

ゼオライト P 中の Na および K クラスターの 光学的・磁氣的性質

(^A阪大理, ^Bマレーシア工科大) ○中野岳仁^{A*}, 森朝文也^A, Gayan Prasad Hettiarachchi^A,
西田憲史^A, Pham Tan Thi^A, Mohd Nazlan Mohd Muhid^B, Halimaton Hamdan^B, 野末泰夫^A

1. はじめに

ゼオライトにゲストのアルカリ金属原子を吸蔵することにより、アルカリ金属ナノクラスターを作成できる。例えばゼオライト Y では、Na 金属を希薄に吸蔵することにより、図 1 (a) に示したような Na_4^{3+} クラスターが β ケージ中に形成される[1]。ここでは、ゲストの 1 個の s 電子が 4 個の Na^+ イオンに共有されており、ケージに閉じ込められている。またその他に、種々のゼオライト中に高密度にアルカリ金属クラスターを作成すると、s 電子による磁気秩序や、絶縁体=金属転移などの興味深い物性が発見されてきた。本研究では、ゼオライト P (GIS 構造) 中に Na および K クラスターを初めて作成し、その光学的・磁氣的性質を調べた。

2. 実験方法

ゼオライト P はマレーシア工科大学において、粉殻の灰をシリカ源として合成されたものを用いた。Si/Al 比は 1.05 で、 Na^+ イオンを含んでいる。単位格子当たりの化学組成は $\text{Na}_{7.8}\text{Al}_{7.8}\text{Si}_{8.2}\text{O}_{32}$ である。これを Na-P と呼ぶことにする。単位格子には後に述べるケージが空間として 4 個含まれる。Na-P 粉末を真空中で 500°C に加熱することにより完全に脱水した。蒸留した Na 金属と共に石英ガラス管に封入し、150°C に加熱することにより Na を Na-P に吸蔵した。また、これとは別に、Na-P を KCl 水溶液に浸してイオン交換することにより、K-P ($\text{K}_{7.8}\text{Al}_{7.8}\text{Si}_{8.2}\text{O}_{32}$) を得た。K-P を脱水し、K 金属を吸蔵した試料も作成した。作成した試料の光学スペクトルを 0.3–6 eV の範囲で、また、ESR スペクトルを X バンドのマイクロ波を用いて測定した。

3. 結果と考察

Na-P に Na 金属を希薄に吸蔵させた試料の ESR スペクトルには、13 本の等間隔な超微細構造が明瞭に観測された。これは Na-Y の場合と同様に Na_4^{3+} クラスターが形成されていることを意味する。超微細構造の間隔は 30.8 Oe であり、Na-Y 中の Na_4^{3+} クラスターでの値 32.1 Oe に近く、クラスターの s 電子の広がりも同程度であることを意味する。P のケージの対称性を考慮すると、図 1 (b) のような構造が期待される。Y とはケージの構造が全く異なっているにも拘わらず、極めて似通ったクラスターが形成されるのは意外であるが、光吸収スペクトルには顕著な違いが現れた。図 2 に示したように、Na-Y (一点鎖線) では約 2.4 eV にほとんどの振動子強度が集中している。この励起はクラスターの 1s-1p 遷移に相当し、電子が β ケージ内に強く閉じ込められていることを示している。一方、Na-P (実線)

では約 2.4 eV だけではなく、非常に幅広い光吸収が見られる。これは励起状態の波動関数が広がっているためと考えられる。つまり、基底状態においては Na^+ イオンの強い電子格子相互作用のためにケージのサイズや形状にあまり依存しない Na_4^{3+} クラスターが安定化されたが、励起状態においては P のケージの 8 員環の大きな窓を反映して、s 電子の波動関数が広がったと考えられる。一方、K を希薄に吸蔵した K-P では基底状態においても大きな違いが見られた。ESR スペクトルには 10 本の超微細構造が観測されたが、その間隔は狭い。また、図 2 (破線) に示したように、光吸収の最低エネルギーは約 1.3 eV であり、かなりレッドシフトしている。これらの結果は、基底状態の波動関数もかなり広がっていることを示している。また、K 原子の吸蔵量をケージ当たり 1 個程度まで増やすと、金属に特有の Dyson 型の ESR スペクトルが観測され、絶縁体=金属転移が起こることが分かった。

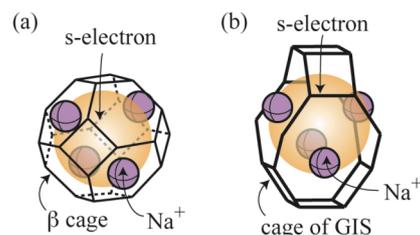


図 1. (a) β ケージ中および (b) ゼオライト P (GIS 構造) のケージ中の Na_4^{3+} クラスターの模式図。

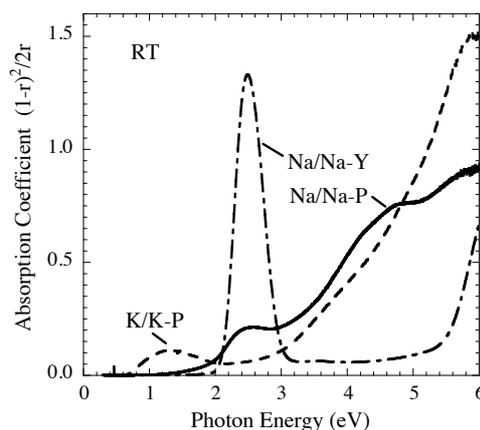


図 2. Na を希薄に吸蔵した Na-P と Na-Y および、K を希薄に吸蔵した K-P の光吸収スペクトル。

[1] J. A. Rabo *et al.*, Disc. Faraday Soc. **41** (1966) 328.

*中野岳仁, nakano@phys.sci.osaka-u.ac.jp

なかのたけひと, もりあさふみや, ガヤン・ブラサド・ヘッティアラッチ, にしだよしふみ, ファム・タン・ティ, モッド・ナズラン・モッド・ムヒド, ハリマトン・ハムダン, のずえやすお

ニオブ酸ナノシート液晶の電場による配向と光反応

(¹ 東農工大 院 BASE, ² 九工大 院 工)

○南野 佳宏¹, *中戸 晃之^{1,2}

1. 緒言

無機層状結晶が溶媒中で剥離することで生じるナノシートのコロイドは、液晶を形成する（以下ナノシート液晶と呼ぶ）。ナノシート液晶は、無機材料が持つ熱・化学的安定性、光応答性、触媒能などの機能と液晶の性質を生かした応用が期待される。液晶は外場により容易に構造が変化する。ナノシート液晶についても外場による構造の形成が期待される。我々は層状半導体であるニオブ酸塩が剥離して形成されるニオブ酸ナノシートの液晶の電場配向について検討を行い、ナノシートはシート表面と電場とが平行になるよう配向することを見出した¹⁾。この性質を利用して、ナノシート液晶に様々な構造を形成させられると期待できる。本研究では、電場印加時に重力を加味することで、ナノシートの配向様式が異なる構造の形成を試みた。

2. 実験

六ニオブ酸塩 ($K_4Nb_6O_{17}$) 単結晶とプロピルアンモニウムイオンの水熱反応によりニオブ酸ナノシートのコロイド試料を得た。2枚のITO電極にフィルムスペーサーを挟んで張り合わせ作製したITOセルにコロイド試料を注入し、交流電場を印加した。このとき、ITOセルの配置（フラットとアップライト; Fig. 1 a)）を変えることで、試料に加わる重力の向きを変化させた。ナノシートの配向は、偏光顕微鏡により観察した。

3. 結果と考察

ITOセルに注入したコロイド試料の偏光顕微鏡写真をFig. 1に示す。試料を注入した直後 (Fig. 1b) は、ほとんど複屈折を示さなかった。セルをフラットな配置で2時間以上静置した試料では、全体に複屈折を示す部分が分布していた (Fig. 1c)。これは液晶ドメインの成長を意味する。

コロイド試料に電場を印加すると、複屈折を示す領域が増加した (Fig. 1d-f)。これはセル表面に垂直に配向したナノシートの増加を意味しており、ナノシートがシート表面と電場とが平行になるよう配向したことを示す。

2時間以上静置した試料に対して、セルをフラットのまま電場を印加すると、網目状のテクスチャが形成された (Fig. 1e)。これは、さまざまな方向を向いた液晶ドメインの存在を示唆する (Fig. 1e 左下)。一方セルの配置をアップライトに変えて電場を印加した場合、重力と平行な縞状のテクスチャが形成された (Fig. 1f)。これは、ナノ

シート表面の法線方向が揃ったことを意味しており、ナノシートがシート表面を電場と重力との両方に平行に配向したことを示唆する (Fig. 1f 左下)。以上の結果から、電場を印加するタイミングや重力が印加される向きを変えることで、ナノシートの配向様式が異なる構造を構築することができたと言える。

また、構造制御したニオブ酸のナノシート液晶中の色素の光触媒分解についても報告する予定である

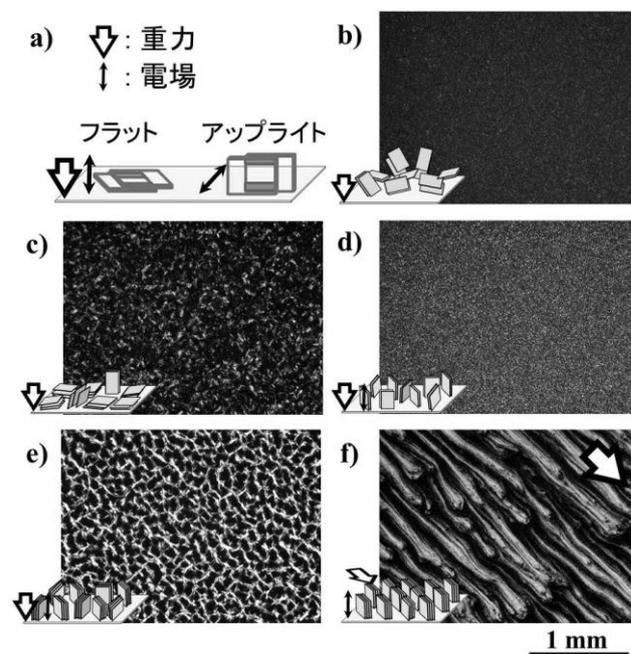


Fig. 1 a)ITOセルの配置の模式図。 b-f)ニオブ酸ナノシート液晶の偏光顕微鏡写真 b)注入直後と c)フラットで2時間静置後, d)注入後すぐフラットで電場印加, フラットで2時間静置後 e)フラットで, f)アップライトに変えて電場印加

4. 文献

- 1) T. Nakato, K. Nakamura, Y. Shimada, Y. Shido, T. Houryu, Y. Iimura, and H. Miyata, *J. Phys. Chem. B*, **2011**, 115, 8934

*中戸 晃之.

Fax: 093-884-3308

E-mail: nakato@kyutech.ac.jp

のうの よしひろ, なかと てるゆき

有機鋳型法を用いた規則性メソポーラスカーボンの合成と構造制御

(阪大基工) ○三留敬人・江頭靖幸・西山憲和*

【緒言】

規則性メソポーラスカーボンは、規則的に配列した均一なメソ細孔を持つカーボンであり、比表面積や細孔容積が大きく、さらに化学的安定性、電気伝導性を持つといった特徴を有している。このため、新規な吸着剤、触媒担体、分離膜、電極材料への応用が期待されている。

本研究室では、鋳型剤としてトリブロックコポリマー Pluronic F127 を用いて、有機-有機相互作用を利用する有機鋳型法を開発している。本研究では、前駆溶液中のカーボン源に対する有機鋳型剤 Pluronic F127 の混合比を変化させることにより、メソ構造を制御し、またその組成を求めることによって、構造変化のメカニズムを解明した。

【実験】

有機鋳型剤としてトリブロックコポリマー Pluronic F127、カーボン源としてレゾルシノール(R)-ホルムアルデヒド(F)を用いて前駆溶液を調製した。前駆溶液の組成比は質量比 R : F : EtOH : HCl : H₂O : F127 = 1.32 : 0.44 : 8 : 0.11 : 1.4 : x (x=0.1~2.4)とした。30°Cで3日間攪拌し、黄色の沈殿物を得た。溶液および沈殿物を分離し、それぞれを乾燥・乾固させ粉末状サンプルを得た。それぞれのサンプルの熱重量分析(TGA)を行い、組成について考察した。

また、沈殿物は窒素雰囲気下 800°C で炭化処理を行い、メソポーラスカーボンを得た。

【結果・考察】

全仕込み量(RF+F127)(a)および沈殿物の質量(b)を仕込み量比(質量比)F127/RF に対して Fig. 1 にプロットした。よって、(a)と(b)の差は溶液中に残存した未反応 RF あるいは F127 の質量である。F127/RF=0.7~1.0 の範囲では、(a)と(b)の差が小さく、仕込んだ原料のほとんどが有機複合体(沈殿物)に取り込まれる、つまり高い収率で樹脂を得られることが分かった。

図中 A の領域における溶液内残存物質は、TGA 分析により、RF 樹脂であることが分かった。つまり、領域 A では、仕込んだ F127 は全て有機複合体(沈殿物)に取り込まれ、過剰な RF は未反応のまま、溶液に残存することが分かった。一方、図中 B の領域における溶液内残存物質は、F127 であることが TGA 分析により分かった。

また、Fig. 1 に示すように F127/RF 質量比が 0.23~0.46 では、1次元 hexagonal 構造のメソポーラスカーボン(COU-1)が得られ、0.68~1.36 では、3次元 wormhole-like 構造のメソポーラスカーボン(COU-2)が得られることが分かった。

質量測定の結果を基に、F127、1分子あたりに水素結合したレゾルシノール(R)の分子数を Fig. 2 にプロットした。COU-1 では 140~200 個のレゾルシノール

分子と、COU-2 では 90~130 個のレゾルシノール分子と結合していることが分かった。

界面活性剤集合体の相変化の際の構造を決定する因子として g 値と呼ばれるパッキングパラメーターがある。Fig. 3 に模式図を示す。これは界面活性剤の長さ、体積、および親水部の面積から算出されるものであるが、本研究では、RF-F127 複合体に適用した。F127 の仕込み量を増やすと、F127 に水素結合するレゾルシノールの分子数が減少する。つまり、F127 の両端部分に結合した分子数が減るため、複合体として考えた場合の g 値は増加する。そのため、F127 を増やすと hexagonal 構造よりも、3次元構造をとりやすくなったと考えられる。

【結言】

パッキングパラメーターの値を変化させることで、メソ構造体の構造を制御できることが分かった。

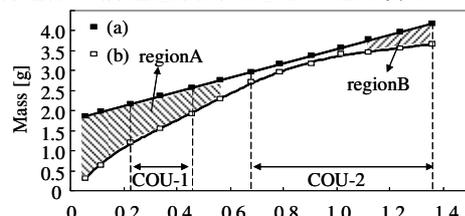


Fig. 1 Plots of the mass of (a) (RF+F127) in the precursor solutions, and (b) precipitated RF-F127 composite.

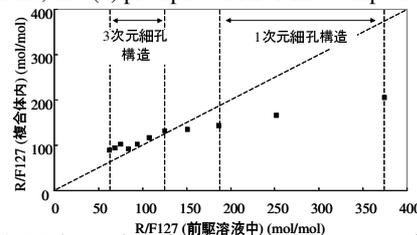


Fig. 2 Molar ratio of R/F127 in the composite as a function of the mass ratio of F127/RF in the precursor solutions for COU-1 and COU-2.

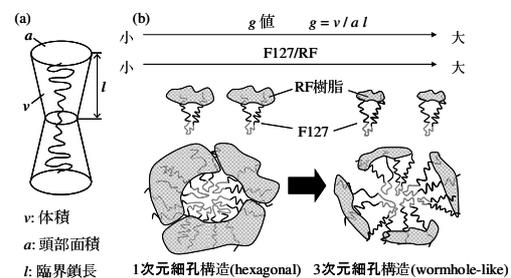


Fig. 3 (a) Modified packing parameter g for a RF-F127 composite (b) Schematic representation of the relationship between structure of RF-F127 self-assembly and packing parameter g value.

西山憲和* TEL & FAX : 06-6850-6255

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

みとめたかひと・えがしらすゆき・にしやまのりかず

メソポーラスカーボンの調製と電気二重層キャパシタ特性

(関大工) ○ 松井 孝友・田中 俊輔*・三宅 義和

1. 緒言

規則性多孔性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。また、絶縁体であるシリカとは異なり、メソポーラスカーボンは骨格に導電性を付与できることから、電気化学的に制御する応用への展開が期待されている。

これまで有機-有機相互作用を利用することで、メソポーラスカーボン合成の手順を簡略化し、その形態および構造の制御に取り組んできた。この合成の基本コンセプトは、易分解性高分子を鋳型として、熱硬化性の炭素構成成分との複合体形成とそれに続く鋳型除去および炭化によるメソ孔生成にある。本研究では、複合体の合成条件や炭化条件の違いから導かれる構造および物性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

2.1 メソポーラスカーボンの調製

レゾルシノールおよびフロログルシノールを水、エタノールに加えて溶解させた後、5 M 塩酸を添加し 15 分間攪拌した。Pluronic F127 を加え、さらに 15 分間攪拌した後、37 wt%ホルムアルデヒド溶液を添加し、室温で所定の時間静置した。その後、二層に分離した沈殿物の下層部を取り除き、100 °C で 1 時間前乾燥させた後、800 あるいは 1000 °C で 3 時間炭化処理を行った。前駆体溶液のモル比は 6 Resorcinol : 2 Phloroglucinol : 40-400 EtOH : 80 H₂O : 0.2 HCl : 0.04 Pluronic F127 : 18 Formaldehyde とした。

2.2 CV 測定

調製したメソポーラスカーボン (80wt%) に導電剤としてトーカブラック (東海カーボン) (10wt%)、粘結剤として PTFE (ダイキン製) (10wt%) を加えて混練し、10 × 10 mm (10-20mg) になるように圧延し作製した。電池充放電装置 (北斗電工 HX5000) を用いて、CV 測定を行った。測定には三極式セルを使用した。電解液には 1M H₂SO₄ および 0.5 M ET₄NBF₄/PC を用いた。

3. 結果と考察

前駆溶液の EtOH/water 比を増加させることにより、メソポーラスカーボンの構造周期性は短距離 short-range order (SRO; EtOH/water = 1.3) から中距離 medium-range order (MRO; EtOH/water = 2.5)、長距離 long-range order (LRO; EtOH/water = 5.0) へと変化することがわかった。EtOH/water 比を変化させて調製したメソポーラスカーボンの面間隔、比表面積、細孔径、

細孔容積および静電容量を Table 1 に示した。細孔径の増大は、EtOH が界面活性剤集合体に可溶化することにより疎水部が膨潤したためであると考えられる。

SRO および MRO 構造に比べて LRO 構造を有するカーボンが高い静電容量を示すことがわかった。また、すべてのカーボンにおいて、高温で炭化することにより、静電容量が向上することがわかった。

Table 1 カーボンの構造特性とキャパシタ容量

EtOH/water (carbonization)	D_{pore} /nm	S_{BET} /m ² g ⁻¹	V_{T} /cc g ⁻¹	V_{meso} /cc g ⁻¹	V_{micro} /cc g ⁻¹	C /F g ⁻¹
1.3 (800 °C)	5.2	510	0.36	0.15	0.21	14
2.5 (800 °C)	5.7	640	0.57	0.33	0.24	69
5.0 (800 °C)	6.1	550	0.55	0.33	0.22	94
1.3 (1000 °C)	4.4	480	0.31	0.11	0.20	40
2.5 (1000 °C)	5.1	510	0.44	0.23	0.21	86
5.0 (1000 °C)	6.1	540	0.55	0.33	0.22	98

メソポーラスカーボンのインピーダンス測定を行ったところ、ナイキスト線図の高周波数域 (分布定数域) における半円弧および低周波数域 (集中定数域) における虚数軸と平行な軌跡を確認することができ、電荷移動およびイオン拡散抵抗について以下の考察を得た。

- 1) 高温炭化により電荷移動抵抗が低減される。
- 2) メソ細孔の連続性の発達により電荷移動抵抗ならびにイオン拡散抵抗が低減される。

電気化学的手法により、細孔のアクセシビリティ・連続性の高い構造の構築と良好な電気伝導性を有する骨格構造 (グラファイト化) がキャパシタの高容量化を可能にすることを実証した。

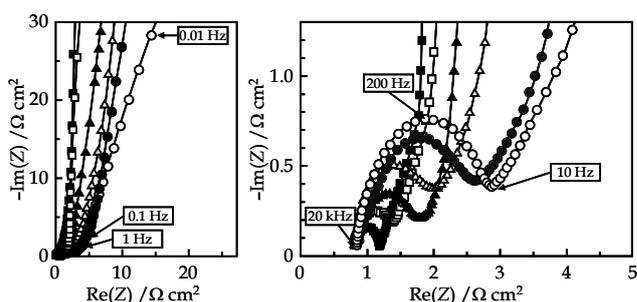


Fig. 1 Nyquist diagrams of the mesoporous carbons prepared at EtOH/water of 1.3 (circles), 2.5 (triangles) and 5.0 (squares). Carbonization temp. = 800 (open symbols) and 1000 °C (closed symbols).

【参考文献】 Tanaka S. et al., *Carbon* 47 (2009) 2688.

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

E-mail: shun_tnk@kansai-u.ac.jp

まついたかとも・たなかしゅんすけ・みやけよしかず

ゼオライト鋳型炭素の構造とエネルギー貯蔵材料としての応用

(東北大多元研) ○京谷隆*・西原洋知

1. 緒言

ゼオライトは均一で規則的な細孔構造を有し、吸着剤、触媒、触媒担体として広く利用されている。ゼオライトのような規則的な細孔をもつ物質を炭素で作ることは、多くの炭素研究者の夢であるが、通常の賦活法ではこのような炭素を作ることは不可能である。しかし、鋳型法を使えばこの夢を叶えることができる。Fig. 1にあるように、Y型ゼオライトの細孔内に炭素前駆体を導入し、熱処理を行って炭化させることで、ゼオライトの規則構造

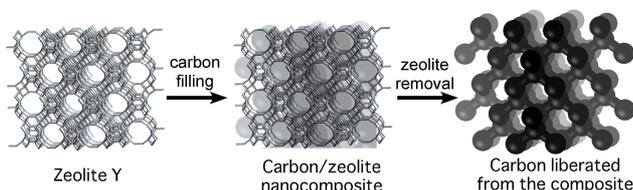


Fig. 1 Synthesis process of zeolite templated carbon using zeolite Y as a template.

が転写された炭素が得られる^{1,2)}。この炭素（ゼオライト鋳型炭素, ZTC (zeolite templated carbon)）はゼオライト結晶の穴の部分炭素で、ゼオライトの骨組みの部分炭素の穴となった構造をしており、ゼオライトの規則構造がちょうどネガポジ反転して炭素に写し取られていると考えてよい。ZTCは4000 m²/gもの大きな比表面積を有し、しかも細孔サイズは約1.2 nmで均一である。このようなユニークな構造のため、ZTCはスーパーキャパシタの電極材や水素吸蔵材料などのエネルギー貯蔵材として高い性能を示す。本発表ではZTCの分子構造とスーパーキャパシタと水素吸蔵への応用について述べる。

2. ゼオライト鋳型炭素の分子構造

我々は、透過型電子顕微鏡をはじめ、X線回折、固体¹³C核磁気共鳴、ラマン分光等の分析手法を駆使し、ZTCの分子構造をほぼ同定した³⁾。Fig. 2にZTCの分子構造モデルを示す。ZTCには通常の炭素材料にみられるグラフェンシートの積層構造は存在せず。グラフェンシート1層で炭素骨格が構成されている。このため、グラフェンシートの両面が表面として機能する。さらに、この炭素骨格は大量のエッジ面を持

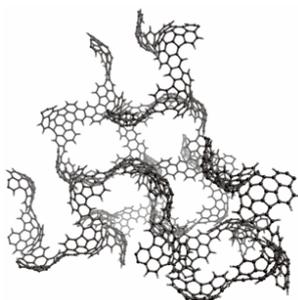


Fig. 2 A possible molecular structure of ZTC.

つため、ZTCは無限に広い（すなわちエッジが無い）グラフェンシート両面の理論比表面積である2630 m²/gを大幅に上回る約4000 m²/gもの大きなBET表面積を示す。ZTCの細孔はゼオライト骨格であった部分が空間となって形成されるため、細孔径分布は極めてシャープであり、1.0~1.5 nmの範囲にある。すなわち、ZTCはメソ孔を持たない完璧なマイクロ多孔質炭素である。さらに、ZTCは約1.8 cm³/gものマイクロ孔容積を有する。ZTCは炭素材料としては間違いなく世界最大の比表面積とマイクロ孔容積を有する多孔質炭素である。

3. ZTCの電気化学キャパシタへの応用

電気化学的キャパシタは二次電池と比較して充電・放電を迅速に行うことが可能なため、瞬間的な電気の入出力を必要とする用途への応用が期待されている。キャパシタの電極材料として一般には活性炭が用いられているが、その細孔構造は複雑で入り組んでいるため電解液イオンの移動抵抗が大きく、出力特性が制限される。そこで、均一で規則的なマイクロ孔をもつZTCを電極として応用した。電解液として1 M Et₄NBF₄/propylene carbonateを用い、3極式セルにより25°Cでキャパシタ特性を測定した⁴⁾。比較としてマイクロポーラスな活性炭である活性炭素繊維(A20)とアルカリ賦活炭(MSC30)の性能も測定した。ZTCと活性炭の体積あたりの容量を電流密度に対してプロットしたものをFig. 3に示す。ZTCとこれら活性炭の体積あたりの容量は60~90 F/cm³と極めて大きい。

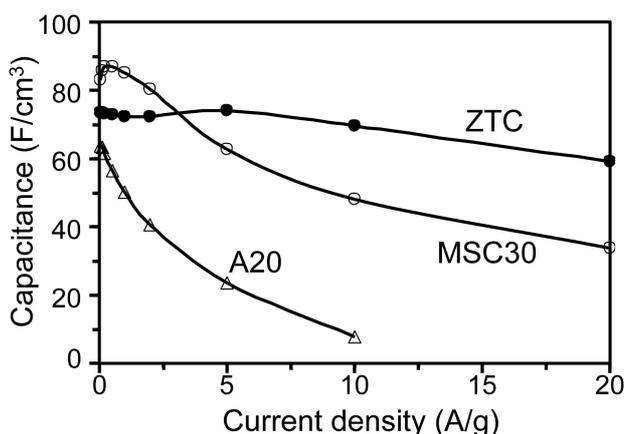


Fig. 3 Volumetric capacitance versus current density measured by a three-electrode cell in 1 M Et₄NBF₄/propylene carbonate.

また、従来の常識では、マイクロ孔しか持たないZTCでは、A20の場合のように、イオンの移動抵抗が大きくレート特性が低いと予想される。しかしFig. 3に示すように、

ZTC のレート特性はメソ孔を含む活性炭 MSC30 をも上回っている。これは、直径 1.2 nm の細孔が整然と配列し、かつ連結しているため、細孔サイズが小さくても ZTC 粒子内部におけるイオンの移動抵抗が極めて小さいためである。

水系での ZTC のキャパシタ性能を 1 M H₂SO₄ を電解液として評価した。この場合も MSC30 を比較試料として用いた。各試料の 1 および 2 サイクル目のボルタモグラムを Fig. 4 に示す。MSC30 は通常の活性炭に典型的な矩形

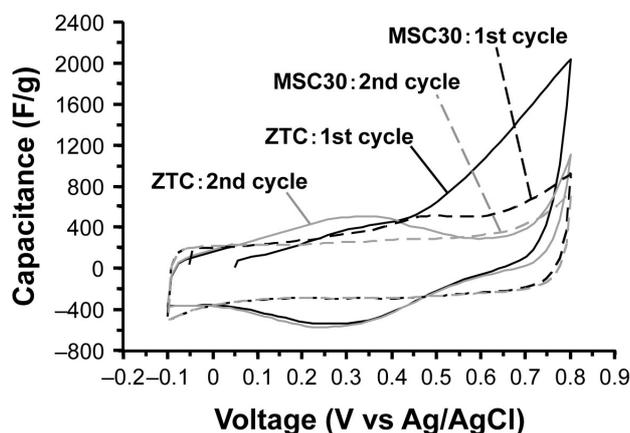


Fig. 4 Cyclic voltammograms for ZTC and MSC30 at a sweep rate of 1 mV/s in 1M H₂SO₄.

のパターンを示すのに対し、ZTC は 1 サイクル目の 0.4 V 以上で大きな酸化電流が確認できる。この酸化電流は 2 サイクル目のボルタモグラムでは消失し、代わりに 0 ~ 0.6 V にかけて酸化側と還元側にブロードなピークが表れた。ZTC の 1 サイクル目の大きな酸化電流は ZTC の大量のエッジ面が酸化されたためであり、2 サイクル目のブロードなピークは酸化によって導入されたキノン基による疑似容量に由来するものである。定電流充放電測定により得られた ZTC の容量は 511 F/g にも達し、炭素系材料の中では最大の容量を示した。

4. ZTC の水素吸蔵材料としての応用

燃料電池自動車の実用化に向け、自家用車向けの水素貯蔵デバイスの開発が急務である。様々な貯蔵方式の中で水素吸蔵材料を用いる方式に期待が寄せられているが、その中で吸着系材料は水素の脱離が容易であり、耐久性も極めて高いという特徴をもつ。しかし、吸蔵量が低いのが唯一の欠点である。吸着系材料の室温における高圧水素吸蔵量は、材料の比表面積と細孔径に影響を受ける。比表面積が大きく、水素吸蔵に適した細孔径のみを有するような多孔質材料が理想的である。そこで、表面積の極めて高い ZTC を用いて 30 °C で 34 MPa の水素吸蔵量を測定した⁵⁾。その結果を Fig. 5 に示す。比較のため MSC30 (表面積 2680 m²/g) の結果も併せて示す。MSC30 では 10 MPa を越えたあたりで吸着量の増加が鈍化し、20 MPa 以降では頭打ちになっている。一方、ZTC では 10 MPa 以上の圧力領域でも吸着量が増加し続けており、最

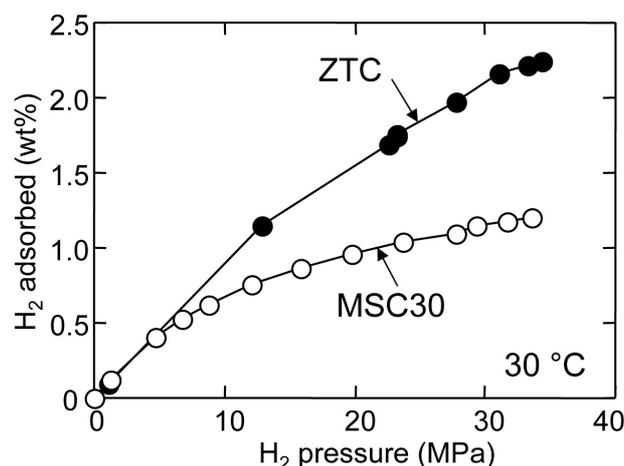


Fig. 5 H₂ adsorption isotherms for ZTC and MSC30.

終的に吸着量は 34 MPa で 2.2 wt% にまで達している。これは、我々の知る限り純炭素材料では最高の値である。ZTC がアルカリ賦活活性炭に比べて高い吸着量を示す理由は、Fig. 2 で示したように、高圧領域で有利な直径 1.2 nm の細孔のみをもつためと考えられる。

最近、我々は水素分子のスピルオーバー現象を利用することで、ZTC の水素吸蔵量の向上を試みている。そこで、スピルオーバー現象の発現のため粒径 1~3 nm の Pt ナノ粒子を ZTC に担持し、30 °C における水素吸蔵特性を調べた。Pt 担持 ZTC の BET 表面積は 3410 m²/g であり、この ZTC の値 (3800 m²/g) より若干低下した。したがって、物理吸着量は Pt 担持 ZTC の方が小さいはずである。しかし、10 MPa における水素吸蔵量は Pt 担持により 0.87 wt% から 0.95 wt% に増加した。測定誤差 (±0.03 wt%) を考慮しても、これは有意な差である。また、Pt 粒子の代わりに、配位子により安定性を調整した Pt 錯体を担持した ZTC を水素に接触させると、低温でも還元されて白金ナノクラスターが高分散し、高いスピルオーバー貯蔵量を示すことを見出した。本発表ではこれらの結果についても報告する

参考文献

- [1] Z.-X. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Commun.*, 2365 (2000).
- [2] Z.-X. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.*, **13**, 4413 (2001).
- [3] H. Nishihara, Q.-H. Yang, P.-X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J. M.D. Tascón, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, *Carbon*, **47**, 1220, (2009).
- [4] H. Itoi, H. Nishihara, T. Kogure, T. Kyotani, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 1165 (2011).
- [5] H. Nishihara, P.-X. Hou, L.-X. Li, M. Ito, M. Uchiyama, T. Kaburagi, A. Ikura, J. Katamura, T. Kawarada, K. Mizuuchi, T. Kyotani, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 3189 (2009).

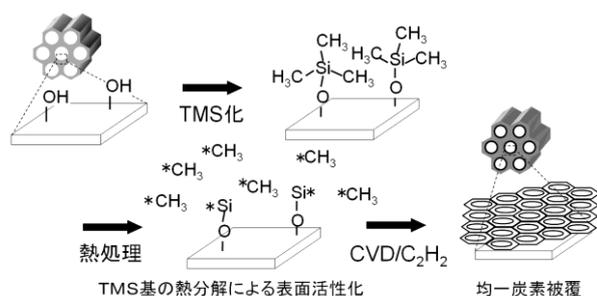
* 京谷 隆 E-mail: kyotani@tagen.tohoku.ac.jp

CVD 法によるメソポーラスシリカの細孔内壁への均一炭素被覆

(東北大多元研) ○ 干川 康人*・込山 拓・Castro Muniz Alberto・京谷 隆

1. 緒言

メソポーラスシリカは、表面を薄い炭素膜で被覆することで、高比表面積と大細孔容積を保ったまま、耐薬品性と導電性が付与された機能性材料に変えることができる。化学気相蒸着 (CVD) 法は、炭素被覆量の制御がしやすく、かつ一度に大量に処理できることから工業的に優れているが、シリカ表面には炭素が堆積しにくいいため、適用は困難であった。そこで本研究では、シリカ表面に修飾したトリメチルシリル (TMS) 基の熱分解に伴う表面活性化を利用することで、CVD 法によるメソポーラスシリカの均一炭素被覆を試みた (Scheme 1)。



Scheme 1 Mechanism of uniform carbon coating on trimethylsilylated mesoporous silica by CVD method.

2. 実験

ヘキサメチルジシロキサンを含む酸性溶液下でメソポーラスシリカ (FSM16) 粉末を混合し、TMS 化した各サンプル (TMS-FSM16) を調製した。これらのサンプルを 600 °C、1 vol% C₂H₂ を含む窒素ガス流通下で 90 ~180 分間 CVD 処理を行った。被覆された炭素担持量は空気流通下の熱分解重量分析の重量減少量から算出した。

3. 結果と考察

FSM16 及び TMS-FSM16 の CVD180 分後の炭素担持量はそれぞれ 2.6wt%、39.5wt% であった。従って TMS 化することで CVD による炭素堆積活性は飛躍的に高まる (約 15 倍) ことが示された。炭素堆積量は CVD 時間に比例して増加することから、被覆量の制御は容易であった。CVD 後 TMS-FSM16 に 24.6wt% の炭素堆積した試料 (C-FSM16) の窒素吸着測定結果を Fig. 2 に示す。C-FSM16 のメソ孔のピーク強度は減少し、ピーク位置は 4.0nm から 2.0nm へシフトしていた。従って、炭素は規則的なメソ孔サイズ分布を維持したまま、メソ孔内に均一に被覆されたことが分かった。炭素被覆前後のピーク

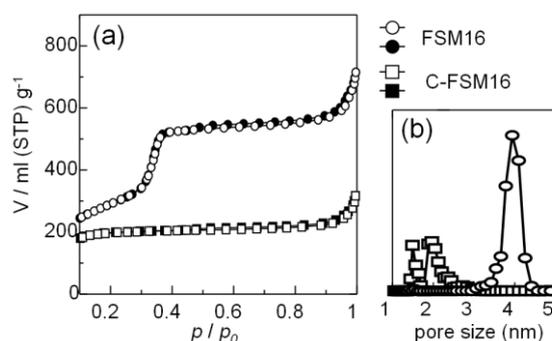


Fig. 1 (a) Nitrogen adsorption-desorption isotherms and DFT pore size distribution curves of (b) FSM16 and C-FSM16; Open symbols and filled symbols denote adsorption and desorption, respectively.

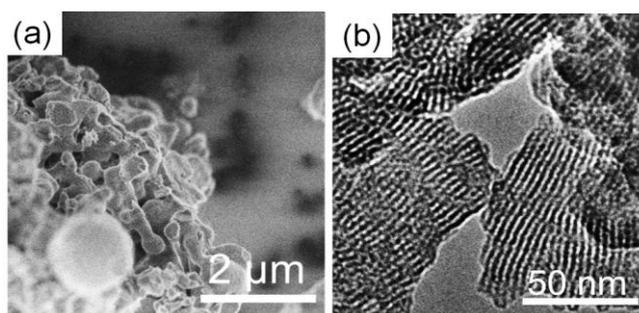


Fig. 2 (a) SEM and (b) TEM images of C-FSM16.

位置の比較により、C-FSM16 は 1.0 nm の炭素で被覆されたと考えられる。また、Fig.2(a)の C-FSM16 の SEM 像より、粒子形態は炭素被覆前と変わらないことが確認された。更に Fig. 2(b)の C-FSM16 の TEM 像から、炭素被覆後も規則的なメソ孔が維持されていることが確認された。従って、担持された炭素は、メソポーラスシリカ内外表面に偏りなく均一に被覆されていると考えられる。

メソポーラスシリカは炭素被覆化することで、その応用範囲をエネルギー貯蔵・電子・熱交換・バイオ材料分野など飛躍的に広げることができる。本手法によりあらゆる種類 (形態、構造など) のメソポーラスシリカを炭素被覆できることから、これまでにない機能性材料の創製と、新たな工業的応用が期待できる。

* 干川 康人 E-mail: yhoshi@tagen.tohoku.ac.jp

中空多孔性シリカを鋳型とする中空多孔性炭素の合成

(東工大院理工) ○望月道久・岡本昌樹*

1. 緒言

中空多孔体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。この特徴を利用して、薬物の貯蔵容器や触媒活性種を中空部に閉じ込めた内包触媒としての応用が期待できる。多孔性炭素は吸着材や触媒担体として広く用いられている。さらなる機能の発現のため中空化の研究が行われており、これまでに無孔性のシリカを中空部の鋳型として用いて合成した、不規則な細孔を有する中空炭素が数多く報告されている。¹⁾

本研究では放射状の細孔を有する中空メソ多孔性シリカを鋳型として用いることによって、放射状の細孔をもつ中空多孔性炭素を合成した。放射状の細孔は不規則な細孔と比べ、中空部と粒子外部との間の物質拡散において適していると考えられる。

2. 実験

中空メソ多孔性シリカは球状のコア (MCM-41) - シェル (プロピル基修飾 MCM-41) 構造のコアの除去によって合成できる。コアの除去には、炭酸ジメチル (DMC) によるシリカの分解²⁾ と塩基によるシリカの分解³⁾ の 2 種類を用いた。

得られた中空シリカの細孔容積と同体積のフェノールを加え、密閉容器中で 100°C に加熱し細孔内に含浸担持し、次に 2 等量のパラホルムアルデヒドを加え 130°C に加熱して含浸担持した。窒素気流下 160°C に加熱して重合させた後に、800°C で炭化した。最後にフッ酸によってシリカを除去し、中空多孔性炭素を得た。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、合成した試料の窒素吸着脱離測定から求めた細孔径分布を示す。DMC 処理により調製した均一な細孔を有する中空シリカを鋳型とした場合、均一な細孔を有する多孔性炭素が得られた。一方、塩基処理により得た不均一な細孔をもつ中空シリカを鋳型として用いた場合には不均一な細孔を有する多孔性炭素が得られた。また、塩基処理を行う際に塩化セチルトリメチルアンモニウム (CTMACl) を添加すると、均一な細孔をもつ中空シリカが得られる。³⁾ これを鋳型として用いると、均一な細孔を有する多孔性炭素が得られた。Fig. 2 (a) に DMC 処理を用いた中空多孔性炭素の SEM 像を示す。シリカ粒子 (粒子径 0.9 μm) に比べて多孔性炭素の粒子が非常

に小さくなった。一方、塩基処理 (CTMACl 添加) を用いて合成した場合 (Fig. 2 (b))、大きな収縮は見られなかった。シリカの細孔壁が一部崩れてできた空間に炭素が入り込むことによって細孔内にある柱状の炭素どうしがつながり、収縮が抑えられたと考えられる。また、割れた粒子の内部が空洞であることから中空であることが確認できた。以上のことから、CTMACl 存在下での塩基処理により、均一なメソ細孔を有する中空炭素を得ることができた。

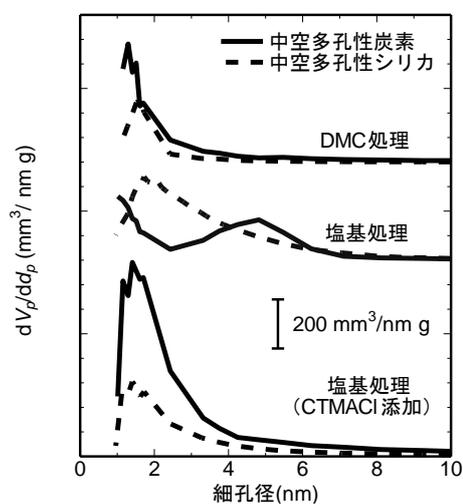


Fig. 1 中空多孔性炭素の細孔径分布

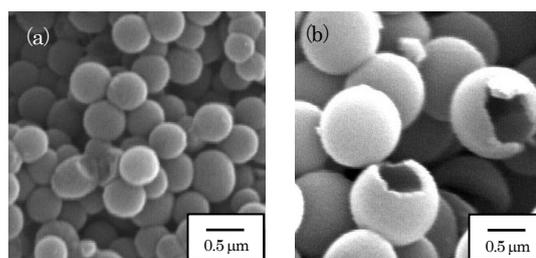


Fig. 2 中空多孔性炭素の SEM 像
(a) DMC 処理、(b) 塩基処理 (CTMACl 添加)

- 1) J.-S. Yu, T. Hyeon et al, Adv. Mater., 14 (2002) 19, J.-S. Yu et al., Langmuir, 24 (2008) 12071 など
- 2) 黄惠敏ら、第 25 回ゼオライト研究発表会、(2009) A5
- 3) 深澤峻ら、第 27 回ゼオライト研究発表会、(2011) B27

*岡本昌樹, Fax: 03-5734-2625

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

もちづき みちひさ・おかもと まさき

シリカナノ粒子を用いた二元系超格子構造の混合比依存性

(阪府大院工^A・東大院工^B・物材機構^C・JST さきがけ^D・早大先進理工^E・
早大材研^F・阪府大ナノ科学材料セ^G)

○東岡進^A・黒田義之^B・山内悠輔^{C,D,E,F}・松井利之^A・黒田一幸^{E,F}・阪本康弘^{G*}

1. 緒言

塩基性アミノ酸の溶解した単分散シリカナノ粒子分散溶液の分散媒を蒸発させ、シリカナノ粒子の規則構造体を作製する試みが報告されている¹⁾。その多くは最密充填構造 (fcc や hcp) をもち、この規則構造体を鋳型として、金プレートやゼオライトを作製した例もある²⁾。このように単一のナノ粒子を用いた場合、大半は fcc や hcp 構造をとるが、二種類の大きさのナノ粒子を用いることにより作製される二元系超格子構造は、そのサイズ比や粒子数比により種々の超格子構造を形成する³⁾。

本研究では、大きさの異なる二種類のシリカナノ粒子 (12 nm と 24 nm, サイズ比 1:2) を用いて超格子構造を作製し、混合粒子数比依存性の検討とそれらの構造の同定を行った。

2. 実験方法

シリカナノ粒子は既報^{1a,1d)}を参考にテトラエトキシシラン (TEOS), L-Lysine, H₂O (1 : 0.02 : 162 モル比) から作製した。作製した 24 nm と 12 nm のナノ粒子分散溶液を粒子数比が 1 : n ($n = 1, 2, 3, 6, 13$) となるように混合し、60°C で分散媒を蒸発させてシリカナノ粒子を自己組織化させた後、550°C で 15 h 焼成した。超格子構造の評価は TEM と SAXS を用いて行った。

3. 結果・考察

SAXS の結果より、シリカナノ粒子の混合粒子数に依存して、超格子構造が変化することが明らかになった。図 1(a) に混合粒子数比 1:6 ($n=6$) の条件で作製した超格子構造の TEM 像とそのフーリエ回折図形 (FD 図形) を示す。複数の TEM 像およびその FD 図形、SAXS プロファイルより、反射の条件が $hkl: h+k, k+l, l+h=2n, 0kl: k, l=2n, hhl: h, l=2n, 00l: l=2n$ であることと、[111] 方向の投影像が $p6mm$ の対称性をもつことから、この超格子構造が立方晶系に属し、空間群 $Fm\bar{3}c$ (格子定数 $a = 68.6$ nm) をもつことを明らかにした。空間群 $Fm\bar{3}c$ をもつサイズ比 1:2 の粒子からなる超格子構造として ico-AB₁₃ 型構造が知られている⁴⁾。ico-AB₁₃ 型構造

は、図 1(b) に示すように単純立方格子に配列した A 粒子 (大きい粒子) の隙間に B 粒子 (小さい粒子) が有心正二十面体配列した副格子からなる。本研究で観察された超格子構造 ($n=6$) の TEM 像と ico-AB₁₃ 型構造モデルを定性に比較することにより、ico-AB₁₃ 型構造が形成されたことが示唆される。

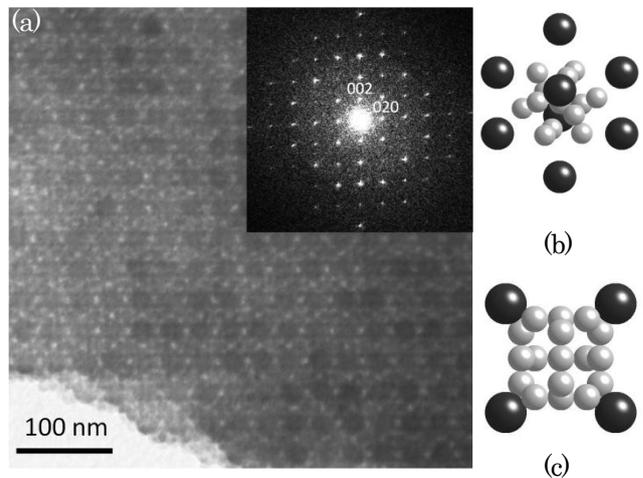


図 1. $n=6$ の [100] 入射 TEM 像 (a). ico-AB₁₃ 型構造の副格子のモデル (b) と [100] 方向の投影図 (c).

4. 参考文献

- 1) a) T. Yokoi, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 13664; b) K. D. Hartlen, *et al.*, *Langmuir*, 24 (2008) 1714; c) T. Yokoi, *et al.*, *Chem. Mater.*, 21 (2009) 3719.
- 2) a) W. Fan, *et al.*, *Nature Mater.*, 7 (2008) 984; b) Y. Kuroda, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 6993; c) H. Chen, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (2011) 12390.
- 3) 黒田他, 日本セラミックス協会年会予稿集, (2011) 3G25.
- 4) a) M. J. Murray, *et al.*, *Phil. Mag.*, A42 (1980) 721; b) S. Hachisu, *et al.* *Nature*, 283 (1980) 188.

*阪本康弘 E-mail: y-sakamoto@21c.osakafu-u.ac.jp

FAX: 072-254-8314

とうこうすすむ・くろだよしゆき・やまうちゆうすけ・
まついとしゆき・くろだかずゆき・さかもとやすひろ

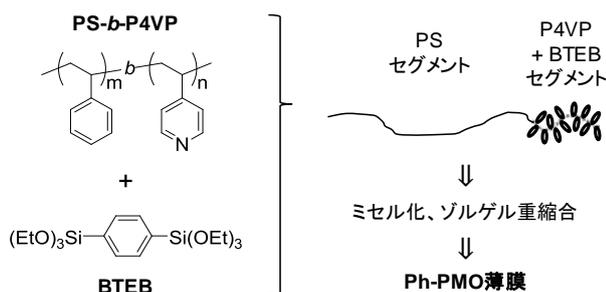
ポリスチレン系ブロック高分子を鋳型に用いたメソポーラス有機シリカ薄膜の作製

(豊田中研・JST-CREST)

○小田雅文、関純太郎、猪飼正道、谷孝夫、稲垣伸二*

1. 緒言

架橋型有機シランを前駆体として合成されるメソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica; PMO) は、有機基が密集した骨格と規則メソ細孔を併せ持つ、新規な機能性材料である。その架橋有機基の設計により、骨格には様々な機能を付与することが可能である。一方、触媒やセンサー等の応用を考えた際、細孔内へのゲスト物質の拡散性を調整できることは重要であり、それには細孔形態の自在な制御が必要である。本研究では、多彩なマイクロ相分離構造が知られるブロック高分子、ポリスチレン-ポリ(4-ビニルピリジン) (PS-*b*-P4VP) を鋳型とし、二つのアプローチよりベンゼン架橋 (Ph-) PMO 薄膜の作製を検討した (スキーム 1)。



スキーム 1. PS-*b*-P4VP を鋳型とした Ph-PMO 薄膜作製

2. 実験

2. 1. 従来の溶媒揮発法による PMO 薄膜作製

1,4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン (BTEB) をエタノール中、塩酸酸性条件下にて加水分解し、前駆体ゾル溶液とした。分子量の異なる様々な PS-*b*-P4VP をジクロロメタンに溶解させ、鋳型溶液とした。前駆体ゾル/鋳型溶液を所定の比率で混合し、スピんキャスト法により製膜した後、一晚乾燥させて薄膜を得た。鋳型の抽出除去を、DMF 中で 120 °C に加熱することにより行った。

2. 2. 二段階プロセスによる PMO 薄膜作製

①未加水分解前駆体とブロック高分子の超分子組織体によりマイクロ相分離薄膜を形成、②薄膜への酸性蒸気処理により前駆体を加水分解・縮合させて構造固定化、という二段階プロセスからの PMO 薄膜作製を試みた。BTEB と PS-*b*-P4VP のクロロホルム溶液を 60 °C に加熱した後室温まで徐冷し、スピんキャスト法により製膜した。得られた薄膜を塩酸蒸気中、60 °C に加熱した。鋳型の除去を 450 °C で焼成するこ

とにより行った。

3. 結果と考察

従来の溶媒揮発法 (2. 1) では条件最適化により、直径約 20 nm の球状細孔が均一に分布した Ph-PMO 薄膜を得ることに成功した (図 1 a, b)。系統的検討の結果、BTEB と 4VP ユニットのモル比 (BTEB/4VP) が重要であり、 $0.37 \leq \text{BTEB}/4\text{VP} \leq 1.5$ の際に均一なメソ細孔構造を形成することがわかった。それを踏まえて、二段階プロセス (2. 2) では BTEB/4VP = 0.79 での条件検討により、直径 20 ~ 25 nm の逆立方両連続メソ構造と推測される薄膜が得られた (図 1 c, d)。本プロセスでは別検討より、従来法と同様に BTEB は P4VP セグメントへ分配されていることが示唆され、すなわち P4VP + BTEB セグメントが逆ミセルを形成した可能性が高い。これは従来法では高極性、二段階プロセスでは低極性溶媒の使用が有利であり (それぞれ前駆体ゾル溶液の安定化、超分子組織化の誘起のため)、その違いに起因するものと考えられる。

二段階プロセスでは従来法と異なり、製膜後に前駆体が未縮合状態のため、後処理により容易に形態変化を誘起できる。予備検討として溶媒蒸気処理を試験したところ、その種類に応じてメソ構造が変化した。今後は後処理方法の調査により、メソ構造の垂直配向化等、より高度な形態制御の実現を目指す。

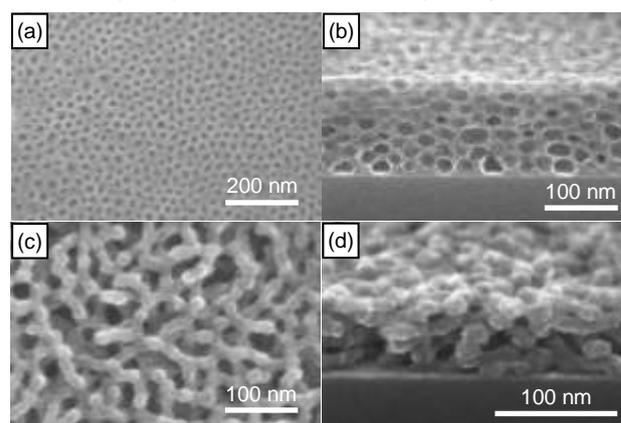


図 1. (a, b)従来の溶媒揮発法、(c, d)二段階プロセスにより作製された Ph-PMO 薄膜の SEM 像

*稲垣伸二 E-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp, FAX: 0561-63-6507

○おだまさふみ・せきじゅんたろう・いかいまさみち・たにたかお・いながきしんじ

Preparation of Mesoporous Alumina films with Various Pore Architectures

(NIMS^A • Waseda Univ.^B • JST^C)

Xiangfen Jiang^{AB} • Nagy L. K. Torad^{AB} • Yusuke Yamauchi*^{ABC}

Introduction: Since their discovery in 1990s, ordered mesoporous metal oxides have been widely investigated and developed, due to their potential applications in various areas such as catalysis, separation, sensors, lithium batteries, optoelectronics, solar cells, biotechnologies, and so on. Various mesoporous non-siliceous metal oxides including TiO₂ have been synthesized so far. Among these nonsiliceous oxides, γ -alumina (Al₂O₃) is highly attractive, because γ -alumina can offer high mechanical strength, corrosion resistance, thermal stability, and Lewis acidity. However, to control hydrolysis and condensation reactions of aluminum alkoxides is more difficult than silicon alkoxides. In almost previous cases, the mesostructural ordering of mesoporous γ -alumina is worse than that of mesoporous silica materials. It is necessary to carefully adjust synthetic parameters such as precursor compositions and pH values, temperatures, and relative humidities to get highly ordered mesoporous alumina. Here we report mesostructural controls in alumina films by using several types of surfactant.[1-3]

Experimental: Aluminium tri-*n*-butoxide was added to solution of 37 wt% hydrochloric acid and absolute ethanol under stirring. After vigorous stirring, a surfactant solution dissolved in ethanol was added into the mixture. After further stirring, the clear precursor solutions were obtained. After that, the precursor solutions were spin-coated on clean silicon substrates at 23 °C and 50 % relative humidity. The spinning speed and time were fixed at 3000 rpm and 30 s, respectively. After that, as-prepared thin films were aged at -20 °C with 20 % relative humidity for 2 h. After the aging, the films were calcined in air.

Results and Discussion: When P123 was dissolved in the precursor solution, several intense spots clearly appeared in both in-plane and out-of-plane directions of the 2D GI-SAXS patterns, indicating the formation of highly ordered 3D mesostructure. The SEM observation also confirmed that highly ordered arrangement of the uniform mesopores spread over the entire top-surface of the film. The single domain sizes of mesoporous crystals were roughly calculated to be larger than 500 nm².

With the increase of the calcination temperatures, the out-of-plane spots were obviously shifted into higher angle and finally disappeared, while the in-plane spots were well maintained without obvious shifts (up to 1000 °C). It was

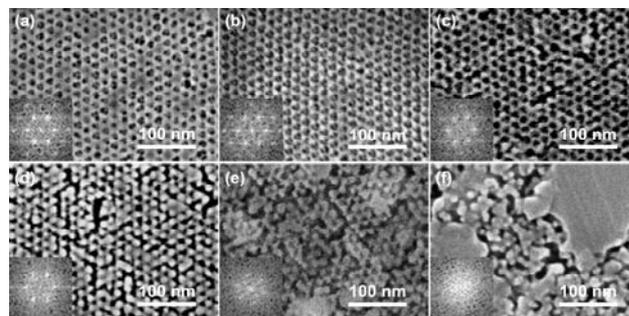


Figure 1 Top surface SEM images of alumina films calcined at various temperatures. ((a) Al₂O₃_400, (b) Al₂O₃_800, (c) Al₂O₃_900, (d) Al₂O₃_1000, (e) Al₂O₃_1050, and (f) Al₂O₃_1100).

understood that such changes in in-plane and out-of-plane spots in the temperature range from 400 °C to 1000 °C were caused by uniaxial contraction along vertical direction. With the increase of the calcination temperatures, the film thicknesses were decreased. The retention of in-plane hexagonal periodicity was clearly shown in the top-surface SEM images. For the alumina films calcined below 1000 °C, no obvious collapse of in-plane hexagonal periodicity was observed. To investigate the crystallization process of the alumina framework, selected-area ED patterns were taken for all films. With the increase of calcinations temperatures, ring-like ED patterns appeared with brighter intensity, which can be assigned to (400) and (440) planes of γ -alumina crystals. It was indicated that the main crystallization in the amorphous alumina framework was progressed from 800 °C.

Furthermore, we prepared ordered mesoporous γ -alumina thin film with ultra-large mesopores by using diblock copolymer PS(18000)-*b*-PEO(7500) as template and economic inorganic salt AlCl₃. The pore size is as large as 35 nm without loss of long range ordering. The pore size can be tuned into macropore scale (around 83 nm) by simply adjusting the amount of co-solvent, which provides new insight into large-size pore templated by the diblock copolymer PS-*b*-PEO.

References

- [1] H. Oveisi, X. Jiang, M. Imura, Y. Nemoto, Y. Sakamoto, and Y. Yamauchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, 7410-7413 (2011).
- [2] X. Jiang, H. Oveisi, Y. Nemoto, N. Suzuki, K. C. W. Wu, and Y. Yamauchi, *Dalton Transactions*, 40, 10851-10856 (2011).
- [3] X. Jiang, A. Ishizumi, N. Suzuki, M. Naito, and Y. Yamauchi, *Chem. Commun.*, in press.

*山内 悠輔 (やまうち ゆうすけ)

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

SAPO-34 膜の合成と蒸気透過特性

(阪大院基工) ○廣田雄一朗・渡部和生・江頭靖幸・西山憲和*

1. 緒言

近年、共沸混合物や近沸点混合物分離の省エネルギー化を目指し、蒸留と膜分離を組み合わせたハイブリッドシステムが提案されている。当研究室では、リン酸系ゼオライトの一種である SAPO-34 を膜部材とした脱水膜の開発、特に種結晶の粒子径と SAPO-34 膜の Morphology, および水-イソプロパノール系の蒸気透過特性との関連性について研究を行ってきた。また、我々は MTO (Methanol to Olefin) 反応触媒としての研究も行なっている。SAPO-34 上でのメタノールの反応場は細孔内が中心であり、細孔内でのコーキングにより細孔が閉塞し、触媒活性が低下することを報告している。

今回、構造規定剤除去の前後およびコーキング後の SAPO-34 膜を用いた H₂O/IPA 蒸気透過実験を行い、蒸気の透過経路について検討を行った。

2. 実験

2.1. SAPO-34 膜の合成

2 次成長法により多孔質 α アルミナ管状支持体上に SAPO-34 膜を合成した。

2.2. 単独系ガス透過実験および蒸気透過実験

単独系ガス透過実験は、供給側圧力を約 0.3 MPa, 透過側を 0.1 MPa, 透過温度を 25°C の条件下で行った。

蒸気透過実験は、膜の供給側に 80 wt% IPA 水溶液を 110°C で気化した蒸気およびキャリア He を供給し、透過側を真空に、液体窒素トラップにより透過蒸気を捕集した。

2.3. SAPO-34 膜のコーキングと膜性能の評価

SAPO-34 膜を管型焼成炉内に設置した。アルゴン流通下で 450°C に昇温後、メタノールを供給し 1 h 保持後、メタノールの供給を止め、アルゴン流通下で放冷した。単独ガス透過実験によるクラックの有無を確認後、2.2.項の透過実験を行った。

3. 結果・考察

単独系ガス透過実験結果を Fig. 1 にまとめた。焼成前、つまり細孔内に構造規定剤が存在する状態ではガスは透過しなかった。また、コーキング後においてもガスは透過せず、ゼオライト細孔が閉塞していること、およびクラックが発生していないことが確認できた。蒸気透過実験の結果を Table 1 にまとめた。いずれの状態の SAPO-34 膜でも IPA の透過は確認できなかった。一方、構造規定剤およびコーキングによりゼオライト孔が閉塞していると考えられる膜を用いた場合においても、水の透過が確認できた。Fig. 1 の結果も踏まえると、焼成前およびコーキング後の SAPO-34 膜には、『ガスは透過できないが、水蒸気が透過可能な経路』が存在

する。構造規定剤およびコークは、ゼオライト細孔、およびそれよりも小さいと考えられる結晶間空隙を完全に閉塞していない。構造規定剤やコークと SAPO-34 骨格との隙間や構造規定剤の有機鎖の隙間が水蒸気の経路になっていると考えている。コーキング後の SAPO-34 膜の水の透過係数が、焼成前 SAPO-34 膜のものよりも低下した結果は、構造規定剤とコーク (多環芳香族炭化水素) の大きさの違い、および親疎水性の違いの 2 つの要因によるものと考えられる。

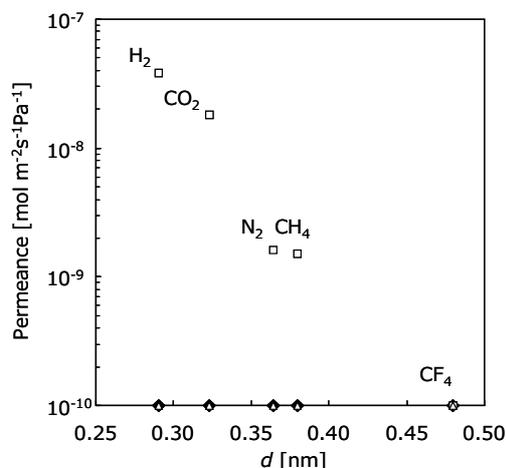


Fig. 1 Gas permeances before calcination (◆), after calcination (□) and after MTO reaction (▲).

Table 1 Vapor permeances before calcination, after calcination and after coking.

	H ₂ O permeance [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]	IPA Permeance [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]
before calcination	4.9×10 ⁻⁸	< 1.4×10 ⁻¹⁰
after calcination	4.5×10 ⁻⁷	< 1.4×10 ⁻¹⁰
after coking	5.6×10 ⁻⁹	< 1.4×10 ⁻¹⁰

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。

*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6256

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

ひろたゆういちろう・わたなべかずお・えがしらすゆき・にしやまのりかず

高シリカ CHA 膜 (MSM-1) の構造特性による 浸透気化性能への影響と耐酸性

(三菱化学科学技術研究センター) ○杉田美樹・藤田直子・宮城秀和・大島一典
・林幹夫・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、エネルギー使用量を大きく削減でき、耐熱性などの点から広い適用範囲が期待できる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。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が A 型ゼオライトの特性から適用範囲が中性・低含水量領域に限定されている。

我々は、耐酸性、耐水性が高く、しかも分離係数、透過流束も大きい高シリカの CHA 型ゼオライト膜 MSM-1 (Mitsubishi High Silica Membrane-1) の合成に成功した。¹⁾ 本研究では、MSM-1 の持つ、特徴的な構造特性と浸透気化分離特性、および供給液中に存在する酸性不純物が MSM-1 の分離特性に与える影響を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所定時間水熱合成し、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 観察などを行った。浸透気化分離実験は、種々の有機物の水溶液を供給液として行った。¹⁾

3. 結果と考察

水熱合成時間を変化させて合成した MSM-1 の焼成後の空気透過量、酢酸 50wt% 水溶液の 70°C における浸透気化分離実験の結果を表 1 に、合成時間による XRD パターンの比較を図 2 に示す。表 1 から 36 時間以上合成した膜では膜の空気透過量が少ないので、緻密な膜が生成していると考えられる。実際に酢酸の浸透気化分離においても 36 時間以上合成した膜の透過 H₂O 濃度は 99.9 wt% 以上であり分離性能が良好である。図 2 では合成時間が 36 時間以上の場合に $2\theta = 18^\circ$ のピーク強度が強い、MSM-1 に特徴的な XRD パターンが見られる。特徴的な XRD パターンが得られる膜で高い浸

透気化分離性能が得られることから、MSM-1 独自の構造特性が MSM-1 の高い分離性能、大きな透過流束に寄与していると考えられる。

MSM-1 に特徴的な XRD パターンを持つ、48 時間の水熱合成によって得られた MSM-1 を用いて、無機酸あるいは有機酸で pH=2~4 に調整した IPA 水溶液、NMP 水溶液の浸透気化分離実験を行った。その結果、透過流束、分離係数ともに酸を添加しない場合と同等であった。

表 1. 合成時間による焼成後 Air 透過量および 70°C における酢酸 50wt% 水溶液の浸透気化分離結果比較

合成時間	焼成後 Air 透過量 l / (m ² ·h)	透過 H ₂ O 濃度 (wt%) (* 2)
14h	>1000 (*1)	-
24h	390	-
36h	120	99.99
48h	70	99.94

*1 : as-made での空気透過量

*2 : 浸透気化分離は酢酸 50wt% 水溶液を用いて 70°C で実施。値は開始後 300 分の値。

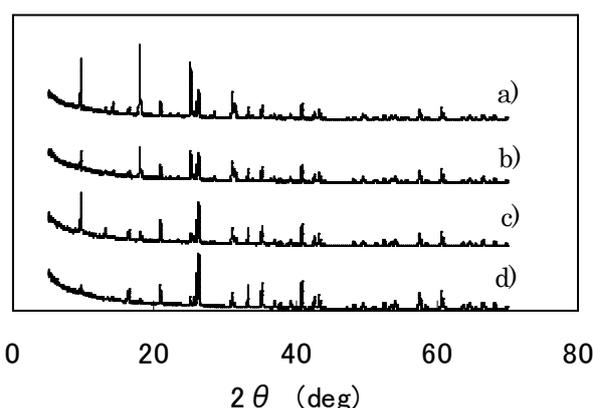


図 2. MSM-1 の XRD パターン

合成時間 : a) 48h ; b) 36h ; c) 24h ; d) 14h

参考文献 1) WO2010/098473

*武脇隆彦 2005890@cc.m-kagkai.co.jp

FAX : 045-963-3247

すぎたみき・ふじたなおこ・みやぎひでかず・おおしまかずのり・はやしみきお・たけわきたかひこ

ゼオライト転換法を利用した高シリカ CHA 膜の合成と PV 性能

(産総研^A・広大院工^B) ○*清住嘉道^A・阿部千枝^A・志村瑞己^A・長瀬多加子^A・長谷川泰久^A板倉正也^B・佐野庸治^B

1 緒言

ゼオライト膜を用いた脱水プロセスへの適用において、Na-LTA 型膜は高い透過流束および水選択性を有することから、2001 年ころから改良が進みバイオアルコール等の脱水プロセスが実用化された¹⁾。我々は、8 員環 Low-Silica 族で、耐酸性が Na-LTA 型よりも強い各種ゼオライト (MER 型²⁾、PHI 型³⁾、CHA 型) に注目して、その合成法を確立してきた。中でも CHA 膜は、二次成長液組成中の Sr が重要であることを報告し、有機アミンを必要としない手法を開発した⁴⁾。さらに支持体の改良などを行い、エタノール水溶液からの浸透気化分離において、透過流束 $Q=14.1 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 、分離係数 10,000 以上という実用化の要件を満たした性能を有することを示すことができた⁵⁾。

本研究では、CHA 膜の合成において、任意の Si/Al 比を持つ脱 Al した FAU 型ゼオライトを二次成長液として高シリカ CHA に転換する手法 (ゼオライト転換法) を用いて、より耐酸性が大きいことが期待できる Si/Al 比が 20 以上の高シリカ型 CHA 膜を合成することを目的として、合成条件の最適化と水(10)/エタノール(90)および水(50)/酢酸(50)からの浸透気化分離を行ったので報告する。

2 実験

支持体: α -アルミナ支持体は、自家製の紡糸装置で作製した。直径 2mm ϕ 、内径 1.6mm ϕ 、気孔率 (ϵ) 40.2%、平均細孔径 0.15 μm のものを使用した。

ムライト支持体は、ニッカトー製 PM[®]チューブを使用した。

高シリカ CHA 膜の合成: 高シリカ CHA 種晶は、任意の Si/Al 比になるように硫酸で脱 Al した、USY 型ゼオライトの構造転換法⁶⁾を用いて合成した。この種晶を支持体である α -アルミナチューブおよびムライトチューブの外表面に Rubbing 法により付着させた。二次成長は、脱 Al した USY 型ゼオライトを原料として用い、その化学組成モル比を $\text{SiO}_2: 0.03 \text{ Al}_2\text{O}_3: 0.2\text{BTMA}: 0.1\text{NaCl}: 10\text{H}_2\text{O}$ とした (BTMA: ベンジルトリメチルアンモニウム)。この USY 型ゼオライトを含む二次成長液を支持体共存下で、100~150°C で 3~11 日加熱して、二次成長させた。また、膜厚の試算のために種晶付着前後および二次成長前後の重量増加も測定した。

浸透気化 (PV) 分離試験:

高シリカ CHA 膜の PV 分離性能は、75°C の 90wt% エタノール水溶液および 50wt% 酢酸水溶液に対する浸透気化分離試験により評価した。測定には、バッチ式および質量分析計付属の浸透気化試験装置を使用し、分離係数 α (水/エタノール) および透過流束 Q ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$) を求めた。また、安定性の評価として、50wt% 酢酸水溶液の PV 試験を 3 週間連続して行った。

3 結果と考察

本ゼオライト転換法で得られた高シリカ CHA 粉末結晶 (Si/Al=15.6) の 90wt% 酢酸水溶液に 1 週間浸漬した前後の粉末 X 線測定の結果、回折ピークに変化はほとんど見られず、また、²⁷Al-MAS-NMR 測定から、ほとんど脱 Al が観察されなかった。これらの結果から、耐酢酸性に優れた膜素材であることが確認された。

表 1 に、高シリカ CHA 膜の合成条件および PV 性能を示す。高シリカ CHA 膜は、全ての条件で製膜できたが、低温ほど時間を要し、高温になると MTN 型などが混晶した。130°C で 7 日の膜 (Run 5) がエタノール水溶液からの脱水で、 $Q=4.23 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 、 $\alpha(\text{W/E})=1170$ (透過液中の水の濃度=99.4wt%) を示し、酢酸水溶液からの脱水では、 $Q=7.96 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$ 、 $\alpha(\text{W/Ac})=2,500$ (透過液中の水の濃度=99.96wt%) を示した。これらの結果から、本ゼオライト転換法を利用した高シリカ CHA 膜の合成条件は、130°C で 5 日以上二次成長が最適であることがわかった。なお、エタノール水溶液からの脱水よりも酢酸水溶液からの脱水の性能が優れていたのは、親水性が高シリカ型にすることにより低下すること、および沸点の差によるものと考えられる。

また、Run 5 を用いて酢酸水溶液の脱水を、170 時間継続した結果、 Q 、 α ともにほとんど低下しておらず、この高シリカ CHA 膜は、H 型にイオン交換するものの、膜の安定性も優れていることがわかった。

図 1 には、Run 5 の SEM 像を示す。葉っぱ様の結晶で覆われており、結晶の配向は特に観察されなかった。膜厚は 2 μm 程度であった。

表 1 高シリカ CHA 膜の合成条件および PV 性能

Run	合成条件 (温度-日)	α (W/E)	Q ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$)	α (W/Ac)	Q ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$)
1	110-7	50	3.1	720	4.1
2	110-11	120	2.5	1120	3.8
3	130-3	20	~60	33	~50
4	130-5	800	3.6	1800	5.1
5	130-7	1170	4.23	2500	7.96
6	130-11	1200	3.3	1170	4.2
7	150-5	120	2.7	870	3.1
8	150-7	120	2.5	800	2.6
9	150-11	200	2.1	820	2.2

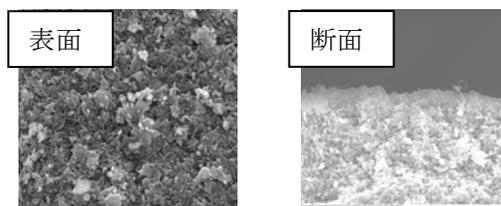


図 1 高シリカ CHA 膜の SEM 像

参考文献

- 1) 相澤正信ら、特開 2006-212551.
- 2) 清住嘉道ら、特開 2006-150239.
- 3) 清住嘉道ら、特開 2004-345034.
- 4) Y.Hasegawa et al., J.Membr.Sci., **347**, 193 (2010).
- 5) Y.Hasegawa et al., J.Membr.Sci., **364**, 318 (2010).
- 6) Itakura et al., Chem.Lett., **Vol.37**, No.9, 908(2008).

* 清住嘉道 022-237-3019 kiyozumi-y@aist.go.jp
きよすみ よしみち、あべ ちえ、しむら みずき、ながせ たかこ、
はせがわ やすひさ、いたくら まさや、さの つねじ

AFI 配向自立膜の合成とその形成過程

(産総研) ○小平哲也・眞子祥子・池田卓史

序論 c 軸が配向した AFI 型ゼオライト支持膜型の合成は、基板にアンカーとなる有機分子を結合させた後に、AFI 結晶をその基板に成長させる方法や、ディスク状の AFI 種結晶を基板に塗布の後、更に合成反応を行うことで連続膜とする方法等[1-3]が報告されている。

我々は、これまで AFI 型ゼオライトにおいてフッ素イオンなしの環境からの高品位単結晶合成や AFI ゼオライトの合成反応過程における加水分解反応による新規なナノシート構造を持つ AIPO 系物質の合成とその再多孔化現象などを見いだしてきた。

今回、上記の新物質と合成パラメータの関連調査と高品位単結晶合成の条件探索を行っている過程において、従来の方法とは全く異なる原理にて AFI 型の配向自立膜を合成することに成功した。得られた配向自立膜の特性と特異的とも言えるその合成過程について現状を報告する。

実験 AFI 型自立膜は通常の水熱反応法にて合成した。唯一、従来の膜合成手法と異なるのは、反応溶液中にテフロンやステンレス等の固体支持基板や水銀等の液体支持物質[4]を導入していない点である。

得られた自立膜の特性評価を目的に、SEM 観察の他、並行ビーム法による XRD 測定、自立膜の配向度評価のための Schulz の反射法による極点図測定などを行った。

結果と考察 図1に得られた自立膜の写真を示す。取り出しの際、膜がかけてりしてしまったものの、直径約 80 mm、膜厚約 200 μm の円形かつ半透明な連続膜である。並行ビーム法による XRD 測定を行ったところ、この膜は AFI 結晶構造を有しているだけでなく、002 回折線が他の回折線に比べて非常に強く、 c 軸(一次元細孔)が膜に対して垂直方向に配向していることが分かった。

実際に SEM にて自立膜の上面及び下面をそれぞれ観察した。例えば、上面の場合を図2に示す。AFI 特有の六角柱状の結晶が自立膜に対して垂直に密に存在していた。若干傾斜した結晶等が見られ、完全なる配向状態はまだ実現できていない。

さて、この配向自立膜であるが、反応容器の底面を利用して膜化されたものではない。というのも、驚くべき事に合成溶液を作成する際に用いたテフロン製スタラーチップを容器内に残置したまま合成しても、このチップの上に乗った様な状態で、自立膜が形成される。これは液中にて膜化現象が起こったことを明瞭に示している。講演にて



図1 AFI 型ゼオライト配向自立膜。スケールの単位は mm。

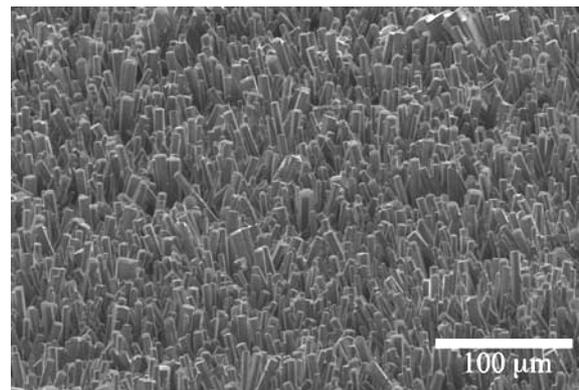


図2 AFI 自立膜上面の SEM 写真。

詳述するが、自立膜の生成の起点となっているのは合成溶液の上部液面、即ち気-液界面である。これは従来のゼオライト膜形成手法とは全く異なる新規な合成プロセスであると考えられる。

謝辞 本研究は科研費補助金(No. 23350107)により実施されている。

参考文献

- [1] G.N. Karanikolos *et al.*, *Chem. Mater.* **19**, 792 (2007).
- [2] E. Hu *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* **126**, 81 (2009).
- [3] T.G. Tsai *et al.*, *Adv. Mater.* **9**, 1154 (1997).
- [4] Y. Kiyozumi *et al.*, *Adv. Mater.* **8**, 517 (1996).

*小平 哲也 (kodaira-t@aist.go.jp)
こだいらてつや、まなこしょうこ、いけだたくじ

含水極性有機溶媒からの水の選択透過を達成する モルデナイトナノ結晶積層膜の開発 (北大院工) ○佐藤由貴・平田彩・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、親水性シリカライトナノ結晶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. 実験方法

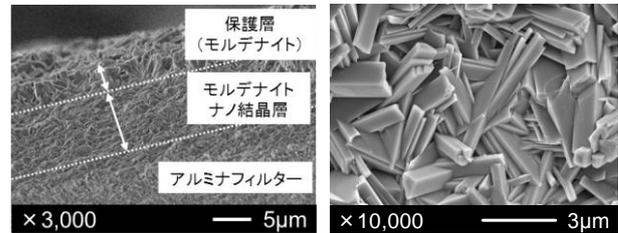
まず、我々が開発した合成方法³⁾により、モルデナイトナノ結晶(粒子径約 120 nm)を調製した。次に、ナノ結晶を水中に分散させた後、円筒形アルミナフィルター支持体(外径 11 mm, 長さ 55 mm)を浸し、その内部を吸引することでフィルター外表面上にナノ結晶を積層させた。さらに、ナノ結晶層を固着させるため、ナノ結晶層上部にモルデナイト保護層を水熱合成により形成した。なお、保護層合成時には構造規定剤を使用していない。PV 実験には 0~97wt%酢酸水混合液、88wt%2-プロパノール水混合液、および 90wt% アセトン、エタノール水混合液を使用した。温度 60~100°C、窒素ガスをキャリアとしている。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。

次に供給する酢酸水溶液の組成を変化させ、気液平衡と脱水特性の比較を行った結果を Fig.2 に示す。分離膜は膜を介しての濃度差が透過の駆動力となるため、水の透過速度は供給液中の水濃度に依存していることが分かる。一方、水の透過速度係数に着目すると、酢酸の濃度によって透過速度係数の挙動は異なる結果となった。これは酢酸と水の会合平衡によるもので、酢酸高濃度領域では会合が優先的に起こり、単体の水分子が減少するために水の透過速度係数が減少したと考えられる。しかし共沸点を含む全ての濃度領域で、本膜は水を選択的に透過していることが示された。



(a) 断面 (b) 保護層表面
Fig.1 モルデナイト積層膜の SEM 画像

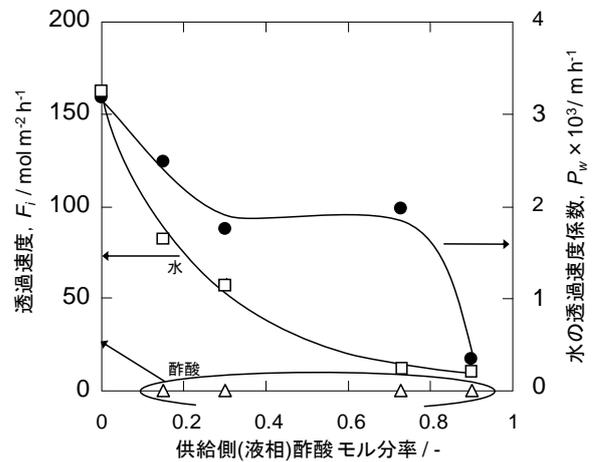


Fig.2 供給液組成による脱水特性の変化と気液平衡との比較

- 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・ひらたあや・なかさかゆうた・たごてるおき・ますだたかお

シリカライト-1 分離膜の合成に及ぼす

結晶化温度の効果とキシレン分離特性

(早大理工 A・早大理工総研 B) ○松方正彦 AB・三品建吾 A・関根 泰
AB・菊地英一 AB

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高効率で p-キシレンを分離することが求められている。キシレン異性体は沸点が近く蒸留での分離が困難で、p-キシレンの製造には吸着分離が用いられる。

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 膜を合成温度を変えて合成し、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 silicalite-1 のスラリーを滴下したアルミナ平板を浸漬させ、所定の温度、時間にて水熱合成した。合成後のサンプルを SEMにて観察した。また、上記の組成の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管状α-アルミナ支持体(10 mm o.d., 長さ 30 mm)を浸漬させ、403-453 K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。

合成した膜の緻密さはヘキサナームポロメトリーなどにより検討した。ナムポロメトリーでは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。透過分離試験では各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。また、合成した膜のキシレン異性体分離性能の分圧依存性も検討した。p-キシレンと m-キシレンを1:1のモル比で混合した溶液をポンプで送液し、気化させて膜に供給した。透過側をヘリウムで sweep した。

3. 結果と考察

アルミナ平板上で成長させた結晶の SEM 観察を行った。合成温度 silicalite—1 結晶のアスペクト比は、合成温度には依存せず、結晶の大きさによってアスペクト比は決定されることが分かった。また、結晶が成長する程c軸方向に優先的に成長した。合成温度が低い方が結晶の数密度が大きくなることがわかった。ナムポロメトリー試験の結果より、403 Kで合成した膜は結晶粒界にほ

とんど空隙がない緻密な膜であることが分かった。

453 Kで合成した膜はキシレン異性体の分離性能を示さなかった。図1に403 Kで30 h合成した silicalite-1 膜のキシレン異性体透過分離試験結果を示す。膜温度423 K以上では 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。しかし分離係数は膜温度に強く依存し、373 Kでは m-キシレンが $1 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 透過し、p-キシレンの透過度は $3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ に減少した。

キシレンの供給分圧を各5 kPaにすると473 Kにおいても m-キシレンが透過するようになり、ほとんど分離しなかった。膜中のわずかな結晶間隙への毛管凝縮により m-キシレンが透過し、選択性に大きく影響すると推察した。

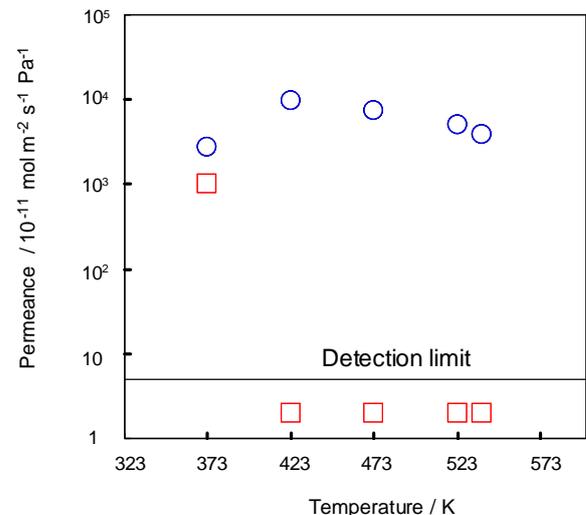


図1 403 Kにて30 h結晶化を行って得られた silicalite-1 膜のキシレン異性体分離特性。○, p-xylene; □, m-xylene.

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、せきねやすし、きくちえいいち

モルデナイト膜を用いた酢酸／水蒸気分離特性の検討

(早大理工 A・早大理工総研 B)松方正彦^{*A,B}・○檜島雅俊^A
・酒井 求^A・今西勇平^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(10 mm o.d., 3 cm)上にMOR膜を合成した¹⁾。

膜の透過分離性能を評価するため、蒸気透過分離試験を行った。水／酢酸混合蒸気を0.1 mL(liquid)/minで膜に供給し、膜を透過した成分はHeを用いてSweepさせ、ガスクロマトグラフィー(TCD, FID)によって測定した。

2成分透過分離試験の条件は膜温度 398-543 K、水／酢酸=100/0-25/75 kPaで行った。水単成分系は10-100 kPaで行い、分圧は不活性なHeガスを用いて希釈し調製した。

3. 結果・考察

Fig. 1に、膜温度 398 Kにおける水単成分の透過試験、および水／酢酸混合蒸気の透過分離試験を行った結果を示す。水単成分の透過流束は10 kPaでは、 1.9×10^3 mol/m²/sであり、100 kPaでも 3.7×10^3 mol/m²/sと約2倍程度の増加にとどまった。一方、水／酢酸2成分透過分離試験において、酢酸はいずれの条件においても検出限界(4×10^8 mol/m²/s)以下であり、水／酢酸=3/97 kPaで10万以上と非常に高い分離係数を示した。水の透過流束は酢酸分圧の増加に伴い徐々に減少し、水／酢酸=3/97 kPaでは 6.3×10^4 mol/m²/sとなった。2成分試験では水の透過は共存する酢酸によって阻害された。水の透過流束は、同一水分圧で比較すると、2成分系では小さくなった。

Fig. 2に水の透過流束の膜温度依存性を様々な供給組成について検討した結果を示す。水単成分100 kPaでは膜温度が高いほど透過流束が増加し、398 Kでは 3.7×10^3 mol/m²/s、543 Kでは 7.4×10^3 mol/m²/sとなったが、25 kPaでは温度を上げてても透過流束の上昇はほとんどなく543 Kで 2.9×10^3 mol/m²/sであった。水単成分と比較して、酢酸共存下では水の透過流束の増加が小さくなり、特に水／酢酸=25/75 kPaの条件下では、膜温度が増加すると透過流束が減少し、398 Kでは 8.9×10^4 mol/m²/s、543 Kでは 6.3×10^4 mol/m²/sであった。また、酢酸はいずれの条件下においても検出限界以下であった。

水単成分系で水の透過流束が高温ほど大きくなるのは水の膜内での拡散が速くなるためと考えられる。酢酸が

共存するとおそらくは水の膜への吸着が阻害を受けるため、水の透過流束が単成分より小さくなるものと推察した。

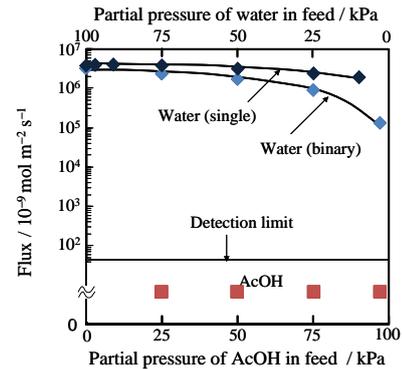


Fig. 1 Effect of partial pressure in feed on the vapor permeation results at 398 K through MOR membrane.

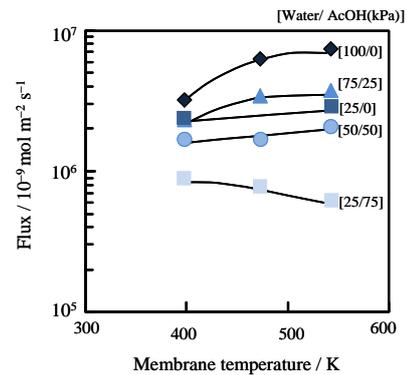


Fig. 2 Effect of temperature on the water flux through MOR membrane.

4. 結論

NaMOR膜は酢酸が透過せず極めて高い水選択性を示す。水／酢酸混合蒸気分離において、水の透過が酢酸の吸着によって阻害されることが示唆された。

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。

参考文献

1) 松方正彦、第26回ゼオライト研究発表会予稿集、2010

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

ならしままさとし・さかいもとむい・いまにしゆうへい・せきねやすし・きくちえいいち・まつかたまさひこ

Al 濃度の高い MFI 型ゼオライト分離膜の微細構造解析

(JFCC)○佐々木優吉*、関川みゆき、吉田要、(山口大工)喜多英敏

1. 緒言

酢酸と水の分離を目的とするゼオライト分離膜は、ゼオライト層の親水性と耐酸性の制御がその特性を大きく支配すると考えられる。この目的にあったゼオライト膜を合成するために、耐酸性に優れている MFI 型ゼオライトをベースとして、骨格構造中のアルミニウム比を高めた合成を試みた。さらに、ゼオライトの結晶性を高めることが、耐酸性向上には重要であると考えられることから、合成溶液にフッ化ナトリウムを添加した。得られたゼオライト膜は当初の特性を有するゼオライト膜をえることができたが、その微細構造は通常の場合で合成される MFI 型ゼオライトとは大きく異なっていた。特に、高いガス透過流速は、結晶成長速度の異方性に依存していると推定した。

2. 実験

ゼオライト膜は、アルミナ多孔体を基板とし、組成 $\text{SiO}_2\text{-}0.067\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.2\text{Na}_2\text{O-NaF-}50\text{H}_2\text{O}$ の合成溶液を用いて SDF-free 条件で合成した。得られたゼオライト膜は、断面透過電子顕微鏡(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)で高分解能観察を行った。

3. 結果と考察

同条件で得られたゼオライト粉末の TEM 写真を図 1 に示す。MFI(斜方晶)型ゼオライトの<001>方位に長く伸びた異方性の大きな結晶粒子が得られた。観察結果から、結晶成長速度の異方性が

$$\langle 001 \rangle \gg \langle 010 \rangle > \langle 100 \rangle$$

であり、通常の MFI 型ゼオライトと大きく異なっていた。さらに、粒子は複数の粒子が<001>方位を揃えてバンドルしており、一次粒子は互いに(100)面と(010)面が平行に接合し、二次粒子を形成していた。

この結晶成長の特異性はゼオライト膜にも反映されていた(図2)。こうした結晶成長速度の異方性は膜の結晶配向を促し、厚さ方向に<001>が平行に配列していた。また、<001>方向の高い結晶成長速度異方性を反映して、膜内に孤立した気孔が形成され残留していた。ただし、この残留気孔は閉気孔であり、分離特性を維持したまま透過速度を向上させる因子としてはたらないと思われる。

また、EDS 分析からゼオライト骨格の化学組成が、 $\text{Si}/\text{Al} \sim 15\%$ と濃度が高く保たれており、当初期待した水分離特性の向上に寄与していると思われる。

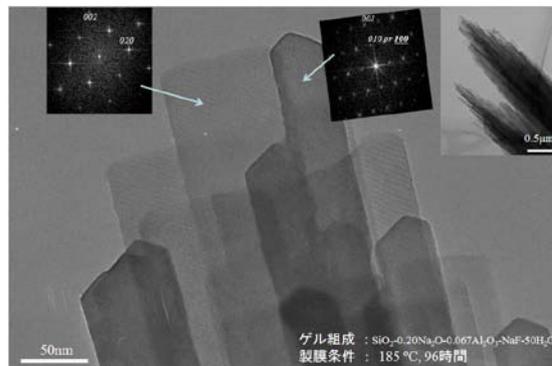


図1高濃度 Al 反応溶液を用いて合成された MFI 型ゼオライト粉末粒子の TEM 像

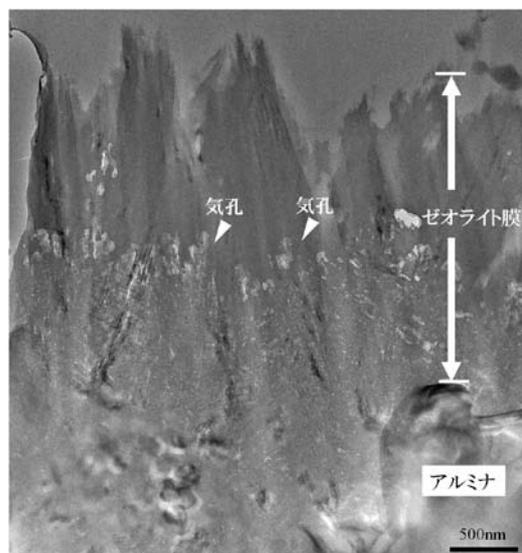


図2 高濃度 Al 反応溶液を用いて合成された MFI 型ゼオライト膜の TEM 像

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。

佐々木優吉 FAX 052-871-3599 E-mail: sasaki@jfcc.or.jp
ささきゆうきち、せきかわみゆき、よしだかなめ、きたひでとし

細孔壁内部にカラム状 π スタック構造を有する メソポーラス有機シリカの合成

(豊田中研^A・JST-CREST^B・名大院工^C) ○溝下倫大^{A,B}・
谷 孝夫^{A,B}・忍久保 洋^C・稲垣伸二^{*A,B}

1. 緒言

架橋型有機シラン前駆体 ($R[\text{Si}(\text{OR})_3]_n; n \geq 2$) から合成されるメソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica; PMO) は、規則メソ多孔構造と骨格内架橋有機基 R の特性を複合的に利用可能な機能性ハイブリッドである¹。PMO では、特定の架橋有機基 R の導入により層状秩序を有する結晶性細孔壁が形成される (Fig. 1a)²。しかし、架橋有機基は通常の有機分子の π スタック距離 (0.34–0.36 nm) よりも長い、約 0.44 nm 間隔で配列しており、有機基間の強い電子的相互作用を誘起するには不利な構造であった。本研究では、ペリレンビスイミド (PBI) に 4 つのシル基を導入したディスク型前駆体 **1** を設計し、PMO の合成に用いた。その結果、細孔壁内で PBI 架橋基がカラム状に π スタックした、新しい分子秩序を有する PMO (Fig. 1b) の構築に成功した。

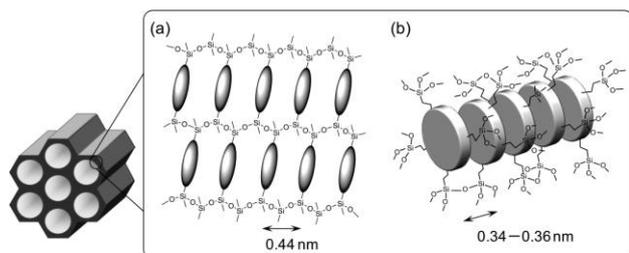
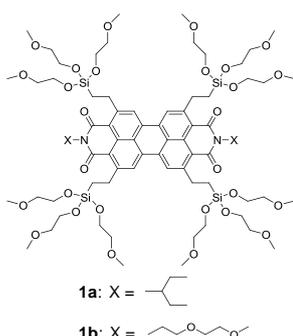


Figure 1. Schematic illustration of molecularly-ordered frameworks of PMOs: (a) layered structure with rod-like organic bridges; (b) columnar structure with disk-like organic bridges.

2. 実験

鋳型界面活性剤 ($\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$) 存在下、**1** の塩基性加水分解・重縮合によりメソ構造有機シリカ粉末を合成した。TEOS 蒸気処理により有機シリカ骨格を補強後、界面活性剤をエタノール抽出処理により除去し PMO を得た。粉末の構造を X 線回折測定、TEM 観察、窒素吸着等温線測定により調べた。また、PMO の UV-Vis 吸収スペクトルおよび ESR スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

Figure 2a に **1a** および **1b** から合成した PMO (**1a**-PMO, **1b**-PMO) の X 線回折パターンを示す。規則メソ構造の形成を示す $d = 4.02\text{--}4.09$ nm のピークに加え、従来の PMO では観察されなかった $d = 0.35\text{--}0.36$ nm の回折ピークが見られた。この構造周期は細孔壁内 PBI 架橋基の平行 π スタック距離に相当し、PBI はカラム状に集積していると

考えられる。イミド基上に分岐アルキルを有する **1a**-PMO よりも、直鎖置換基を有する **1b**-PMO が、より規則性の高いメソ構造・ π スタック構造を形成した (Fig. 2a)。**1b**-PMO の TEM 観察では、周期 4–5 nm のメソ細孔構造が確認でき (Fig. 2b)、さらに PBI のカラム状集合体に相当すると考えられる幅 1.5–2.0 nm の紐状の下部構造も部分的に見られた。窒素吸着等温線より求めた **1a**-PMO および **1b**-PMO の BET 比表面積はそれぞれ $663, 609 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 、DFT 法で求めた細孔径はともに 2.58 nm であった。

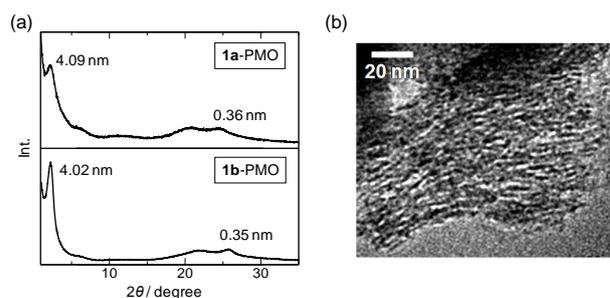


Figure 2. (a) X-ray diffraction patterns of **1a**-PMO and **1b**-PMO; (b) TEM image of **1b**-PMO.

前駆体 **1** の THF 溶液、PMO および **1a** から合成したアモルファス PBI-シリカハイブリッド (**1a**-A) の UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。**1a**-PMO および **1a**-A のスペクトル形状は、前駆体溶液 (吸収極大波長: 521 nm) と類似していたのに対し、**1b**-PMO の吸収極大波長は 498 nm であり、前駆体溶液に比べて大きく短波長シフトしていた。**1b**-PMO 骨格内の PBI 架橋基間での強い励起子カップリングを示している。

飽和ヒドラジン蒸気への曝露による PBI 架橋基への電子ドーピング挙動を ESR 測定により調べた。電子注入効率は **1b**-PMO (0.42 mol%) > **1a**-PMO (0.27 mol%) >> **1a**-A となり、 π スタック構造の形成により PBI アニオンラジカルの生成が促進された。さらに **1a**-PMO に比べて **1b**-PMO の ESR スペクトルが先鋭化しており、PBI 基間でのラジカルのホッピングが示唆された。明確な π スタック構造を骨格内に有する PMO は、優れた光・電子機能材料として利用できる可能性がある。

1. N. Mizoshita et al., *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 789.
2. S. Inagaki et al., *Nature* **2002**, *416*, 304; *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 15176; *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 219; *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 8163.

*稲垣伸二 E-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp
○みぞした のりひろ・たに たかお・しのくぼ ひろし・
いながき しんじ

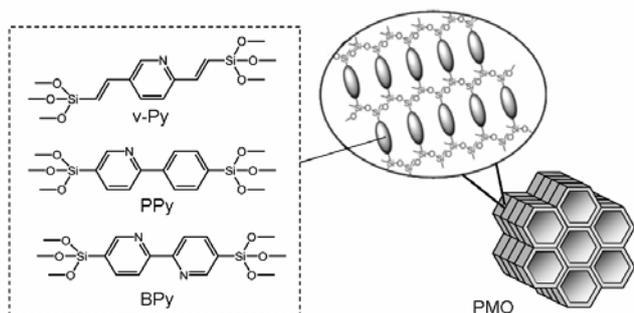
架橋有機基に金属配位子を有するメソポーラス有機シリカの創製と錯形成

(豊田中研・JST-CREST) ○脇 稔・溝下倫大・谷 孝夫・稲垣伸二*

緒言

メソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica; PMO) は、均一なメソ細孔構造と有機無機ハイブリッド骨格を有する多孔性材料である。原料となるアルコキシ有機シランを設計することで、望みの有機基を細孔骨格中に高密度に導入し、これにより有機基の物性に応じた多様な機能を PMO に付与できる。これまでに我々は、高効率発光、光捕集アンテナ機能、光誘起電子移動、光触媒作用など、PMO が特異的な機能を示すことを明らかにしてきた。

本研究では、PMO のさらなる機能拡張を目指し、金属配位子を骨格に導入した PMO の合成を検討した。今回、我々が合成に成功したピリジン系有機基を持つ一連の PMO (Scheme 1) について、有機シラン原料の設計・合成、PMO 化、およびその応用に向けた取り組みについて報告する。



Scheme 1. 金属配位子を架橋有機基に有する PMO.

ジビニルピリジン (v-Py)-PMO¹⁾

まず、最も基本的な金属配位子であるピリジンの骨格への導入を検討した。これまで、ピリジンへのジシリル化は、一般的なシリル化方法では困難とされてきた。今回、新たな手法として、アセチレンへのヒドロシリル化を利用してピリジルジシリル体の合成に成功した。2,5-ジエチニルピリジンに Rh 触媒を用いたシリル化を施すと、 β -トランス付加の選択性に従った生成物が得られた。これを前駆体として、カチオン性界面活性剤存在下、塩基性条件での加水分解・重縮合により PMO 粉末を得た。この PMO は、架橋有機基とシリカ層が交互に積層した結晶性の細孔壁を有しており、XRD および TEM 観察からその周期構造を確認できた。本材料中に存在するピリジン環は酸に対して容易にプロトン化され、ブレンステッド塩基としての性

質を示した。一方、ジクロロメタン溶媒中における金属イオン (Cu^{2+}) 吸着能を評価すると、その吸着量は、最大で 2.4 mmol/g であった (Figure 1)。これは骨格ピリジン基の 71% が Cu^{2+} 吸着に用いられたことを示している。この結果から、ピリジンのルイス塩基としての機能を確認できた。

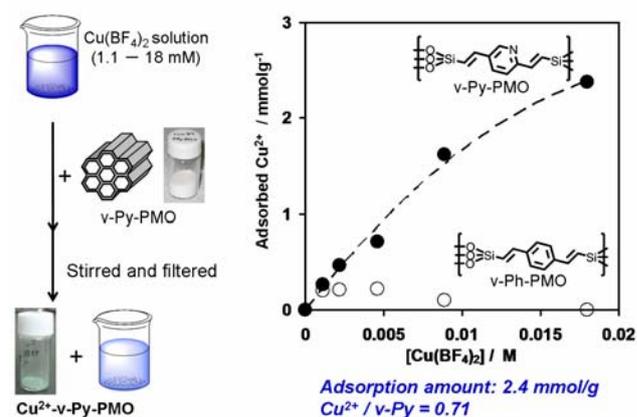


Figure 1. v-Py-PMO への Cu^{2+} の吸着能評価.

フェニルピリジン (PPy)-PMO²⁾

フェニルピリジン (PPy) は金属イオンとシクロメタル化反応により炭素-メタル σ 結合を形成するキレート型配位子である。今回、ジョードフェニルピリジンの Rh 触媒によるシリル化反応により、PPy 基に直接ジシリル化した PPy 架橋アルコキシシランの合成に成功した (Figure 2)。そして、これとカチオン性界面活性剤を用い、塩基性条件下において結晶状 PMO の合成を達成した。細孔壁に規則的に配列し、回転自由度を有する骨格 PPy 基は、金属イオンのポスト処理による錯

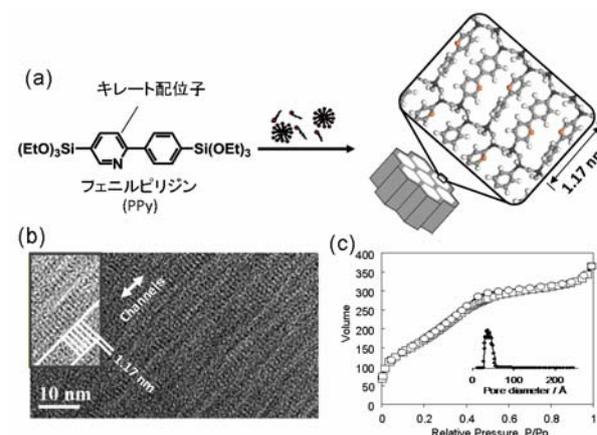


Figure 2. PPy-PMO の (a) 合成、(b) TEM、(c) 窒素吸着等温線.

体形成反応に対して効率的と考えられる。実際、PPy-PMO と Ru(bpy)₂Cl₂·2H₂O を炭酸カリウム存在下、加熱攪拌することにより、細孔壁表面にルテニウム錯体 (Ru-PPy-PMO) を効率的に形成できることがわかった (Figure 3a)。UV/vis 拡散反射スペクトルは、Ru 錯体に特徴的な四つの最大吸収波長 (372, 416, 497, 550 nm) を有する幅広い吸収帯を示した。

そこで、この Ru 錯体の光レドックス特性を利用して、水素生成光触媒としての利用を検討した (Figure 3b)。メチルビオロゲン、白金コロイド、犠牲試薬を含む Ru-PPy-PMO 分散液に可視光 (>385 nm) 照射すると、Ru 錯体からメチルビオロゲンへの電子移動が誘起され、白金コロイド上で水の還元による水素生成が進行することを確認した。また、従来系では犠牲試薬の細孔内への吸着等により活性が徐々に低下する傾向にあったが、本系では光照射 24 時間後においても触媒活性は低下せず、直線的な水素生成が観測された。Ru-PPy-PMO では、Ru 錯体形成後も十分な細孔容積を有しているために、吸着による基質拡散阻害の影響が小さかった可能性がある。

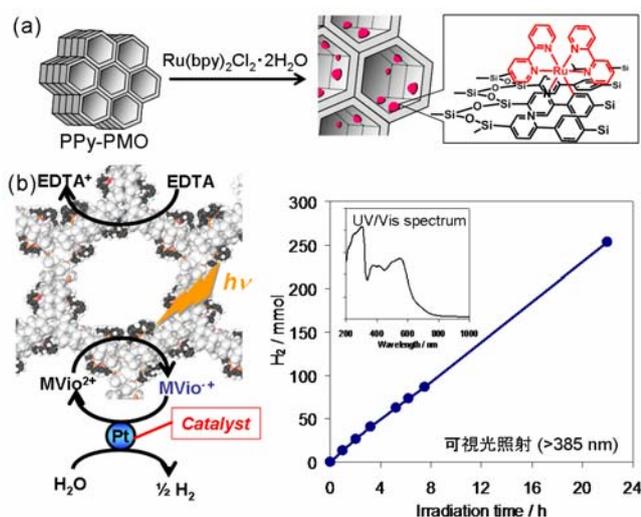


Figure 3. PPy-PMO の (a) Ru 錯体形成と (b) 水素生成光触媒能評価。挿入図は Ru-PPy-PMO の UV/vis 拡散反射スペクトル。

ビピリジン (BPy)-PMO³⁾

ビピリジン (BPy) は金属イオンに対して強力にキレート配位可能なため、多くの錯体形成に利用される最も重要な金属配位子のひとつである。今回、ピリジン環へのイソプロポキシシリル基の効率的導入法を確立し、その後のクロスカップリング反応を経ることで BPy 架橋型有機シランの合成に初めて成功した。これを用いて、カチオン性界面活性剤存在下での加水分解・重縮合により BPy-PMO を得ることができた (Figure 4)。XRD パターンと窒素吸着等温線 (IV 型)

から、規則メソ細孔と分子オーダーの周期構造の形成を確認した。TEM 観察から、均一で微細な粒子径 (80-90 nm) を有するモルホロジーと、XRD パターンと一致する周期構造の存在を確認した。規則配列した BPy 基は、PPy 基の場合と同様、金属イオンとの相互作用に効率的に働き、THF 中において Pd²⁺ および Cu²⁺ に対して高い吸着能を示した。

そこで、これを利用して、金属スカベンジャーとしての応用を検討した (Table 1)。PdCl₂(PPh₃)₂ および CuI を触媒として用いる菌頭反応に対して、反応終了後に BPy-PMO を添加し、十分に攪拌後、ろ過により PMO を除去した。その結果、反応系中の金属触媒 (Pd, Cu) は PMO により吸着され、それぞれ 88.8 および 94.3% 除去できることを確認した。

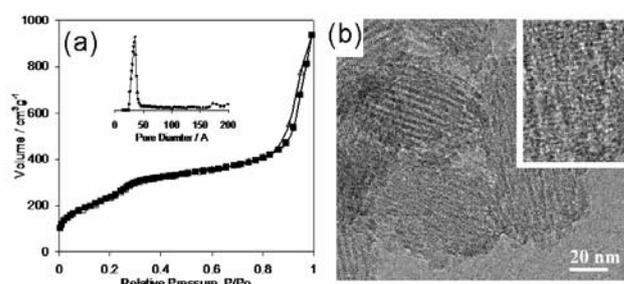


Figure 4. BPy-PMO の (a) 窒素吸着等温線、(b) TEM 画像。

Table 1. BPy-PMO による菌頭反応からの金属触媒除去。

1. Trimethylsilylacetylene
PdCl₂(PPh₃)₂, CuI
THF, Et₃N

Cc1ccc(I)cc1.C[Si](C)(C)C#C>>Cc1ccc(C[Si](C)(C)C#C)cc1

2. BPy-PMO

	Initial concentration / ppm	After scavenging / ppm	% removed
Pd	300	34 ^a	88.8
Cu	180	10 ^a	94.3

^aThe amount was determined by ICP measurement.

結言

一連の検討により、金属配位子を架橋有機基として用いた PMO を創出できた。導入された有機基は金属配位子として機能し、高効率な金属イオン吸着や、高機能性金属錯体を細孔表面上で形成できるようになった。今後、触媒、吸着剤、エネルギー変換デバイスなどさまざまな応用展開が期待できる。

- 1) M. Waki et al., *Chem. Comm.* **2010**, 46, 8163-8165.
- 2) M. Waki et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, in press.
- 3) M. Waki et al., preparing.

*稲垣伸二 E-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp, FAX: 0561-63-6507

○わきみのる・みぞしたのりひろ・たにたかお・いながきしんじ

メッシュ状アルミナフィルムの作製とそれを用いた酵素固定化

(川研ファインケミカル(株)^A・産総研^B) ○永井直文^A・鈴木洋平^B・
小平哲也^B・伯田幸也^B・高島浩^B・阪東恭子^B・水上富士夫^B

1. 諸言

無機物質への酵素固定化は反応液からの酵素回収、繰り返し使用ができるだけでなく、耐熱性や耐薬品性を向上させることが期待できる。このような観点から近年、シリカ、粘土、アルミナなどの金属酸化物担体への酵素の固定化は注目を集めている。これまでベーマイトナノファイバーから自立して使用可能なアルミナフィルムの作製を報告している。本研究ではアルミナフィルム内の細孔形状、サイズの制御や酵素固定化特性および活性評価を試みた。

2. 実験

ベーマイトナノファイバーゾルは既報¹に従って調製した。アスペクト比 350~750 のベーマイトナノファイバーゾルよりスリット状およびメッシュ状の細孔を有する自立膜を作成し、150℃~500℃焼成して酵素固定化担体とした。キャラクターゼーションとしてN₂吸脱着測定、IR測定を行った。繊維状アルミナ担体と Lipase(CALB,CALA,TL100,42044)水溶液を混合し、4℃、20 時間で吸着後、遠心分離にて担体を沈殿させ、上澄み液中のたんぱく質量を BCA assay で測定することにより吸着量を算出した。また固定化担体を tris-HCl (pH8.5)を加え Vortex ミキサーにて攪拌後、遠心分離した。この操作を 5 回繰り返し、担体からの溶出したタンパク質量を算出しリーチング評価を行った。また BALB (2,3-dimercapto propanol trilacetate)の加水分解反応にて活性評価(Lipase Kit S:DS Pharma Biomedical Co. Ltd)を行った。

3. 結果と考察

アルミナフィルム作製時にアンモニアを添加することにより細孔形状がスリット状(図-1a)からメッシュ状(図-1b)に変化し、細孔径および細孔容積も大きく変化した。また粒子のアスペクト比が増加すると細孔径および細孔容積が大きくなり、アスペクト比、アンモニア量などにより細孔径、細孔容積の制御が可能となった。

スリット状とメッシュ状の担体への酵素吸着性を比較した結果、メッシュ状担体の方が酵素吸着量が高く、洗浄後の

リーチング量も少なかった。さらに FSM と比較しても高い固定化能を示した(図-2)。またアルミナ担体の焼成温度(150~500℃)が高くなると酵素吸着量が低下する傾向が認められた。アルミナフィルム内の細孔径や細孔構造が吸着能に影響していると考えられる。

BALB の加水分解反応による活性評価では、メッシュ状担体に固定化した酵素の比活性は未固定化酵素と同等かそれ以上の活性を示した。

4. 結論

ベーマイトナノファイバーからメッシュ状細孔を有するフィルムの作製が可能であり、細孔径および細孔容積を制御することが可能になった。メッシュ状アルミナ担体へのリパーゼ吸着能は FSM よりも高く、また高い活性を示した。

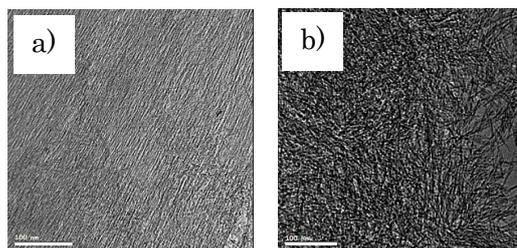


図-1 アルミナフィルムの TEM 画像 a)スリット状,b)メッシュ状

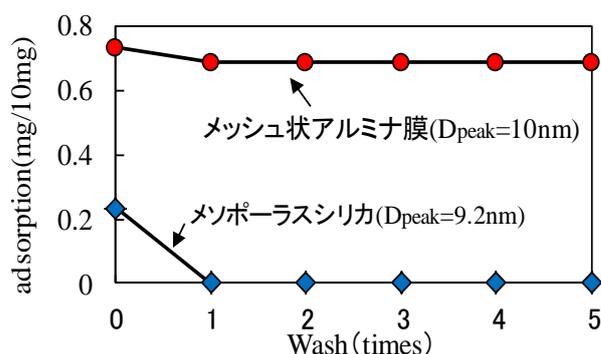


図-2 リパーゼ酵素 (CALA) のメッシュ状アルミナ担体および FSM への吸着およびリーチング特性

謝辞: この成果は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の支援を受けて行われた。

参考文献

1. N.Nagai, F.Mizukami *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 14884-14889

メソポーラス金属の形態・構造制御 (早大理工^A・物材機構^B・JST さきがけ^C・早大材研^D) ○高井あずさ^A・山内悠輔^{A,B,C*}・黒田一幸^{A,D*}

1. はじめに

メソポーラス金属は、電気伝導性や触媒活性などの金属骨格由来の特徴と、メソ構造由来の高比表面積や高いアクセシビリティなどの特徴を併せ持つ材料である。一般的に、金属塩水溶液と高濃度界面活性剤からなるリオトロピック液晶相をメソ構造の鋳型とし、金属析出、鋳型除去を経て合成されてきた。(図1)¹ 本手法を用いたメソポーラス金属の骨格組成の多様化および合金化や微細空間中への合成が報告されている。また、電極として触媒評価やセンサーとしても評価されており、高比表面積やメソスケール由来の特徴を有することが明らかとなっている。しかし、メソ構造由来の活性の発現機構や最適なメソ構造の詳細は未解明である。その大きな要因は、合成可能なメソポーラス金属のバリエーションは非常に少なく、物性面の検討も困難であるためであると考えた。そこで我々は、設計されたメソポーラス金属の合成手法の開拓を目指して研究を展開してきた。特に、形態・メソ構造・細孔径・骨格組成と、様々なスケールにおいて精緻に設計されたメソポーラス金属の合成を報告する。

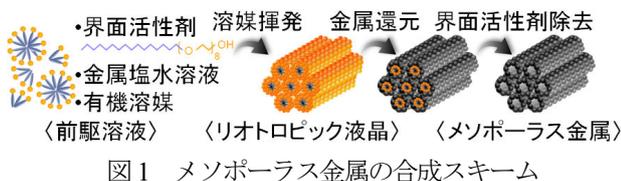


図1 メソポーラス金属の合成スキーム

2. 形態制御とメソ構造の配向制御

2.1 メソポーラス Pt ロッドの合成²

メソポーラス金属が粒子状で得られる場合、形態と大きさは不均一であった。そこで陽極酸化ポーラスアルミナ (PAAM) を形態の鋳型とし、PAAM のチャンネル中に液晶相を形成することでメソポーラス Pt ロッドを合成した。300nm から 30 nm のチャンネル径を有する PAAM を用いて合成した結果、すべてのロッドの直径は用いた PAAM のチャ

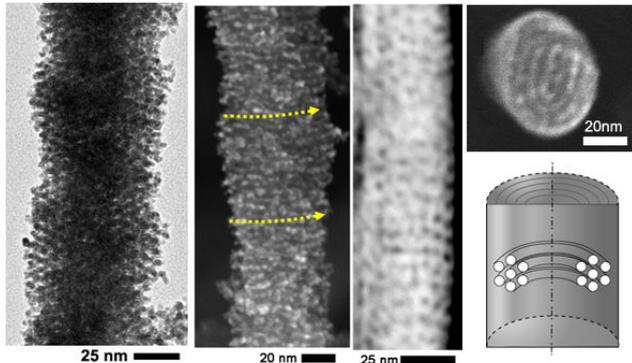


図2 メソポーラス Pt ロッドの TEM, SEM, STEM 像

ネル径を反映していた。直径が 100 nm 以上のロッドから規則的なメソ構造の配列は観察されなかった。一方、ロッドの直径が 100 nm 以下の場合、ドーナツ状に巻いてスタックしたメソチャンネルを観察した。(図2) 液晶相の形成時、制限空間場の影響により、液晶中のメソチャンネルが PAAM の壁面に沿って形成していくためであると考えられた。同様の手法を用い、前駆溶液中に異種金属源を加えるとメソポーラス合金 (Pt-Ru) ロッドが合成できた。

2.2 メソポーラス Pt チューブの合成³

メソポーラス Pt ロッド合成時と同一組成の前駆溶液中を PAAM チャンネル中に導入し、液晶相形成後に減圧処理の過程を加えると、メソポーラス Pt チューブが得られた。(図3) メソポーラス Pt チューブの壁厚は約 10 nm であり、壁は直径約 3 nm のナノ粒子の連結により構成され、明確な規則的なメソ構造は確認されなかった。減圧プロセスを経由することで、アルミナのチャンネル中に充填された液晶の体積変化が誘起され、液晶形態がチューブ状へと変化すると推察された。メソ構造の鋳型として用いられてきた液晶相は、形態制御にも有用であることが示された。

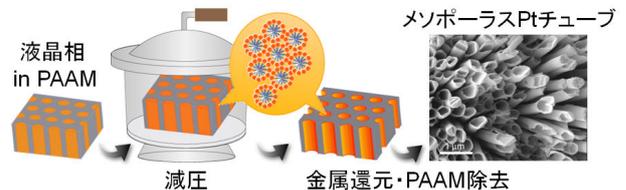


図3 メソポーラス Pt チューブの合成スキームと SEM 像

2.3 凹凸表面を有する Pt ナノワイヤの合成⁴

PAAM のチャンネル径に比べてさらに小さなチャンネルを有するメソポーラスシリカ (SBA-15) 薄膜を鋳型として用いた。導電性基板上に作製したメソポーラスシリカ薄膜のメソチャンネル中に Pt 塩を含む液晶相の前駆溶液を導入し、電解析出による金属還元後、SBA-15 のメソチャンネル中に凹凸表面を有するナノワイヤが析出した。(図4) 比較実験として界面活性剤を含まない Pt 塩水溶液を用いて合成すると、表面が比較的平滑なナノワイヤが得られた。このため、ナノワイヤの凹凸表面は、界面活性剤の影響により形成されたと考えられた。SBA-15 除去後、ナノワイヤのメタノール酸化触媒能を調査した結果、表面が平滑なナノワイヤに比べて 2 倍の触媒活性を示し、また、白金黒に比べても高い活性を示した。高活性は、ナノワイヤ表面に露出した Pt の高次結晶面に由来すると考察できた。

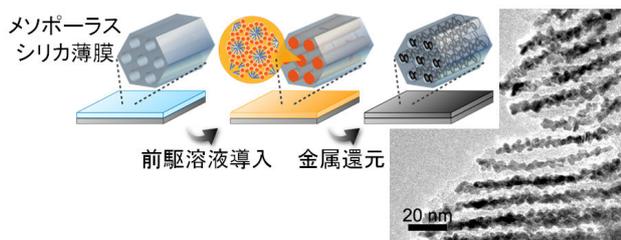


図4 凹凸表面を有するPtナノワイヤのTEM像

3. メソ構造の多様化と細孔径の拡大⁵

メソポーラス金属の細孔径は約2~3 nm程度、メソ構造はほとんどの場合2D-hexagonal構造のみに制限されていた。そこで従来用いられていた $C_{12}EO_m$ 系の界面活性剤に代え、ブロックコポリマー (Polystyrene-*b*-polyethylene oxide, PS₃₈₀₀-*b*-PEO₄₈₀₀, Mw=8600) を鋳型としてメソポーラスPtを合成した。SEM および3次元トモグラフィ観察より、表面と粒子内部ともに球状メソ孔の形成が確認され、メソ孔同士は相互に連結していた。メソ孔の直径は約10-15 nm程度であり、従来と比較して約3-7倍まで拡大できた。

次に、ブロックコポリマーに対するPt塩水溶液の添加量を調節することで、メソ構造制御を試みた。球状メソ孔が形成した場合と比べて、前駆溶液中のPS-*b*-PEOに対するPt水溶液の添加量を減少した。薄膜の最表面観察からストライプパターンを、断面観察からハニカム状の構造を観察し、2D-hexagonal構造の形成を確認した。さらにPt塩水溶液の添加量を減らした場合、lamellar構造を反映したと考えられる、層状構造を観察した。(図5) 以上の検討より、メソ構造は前駆溶液中のPS-*b*-PEOに対するPt水溶液の添加量により制御可能であることがわかった。メソ構造の変化は、親水部であるPEO部がPt塩を取り囲み、疎水的なPS部に対する見かけのPEO部の体積比を調節できたためであると考えられた。

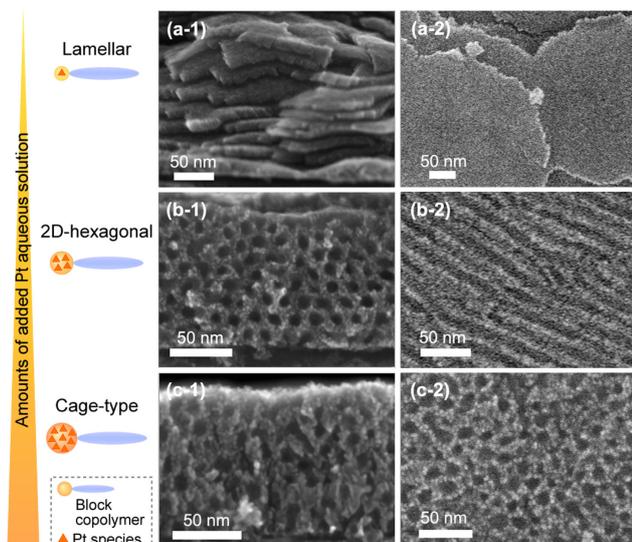


図5 a) Lamellar, b) 2D-hexagonal, c) 球状メソ構造を有するメソポーラスPt薄膜の1) 断面および2) 表面SEM像

4. 骨格組成の多様化⁶

メソ構造の鋳型として用いられてきた液晶相は、金属還元時にメソ構造が崩壊しやすい問題点があり、適用できる金属組成が限定される。一方、メソポーラス金属酸化物を鋳型とし、メソ細孔内部に金属を析出させるハードテンプレート法は、骨格強度が強いことにより多様な金属種の鋳型として用いることができる。しかし得られる金属の構造は鋳型とは逆構造となり、構造設計性に乏しい。そこでハードテンプレート法を2段階適用する多段階ハードテンプレート法を適用し、液晶相を鋳型として合成できないRu系メソ多孔体を合成した。(図6) 2D-hexagonal構造を有するメソポーラスカーボンから作製したシリカレプリカとして、鋳型のメソポーラスカーボンの2D-hexagonal構造の逆構造となる、ナノワイヤからなる規則集合体を確認した。その後、シリカレプリカの間隙でRu塩を還元し、シリカ除去後、最終生成物を得た。Ru系メソ多孔体は、シリカレプリカの逆のメソ構造、すなわち出発物質であるメソポーラスカーボンと同様の2D-hexagonal構造を有していた。また、Ru系メソ多孔体の骨格の一部はRuO₂として酸化されていることが示唆された。本手法により、メソポーラス金属の構造設計と骨格組成の多様化を同時に達成することができた。

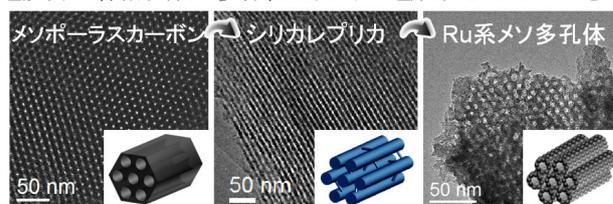


図6 Ruメソ多孔体の合成スキームとTEM像

5. 謝辞

本研究は、文部科学省グローバルCOEプログラム「実践的的化学知」と独立行政法人日本学術振興会特別研究員の補助を受けて行われた。ここに深謝する。

6. 参考文献

- 1) G. S. Attard *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1997**, *36*, 1315.; Y. Yamauchi *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2008**, *3*, 664. 2) Y. Yamauchi *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130*, 5426. 3) A. Takai *et al.*, *Chem. Commun.*, **2008**, 4171. 4) A. Takai *et al.*, *Chem. Commun.*, **2011**, 7701. 5) Y. Yamauchi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2008**, *47*, 5371; A. Takai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 208. 6) A. Takai *et al.*, *Chem. Asian J.*, **2010**, *6*, 881.

*山内悠輔 E-mail: YAMAUCHI.Yusuke@nims.go.jp

FAX: 029-862-4635

*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp

FAX: 03-5286-3199

○たかいあずさ・やまうちゆうすけ・くろかかずゆき

Design of Mesoporous Pt with Superior Electrocatalytic Activity

(NIMS^A • Waseda Univ.^B • JST^C)

Hongjing Wang^{AB} • Hamed Atae-Esfahani^{AB} • Masataka Imura^A

• Liang Wang^A • Yoshihiro Nemoto^A • Yusuke Yamauchi^{*ABC}

Introduction

Currently, platinum (Pt) is widely used as industrial catalysts and battery electrodes, due to its usefulness as a heavy, durable, and malleable metal, as well as its chemical functions as catalysts in a number of reactions. The Pt becomes essential metal in key manufacturing processes in automobile, chemical, petroleum refining, pharmaceutical, and electronic fields, thereby increasingly being used by the industries. However, the Pt represents one of the world's most precious and rarest metals. In view of the strong social demand for reduced use of rare metals, there have been heightened calls for the development of a technology for securing high functionality with low use of Pt by producing nanostructured materials with larger surface areas.

Currently, new types of metal-based mesoporous materials “mesoporous metals” with very uniform mesopores and extremely high surface areas have been developed rapidly.[1] Although many mesoporous materials with various compositions and morphologies have been reported up to date since the discovery of mesoporous materials in the early 1990s, “mesoporous metals” are of considerable interest for several applications in metal catalysis, battery and fuel cell electrodes, capacitors, and sensor devices. In this presentation, we will report our recent results on mesoporous/nanoporous Pt materials.

A. Shape- and Size-controlled Synthesis by Hard-Templating Approach

We propose new concept on shape- and size-controlled synthesis of mesoporous metals in hard-templates.[2] Here, we demonstrate a facile synthesis of uni-formly-sized mesoporous Pt nanoparticles by using mesoporous silica KIT-6 (*la-3d*) or SBA-15 (*p6mm*) as hard-templates and ascorbic acid as reducing agent. In the experiment, firstly mesoporous silica powders were immersed into K_2PtCl_4 aqueous solution. Then, the composites were dried up under reduced vacuum condition. Orange-colored powder was obtained. Ascorbic acid (AA) aqueous solution as reducing agent was dropped on the powder. After 12 h, the sample color was totally changed from orange into black.

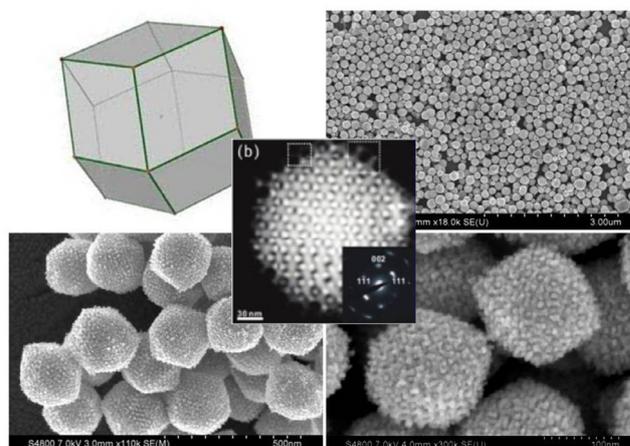


Figure 1 TEM and SEM images of the obtained mesoporous Pt nanoparticles.

Finally, to remove the silica, the black powders were washed with hydrofluoric acid solution to prepared mesoporous Pt.

Figure 1 shows the morphology of the obtained mesoporous Pt nanoparticles. From low-magnified SEM image, it was confirmed that all the particles were isolated each other and their particle-size distribution was narrow. Interestingly, almost all the particles showed rhombic dodecahedral morphology, although some particles appeared to be different in SEM images due to different projections. The external surface was bounded by twelve planes. Furthermore, it was observed that the Pt nanowires replicated from both side pores of a double gyroid mesostructure (*i.e.*, inverse double gyroid structure). N_2 adsorption-desorption isotherm was a typical type IV, which is characteristic of mesoporous materials. Using BET and BJH methods, the surface area and average pore size were calculated to be $39 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ and 2.7 nm, respectively. The mesopore size of 2.7 nm means void space between the Pt nanowires. This value is in good agreement with the wall thickness of the original KIT-6. It is noted that ED pattern, taken from one particle, showed that the Pt within the framework possessed almost single crystalline nature of Pt *fcc* structure.

B. Pt-based Nanoporous Dendrites by Using Low-Concentrated Surfactant Solution

Currently, tailored design of Pt-based bimetallic heteronanostructures has attracted considerable interest as highly promising catalysts.[3] Comparing with monometallic Pt nanostructures, Pt-based heteronanostructures show advanced catalytic activities. For instance, comparing with Pt alone, the catalytic property of the heteronanostructures is highly dependent on their sizes, shapes, and compositions. Here, we propose a very simple and high-yield route to direct synthesis of Pt-on-Pd nanodendrites in aqueous solution at room temperature within 30 min. The newly developed one-step synthesis rationally utilizes the spontaneous separation of the depositions of Pd and Pt and endows one-pot formation of Pt-on-Pd nanodendrites. By spatially controlling both the compositions and shapes, the superior electrocatalytic activity is realized. Inspired by the attractive properties (*e.g.*, dendritic Pt nanostructures with high surface area), the Pt-on-Pd nanodendrites with the Pt/Pd atomic ratios of 6.9/1.0 (Pt-on-Pd I) and 1.0/1.0 (Pt-on-Pd II) were tested as electrocatalysts for methanol oxidation reaction (MOR) (Figure 2). Their catalytic activities were further benchmarked with Pt nanodendrites without Pd cores and commercially available Pt black. The Pt-on-Pd nanodendrites exhibited higher catalytic performances compared to Pt nanodendrites and Pt black. The mass-normalized current density of Pt-on-Pd I in the positive direction sweep (0.49 A·mg⁻¹_Pt) was about 1.8 times higher than that of the Pt-on-Pd II (0.28 A·mg⁻¹_Pt), about 2.3 times higher than that of Pt nanodendrites (0.21 A·mg⁻¹_Pt), and about 4.5 times higher than that of Pt black

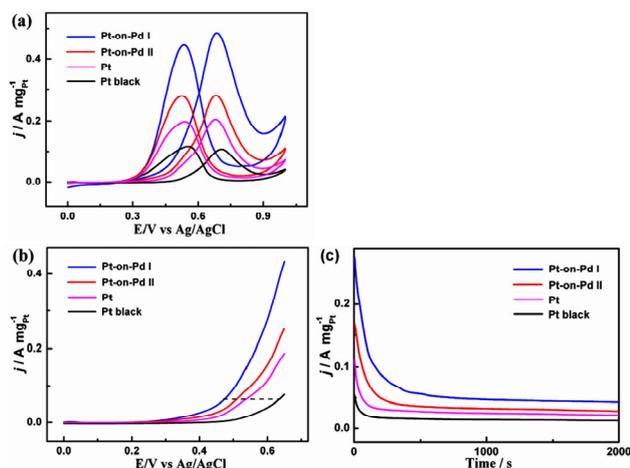


Figure 2 (a) Cyclic voltammograms, (b) linear sweep voltammograms, and (c) chronoamperometric curves for methanol oxidation reactions catalyzed by Pt-on-Pd nanodendrites, Pt nanodendrites (without Pd cores), and commercially available Pt black, respectively.

(0.11 A·mg⁻¹_Pt).

C. Micelle Assembly Approach

Very recently, we propose a route to ordered mesoporous metal films with various pore sizes by a simple electrodeposition method in an aqueous surfactant solution (Figure 3).[4] The mesopore sizes in the deposited films can be widely tuned from 5 nm to 30 nm, by changing the sizes of the used surfactants and adding a hydrophobic aromatic compound as an expander. The frameworks in the obtained mesoporous Pt films are composed of connected Pt nanoparticles. Interestingly, the Pt atomic crystallinity is coherently extending across over several Pt nanoparticles, providing a large number of atomic steps and defect sites. Thanks to high surface areas and unique Pt surface structure, electrochemical performance for methanol electrooxidation dramatically enhanced, compared to commercially available carbon-supported Pt nanoparticles and un-supported Pt nanoparticles (*i.e.*, Pt black).

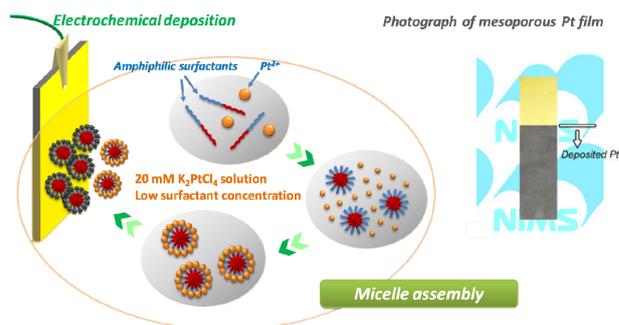


Figure 3 Concept of mesoporous Pt films. The surfactant concentration used in this study is over CMC. Inset image is photograph of the mesoporous Pt film deposited on Au substrate. The black area indicates the deposited Pt.

References

- [1] Y. Yamauchi and K. Kuroda, *Chem. Asian J.*, **3**, 664 (2008).
- [2] H. Wang, H. Y. Jeong, M. Imura, L. Wang, L. Radhakrishnan, N. Fujita, T. Castle, O. Terasaki and Y. Yamauchi, *J Am Chem Soc*, **2011**, 133, 14526; H. Wang, Y. Yamauchi, *Chem. Mater.*, under revision.
- [3] L. Wang, Y. Nemoto, Y. Yamauchi, *J Am Chem Soc*, **2011**, 133, 9674; L. Wang, Y. Yamauchi, *J Am Chem Soc*, **2010**, 132, 13636; L. Wang, Y. Yamauchi, *J Am Chem Soc*, **2009**, 131, 9152.
- [4] H. Wang *et al.*, submitted.

(物質・材料研究機構) *山内 悠輔

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

ワンホンチン, エスファハニハメッド, いむらまさたか, ワンリヤング, ねもとよしひろ, おやまうちゆうすけ*

PS-*b*-PEO の凝集体由来の球状マクロ孔を含有する 遷移金属酸化物薄膜

(産総研) ○木村辰雄*

1. 緒言

色素増感型太陽電池の研究開発には、半導体電極材料として酸化チタン（アナターゼ）粒子の堆積膜を用いることが多い。¹⁾ ここ数年は酸化チタンのメソ多孔体薄膜を利用した研究にも注目が集まっており、近年、我々も、半導体電極薄膜の開発を目的として酸化チタンなどの多孔体薄膜に着目した研究開発を行ってきた。結晶性を付与した酸化チタンメソ多孔体薄膜の合成が可能であり、²⁾ 多孔性も考慮することで既存の酸化チタン粒子の堆積膜よりも高い光触媒機能を示す薄膜の作成に成功している。³⁾

その後も継続的に有機分子が自己集合する性質を利用して各種多孔体薄膜の製造技術開発を進めてきた結果、メソ多孔体薄膜に関する制御技術に加えて、PS-*b*-PEO の凝集体由来の球状マクロ孔を含む遷移金属酸化物の簡便な成膜技術を開発した。本講演では、マクロポーラス遷移金属酸化物薄膜に関する研究を主に紹介するが、その一方で、小さなメソ孔を有する酸化チタン薄膜に関する研究も行い、ミクロ～メソ～マクロの範囲で広範に制御した半導体酸化物多孔質薄膜に関する研究として総合的に解釈することに注力してきたので、一連の薄膜材料の合成技術として紹介する。加えて、結晶性制御と多孔性の変化、光触媒特性に与える影響なども議論する。そして、感光性の色素分子の吸着挙動調査などの結果を踏まえて、光電変換デバイスの電極部材としての多孔体薄膜の最適構造モデルを提案したい。

2. トリブロック共重合体を用いた酸化チタン薄膜の合成に関する研究

三次元的な構造規則性を有する酸化チタン薄膜について詳細に調査した。Pluronic F127 及び P123 を用いて *Im-3m* 及び *P6₃/mmc* 構造の前駆体薄膜をそれぞれ合成した。*Im-3m* 構造の薄膜は、亜リン酸トリエチルの共存下で合成し、チタン源には塩化チタンを用いた。⁴⁾ *P6₃/mmc* 構造の薄膜合成は既報⁵⁾ に従ったが、膜厚を調節するために溶媒量を増やして（3倍希釈）前駆溶液を調製した。⁶⁾ 各種基板上にスピコートで成膜し、得られた薄膜を異なる温度で焼成し、詳細な構造評価を行った。何れの構造も酸化チタン骨格の結晶化に伴い規則的に配列したナノピラー構造を経て、規則構造が崩壊することを確認した。*Im-3m* 構造の薄膜は縮合度が極めて低く、焼成温度を高くするだけで簡単に酸化チタン骨格の結晶性を連続的に変化させることが可能であることも見出した。

結晶化による多孔性低下という課題を克服するため、三次元メソ構造からの構造転移（ナノピラー構造

の崩壊）を利用する方法を提案した。⁶⁾ ピラーの間隔が広いと構造崩壊後も空隙率が高くなるからである。ピラー間隔は *Im-3m* 構造からは 16.7 nm（ピラーは傾いていると考えられるので間隔はこの値より短い）、*P6₃/mmc* 構造からは 18.6 nm と見積もることができた。Kr ガス吸着測定からも *P6₃/mmc* 構造から生成した薄膜内の空間の方が大きいことを確認した。メチレンブルー（MB）の光分解反応の結果から、得られた薄膜の結晶性及び多孔性について議論した（図1）、結晶性が同程度なら、構造崩壊前のピラー間隔が広い方が MB 分子の拡散性が高く、提案の通りに光触媒特性は高くなった。

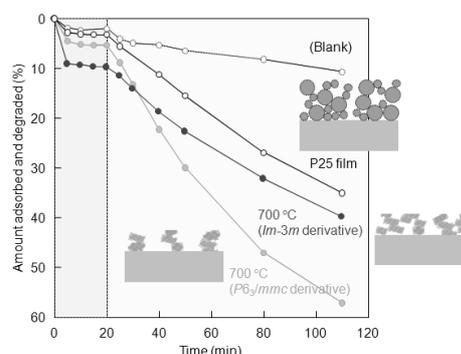


図1. アナターゼナノ粒子からなる多孔性酸化チタン薄膜のメチレンブルーの吸着特性及び光分解反応

3. PS-*b*-PEO ブロック共重合体を用いて合成したマクロポーラス半導体酸化物電極薄膜

大孔径半導体酸化物薄膜の簡便な合成法開発に向けて、高分子量の PS-*b*-PEO 界面活性剤を用いた合成を検討した。⁷⁾ 合成条件を最適化することで、薄膜全体にマクロ空間が大量に存在する酸化チタン、酸化スズ及び酸化亜鉛の透明薄膜を得ることが可能であった。PS-*b*-PEO を利用した合成法の特徴は、溶解無機種と PEO ユニットとが相互作用できるため、自己集合による規則構造付与が可能になることにあり、スピコートなどの汎用なプロセスが適用できる点にある。

成膜プロセス及びマクロポーラス酸化チタンの走査型電子顕微鏡観察の結果を図2に示す。スピコート（1500 rpm）で成膜した酸化チタン薄膜（400 °C）の膜厚は 200 nm 前後、比表面積は 30 m² cm⁻³ 程度であった。酸化スズ薄膜（450 °C）の膜厚は約 150 nm、比表面積は約 40 m² cm⁻³ であった。酸化亜鉛薄膜（400 °C）の場合も、マクロ孔が薄膜全体に存在しており、比表面積は 36 m² cm⁻³（約 300 nm）であった。酸化亜鉛骨格も結晶化することができた。PS-*b*-PEO を利

用した半導体酸化チタン薄膜の孔径制御の可能性についても検討した。⁸⁾ 球状の孔のサイズは PS-*b*-PEO の分子量によって制御でき、孔径が小さくなると連結性が低下する傾向を示すことが確認できた。

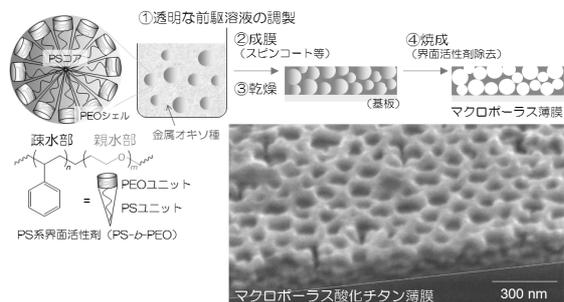


図 2. PS-*b*-PEO を利用したマクロポーラス薄膜の合成

生体分子の極めて高い分子認識機能を組み込んだ色素増感型高感度センシング機構を提案しているが、色素標識した生体分子を大量に電極表面に固定化する必要がある。マクロポーラス薄膜全体に生体分子を効果的に吸着させることが可能であることが確認できたため、生体分子が関与する各種モデル反応を利用して高感度にセンシングできることも実証した。単純な色素増感型太陽電池の動作原理を利用したセンシングでは、何れの半導体酸化チタン薄膜も優れた電極特性を示した。より複雑な抗原抗体反応を利用したセンシングでは、特に酸化スズが高い電流特性を示し、標識色素を適切に選択すれば酸化チタンも優れた電極部材として利用できることを見出した。

4. 分子構造をデザインしたアミン系界面活性剤を用いた酸化チタン薄膜の合成に関する研究

色素増感型太陽電池の電極材料としての利用を考えると色素分子だけが吸着すれば十分であるので、孔径の小さな酸化チタン薄膜の製造技術の開発も行った。本研究では、金属種に強く配位する性質を有するように分子構造をデザインした界面活性剤を利用することで、安定な前駆溶液を調製することが可能となり、光学的に透明で孔径の小さな酸化チタン薄膜の合成を実現した。⁹⁾

酸化チタン骨格の結晶化を実現するために、新しい有機除去のプロセスを提案した (図 3)。孔径の小さな薄膜の酸化チタン骨格の結晶化に世界で初めて成功した。前駆体薄膜を直接焼成すると構造規則性が崩壊してしまうが、焼成前の紫外線照射 (オゾン処理) により界面活性剤を分解、炭化して酸化チタン骨格表面を覆うことで構造安定性を高くする。その結果、焼成過程で酸化チタン骨格が部分的に結晶化しても高表面積を保持することができた。400 °C で焼成して酸化チタン骨格を結晶化させた薄膜の比表面積は最大で 370 m² cm⁻³ であった。

UV-Vis 測定から、得られた薄膜の可視光領域での透明性は高く、光電変換デバイスとしての実際の応用展開が期待できると考えられた。そのため、色素増感型太陽電池に利用されているルテニウム錯体の吸着

実験を行った結果、メソポーラスチタニア薄膜や酸化チタン粒子 (P25) の堆積膜の 2 倍の吸着容量があることが確認された。これまでの色素増感型太陽電池の酸化チタン電極薄膜には十分な量の色素を吸着させるために厚膜が必要とされてきたが、この薄膜を利用すれば、薄い膜でも多くの色素分子を吸着することができ、光電変換効率の高い電極薄膜として利用できる可能性が高いと考えられる。

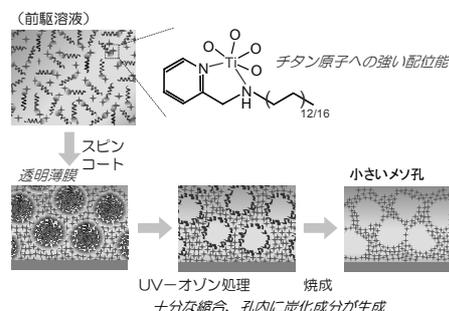


図 3. 小さなメソ孔を有する酸化チタン透明薄膜の合成

5. 結言

界面活性剤の自己集合能を利用して多孔質構造を制御した半導体酸化チタン電極薄膜の各種製造技術を開発した。例えば、PS-*b*-PEO の凝集体由来の球状マクロ孔を大量に有する薄膜に生体関連分子が大量に吸着することを確認し、生体関連分子が関与する各種モデル反応を利用した高感度センシングも実証することができた。本研究で得られた半導体酸化チタンの各種多孔質薄膜は、高感度センサの薄膜電極部材としてだけでなく、色素増感太陽電池を含めた多様な光電変換デバイスの開発への適用が期待できる。今後も PS-*b*-PEO を利用したマクロポーラス薄膜材料の更なる組成或いは構造の多様化を実現することで新たな応用展開を提案していきたい。

謝辞

本研究は、経済産業省・戦略的技術開発委託費「高感度環境センサ部材開発プロジェクト」により実施されたものである。

- 1) M. Grätzel, *Nature* **2001**, 414, 338.
- 2) X. Meng et al., *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 1894.
- 3) T. Kimura et al., *Chem. Asian J.* **2009**, 4, 1486.
- 4) T. Kimura et al., *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 12069.
- 5) C.-W. Wu et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4544.
- 6) T. Kimura et al., *Chem. Eur. J.* **2011**, 17, 4005.
- 7) D. Chandra et al., *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 5744.
- 8) D. Chandra et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 12529.
- 9) D. Chandra et al., *Langmuir* **2011**, 27, 11436.

* 木村辰雄 Fax: 052-736-7397
E-mail: t-kimura@aist.go.jp
きむらたつお

ハードテンプレート法によるメソポーラス酸化タングステンの合成と物性評価

(早大理工^A・成蹊大理工^B) ○宇佐美佳宏^A、本郷照久^B、山崎淳司^{A*}

1. 緒言

近年、酸化タングステンが酸化銅等の助触媒を担持することで可視光領域において高活性を示すことが報告されている¹⁾。一般的に光触媒活性の向上には、適切な助触媒の担持・添加、高い結晶性および大きな比表面積などが求められる。そこで、ハードテンプレート法による酸化タングステンのメソポーラス構造化が研究されている。このメソポーラス酸化タングステンは大きな比表面積だけでなく、その構造ゆえに吸着分子の形状選択性を有することが知られている。その研究の多くでは、前駆体としてリンタングステン酸(PTA)を用いているが、最近、アンモニウムメタタングステン水和物(AMH)を使用する例が報告された²⁾。しかし、この前駆体の違いによる生成物の物性を比較した報告は見当たらない。そこで、本研究では二つの前駆体を用いて、それぞれメソポーラス酸化タングステンの調製を行い、その物性評価と光触媒活性評価を行った。

2. 実験

2.1 メソポーラス酸化タングステンの合成

AMHの水溶液で、メソポーラスシリカ(KIT-6)を含浸し、乾燥させた。一方、PTAをエタノールに溶かし、含浸、乾燥させた試料も調製した。これら固体試料を電気炉に入れて、550°Cで焼成した後、フッ酸でシリカ成分を除去し、最終生成物を得た。ここで、前駆体AMH、PTAを用いて得た最終生成物をそれぞれW-AMH、W-PTAとする。粉末XRD、N₂吸脱着測定などを用いて各固体試料の物性評価を行った。

2.2 光触媒活性試験

得られた試料、および触媒学会の参照触媒TIO-4のそれぞれ5mgと所定濃度の酢酸水溶液を反応容器に入れ、UVカットオフフィルター(HOYA、L-42ガラス)で調整したキセノンランプの光(波長400nm以上)を室温で3時間照射した。酢酸の酸化分解反応により発生した二酸化炭素の生成量をガスクロマトグラフ測定により求めた。

3. 結果と考察

W-AMHおよびW-PTAの小角XRDパターン、N₂吸脱着等温線、およびTEM観察(Fig. 1)により、規則的なメソ細孔構造の存在を確認した。

XPS測定結果からW-AMHに比べ、W-PTAの方が青色に呈色するW⁵⁺の割合が約2倍大きいことが分かった。

広角XRDパターンをFig. 2に示す。W-AMHは

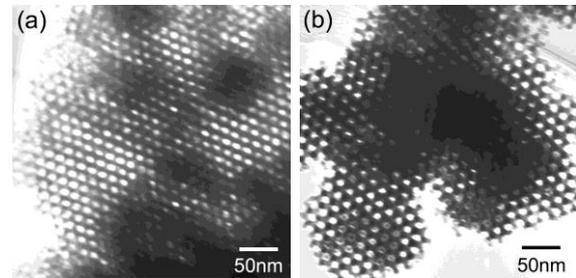


Fig. 1 生成物のTEM像 (a)W-AMH、(b)W-PTA

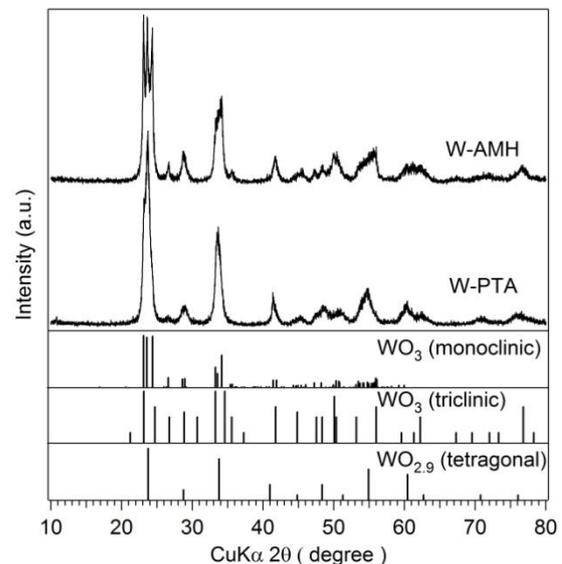


Fig. 2 生成物の広角XRDパターン
下3段はJCPDS-ICDDデータ

WO₃の単斜晶および三斜晶の回折パターンと一致した。一方、W-PTAはWO₃の単斜晶と三斜晶の回折パターンよりもWO_{2.9}の正方晶の回折パターンとほぼ一致していた。

本研究により得られた試料は、参照触媒TIO-4よりも活性試験において酢酸の分解効率が高いことが分かった。さらに酢酸溶液中にCu、Mn、またはAgの硝酸塩それぞれを加えることで飛躍的に分解効率が向上することを確認した。

参考文献

- 1) T. Arai, et al., Appl. Catal., B2008, 84, 42
- 2) M. Sadakane, et al., Chem. Lett., 2011, 40, 443-445

*山崎淳司 Fax: 03-3200-1245

e-mail: ya81349@waseda.jp

うさみ よしひろ、ほんごう てるひさ、やまざき あつし

Nb 含有コロイド溶液を用いた Si-Nb 系メソ多孔体の合成

(秋田大院工資) ○小笠原正剛・小田知美・堀内宏佑・
加藤純雄・中田真一

1. 緒言

これまで我々は、テトラエトキシシラン (TEOS) と層状ペロブスカイト型化合物 K_2NbO_3F を用いた Si-Nb 含有メソ多孔体の合成を行ってきた¹⁾。これは、 K_2NbO_3F が剥離剤を用いなくてもコロイド溶液になる²⁾ことに着目して進めた結果であり、合成条件の制御によって細孔物性の異なる多孔体が得られることを明らかにしている。これまでは、主に粉末の K_2NbO_3F を出発原料とした多孔体の合成法について検討を重ねてきたが、本研究では新規な多孔体合成法の確立を目的として、 K_2NbO_3F を一度コロイド溶液にしてから出発原料として用い、得られた多孔体の細孔物性を評価した。

2. 実験

2.1 コロイド溶液の調製 層状ペロブスカイト型化合物 K_2NbO_3F は、KF, K_2CO_3 , Nb_2O_5 を出発原料として固相反応法により合成した。次に、 K_2NbO_3F 粉末 5 g を蒸留水 500 cm³ に分散し、24 h 攪拌後、孔径 1 μm のメンブレンフィルターでろ過した。ここで得られたコロイド溶液には、ICP 分析より 42.1 μmol/cm³ の Nb を含むことを確認した。

2.2 多孔体の合成 所定量のコロイド溶液と蒸留水をセパラブルフラスコに入れ、モル比で $C_{16}TMACl$: Si : Nb : H₂O = 1 : 7.2 : x (x = 0.25, 0.5, 1) : 1700 となるように TEOS および $C_{16}TMACl$ を加えた。この混合液を 50 °C で 3 h 攪拌し得られた沈殿物をろ過、乾燥後、空气中 500 °C で 3 h 焼成した。得られた多孔体のキャラクタリゼーションは XRD, TEM, 窒素吸着測定により行った。

3. 結果と考察

各仕込み組成 [$C_{16}TMACl$: Si : Nb = 1 : 7.2 : x (x = 0.25, 0.5, 1)] で得られた多孔体の細孔径分布を Fig. 1 に示す。x = 0.5, 1 では、約 2.4 nm の代表細孔径を有するメソ孔多孔体であることを確認した。一方 x = 0.25 では、2.1 nm 付近のメソ孔の他に 21 nm を代表細孔径とする 10 ~ 50 nm のメソ孔も併せ持つことが明らかとなった。この多孔体の TEM 像を Fig. 2 に示す。TEM 観察により、数十ナノメートルの一次粒子が凝集し二次粒子を形成していることが確認された。さらに、凝集した粒子には間隙が見られたことから、10 ~ 50 nm の細孔は粒子間隙に因るものと考えられる。以上より、x = 0.5, 1 ではメソ孔領域にひとつの分布のみを有する多孔体が得られ、x = 0.25 では二元細孔を有するメソ多孔体を得られた。

コロイド溶液が少ない条件において、一次粒子のサイズが小さくなった理由について次のように考察した。コロイド溶液は、TEOS の加水分解・重縮合反応を促進する役目をもつと考えられる。そのため x = 0.5, 1 では、TEOS が迅速に反応し大きな一次粒子を形成するものと考えられる。他方、x = 0.25 では、粒子成長が進まずナノスケールの粒子が生成したと推察される。

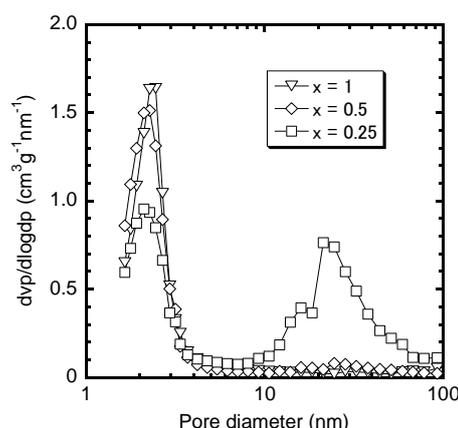


Fig. 1 各組成で得られた多孔体の細孔径分布
 $C_{16}TMACl$: Si : Nb = 1 : 7.2 : x
(x = 0.25, 0.5, 1)

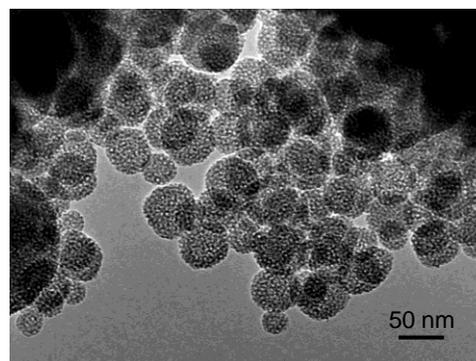


Fig. 2 x = 0.25 で得られた多孔体の TEM 像
 $C_{16}TMACl$: Si : Nb = 1 : 7.2 : x

謝辞

本研究の一部は、(財)徳山科学技術振興財団の助成により行ったものである。ここに謝意を示す。

文献

- 1) M. Ogasawara, et al., *Chem. Lett.*, **34**, 208 (2005)
- 2) K. Toda, et al., *Jpn. J. Appl. Phys.*, **41**, 7021 (2002)

*小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

e-mail : oga@gipc.akita-u.ac.jp

おがさわらまさたか, おだともみ, ほりうちひろゆう,
かとうすみお, なかたしんいち

アルカリ処理による球状メソポーラスシリカの中空形成

(東工大院理工) ○深澤峻・岡本昌樹*

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。そのため、薬物徐放用やマイクロ反応器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メソ多孔性シリカは、中空部の鑄型にポリスチレンビーズなどを用い、その周りにメソ多孔性シリカを形成し合成されている¹⁾。そのため、Yamada らの報告²⁾などを除いて、放射状で規則的な細孔のものはほとんどない。我々は、放射状で規則的な細孔を有する球状粒子の内部を取り除くことによって、中空メソ多孔性シリカを合成する方法を報告した³⁾。この方法では、内部のメソ多孔性シリカを気体の炭酸ジメチルとの反応により分解する。しかし、ステップ数が多く操作が煩雑なため、大量に合成するには不向きである。

本研究では、シリカ分解法としてより簡便な方法である塩基処理によって中空多孔体を合成することを目的とした。

2. 実験

まずコア-シェル構造の MCM-41 を合成した。メタノール水溶液中に塩化セチルトリメチルアンモニウム、水酸化ナトリウムを加え、その溶液を攪拌しながらテトラメトキシシラン (TMOS) を少量ずつ滴下した。1 時間後にプロピルトリメトキシシラン (PTMS) と TMOS の混合液を加え粒子成長 (コア-シェル比は 1:1) をさせ、さらに室温で 8 時間攪拌した。界面活性剤を抽出により除去し、親水性のコアと疎水性のプロピル基を有するシェルを有する多孔体を得た。

コア-シェル構造の多孔体を 25 vol% のアセトン水溶液に塩基 (水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア水) を溶解し、20°C で攪拌することにより塩基処理を行った。コアの割合に相当する 50% まで分解処理を行った。

3. 結果と考察

塩基処理した試料の細孔径分布を Fig. 1 に示す。塩基処理を行うと、細孔径の均一性が低下した。すなわち、細孔の一部が破壊されていると考えられる。最も細孔の均一性を壊さない塩基はアンモニアであった。

塩基処理後の形状を見ると、外見上、処理前と変

化がなかった (Fig. 2 (左))。中空であることを確認するため、ハンマーで粒子の破壊し顕微鏡で観察すると、内部が中空であることがわかった (Fig. 2 (右))。塩基で処理することにより、中空構造が形成できることがわかった。これは、シェルにプロピル基が存在することにより、塩基が細孔壁に近づきづらくなり溶解しなくなるためであると推測した。

塩基処理を行うと中空構造を形成することができたが、最も弱い塩基であるアンモニアを用いても細孔が破壊された。そこで、更にシェルへの塩基の接触を妨げるために、界面活性剤を添加した。界面活性剤は親水性と疎水性の両方の性質をもつため、疎水部がプロピル基の周りに集まり、シェルの細孔壁を保護すると考えた。セチルトリメチルアンモニウム塩を添加すると、細孔径の均一性が向上した。

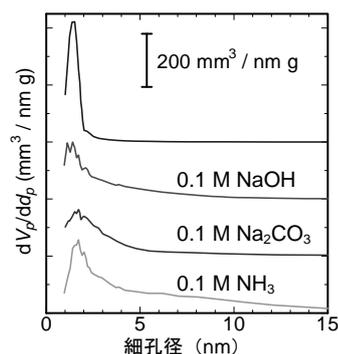


Fig. 1 塩基処理を施した試料の細孔径分布

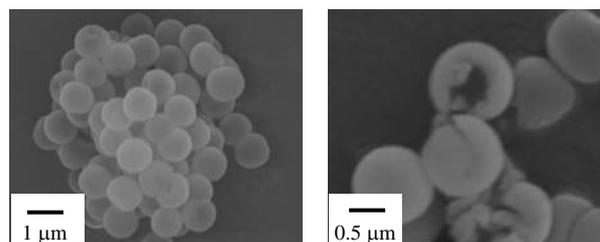


Fig. 2 炭酸ナトリウムによる処理後の SEM 像 (左) と外力による破壊後の SEM 像 (右)

- 1) B. Tan, S. E. Rankin, Langmuir, 21 (2005) 8180 など
- 2) Y. Yamada, M. Mizutani, T. Nakamura, K. Yano, Chem. Mater. 22 (2010) 1695 など
- 3) 黄惠敏ら, 第 25 回ゼオライト研究発表会 (2009) A5

*岡本昌樹, e-mail: mokamoto@apc.titech.ac.jp

FAX: 03-5734-2625

ふかさわ しゅん, おかもと まさき

層状シリケートを出発物質としたメソ多孔体の合成と

SEM 観察

(産総研) ○川合章子*、山田満彦、遠藤明

1. 緒言

これまで我々は、層状ケイ酸塩の層間を利用してメソ多孔体の合成を試みてきた。イオン交換により拡げた層間にシリカ源を挿入し、スチーミング処理によりシロキサン結合を形成させたため、層間がメソ孔になったと考えられた。しかしながら最終生成物の SEM 観察からは、合成したメソ多孔体が出発物質の形状を保っていること、また粉末 X 線回折(XRD)および窒素吸着からは層間隔に相当するメソ孔が存在していることを確認できたのみで、層間にメソ孔が存在している直接的な証拠は得られていなかった。今回 FE-SEM 観察の前処理方法としてブロードビームイオン(BIB)法を用いることにより、層間にメソ孔が存在することを初めて確認したので報告したい。

2. 実験

出発物質となる層状ケイ酸塩として RUB-15 を選択し、既報¹⁾に従って水熱合成した。合成した RUB-15 の層間に存在するテトラメチルアンモニウムイオンをセチルトリメチルアンモニウムイオンに交換し、そのイオン交換試料とテトラエチルオルソシリケート (TEOS)を混合したものを、オートクレーブ中で 80°C、48 時間処理することにより、層間に TEOS を挿入した²⁾。TEOS 挿入後、層間の TEOS を縮合させるため 170°C でスチーミング処理を行い、その後 700°C で焼成して最終生成物を得た。各々の段階での生成物の解析には、XRD、熱分析、核磁気共鳴分析(²⁹Si MAS-NMR)及び窒素吸着を用いた。また、BIB 法³⁾により樹脂に包埋した粉末試料の断面を作製し、高分解能 FE-SEM 観察を行うことで最終生成物の細孔構造を確認した。

3. 結果及び考察

図 1 に、出発物質・イオン交換後・焼成後の各々の段階での XRD パターンを示した。RUB-15 の層構造に起因する 1.4 nm のピークが、イオン交換後に 3.1 nm に相当するピークへ、さらに焼成後試料には 5.9 nm に相当するピークへとシフトした。イオン交換後と TEOS 挿入後のピーク位置に変化はなく、スチーミングによりピーク位置が低角度側へシフトし、そのピーク位置は焼成後もほとんど変わらなかった。²⁹Si MAS-NMR の結果と合わせると、スチーミング処理によって TEOS が脱水縮合し、メソ構造が形成されたと判断できた。

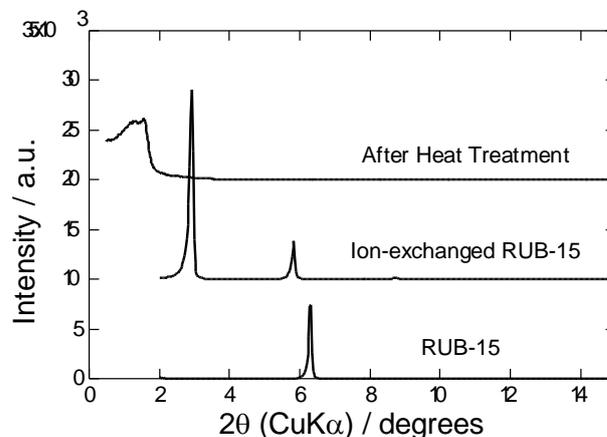


図 1. 各段階での試料の XRD パターン

窒素吸着等温線には、メソ孔由来と見られるヒステリシスが認められ、細孔径分布のピーク位置は、XRD から導かれた層間距離 5.1 nm に相当する約 5 nm を示した。これらの結果から、最終生成物がイオン交換によって拡げられた層間にメソ孔を持つと考えられたため、最終生成物の層間の高分解能 FE-SEM 観察を試みた。メソ孔は不規則であり TEM での観察は難しいと思われる。図 2 に得られた像を示す。黒い部分がメソ孔を示し、その大きさは、XRD および窒素吸着結果を裏付ける約 5 nm であった。

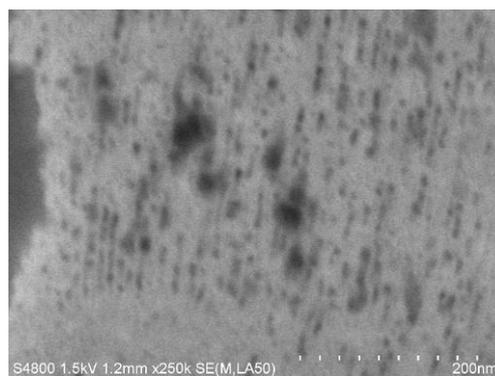


図 2. 最終生成物の高分解能 FE-SEM 像

参考文献

- 1) A. Kawai *et al.*, Chem. Lett. **32**(12) 1164 (2003)
- 2) S. Yamanaka *et al.*, Chem. Mater. **10**(7) 1931 (1998)
- 3) 遠藤明、ゼオライト **28**(3) 95 (2011)

* 川合章子、Fax: 029-861-4660、E-mail: akiko-kawai@aist.go.jp、かわい あきこ、やまだ みつひこ、えんどう あきら

表面遷移金属錯体によるオキシアニオン吸着におけるアミノ基配位数とメソ細孔構造の効果

(横浜国大院工) ○大塚 亮・吉武 英昭*

1. 緒言

メソポーラスシリカ上にグラフトしたアミノ基に配位した遷移金属イオンはオキシアニオン(XO_4^{m-} , $\text{X}=\text{Cr, As, Se, Mo, etc.}$)と強い親和性を示すことが報告されているが、金属イオンに配位するアミノ基の数は統計分布をなしていると考えられる。さらに吸着点の局所構造は吸着特性に大きな影響を及ぼすのでその最適化は、吸着剤の性能向上に不可欠である。

予めアミノアルキルシランと Fe(III) 、 Cu(II) などのカチオンを反応させ、配位結合を形成した後、メソポーラスシリカにグラフトすると、吸着点のアミノ基配位数を制御できるが、その場合セレン酸の吸着特性に大きな違いが生じる。本研究では、この効果がメソポーラスシリカの細孔径により、どのような影響を受けるか検討するため、 CAB-O-SIL 、 MCM-41 、 SBA-15 をグラフトするシリカに用い、セレン酸及びヒ酸吸着を解析した。

2. 実験方法

トルエン溶媒中に金属塩 ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) とシリカを入れ攪拌し十分に分散させ、その後金属塩とジアミノ基を持つ有機シラン N -(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン(AEAPTES)

$[\text{NH}_2(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3]$ を $\text{Fe} : \text{AEAPTES} = 1:1, 1:2, 1:3$ 、また $\text{Cu} : \text{AEAPTES} = 1:1, 1:2$ となるように混合し、 120°C に昇温、シリカ表面に固定した。吸着実験はセレン酸、ヒ酸水溶液 10 mL・吸着剤 0.050 g について 12 h 行った。上澄み液はろ過、ICP-AES で濃度を定量することで、吸着量を求めた。試料名は、[グラフトした錯体-用いたシリカ]とした。

3. 結果

図 1、2 に CAB-O-SIL 吸着剤の吸着等温線を示した。アミノ基の配位数による吸着量に有意な差は見られなかった。 MCM-41 吸着剤の吸着等温線を図 3、4 に示したが、 Fe(III) 錯体修飾吸着剤では、アミノ基配位数が 4 の場合、他の配位数で制御した吸着剤の約 2 倍吸着した。前者では吸着点の Fe(III) イオン 1 個あたりセレン酸が 2 個結合したのに対して、後者では 1 個結合したことになる。また、 Cu(II) イオンの場合、 $\text{Cu} : \text{AEAPTES} = 1 : 2$ の飽和吸着量は $\text{Cu} : \text{AEAPTES} = 1 : 1$ の約 2 倍になった。前者は $\text{Se/Cu} = 1$ 後者は $\text{Se/Cu} = 0.5$ の量論にほぼ一致している。これらの結果は配位子が結合する表面の曲率の違いに起因する可能性があり、メソポーラスシリカ表面の本質的な特性と関係していると思われる。

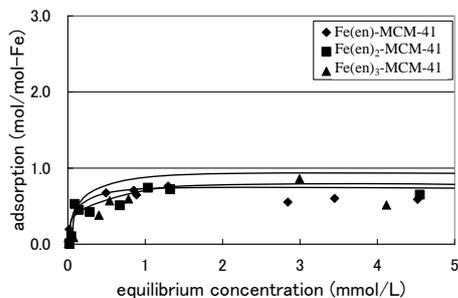


図 1 鉄(III)錯体修飾 CAB-O-SIL の吸着等温線

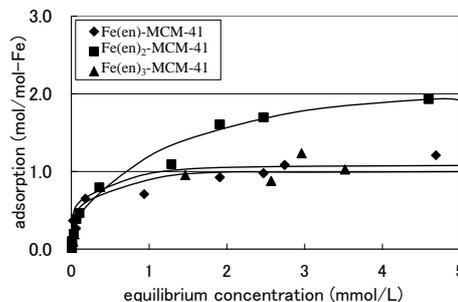


図 3 鉄(III)錯体修飾 MCM-41 の吸着等温線

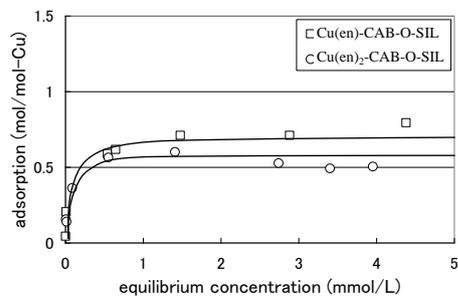


図 2 銅(II)錯体修飾 CAB-O-SIL の吸着等温線

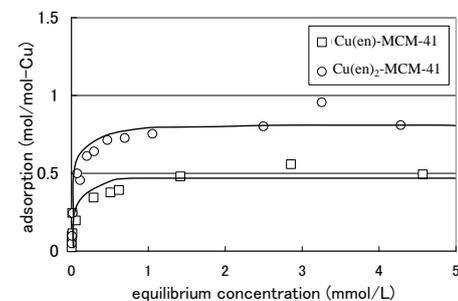


図 4 銅(II)錯体修飾 MCM-41 の吸着等温線

吉武 英昭 E-mail: yos@ynu.ac.jp

○おおつか りょう・よしたけ ひであき*

シリカ表面のアミノプロピル基の配向制御に関するメソ細孔の 効果

(横浜国大院工) ○小泉輝明・吉武英昭*

1. 緒言

シリカ表面へのグラフト法による有機官能基の導入には、2つ以上の有機官能基を近接させる方法、一定距離を保つ方法が報告されている。これらの方法は、表面官能基の分布に一定の制御を導入するものとして注目される。本研究では新たなナノレベルでの構造制御法として2つのアミノプロピル基の配向をフタルアルデヒド異性体により制御し、化学反応性の違いを評価した。さらにメソ細孔が配向制御に及ぼす影響を評価した。

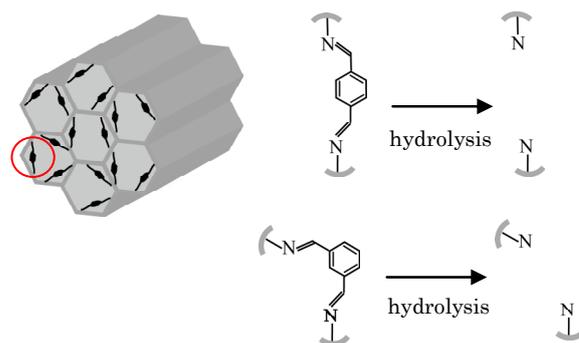
2. 実験方法

ベンゼンのアルデヒド二置換体(*m*, *p* 体)とAPTES(3-アミノプロピルトリエトキシシラン)の反応生成物とシリカをトルエン中で混合し、室温で1時間攪拌後、120°Cで20時間反応させ、ジイミノシラン修飾シリカを合成した。この固体に酸性エタノール溶液を加えて、80°Cで1時間攪拌、濾過、アンモニア水で洗浄、鑄型アルデヒドを除去、配向制御アミノプロピル基修飾シリカを得た(Scheme 1)。*o*置換体の場合についても合成を試みたが、加水分解処理により*o*置換体を除去することができなかった。イソフタルアルデヒド(*m* 体)またはテレフタルアルデヒド(*p* 体)の吸着実験をトルエン溶液中、室温で12時間攪拌して行った。

3. 結果

m 体、*p* 体を分子鑄型に用いて合成したジイミノシラン修飾 SBA-15 の IR スペクトルにおいて、1650 cm⁻¹ 付近にピーク(C=N 伸縮)が現れたことより、表面にジイミノシランが存在していることが確認された。また、*m* 体、*p* 体を分子鑄型に用いて合成した配向制御アミノプロピル基修飾メソポーラスシリカである Hy-*m*-N-SBA-15、Hy-*p*-N-SBA-15 では、1650 cm⁻¹ 付近のピーク(C=N 伸縮)の消失、1615 cm⁻¹ 付近のピーク(NH₂ はさみ振動)の出現が確認された一方、カルボニルの振動は現れていなかったため、フタルアルデヒドの除去及びアミノプロピル基の遊離が起きたと結論づけられた。CHN 元素分析の結果でも、C/N の値がアミノプロピル基の C/N である 3 と近い値となった。担体に MCM-41 や Cab-O-Sil を

用いた際にも同様の結果を得ることができた。これらの吸着剤を用いて行った *m* 体および *p* 体の吸着実験の結果を Table. 1 に示した。Hy-*m*-N-SBA-15 および Hy-*p*-N-SBA-15 では、合成に用いた分子が吸着質の場合に吸着平衡定数が大きくなった。この結果は、平衡論的に *m* 体を分子鑄型に用いて合成した吸着剤は *m* 体を吸着しやすく、*p* 体を分子鑄型に用いて合成した吸着剤は *p* 体を吸着しやすいことを示している。Cab-O-Sil を用いた際にはこのような選択性は見られなかったため、配向の制御にはメソ細孔の構造が密接に関与していることが示唆される。講演では、MCM-41 に関する結果、配向非制御の吸着剤による結果についても述べる。



Scheme 1 oriented functionalization

Table. 1 Result of adsorption experiment

吸着剤	吸着質	吸着平衡定数 [L/mmol]
Hy- <i>m</i> -N-SBA-15	<i>m</i> 体	31
	<i>p</i> 体	16
Hy- <i>p</i> -N-SBA-15	<i>m</i> 体	20
	<i>p</i> 体	29
Hy- <i>m</i> -N-Cab-O-Sil	<i>m</i> 体	95
	<i>p</i> 体	7.6
Hy- <i>p</i> -N-Cab-O-Sil	<i>m</i> 体	13
	<i>p</i> 体	8.1

吉武英昭 e-mail:yos@ynu.ac.jp

○こいずみてるあき・よしたけひであき

メソポーラスシリカ細孔内に包接した パラジクロロベンゼンの脱離挙動

(早大工研 A・早大教育 B) 矢澤 里沙 A・○小川 誠* A, B

1. 緒言

均一なサイズの細孔が規則的に配列した構造をもつメソポーラスシリカは、吸着/分離、触媒担体などとしての有用性から大きな期待をもたれる一群の物質であり、機能制御のために細孔径の設計、異種元素の導入や有機官能基の固定による表面修飾が盛んに行われてきた。分離やドラッグデリバリーの担体など様々な応用に対応するために薄膜や微粒子の合成など形態制御に関しても活発な研究が進められ、当初期待されたナノ構造の設計に加えて形態設計の自在性も実現し、材料としての魅力はますます広がっている。

本研究ではメソポーラスシリカ細孔内にパラジクロロベンゼンを包接することで、パラジクロロベンゼンの脱離挙動がどのように変化するかを調査した。ドラッグデリバリーの応用を念頭に細孔内に固定した化合物のリリースを評価する研究は近年増えつつ有り、メソポーラスシリカの形態設計性、細孔表面性状の自在制御が有効に寄与する応用分野の一つである。本研究で対象としたパラジクロロベンゼンは、昇華性を有し、衣服の防虫剤、殺虫剤など広く用いられている化合物である。昇華速度が速く効果を持続させるためには多量のパラジクロロベンゼンが必要であり、シックハウス症候群の原因物質であり多量に吸引すると有害であるなどの問題を抱えている。そこでメソポーラスシリカを含む様々な無機担体に担持することで脱離の制御を試みた。

2. 実験

担体として MCM-41(細孔径 3.1nm¹⁾、メソポーラスシリカ(細孔径 7nm²⁾、1.9nm、0.9nm³⁾真球状粒子を既報に倣って合成した。メソポーラスシリカの合成は XRD, SEM, 窒素吸脱着等温線の解析で確認した。メソポーラスシリカ以外に、オクタデシルトリメチルアンモニウムでイオン交換したモンモリロナイト、アミノフェニルトリメトキシシランで修飾したマガディアイトも合成し、担体として用いた。

各メソポーラスシリカとパラジクロロベンゼンを 100mg ずつ秤量し、乳鉢で混合して試料を調製した。試料は合成後速やかに天秤を用いて重量の変化を観察した。また、試料温度を TG を用いて 40℃、60℃で保持し、重量減少を測定した。

3. 結果と考察

Figure 1 に重量変化を示す。パラジクロロベンゼン結晶の重量減少と比べてメソポーラスシリカと混合した試料では重量減少の速度が遅いことがわかる。メソポーラスシリカ以外の担体を用いたときにはこのような違いは認められず、メソポーラスシリカ細孔に吸着したパラジ

クロロベンゼンの状態を反映しているものと示唆された。

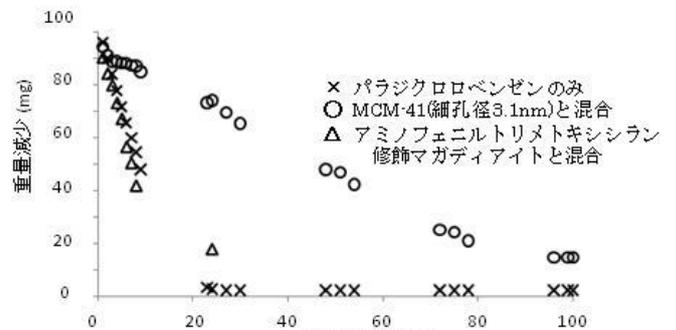


Figure1 各試料の重量変化

そこでメソポーラスシリカの細孔径と重量減少の関係について Figure 2 に整理した。各試料で重量減少は時間ごとに一定であり、拡散律速に依存しない脱離であること、脱離速度は細孔径に依存し、細孔径が小さいほど遅くなることが分かった。細孔径と脱離速度の関係について、細孔径が 0.9nm 及び 7nm のメソポーラスシリカでは脱離速度に変化が見られなかった。これは、細孔径が 0.9nm のものは、細孔径がパラジクロロベンゼン 1 分子の長径(0.623 nm)と近くパラジクロロベンゼンが細孔内に包接されなかったため、また細孔径 7nm のものでは、パラジクロロベンゼンの微結晶が形成し、バルク結晶の昇華と同様の挙動を示したためと考えた。

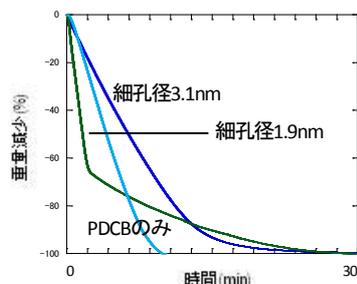


Figure2 細孔径と脱離速度

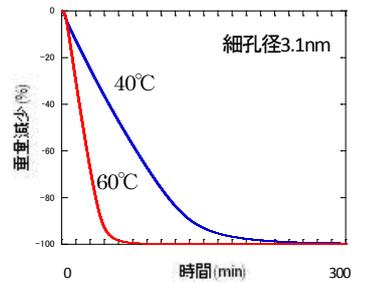


Figure3 各温度での重量減少

混合した試料を 40℃、60℃で保持し、TG を用いて重量減少を測定した結果を Figure 3 に示す。メソポーラスシリカからパラジクロロベンゼンが脱離する速度は温度に依存し、高温ほど速くなることが分かった。同様の評価をさらに広い温度範囲で行うことで脱離の機構をより定量的に議論する予定である。

4. 参考文献

- 1) Mokaya, R., et. al., *J. Phys. Chem. B*, 2000, **104**, 8279
- 2) Shiba, K. et. al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, **49**, 8180
- 3) Ma, Y., et. al., *Colloids and Surfaces A*, 2003, **229**, 1

*小川 誠, e-mail: waseda.ogawa@gmail.com

やざわりさ, おがわ まこと

メソポーラスシリカによるトリチウム水の吸着及び脱着

(富山大水素研セ)○田口 明*・齋藤真貴子・鳥養祐二・松山政夫

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, T)の廃棄物が大量に生じる。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。捕集されたトリチウム廃棄物(トリチウム水)は計画放流されているが、環境負荷の低減、あるいはトリチウムの資源的制約からトリチウムの再生利用プロセスの開発が望まれている。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注目されている。

我々はこれまで、固-液系におけるHTO吸着においてMCM-41, SBA-15がLTA(5A)やMORと比較して高い濃縮特性を有することを見いだした。今回、これら吸着材について、室温及び昇温におけるHTO脱着及び濃縮特性を検討した。

2. 実験

MCM-41(1109 m²/g, 2.22 nm, 0.71 cm³/g)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、続いて後処理(130°C, 24h), 焼成(550°C, 10h)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, 120 m²/g, 31.4 nm)を用いた。

180 °Cで乾燥、真空排気した吸着材(約 0.2 g)に231.1 kBq/mLのトリチウム水を含浸した(incipient wetness)。この試料を初めにAr流通下(50 mL/min), 25 °Cで24h静置し、室温で脱着するHTO/H₂Oを除去した後、Ar(100 mL/min)流通下において昇温脱離を行った。昇温脱離は、所定温度まで試料を加熱(5 °C/min)した後、所定時間静置し、再び昇温した。ここで、各温度(100~550 °C)において脱着したトリチウムを水バブラーで捕集した。捕集したトリチウムは液体シンチレーションカウンター(Packard, Tri-Carb 2100TR)によりその濃度を測定した。

3. 結果及び考察

トリチウム水を含浸した試料を25°CのAr気流中に静置すると、およそ6hまで断続的な重量減少が観察された。24h後の重量減少はMCM, 5A, α -SiO₂それぞれ65, 42, 63 wt%であった。このときの重量減少は、550°Cまで

の全重量減少の98, 82, 99%に相当し、MCM及び α -SiO₂は疎水性が強いことが伺える。

引き続き、25°Cから550°Cまで昇温脱離を行った。550°Cまでに脱離するトリチウム量はMCM, 5A, α -SiO₂それぞれ9.57, 44.10, 4.16 kBq/gであった(表1)。これらの値及び重量減少から、脱着したHTO濃度を算出すると、MCM, 5A, α -SiO₂, それぞれ290, 242, 243 kBq/mLと見積もられた。これらの値は初期トリチウム濃度(231.1 kBq/mL)と比較し、それぞれ1.21, 1.04, 1.05倍の値となっており、MCMが高い濃縮効率を示すことが伺える。

図1に、MCMについて脱着温度とトリチウム脱離量(kBq/g)を示した。トリチウムは100°C以下で大量に脱着した後、100~150°Cにおいて脱着量は急激に減少した。しかし150°C以上ではトリチウム脱着量は再び増加し、550°Cまでおよそ1 kBq/gでほぼ一定となった。150~200°Cにおける脱着量の増加は、TG曲線(非RI下)における物理級着水の脱着による急激な重量減少と異なる。したがって、シリカ表面に水酸基(Si-OH)として存在するトリチウムがHTO濃縮の要素となることが示唆される。

表1 昇温脱離によるトリチウム脱離量

	Weight loss [mL/g]	T amount [kBq/g]	T conc. [kBq/mL]
MCM	0.033	9.57	290.0
5A	0.182	44.10	242.3
α -SiO ₂	0.017	4.14	243.5

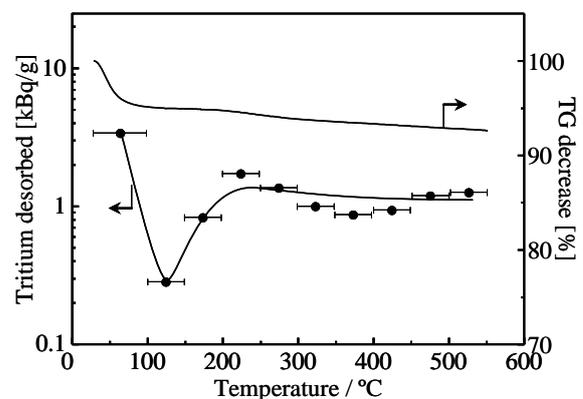


図1. MCMにおけるトリチウム脱着温度とトリチウム脱離量の変化、並びにTG曲線(非RI下)

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

たぐちあきら, さいとうまきこ, とりかいゆうじ, まつやままさお