

(三菱化学科学技術研究セ) ○林幹夫・藤田直子・宮城秀和・杉田美樹
・大島一典・武脇隆彦*

1. 緒言

近年、従来の蒸留分離、吸着分離等から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。

これに対し、我々は、耐酸性、耐水性が高くしかも分離係数、透過流速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、透過気化分離特性について検討している¹⁾。本研究では MSM-1 をガス分離に適用し、その透過特性、分離特性について検討したので報告する。

2. 実験

アルミナまたは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 (TMADAOH) 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、TMADAOH、水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。ガス透過、分離試験は、CO₂、N₂、CH₄ を評価ガスとして用いて行った。前処理によって膜に吸着した水を除去した後で、膜の内外に圧力差が生じるように評価ガス圧を調整し、透過するガスを測定した。分離試験では透過したガスの組成を GC により分析した。

3. 結果と考察

MSM-1、TMADAOH を使用せず合成した Low silica CHA 膜と比較のための粉末 SSZ-13 の XRD パターンを $2\theta = 20.8^\circ$ 付近のピーク強度で規格化したものを図 1 に、これら 2 種類のゼオライト膜を用いて 50℃ でガス透過試験を行った結果を表 1 に示す。図 1 の XRD パターンでは、MSM-1 は粉末 SSZ-13 と比べ $2\theta = 9.6^\circ$ と $2\theta = 17.9^\circ$ 付近のピーク強度が強い特徴が見られ、配向していることが示唆された。一方、Low silica CHA 膜ではピーク強度比は $2\theta = 30.4^\circ$ 付近のピークで強かったが、これは粉末の Low silica CHA でも見られる特徴である。これらの膜でガス透過評価を行うと、MSM-1 ではガス種によってパーミエンスが大きく異なり、CO₂ が最も透過しやすかった。パーミエンスの順列は分子の Kinetic diameter の大小の

順列 (CO₂ : 3.3 Å、N₂ : 3.6 Å、CH₄ : 3.8 Å) と逆の関係にあった。Low silica CHA 膜ではガス種によるパーミエンスの差は小さかった。MSM-1 では、ガスは CHA の細孔を通過し形状選択的な制約のある透過が起こっていると考えられるが、Low silica CHA 膜では膜欠陥が多く、形状選択的な制約を受けない欠陥の透過が主に起きていると考えられる。MSM-1 の CO₂ と CH₄ のパーミエンスの比は 191 と非常に大きく、高い分離性能が期待された。

この MSM-1 を用いて CO₂/CH₄=51/49 の組成の混合ガスの分離試験を 50℃、差圧 0.2MPa として行った。膜を透過したガス組成は CO₂/CH₄=99.2/0.8、分離係数は 121 と高い値となり、混合ガス分離において高い分離性能を示すことを確認した。

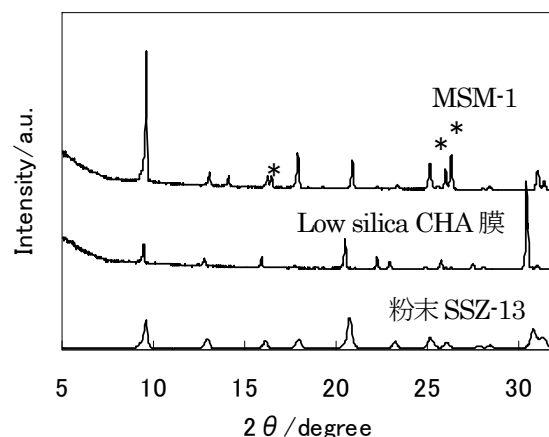


図1 MSM-1、Low silica CHA 膜と粉末 SSZ-13 の XRD パターン (*には支持体由来のピークが見られる)

表 1 50℃における CO₂、N₂、CH₄、透過性評価結果

膜	Permeance [mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹]			CO ₂ /CH ₄ Permeance比
	CO ₂	N ₂	CH ₄	
MSM-1	5.2×10^{-7}	3.2×10^{-8}	2.7×10^{-9}	191
Low silica CHA膜	4.6×10^{-6}	3.3×10^{-6}	3.3×10^{-6}	1.4

参考文献 1) WO2010/098473

*武脇隆彦 2005890@cc.m-kagaku.co.jp

FAX : 045-963-3247

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

(芝浦工大工) ○野村幹弘, 酒井章吾, 小野竜平, 玉城大己, Bukhari Abudullah
(原子力機構・量子ビーム) 杉本雅樹, 吉川正人・(JFCC) 佐々木優吉

1. 緒言

現在、石油化学工業にて、蒸留塔の塔頂に、脱水用の無機分離膜を組み込む研究が検討されている¹⁾。この脱水膜として、MOR 膜が高い透過選択性を示している²⁾。MOR 膜は、ゼオライト多結晶体であり、結晶内と結晶外の粒界の2つの透過経路が存在する。ここでは、粒界の透過に注目する。本研究では、MOR 膜へのイオンビーム照射を行った。Fig.1 に研究コンセプトを示す。サイクロトロンを用い、Os を加速し、MOR 膜に照射した。イオンの通過経路がアモルファス化し、新規な粒界となる。ここでは、ベースとなる MOR 膜の性能と、イオンビーム照射後の性能を比較することで、イオンビームによって得られた新規粒界の透過特性を明らかにする。

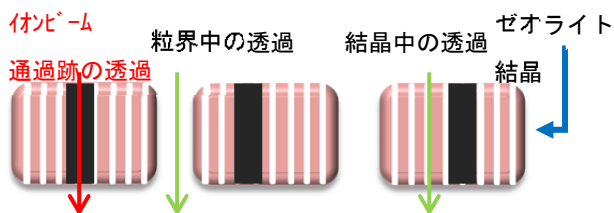


Fig.1 イオンビーム照射後の MOR 膜透過の模式図

2. 実験方法

MOR 膜は α -アルミナ平膜基材（ $d:13\text{mm}$ 、ノリタケ製）に種結晶を塗布し、 180°C で6h水熱合成を行い製膜した²⁾。製膜後、10分煮沸処理を3回行った。

イオンビームは、 490MeV のOsを用い、 $1.0 \times 10^{10} \text{ ion cm}^{-2}$ (M1) と $3.0 \times 10^{10} \text{ ion cm}^{-2}$ (M2) 照射した。照射は平膜の片面に行った。膜性能の評価のため、PV(Pervaporation)試験を行った。PV試験は供給液側IPA水溶液濃度を80 wt.%にし、 75°C にて行った。

3. 結果

まず、Fig. 2 にイオンビーム照射後の TEM 像を示す。この図から、 $\phi 7 \text{ nm}$ 程度の照射痕が確認された。この TEM 像中の照射痕の数もは、 $4.3 \times 10^{10} \text{ ion cm}^{-2}$ であり、照射量と同レベルであることを確認した。Fig. 3 にイオンビーム照射前後での IPA 成分透過流束および水成分透過流束の差を示す。M1 では、水の透

過流束が $0.17 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ から $0.076 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ に低下した。また、IPA の透過流束も $4.6 \times 10^{-9} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ から $2.3 \times 10^{-9} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ に低下した。そこで、M1 のアモルファスを除去するために M1 に煮沸処理を行ってから、PV 試験を行ったところ、各透過流束が向上した。一方、M2 では照射後の水の透過流束が $1.0 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ から $0.98 \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ に低下した。IPA の透過流束は $1.1 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ から $7.3 \times 10^{-3} \text{ kg m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ に向上した。この結果から、イオンビーム照射後の、アモルファス化した通過痕は MOR と比較して疎水的であり、水透過流束は低下したが、煮沸処理することによってアモルファスが除去され水透過流束が向上するといえる。ゼオライト膜の結晶外の透過で選択性を示したことにより、ゼオライトの最適構造として、粒界の利用が重要であることを示した。

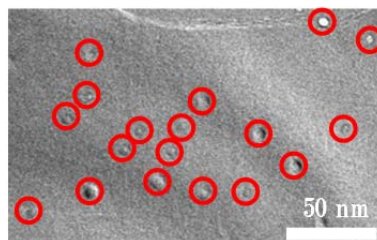


Fig.2 イオンビーム照射後の MOR 膜表面の TEM 画像

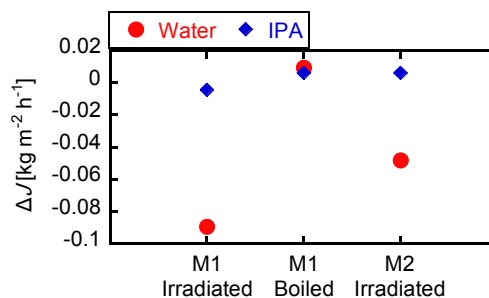


Fig.3 イオンビーム照射前後の MOR 膜の PV 結果

参考文献

- 1) 松方正彦, ペトロテック, 33 (2010) 402-406
- 2) M. Matsukata et al., J. Membr. Sci., 316 (2008) 18-27

*野村幹弘, Lscathy@shibaura-it.ac.jp, FAX 03-5859-8160,
のむら みきひろ, さかい しょうご, おの りゅうへい,
たましろ だいき, ぶかり あぶどら, すぎもと まさき,
よしかわ まさと, ささき ゆうきち

(芝浦工大工)○小野竜平・玉城大己・Bukhari Abudullah・野村幹弘*

1. 緒言

ゼオライトは、その結晶構造に起因する高い吸着選択性を示すことが知られている。このゼオライトを膜化することで、その高い吸着選択性を有効に利用したゼオライト膜の開発が行われている。例えば、脱水用の MOR ゼオライト膜では高い透過選択性をもつ膜の開発が進んでいる¹⁾。このようなゼオライト膜の開発は、トライアルアンドエラーにより進展してきたと言える。しかし、ゼオライト吸着性による分離を利用した膜の開発には、最小吸着ユニットを明確にし、その吸着ユニットを最適な配置にする必要がある。Fig. 1 に研究コンセプトを示す。本研究ではアルカリ処理による検討を行った。アルカリ処理ではゼオライトの構成元素である Si と Al のうち、疎水ユニットである Si が脱離しやすく、親水ユニットである Al を多く含むゼオライト膜が得られる。このゼオライト構造に起因する特異な吸着性を示すユニットを明確にし、適度な間隔で配置できれば、ゼオライト膜の吸着性を最大限に生かしたゼオライト膜が得られる。ここでは、N₂透過試験および PV (Pervaporation) 試験より、その透過率の変化からアルカリ処理の影響を検討した。

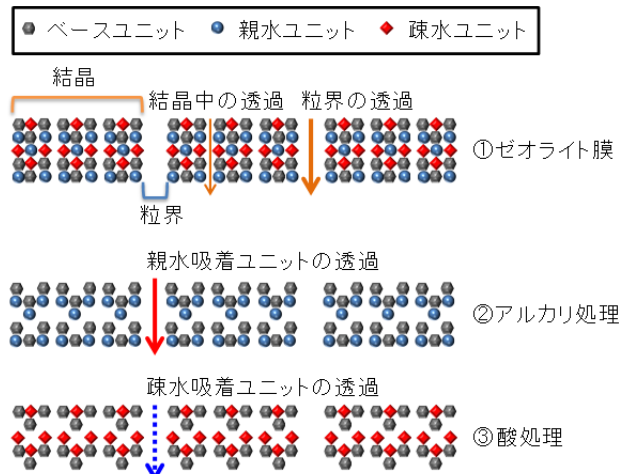


Fig.1 研究コンセプト図

2. 実験操作

α -Alumina 基材 (ϕ : 10 mm, L: 30mm, ノリタケ製) に MOR 粉末を種結晶として、二次成長法によって、既報²⁾に従い水熱合成した。合成は 180 °C、6 h で行った。得られた MOR 膜を、100 mL の 0.1 M NaOH 水溶液中で、70 °C にて 5~25 min 処理を行った。アルカリ処理では 5 min ごとに溶液を入れ替えた。MOR 膜の評価は、100 °C の N₂ 透過試験および 75 °C、80 wt% の IPA 水溶液の PV 試験にて行った。

3. 結果・考察

Fig.2 にアルカリ処理による、MOR 膜性能変化を示す。水の透過は PV 試験、N₂ の透過は単成分ガス透過試験で測定したものである。5 min のアルカリ処理で水及び N₂ ともに透過率が減少したが、N₂ 透過率の減少に比べて水透過率の減少は非常に小さい。また、N₂ 透過率は 5 min から 20 min までほぼ一定で 25 min のとき増加した。一方、水透過率は 15 min まで減少した後、増加傾向になった。Fig.3 にアルカリ処理前後の MOR 膜の表面 SEM 像を示す。MOR 膜表面に存在する結晶構造に、大きな変化は見られなかった。Si-rich な MFI 膜のアルカリ処理では、表面形態が変化していたことから、アルカリ処理の影響は、ゼオライト種の影響を大きく受けると考えられる。

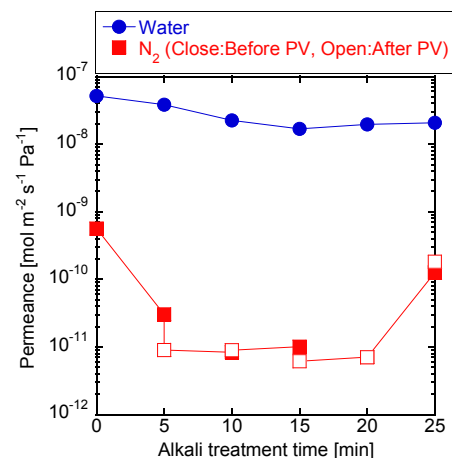


Fig.2 アルカリ処理による透過率の変化

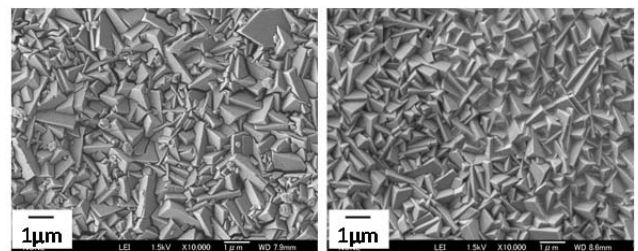


Fig.3 MOR 膜表面 SEM 像

(左: As-made, 右: アルカリ処理 10min)

参考文献

- 1) 松方正彦, ペトロテック, 33 (2010) 402-406
- 2) M. Matsukata et al., J. Membr. Sci., 316 (2008) 18-27

* 野村幹弘, Lscathy@shibaura-it.ac.jp

おの りゅうへい・たましろ だいき・ぶかり あぶどら・のむら みきひろ

(早大先進理工^A・早大理工研^B)松方正彦^{A,B}・○酒井 求^A・金子拓矢^A

1. 諸言

炭化水素異性体は比揮発度が小さいため、蒸留で分離する際に多量のエネルギーを必要とする。炭化水素異性体の分離に、分子篩作用による膜分離法を導入することで大幅な省エネルギー化が期待できる。本研究では結晶のモルフォロジーの異なる2種類の silicalite-1 膜を調製し、緻密さと炭化水素異性体透過特性を検討した。

2. 実験方法

silicalite-1 膜は、 α -アルミナ管状支持体(内径 7 mm, 外径 10 mm, 平均細孔径 150 nm)上に2次成長法によって調製した。dip coating 法を用いて担持した種結晶を、所定の組成のゲル(A; 100SiO₂: 8TPABr: 6400H₂O: 25.6Na₂O, B; 25SiO₂: 3TPAOH: 1650H₂O: 200EtOH)を用い、443 K で結晶化することで silicalite-1 膜を得た。結晶化に用いるゲルの組成を変化させることで、結晶のモルフォロジーの異なる膜を調製した。結晶化後の膜を熱水で洗浄した後、構造規定剤を除去するために 773 K で焼成することで silicalite-1 膜を得た。得られた膜について、パーモロメリー試験を用いて膜の緻密さを評価し、結晶のモルフォロジーが緻密さに与える影響を検討した。またヘキサン異性体蒸気透過試験を行い、透過分離特性について検討した。

3. 結果・考察

初めに、合成ゲル組成が種結晶の成長後の形態に与える影響を検討した。ゲル A, B 中にそれぞれ種結晶を添加し結晶化を行った後の結晶の FE-SEM 像を Fig. 1 に示す。ゲル A 中ではアスペクト比が小さな 500 nm 程度の四角い結晶、ゲル B 中ではアスペクト比が大きな 20 μ m 程度のコフィン型の結晶がそれぞれ生成した。次に2種類のゲルを用いて調製した silicalite-1 膜の FE-SEM 像を Fig. 2 に示す。ゲル A を用いて調製した膜 A は小さな結晶が隙間なく表面を覆っているのに対し、ゲル B を用いて調製した膜 B は結晶の間に隙間が観察された。膜 A および膜 B の膜形成による重量増加はそれぞれ、47, 96 g m⁻²であった。

続いて結晶形態が膜の緻密さに与える影響について検討するため、得られた2種類の silicalite-1 膜に対してパーモロメリー試験を行った。凝縮性ガスとして n-ヘキサン、非凝縮性ガスとしてヘリウムを用い、吸着温度 333 K で試験を行った。その結果を Fig. 3 に示す。アスペクト比の小さな結晶からなる膜 A では、非ゼオライト孔由来のヘリウム透過がほとんど見られなかった。一方、アスペクト比が大きな結晶からなる膜 B では、ゼオライトの生成量は膜 A より多いものの、非ゼオライト孔由来のヘリウム透過が見られた。このことから結晶のアスペクト比は小さい方が、膜の緻密化にとって有効であることが示唆された。

膜 A を用いて、ヘキサン異性体蒸気透過分離試験を行った。n-ヘキサン、2-メチルペンタン、2,2-ジメチルブタンの蒸

気を各々 34 kPa で供給し、透過側組成を分析した。その結果、573 K におけるそれぞれの透過度は 1.84×10^{-8} , 1.70×10^{-9} , 4.24×10^{-11} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹、n-ヘキサンと 2,2-ジメチルブタンの分離係数は約 430 となり、高い分子篩作用を発現した。

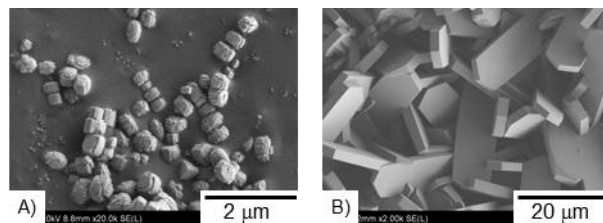


Fig. 1 Typical FE-SEM images of silicalite-1 crystals grown in A) gel A and B) gel B.

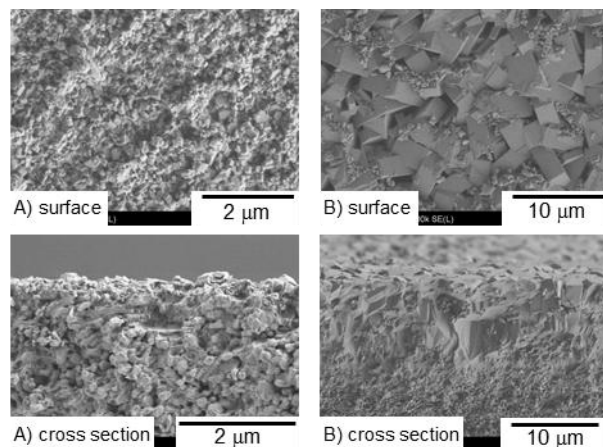


Fig. 2 Typical FE-SEM images of silicalite-1 membranes formed in A) gel A and B) gel B.

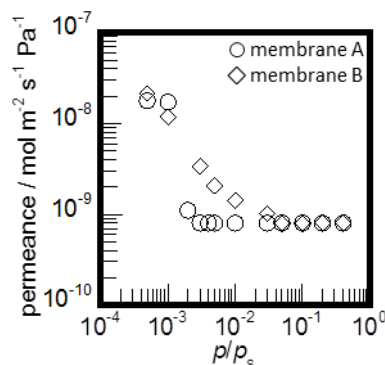


Fig. 3 Results of permeability tests for two types of silicalite-1 membranes.

4. 結論

合成ゲル組成を変化させ、結晶の形態が異なる2種類の silicalite-1 膜を調製した。アスペクト比が小さな結晶からなる膜は非ゼオライト孔が少なく、高い分子篩作用を発現した。

*松方正彦, FAX: 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp
まつかたまさひこ・さかいもとむか・かねこたくや

(早大先進理工^A, 早大理工研^B) 松方正彦^{*A,B}, ○豊田真琴^A, 倉下将光^A

1. 緒言

水高濃度条件におけるイソプロピルアルコール (IPA) の脱水プロセスに適応できる素材として本研究では Y 型ゼオライト膜をとりあげた。2 次成長法にて製膜を行い, clear solution 中における膜の成長過程について検討したので報告する。

2. 実験方法

USY 種結晶 (Si/Al=7.25, 粒径約 200 nm) を外径 10 mm, 長さ 30 mm, 平均細孔径 0.15 μm の α -アルミナ製管状支持体外表面に dip coating 法により担持し, clear solution ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 80:9:1:5000$)¹⁾ 中 343 K にて静置条件下で水熱処理することにより製膜を行った。

水 / IPA 蒸気透過分離試験は水 / IPA = 20 / 80 % (wt) にて 373-423 K の試験範囲で行った。分析にはガスクロマトグラフイヤー (TCD) を用いた。

3. 結果および考察

これまで当研究室では, 種結晶スラリーのゼータ電位, 平均粒径を制御することにより, 種結晶を支持体外表面, あるいは支持体内部に選択的に担持することに成功した。それらを結晶化した膜を用いて蒸気透過分離試験を行うと種結晶を支持体外表面に担持し, 結晶化した膜は 250, 支持体内部に担持し結晶化した膜では 3000 の分離係数を示した。また, 透過量はどちらの膜も約 $8 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ となった。このように種結晶の担持条件によって分離性能が大きく異なることが分かった。

そこで種結晶の担持状態が製膜状態に与える影響について検討した。合成時間を 2, 6, 12, 24 h とし, それぞれの膜の表面を FE-SEM にて観察した。その結果合成 2 h 後には表面の種結晶が剥離して支持体が露出しており, 合成時間を延ばすにつれ支持体表面をゼオライト結晶が覆う様子を観測できた。種結晶の担持された支持体を pH の高い合成ゲル中に浸漬すると, 表面の種結晶粒子はゼータ電位による粒子同士の静電的反発力のため支持体から剥離する。以上より, 膜形成には支持体内部に存在する種結晶が重要で, これらが結晶成長することで膜が形成されたと考えた。そこで合成時間を変化させた時の膜の成長過程についてより詳細に検討するために各合成時間における XRD および膜重量測定を行った。

Fig. 1 に各合成時間における XRD の相対強度および膜重量をそれぞれ示す。XRD 相対強度は FAU 型のピークの第一強線である (111) 面からの回折線と支持体である α -アルミナの (012) 面からの回折線の強度比とした。XRD 相対強度および膜重量が合成時間を延ばすにつれ, 直線的に増加することが分かった。これは合成時に核発生が起きず, 種結晶が結晶成長することで膜が形成されているためと考えた。

続いて合成時間と分離性能の相関を検討した。Fig. 2 に

合成時間を 12, 18, 24 h とした膜の水 / IPA 二成分系の蒸気透過分離試験結果を示す。水の透過度はどの膜においてもほとんど一定で約 $8 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ Pa}^{-1}$ の値を示した。しかし IPA の透過度は膜によって大きく異なり, その結果 373 K にて 12, 18, 24 h 合成した膜では分離係数がそれぞれ 1.7, 8.5, 3000 となった。またこれ以上合成時間を延ばしても分離性能は 24 h 合成した膜と大きな違いはなかった。

以上の結果より, 合成時間が短い時はゼオライト結晶が支持体表面を覆っているように見えても結晶間空隙が存在し, 十分な分離性能を示さなかったと考えられる。また, 合成時間を延ばし, 膜が十分に緻密化するとそれ以上合成時間を延ばしても分離性能が大きく変化しないことが分かった。

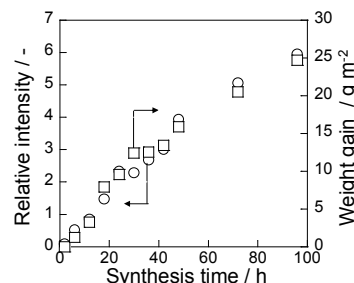


Fig. 1 Relative intensities in (111) of FAU / (012) of α -alumina XRD patterns and weight gains of NaY membranes as a function of synthesis time.

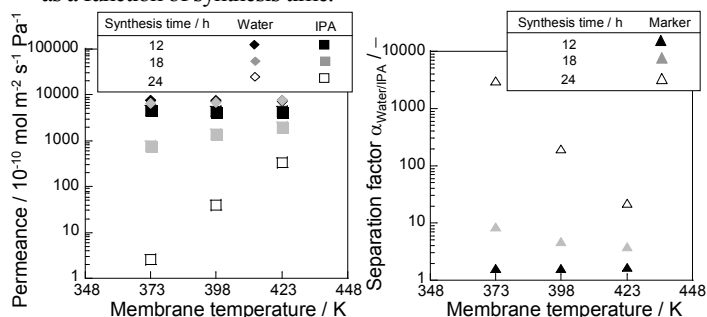


Fig. 2 (a) Permeances and (b) separation factors for NaY membranes as a function of temperature. Membranes were synthesized for 12, 18 and 24 h.

4. 結論

Clear solution を用いた NaY 型ゼオライト膜の合成において膜の成長過程, および合成時間と分離性能との相関について明らかにした。

謝辞 本研究の一部は, NEDO 技術開発機構「規則性多孔体機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。

引用文献 1) I. Kumakiri *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38 (1999) 4682-4688.

*松方正彦 TEL&FAX: 03-5286-3850

E-mail: mmatsu@waseda.jp

まつかたまさひこ・とよだまこと・くらしたまさみつ

(早大先進理工^A・早大理工研^B)松方正彦^{*A,B}・○伴野泰介^A・酒井 求^A

1. 諸言

蒸留によるプロパンとプロピレンの分離は比揮発度が小さく、冷熱回収が難しいため、多くのエネルギーが消費される。気相で分離が可能な膜分離は省エネルギーな方法として注目されている。本研究では ZSM-5 および Y 型ゼオライト膜をカチオン交換して、プロパン/プロピレン系に対する透過分離性能を検討した。

2. 実験方法

ZSM-5, Y 型ゼオライト膜は種結晶を用いた 2 次成長法によって多孔質 α -アルミナ管支持体上に製膜した。種結晶を dip coating 法により α -アルミナ支持体上に担持し、所定の組成の合成溶液 (ZSM-5 : 53NaO₂ : Al₂O₃ : 240SiO₂ : 8000H₂O, Y 型 : 80Na₂O : Al₂O₃ : 9SiO₂ : 5000H₂O) に浸漬して、水熱合成法によって Na-ZSM-5, Na-Y 膜を得た。その後、種々の硝酸塩、酢酸塩、塩化物水溶液を用いて H, K, Rb, Cs, Ag, Ca, Ba, Fe, Co, Ni 型にカチオン交換を行った。

得られた各種の膜についてプロパン/プロピレンの等モル混合ガスを供給し、透過分離試験を行った。透過成分を He を用いてスイープし、オンラインにてガスクロマトグラフィー (FID) により組成分析を行った。

3. 結果・考察

交換カチオンが透過分離特性に与える影響について検討した。Table 1 に 313 K における各ゼオライト膜のプロパンとプロピレンの透過度を示す。Table 1 より、Na-ZSM-5 膜が分離係数 $\alpha = 4.82$ と最も高いプロピレン選択性を示した。プロピレンの二重結合と相互作用を示す Ag⁺ をイオン交換したゼオライト膜がプロピレン選択性を発揮することを期待したが、Ag-ZSM-5 膜の透過度はプロパン、プロピレン共に小さく、Na-ZSM-5 膜と比べ選択性も小さかった。また、遷移金属交換型、アルカリ土類金属カチオン交換型ゼオライトは総じて透過度が小さく、プロピレン選択性も小さかった。一方、Y 型膜では Na-Y 型膜の分離係数 α が 1.39 であったが、Ag-Y 型膜では分離係数 $\alpha = 3.11$ とプロピレン選択性が高くなった。Y 型膜は ZSM-5 膜と比較して透過度が非常に大きいことがわかる。

Fig. 1-(a), (b) にそれぞれ 313 K における Na-Y, Ag-Y 型膜と Na-ZSM-5, Ag-ZSM-5, Co-ZSM-5 膜のプロパンとプロピレンの透過度の経時変化を示す。Fig. 1-(a) より、Na, Ag-Y 型膜は時間経過と共に透過度が増加していくことがわかる。一方、Fig. 1-(b) より、Na-ZSM-5 膜では時間が経つにつれ透過度が増加しているが、Ag, Co-ZSM-5 膜では時間と共に透過度が減少した。透過度の減少は、プロピレンのオリゴマー化による細孔閉塞に起因するものと推察した。同様の現象が遷移金属交換型、アルカリ土類金属カチオン交換

型, H-ZSM-5 膜においても観察された。

Table 1 Separation results for C₃H₆ / C₃H₈ mixture through cation exchanged zeolite membranes

membrane	permeance / 10 ⁻⁹ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹		separation factor α / -
	propane	propylene	propylene / propane
H-ZSM-5	0.326	0.266	0.816
Na-ZSM-5	4.45	21.5	4.82
K-ZSM-5	5.07	14.0	2.76
Rb-ZSM-5	12.0	23.0	1.92
Cs-ZSM-5	1.49	2.92	1.96
Ag-ZSM-5	5.72	7.42	1.30
Ca-ZSM-5	1.11	1.35	1.22
Ba-ZSM-5	0.217	0.178	0.820
Fe-ZSM-5	0.593	0.562	0.948
Co-ZSM-5	2.46	3.20	1.30
Ni-ZSM-5	0.389	0.776	1.99
Na-Y	218	302	1.39
Ag-Y	38.0	118	3.11

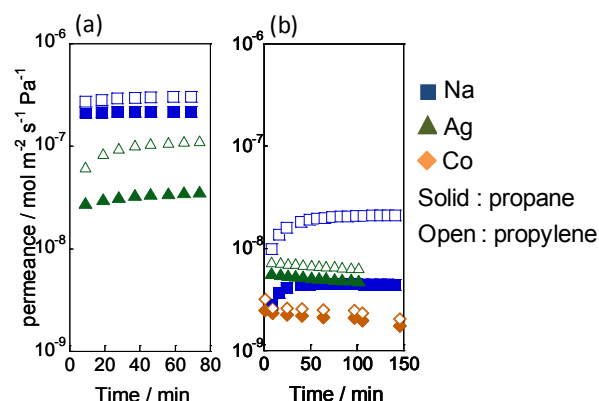


Fig. 1 Permeances of propane and propylene for (a) Na-Y, Ag-Y and (b) Na-ZSM-5, Ag-ZSM-5, Co-ZSM-5 membranes as a function of time.

4. 結論

ZSM-5 膜を種々のカチオンで交換し、プロパン/プロピレンの分離を試みたところ、Na-ZSM-5 膜は 313 K においてプロピレンの透過度 2.15×10^{-8} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, 分離係数 $\alpha = 4.82$ と優れた透過分離性能を示した。また、Y 型膜では Ag⁺ にカチオン交換すると、プロピレン選択性が向上し、313 K においてプロピレンの透過度 1.18×10^{-7} mol m⁻² s⁻¹ Pa⁻¹, 分離係数 $\alpha = 3.11$ を示した。

*松方正彦, FAX : 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp
まつかたまさひこ・とものたいすけ・さかいもとむ

(JFCC^A・早大理工^B)○佐々木優吉^A・吉田要^A・関川みゆき^A・
今西勇平^B・豊田真琴^B、松方正彦^B

【緒言】

酢酸と水の分離を目的とするゼオライト分離膜として、近年高い水の透過特性を有する MOR 型ゼオライト膜が開発され注目されている。この膜は、水以外の分子を殆ど透過しない、非常に高い分離性能を有している。本研究では、電子顕微鏡法を主な手段として、種結晶を用いた希薄溶液条件で作製した高分離性能 MOR 型ゼオライト膜の微細構造上の特性を明らかにするとともに、膜の形成機構について推定した。

【実験】

MOR 型ゼオライト膜は、アルミナ多孔体を基板とし、種結晶をディップ法で用いて、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=10:0.15:36:960$ の原料溶液組成（希薄溶液組成）で MOR ゼオライト膜を作製した。得られ MOR 型ゼオライト膜は、観察用試料を切り出した後イオン研磨法で薄片化し、断面方向から透過電子顕微鏡 (JEM-3000F 日本電子) を用いて低電子線照射量観察 (200kV 通常の 1/30 の電子線照射量) を行うとともに、ネガフィルムに画像を記録した。

【結果】

得られたゼオライト MOR 膜は、水分子のみが透過可能で水素分子も透過しない緻密な膜である。このゼオライト膜の断面 TEM 写真を図 1（下）に示す。基材表面に形成された MOR 型ゼオライト層は、粒子サイズが数 10～200nm の不定形微結晶からなる厚さ約 1 μm 程のランダム配向領域と〈001〉方位に優先的に成長した結晶粒子からなる配向領域の二つの領域から成る膜であった。また図 1（上）に示す同試料の断面 SEM 写真から、基板表面に形成されたゼオライト膜の他に、アルミナ多孔質基基材の表面から数 μm 以上の深さまでその隙間にゼオライトが形成されていることが確認された。配向領域は、結晶粒子どうしが互いに直接接合しておらず分離には寄与しないと思われ、いわゆる分離活性層はランダム微結晶領域あるいは基板内に形成されたゼオライト層と推定される。

また、ランダム層は、形の異なる 2 種類の微結晶粒子から構成されていた。ひとつは、種結晶に似たファセットが発達していない楕円形の粒子で、これらの粒子が集合する領域では粒子形状に依存して決まる、比較的大きな隙間が形成され非晶質が充填されている。

一方、図 1（下）の挿入した写真に示すように、粒子どうしが緻密化しようとして形状を変えて接合した領域も確認された。種結晶用いた希薄溶液条件で合成されたゼオライト膜にこのような厚い非晶質層が形成されることは少ない。水分離性能に及ぼすこれらの非晶質粒界層の影響については、LTA 水分離膜で議論されているが、本 MOR 膜においてもその役割について今後検討を進める課題である。本発表では、その形成プロセスについても報告する。

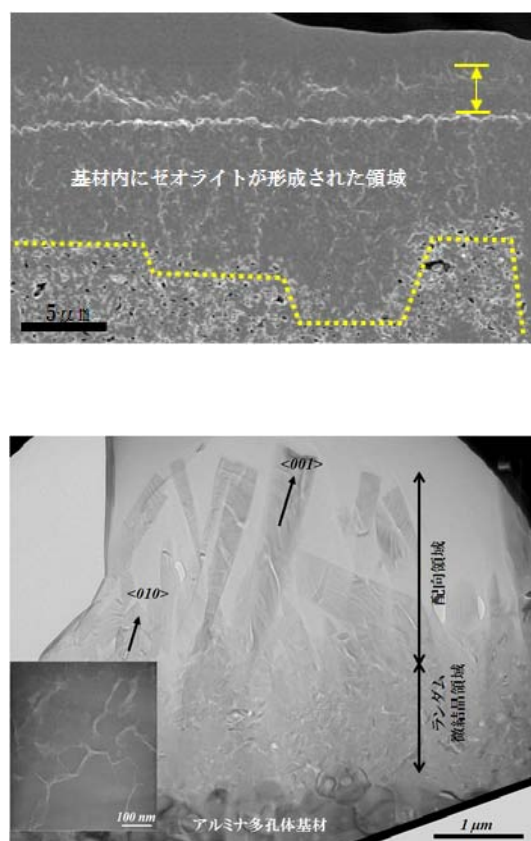


図 1 希薄溶液条件で合成された MOR ゼオライト膜の断面 SEM 像（上）と TEM 像（下）。ランダム微結晶領域の拡大写真を、TEM 写真に挿入した。

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 sasaki@jfcc.or.jp

ささきゆうきち、よしだかなめ、せきがわみゆき、いまにしゅうへい、とよたまこと、まつかたまさひこ

合成-LIT 型ゼオライトのイオン交換特性と構造変化

(産総研) ○長瀬多加子・池田拓史・日吉範人・阿部千枝・花岡隆昌

1. 緒言 最近我々の研究グループは、合成-LIT 型ゼオライトがアンモニウムイオン交換によって顕著な構造変化(NH₄LIT 型構造)を起こすことを見出した。^{1), 2)} 本発表では-LIT 型ゼオライトのアルカリイオン交換や酸処理による NH₄LIT 型への構造変化、および構造変化に伴うイオン交換特性や蒸気吸着特性の変化について報告する。更にエトキシド処理による NH₄LIT 構造から-LIT 型構造への再変化について報告する。

2. 実験 イオン交換用の合成-LIT ゼオライトについては、アルコール溶媒中に水酸化カリウムを溶解し、これに出発物質として H-Y 型ゼオライト(Si/Al 原子比: 2~3)を入れ、室温にて予攪拌した後、テフロン内筒型 SUS オートクレープに移して 200℃ にて 120 時間ソルボサーマル合成を行った。NH₄LIT は-LIT ゼオライトを 1M の炭酸アンモニウム溶液で 60℃ にて 1-2 週間カリウムが 60%以上溶脱するまで処理して調整した。これらのサンプルについて、1M の LiCl, NaCl, CaCl₂, KCl, CsCl 水溶液を用いて室温と 60℃ でそれぞれイオン交換を行った。合成後は濾過水洗を行い、60℃ 乾燥して、XRD, SEM-EDX, FT-IR, UV-vis, XPS 等でキャラクタリゼーションを行なった。蒸気吸着は前処理として試料粉末を 100℃ で 16 時間加熱脱気した後測定を行った。

3. 結果および考察 表1は-LIT 型および NH₄LIT 型サンプルのアルカリイオン交換前後の組成変化である。表のように、-LIT 型では室温ではカリウムが非常に安定で、イオン半径の小さいリチウム以外では、ほとんどイオン交換されなかったが、反応温度を上げることによって、セシウムイオンでも 10%前後までイオン交換された。これに対して、NH₄LIT サンプル中のカリウムイオンとアンモニウムイオンは室温でも 60℃ 加温時と同量までリチウムイオンで交換可能であった。また、60℃ では、ほぼすべてのカリウムイオンとアンモニウムイオンをセシウムイオンでおきかえることが可能であった。

図1の PXRD は-LIT ゼオライトのリチウムイオン交換に伴う構造変化を示す。50%以上のカリウムが脱離するとアンモニウムイオン交換の場合と同様に構造変化が起きはじめ、60%以上イオン交換が進むと NH₄LIT 型構造となる。しかし、こうして得られた NH₄LIT ゼオライトを塩化カリウム水溶液中のカリウムイオンで再度 50-60%イオン交換処理しても、NH₄LIT 構造の回折パターンのまま変化しなかった。一方、NH₄LIT ゼオライトをカリウムエトキシドで 60℃ において 3 日以上処理すると回折パターンが再び-LIT 類似構造に戻ることが分かった。また、FT-IR スペクトルを比較するとアンモニウムイオン交換後に生じる 900 cm⁻¹ 近傍の Si-OH 由来と考えられる吸収ピークがエトキシド処理後に減少する傾向が認められた。

-LIT 型ゼオライトと NH₄LIT の水蒸気吸着等温線を比較すると、前者は III 型でゼオライト孔への吸着・脱離が起こりにくいのに対し、後者は I 型を示した。低蒸気圧下では細孔近傍にある骨格固有の Si-OH...OSi 結合が-LIT 型ゼオライトへの蒸気吸着の妨げになっていることが示唆された。そこで NH₄LIT をエトキシド処理した-LIT 類似構造サンプルの処理直後の蒸気吸着特性を調べると-LIT 型ゼオライトと同様の III 型の吸着等温線が得られることから、エトキシド処理によって Si-OH...OSi 結合もしくはその前段階となる結合が再生されていることが示唆される。

*本研究の一部は科研費(24350110)の助成を受け行われた。

引用文献

- (1) Nagase T., Ikeda T., Abe C., Hasegawa Y., Kiyozumi Y., Hanaoka T., Cryst. Growth Des., 2012, 12 (4), pp 1752-1761.
- (2) T. Ikeda, T. Nagase, N. Hiyoshi, Y. Oumi, Micropor. Mesopor. Materials, 2012, 163 (15), pp 42-50.

表1. 合成-LIT と NH₄LIT のアルカリイオン交換特性比較

サンプル	交換イオン	温度	A [†] /Si	A(N+K+A)
-LIT	LiCl	R.T.	0.22	28
	LiCl	60 °C	0.42	62
	NaCl		0.20	36
	CsCl		0.06	11
NH ₄ LIT	LiCl	R.T.	0.40	65
	LiCl	60 °C	0.41	69
	CsCl		0.26	89
	KCl		0.36	92

[†]A: alkali cations

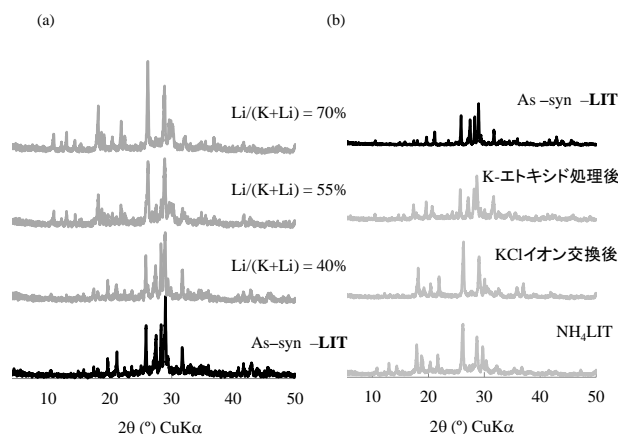


図1. -LIT 及び NH₄LIT ゼオライトのイオン交換処理及びカリウムエトキシド処理に伴う PXRD 変化

- (a) -LIT における Li⁺イオン交換率と構造変化
- (b) KCl 水溶液及び K⁺エトキシド処理による NH₄LIT の構造変化

*長瀬 多加子 E-mail: tanagase@aist.go.jp

ながせ たかこ・いけだ たくじ・ひよし のりひと・あべ ちえ・はなおか たかあき

1.緒言

結晶性層状ケイ酸塩は、イオン交換、グラフティング、ピラー化など多岐な手法による高機能化が可能であることに加え、ゼオライトとナノレベルでの構造類似性を持つことからゼオライト前駆体としても注目されている[1]。ゼオライト合成時に使用される四級有機アンモニウムなどの構造規定剤 (SDA)を用い、水熱処理によって様々な結晶構造を有する層状ケイ酸塩が得られている。この際に出発水性ゲルの水量も生成物に大きな影響を与えることはよく知られている。実際に、我々も、テトラメチルアンモニウム(TMA)を SDA に用い、ゲルの水量(H₂O/SiO₂ 比)を著しく少なくすることで新規層状ケイ酸塩 HUS(Hiroshima University Silicate)-1 の合成に成功した[2]。そこで、本研究ではゲル中の水量を著しく少なくし (H₂O/SiO₂=5.5)、SDA に TMA の代わりに Choline を用いて新規層状ケイ酸塩の模索を行った。Choline/SiO₂ 比を変化させることで結晶相の異なる HUS-2,3 および 4 が得られ、HUS-2 は新規結晶構造を有することが明らかとなった[3]。さらに、得られたケイ酸塩の焼成による多孔化および触媒への応用を念頭に置き、層表面への Al の導入も試みた。

2.実験

ヒュームドシリカ(Cab-o-sil M5)、コリン水酸化物水溶液および NaOH を混合し、SiO₂: NaOH: CholineOH: H₂O=1.0: 0.2-0.4: 0.2-0.6: 5.5-25.5 の組成の出発水性ゲルを調製した。得られた水性ゲルを 30 mL のオートクレーブに加え、静置条件下、所定温度・時間で水熱処理を行った。生成物のキャラクタリゼーションは XRD、SEM、TG-DTA、¹H、¹³C CP および ²⁹Si MAS NMR により行った。層状ケイ酸塩の多孔化は、450 °C、20 時間、空気雰囲気下で焼成することにより行った。また、層表面への Al の導入はドデシルトリメチルアンモニウム(C₁₂TMA)により層間を拡張した HUS-2 をアルミニウムイソプロポキシド (Al(OiPr)₃)を含む水溶液で所定の温度・時間水熱処理することで行った。得られたサンプルは XRD、N₂吸着、²⁷Al MAS NMR および EDX により評価した。

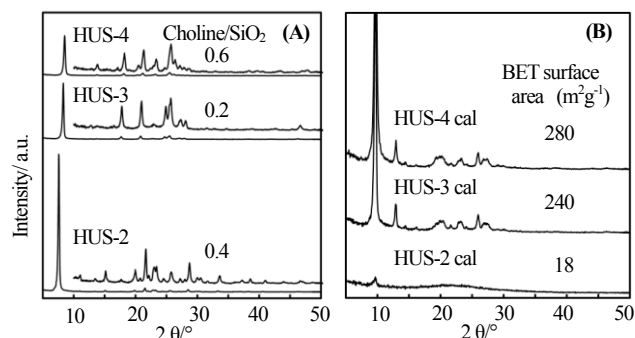
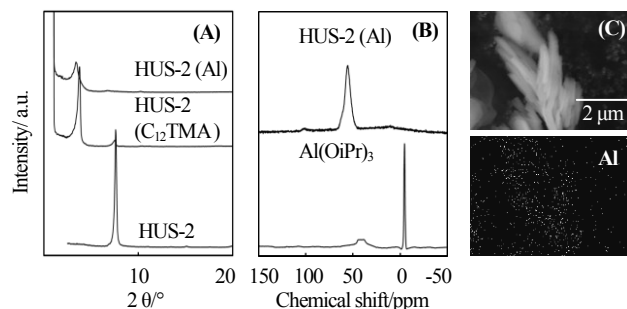
3.結果・考察

水熱合成における Choline/SiO₂ 比および H₂O/SiO₂ 比とその条件にて得られた層状ケイ酸塩(HUS-2,3,4)を Table 1 に示す。また、Fig. 1 にはこれらの XRD パターンを示す。いずれの Choline/SiO₂ 比においても、H₂O/SiO₂ 比を低下させることで得られる層状ケイ酸塩の結晶性が向上し、低 H₂O/SiO₂ 比条件における層状ケイ酸塩合成の優位性が示唆された。構造解析の結果、HUS-2 は新しい結晶構造の層状ケイ酸塩であることが判明した(詳細は C10 を参照)。焼成後の HUS-3 および HUS-4 の XRD パターン(Fig. 1(B))には CDO 型ゼオライトに基づく回折ピークが観察され

たこと、および焼成前と比較し比表面積が大幅に増加したことから、これら 2 つの層状ケイ酸塩は CDO 型ゼオライト前駆体と同様な層状構造を有していることが示唆された。次に、C₁₂TMA により層間拡張した HUS-2(HUS-2(C₁₂TMA))への Al の導入の可能性を検討した。Fig. 2(A)および(B)には Al 導入処理を行った HUS-2(HUS-2(Al))の XRD パターンと ²⁷Al MAS NMR スペクトルを示す。²⁷Al MAS NMR には四配位 Al 由来に基づく明確なピークが観察された。SEM/EDX マッピングの結果(Fig. 2(C))からも HUS-2 の層表面へ Al 種が導入されていることが示唆された。

Table 1 Synthesis conditions and obtained crystalline layered silicates

No.	Synthesis conditions ^a		Product	Relative crystallinity/%
	Choline/SiO ₂	H ₂ O/SiO ₂		
1	0.2	5.5	HUS-3	100
2	0.4	5.5	HUS-2	100
3	0.6	5.5	HUS-4	100
4	0.4	10.5	HUS-2	70
5	0.4	15.5	HUS-3	18

^a NaOH/SiO₂=0.2, Time=7 days, Temp.=150 °CFig. 1 XRD patterns of layered silicates synthesized with different Choline/SiO₂ ratios. (A) as-synthesized and (B) calcined at 450 °C for 20 h.Fig. 2 Incorporation of Al into HUS-2. (A) XRD, (B) ²⁷Al MAS NMR and (C) SEM/EDX.[1] Y. Ide, et. al., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 7073.[2] T. Ikeda et. al., *Inorg. Chem.*, **2011**, 50, 2294.[3] N. Tsunoji et al., *J. Mater. Chem.*, **2012**, 22, 13682.

*佐野庸治 Fax:082-424-7606, E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp

つ・の・じな・お・い・い・け・だ・た・く・じ・い・で・ゆ・う・す・け・さ・だ・か・ね・ま・さ・ひ・ろ・さ・の・つ・ね・じ

産総研^A・広大院工^B○池田卓史^A・津野地 直^B・井出裕介^B・定金正洋^B・佐野庸治^B

1. 緒言

結晶性層状ケイ酸塩(LS)は、高い構造規則性や、2 次元的なナノ空間を高い自由度で修飾できること、熱安定性の良さといった性質を持つことから、ゼオライトと並んで幅広い応用があり、近年でも分子認識能に優れた新材料としての研究などが積極的に行われている。¹⁾

これまで我々は、ゼオライト転換法を拡張して 2 種類のゼオライト(FAU と*BEA)と TMAOH を用いて、SOD トポロジーに類似した新しい LS である HUS(Hiroshima University Silicate)-1 の合成に成功した。²⁾ これまでの検討から、四級アミン、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 5.5$ 、および 150°C 未満の反応温度の組み合わせが、LS が合成されやすい傾向が得られている。今回、この条件に準じて、四級アミンに Choline ($\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}$)を、ヒュームドシリカをシリカ源とすることにより、新しい層状構造を持つ HUS-2 の合成に成功した。本発表では、この HUS-2 の結晶構造を粉末 X 線回折法により決定したので報告する。

2. 合成と構造解析

Cab-O-Sil® M-5 をシリカ源に用い、仕込み組成比を SiO_2 : Choline: NaOH: $\text{H}_2\text{O} = 1$: 0.4: 0.2: 5.5 として、 150°C -7 日間の水熱合成を行うことで HUS-2 が得られた(詳細は C9 を参照)。これについて粉末 XRD、SEM 観察、固体 NMR 測定(^1H , ^{29}Si , ^{27}Al , ^{13}C)、TG-DTA 測定を行った。解析は、まず直接法(EXPO2009)を用いて粉末 X 線回折データから初期構造を導出した。次に、実空間法(FOX)により層間内の Choline 分子のパッキングを求め、最後に最大エントロピー法(Dynsomnia)とリートベルト法(RIETAN-FP)で構造精密化を行い構造モデルを得た。

3. 結果および考察

板状のモルフォロジーが SEM 像から観察された。また ^{29}Si -NMR 測定から、2本の Q^3 ピークと3つの Q^4 ピークが観測され、その比は $\text{Q}^4/\text{Q}^3 = 1.55$ であった。このことから、HUS-2 が層状構造であることが強く示唆された。また ^1H -NMR 測定からは、Choline 分子のメチル基に由来するピークと、 $\equiv\text{SiO}-\text{H}\cdots\text{OSi}\equiv$ で表される水素結合に由来するピークが観測された。

N-Treor を用いた指数付けから、格子定数は $a = 0.734 \text{ nm}$, $b = 2.358 \text{ nm}$, $c = 0.958 \text{ nm}$, $\beta = 116.0^\circ$ の単斜晶系と一義的に求まった。これに基づく消滅則から最も妥当な空間群は $\text{P}2_1/c$ に定まった。最終的な結晶構造を図1に示す。レイヤー骨格は5つの Si サイトと 11 の O サイトから形成されており、 ^{29}Si -NMR の結果と合致した。また、HEU や BOG 型ゼオライトの構造で見られる、10 個

の T サイトからなる *bre* 型の CBU(composite building unit)を含んでいる(図 2)。格子の b 軸方向に 2 枚のシリケート層を含み、その層間の空隙は平面的でなくやや凹凸になっている。最も広い空隙に Choline 分子が a 軸方向に沿って head-to-tail で分布している。構造精密化から、組成は $\text{Si}_{20}\text{O}_{40}(\text{OH})_4 \cdot 4 \text{ Choline} \cdot 1.03 \text{ H}_2\text{O}$ と求まった。³⁾

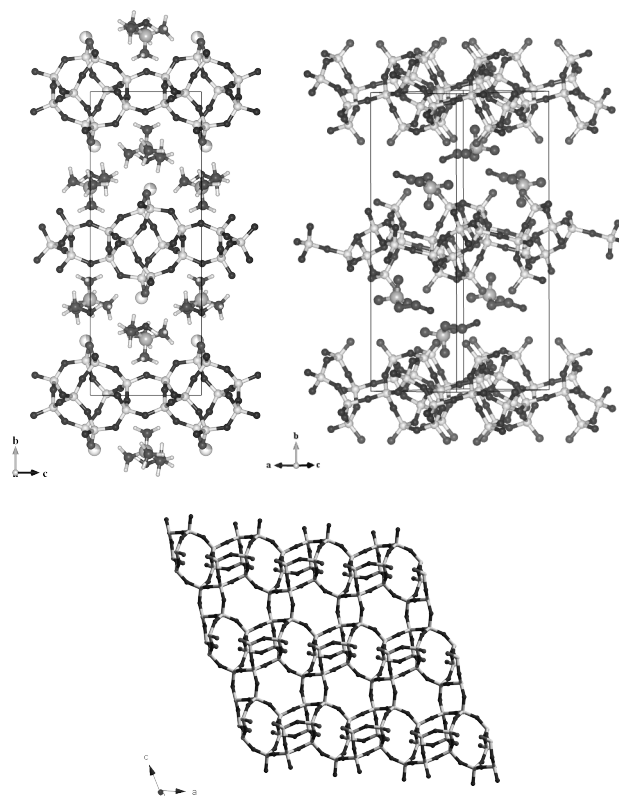
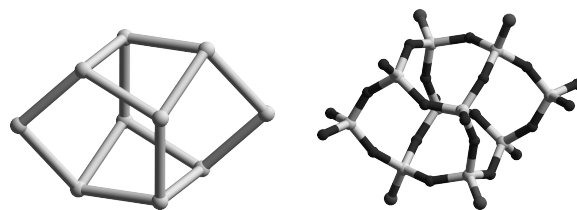


図1. HUS-2 の結晶構造モデル。

図 2. HUS-2 に含まれる *bre* 型の CBU ユニット。

参考文献

- [1] Y. Ide, M. Torii *et al.*, *Chem. Commun.*, **48**, 7073 (2012).
- [2] T. Ikeda, Y. Oumi *et al.*, *Inorg. Chem.*, **50**, 2294 (2011).
- [3] N. Tsunaji, T. Ikeda *et al.*, *J. Mater. Chem.*, **22**, 13682 (2012).

*池田卓史 FAX: 022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・つのじ なお・いで ゆうすけ・さだかた まさ
ひろ・さの つねじ

(広大院工) 鳥居誠人・○井出裕介・津野地直・定金正洋・佐野庸治

1. 緒言

層状無機結晶は、nmの厚さのナノシートの構造と表面の化学的反応性（イオン交換やグラフティングなど）を巧く使いナノシート表面に自在に機能ユニットを組織化し分子認識機能を設計できることから、吸着剤として幅広く研究されている^[1]。ホスト、ゲストの選択、あるいはゲストの分布を制御することによって多様な構造を設計でき、構造に由来した選択的吸着、合成の例がある^[1,2]。ところで層状ケイ酸塩はゼオライト前駆体としても注目されており、様々な有機構造規定剤を用いた層状ゼオライト前駆体の合成が盛んに研究されている。我々は最近、ナノシート構造内にテトラメチルアンモニウム（TMA）を含む新規層状ケイ酸塩（HUS-1）を合成し、これをシリル化し元の構造を維持させTMAを脱着させると（TMA刷込み）、誘導体がTMAを選択的に吸着することを報告し、これを層状結晶の分子認識機能を設計する新たな手法として提案した^[3]。

一方、未修飾層状結晶による分子認識の例もあり^[4]、この観点からも新規層状結晶の合成と吸着特性の評価は興味深い課題である。我々はごく最近、新規層状ケイ酸塩 HUS-2 の合成に成功し（図1上部）^[4]、同材料が水質汚染物質かつ基礎化学品であるプロピオン酸を水中から選択的かつ効率的に吸着することを発見した。本講演ではこの結果を、既に発表した HUS-1 誘導体による分子認識と併せて報告する。

2. 実験

HUS-2 ($\text{Si}_{20}\text{O}_{40}(\text{OH})_4 \cdot 4[\text{C}_5\text{H}_{14}\text{NO}]$) は、アモルファスシリカ、水酸化ナトリウム、およびコリン水酸化物の水熱反応により調製した^[4]。HUS-2 へのプロピオン酸の吸着は、吸着剤(100 mg)とプロピオン酸水溶液(200 mL, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}/\text{Si}_{20}\text{O}_{40}(\text{OH})_4 = 0.3 \sim 20$) とを、ギ酸および酢酸 ($\text{RCOOH}/\text{Si}_{20}\text{O}_{40}(\text{OH})_4 = 0.3 \sim 20$) の存在下もしくは非存在下、室温で3日間混合することで行った。濾過により固液分離して得られた上澄液中の基質を HPLC により定量し、吸着等温線を作成した。

3. 結果と考察

プロピオン酸、酢酸、およびギ酸の水中からの HUS-2 への吸着等温線を図2aに示す。プロピオン酸の吸着等温線はC型を示した一方、酢酸およびギ酸は低濃度水溶液からは殆ど吸着しなかった。図2bに示すように、三成分混合水溶液からのプロピオン酸の吸着等温線はL型を示し、HUS-2 は水中プロピオン酸を選択的に吸着することがわかった。吸着後の生成物の組成分析や ^{13}C CP/MAS NMR スペクトルから、プロピオン酸は層表面シラノール基との相互作用によって層間に取込まれ、これに伴い層間コリンが脱着することが示された。興味深い事に、

HUS-2 をギ酸または酢酸で処理した際は隣接シリケート層が層と平行方向にシフトした一方、プロピオン酸がインターカレートした際はシフトしなかった（図1下部）。これは、HUS-2 層間の隙間とプロピオン酸とのサイズマッチングによるものと考えた。

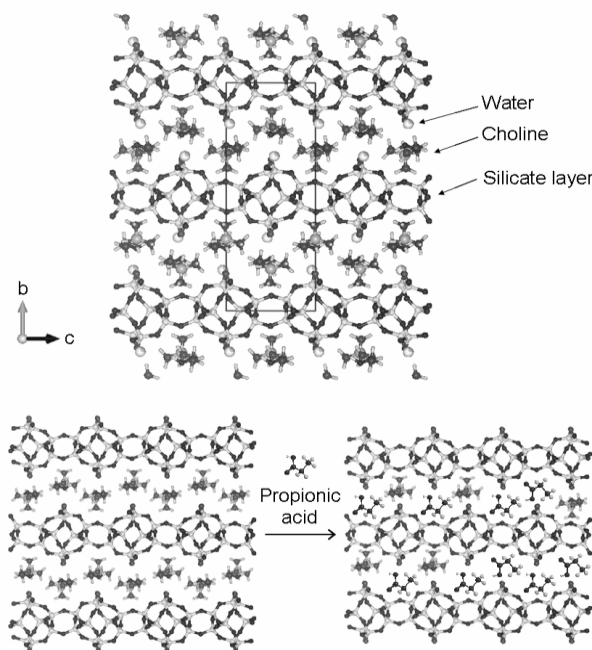


Fig. 1 (Top) Structure of HUS-2 and (bottom) schematic drawing of the intercalation of propionic acid into HUS-2.

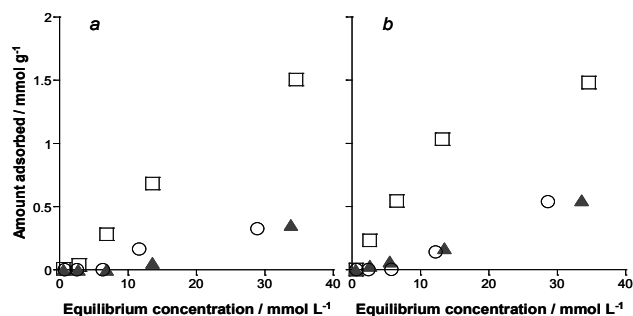


Fig. 2 Adsorption isotherms of (○) formic acid, (▲) acetic acid, and (□) propionic acid on HUS-2 from water; (a) single solute adsorption and (b) three solutes adsorption.

[1] T. Okada, Y. Ide, M. Ogawa, *Chem. Asian J.* **2012**, 7, 1980.

[2] Y. Ide et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**, 4, 2186.

[3] Y. Ide et al., *Chem. Commun.* **2012**, 48, 7073.

[4] N. Tsunoji et al., *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 13682.

*井出 裕介, E-mail: yusuke-ide@hiroshima-u.ac.jp

○いで ゆうすけ・とりい まさと・つのじ なお・さだかね まさひろ・さの つねじ

Si/Al 比の異なる defect-free フェリエライトの 合成とその親・疎水性評価

(産総研)○上村佳大・下村真理江・遠藤明 (東大院工)山中健司・板橋慶治・大久保達也*

1. 緒言

ゼオライトは多様な骨格構造と均一な細孔、高い水熱安定性を有し、その吸着特性や親・疎水性は、細孔構造、骨格外カチオンの種類及び骨格中の Si/Al 比などによって変化する。これらの特徴を活かすことにより、ゼオライトは吸着剤、触媒、イオン交換剤などとして産業分野で広く実用化されている[1,2]。アルミリッチゼオライトは親水性であり、吸着分離剤として脱水・乾燥剤などに利用されてきた[3]。また近年では疎水性のハイシリカゼオライトが実用化され、揮発性有機物の濃縮・回収のための吸着剤としての利用も注目されるようになった[3,4]。本研究で着目したフェリエライトは代表的なゼオライトの一種であり、触媒や吸着剤としての工業的応用が期待される。Si/Al 比の異なるフェリエライトの親・疎水性の評価は、触媒や吸着剤への応用を検討する際の有用な知見となる。本研究では Si/Al 比の異なる defect-free なハイシリカフェリエライトを合成し、水蒸気吸着特性による親・疎水性と骨格構造との相関について検討した。

2. 実験

本研究ではヒュームドシリカ、アルミン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、純水を混合して以下の組成の反応混合物 ($x\text{Na}_2\text{O} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{SiO}_2 \cdot w\text{H}_2\text{O}$, $x = 0.0125\text{--}0.1$, $y = 0.002\text{--}0.05$, $z = 20\text{--}30$) を調製し、また必要に応じて水酸化カリウム、フッ化ナトリウム、または有機構造規定剤としてのピリジンを添加した。得られた反応混合物をオートクレーブに移し、オープン中で回転させながら 165°C で水熱処理し、様々な Si/Al 比を有するフェリエライトを合成した。得られた生成物はイオン交換・焼成によりプロトン型に変換した。生成物のキャラクタリゼーションは XRD、FE-SEM、ICP-AES、窒素吸着測定、 ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR、TG-DTA、水蒸気吸着測定を用いて行った。

3. 結果と考察

種々の組成で調製した反応混合物を水熱処理して得られた生成物の XRD パターンを Fig.1 に示す。全ての生成物の XRD パターンはフェリエライトの結晶構造に帰属される回折ピークのみを示した。ICP-AES の結果、合成したフェリエライトの Si/Al 比は 6.3–162 であり、プロトン型であることが分かった。XRD の結果から、不純物を含まない、幅広い Si/Al 比を有するフェリエライトを再現性良く合成することができた。FE-SEM 観察結果から、得られたフェリエライトは Si/Al 比に依らずプレート状のモルフォロジーを有しており、粒子径は約 1.5–5 μm であった。 ^{29}Si CP-MAS NMR より Si/Al > 104 のハイシリカフ

ェリエライトは defect-free であることを確認した。Fig.2 に Si/Al 比の異なるフェリエライトの水蒸気吸着等温線 (25°C) を示す。フェリエライト骨格中の Al 含有量が増加するにつれて、細孔内への水吸着量が増加する傾向が見られ、さらに defect-free ハイシリカフェリエライトは既存のハイシリカ ZSM-5 (Si/Al = 940) や beta (Si/Al = 250) よりも高い疎水性を示した。フェリエライトの詳細なキャラクタリゼーション及び親・疎水性と骨格構造の相関については当日報告する。

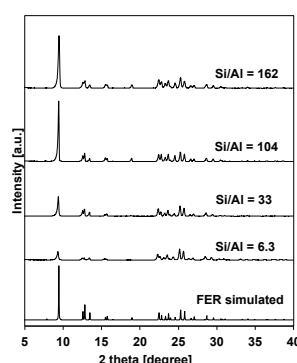


Figure 1. Powder XRD patterns of the H-form ferrierites with various Si/Al ratio (6.3–162) obtained from the hydrothermal treatment of aluminosilicate reactant mixtures under agitation at 165 °C.

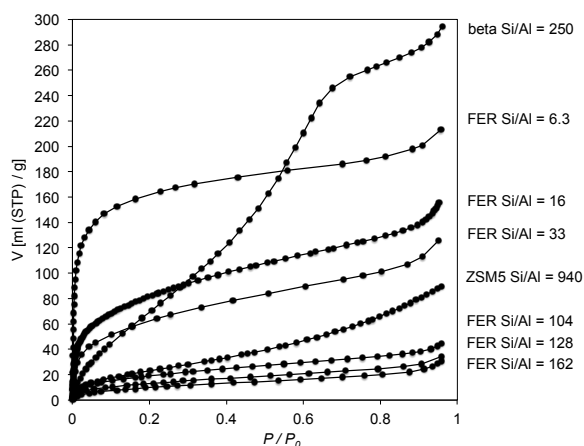


Figure 2. Water vapor adsorption isotherms (25°C) of ferrierites and commercial zeolites (ZSM-5 and beta) with various Si/Al ratios.

4. 参考文献

- [1] D. W. Breck; *Zeolite Molecular Sieves*, p.1-28 (1974)
- [2] C. S. Cundy and P. A. Cox; *Chem. Rev.*, **103**, p.663-702 (2003)
- [3] 小野嘉夫, 八嶋建明; *ゼオライトの科学と工学*, p.97-117 (2000)
- [4] M. Khalid et al.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **43**, p.5275-5280 (2004)

*大久保達也 FAX: 03-5800-3806

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

かみむらよしひろ・しもむらまりえ・えんどうあきら・やまなかけんじ・いたばしけいじ・おおくぼたつや

銅-1,3,5-ベンゼントリホスホネートの吸着挙動

(東農工大院工) ○里見徳哉・武田理恵・東佳奈未・近藤篤・前田和之*

1. 緒言

近年、類似構造体における吸着挙動の違いに関する研究が盛んにおこなわれている。我々は 1,3,5-ベンゼントリホスホン酸(BTP)、酸化銅、及びピリジン系配位子(trans-1,2-bis(4-pyridyl)ethylene (bpe)、1,3-bis(4-pyridyl) propane (bpp))を用いて水熱合成することで、層間架橋構造をもつ2つの isorecticular な銅-1,3,5-ベンゼントリホスホネート(CBP-bpe¹⁾、CBP-bpp²⁾)を合成できること、同様に 4,4'-bipyridyl (bpy)を用いることで、構造可逆性をもつ結晶性新規化合物(CBP-bpy)が合成されることを報告した³⁾。そこで本研究では、CBP-bpy の結晶構造、及びCBP-bpy、CBP-bpe、CBP-bpp の吸着挙動について報告する。

2. 実験

既報^{1,3)}を基に、有機配位子として bpy、bpe、bpp を用い、原料比を CuO : BTP : 有機配位子 : 水 = 2 : 1 : 1 : 300 として、100 °C、もしくは 140 °C で水熱合成をおこなった。CBP-bpy、CBP-bpe、CBP-bpp に室温、70 °C、150 °C でそれぞれ真空処理を 3 h おこない、気相吸着測定を試みた(前処理後のサンプル名は CBP-x-y と表記する、x = bpy, bpe, or bpp, y = rt, 70, or 150)。各ガス種の測定温度は N₂ ガス : 77 K、CO₂ ガス : 273 K である。

3. 結果と考察

CBP-bpy に対して、SPring-8 で得たシンクロトロン X 線回折データを用い、リートベルト法による粉末結晶構造解析をおこなった。Cu 原子に対して BTP のホスホネート基由来の 3 つの O 原子と bpy 由来の N 原子が平面四角形型に配位し、アキシアル位に水分子由来の O 原子が 1 つ配位することで、5 配位の Cu 原子が[CuO₄N]四角錐を形成している。BTP を、O 原子を介して[CuO₄N]四角錐が連結することで、無機-有機ハイブリッド層を形成している。それらの層を、N 原子を介して bpy が架橋することで層間架橋構造を形成している。以上の特徴は CBP-bpy、CBP-bpe、CBP-bpp の全てに共通しているが、CBP-bpy は CBP-bpe、CBP-bpp とは層構造が異なる(Fig. 1)。結晶構造から見積もられる CBP-bpy、CBP-bpe、CBP-bpp の細孔径は、それぞれ 5.0 × 5.7 Å²、7.1 × 5.7 Å²、8.7 × 6.4 Å²であり、吸着前処理による構造変化がないとすれば N₂、CO₂ ガスを吸着できる

大きさである。そこで気相吸着測定を試みたところ、いずれの試料も N₂ ガスを吸着しなかったが、CBP-bpe-rt、CBP-bpe-70、及び CBP-bpy-rt は CO₂ ガスを吸着した。CBP-bpp は前処理条件によらずほとんど CO₂ ガスも吸着しなかった(Fig. 2)。結晶構造から見積もられる細孔容量はいずれの化合物も 3.0 mmol/g 程度であったが、CBP-bpe-rt : 1.6 mmol/g、CBP-bpe-70 : 1.1 mmol/g、CBP-bpy-rt : 2.0 mmol/g と、いずれも計算値より少なかった。それらの吸・脱着等温線には大きなヒステリシスが観測され、脱着枝はいずれも I 型に近い曲線を示した。吸着前処理後における構造変化の可能性も含め、吸着メカニズムについては現在検討中である。

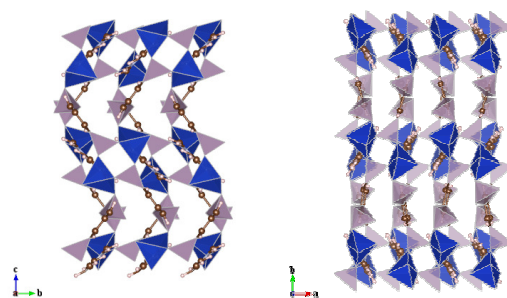


Fig. 1 CBP-bpy(左)と CBP-bpe(右)の層構造
[CuO₄N]四角錐 : 濃灰色、[PO₃C]四面体 : 薄灰色

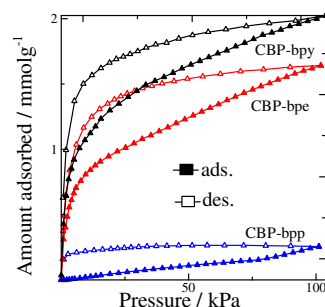


Fig. 2 CBP-bpy-rt、CBP-bpe-rt、CBP-bpp-rt の CO₂ ガス吸着等温線

- 1) 里見ら, ZMPC2012, RRR-53 (2012).
- 2) D. Kong et al., *Inorg. Chem.*, **2006**, 45, 977.
- 3) 武田ら, 第 90 回日本化学会年会, 2C4-06, (2010)

*前田和之 TEL/Fax: 042-388-7040

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

さとみとくや・たけだりえ・あずまかなみ・こんどう
あつし・まえだかずゆき

1. 緒言

CO₂ の分離・回収技術に注目が集まる中、ゼオライトについても吸脱着による分離・回収機能の検討が行われているところである。なかでも工業用触媒として広く利用されている MFI 型ゼオライトは CO₂ 吸着材の有力な候補の一つで、その MFI 型ゼオライトへの CO₂ 吸着挙動が近年活発に研究されている。MFI 型ゼオライトである silicalite-1 への CO₂ の吸着構造については前回報告したとおりであり^[1]、吸着サイトとしては straight channel が最も安定であることが明らかとなっている。CO₂ の吸着はまず straight channel から進行し、また平衡状態では細孔内の CO₂ の実に 80% 以上が straight channel へ吸着している。

多孔性物質への吸着において、吸着質分子が気相等の細孔外から細孔内に進入する段階は非常に重要である。とりわけ細孔内の拡散が十分速い場合、細孔入口への進入が吸着過程の律速となる。MFI 型ゼオライトには straight channel 及び sinusoidal channel という 2 つの細孔が存在するが、各細孔への CO₂ の吸着挙動は大きく異なり、気相から細孔内に進入する段階においてどちらの channel 入口を経由しているのかは興味深い問題である。

本研究では、straight channel あるいは sinusoidal channel 入口を封鎖し、もう一方の channel 入口のみを経由させた吸着実験をそれぞれ行い、CO₂ の MFI 型ゼオライト細孔への主な進入経路を明らかにすることを目的とした。

2. 実験

前回報告^{[1][2]}のとおり合成した silicalite-1 単結晶について、図 1 に示すようにシリコン樹脂を主成分とする無溶剤接着剤により channel 入口が存在する (100) 面及び (010) 面を直接封鎖した。その後 CO₂ を 0.080 MPa、298 K で 24 h 吸着させ、その吸着構造を解析した。

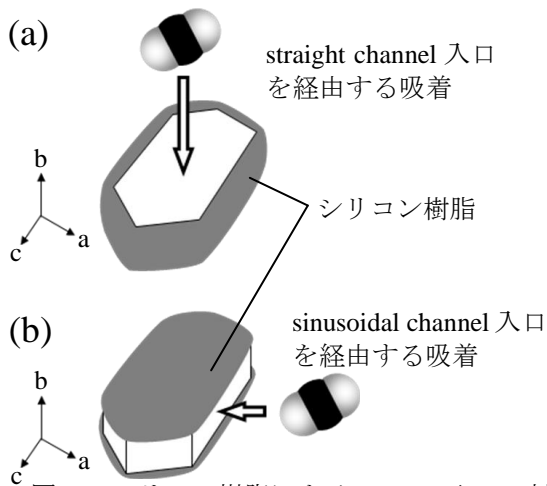


図 1. シリコン樹脂による channel 入口の封鎖
(a) (100) 面, (b) (010) 面

3. 結果と考察

図 2 は各 channel 入口を封鎖した試料の構造解析結果である。(a) は straight channel 入口を経由させた吸着構造であり、(b) は sinusoidal channel 入口を経由させた吸着構造である。(a) に示す構造は前回報告した平衡構造^[1]に達しており、CO₂ は straight channel 入口を経由し細孔内に進入していることが確認できた。一方、sinusoidal channel 入口を経由させた試料では未だ平衡に達しておらず、sinusoidal channel 入口を経由する吸着は straight channel 入口を経由する吸着に比べ速度が遅いことを示す結果となった。

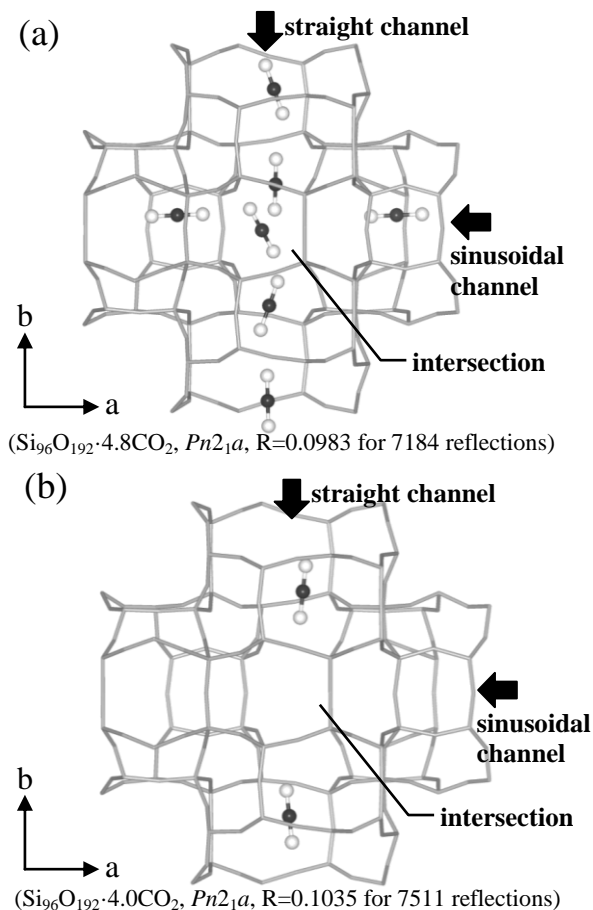


図 2. CO₂-silicalite-1 の構造
(a) straight channel 入口を経由,
(b) sinusoidal channel 入口を経由

- [1] 藤山ら、第 27 回ゼオライト研究発表会 C32(2011)
[2] N. Kamiya, Y. Torii, M. Sasaki, K. Nishi and Y. Yokomori, *Z. Kristallogr.*, **222**, 551-554 (2007)

* 横森 慶信 e-mail: yokomori@nda.ac.jp
ふじやま しんじろう・かみや なつみ・にし こう
じ・よこもり よしのぶ

PSA 法による高炉ガスからの CO₂/CO 分離システムの構築 ～可燃ガスの回収と吸着層内温度分布の変化～

(JFE スチール) ○齊間 等*, 茂木 康弘, 原岡 たかし

1. 緒言

製鉄業から排出される CO₂ の排出量は、日本全体の 15% を占めており、排出量削減は欠かせない課題である。鉄鋼連盟では COURSE50 プロジェクトの一環として、製鉄所における CO₂ の主要排出源である高炉ガスに含まれる CO₂ を、PSA により回収する技術を構築している。また CO₂ を除去したガスから、CO を主成分とする可燃性ガスを回収する技術を同時に推進している。

本報告では、種々の分離条件でベンチスケール装置を運転することにより、回収コストを実証すると共に、吸着塔の温度分布とその挙動の測定結果について報告する。

2. 実験内容

2.1 ベンチスケール試験

CO₂ 回収能力 3t/日のベンチスケール装置（以下、ASCOA-3 と略記）にて、実高炉ガスの分離試験を行った。CO₂-PSA にはゼオライト系吸着剤、CO-PSA には Cu を添着した活性炭が充填されている。主として、高炉ガス流量：400～500Nm³/hr、吸着圧力：0～200kPa、サイクルタイム：225～630 秒にて分離試験を行った。ASCOA-3 の概略フローを図1に示す。

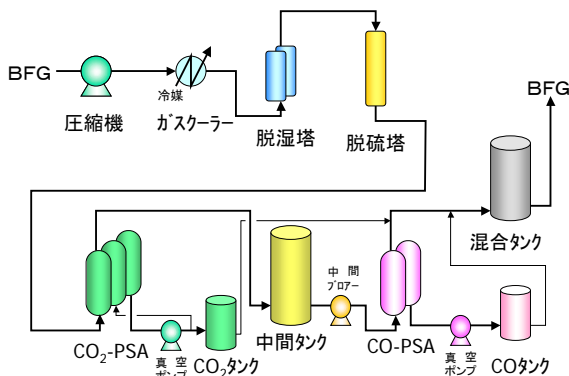


図1 ASCOA-3 概略フロー

3. 結果

3.1 CO₂/CO 分離条件の検討

減圧型 PSA では真空ポンプの電力が約6割を占める。そこで種々の分離条件において、真空ポンプの使用電力を調査した。真空ポンプの原単位は、CO₂ 回収量が大きな因子を占めていることが明らかとなった。

また将来、高炉ガス中の CO₂ が増加する可能性が高い。ASCOA-3 にて、回収した CO₂ を高炉ガスに循環することにより、CO₂ 濃度の影響を調査した（図2）。

CO₂ 濃度が 34% となることにより、CO₂ 回収量は増加し、真空ポンプ電力原単位は、さらに低減された。この結果、CO₂ 回収コスト=2,400 円/t を実証した。

この条件で CO₂ を除去したガスを CO 吸着剤を用いて PSA 分離を行った。CO を吸着分離すると共に、吸着しにくいために初期オフガスに濃縮される H₂ を同時に回収した。この結果、可燃ガスの全回収率は目標の 90% 以上を達成した。この時の可燃ガスの熱量は約 1,200kcal/m³ となり、元の高炉ガスの 1.5 倍にまで向上した。

3.2 吸着塔内の温度分布

ASCOA-3 の吸着塔内には、温度分布を測定するため、熱電対が 11 ヶ所に設置されている。測定の結果、水平方向では、ほとんど同じ温度、挙動を示し、側壁近傍のみが外気温の影響を受けることが判った。縦方向の温度分布を図3に示した。吸着・洗浄・脱離の各工程の温度変化を十分検知している。

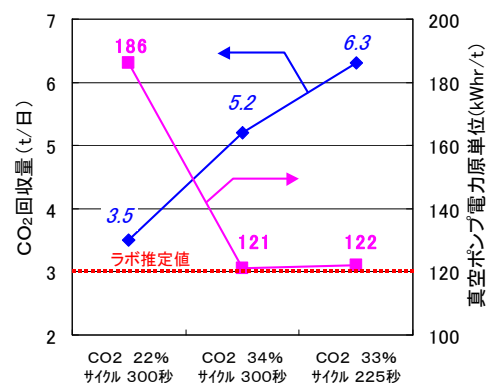


図2 高 CO₂ 濃度での分離試験

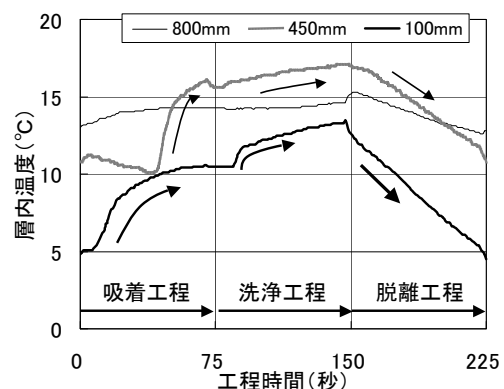


図3 塔内温度分布の挙動

4. 謝辞

本研究開発は(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構の助成を受け実施しました。ここに謝意を表します。

E-mail: h-saima@jfe-steel.co.jp

さいま ひとし, もぎ やすひろ, はらおか たかし

(JFCC^A・京大化研^B)○吉田要^{*A}・佐々木優吉^A・倉田博基^B

1. 緒言

ナノスケールでの構造解析が可能な電子顕微鏡法は今日の材料科学の分野において必要不可欠な手法であり、これまでに多くの成果をあげてきている。しかし多孔性材料であるゼオライトは電子線に対する耐性が低く、透過型電子顕微鏡(TEM)による解析が大きく制限されている。またシリカを基本とするその骨格構造は一般的な無機結晶と比べて複雑であり、低次の晶体軸投影においても単純な原子カラム投影とならない。そのため、これまでの TEM によるゼオライトの観察では比較的大きな構造である骨格形態と細孔チャンネルを分解するにとどまり、原子分解能観察はなされていない。また場合によってはシェルトツァー条件よりデフォーカスを大きくし、ある程度分解能を犠牲にした上で、低周波成分のコントラストをエンハンスした観察も頻繁に行われている[1]。しかし実際のゼオライトの性質を規定するファクターとして欠陥やアルミ置換サイトの密度と位置などもあげられ、それらを直接解析する手段として TEM 観察の更なる高度化が求められている。そこで本研究では収差補正 TEM(AC-HRTEM)を用いてゼオライト観察の高分解能化を試みた。

2. 実験

市販 MFI 型ゼオライト(東ソーHSZ840HOA)の粉末を瑪瑙乳鉢で粉砕・微細化しそれをマイクログリッド上に保持し TEM 試料とした。観察装置としては日本電子製 JEM2200FS を用い、加速電圧 200 kV で観察を行った。球面収差係数は+15 μm または-15 μm に調整し、デフォーカス値はそれぞれの球面収差係数に対するシェルトツァー条件とした。

3. 結果と考察

図1には球面収差係数+15 μm 、デフォーカス値-70 nm での観察像を示した。これらの像は MFI の 010 方向投影の像であり、明るいコントラストのそれぞれの部分は b 軸方向にはしるストレートチャンネルに対応する。本研究では最適球面収差値として Lentzen の提唱する

モード[2]を採用しており、適切なデフォーカス条件下で位相コントラストの最大化と散乱波の非局在化の最小化を両立している。その結果これまで不明瞭だった6員環や5員環の形状までが可視化されている。像コントラストに与える負球面収差モードの影響に関する詳細については当日発表する。

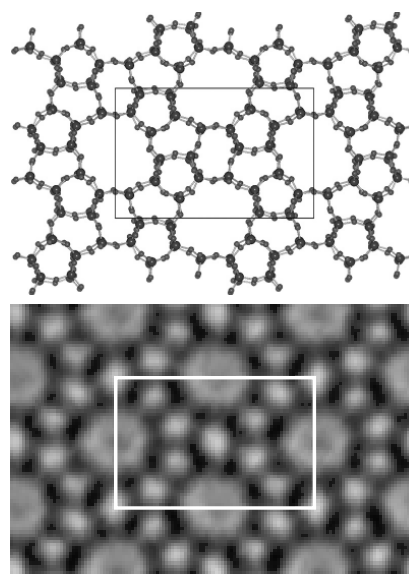


図1 MFI 型ゼオライトの b 軸投影構造と AC-HRTEM 像(Cs: +15 μm)

謝辞

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

参考文献

- [1] V. Alfredsson et al. J. Solid State Chem. 105, 223-233 (1993)
- [2] M. Lentzen et al, Ultramicroscopy 92, 233-242 (2002)

*吉田 要 FAX:052-871-3599

E-mail: kaname_yoshida@jfcc.or.jp

よしだ かなめ、ささき ゆうきち、くらた ひろき

産総研^A・東大院工^B・JFCC^C○池田卓史^A・板橋慶治^B・佐々木優吉^C・大久保達也^B

1. 緒言

ゼオライト beta は 12 員環の 3 次元細孔を持つアルミノシリケートである。従来より OSDA を用いた水熱合成が多数報告されており、高い触媒活性を示すことから、近年様々な工業分野で用いられる重要なゼオライトとなってきた。FTC コードは *BEA で示されるように不規則構造であることを意味し、層状の基本骨格が *c* 軸方向に沿ってランダムに積層することで、2 種類の多形構造 (BEA, BEB) を形成し、それらが著しく混ざった状態となっている。このため、リートベルト法が適用できず、結晶構造の解析が非常に困難なゼオライトである。

最近、上村らは種結晶合成を逐次的に行うことで、完全に OSDA-free な *BEA 型ゼオライト (Green-Beta) の合成に成功した。¹⁾ また板橋らは、同様な手法で得られた幾つもの合成例について検討し、骨格トポロジーに含まれる CBU (composite building unit) を結晶化における重要な共有因子として考える新しい作業仮説を提案した。²⁾ 本発表では、OSDA-free のベータゼオライトについて、最初の種結晶である OSDA 含有 beta (seed-beta)、およびその種結晶から作る第 1 世代および第 2 世代の OSDA-free beta について、粉末 X 線回折法を用いて構造の違いを比較検討したので報告する。

2. 構造解析

seed-beta は TEAOH を OSDA として合成し、Si/Al=12.0, Na/Al=0.04 の組成の結晶を得た。この種結晶 (焼成品) を Na-アルミノシリケートゲルに添加して OSDA-free beta#1 (Si/Al=5.9, Na/Al=0.94) を合成し、OSDA-free beta#1 を種結晶に用いて同様の手順で 2 世代目の OSDA-free beta#2 (Si/Al=5.3, Na/Al=1.12) を合成した。これらのサンプルに加え、焼成した seed-beta を各種測定に用いた。構造評価では、Tracy らが開発したアルゴリズムをベースに精密化機能が加わったプログラム DiFFaX³⁾ を使い、粉末回折パターンをシミュレートし実験データとの比較を行った。

3. 結果および考察

3 種類の試料について未脱水および脱水後の粉末回折パターンを図 1、図 2 に示す。図から吸着水が回折パターンに大きな違いをもたらしていることが分かる。DiFFaX+ の解析では吸着水の位置を決定できないため脱水試料の調製は必要不可欠である。結晶性は回折ピークの半値幅から定性的に seed < OSDA-free#1 < OSDA-free#2 の順で良くなっていることが分かった。SEM 観察による粒径評価から seed beta の結晶性の低さは粒径が非常に小

さい (20~30 nm) ことに起因すると考えられる。各試料の格子定数と BEA:BEB 混合比は表 1 のように見積もられた。

表 1. 各 beta サンプルの格子定数と結晶多形の混合比

	Seed	OSDA-free#1	OSDA-free#2
Si/Al	12.0	6.6	5.3
<i>a</i> / nm	1.238	1.266	1.264
<i>c</i> / nm	2.615	2.655	2.654
<i>V</i> / nm ³	4.010	4.256	4.238
BEA : BEB	46.6 : 53.4	43.7 : 56.2	46.5 : 53.5

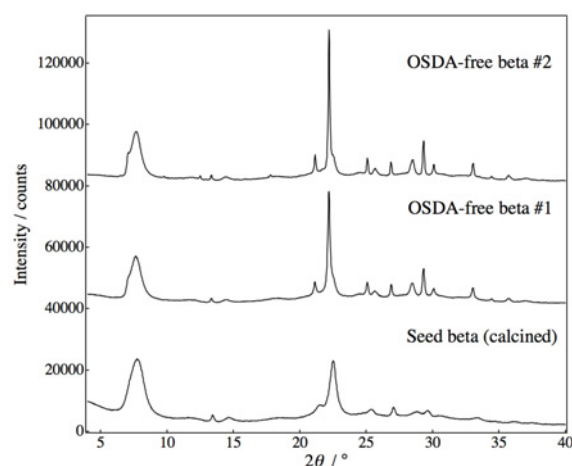


図 1. 未脱水試料の PXRD パターン。

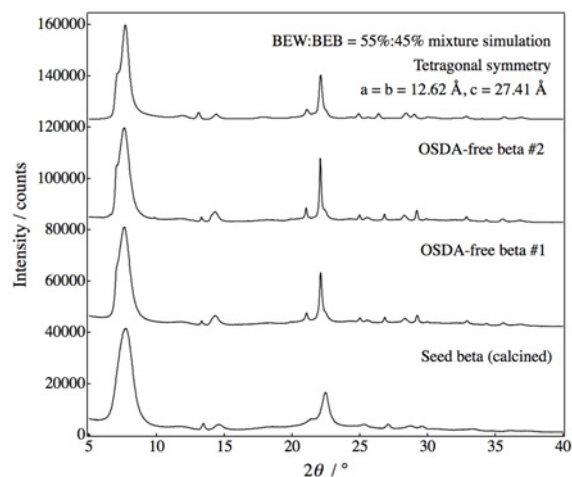


図 2. 脱水試料及びシミュレーションの PXRD パターン。

※本研究の一部は科研費(24350110)の助成を受け行われた。

参考文献

- [1] Y. Kamimura *et al.*, *Chem-Asian J.*, **5**, 2182 (2010).
- [2] K. Itabashi, Y. Kamimura *et al.*, *JACS.*, **134**, 11542 (2012).
- [3] M. Leoni, A. F. Gualtieri *et al.*, *J. Appl. Cryst.* **37**, 166. (2004).

*池田卓史 FAX: 022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだたくじ・いたばしけいじ・ささきゆうきち・おおくぼたつや

(JFCC^A・あいち産科技センター^B・東大院工^C・産総研^D)○佐々木優吉^A・鈴木陽子^B・板橋慶治^C・池田卓史^D・大久保達也^C

【緒言】

有機構造規定剤 (OSDA) を用いて合成していたゼオライト種のうちの幾つかについて、OSDA-free 条件での合成が可能となり、ゼオライト膜やゼオライト触媒などのゼオライト応用分野で広く利用されはじめている。近年、有機 SDA を用いてさえも良質の結晶を得ることが難しいゼオライト beta についても、OSDA-free での合成が可能となっている[1]。ゼオライト beta は、二種類のポリタイプ BEA と BEB が<001>方向に複雑に積層した構造を有しており、高密度の積層欠陥を持った結晶として知られている。欠陥構造には、しばしば結晶成長に関わる観察可能な情報が留められている。本研究では、OSDA-free 条件で作製されたゼオライト beta を対象として電子顕微鏡による微細構造観察を行い、結晶成長プロセスについて考察した。

【実験】

OSDA-free 条件で作製 (反応時間 40h) したゼオライト beta 粉末をエタノール中に分散させた後、マイクログリッドに滴下して観察試料とした。

試料は、透過電子顕微鏡 (JEM-3000F 日本電子) を用いて、低電子線量観察条件 (通常の 1/30 程度の電子線量) で観察し、ネガフィルムに画像を記録した。また、マルチスライス法を用いて、TEM 観察結果のシミュレーション像を計算した。図には試料厚: 5nm、デフォーカス: -40nm として計算した結果を示す。

【結果】

図 1 に 12 員環細孔チャンネル方位から観察した高分解能 TEM 写真を示す。12 員環の細孔チャンネルが、大きな白丸のコントラストで観察される。その周辺の 12 個の白い点は、4 員環、5 員環、6 員環からなる細孔に対応しており、細孔の大きさは僅かな白い点の大きさの違いとして確認される。12 員環細孔チャンネルの [001] 方位の積層状態から、BEA 相と BEB 相を区別することが出来る。両相は、OSDA を用いたゼオライト beta と同じように [001] 方向に短い周期間隔で交互に積層を繰り返している。こうした積層状態の観察結果を基に、BEA 相と BEB 相の存在比を見積もると BEA/BEB = 48/52 となり、XRD の測定結果と比較的良好一致を示した。

一方、得られたゼオライト beta 結晶粒子は明確な八面体のファセット構造を有しており、結晶が表面エネルギーの低い結晶面を表面として成長していることを示唆している。また、高分解能 TEM 観察像から、ダングリリング結合が最も少ない結晶表面が形成されており、

粒子形状の観察結果と整合している。さらに、結晶粒子の [001] 方向の頂点の構造は大変特異で、いずれも複数に分裂して観察される。

本発表では、結晶成長において特定の単位構造が存在することを仮定することで、観察された結果を説明する。

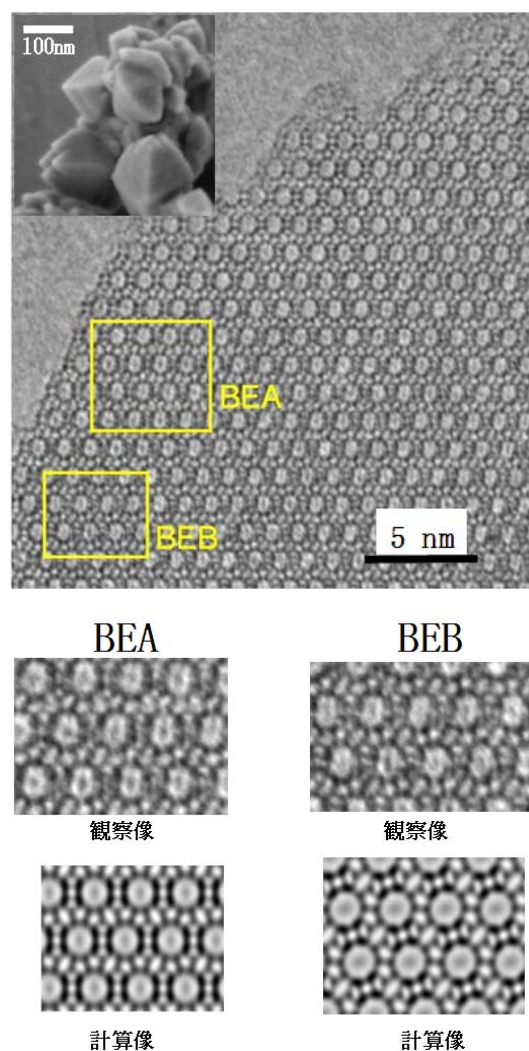


図 1 OSDA-free ゼオライト beta の高分解能 TEM 写真とその計算像

参考文献

[1] Y. Kamimura *et al.*, *Chem-Asian J.*, **5**, 2182 (2010).

※佐々木優吉 FAX 052-871-3599 sasaki@jfcc.or.jp
ささきゆうきち、すずきようこ、いたばしけいじ、いけだたくじ、
おおくぼたつや

(産総研) ○遠藤明*・上村佳大・山田満彦

1. 緒言: ゼオライトは触媒として広く利用されているが、マイクロ孔中の物質の拡散が遅いことから、様々な方法によりメソ孔を形成させ、拡散性を向上させる試みが多くなされている。¹⁾ しかし、メソ孔やマクロ孔を導入したゼオライト粒子内部の細孔構造評価は十分に行われてきたとは言い難い。また、脱アルミ処理等によるゼオライト粒子内部におけるメソ孔形成メカニズムについて議論するためには、その細孔構造の十分なキャラクタリゼーションが必要不可欠である。本研究では Y 型ゼオライトの脱アルミにより生成したメソ・マクロ孔とマイクロ孔の細孔構造のキャラクタリゼーションを目的として、我々がこれまで提案してきたブロードイオンビーム (BIB) 法²⁾によりゼオライト粒子断面を作成し、FE-SEM 観察を行った。

2. 実験: BIB-SEM 観察には、東ソー(株)製 Y 型ゼオライト 320HOA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.5$)、および 320HOA を USY 化ならびに脱アルミ処理されたハイシリカゼオライト 360HUA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=14$)、390HUA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=400$) を用いた。ゼオライト粒子をシリコンウェーハ上にカーボンペーストまたは樹脂に包埋し、さらに薄型シリコンウェーハで挟んだ後、Ar ブロードイオンビームにより加工を行い、形成された断面を FE-SEM (Hitachi S-4800) により観察した。また、各サンプルについて窒素吸脱着等温線 (77K) を測定し、細孔径、細孔容積を定量的に評価した。

3. 結果と考察: Table 1 に、窒素吸脱着等温線より得られた細孔パラメータを示す。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ の増加に伴い、マイクロ孔比が減少し、メソ・マクロ孔比ならびに比表面積値が増大している。これは脱アルミ処理によりメソ・マクロ孔が生成したと考えられる。

Table 1 Porous Parameters of zeolite Y used in this study

	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 14$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 400$
BET Surface Area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	738	779	867
Outer Surface Area / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	7.64	13.1	13.1
Micropore volume / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.255	0.272	0.282
Meso+Micropore Volume / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.292	0.383	0.616
Total Pore Volume / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	0.547	0.655	0.898

Figure 1(a)~(c)に、各ゼオライトの断面 FE-SEM 像 (左側が低倍率像、右側はその拡大) を示す。320HOA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=5.5$) では粒子内部に空隙が観察されるものの、粒子表面と直接つながったメソ細

孔は観察されなかった。一方、360HUA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=14$)、390HUA ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=400$) については、脱アルミの進行に伴い、粒子内部にメソ孔 (約 20~30nm) が発達していく様子が明瞭に観察された。また、新たに形成されたメソ孔は、粒界部分に多く存在することがわかった。

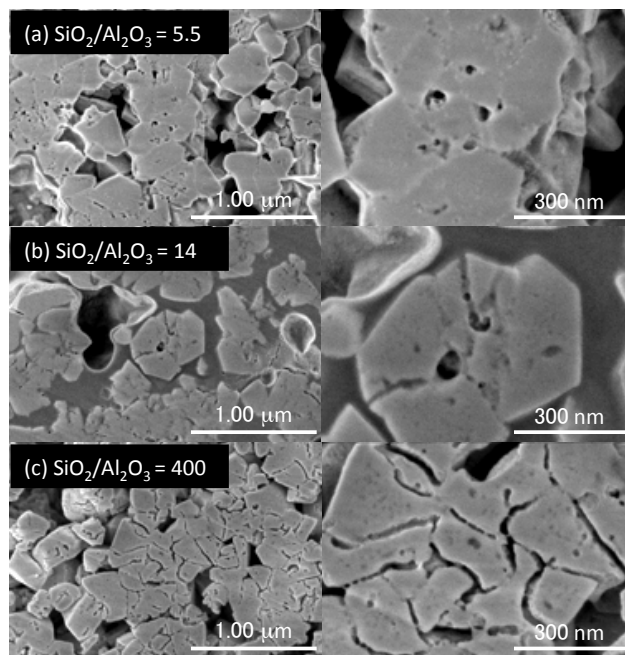


Figure 1 Cross-sectional FE-SEM images of zeolite Y with different Si/Al ratio

これらの情報は、試料全体の平均値が得られるガス吸着測定では取得不可能である。一方、ゼオライト粒子内部のメソ孔の直接観察は以前から TEM により行われており、最近では電子線トモグラフィーによる 3 次元構造の定量的評価も報告されている。³⁾ しかし、TEM ではサブミクロンの粒子 1 つを対象とした報告がほとんどであり、Fig.1 で示したような大きな粒子凝集体について、その粒界を含んだ形態での観察は困難である。従って、本研究で提案している BIB-SEM 観察と TEM 観察やガス吸着測定を相補的に行うことにより、より効果的な細孔構造評価が可能になると考えられる。

【引用文献】

- 1) S. van Donk, *et al.*, *Catal. Rev.*, 2003, **45**, 297.
- 2) A. Endo, *et al.*, *Colloids Surf., A*, 2010, **357**, 11.
- 3) J. Zecevic, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 4213.

*Fax:029-861-4660, E-mail:endo-akira@aist.go.jp
えんどうあきら、かみむらよしひろ、やまだみつひこ

天然モルデナイトを用いた 放射性セシウムの最終貯蔵

(防衛大応化) ○横森慶信*・神谷奈津美・戸田鉄也・有賀敦・西宏二

1. 緒言 福島第一原子力発電所の事故以来、毎日のように放射性物質の環境汚染が騒がれている。最終的に環境に対する影響が最も大きい核種はCsであるが、その安全な最終貯蔵方法は未だに見つかっていない。Cs⁺は環境中に広がれば、土壌中の粘土や腐葉土とイオン交換し、かなりの期間、土壌中に留まる可能性が高い。さらに、これらを放置すれば雨水や海水などに溶け出して、再び粘土や腐葉土から少しずつ河川に流れ込む。最終的には下水処理の汚泥や焼却ゴミの中に蓄積することが想像できる。これらを効率よく回収することは種々研究されているが、保管し、環境中に広がらないように最終的に安全に貯蔵することはあまり研究されていない。ゼオライトでイオン交換し、高温でガラス固化して地中に貯蔵する研究がされているが、1200℃の高温が必要なことや地中で少しずつイオンが流出する可能性もあり完璧とは言えない。また、セシウムの半減期は、¹³⁷Csで30.1年とかなり長く、長期の安全な保存法の検討が重要である。

我々は、ポルサイトの構造を研究¹⁾する過程で、それが放射性セシウムの最終的な貯蔵容器として優れていることを知った。仙台に産する天然ゼオライトのモルデナイト(MOR)を用いて、低温でポルサイトにCs⁺を封じ込めることに成功したので、ここに報告する。

2. 実験と結果 原料は天然MOR(ゼオフィル、新東北化学工業)をそのまま用い、次のような組成でゼオライトの1種であるポルサイトをほぼ100%の収率で合成した。

1MOR-12AlCl₃-30Ca(OH)₂-40CsCl-2300H₂O
MORは天然モルデナイト(Na₈[Al₈Si₄₀O₉₆]. 24H₂O)を意味する。合成温度は240℃、静置で水熱合成法を用いた。反応時間は4、6、8、10、12、14日で行ったが、12日以降でほぼ100%の収率を得た。合成したポルサイト(Cs₁₆[Al₁₆Si₃₂O₉₆])は粉末状で結晶の大きさとしては約10μm以下であった。Ca(OH)₂とCsClの量については、上記組成中、20~40の範囲で変化させたが、上記組成が最も良い結果を示した。

3. 考察 ポルサイトはアナルサイム(ANA)ファミリーの一つであり、ANAの構造の模式図を図1に示す。細孔は唯1種類しか存在せず、酸素6員環から構成されている。この細孔をのぞきこむような方向から図示したのが図1である。この細孔中にANAであれば水分子が約5Å間隔で詰まっている。この位置をWサイトと呼ぶ。図1からわかるように、この細孔を中心に同じ平面上で、3つの同じ細孔が、中央細孔の酸素6員環の辺と一つおきに接している。3つの細孔はスクリュウの羽のように互いに重なり合っている。この3つの接点にANAならばNa⁺が存在し、このサイトをSサイト

という。このSサイトは空間的なスペースが狭く、Ca²⁺程度までしか入れない。Ca²⁺で置き換わったものを、ワイラカイトと言う。また、K⁺は大きく、Sサイトに

は入れないので、Wサイトに入り、この時はSサイトは空になる。これをリュウサイトという。K⁺のかわりにCs⁺が入った場合をポルサイトと呼ぶ。K⁺までは酸素6員環より小さいので、イオン交換が可能であるが、Cs⁺はこの細孔より大きいので、合成時に封入されると外に出られない。すなわち、ポルサイトでは、原子レベルでCs⁺が封じ込められている。

ワイラカイトは、比較的生成しにくい、アナルサイムとリュウサイトとポルサイトではどれが最も生成しやすいかはっきりしていない。従って、ポルサイトの合成では、Na⁺やK⁺はなるべく系中に入らないようにすることが重要となる。前記の組成中では、天然MOR中にNa⁺が入っていて好ましくはないが、過剰のCs⁺で補っている。合成前にMORをCs⁺で置換すれば、更に良い結果になると思う。また、Alの添加量は、MOR中のAlと合計して、Si/Al=2にすることが必要である。これはポルサイトのSi/Alと同じにするためである。

高レベル放射性物質の対象がCsのみであれば、地上で管理の方が安価、安全、確実、変更可能など利点が多い。放射性Csの場合、ポルサイトに封じ込め、地上の建物で管理し、河川の水を利用して冷却すれば、十分に安全に管理できる。得られる多量の湯は、地域暖房や花、野菜の栽培に十分利用でき、地域の活性化につながる。¹³⁷Csの放射能は半減期より計算すると、240年で0.4%以下となる。地上の建物をこれほど長期に渡って維持管理する方法は、伊勢神宮などに見られる遷宮と同じように、50年ごとに建て直して管理すれば良い。

1) N. Kamiya, Y. Yokomori, K. Nishi,
Z. Kristallogr. 223, 584-590 (2008).

* 横森 慶信 e-mail: yokomori@nda.ac.jp
よこもり よしのぶ・かみや なつみ・

とだ てつや・あるが あつし・にし こうじ

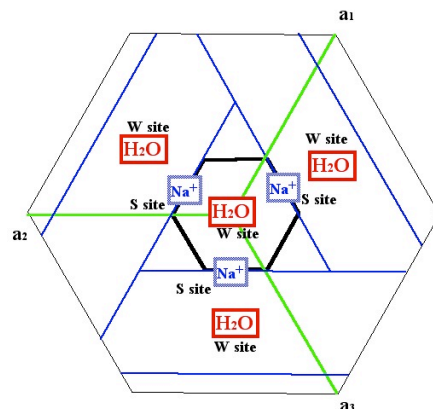


図1 ANA構造の模式図

ゼオライトカラムによる溶融塩化物中の放射性核種の 除染処理技術の開発

(電中研^A・東大工^B) ○魚住浩一^{A, B, *}・塚田毅志^A・土方孝敏^A
・小山正史^A・寺井隆幸^B・鈴木晶大^B

背景

経済的で安全性の高い核燃料サイクルを目指し、ウラン-プルトニウム-ジルコニウム合金を主成分とする金属燃料を用いる高速増殖炉サイクルの研究・開発が進められている。使用済金属燃料の再処理により、電解精製槽浴塩（主成分はLiCl-KCl 共晶塩）中には核分裂生成物（FP）のうちで化学的に活性な元素（アルカリ金属、アルカリ土類金属、希土類等）が陽イオンとして蓄積する。溶融塩中でのFPの蓄積はその崩壊熱により系の温度制御が困難になるほか、回収される核燃料物質中に混入するこれらのFP量が増加するため、溶融塩中のFPは一定量以下に保つ必要がある。このため、A型ゼオライトを溶融塩と接触させ、イオン交換および空隙内への吸蔵メカニズムにより溶融塩中のFPを選択的に吸着・除去する使用済塩処理プロセスの開発が行われている⁽¹⁾。

カラム方式による使用済塩処理

使用済塩をゼオライトと接触させる方法の一つとして、ゼオライトを充填したカラムに溶融塩を通して連続的に処理する方法（カラム方式）が挙げられる。これは水溶液系でのイオン交換などで採用されている方法であり、

- ・理論的には、1つのカラムで複数回の浸漬に相当する高い除染性能が得られ、高FP濃度の溶融塩を連続的に流すことで、ゼオライトに最大限のFPを吸着させることができる。

という利点を有するものの、

- ・ゼオライトを充填したカラム内を高温で溶融している塩を流動させ、FP吸着後にカラム内のゼオライトを取り出して後段の塩廃棄物固化体製造工程に移送すると共に、新たなカラムを装着する必要がある。

など、本方式は工学的な開発課題が大きい。このため、これらの課題の克服に向けて、カラム方式の開発に注力している。

工学規模ゼオライトカラム試験装置による模擬FP除去試験

ゼオライトカラムに関する工学的課題の抽出・解決に向けて、工学規模ゼオライトカラム試験装置を作製した。本装置は全体がAr雰囲気グローブボッ

クス内に設置されており、溶融塩による腐食などを抑制している。カラム部には内径1.1cm～3.5cmφ、長さ30cmの取り外し可能なステンレス製カラムを2個直列に配置する。装荷するゼオライト量はカラム当たり20～220g程度であり、カラムの上下端は目開き10μmのステンレス製フィルターで封じている。溶融塩は最大で11kg(6.8L)程度まで使用可能である。

内径1.1cmのカラム2個に合計36.5gのA型ゼオライト（UOP製、2.2mmφの粒状、水溶液への浸漬により予めNaをLiとKで置換したもの）を装荷し、約2wt.%のCsをCsClとして含有するLiCl-KCl共晶溶融塩（約2.8kg）をArガス駆動で流動させる試験を実施した。カラムを通過した塩中のLi、K、Cs濃度変化を図1に示す。試験開始直後のCs濃度は供給塩中の値よりも有意に低く、Csの一部が吸着されたことから、カラム方式の成立性が示された。なお、ゼオライト中のNaを除去しておいたことにより、LiやKの濃度変化はほとんど見られなかった。

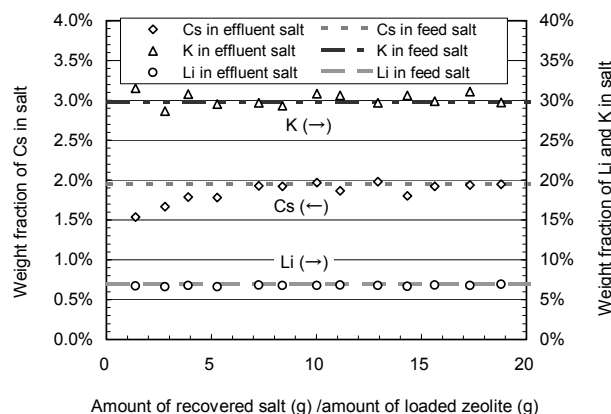


図1 ゼオライトカラムを通過した塩の組成変化

今後の展開

ゼオライト-溶融塩間のイオン交換、吸着反応の速度を把握し、シミュレーション計算によりカラム挙動を推定できるようにする。

(1)魚住浩一、他、第25回ゼオライト研究発表会、C12 総

*魚住浩一：uozumi@criepi.denken.or.jp

うおずみ こういち、ひじかた たかとし、つかだ たけし、こやま ただふみ、てらい たかゆき、すずき あきひろ

(東大工^A・電中研^B) ○ 杉原圭^{*A}・魚住浩一^{A, B}・塚田毅志^B
 小山正史^B・寺井隆幸^A・鈴木晶大^A

1. 緒言

乾式再処理における溶融塩中の核分裂生成物(FP:Fission Products)を一定に保つ手法として、A型ゼオライトによるFP吸着除去が検討されている。A型ゼオライトは、溶融したLiCl-KCl共晶塩に浸漬させると $\text{NaLi}_{18}\text{K}_5(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}\text{Cl}_{12}$ という組成になる。この組成中のカリウム(K)やリチウム(Li)の一部が陽イオンFP元素と置換することで、FP元素を回収することができる[1]。

しかし、FP元素の中にはヨウ素(I)やテルル(Te)などの陰イオンFP元素も存在する。陰イオンFPの中でもIは、長半減期の同位体を持ち、地下水に溶けやすい性質をもつため、廃棄物の地層処分の観点から重要である[2]。しかし、過去の研究では、カラム試験でIを模擬FPの1つとして添加した例[3]があるのみで、ゼオライトによる陰イオンFP吸着の挙動を研究した前例は少ない。

2. 本研究の目的

本研究は、ゼオライトに吸着される塩素と同様に、陰イオンFP元素も回収可能であるかを調べる。このため、まずIに着目し、種々のゼオライトによるI吸着能力を確認し、共存する陽イオンFP元素の影響を調べた。また、他の陰イオンとして臭素(Br)、Teについて単一FP元素添加の吸着試験を行い、イオン半径や価数の違いによる影響を調べた。

3. 塩中陰イオンFP吸着試験

アルゴン雰囲気グローブボックス中で、模擬FP元素を含んだLiCl-KCl共晶塩約5gと、ゼオライト約0.5gを混合したものを、約480℃に昇温して共晶塩を溶融させ、ゼオライトを約72時間浸漬させた。ゼオライトは、粉末状A型ゼオライト(東ソー製、粒径75μm未満、Na置換)、あるいは粒状A型ゼオライト(UOP(米)製(89903-556P)、バインダー入り、Na置換、粒径約2.25mm)を使用した。浸漬後の塩及びゼオライトの組成を分析し、塩中やゼオライト中のFP元素量の変化を調べた。

実験の結果、A型ゼオライトによる有意なI吸着が確認できたものの、A型ゼオライトによるI吸着は共存陽イオンによる影響を受けることが確認された。特にストロンチウム(Sr)やネオジム(Nd)など価数の大きな陽イオンFP元素共存下では吸着能力が減

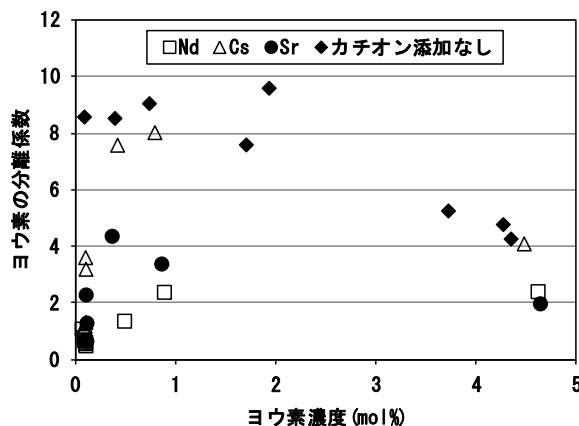


図1 Iの分離係数の比較

少していることが分かる(図1)。ここで分離係数とは、[ゼオライト中の陰イオン中陰イオンFP元素濃度]/[塩中の陰イオン中陰イオンFP元素濃度]の値である。また、Brについては有意な吸着は見られず、TeはIと同等以上の吸着傾向があることが確認された。

以上の結果から、A型ゼオライトにより、I、Teについては吸着可能なことが示された。陰イオンFP元素は、価数により吸着能力が変化することが示された。また、Iについては共存陽イオンの影響により吸着能力の低下がみられたが、分離係数は低くとも1近傍に分布しており、実プロセスでの吸着は期待できる。

4. 今後の展開

Iと同様に、陽イオンFP元素のTe吸着に与える影響を調べ、そのデータをもとに実プロセスにおける陰イオンFP元素のマスフロー計算を行う。一方で、計算機シミュレーションによる陰イオン吸着挙動を解明し、実験データの裏付けを行う。

[1] 魚住浩一、他、第25回ゼオライト研究発表会C12総、2009-11。

[2] 電気事業連合会・核燃料サイクル開発機構: TRU廃棄物処分技術検討書(2005)5。

[3] M. A. Lewis, et al., J. Am. Ceram. Soc., **76**, [11] (1993) 2826-2832。

*杉原 圭 sugihara@nuclear.jp

すぎはら けい、うおずみ こういち、つかだ たけし、こやま ただふみ、てらい たかゆき、すずき あきひろ

培養ヒト細胞を用いた機能性ゼオライトによる過酸化水素 およびカドミウム除去効果の検討

(千葉大院医 A・千葉大院薬 B・千葉健康づくり C) ○菅谷茂 A*・喜多和子 A・

田中健史 A・鈴木紀行 B・鈴木信夫 C

要旨：カドミウムは、細胞増殖機能を阻害する重金属である。また、カドミウムばく露による活性酸素種の増大は、発癌をはじめとする様々な疾患との関連が示唆されている。ゼオライトは、カドミウムの吸着剤としての働きが示唆されているが、活性酸素除去効果を含め、ヒト細胞への影響を検討した事例はほとんどない。我々は、培養ヒト細胞を用い、1)ゼオライトがカドミウム吸着効果を有すること。2)過酸化水素などの酸化ストレスに対し防御的に機能することを明らかにした、ので報告する。

A. 研究目的

国内では、酸性土壌に起因した重金属類の溶出事例が数多く報告され、カドミウムの毒性については、骨や関節が脆弱となるイタイタイ病が大きな社会問題となった。カドミウムは、細胞増殖阻害をはじめ、肺気腫、腎障害などの疾患発生に至る多面的作用を有することが知られている。近年、体内の活性酸素種に由来する酸化ストレスと種々の疾患との関連が注目されており、カドミウムは体内で酸化ストレスを誘導することが知られている。一方、加工ゼオライトには、溶液中のカドミウムなど陽イオンを吸着除去する事例が報告されている。我々は、カドミウムに致死感受性の培養ヒト細胞を用い、ゼオライトのカドミウムおよび過酸化水素の除去効果を検討した。

B. 研究方法

(1) 細胞培養

カドミウムに致死感受性な培養ヒト R5a 細胞を用いた。培養条件は、牛血清を 5% (w/w) と抗生物質 (カナマイシン) を含む minimum essential medium (MEM) 中での培養とした。

(2) 細胞致死感受性試験

細胞の生存率は MTT 法を用い調べた。

(3) ゼオライト前処理

カドミウムは 1mM 塩化カドミウム (和光社製)、過酸化水素は 100mM (和光社製) 溶液を各々調整し、溶液 1ml に対し 0.3 g ゼオライトで 24 時間処理した。その後、培養液で希釈し実験に供した。なお、機能性ゼオライトは、既にサプリメント等として市販されている牡蠣殻成分を含む加工ゼオライトを、ウェッジ社より提供を受け用いた。

(4) カドミウム吸着試験

ICP-MS (ヒューレットパッカード社製) を用いて、ゼオライト前処理溶液中のカドミウム残存量を測定し、吸着量を推定した。

C. 研究結果および考察

ゼオライト前処理によりカドミウム致死毒性が、みられなくなった。これは、溶液中のカドミウムがゼオライトへ吸着した結果と考えられた。また、今回用いた機能性ゼオライトでは、過酸化水素の毒性もゼオライト前処理によりみられなくなった。用いたゼオライトは牡蠣殻成分を含有するが、牡蠣殻成分の含有量のより多い SCH という加工ゼオライトを用いた場合、過酸化水素の除去効果がより高くなることから、牡蠣殻成分に酸化ストレス除去効果を促す化合物が含まれることが示唆された。

以上より、機能性ゼオライトは有用な水質浄化剤となることが示唆された。

*菅谷茂 s-sugaya@faculty.chiba-u.jp

すがやしげる、きたかずこ、たなかたけし、すずきのりゆき、すずきのぶお

1. はじめに

ルミネッセンスからは、物質に内在する電子状態など本質的な情報を得ることができる。地球科学の分野においては、電子線照射によるカソードルミネッセンス (CL と略す) と熱刺激による熱ルミネッセンスが広く用いられている。CL は、物質に含まれる不純物原子の存在や結晶に内在する構造欠陥などをよく反映することから鉱物の二次成長過程の解明や放射線損傷の推定などへの応用が図られてきた。しかし、ゼオライト鉱物を対象とした CL の研究はほとんどなされてこなかった。今までに、幾つかの天然ゼオライトから CL 発光を認め報告した。今回、brewsterite について温度制御下で CL 測定を行い、特に低温下での発光スペクトルの挙動を検討するとともに、温度消光メカニズムについて考察した。

2. 測定試料および測定方法

イギリス Strontian(Argyllshire)産 brewsterite の単結晶を CL 測定に用いた。格子常数と組成式は次のように示される。

$$a = 6.77 \text{ \AA}, b = 17.51 \text{ \AA}, c = 7.74 \text{ \AA}, \beta = 94^\circ 18' \quad P2_1/m$$

$$\text{Sr}_{0.58}\text{Ba}_{0.30}\text{Ca}_{0.12}(\text{Al}_{2.04}\text{Si}_{5.96})\text{O}_{16}4.81\text{H}_2\text{O}$$

CL スペクトル測定は、走査型電子顕微鏡 (Jeol: JSM-5410) に回折格子分光器 (Oxford: Mono CL2) を組み込んだ SEM-CL を使用した。加速電圧 15 kV、照射電流 1.0 nA、スキャンモードの条件で波長範囲 300~800 nm の発光スペクトルを光電子増倍管によりフォトンカンティングした。試料温度は、クライオステージ (Oxford: C1003) を用い -192 °C から 250 °C の広い温度範囲で制御した。得られたスペクトルデータは、標準光源により検出器と分光器について感度補正を行った。

3. 結果と考察

カラー CL 画像観察で比較的強い緑色の CL 発光を認めた。室温における CL スペクトルには 500 nm 付近を中心とする大きくブロードなバンドピークがみられた。四面体中の Al を二価の Mn イオンが置換しアクチベーターとして発光中心を形成したものと考えられる。しかし、WDS において Mn を検出することは出来ず、含有量は極めて少ない。また、室温以上では、わずかながら 350 nm 付近に微弱な発光が認められ、これは構造欠陥に起因する。

500 nm 付近の発光は、試料温度の低下とともに強度を大きく減じた。一般に、試料温度が下がると非輻射遷移確率は小さくなり発光効率が上昇し、またルミネッセンスの減衰時間が長くなり格子振動の低下によりスペクトルの S/N 比がよくなる。したがって、試料温度を下げるにより CL スペクトル強度の増大とピークの先鋭化が期待される。実際この効果 (温度消光) は、quartz や calcite などの鉱物において観

察されており、ゼオライト鉱物に認められたこのような現象は一般則に反する特異なものである。

試料温度効果を定量的に評価するため波長をエネルギー単位に変換し、各温度での CL スペクトルをガウス関数によりピークフィティングを行った。スペクトルピークの形状からホアン・リー因子は大きく、単独の発光中心の寄与によると推定された。発光効率は各成分ピークの積分強度から算出した。Mott-Seitz モデルを仮定して、アレニウスプロットにより温度消光過程の活性化エネルギーを求めた (図 1)。-194 °C から -50 °C にかけて緩やかな温度増感を示し活性化エネルギーは約 0.05 eV であった。一方、-50 °C 以上では温度増感の効果は大きく、活性化エネルギーは約 0.51 eV を示した。前者は、O-Si(Al)-O 変角振動に、後者は O-H 伸縮振動に対応すると考えられる。比較的低温では T-O 骨格からフォノンのエネルギーを受け発光強度を増し、室温近くではチャンネル中の水分子または H-O 振動からエネルギー伝達を受け大きな増感効果をもたらしたと推測される。

このような CL の試料温度効果を示す鉱物は知られていない。これはゼオライトの構造に起因した特異なルミネッセンス現象かもしれない。

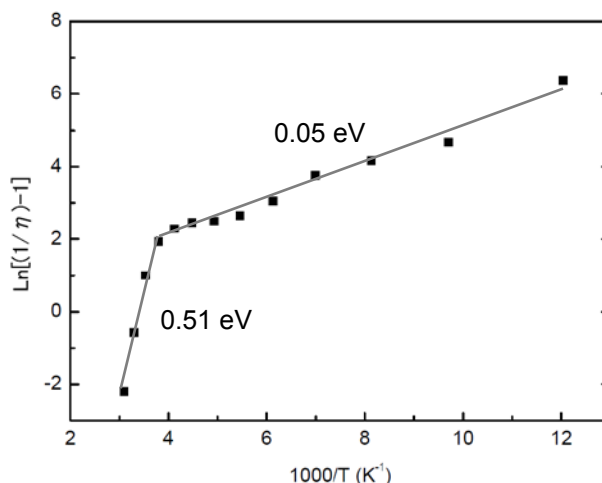


図 1 Arrhenius plot for CL temperature sensitizing process of brewsterite from Strontian, UK.

*西戸裕嗣 (にしどひろつぐ)
nishido@rins.ous.ac.jp

(豊橋技科大工) ○柴田祐希・竹口翔太・松本明彦*

1. 緒言

多孔体への気体分子の吸着は、気体分子の細孔外表面への吸脱着過程と細孔内での拡散過程が大きく影響する。周波数応答法 (Frequency response method, 以下 FR 法) は、一定な容積 (V) の系内で多孔体に気体を吸着させて吸着平衡に達した後に、V に正弦波的な摂動 (ΔV) を与えることで生ずる圧力変化 (ΔP) を測定し、 ΔV , ΔP との位相差 ϕ の解析によって吸着過程を解析する手法であり、吸着過程における外表面吸脱着の吸着速度定数、細孔内での拡散係数などを決定することができる¹⁾。

本研究では規則的な構造を有する zeolite 5A, zeolite X, へのクリプトン (Kr) 吸着をモデル系として、低吸着領域における細孔内での拡散と吸着量との相関を FR 法により解析した。

2. 理論

吸着平衡状態にある系の体積を、正弦波的に角速度 ω , 振幅 $\Delta V (= V_e v)$ で変化させるとき、体積 V, 圧力 P と吸着量 A の時間変化はそれぞれ $V = V_e (1 + v e^{i\omega t})$, $P = P_e \{1 + p e^{i(\omega t + \phi)}\}$, $A = A_e \{1 + a e^{i(\omega t + \phi - \psi)}\}$ となる²⁾。ここで、 V_e , P_e , A_e はそれぞれ摂動を与えるまえの吸着平衡時の系の V, P, A を表し、 v , p , a はそれぞれ V, P, A の振幅比、 ϕ ならびに ψ はそれぞれ V と P ならびに P と A の位相差を示す。測定系は閉鎖系で物質量は保存されるため、気相と吸着相の間に物質収支式が成り立つ。物質収支式より吸着量 A は圧力 P, 体積 V と位相差 ϕ を用いて表される。さらに、外表面への吸脱着速度式 (Langmuir 型) と、細孔内拡散方程式より吸着量 A は吸着速度定数、拡散係数と角速度 ω を用いて表される。よって、A は P, V と ϕ を測定することで実験的に求めることができる。一方、A は吸着速度定数、拡散係数と角速度 ω から理論的に導くことができる。したがって、実験と理論から求めた A をフィッティングすることで、吸着速度定数と拡散係数を求めることができる。

測定は様々な吸着量で行うため、比較は吸着量振幅比 a で行う。実験と理論から求めた振幅比 a は次式で表される。

$$\frac{(v \cos \phi - 1) - i v \sin \phi}{K_e} = p(a\delta_{3c} - ia\delta_{3s})$$

ここで左辺は実験から、右辺は理論から求めた a を表す。 K_e は吸着等温線の傾きに比例する定数であり、 $a\delta_{3c}$, $a\delta_{3s}$ は各定数と ω により理論的に決定される関数である。各定数は上式の虚部と実部のカーブフィッティングにより求める。

3. 実験

1 mPa, 393 K で真空前処理した zeolite 5A, Li-LSX, Na-LSX を用い、298 K で Kr 吸着を測定した。FR 法吸着測定、吸着等温線の測定には容量法吸着測定装置にベローズ体積可変部を有する装置を用いた。平衡圧力 (P_e) を漸

次増加させながら吸着等温線を測定するとともに、各 P_e において、角速度 ω 0.04-2.92 rad / sec の範囲で V を $\pm 2.8\%$ 変化させたときの P の変化を測定した。

4. 結果・考察

Fig.1 に $P_e = 0.87$ Pa における吸着量振幅比 a の実部と虚部の値ならびに、カーブフィッティングの結果を示す。

$\log \omega = -2$ 付近で粒界への吸着に寄与する a の変化、 $\log \omega = 0$ 付近で細孔内への表面吸脱着・細孔内拡散に寄与する a の変化を確認した。各試料、各 P_e における測定結果においても同様にカーブフィッティングを行うことで拡散係数を求めた。

拡散係数と、各 P_e における平衡吸着量 A_e との相関を調べたところ、Zeolite 5A では、吸着量の増加とともに拡散係数も漸次増加した。この結果は、分子シミュレーションを用いた結果³⁾と一致した。一方、FAU では吸着量が増加しても拡散係数の顕著な変化はみられなかった。FAU の場合、拡散係数は Li-LSX > Na-LSX であった。これは、陽イオン半径が小さいほど、ゼオライトの実効細孔径が大きくなるためと考えられる。

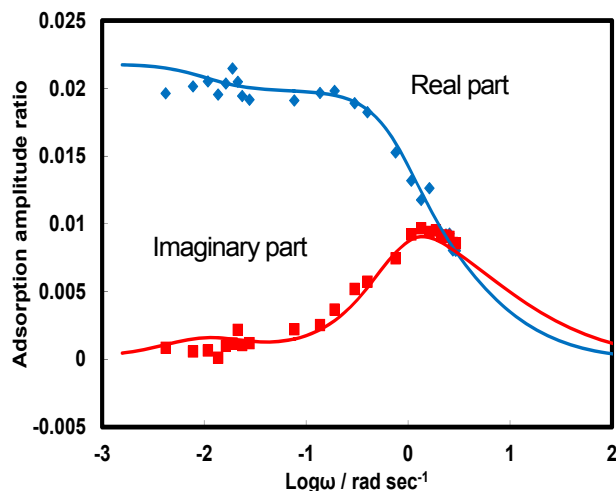


Fig.1 Na-LSX を用いた平衡圧力 0.87 kPa における角速度 ω に対する吸着量振幅比 a (点: 実験値, 実線: 理論値)

参考文献

- 1) Y. Yasuda and Y. Suzuki and H. Fukada, J. Phys. Chem. 95, 2486, (1991)
- 2) Y. Yasuda, Heter. Chem. Rev. 1, 103 (1994)
- 3) R. Krishna and J. M. van Baten, Chem. Eng. Technol. 30, 1235, (2007)

松本明彦* E-mail: aki@ens.tut.ac.jp

しばたゆうき・たけぐちしょうた・まつもとあきひこ

(横国大院工) ○佐々木麻希子・佐藤裕哉・稲垣怜史・窪田好浩*

1. 緒言

YNU-2 ゼオライト¹⁾は、その前駆体 YNU-2P が dry-gel conversion (DGC) 法によって当研究室で初めて合成された新規の MSE 型ゼオライトであり、12 員環マイクロ孔と 2 つの 10 員環マイクロ孔からなる 3 次元細孔構造をもっている。その骨格に Ti を導入して得られる Ti-YNU-2 は、過酸化水素を酸化剤としたフェノールの酸化反応において優れた触媒性能を示す²⁾。

YNU-2P のシリケート骨格は多くの site defect を有するため、SDA を焼成により除去すると結晶構造が崩壊してしまう。しかし、YNU-2P に対し種々のポスト処理を行うことで、SDA 除去後も MSE 構造が保持された YNU-2 ゼオライトが得られることがわかっている^{1,3,4,5)}。今回我々は、YNU-2P のスチーミング処理条件のうち、処理温度および水蒸気分圧が骨格構造の安定化に与える影響について検討した。

2. 実験

Cab-O-Sil M5 (fumed SiO₂), R²⁺(OH)₂, NaOH, H₂O を混合し、室温で 3 時間攪拌後、90°C で乾燥させて dry-gel を得た。出発ゲル組成は 1.0 SiO₂-0.1 R²⁺(OH)₂-0.15 NaOH とした。この dry-gel と水を両者が接触しないようにオートクレーブに仕込み、160°C で 5 日間結晶化を行い前駆体 YNU-2P を得た。YNU-2P に対して分圧 p kPa ($p = 10, 30, 50$) の水蒸気を含んだ Ar ガスを 40 mL/min で流通させながら、温度 t °C ($t = 200, 250$) で 24 時間スチーミング処理を行った (YNU-2P_ST(t, p))。これを空气中 450°C で焼成し、YNU-2 ゼオライト (処理条件により YNU-2_ST(t, p) と表記する；ただし、非晶質化したものも含む) を得た。それぞれの試料につき、粉末 XRD、熱分析 (TG-DTA)、窒素吸脱着、²⁹Si MAS NMR などによりキャラクター化を行った。

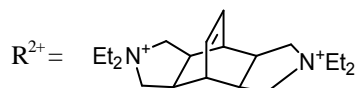


Figure 1 Cation part of SDA.

3. 結果と考察

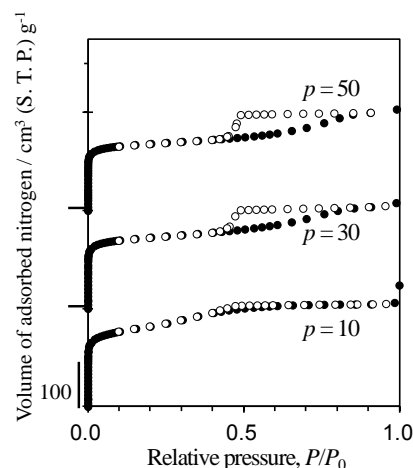
スチーミング ($t = 200, 250$ [°C]) 処理後の試料は、どの水蒸気分圧条件でも MSE 型の結晶構造を保った。しかし、200°C でスチーミング処理を行った試料 (YNU-2P_ST(200, p)) を焼成すると、水蒸気分圧に関わらずアモルファスとなってしまった。スチーミング処理前後の YNU-2P の細孔内に残った SDA の量は、処理前では 23.1 wt% であるのに対して 200°C の処理後では 21~22 wt% 程度とほとんど変わらなかった。一方、250°C でスチーミング処理を行った場合、最も緩やかな条件で得られた

YNU-2P_ST(250, 10) であっても残った SDA は 17.1 wt% であり、約 3 割の SDA が抜けたことがわかった (Table 1)。また、 $t = 200$ [°C] では水蒸気分圧による SDA 残存量の大きな変化は見られなかったが、 $t = 250$ [°C] では、 $p = 30$ [kPa] を超える高水蒸気分圧条件にすることでさらに多くの SDA が除去された。以上より、200°C のスチーミング処理では細孔内に残存する SDA が Si migration の妨げとなり、骨格構造の安定化が十分になされなかったものと推測した。

YNU-2_ST(250, p) の窒素吸脱着等温線では、水蒸気分圧が 30, 50 kPa の場合に相対圧 0.4~0.9 の範囲でヒステリシスループが明瞭に現れ、メソ孔の存在が強く示唆された (Fig. 2)。水蒸気分圧を高くすると Si migration が活発化し、結果としてメソ孔の形成に至ったと考えられる。

Table 1 SDA contents of YNU-2P_ST(t, p)

Steaming conditions		SDA content ^a
t / °C	p / kPa	/ wt%
parent YNU-2P (without steaming)		23.1
200	10	21.1
	50	22.3
250	10	17.1
	30	15.6
	50	15.1

^a Estimated by thermogravimetric analysis (TGA).Figure 2 N₂ adsorption-desorption isotherms of YNU-2_ST(250, p).

参考文献

- 1) Y. Koyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1042 (2008)
- 2) 佐藤ら, 第 27 回ゼオライト研究発表会予稿, C9 (2011)
- 3) 稲垣ら, 第 24 回ゼオライト研究発表会予稿, C14 (2008)
- 4) 池田ら, 第 25 回ゼオライト研究発表会予稿, C1 (2009)
- 5) T. Ikeda *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19641 (2010)

*窪田 好浩 E-mail: kubota@ynu.ac.jp, ささき まきこ, さとう ゆうや, いながき さとし, くばた よしひろ

(産総研) 木村辰雄*

1. 緒言

構造化された生体無機材料の生成或いは成長に特有な化学反応は界面活性剤を利用して合成される無機有機複合体及び多孔質物質の昨今の進展の中でも見出されてきているが、マルチスケールで進行する幾つかの化学反応が全て含まれるような合成法の開発には至っていないのが現状だろう。例えば、界面活性剤を利用したメソポーラス物質の前駆物質の生成には、有機分子が自己集合する過程、無機種と有機分子が相互作用する過程、無機骨格が形成される過程が含まれている。

本研究では、マルチスケールで設計された材料の1段階合成技術の開発を目標として、一連の実験操作中に、有機テンプレティング、ゾルゲル反応による金属酸化物骨格の形成、形態制御(コーティング)、多孔化(焼成)の過程での形態変化が含まれるチタニア多孔質膜の合成法を紹介する。

2. 実験

高分子量のポリスチレンとポリオキシエチレンのジブロック共重合体(以下 PS-*b*-PEO と表記、PS ユニット数 100,000、EO ユニット数 150,000)の球状コロイドを有機テンプレートとして使用した。テトラヒドロフラン(8.0g)とエタノール(2.0g)の混合溶媒に所定量の PS-*b*-PEO (0.25~1.25 g)を完全に溶解した後、水(1.537~1.769 mL、前駆溶液中の水の総量 2.0 mL)を加えて球状凝集体を生成させた。その後、濃塩酸(0.231~0.463 mL)を滴下して予め加水分解させた $\text{Ti}(\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_4)$ (0.422~0.844 g)と混合、攪拌して前駆溶液を得た。白濁していた球状凝集体を含む溶液は、チタン源の添加後、PEO ユニットと溶解チタン種との相互作用が生じたことでオレンジ色の溶液へと変化した。得られた前駆溶液を洗浄(紫外線照射)済みの基板上にスピンコート(1500 rpm)、50 °C 乾燥、400~700°C で焼成した。

3. 結果と考察

PS-*b*-PEO の球状凝集体はスピンコート後も膜内に閉じ込めることができ、焼成により PS-*b*-PEO を除去するとそのサイズを反映した空孔がチタニア膜内に生成した。本研究では、マクロポーラスチタニア膜が得られているが、同時に、酸化チタン骨格の重合度や存在量を変化させると、三次元網目構造に囲まれたマクロ孔から球状マクロ孔へとマクロ構造の連続的な制御にも成功している。

三次元網目構造の生成は他に例を見ない興味深いものであり、その生成は、PS-*b*-PEO の球状凝集体が膜内に不規則に導入されたことに関係している。網目状マクロポーラスチタニア薄膜の典型的な SEM を図

1 に示すが、PS-*b*-PEO の球状凝集体を利用した有機テンプレティングと焼成過程での薄膜材料に特徴的な異方収縮に伴う形態変化によって生成したと解釈することができる。この結果は、マルチスケールで設計された構造材料の1段階合成を実現させるための指針になると考えられる。球状マクロ孔が生成する条件では、酸化チタン骨格の収縮を利用して、焼成温度を変えるだけでマクロ孔を拡張する方向でサイズ制御することもできている。

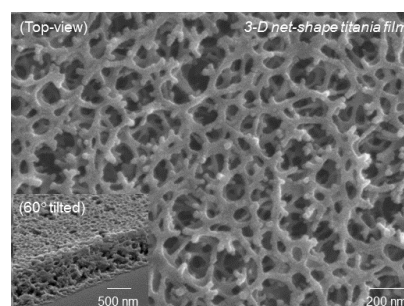


図1. ネット状マクロポーラスチタニア薄膜の SEM 観察結果

このような生成過程は、薄膜材料に特徴的であると考えている。粉末試料では、等方的に収縮反応が進行するため、網目状のマクロポーラス構造が生成することはないと考えるのが妥当である。界面活性剤を利用した合成でも不規則なメソポーラス酸化物薄膜の生成過程でこのような現象が見られていたかもしれないが実験事実として明示された例はない。

現在のところ、シリカ、アルミナ及びジルコニアにも本合成法が拡張できることを確認している。コロイド状 PS-*b*-PEO を利用した合成は、既報^{1,2)}と比較して、膜厚を大幅に増大できること、マクロ孔の連結性が高いこと、などの優位性が確認されており、その結果として、一連のマクロポーラスチタニア膜は、巨大タンパク質の効果的な吸着媒体、高機能光触媒コーティングとして優れた性能を示すことを確認した。

謝辞

本研究の一部は、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) D. Chandra et al., *J. Mater. Chem.* **2011**, 21, 5744.
- 2) D. Chandra et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 12529.

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