcc.or.jp, FAX 052-871-3599)、ささきゆうきち、せきがわみゆき、よしだかなめ、きたひでとし、まつかたまさひこ

(JFCC)○吉田要*・小林みどり・佐々木優吉

1. 緒言

ナノスケールでの構造情報を得ることができる電子顕微鏡的手法は今日の材料科学の分野において必要不可欠であり、これまでに多くの成果をあげてきている。しかし多孔性材料であるゼオライトなどは非常に電子線に対して耐性が低く、TEM を用いた観察の際には損傷が大きな問題となっている。電子線損傷についてはこれまでも有機結晶などをはじめとした様々な材料にたいして研究[1]がなされてきているが、任意の材料に対する観察の最適条件に関して指針を与えるものには至っていない。特に近年、球面収差補正機能を備えた TEM が市販され低加速電圧での高分解能観察[2]が可能になって以降、電子線損傷と加速電圧の関係については改めて注目が集まっている。そこで本研究では電子線損傷のメカニズム解明を目的とし、CCD カメラを備えた TEM により MFI 型ゼオライトの損傷過程の動的観察を行った。

2. 実験

MFI 型ゼオライトの粉末を既知の方法[3]により合成を行った。合成したゼオライト粉末を瑪瑙乳鉢で粉碎・微細化し TEM 試料とした。観察装置としては日立ハイテク製 H9500 を用い、加速電圧 300kV、200kV、100kV でそれぞれ観察を行った。

3. 結果と考察

図1には加速電圧 300kV で観察を行った例を示す。これらの像は MFI の 010 方向投影の像であり、明るいコントラストの部分は *b* 軸方向にはしる 10 員環チャンネルに対応する。照射量があがるにつれゼオライトの非晶質化が進行し、最終的(11.2C/cm²)には完全に細孔チャンネルのコントラストがほぼ消失するまで損傷が進行している事が確認される。また損傷の進行にともない結晶形態自身が大きく収縮していく様子が像から確認された。これはゼオライトが多孔性であることから、非晶質化による密度上昇が起こっているものと考えられる。加速電圧依存に関する詳細については本発表で行う。

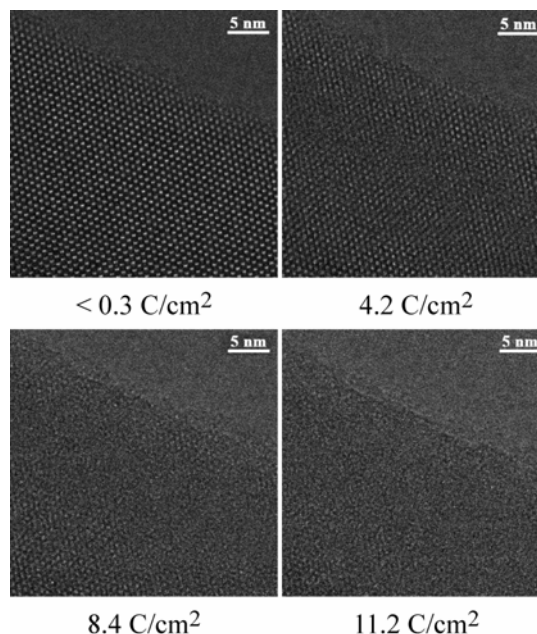


図1 MFI の損傷過程における TEM 像

謝辞

本研究の一部は、NEDO 技術開発機構「規則性ナノ多孔体精密分離膜部材基盤技術の開発」プロジェクトにより行われた。

参考文献

- [1] J. R. Fryer, Ultramicroscopy 14, 227-236 (1984)
- [2] Z. Liu et al., J. Am. Chem. Soc. 129, 6666-6667 (2007)
- [3] U.S. Patent 3, 702, 866

*吉田 要 FAX:052-871-3599

E-mail: kaname_yoshida@jfcc.or.jp

よしだ かなめ、こばやし みどり、さきゆうきち

(産総研) ○遠藤明*・井川信彰・山田満彦

1. 緒言

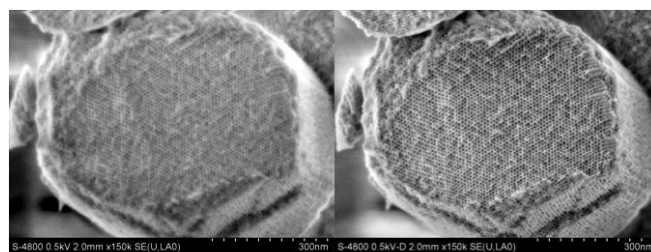
近年、走査型電子顕微鏡 (SEM) の性能向上によりメソポーラスシリカの細孔構造を直接観察することが可能となってきた¹⁻⁴⁾。電子顕微鏡によるナノ多孔体構造の構造観察手法としては、分解能の点で優れる透過型電子顕微鏡 (TEM) が一般的である。しかし、TEM 観察は通常 100kV 以上の高電圧で加速した電子を試料に照射するため、試料厚み方向についての積算情報 (透過像) しか得られない。また、試料の形態によっては FIB (Focused Ion Beam) 法やイオンシニングなどの前処理が必要となることも多い。一方、走査型電子顕微鏡 (SEM) は、試料作製が比較的容易であり、加速電圧をある程度低く設定することにより、試料の表面構造情報のみを抽出することが可能となる。例えばメソポーラスシリカを観察する場合、加速電圧を 1 kV まで下げることにより、15kV による観察と比較して、試料厚み方向の電子線散乱領域進度を約 100 分の 1 とすることができ、試料の最表面構造の観察が可能となる。本発表では、メソポーラスシリカを対象として、低加速電圧 FE-SEM (加速電圧 0.5~1.5kV) による細孔構造の直接観察について、1) リターディング法による低ダメージ、高分解能観察、2) イオンミリング法による断面形成とその観察、3) 反射電子法によるメソポーラスシリカ/白金ナノ粒子の観察、についての検討結果を報告する。

2. リターディング法による低ダメージ、高分解能観察⁵⁾

FE-SEM によるメソポーラスシリカの表面構造観察においては、試料の特性に起因する以下の問題点がある。メソポーラスシリカは、ナノメートルオーダーでの構造規則性を有するものの、シリカ壁の部分はアモルファスであり、かつ空孔率が通常 50% 以上と高いため、電子線照射によるダメージにより観察中に構造が変化してしまう。また、材料自身が絶縁体であり、多くの場合、チャージアップを回避することも重要となる。SEM 観察においては、高分解能・高解像度観察のためには高加速電圧・大電流での観察が望ましいが、最表面情報の抽出と試料ダメージ低減やチャージアップ回避のためには低加速電圧観察が必須であり、一見相反する「低加速電圧での高分解能観察」を実現する観察技術が必要となる。

リターディング法とは、電子が試料に入射する手前で逆電圧 (リターディング電圧: V_r) を印加することにより減速させ、試料の電子線によるダメージを軽減する手法で

ある。リターディング法では、入射電子が対物レンズ磁場内を高加速電圧 (V_{acc}) で通過するためレンズ収差を抑えることができ、照射電圧 ($V_i = V_{acc} - V_r$) まで減速しても、リターディング法を行わずに同電圧で観察した場合と比べて高分解能を得ることが可能となる。すなわち、通常観察と比較して、低照射電圧、低損傷直接観察が可能となる。図 1 にリターディング有/無でメソポーラスシリカ SBA-15 を観察した例を示す。リターディング有 (b) で観察した画像は、リターディング無 (a) で観察した画像に比べて分解能の向上が認められ、メソポーラスシリカ細孔のヘキサゴナル配列が明瞭に観察されている。



(a)リターディング無 (b)リターディング有

図 1 SBA-15 の高分解能 SEM 像

図 2 に、異なる温度でエージングした SBA-15 粉末の SEM 像 (すべてリターディング法による) を示す。

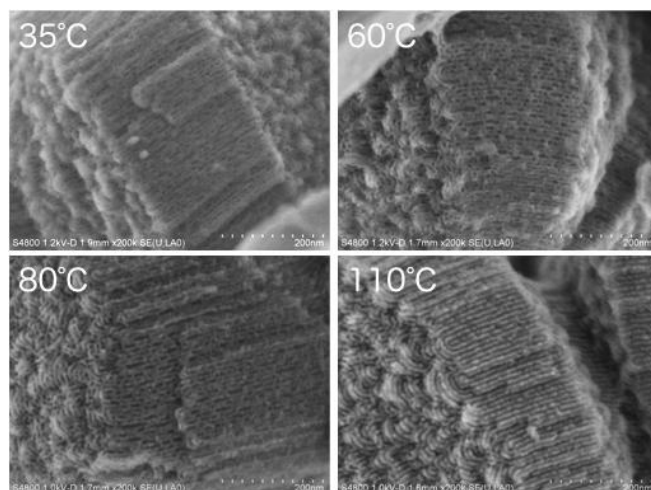


図 2 SBA-15 の表面構造 SEM 像: エージング温度の違いによる表面構造の変化

粒子最表面の構造がエージング温度によって明確に異なることがわかる。低温でエージングしたものは、粒子最表面の細孔壁に部分的に穴があいているが、温度を上げるにつれてその穴が大きくなり、130°C で合成したものについては完全に穴が開いてストライプ状の溝のみが観察された。低温でエージングした試料は、電子線照射に

よるダメージが大きく、リターディング法なしでの構造観察は不可能であった。X 線回折、ガス吸着法などにより、低温でエージングしたものほど細孔径が小さく、壁が厚いことがわかっているが、SEM 像からもその構造の相違が明瞭に観察されている。

3. イオンミリング法による断面形成とその観察

SEM により試料内部の情報を得るためには、平滑な断面を作製し、高分解能でその表面を観察する必要がある。ここでは、はブロードイオンビーム(BIB)法を用いて多孔質粒子の断面を作製し、その内部構造をFE-SEM を用いて観察した結果について報告する。BIB 法とは、Ar イオンビームによるスパッタ現象を利用し、無応力で加工できる断面作製手法である。BIB 加工装置として、日立 E-3500 形イオンミリング装置を使用した。FIB 法と比較して、広い範囲を同時に加工できること、試料表面のダメージがほとんどないことが挙げられる。

断面作製時には、試料とイオンガンとの間にマスクを配置し、マスクの上からイオンビームを照射することにより、マスク端面から突出した部分がマスク端面に沿ってスパッタエッチングされ、平滑な断面を作製することができる。

図3に、BIB 法により作製した SBA-15 粒子の断面 SEM 像を示す。

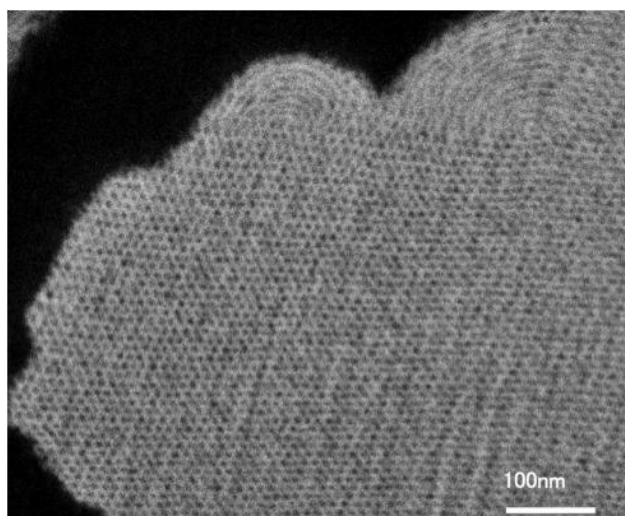


図3 BIB 法により作製した SBA-15 粒子の断面 SEM 像

FIB 法による断面作製の場合、イオンビームによる試料表面のダメージが大きく、SEM による鮮明な観察は困難であることが多い。一方、この像では、BIB 処理によりメソポーラスシリカの細孔構造が壊されることなく、SBA-15 のヘキサゴナル構造が明瞭に観察されている。

4. 反射電子法によるメソポーラスシリカ／白金ナノ粒子の観察⁶⁾

ナノ多孔体を機能化する手法として、ナノ細孔内へ

の金属の導入が幅広く行われている。しかし、従来の分析技術では金属の分散状態を広い視野で観察することが困難であった。そこで、反射電子(組成情報を含む)による高分解能 SEM 観察と前述の BIB 法による断面作製を組み合わせることにより、メソ多孔体中の金属の分散状態を観察することを試みた。図4に、SBA-15 細孔中に分散した Pt ナノ粒子の観察例を示す。

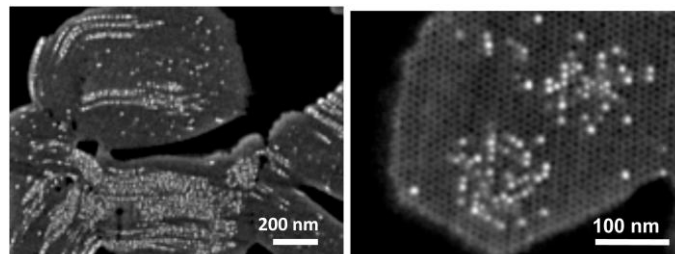


図4 SBA-15 のシリンダー細孔方向に対し(a)平行、(b)垂直方向に切断した Pt/SBA-15 の断面 BSE 像

SBA-15 のシリンダー細孔方向に平行の断面(a)では、Pt ナノ粒子がいくつかのメソ細孔に集中し、すぐ隣の細孔には Pt 粒子が存在しない場合があることが観察されている。また、SBA-15 のシリンダー細孔方向に対して垂直の断面(b)において、Pt ナノ粒子は SBA-15 粒子の中心付近に多く存在する様子も観察された。通常、反射電子法ではこのような高分解観察は困難であるとされてきたが、加速電圧を 1kV 程度に抑えることにより、SBA-15 の細孔構造と白金ナノ粒子を同時に観察することが可能となった。

5. まとめ

本稿では、低加速電圧 FE-SEM を用いたナノ細孔構造の直接観察について、リターディング法、BIB 法による断面作製、反射電子法による組成情報を含んだ高分解能観察について紹介した。ここで述べた手法は、メソポーラスシリカ以外にも幅広い材料に対して適用可能であり、今後の材料評価・観察の極めて有力な手法となると考えられる。

謝辞: 本研究を進めるにあたり、多大なるご協力をいただいた日立ハイテクノロジーズ社グローバルアプリケーションセンタに感謝申し上げます。

- 1) H. Miyata and K. Kuroda, *Adv. Mater.*, 1999, **11**, 857.
- 2) S. Che, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2003, **42**, 2182.
- 3) C.-W. Wu, et al., *J. Mater. Chem.*, 2006, **16**, 3091.
- 4) H. Tüysüz, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 11510.
- 5) A. Endo, et al., *Colloids Surf. A, Physicochem. Eng. Aspects*, 2010, **357**, 11.
- 6) N. Ikawa, et al., *Chem Commun*, 2010, **46**, 4342.

*遠藤 明 E-mail: endo-akira@aist.go.jp

えんどうあきら、いかわのぶあき、やまだみつひこ

(産総研) ○井川信彰・山田満彦・遠藤明*

1. 緒言

無機物質の粒子形態には、結晶構造や出発物質の粒子形態が影響する。メソポーラス物質においても同様であり、メソスケールの構造規則性および出発原料や初期核の粒子形態が生成物に影響する。例えば、メソポーラスシリカ SBA-15 や MCM-41 の六角柱状の粒子形態は、 $P6mm$ ヘキサゴナル構造が粒子形態に反映した結果と考えられる。 $Im3m$ キュービック構造(体心立方格子構造)を有するメソポーラスシリカ SBA-16 の粒子形態の一つとして、菱型十二面体の形成が報告されている。この十二面は、体心立方格子構造の $\{110\}$ と考えられるが、実際のメソ細孔配列との関係は明らかでない。

近年、走査電子顕微鏡(SEM)の分解能が飛躍的に改良されている。このため、高分解能 SEM を用いると、メソポーラス物質の粒子形態の観察だけでなく、同一粒子のメソ細孔の配列を観察することも可能となった。本研究では、高分解能 SEM を用いた SBA-16 の粒子形態とメソ細孔配列の関係について検討した。合成条件を変化させることにより様々な粒子形態の SBA-16 が得られ、これらの粒子の各面における指数の決定およびこれらの粒子が互いに形態変化を起こしている可能性についても議論する。

2. 実験

SBA-16 の合成には、TEOS ($\text{Si}(\text{OEt})_4$)、F127 ($\text{EO}_{106}\text{PO}_{70}\text{EO}_{106}$)および P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)を用いた。F127 および P123 を 35°C の塩酸溶液中に溶解させ、TEOS を加え、数分攪拌した後、 35°C で 24 時間静置、更にオートクレーブ中 100°C で 24 時間熟成することで前駆体を調製した。得られた固形物を、ろ過・洗浄後、焼成により有機物を除去することで生成物を得た[1]。高分解能 SEM 観察には、日立ハイテクノロジー製の S-4800 および S-5500 を使い、加速電圧は 1.0 kV 程度とした。得られた粒子の各面の観察では、試料台を傾斜することにより、一次電子の入射角に対し、観察面が垂直になるようにした。

3. 結果と考察

SBA-16 の生成は、XRD パターンおよび窒素吸着等温線の結果より確認した。得られた SBA-16 の粒子形態は、高分解能 SEM 観察の結果より、球状粒子の他に 12 枚の六角形と 6 枚の四角形より成る、粒子径が $5\ \mu\text{m}$ 程度の十八面体の形成が明かになった(図 1a)。六角形と四角形の面を SEM 中の一次電子の照射角度に対し、それぞれ垂直に傾けて観察したところ、六角形の面では、対角線の比が約 1.4 程度の菱型の各頂点の位置にメソ細孔が配列していることから、体心立方格子構造の $\{110\}$ と考えられる(図 1b)。一方、四角形の面のメソ細孔の配列は、六角形の場合とは明らかに異なり、正方形の各頂点にメソ細孔が位置しており、体心立方格子構造の $\{100\}$ と考えられる(図 1c)。合成条件を変化させることにより、その他の形態を有する SBA-16 も得られた。例えば、溶媒量を 2 倍とした希薄な条件下では、粒子サイズが $2\text{--}3\ \mu\text{m}$ 程度の菱型十二面体の SBA-16 が得られ(図 1d)、SEM 観察の結果から、その面は十八面体の六角形の場合と同様、体心立方格子構造の $\{110\}$ であることが分かった。

得られた十八面体は、菱型十二面体の粒子成長により形成したと考えられる。この粒子の形態変化には、各面の成長速度が影響したことが予想される。また、粒子サイズが更に大きくなると球状粒子の数が増加した。この原因として、表面エネルギーをより小さくするため、十八面体構造の頂点や稜の成長が遅くなり、徐々に丸みを帯び球体に変化したと考えられる。

以上より、SBA-16 粒子の形態変化には、各面の成長速度と表面エネルギーが影響することにより、菱形十二面体から、十八面体など面の数がより多い粒子形態を経由して最終的に球体へ変化したと考えられる。

1) T.-W. Kim et al., *J. Phys. Chem. B*, 2004, 108, 11480.

*遠藤 明 E-mail: endo-akira@aist.go.jp

いかわのぶあき、やまだみつひこ、えんどうあきら

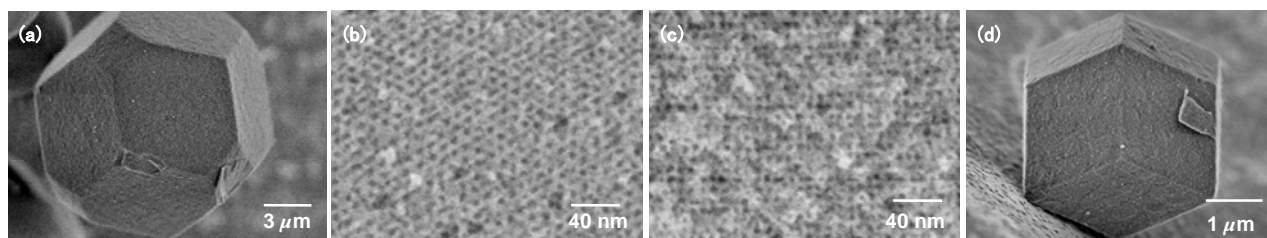


図 1 : SBA-16 の高分解能 SEM 像 : (a)12 枚の六角形と 6 枚の四角形から構成された十八面体粒子の全体像、(b)六角形と(c)四角形の表面を拡大した像、(d)菱型十二面体粒子の全体像

産総研^A・広大院工^B・岐阜大生命セ^C○池田卓史^A・本田昂太郎^B・佐野庸治^B・近江靖則^C

1. 緒言

これまで我々は、層状ケイ酸塩とゼオライトの骨格構造の類似性に着目し、幾つかの層状ケイ酸塩を幾何学的な相転移によりゼオライトもしくはマイクロ多孔体を得るための、様々な検討を行ってきた。今日知られる層状ケイ酸塩の中では、RUB-15[1]や β -HLS[2]はレイヤー骨格の密度が小さく4,6員環のみからなりソーダライト(SOD)ケージを半分に割った半球状の凹みをレイヤーに有する。また層間にはテトラメチルアンモニウムカチオンや水分子が分布している。また最近、茂木らは RUB-15 を脱水縮合させ、細孔がカチオン等で塞がっていない高シリカ SOD の調製に成功し、また優れた水素吸着能を示すことを報告した[3]。一方、佐野らは FAU ゼオライトを溶解させて得たナノパーツゲルをシリカ源として用いるゼオライト転換法により、MTN, CHA, OFF など様々なゼオライト構造が得られることを報告している[4,5]。

本研究では、FAU と BEA を溶解して得た二種類のナノパーツゲルを用いて、ゼオライト転換法からの物質探索を行ったところ、未知の XRD パターンを示す化合物を得た。粉末 X 線構造解析から、 β -HLS に似た骨格構造を有する新規な無水層状ケイ酸塩であることが分かり、HUS(Hiroshima University Silicate)-1 と命名した。発表ではこの HUS-1 について合成・構造・キャラクタリゼーションの結果を報告する予定である。

2. 合成と構造解析

まず BEA 型ゼオライトに benzyltrimethylammonium hydroxide (BTMAOH)と水を加え 125°C, 24h の水熱処理により得た1次ゲルと、Y 型ゼオライトに TMAOH を加えて同様に得た1次ゲルを混合し、NaOH を加えることで2次ゲルを得た。この2次ゲルの組成は Si/Al=50, TMAOH/SiO₂=0.1, BTMAOH/SiO₂=0.4, NaOH/SiO₂=0.2, H₂O/SiO₂=5.5 である。これを 125°C, 7~21d で水熱合成することで白色沈殿物を得た。これを濾過・洗浄・乾燥させ HUS-1 粉末結晶を得た。得られた試料について粉末 XRD および固体 NMR 測定(¹H, ²⁹Si, ¹³C)、TG-DTA 測定を行った。結晶構造は、Charge Flipping 法、直接法および Parallel Tempering 法により初期モデルを決定し、MEM およびリートベルト法で構造精密化を行った。

3. 結果および考察

HUS-1 の結晶化は7日の水熱反応でほぼ完了するが、反応時間を延ばすことで若干の結晶性の向上が見られた。しかし、他のシリケートに比べると結晶性は高くない。

構造解析から、格子定数 $a = 0.8973$ nm, $b = 0.9214$

nm, $c = 0.8748$ nm, $\beta = 95.9^\circ$ および空間群 $P2_1$ のユニットセル内に、シリカレイヤーが1枚だけ含まれる層状構造であることが判明した。SOD ケージを半分に割ったようなトポロジーを持ち、T サイトの分類から理論的には $Q^3/Q^4 = 4$ となる。層間のケージ状の空隙には TMA カチオンが分布し、吸着水は殆ど含まれていない。層間距離は 0.15nm と非常に短く、また隣接レイヤー間に水素結合を伴っていることが ¹H MAS NMR 測定から分かった。

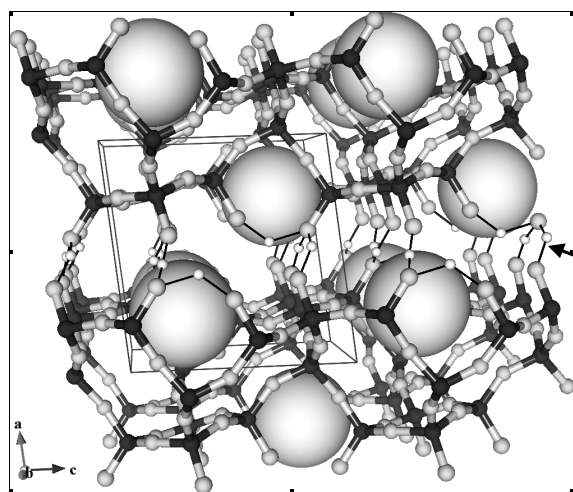


図1. HUS-1 の結晶構造モデル. 大きな球は TMA カチオンを、矢印はレイヤー同士を繋ぐ水素結合を示す。

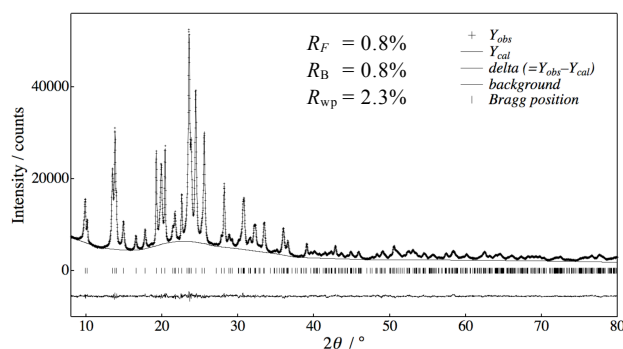


図2. HUS-1 のリートベルト解析後の残差プロット

参考文献

- [1] S. Vortmann *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, 1997, **101**, 1292–1297.
- [2] T. Ikeda *et al.*, *Chem. Mater.*, 2001, **13**, 1286–1295.
- [3] T. Moteki *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 15780–15781.
- [4] H. Jon *et al.*, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 2008, **174**, 229–232.
- [5] H. Jon *et al.*, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 4135–4141.

*池田卓史 FAX:022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・ほんだ こうたろう・さの つねじ・おうみ やすのり

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

1. 緒言

カネマイトは、古くから粘土鉱物として知られている層状ジケイ酸塩であり、ジケイ酸ナトリウム(δ - $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)に水を含浸させることで得られる。その結晶構造は、1999 年に Vortmann らと Garvie らの2つのグループにより、別々に報告された[1,2]。組成は $\text{NaSi}_2\text{O}_4(\text{OH}) \cdot 3(\text{H}_2\text{O})$ で、単位胞中に6員環のみからなるシリカ層を2枚有し、層間には Na を中心に8面体を形成する $\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_6$ が層状に分布した結晶構造である。このカネマイトはメソポーラスシリカ FSM-16 やシリカライトのシリカ源としてだけでなく、H 型カネマイトを用いる層状ケイ酸塩 PLS-3&PLS-4 の固相合成なども報告されており、新規シリケート化合物の開発において優れた素材であると考えられる[3-5]。

最近我々は、 $\text{KSi}_2\text{O}_5\text{H}$ の組成を持つ層状ケイ酸塩 K-LDS のバルク結晶が、酸処理によって層状に剥離したようなモルフォロジーに変化することを報告した[6]。モルフォロジーの変化と結晶構造の関係を明らかにするために、本発表では酸処理した K-LDS(H-LDS)の結晶構造と局所構造について報告する。

2. 実験

K-LDS は TEOS および K_2CO_3 を主原料に文献[7]に基づいて合成したものを用いた。また H-LDS は塩酸又は酢酸 0.5M を用い室温で 30 分攪拌するだけの簡単な酸処理で得られる。構造解析は粉末 X 線回折データを用いて直接法により初期構造を決定し、リートベルト解析で構造精密化を行った。また熱分析、固体 NMR 測定(^1H , ^{29}Si , ^{13}C)等のキャラクタリゼーションも併せて行った。

3. 結果および考察

K-LDS および H-LDS の粉末 XRD パターンを図1に示す。K-LDS の結晶性は非常に良いのに比べ、H-LDS では結晶性が低下している。同定検索を行ったところ、H-LDS の回折パターンは構造未知である H 型カネマイトとほぼ同一であった(図1)。K-LDS は格子定数 $a = 1.2547$ nm, $b = 0.47516$ nm, $c = 0.81381$ nm、空間群 $P2_12_12_1$ であるのに対し、H-LDS ではそれぞれ、 $a = 0.4906$ nm, $b = 0.7482$ nm, $c = 1.190$ nm、 $Pccn$ であった。図2に示すように、結晶構造モデルはユニットセル内に2層のシリカレイヤーのみから形成されている。各のレイヤーは K-LDS やカネマイトと同じく6員環のみから構成される。また層間には K イオンや構造水は含まれておらず、その層間距離も K-LDS に比べ大幅に短くなっていることが分かった。

^1H MAS NMR から、二種類の $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$ で表される強い水素結合の存在が示唆された。最大エントロピー法による電子密度分布解析から、隣接するレイヤーの末端シラノール間と、同一レイヤー面内の末端シラノール間に低い電子密度が観測され、それぞれ $\text{O}-\text{O}$ 原子間距離が 0.274 nm および 0.286 nm であり、NMR からの推定値とほぼ一致した。

この水素結合により辛うじて H-LDS の構造規則性は保たれており、また多数のシラノール基が結晶内に有ることから加水分解しやすく、シリカ源として好適であると考えられる。

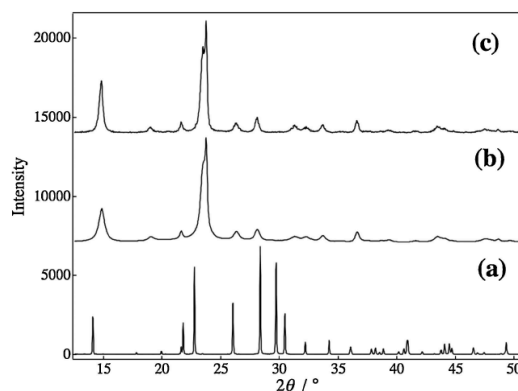


図1. (a) K-LDS、(b) H-LDS、および (c) H 型カネマイトの粉末 XRD パターン ($\lambda = \text{Cu K}\alpha_1$)

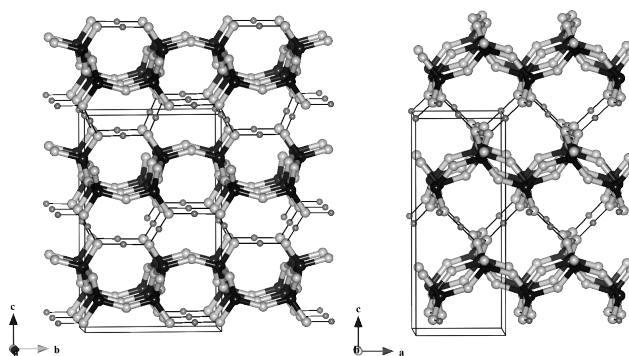


図2. H-LDS の結晶構造モデル

参考文献

- [1] S. Vortmann *et al.*, *Eur. J. Mineral.* 1999, **11**, 125.
- [2] L. A. J. Garvie *et al.*, *Am. Mineral* 1999, **84**, 1170.
- [3] S. Inagaki *et al.*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 680.
- [4] M. Salou *et al.*, *J. Mater. Chem.* 2000, **10**, 2587.
- [5] T. Ikeda *et al.*, *J. Mater. Chem.* 2009, **19**, 5518.
- [6] K. Komura *et al.*, *Chem. Lett.* 2007, **36**, 1248.
- [7] T. Ikeda *et al.*, *Chem. Lett.* 2010, **39**, 747.

*池田卓史 FAX:022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・うえなか まな・こむら けんいち・すぎ よしひろ

(阪大院工) 桑原泰隆・青山隼也・亀川孝・森浩亮・○山下弘巳*

1. 緒言

高疎水性ゼオライトは有機物の吸着特性に優れ、吸着剤として工業的に重要である。しかしながら、合成時に Al を多く含む FAU 型ゼオライトなどの場合、高疎水性の発現には多段階の脱アルミニウム処理が必須である。今回、酸と熱の二段階処理による疎水性ゼオライトの調製を目的とし、最適化を行ったところ、極めて疎水的な FAU 型ゼオライトを得ることができた。また、疎水性ゼオライトは優れた光触媒担体としても機能することから¹⁻³⁾、得られた疎水性ゼオライトに TiO₂ 光触媒を固定化し、ゼオライトの疎水性が光触媒活性に与える影響についても検討した。

2. 実験

脱アルミニウム処理は Y 型ゼオライト(SiO₂/Al₂O₃ = 5.8, ユニオン昭和製) 3.0 g を、0.1~4.0 N 硝酸水溶液 90 mL に懸濁させ、12 h 還流させることにより行った。脱アルミニウム後のサンプルを空气中 673~1273 K で焼成することにより疎水性 Y 型ゼオライト(deAl_T-Y, T = cal temp.(°C))を調製した。

ゼオライト担持酸化チタン光触媒(TiO₂ content: 10 wt%)は、シュウ酸チタンアンモニウムを Ti 源として含浸法により調製した。得られた生成物のキャラクタリゼーションは、XRD, ICP, TG-DTA, FT-IR, SEM, UV-vis, N₂-水・トルエン吸脱着測定により行った。光触媒反応として、紫外線照射下における水中での 2-プロパノールの分解反応を行った。

3. 結果と考察

様々な条件での Y 型ゼオライトの疎水化処理方法の検討の結果、2 N 無機酸水溶液中での還流が疎水化に有効であることがわかった。酸処理後の試料を空气中 673~1273 K で焼成した後の水およびトルエン吸着等温線を Fig. 1 に示す。非極性のトルエン分子においては吸着等温線に大きな差は見られなかったが、極性を有する水分子では、高温での焼成による水吸着量の顕著な低下が認められた。特に 1273 K で焼成した試料では HI (Hydrophobicity Index) = $[W_{\text{water at } P/P_0=0.2}]/[W_{\text{toluene at } P/P_0=0.2}]$ から算出した疎水化度は 3.8 から 73 に上昇し、極めて高い疎水性を示すことがわかった。TG および FT-IR からはシラノールの脱水縮合が示唆され、Al 酸点や残存シラノールなどの吸着サイトの少ないシリカ表面の形成が、高疎水性発現の要因であると考えられる。

得られた疎水性ゼオライト(deAl₁₀₀₀-Y)に TiO₂ 光触媒を固定化し、ゼオライトの疎水性が光触媒活性に与える影響について検討した。2-プロパノールの分解反応における反応速度定数 k と HI 値との相関を Fig. 2 に示す。ゼオライトの HI 因子と光触媒分解速度との間に明瞭な相関関係が見られ、担体であるゼオライトの表面疎水性が光触媒活性を決定する重要な因子であることが示唆された。当日は、光触媒反応結果の詳細についても発表する。

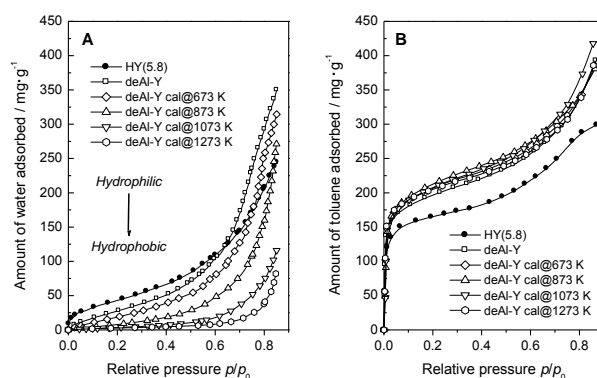


Fig. 1 (A) Water and (B) toluene adsorption isotherms at 298 K of HY(5.8) after dealumination in 2 N HNO₃ solution and calcination at various temperatures in air.

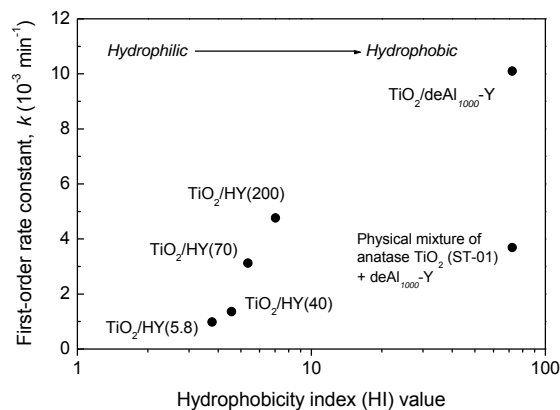


Fig. 2 Correlation between rate constant in 2-propanol photodegradation and HI values of zeolite supports.

- 1) Y. Kuwahara and H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, in press (Future Article).
- 2) Y. Kuwahara, K. Maki, Y. Matsumura, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 1552.
- 3) Y. Kuwahara, T. Kamegawa, K. Mori and H. Yamashita, *Chem. Commun.*, (2008) 4783.

* 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、あおやまじゅんや、かめがわたかし、もりこうすけ、やましたひろみ

(東工大院理工) ○岡本昌樹*・長船行雄

1. 緒言

中空多孔性シリカはシェルに細孔を有し、内部が中空の多孔体である。シェルが多孔体であるため、中空多孔体の内部と外部が細孔でつながっており、物質の移動が可能である。特に中空ゼオライトは細孔径が小さく揃っているため、薬物徐放用カプセルとしての利用が期待できる。

これまでに報告されている中空ゼオライトは、中空部の鑄型にポリスチレンビーズなどを用い、その周りにゼオライト微粒子を凝集させて合成されている¹⁾。そのため、微粒子間隙にゼオライト細孔よりも大きな細孔が存在する。一方、我々は単結晶に近いゼオライトの内部を取り除くことによって、微粒子間隙による細孔を有さない、ミクロ孔のみを有する中空ゼオライトを報告した²⁾。

本研究ではミクロ孔のみを有する中空*BEA 型ゼオライトが薬物の容器として徐放作用を示すことを報告する。

2. 実験

中空*BEA 型ゼオライトは文献 2)の方法に従って調製した。また、比較のために用いた中空 MCM-41 は、文献 3)で報告した方法を用いて調製した。

内包する薬物を加熱溶解し、乾燥した中空ゼオライトに加えた。その後、冷却、真空乾燥し、再び薬物が融解する温度に加熱して薬物を内包させた。気相への薬物の放出では、乾燥空気流下 (40 mL min^{-1})、 70°C で薬物を内包した中空ゼオライトの質量の時間変化を測定した。液相への放出においては、得られたゼオライトを水に加え、UV-Vis によって溶液の濃度の時間変化を測定した。

3. 結果と考察

ナフタレンを内包した中空ゼオライトを用い、気相への薬物との放出結果を Fig. 1 に示す。シリカゲル(細孔径 15 nm)にナフタレンを吸着させた場合、ナフタレンは細孔内と外表面に存在する。これらのナフタレンは 2 h 程度でほぼすべて放出される。一方、中空ゼオライトは外表面に付着したナフタレンを 1 h 程度で放出するが、それ以降ではゆっくりと放出した。一方、中空 MCM-41 (細孔径 2 nm) は 1 h まで他と同じ放出曲線を示したが、その後も比較的速い速度で放出した。以上のことから、外表面や 15 nm の大きな細孔内に存在したナフタレンは直ぐに放出されるが、2 nm 程度の細孔では、少し速度が遅くなることがわかった。また、中空ゼオライトでは内包

されたナフタレンが直線的に放出されることから、細孔内の拡散が律速になっていることが示唆された。

水中への 4-(メチルチオ)フェニル酢酸の放出を行ったところ、シリカゲルでは 40 min 程度ですべて放出されたが、中空ゼオライトでは外表面に付着した薬物は 40 min 程度で放出され、その後ゆっくりと直線的に放出された (Fig. 2)。このことから、水中への放出の律速も細孔内での拡散であることが示唆された。

また、放出速度はシェルの厚さおよび放出温度によって制御できることがわかった。以上のことから中空ゼオライトが薬物の徐放剤の容器として適していることがわかった。

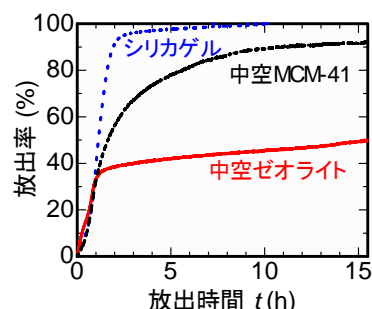


Fig. 1 空気流 (40 mL min^{-1}) へのナフタレンの放出 70°C , 多孔体 150 mg, ナフタレン 50 mg.

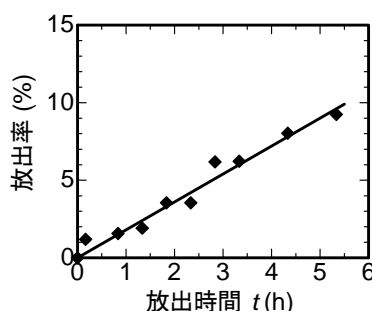


Fig. 2 水中への 4-(メチルチオ)フェニル酢酸の放出 40 min 後からの放出, 30°C , 中空ゼオライト 150 mg, 4-(メチルチオ)フェニル酢酸 21 mg.

- 1) X.D.Wang et al., Chem. Commun., (2000) 2161 など.
- 2) 尤晶環ら, 第 23 回ゼオライト研究発表会, (2007) A21.
- 3) 黄惠敏ら, 第 25 回ゼオライト研究発表会, (2009) A4.

*岡本昌樹, Tel:03-5734-2625

e-mail: mokamoto@apc.titech.ac.jp

おかもと まさき, おさふね ゆきお

1. 緒言

当研究室では水を溶媒とした凍結ゲル化法を用いることでマイクロ孔が非常に発達したシリカゲルが作製可能であることを見出している。そのため凍結時に材料内に共存する溶媒を変えることにより、シリカゲルの細孔特性を変化させることができると考えられる。本研究ではエージング、凍結時の溶媒を変化させることで特異なナノ細孔構造を有するシリカゲルの作製を試みた。

2. 実験方法

水ガラスを希釈して所定の SiO_2 濃度 $C_s [\text{mol L}^{-1}]$ のケイ酸ナトリウム溶液を調整し、イオン交換樹脂を用いてその pH を調整した。一定温度でゾル-ゲル反応を進行させゲル化させた後、材料内の水を各種溶媒で置換し、エージングを行った。溶媒には 1-ブタノール、1-オクタノール、グリセリンを用いた。その後液体窒素中に瞬間的に挿入し凍結した。凍結した試料は解凍後、溶媒を t-ブチルアルコールに置換し凍結乾燥した。得られた試料の -196°C における窒素吸脱着量測定を行い、得られた吸脱着等温線に BET 法を適用してその細孔特性を評価した。

3. 実験結果

通常シリカの湿潤ゲルはその内部に多くのシラノール基を有している。このシラノール基との親和性が異なる溶媒を共存させてエージング、凍結を行うと細孔構造が大きく変わることが期待でき、一連の溶媒を利用して作製した。試料の窒素吸脱着等温線と BET 法を用いて算出した表面積の値を図 1 に示す。この結果からオクタノール中でエージング、凍結した試料は他の試料と比較してメソ孔が顕著に発達し、さらに BET 表面積も $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 以上と大きくなることがわかった。水溶媒で凍結を行った従来のシリカゲルは BET 表面積の値が $875 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ であることを考えると、マイクロ孔も発達していると言える。これらの結果から

オクタノール中でエージング、凍結を行なうことにより特異なナノ細孔構造を持つ試料の作製が可能であることが明らかとなった。また窒素吸着等温線の相対圧 $0 \sim 0.1$ 部分を比較するとグリセリン中でエージングし、凍結した試料以外ほぼ同じ形を示した。小さなマイクロ孔が形成される部分ではシリカゲル表面と水分子間の相互作用が非常に強くなり、アルコールが内部まで置換されず、水分子がシリカゲル内に残ったまま凍結した結果、変化がほとんど起きなかったものと考えられる。一方グリセリン中でエージングし、凍結を行った試料では BET 表面積の値が大きく低下した。これはグリセリンがヒドロキシル基を 3 個持つ分子であり、水との高い親和性を持っているため、置換や脱水によりマイクロ孔の形成に影響を与えたためだと考えられる。以上より、エージング時、凍結時の溶媒を変えることで、シリカゲルのナノ構造を制御可能であることが示唆された。

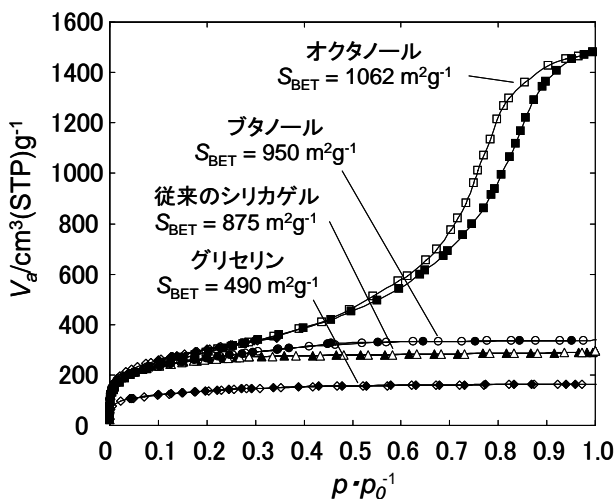


図 1 各種溶媒で置換した試料の
窒素吸脱着等温線と BET 表面積の値

代表者 向井紳 TEL 011-706-6590

FAX 011-706-6593

E-mail smukai@eng.hokudai.ac.jp

発表者 あばかずたか むかいしん

氷晶テンプレート法による メタノール分析用シリンジ針型濃縮デバイスの開発

(北大院工) ○佐藤 峻・阿保和貴・佐藤慶孝・向井 紳*

1. 緒言

当研究室では、シリンジ針型の環境分析用濃縮デバイスの作製に成功し、捕集が困難とされるメタノールの濃縮にも有効であることを実証している。しかし、メタノールを精度よく定量するためには、デバイスの吸着容量をさらに増大させる必要がある。現在デバイスの吸着材には、氷晶テンプレート法によりマクロ孔を導入したシリカゲルを用いているが、単位重量当たりの吸着量は非常に高いものの見かけ密度が小さい。今回のデバイスは内容積が小さいため、吸着容量を大きくするためには、吸着材の見かけ密度を増大させる必要がある。そこで本研究では氷晶テンプレート法を用いてデバイスを作製する際に、メタノールの吸着量が比較的高いゼオライトをシリカに導入することで吸着材の見かけ密度を向上させ、メタノールの吸着容量が高いデバイスの開発を目指した。

2. 実験

2-1 吸着材充填針の作製

ケイ酸ナトリウム水溶液を希釈して SiO_2 濃度を $1.6 [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ に調整し、イオン交換樹脂によりその pH を約 2 にした。得られたシリカゾルに所定量 $x [\text{g} \cdot (\text{g} \cdot \text{SiO}_2)^{-1}]$ のゼオライトを混合、分散させてシリンジ針 (内径 $500 \mu\text{m}$ 、長さ 85mm) に充填し、 30°C でゾル-ゲル反応を進行させた。検討の結果、混合するゼオライトは MS5A とした。ゲル化後、同温でエージングし、針先から一定速度 ($6\text{cm} \cdot \text{h}^{-1}$) で液体室素中に挿入することで一方方向凍結を行った。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後、 -10°C で凍結乾燥させてデバイスを完成させた。

2-2 デバイスの評価方法

デバイスの性能は針に充填された吸着材の見かけ密度と室温の空気を通過させた際の圧力損失の測定、またメタノールの管理濃度に相当する相対圧 $0 \sim 0.0015$ におけるメタノール吸着量から評価した。

3. 結果と考察

3-1 吸着材の見かけ密度

吸着材の充填高さで見かけ密度を測定した結果を図 1 に示す。期待していたように見かけ密度はゼオライトの混合量の増加に伴って増大した。これにより従来のデバイスと比較して吸着材の充填量を 3 倍程度に増大可能であることが分かった。

3-2 吸着材の通気度

圧力損失測定の結果を図 2 に示す。図より作製したデバイスは吸着材にシリカゲルのみを用いたデバイスに

は劣るものの、充分高い通気度を有することが確認できた。作製したデバイスの通気度は混合量 x と、つまり見かけ密度と相関があることから、許容されるサンプリング時間と求められるメタノール吸着量より、最適な混合量 x を決める必要があると考えられる。

3-3 吸着材のメタノール吸着能

吸着材の 25°C におけるメタノール吸着等温線を図 3 に示す。ゼオライトを混合しても高いメタノール吸着量が維持された。よってゼオライトを混合して見かけ密度を高くすることで、非常に高い吸着容量を有するデバイスが作製可能であることが分かった。

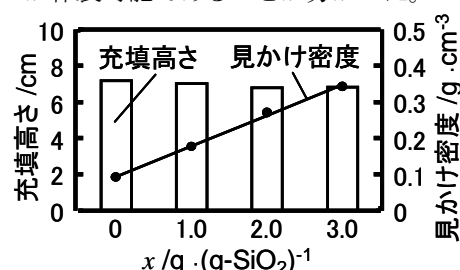


図 1 代表的なデバイスの充填高さで見かけ密度

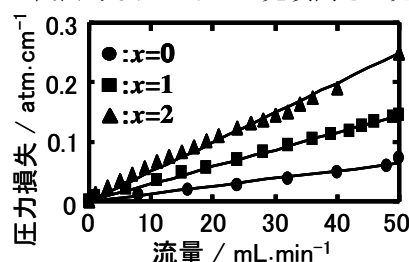


図 2 代表的なデバイスに空気 (25°C) を通過させた時の圧力損失

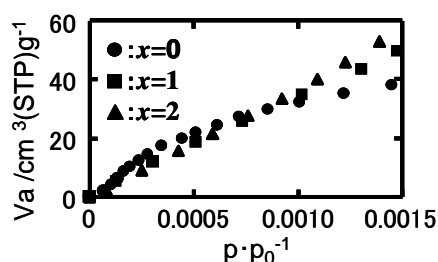


図 3 代表的な吸着材のメタノール吸着等温線 (25°C)

4. 結言

氷晶テンプレート法を用いてシリンジ針の中でゼオライト混合シリカゲルを *in situ* 合成し、メタノール分析用シリンジ針型濃縮デバイスを試作した。作製したデバイスは高い見かけ密度と通気度、またメタノールに対する高い吸着容量を有することが分かった。

*向井 紳 email: smukai@eng.hokudai.ac.jp

さとうしゅん・あぼかずたか・さとうよしたか・むかいしん

1. 緒 言

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が特長であり、電気二重層キャパシタ(EDLC)^{1,2)}、リチウムイオン二次電池(LIB)^{1,3)}、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。中でも規則性多孔体炭素材料の一種であるメソポーラスカーボンは、2～10 nm 程度の均一な大きさの細孔が規則的に配列しており、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。

メソポーラスシリカなどの無機鋳型を用いるメソポーラスカーボンの合成(ハードテンプレート法)は多段階のプロセスを経る必要がある。一方、ソフトテンプレート法は界面活性剤のミセル構造を直接転写することにより合成するため、プロセスを簡略化できる利点がある。本研究では、有機鋳型を用いるソフトテンプレート法により規則性多孔体カーボンを調製し、物性を評価した。特に、炭化時の前処理温度の検討を行った。

2. 実 験

C₁₆TMABr-RF-B-Tの合成⁴⁾

H₂O/EtOH 混合溶液に resorcinol (R), formaldehyde (F), C₁₆TMABr を溶解し、Na₂CO₃ を塩基触媒として 90 °C で重縮合した。得られた重合物を乾燥し、電気炉で減圧条件下、前処理として種々の温度 T (今回は $T = 200, 300, 400$ °C) で 3 時間保持した後、そのまま 800 °C で炭化処理を行い、規則性多孔体カーボン C₁₆TMABr-RF-B- T (T は前処理温度) を得た。前処理を行わずに 800 °C まで昇温した場合のカーボンも別途調製した。物性評価は粉末 X 線回折, N₂ 吸着測定, ラマン分光などを用いて行った。

電極作製と電気化学特性評価

調製した C₁₆TMABr-RF-B- T に導電助剤として acetylene black, 粘結剤として polyvinylidene difluoride (PVDF) を重量比 85 : 10 : 5 で加えて混練し, Al 箔に塗布した後にコイン状に成形した。対極に活性炭電極, 参照極に金属 Ag を用い, 1 mol kg⁻¹ 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。電気二重層容量は正極放電における上限電圧から 1.0 V の範囲より算出した。

3. 結果と考察

これら C₁₆TMABr-RF-B- T の N₂ 吸着等温線および細孔径分布を図 1 に示す。種々の温度で保持して炭

化処理したサンプルでは等温線低圧部においてマイクロ孔に由来する立ち上がりが見られた。また一定の温度で保持せずに炭化したサンプルと比べて BET 表面積や細孔容積が増大した。これは 200～400 °C での前処理中に炭素源の重合を促進したことにより、800 °C での炭化時に細孔構造を保持できるようになったためと考えられる。

表 1 に各種ポーラスカーボンの BET 表面積と充放電容量の関係を示す。前処理を経た C₁₆TMABr-RF-B-300, C₁₆TMABr-RF-B-400 では、C₁₆TMABr-RF-B よりも容量が増加した。これは 3.7 nm 程度の新たに形成されたメソ孔の内壁へイオンが吸着できるようになったためと考えられる。

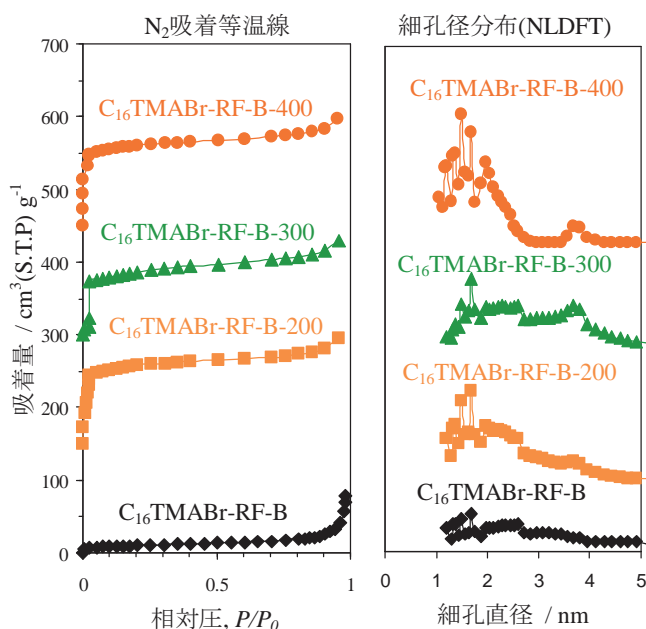
図 1 各種ポーラスカーボンの N₂ 吸着データ

表 1 各種ポーラスカーボンの比表面積と充放電容量

ポーラスカーボン	BET 表面積 (m ² g ⁻¹)	EDLC 容量 (F g ⁻¹)	
		1 A g ⁻¹ 時	10 A g ⁻¹ 時
C ₁₆ TMABr-RF-B	24	2.1	3.0
C ₁₆ TMABr-RF-B-300	304	3.6	3.8
C ₁₆ TMABr-RF-B-400	418	3.8	4.3

1) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Lett.*, **38**, 918 (2009).2) N. Nishiyama *et al.*, *Carbon*, **48**, 1985 (2010).3) H. Zhou *et al.*, *Adv. Mater.*, **15**, 2107 (2003).4) N. Nishiyama *et al.*, *Carbon*, **43**, 269 (2005)

*窪田好浩 e-mail: kubota@ynu.ac.jp

やまもと けいすけ, いながき さとし, くぼた よしひろ

1. 緒言

規則性メソポーラスシリカを鋳型としたメソポーラスカーボンの合成が盛んに行われ、新たな規則性多孔質材料として注目されている。特にこの炭素材料は活性炭やグラファイトに代わる電極材料として最近、研究が進められている¹⁻³⁾。我々はこれまでにFm-3m構造をもつメソポーラスシリカKIT-5を鋳型として調製できる「カーボンナノケージ(CNC)」に注目して、電気二重層キャパシタ(EDLC, 両極)及びLiイオンバッテリー(LiB, 負極)の電極材料への応用を目指して研究を行っている²⁾。本研究ではCNCの炭化度がEDLC及びLiBの電極特性に与える影響について検討した。

2. 実験

既報⁴⁾に従って合成したKIT-5にスクロースを溶解した硫酸水溶液を滴下しながら浸み込ませていき、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。炭化温度は750, 950, 1250°Cとした。その後フッ酸でシリカを除去し、CNCsuc-T (T:炭化温度/°C)をそれぞれ得た。得られたCNCのキャラクタリゼーションとして粉末XRD, N₂吸脱着測定, Raman分光測定をそれぞれ行った。

ELDC充放電試験では、調製したメソポーラスカーボンに粘結剤としてpolyvinylidene difluoride (PVDF)、導電剤としてacetylene blackを加えて混練し、Al箔に塗布・乾燥した後、円形に打ち抜いて作用極とした。対極に活性炭電極、参照極に金属Agを用い、1 mol kg⁻¹ 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 (vs Ag/Ag⁺)で定電流充放電測定を行った。LiB充放電試験では、EDLC試験時の手法に準拠し、支持箔としてCu箔、対極・参照極に金属Li、電解液に1 mol kg⁻¹ LiPF₆ - ethylene carbonate/dimethyl carbonate (1:1, v/v)を用いて三極式セルを構成し、100 mA g⁻¹の定電流密度にて+0.005~+3.0 V (vs Li/Li⁺)の範囲で10サイクル、測定した。

3. 結果・考察

XRDパターンからいずれの炭化温度でもKIT-5の規則構造を転写したカーボンが得られていることを確認した。N₂吸脱着測定より、比表面積、メソ孔容積およびメソ孔径を求めた(表1)。どのカーボンでも高い比表面積およびメソ孔容積が得られた。ただしCNCsuc-1250では、比表面積、メソ孔容積がわずかに低下していた。これは高温で炭化したことで炭素構造が密になったためと推測した。

各CNCsucでのEDLC充放電試験結果を図1aに、LiB充放電試験結果を図1bに示す。EDLC試験では炭化温度が

高いCNCほど6 A g⁻¹以上の高電流密度で高い電気二重層容量が維持されていた。

またLiB試験では、どの炭化温度のCNCでもグラファイトの理論容量である372 mAh g⁻¹よりも高い放電容量を示し、1000 mAh g⁻¹以上の放電容量を示すことがわかった。CNCsuc-750では初期放電容量が高いものの充放電を繰り返すと容量の顕著な低下が見られた。CNCsuc-950でも同様に充放電の繰り返しの伴い容量の低下が見られたのに対して、CNCsuc-1250では安定した放電容量を得ることができた。炭化温度が低いとスクロース由来の含酸素官能基が炭素構造内に残ってしまうため、充放電時にLi⁺が化学結合を伴う不可逆的に吸着するサイトとなると考えられる。一方、炭化温度を1250°Cとすると炭素構造内の含酸素官能基が除去されるため、炭素構造に由来する真の放電容量を示すようになったと推測した。

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」プロジェクト及び村田学術振興財団の支援を受けて行った。

表1 炭化温度の異なる CNCsuc の細孔構造と比表面積

メソポーラス カーボン	炭化温度 /°C	比表面積 /m ² g ⁻¹	メソ孔容積 /cm ³ g ⁻¹	メソ孔径 /nm
CNCsuc-750	750	1566	1.53	4.2
CNCsuc-950	950	1495	1.54	4.2
CNCsuc-1250	1250	1439	1.42	4.2

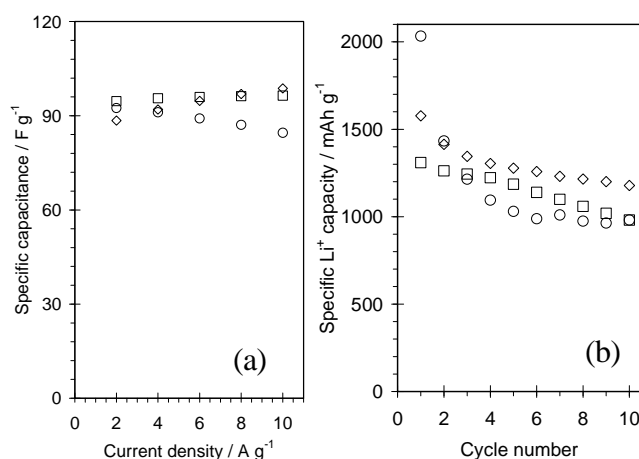


図1 (a) EDLC充放電試験での電流密度に対する充放電容量の変化。(b) LiB充放電試験(100 mA g⁻¹)での放電サイクル特性。○, CNCsuc-750; ◇, CNCsuc-950; □, CNCsuc-1250。

1) e.g., H. Zhou et al., *Adv. Mater.*, **15**, 2107 (2003).

2) S. Inagaki et al., *Chem. Lett.*, **38**, 918 (2009).

3) M. Tadokoro et al., *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **9**, 391 (2009).

4) F. Kleitz et al., *J. Phys. Chem. B*, **107**, 14296 (2003).

*窪田好浩, kubota@ynu.ac.jp, いながきとし・おいかわこうじ・やまもとけいすけ・よこおゆうき・くぼたよしひろ

(産総研) ○*蛭名武雄・手島暢彦・岩田伸一

1 緒言

エンジニアリングプラスチックの耐熱性及びガスバリア性能を向上させるため、層状珪酸塩(粘土)などがフィラーとして用いられてきた。粘土は耐熱性、耐薬品性、安全性、経済性の点で優れた材料であり、フィラーとしての添加効果は顕著である。ポリマークレーナノコンポジットはそのガスバリア性向上が認められ、関連する特許や論文は数多い。数年前ナノコンポジット系ガスバリア材料の特許を検索したところ、約 1600 件がヒットしたことを覚えている。食品包装フィルムなどとして実用化もされている。こちらについては成書を参考にいただきたい¹⁾。

マサチューセッツ工科大学のアーネスト・ハウザー教授は 1938 年に粘土による自立膜を報告している²⁾。想定される用途としては包装材料など、つまり紙の代替のようなものであった。Nielson の提案した、樹脂と粘土などの平板フィラーとの複合材におけるガスバリアに関するモデル³⁾より、アスペクト比の高い粘土を用いて、板状結晶の粘土主成分の膜を作るとバリア性の高いものができることが予想される(図 1)⁴⁾。全重量に対して粘土を 11%とした場合、ガスバリア性はもとの樹脂の 10 倍となり、粘土を 56%に増やすと、その値は 100 倍になる。さらに、

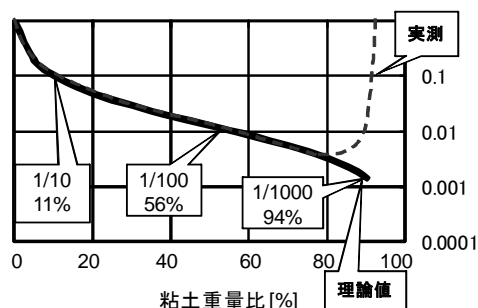


図1 粘土重量比とガス透過度比

粘土を 94%にすると、ガスバリア性はもとの樹脂の 1,000 倍になる。成膜性を有する粘土を主成分とすることで、自己組織化的に配向性膜を得ることができるのも有利な点である。また、耐熱性についても粘土のものに近づいていくことが予想される。しかし実際にはある粘土添加量から、ガス透過度が理論から離れていく。バインダー分が不足することにより、膜に亀裂、ピンホール等が発生し、ガスバリア性が急激に悪くなる。このバリア最大値をより粘土高濃度側にずらすためには粘土それ自体の成膜性を向上させること、及び/あるいは粘土膜の成膜方法をより洗練されたものにしなければならない。

2 ガスバリアの原理

2-1.他のガスバリア方法との比較

粘土膜と他の樹脂系材料との水蒸気バリア構造の

違いを図 2 に示す。ドライガスにおいても基本的に同じ考え方であるが、一般にドライガスと水蒸気に対する材料のバリア性は異なり、ガスの材料への溶解度の差として理解される。特に水蒸気バリアに関しては、最近の非常に高い水蒸気バリアレベルの要求に対して、単一の樹脂材料では対応ができず、無機層と有機層の多層バリア設計になっている。粘土膜は約1ナノメートルの厚みのシートの多積層によりガスバリアを実現するものである。そのため貫通孔ができにくく、ガスバリア材料として理想的な構造をしている。

2-2.成膜メカニズム

粘土膜のX線回折チャートには高次のものを含め一連のシャープな底面反射が観察され、ナノレベルで粘土結晶片が高配向して積層していることが分かる⁵⁾。また、粘土膜断面の電子顕微鏡像からも粘土の平板結晶が配向し充填していることが分かる。この構造が膜の柔軟性をもたらしていると考えられる⁶⁾。したがって、バインダーを用いない高温でも柔軟な膜を製造するためには、結晶配向性は重要な要素である。

3 性能

3-1. ドライガスバリア性

粘土膜はヘリウム、水素、窒素、酸素、空気ガスに対して高いドライガスバリア性を示すことを確認している。合成スメクタイト 85 重量部にポリアクリル酸ナトリウムを 15 重量部添加して製膜した膜の酸素ガスに対する室温におけるガス透過度は 0.1 cc/m² day atm 未満であり(30 マイクロメートル厚)⁴⁾、7-9 μm厚の通常食品包装に用いられるアルミホイルと同程度である。2009 年 10 月現在、ポリビニルアルコール、エチレン・ビニルアルコール系樹脂以上のガスバリア性を有するとされるアモルファスビニルアルコール系樹脂を含め、あらゆる樹脂系材料よりも高いドライ水素バリア性を有する。ただし、親水性のスメクタイト粘土を用いて作製される粘土膜は、

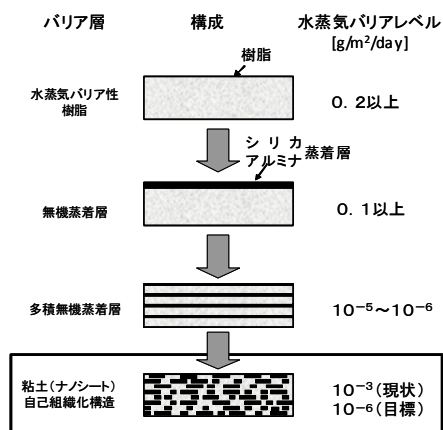


図2 バリア層構成と水蒸気バリアレベル

耐水性が低く、常に水和状態にある。そのためドラッグガスバリア性が優れているにも係らず、水蒸気バリア性が低いという問題があった⁴⁾。

3-2. 水蒸気バリア性

有機オニウムイオンなどを導入した有機化粘土を用いた透明粘土膜は、 $1\text{-}2\text{g/m}^2\text{ day}$ 程度まで水蒸気バリア性が改善している例がある。

Na 型スメクタイトの層間イオンをリチウムに交換し、加熱処理を行うことでスメクタイトを耐水化することが可能である。この現象は Hofmann-Klemen 効果⁷⁾と呼ばれ、古くからスメクタイト種の同定 (Greene-Kelly 法) に応用されている⁸⁾。この方法は、シリケートの八面体層へのリチウム移動が原因と理解されており、層電荷を低減したスメクタイトを調製する方法としても用いられている。層電荷低減の効果は、より高温・長時間で効果が高い。200℃以上で層電荷の低減が観察されると言われている。ポリイミドを 20 重量%バインダーとして添加し、350℃で 24 時間通常空気条件下で加熱処理した粘土膜において $10^{-3}\text{g/m}^2\text{day}$ オーダーの高い水蒸気バリア性を実現した例がある。

3-3. 耐熱性

粘土膜を熱分析すると、300℃までに吸着水およびシラノール基の脱水による重量減少を示す。また、700 から 800℃にかけて、粘土の結晶構造の変化に伴う重量減少が観察される。粘土膜のガスバリア性は有機物の分解温度を超えても低減しない場合がある。このことは有機物の添加量を低く抑えているために、有機物自身は分解するものの、有機物燃焼による粘土マトリックスの損傷が低く抑えられていることを示唆する。有機化粘土を用いて製膜する場合、通常用いられるアンモニウム系カチオンを用いると、250℃程度で Hoffmann 反応により着色するため、高耐熱性を実現するのが難しいという問題点があった。そのため、300℃以上の耐熱性を有する、ホスホニウム、イミダゾリウム系カチオンを用いた膜形成が試みられている^{9,10)}。

粘土膜中では、バインダーはバルク時よりも高い耐熱性を示すことがある。粘土自体に成膜性があれば、有機物を含まない膜も作製することができる。不純物を含まない合成粘土を用いて 550℃を超える耐熱性と、透明性を併せ持った膜ができることが確認されている¹¹⁾。

3-4. 光透過性

透明膜を作成するためには不純物を含まない合成粘土を用いなければならない。スメクタイトなどの粘土は固相合成法、水熱合成法などにより合成できる。また、市販の合成粘土でもバインダーを用いることによって自立膜が製膜可能であるものの、一般に合成粘土の成膜性は天然粘土と比較して劣る。したがって製膜に適した合成粘土の開発が重要である。合成粘土を用いた透明粘土膜の全光線透過率はほとんどが 90%以上である。ヘーズ値は 1 から 3%程度に低減している。紫外線透過性については、粘土が

紫外線をほとんど吸収しないため、一般の透明プラスチック膜よりも高い。

3-5. 柔軟性

粘土膜はそのほとんどがマンドレル試験で最小曲げ直径 10mm 以下である。ただし、バインダーを含まない高耐熱性粘土膜については、最小曲げ直径が 30mm 程度になる場合がある。その場合でも、緻密な薄板ガラスの曲げ直径(50 μm 厚で最小曲げ直径約 60mm)よりも柔軟である。これは、粘土膜中に細かい空隙があり、これが変形の歪を吸収するためと考えられる。

4 結論

ガスバリア材としては、環境・エネルギー関連用途が注目されている。例えば、原子力発電所にも実績のある高性能ガスケット¹²⁾、水素シール性を利用した燃料電池用シール材¹³⁾、水素タンク用ライナー¹⁴⁾太陽電池用バックシート¹⁵⁾等が期待されている。粘土ガスバリア膜技術の実用化例はあるものの、汎用素材として普及しているとは言いがたく、解決しなければならない問題もある。それらは、①壊れやすさの改善、脆弱性の改善、②低温耐水化、③生産コストの低減、④原料粘土の安定供給とコストの低減などである。これらの問題を解決するために、粘土サプライヤー、粘土膜サプライヤー、加工メーカー、ユーザー、公的研究機関研究者らが密接な連携を持って取り組んでいくことが求められる¹⁶⁾。

参考文献

- 1) 日本粘土学会編, 粘土ハンドブック第三版, p.607, 技報堂 (2009)
- 2) E. A. Hauser, D.S. Le Beau, J. Phys. Chem., 42, 961 (1938)
- 3) L. E. Nielson, J. Macromol. Sci. (chem.), A1, 929 (1967)
- 4) T. Ebina, F. Mizukami, Adv. Mat., 19, 2450 (2007)
- 5) H. Tetsuka et al., J. Mater. Chem., 17, 3545 (2007)
- 6) H.-J. Nam et al., Colloids and Surfaces A, 346, 158 (2009)
- 7) U. Hofmann, R. Klemen, Z. Anorg. Allg. Chem., 262, 95 (1950)
- 8) R. Greene-Kelly, Clay Miner. Bull., 5, 604 (1955)
- 9) 特開 2008-266124
- 10) 川崎加瑞範ほか, 第 53 回日本粘土科学討論会, 盛岡 (2009)
- 11) 横田弘ほか, 日本セラミックス協会 2009 年年会, 野田 (2008)
- 12) 蛭名武雄, 最新機械機器要素技術 4.4.4. アスベスト代替ガスケット, p. 479, エヌティー (2008)
- 13) 特願 2008-009101
- 14) 特願 2007-292659
- 15) 手島暢彦ほか, 第 53 回日本粘土科学討論会, 盛岡 (2009)
- 16) 蛭名武雄, Synthesiology, 1(4), 267 (2008)

* 蛭名武雄 022-237-3011 takeo-ebina@aist.go.jp
えびな たけお、てしま のぶひこ、いわた しんいち

(産総研) ○手島暢彦・*蛭名武雄・清住嘉道

1 緒言

現在、壁紙の多くは有機繊維やプラスチック等の有機物を基材として製造されている。それらに含まれる VOC 成分がシックハウス症候群などの原因物質の一つとして問題となっている。また、火災時の有害ガスの発生源になるなどの問題があった。そこで、製膜性に優れる粘土に天然ゼオライトを添加し、フィルムを試作し、その柔軟性・不燃性評価、および微細形状観察を行った。さらに壁紙としての空気環境清浄効果を評価するため、喫煙室における一酸化炭素、浮遊粉塵環境比較試験を行った。

2 実験

原料となる粘土は、それ自体の製膜性が優れる粘土を選択した。具体的には精製ベントナイト（クニミネ工業製、クニピア P）を選択した。添加するゼオライトは天然モルデナイト（新東北化学工業製、ゼオフィル CP、粒径 0.002mm 以下）を用いた。またバインダーとして、ε-カプロラクタム（和光純薬工業製）および、カルボキシメチルセルロースナトリウム塩（MP Biomedicals Inc. 製）を適宜加えた。製膜方法は、プラスチック容器に精製ベントナイト 70 重量部と天然モルデナイト 30 重量部を秤量する。そこへ蒸留水を加え、25℃にて 30 分間激しく振盪し、固液比約 5.14wt% の均一な分散液を得た。バインダーを加える場合は、一度粘土／ゼオライト水分散液を調製した後、そこへ添加して再度振盪分散させた。バインダーの全固体に対する重量割合は、5%とした。次に、真空脱泡装置により、脱気を行った。この分散液を真鍮製トレイ上に展開した。展開には、ステンレス製地べらを用い、スパーサーをガイドとして利用し、均一厚のペースト膜を成型した。ここで、分散液の厚みは 2 mm とした。乾燥は、25℃に保った強制対流型オープン内で一晩行い、乾燥後は真鍮製トレイから剥離して自立膜を得た。得られた自立膜の厚みは、約 100 μm であった。

3 結果

得られた膜の柔軟性を、マンドレル曲げ試験（ISO 1519）に従い行ったところ、直径 5 mm に曲げても、クラック等の欠陥は生じなかった。この膜を乾燥空気下にて TG-DTA 分析したところ、150℃程度までは膜に吸水している水の放出による質量減少が観察された。その以降は目立った質量減少は起こらず、発熱などの DTA ピークも観察されなかった。また膜の表面を電子顕微鏡で観察したところ、図 1 に示すようにゼオライトの粒子形状が観察され、多くのゼオライト粒子が膜の表面に露出しており、ゼオライトが十分な吸着性能を発揮できる状態であることを確認した。

不燃性を確認するため、膜を 5 cm 角に裁断して垂

直に固定し、その下端に炎を 3 分間当てたところ、膜の発泡が観察されたものの、膜自体が燃焼することはない、炎の煤が付着する程度の変化であった。

吸着性能は、実際の喫煙室に設置して試験を行った。作製した膜の裏面に両面粘着シート（日東電工製 No.510 無溶剤タイプ）を貼り付け、それをパテーションパネルに貼り付けて喫煙室内に設置した。粘着層と自立膜との密着性は良好で、表面をこすっても剥がれ落ちることはなかった。タバコ 5 本に点火し、燃え尽きたところを経過時間 0 分として測定を開始した。なお、測定中の室内は、循環ファンなどは停止し室内の攪拌は行わなかった。その結果を表 1 に示す。壁紙を設置した場合は、設置しない場合に比べて、おおよそ半分の時間で腐臭粉塵などが減少していることが確認された。

4 結言

今回開発した粘土／ゼオライト膜は、高い柔軟性、耐熱性、不燃性を有していることが確認された。耐熱性に関しては、230℃で熱分解等の劣化が起こらず、不燃性に関しては、炎を直接当てても、煤が付着する程度で、膜が燃焼することはない。添加したゼオライトは、一部が膜表面に露出しており、これにより吸着性能を発現していると考えられる。また、得られた膜の片面に粘着層を貼り付けることで、壁紙として使用でき、壁への施工性を有していることも確認した。

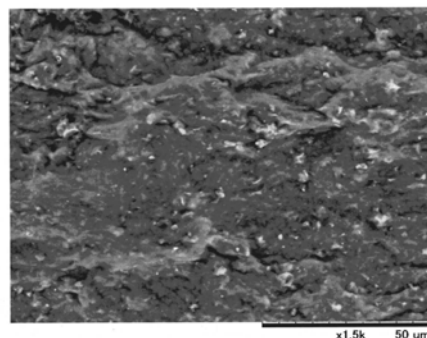


図 1 膜表面の SEM 画像

表 1 吸着試験

経過時間 [分]	壁紙無し		壁紙有り	
	浮遊粉塵	一酸化炭素	浮遊粉塵	一酸化炭素
0	1.1944	10	0.9800	9
20	0.4920	5	0.2648	2
40	0.2688	1	0.1200	<1

浮遊粉塵：mg/m³

一酸化炭素：ppm

参考文献

蛭名武雄ら、特開 2009-136832

*蛭名武雄 022-237-3011 takeo-ebina@aist.go.jp
てしまのぶひこ、えびなたけお、きよすみよしみち

PSA 法による CO₂ 分離回収シミュレーション

(名古屋大学) ○黒沼英明, 小林敬幸*, (JFE スチール) 斎間等

1. 緒言

鉄鋼業は, CO₂ 排出量で日本全体の約 15%を占める. その内の約 70%は, 高炉ガスを中心とした製鉄プロセスによるものである. CO₂ 排出量削減のための分離回収プロセスとして, Pressure Swing Adsorption (PSA) 法がある. PSA 法は, 圧力差により生じる吸着量差を利用して目的成分を分離する手法である.

本研究では, 高回収率および省エネルギーを目指した大規模での PSA 法の確立を目的とした. 今回の報告では, 上記した目的を達成するための前段階として, 数値解析によるアプローチを行い, 加圧吸着工程での層内挙動および吸着剤利用率を明確にした.

2. 数式モデルおよび検討内容

スケールアップにともなう圧力損失, ならびに吸着にともなう熱・密度変化を加味した流体解析を行った. 以下は考案した数式モデルである.

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = D_{bi} \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial z^2} - \frac{\partial(u\rho_i)}{\partial z} - \rho_{bulk} \frac{\partial q}{\partial t} \quad (1)$$

$$\rho_{gas} \frac{\partial u}{\partial t} = \mu_{gas} \cdot \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} - u_i \frac{\partial(u\rho_{gas})}{\partial z} - u \frac{\partial \rho_{gas}}{\partial t} - \frac{\partial P}{\partial z} \quad (2)$$

$$\{\epsilon_{bulk} \rho_{gas} C_{p-gas} + (1 - \epsilon_{bulk}) \rho_{ad} C_{p-ad}\} \frac{\partial T}{\partial t} = \quad (3)$$

$$k_{eff} \left(\frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) - \rho_{gas} C_{p-gas} \cdot \left(\frac{\partial(u_z T)}{\partial z} \right) - \rho_{bulk} \Delta H \frac{\partial q}{\partial t} \quad (4)$$

$$\frac{\partial q_i}{\partial t} = D_{si} \left(\frac{\partial^2 q_i}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q_i}{\partial r} \right) \quad (5)$$

$$q = f(P) \quad (6)$$

今回の検討では, 現象の簡略化のために, 高炉ガスを CO₂-N₂ 二成分とし, ゼオライト充填層に CO₂ を加圧吸着させ, CO₂ を選択的に分離する. 解析結果として, 充填層長さ (今回の条件では 500mm) に対する吸着剤利用率の算出および層内圧力挙動を考察した.

3. 結果

Fig.1 に, 各層内位置 (入口近傍, 層中心, 出口近傍) での経過時間に対する吸着剤利用率および層内圧力を示す. この結果より, 層内の圧力損失が大きく, 約 80 秒遅れて層内後方の圧力が上昇し始める. また, それと同時に吸着剤利用率も低下する. 入口近傍においては時間によらず吸着剤利用率が約 43~

47%と一定であることから, 約 80 秒間吸着させるのが最も吸着材利用率がよいことがわかる.

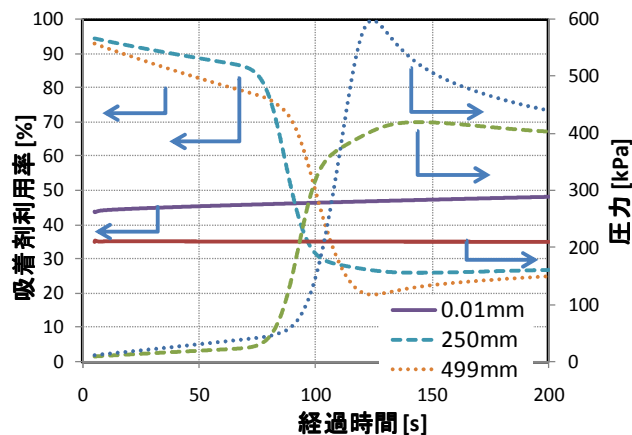


Fig.1 経過時間に対する吸着剤利用率および圧力

4. 結言

作成したプログラムを用いて温度変化を含めた層内挙動を明確にした. 今後は, 多成分系へと拡張していく. また解析の妥当性を得るための実験も行う.

本研究は, 新エネルギー・産業技術総合開発機構の平成 20~22 年度の委託業務である「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.

[文字]

t	時間	[s]	D_{bi}	相互拡散係数	[m ² /s]
z	層長さ	[m]	D_{si}	細孔内拡散係数	[m ² /s]
ρ	密度	[kg/m ³]	k_{eff}	有効熱伝導度	[W/(m・K)]
u	層内速度	[m/s]	i	各成分	[-]
T	層内温度	[K]	μ_{gas}	粘度	[Pa・s]
q	吸着量	[kg/kg-ad]	ϵ_{bulk}	空隙率	[-]
P	層内圧力	[Pa]			
C	熱容量	[J/(kg・K)]			

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

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

黒沼英明 (くろぬまひであき)

小林敬幸 (こばやしりのりゆき)

斎間等 (さいまひとし)