

アミン修飾メソポーラスシリカの細孔内状態と CO₂ 吸着特性の関係(岐阜大工^A・岐阜大院工^B・岐阜大生命セ^C)○宮本学^{A*}・樋口達大^B・近江靖則^C・上宮成之^A

1. 緒言

地球温暖化の緩和策として、大規模排出源から CO₂ を分離回収する技術開発が期待されている。アミンは高い CO₂ 親和性を有しており、これをメソポーラスシリカ細孔内に導入したアミン修飾メソポーラスシリカは、CO₂ 吸着剤として優れた性能を示すことが知られている。しかしながら、細孔内のアミノシラン修飾状態や担体細孔径と CO₂ 吸着性能の関係は十分にわかっていない。そこで、本研究では、細孔径の異なるメソポーラスシリカを用い、各担体のアミノシラン修飾量が CO₂ 吸着性能に与える影響について検討した。

2. 実験

既報^{1,2)}を参考に MCM-41 および細孔径の異なる SBA-15 を合成した。2 種類のアミノシラン (3-アミノプロピルトリエトキシシラン (APS), 3-トリメトキシシリルプロピルジエチレントリアミン (TA)) を用い、トルエン中でメソポーラスシリカへのアミノシランのグラフト修飾を実施した。アミノシラン修飾量は、添加するアミノシラン量により制御した。合成したアミン修飾メソポーラスシリカは XRD, TG-DTA, N₂ 吸着測定, CO₂ 吸着試験 (15 kPa-CO₂, 40°C) および *In situ* FT-IR により評価した。なお、サンプル名: アミノシラン(x)/担体(y)の x および y はアミノシラン密度 [molecule/nm²] (アミノシラン修飾量/担体比表面積) および担体細孔径 [nm] とする。

3. 結果と考察

N₂ 吸着測定結果より、アミノシランおよび担体の種類によらず、アミノシラン修飾量が増えるにつれ、比表面積と細孔容積は減少した。特に TA で修飾したものは、細孔径が小さな担体ほど比表面積、細孔容積が大きく減少し、比較的少ないアミノシラン修飾量で細孔閉塞が起きる傾向にあった。一方、分子鎖の短い APS で修飾した場合、比表面積、細孔容積は減少するものの、細孔閉塞には至らない結果が得られた。

次に、異なるアミノシラン密度の TA 修飾メソポーラスシリカを調製し、細孔径とアミン効率 (CO₂ 吸着量 [mmol g⁻¹] / アミン修飾量 [mmol-N g⁻¹]) の関係を評価した。アミノシラン密度が低い領域では、担体によらず全てのサンプルでアミン効率が増加する傾向を示した。ただし、担体細孔径の小さな MCM-41(3) および SBA-15(6) では、アミノシラン密度がある程度増加したところで急激にアミン効率が低下した。SBA-15(7) では、急激なアミン効率の低下は認められなかったものの、アミノシラン密度を増加させてもアミン効率はそれほど向上しない結果とな

った。一方、SBA-15(11) では他の担体に比べアミノシラン密度が高い領域においてアミン効率が優れていることがわかった。そこで、アミノシラン密度の高い 2 つのサンプル, TA(3.4)/SBA-15(7) と TA(2.9)/SBA-15(11) について、CO₂ 吸着時の FT-IR 測定を行ったところ、Fig. 1 に示すように、TA(2.9)/SBA-15(11) ではほとんどカルバメート形成に由来するピークに変化がなかったのに対して、TA(3.4)/SBA-15(7) では時間とともにピーク強度が増大する傾向を示した。これは、TA(2.9)/SBA-15(11) では、細孔径が十分に大きく CO₂ 吸着によるカルバメート形成が非常に早いのにに対し、TA(3.4)/SBA-15(7) では細孔内において TA 分子鎖が密に充填されており、CO₂ の細孔内拡散が阻害されている、もしくは、CO₂ とアミノ基により生成するカルバメート生成反応が起きにくいことを示唆している。

4. 結論

細孔径の異なるメソポーラスシリカへ 2 種類のアミノシランを修飾した。APS に比べ、TA では細孔径とアミノシラン修飾量が CO₂ 吸着性能におよぼす影響が顕著であり、小さな細孔径では細孔閉塞によって CO₂ 吸着性能が大きく低下した。アミノシランの種類によって最適な細孔径と修飾量が存在することがわかった。

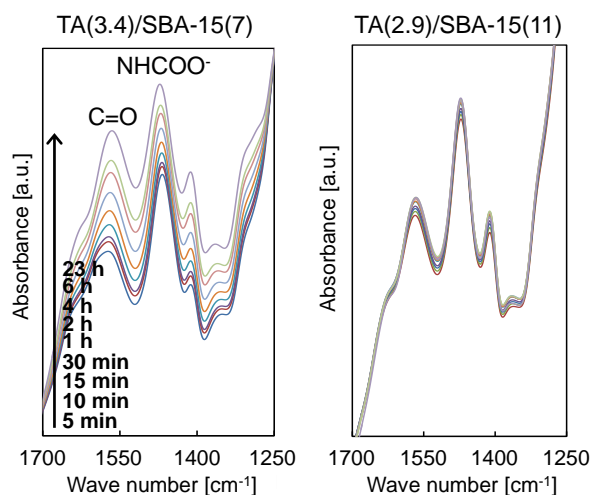


Fig. 1 細孔径の異なる TA 修飾メソポーラスシリカの CO₂ 吸着における FT-IR スペクトル

5. 参考文献

- 1) J. S. Beck, et al., Chem. Mater., 6, 1816 (1994)
- 2) D. Zhao, et al., J. Am. Chem. Soc., 120, 6024 (1998)

*宮本 学 E-mail : m_miya@gifu-u.ac.jp

みやもとまなぶ・ひぐちたつひろ・おうみやすのり・うえみやしげゆき

UiO-66の吸着性能に及ぼす合成条件の影響

(岐大工^A・岐阜大生命セ^B) ○ 高谷直輝^A・山口真代^A・宮本学^A・
上宮成之^A・近江靖則^{B*}

1. 緒言

化学プロセスにおいて分離工程は多くのエネルギーを消費するため、その省エネルギー化は極めて重要である。省エネルギー化には、多孔体による吸着分離・膜分離法が有効であり、その物質として金属-有機構造体(MOF)が最近注目されている。MOFは、高い結晶性、気孔率、比表面積を持つことから、吸着分離への応用が期待されている。我々はそのMOFの一種であり、有機配位子にテレフタル酸、金属にZrを用いたUiO-66¹⁾によるアルカン、アルケンの単成分透過試験により、アルカン/アルケン吸着分離の可能性を見出した²⁾。本研究では、アルカン、アルケン吸着に及ぼすUiO-66の合成条件の影響を検討した。

2. 実験

UiO-66の合成は、金属源にZrCl₄、有機リンカーにテレフタル酸(BDC)、有機酸にギ酸、酢酸、プロピオン酸、溶媒にN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)を用い、ソルボサーマル条件下で行った。ZrCl₄:BDC:有機酸:DMFのモル比が1:1:10:100となるよう反応溶液を調整し、所定の時間攪拌後、オートクレーブに導入し、120℃で24~72時間合成した。生成物は遠心分離により回収し、DMFにより数回洗浄したのち60℃で乾燥させた。キャラクタリゼーションはXRD、SEM、窒素吸着測定、TG/DTA、FT-IRにより行った。単成分ガス吸着試験にはアルカン、アルケンとしてプロパン、プロピレンをそれぞれ用い、吸着温度を15~35℃に変化させ、定容吸着法により吸着等温線を得た。また、Clausius-Clapeyron式により吸着熱を算出した。

3. 結果と考察

XRD測定及びSEM観察より、有機酸の種類によらず、得られた試料は高い結晶性を有するUiO-66であり、結晶径は150nm程度であることが分かった。得られた試料のBET比表面積及び細孔容量をTable1に示す。有機酸添加により、添加前に比べBET比表面積及び細孔容量が増大した。これは、有機酸添加により細孔内の残存DMF及び未反応のテレフタル酸が除

去されたためと考えられる。しかし、有機酸の炭素数が増えるにつれ、BET比表面積及び細孔容量は減少した。

次に各種有機酸を用いて得られたUiO-66により、単成分ガス吸着試験を行った。プロパン、プロピレンの吸着量の序列は、いずれもプロピオン酸、酢酸、ギ酸の順であり、細孔容量の序列と一致した。Fig.1に単位容量当たりのプロパン及びプロピレンの吸着量を換算した吸着等温線を示す。吸着量を単位容量当たりにした結果、プロパン及びプロピレンの吸着量の序列は変化し、いずれの場合も酢酸を用いた場合が一番少なかった。これは細孔内に残存する有機酸がプロパン及びプロピレンの吸着挙動に影響を及ぼしたのと考えられる。

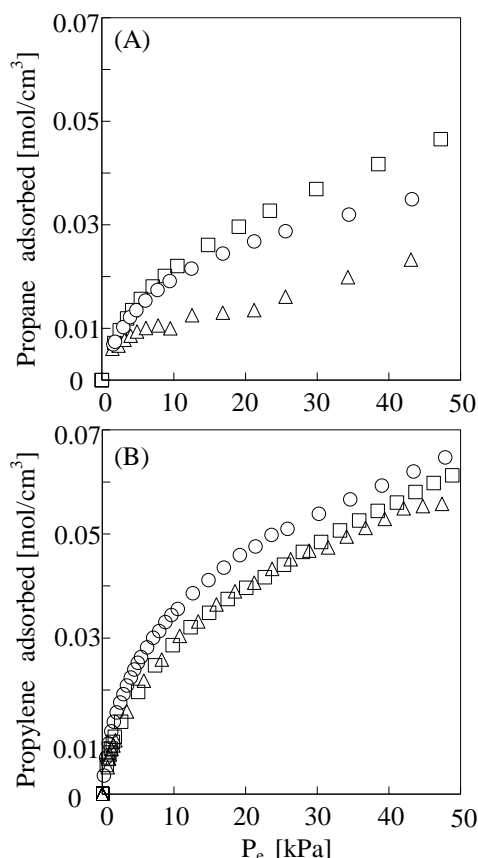


Fig. 1 Propane (A) and Propylene (B) adsorption isotherms (25°C)

□: Formic acid, △: Acetic acid, ○: Propanoic acid

参考文献

- 1) L. Valenzano, et al., *Chem. Mater.*, 23, 1700 (2011)
- 2) 幸村ら, 化学工学会 第45回秋季大会 (2013)

*近江靖則 Fax:058-293-2036, E-mail: oumi@gifu-u.ac.jp
たかやなおき・やまぐちまよ・みやもとまなぶ・
うえみやしげゆき・おうみやすのり

Table 1 Effect of additives on the pore properties of UiO-66

Organic acid	S _{BET} [m ² /g]	Pore volume [cm ³ /g]
Formic acid	1406	0.55
Acetic acid	1304	0.50
Propanoic acid	1088	0.44
-	789	0.30

Advanced physical adsorption characterization of mesoporous zeolites with hierarchical pore structure

○Matthias Thommes*
Quantachrome Corporation

A comprehensive textural characterization of nanoporous materials has become more important than ever for the optimization of novel systems used in many important existing and potentially new applications. The most popular method to obtain surface area, pore size, pore size distribution and porosity information from powders and porous solids is gas adsorption. Despite the major progress achieved in the field of physical adsorption characterization during the last 20 years, new challenges emerged concerning the surface and textural characterization of nanoporous materials exhibiting complex pore networks as can be found for instance in mesoporous zeolites.

Applications of hierarchical nanoporous materials such as mesoporous zeolites require an in-depth pore structural characterization. Detailed insights about the pore architecture (e.g., pore size /pore size distribution, pore volume, and pore interconnectivity) are particularly important because they affect— as indicated before— transport phenomena and diffusional rates and govern selectivity in catalyzed reactions. Adsorption isotherms obtained on such materials reflect a combination of phenomena including micropore filling, multilayer adsorption, pore condensation and hysteresis. An understanding of these mechanisms in correlation with the complex pore network structure is crucial for a reliable assessment of pore size/pore size distribution, porosity, surface area and pore interconnectivity which are critical properties in the field of catalysis. We demonstrate that combining advanced experimental protocols with state-of-the-art data analysis methods based on density functional theory allows one to obtain an accurate pore structural analysis of hierarchically structured nanomaterials over the complete range of micro- and mesopores.

References:

- (1) M. Thommes*, K.A. Cychosz, Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges, *Adsorption*, 233- 250 (2014)
- (2) (Zhang, X., Liu, D., Xu, D., Asahina, S., Cychosz, K.A., Agrawal, K.V., Al Wahedi, Y., Bhan, A., Al Hashimi, S., Terasaki, O., Thommes, M., Tsapatsis*, M.: Synthesis of self-pillared nanosheets by repetitive branching. *Science* 336, 1684-1687 (2012)
- (3) Garcia-Martinez*, J., Xiao C., Cychosz K., Li K., Wan W., Zou*, Thommes M*, “Evidence of Intracrystalline Mesostructured Porosity in Zeolites by Advanced Gas Sorption, Electron Tomography and Rotation Electron Diffraction”, *ChemCatChem* (2014), DOI: 10.1002/cctc.201402499
- (4) Thommes, M.; Mitchell, S.; Pérez-Ramírez, J.: Surface and pore structure assessment of hierarchical MFI zeolites by advanced water and argon sorption studies. *J. Phys. Chem. C* 116, 18816-18823 (2012)

Dr. Matthias Thommes
Quantachrome Corporation, 1900 Corporate Dr.,
Boynton Beach, FL 33426, USA
E-mail: matthias.thommes@quantachrome.com

OSDA を用いずに合成したベータ型ゼオライトの CO₂ 吸着特性

(産総研) ○上村 佳大*・鈴木 邦夫・下村 真理江・遠藤 明

1. 緒言

アルミノシリケートゼオライトは多様な骨格構造と均一な細孔特性、高い水熱安定性を示し、その吸着特性は、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。本研究で着目したベータ型(以下 beta)は、代表的なゼオライトの一つであり、大細孔径、高比表面積および大細孔容積を有することから、様々なアプリケーションとして検討されている。一方で、beta の合成には大量の有機構造規定剤 (Organic structure-directing agent, 以下 OSDA) が必須であり、これが合成プロセスの煩雑化と高コスト化を招くため、用途に制約がある。これに対して近年報告された、種結晶添加法による OSDA を用いないゼオライトの合成手法 (OSDA-free 合成法)[1,2]によって、骨格構造中の Al 含有量が多く、結晶性の高い beta(以下 OSDA-free beta)の合成が可能となり、OSDA-free beta は高いクラッキング触媒反応特性や NO 吸着性能を示すことが報告された[3,4]。これらの検討結果から、高い結晶性と Al を多く含んだ OSDA-free beta は、CO₂ 吸着性能に優位に働くと考え、本研究では OSDA-free 条件下での種結晶添加合成法で得られた beta の CO₂ 吸着特性について検討した。

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、純水を混合してアルミノシリケート反応混合物を調製し、そこへ OSDA として水酸化テトラエチルアンモニウム (TEAOH) を用いて合成した beta を種結晶 (Si/Al = 14、550°C で 10 時間焼成済み) として添加した。得られたアルミノシリケート反応混合物をオートクレーブ内で水熱処理し、OSDA-free beta を合成した。生成物のキャラクタリゼーションは PXRD、FE-SEM、XRF、²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR 等を用いて行った。また、生成物の細孔特性と CO₂ 吸着特性については、定容量法を用いた N₂ (at 77.36 K) と CO₂ (at 298.15 K, 平衡圧力範囲 0.1-3300 kPa) の吸脱着測定により評価した。

3. 結果と考察

種結晶を含むアルミノシリケート反応混合物を水熱処理して得られた生成物の XRD パターンは、*BEA の結晶構造に帰属される回折ピークのみを示した。XRF 測定の結果、OSDA-free beta の Si/Al 比は約 7 であり、従来法で合成した beta (conventional beta, Si/Al = 10) よりも高い Al 含有量を示した。Figure 1 に単位重量あたりの beta の CO₂ 吸着等温線を示す。平衡圧力範囲 0.1-3300 kPa の範囲において、OSDA-free beta の単位重量あたりの CO₂ 吸着量は、

OSDA を用いて合成した conventional beta よりも高い。平衡圧力 100 kPa における CO₂ 吸着量で比較すると、OSDA-free beta は conventional beta の約 1.6 倍高い CO₂ 吸着量を示すことがわかった。Table 1 に平衡圧力 100 kPa における各 beta に対するユニットセル中の Al あたりの CO₂ 量を示す。ユニットセル中の CO₂ 量は OSDA-free beta の方が高く、骨格中の Al 含有量が CO₂ 吸着量の増大に有利に働くことを示唆するものである。その他の CO₂ 吸着特性と beta の構造相関性については、本講演で報告する。

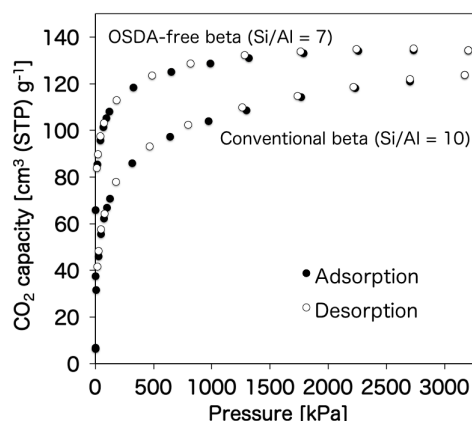


Figure 1. CO₂ adsorption-desorption isotherms (at 298.15 K, 0.1-3300 kPa) for beta products synthesized with or without organic structure-directing agent (OSDA).

Table 1 Amount of CO₂ adsorbed (at 298.15 K and 100 kPa) to the unit cell (U.C.) of beta products synthesized with or without OSDA.

Sample	Si/Al	CO ₂ capacity [cm ³ (STP)/g]	Amount of CO ₂ [molecule/U.C.]
OSDA-free beta	7	105	24
Conventional beta	10	67	14

4. 参考文献

- [1] Y. Kamimura, W. Chaikittisilp, K. Itabashi, A. Shimojima, and T. Okubo, *Chem. Asian J.*, **5**, p.2182-2191 (2010).
- [2] K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimojima, and T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, p.11542-11549 (2012)
- [3] Y. Kubota, K. Itabashi, S. Inagaki, Y. Nishita, R. Komatsu, Y. Tsuboi, S. Shinoda, and T. Okubo, *Chem. Mater.*, **26**, p.1250-1259 (2014)
- [4] M. Ogura, K. Itabashi, J. Dedecek, T. Onkawa, Y. Shimada, K. Kawakami, K. Onodera, S. Nakamura, and T. Okubo, *J. Catal.*, **315**, 1-5 (2014)

*上村 佳大

Tel: 029-861-2172, Fax: 029-861-4660

E-mail: yoshihiro-kamimura@aist.go.jp

かみむらよしひろ・すざきくにお・しもむらまりえ・えんどうあきら

極低圧からの水蒸気吸着等温線の測定による ゼオライトの親・疎水性の評価

(産総研^A・マイクロトラック・ベル^B) ○遠藤明^{A*}・下村 真理江^A
上村 佳大^A・大川真^B・吉田将之^B

1. 緒言

ゼオライトの細孔構造、表面化学特性をガスや蒸気の吸着により評価する試みは古くから多く行われている。細孔表面の親・疎水性の評価としては水蒸気をプローブとした吸着特性評価が有用である。吸着初期の情報を与える極低相対圧からの水蒸気吸着等温線の測定は、常温での飽和蒸気圧が小さい (298.15K で 3.169kPa) こと、ガス吸着と比較して測定系内壁などへの吸着が無視できないことなどから、通常ガス吸着測定と比較して難しい。本研究では、構造や Si/Al 比の異なるゼオライトについて、定容法による極低相対圧 ($p/p_0 \sim 10^{-5}$) からの水蒸気吸着測定を試み、ゼオライトの親疎水性評価を行った。

2. 実験

測定に用いた各種ゼオライトは、Beta を除いて市販のものを入手し、Beta は既報により合成した[1]。77.4K における窒素吸着等温線の測定と 298.15K における水蒸気吸着等温線の測定は Belsorp-max を用いて行った。試料の前処理は、真空中 673K で 8 時間とした。また、He ガスによる死容積測定は、各吸着測定の終了後に行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に異なる平衡時間で測定したベータ型ゼオライト (Si/Al=6.6) の 298.15K における水蒸気吸着等温線 (方対数プロット) を示す。いずれも IUPAC の分類による I 型の等温線となっており、ように相対圧 10^{-4} 付近から吸着等温線の立ち上がりが見られた。平衡時間の設定により吸着等温線の形状や吸着等温線の立ち上がる相対圧が異なっている。本研究においては、すべての測定は試料管内の圧力上昇速度が 5×10^{-3} [Pa/min] 未満を達成した後開始しているが、その場合でも 10000 秒での圧力上昇は 0.8Pa 以上に達し、吸着による圧力減少に比べてリークまたはガス放出による圧力上昇が無視できなくなる。このため、平衡時間が長くなると等温線が右側にシフトするとともに若干の吸着量低下が見られたと考えられる。一方平衡時間が短い場合は、吸着平衡に到達する前に次の吸着点に移り、試料管内では吸着による圧力減少が進行するため、ガス導入を繰り返しても平衡圧の変化が少なくなり、結果として吸着等温線の傾きが急になると考えられる。Fig. 2 に様々なゼオライトについて測定した水蒸気吸着等温線 (片対数プロット) を示す。

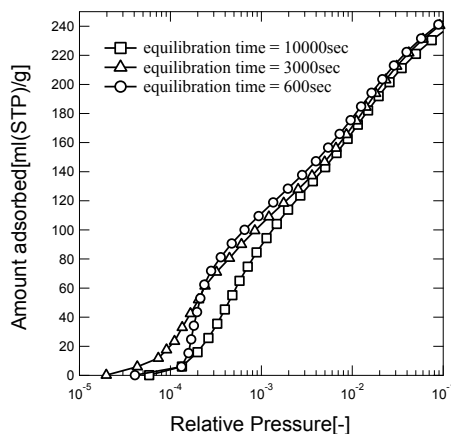


Figure 1 Water adsorption isotherms of zeolite beta (Si/Al=6.6) with different equilibrium period.

Al 含有量が多い使用は、概ね相対圧が 10^{-4} 付近で吸着量の増加が開始する。線形プロット低圧部が上に凸となっているゼオライトでも、Al 含有量が少ないものはこの領域での等温線の立ち上がりは観測されない。一方、Al 含有量の少ないゼオライトは、高相対圧になって吸着量が増加するが、これはメソ孔や粒子間空隙への水蒸気の凝縮が原因であると考えられる。以上のように、極定圧部の水蒸気吸着等温線は、ゼオライトの親疎水性に非常に敏感であり、マイクロ孔内表面の親疎水性評価に有効な手段になると考えられる。

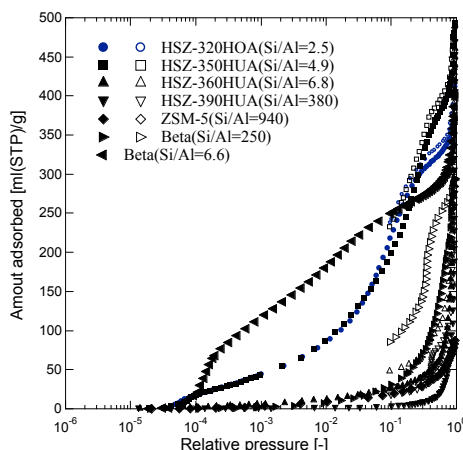


Figure 2 Water adsorption isotherms of various zeolites.

4. 参考文献

[1] Y. Kamimura, W. Chaikititilp, K. Itabashi, A. Shimojima, and T. Okubo, *Chem. Asian J.*, **5**, p.2182–2191 (2010).

*遠藤 明

Tel: 029-861-4653, Fax: 029-861-4660 E-mail: endo-akira@aist.go.jp

えんどうあきら・しもむらまりえ・かみむらよしひろ・おおかわまこと・よしだまさゆき

(東農工大院工) ○近藤篤*、小谷亮介、鈴木貴幸、前田和之

1. 緒言

我々は、無機-有機ハイブリット材料の1つである配位高分子結晶の研究を展開している。配位高分子結晶はMetal-organic frameworkとも呼ばれており、金属イオンと有機配位子、対陰イオンを様々に組み合わせることで多様な骨格構造を形成できる。例えば、有機配位子のサイズを変えることで、細孔サイズの異なる同型の材料を合成することも可能である。我々は、そのような配位高分子の中でも、特に構造柔軟性を示す材料に注目している。

柔軟性配位高分子は優れた吸着・分離特性を示すことが報告されている。例えば、我々が検討してきた二次元層状構造をもつ ELM-11 は、ダイナミックな構造変化を伴うガス吸着特性を発現するが、高いガス選択性を示すことがわかっている¹²⁾。例えば、室温付近において二酸化炭素、窒素、酸素の混合ガスを ELM-11 に流通させることで、二酸化炭素のみを選択的に吸着する。また、温度を数十℃昇温させるだけで、吸着ガスをほぼ全量回収できるため、吸着ガスを回収するために必要なエネルギーを非常に低く抑えることができる³⁾。これは、温度を変化させることにより構造変化が誘起された為であり、柔軟性配位高分子の特筆すべき性質の1つである。

構造柔軟性を示す配位高分子において、我々はその骨格次元に注目している。一般的には、骨格次元が高次であるほど構造安定性が高く、逆に二次元、もしくは一次元と低次になるほどモチーフ間に働く力が弱くなり、高い柔軟性を示すと予想される。実際、骨格を形成する構成ユニットや化学組成が全く同じで、骨格の連結様式のみが異なる二次元と三次元の配位高分子において構造柔軟性を評価したところ、二次元配位高分子のほうがより柔軟性が高い傾向が示された⁴⁾。そこで、外的刺激に対して敏感であると考えられる一次元配位高分子に着目しその合成に取り組んだ。本発表では、一次元鎖状構造をモチーフとし、特異的な吸着現象を示した低次元配位高分子を紹介する⁵⁾。

2. 合成

本発表で紹介する配位高分子は金属イオンに銅(II)イオン、対陰イオンに BF_4^- アニオン、有機配位子に 1,3-di(4-pyridyl)propane (bpp) をもつ。合成法は以下の通りである。単結晶を得るために溶液界面で反応を行った。まず、5 mL の $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(40 mM)を試験管に加え、その上にエタノール 2 mL を静かに加え、さらにその上に 5 mL の bpp/エタノール溶液を加えた。1日から数日静置すると紫

色の単結晶が得られる。また、同溶液を混合攪拌することによっても同様の結晶構造をもつ粉末結晶が得られる。有機溶媒をアセトンに変えても同結晶が得られることが確認されている。

3. 結晶構造

単結晶構造解析の結果、得られた結晶(Cu-bpp)は単斜晶で空間群 C2 (No. 5)に属し、 $a=17.5697(3) \text{ \AA}$, $b=12.2799(2) \text{ \AA}$, $c=9.0323(2) \text{ \AA}$, $\beta=113.8490(10)^\circ$, $V=1782.36(6) \text{ \AA}^3$, $Z=2$ であった。銅(II)イオン周りの局所構造は、エクアトリアル位に4つの bpp が配位しており、アキシアル位に2つの BF_4^- アニオンが配位した六配位八面体構造であった。八面体構造は Jahn-Teller 効果によりかなり歪んでおり、 BF_4^- アニオンと銅(II)イオンの結合距離は 2.48 \AA と伸びていた (Cu-N : 2.01-2.04 \AA)。図 1a に示すように銅(II)イオンは2つの bpp により環状に連結されて、一次元鎖を形成していた。一次元鎖内の銅(II)イオン同士の距離は 12.28 \AA であり、環状部分の大きさは炭素中心間距離で 6.3 \AA であった。一次元鎖同士は $\pi-\pi$ 相互作用により集合して擬二次元のシート構造を形成していた(図 1b)。そして、その二次元シート同士は層間距離 7.46 \AA で c 軸方向に積層している構造を形成していた。本結晶のポロシティを評価するために、PLATON ソフトウェアで水素原子(直径 2.4 \AA)をプローブとして空隙率を計算したところ、30%が空間として存在し、見積もられる窒素の吸着量は 200 mg/g と算出された。

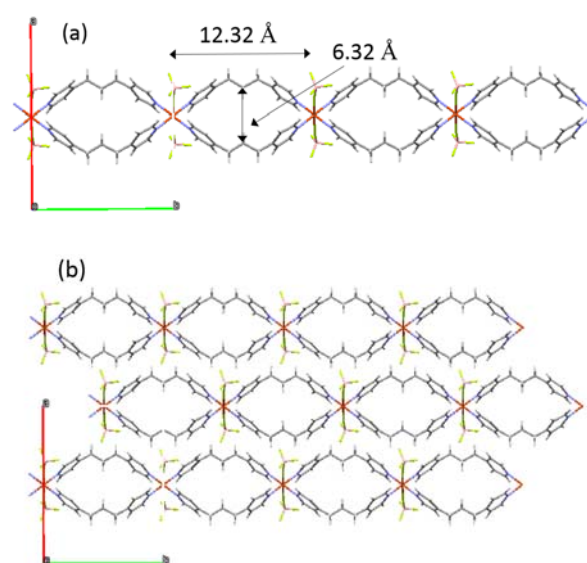


図1. Cu-bpp の結晶構造モデル図。(a)一次元鎖状構造、(b)一次元鎖集合体が形成する擬二次元シート。

4. 吸着特性と構造変化

Cu-bpp の 77K における窒素の吸着等温線を測定したところ、低圧領域ではほとんど吸着せず、 $P/P_0 = 0.9$ 付近の圧力においても 10 mg/g と結晶構造から予想される値と比較すると大幅に小さな値であった。また、BET 非表面積も 11 m²/g と小さく、窒素に対しては非細孔性材料と考えられる。また、非常に分子サイズの小さい水素においても、77K では 1 atm まで全く吸着しない。これらの結果から、Cu-bpp は合成時の結晶構造を保持しておらず、構造変化していることが示唆される。一方、273K における二酸化炭素の吸着測定の結果では、ユニークな吸着特性が発現した。図 2a に見られるように、低圧領域ではほとんど吸着しないが、ある圧力になると突如として吸着を開始し、脱着過程においても吸着圧力より低圧のある圧力で急激にガスを放出する。室温付近、1 atm 以下でこのようなゲート型吸着等温線を示す材料はこれまで見出されておら

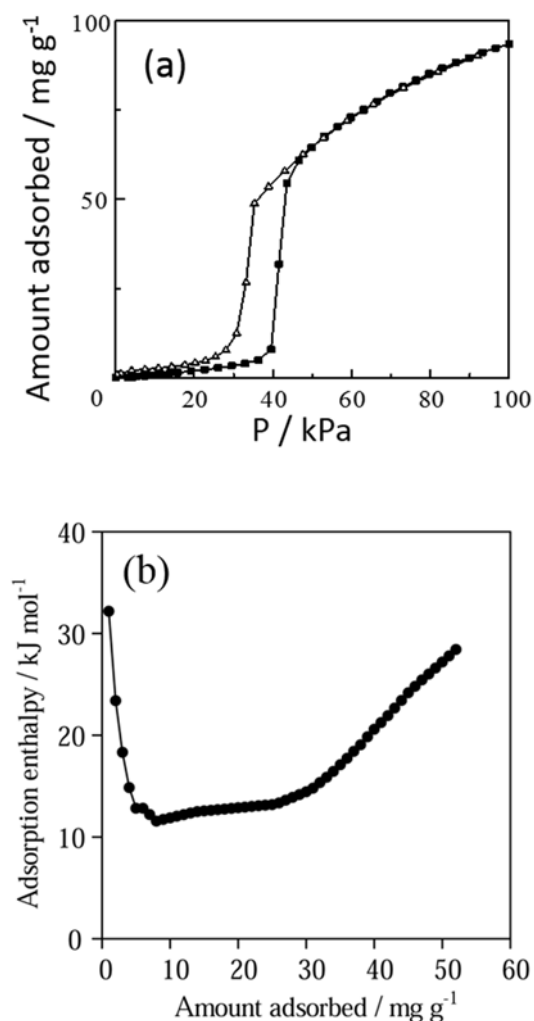


図 2. (a) Cu-bpp の 273K における二酸化炭素の吸着等温線 (吸着：黒塗り、脱着：白抜き)、(b) 吸着量に対する吸着エンタルピー変化。

ず、本材料が初めてである。また、このような形状の吸着等温線を示す材料はガス分離に有効であり、低エネルギーで吸着ガスを回収できる。

二酸化炭素の吸着過程を実現しながら大型放射光施設 Spring-8 において in situ で XRD パターンを測定した。すると、急激な吸脱着を示す圧力の前後で XRD パターンが明確に変化しており、Cu-bpp は構造変化を伴ったガス吸着特性を示す材料であることが確認された。

複数の温度で測定した吸着の結果と Clausius-Clapeyron 式を用いることで、吸着エンタルピーを評価することができる。図 2b に 273 K–293 K における吸着等温線を利用して算出された吸着エンタルピーの吸着量に対するグラフを示す。この結果より、吸着量の少ない領域では高い発熱であるのに対し、吸着量が多くなると急激に吸着エンタルピーが減少する。更に、吸着量が増加するにつれて、再び吸着エンタルピーが増加する傾向が見られた。このような吸着エンタルピー変化は通常の細孔体への吸着ではほとんど見ることができず、特異的である。Cu-bpp は構造変化を伴う吸着を示す材料であることを考慮すると、吸着エンタルピーの急激な減少は吸着熱が骨格の構造変化に使用されたためであると考えられる。また、吸着エンタルピーの上昇は高い吸着ポテンシャル安定化サイトの存在とホスト骨格の動きの減少と予想される。

5. 結言

一次元鎖状構造をモチーフとした配位高分子 Cu-bpp を合成し、その構造と吸着特性を評価した。Cu-bpp は一次元鎖状モチーフが $\pi-\pi$ 相互作用により集積した擬二次元シート構造を形成しており、その擬二次元シートが積層した結晶構造を有する。77K における窒素や水素は全く吸着しないが、室温付近で二酸化炭素を特異的な吸着等温線を示しながら吸着する。In situ XRD 測定の結果から Cu-bpp は構造変化を伴いながら二酸化炭素を吸着していることが明らかとなり、吸着熱解析からも構造変化に由来する吸着エンタルピー変化がみられた。

参考文献

- A. 1) Kondo, H. Noguchi, S. Ohnishi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W. -C. Xu, H. Tanaka, H. Kanoh, K. Kaneko, *Nano. Lett.*, **2006**, 6, 2581.
- 1) 2) A. Kondo, N. Kojima, H. Kajiro, H. Noguchi, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 4157.
- 2) 3) H. Kanoh, A. Kondo, H. Noguchi, H. Kajiro, A. Tohdoh, Y. Hattori, W. -C. Xu, M. Inoue, T. Sugiura, K. Morita, H. Tanaka, T. Ohba, K. Kaneko, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, 334, 1.
- 3) 4) A. Kondo, H. Kajiro, H. Noguchi, L. Carlucci, D. M. Proserpio, G. Ciani, K. Kato, M. Takata, H. Seki, M. Sakamoto, Y. Hattori, F. Okino, K. Maeda, T. Ohba, K. Kaneko, H. Kanoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10512.
- 4) 5) R. Kotani, A. Kondo, K. Maeda, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 11316.

*近藤 篤、E-mail: kondoa@cc.tuat.ac.jp

TEL/FAX: 042-388-7040

こんどうあつし、こたにりょうすけ、すずきたかゆき、まえたかずゆき

単結晶 XRD による C₃-C₈ 炭化水素のシリカライト-1 への吸着過程

(防衛大応化) ○藤山 伸次郎・神谷 奈津美・西 宏二・横森 慶信*

1. 緒 言

シリカライト-1 等の MFI 型ゼオライトの細孔は、sinusoidal channel 及び straight channel が直交する 3 次元構造となっている。細孔内の吸着サイトは、それら 2 種の channel 内部に加え channel の交点となる intersection の 3 か所に区分することができ、intersection は channel 内部に比べ広い空間となっている。これまで MFI 型ゼオライトへの様々な分子の吸着挙動が活発に研究され、吸着等温線や吸着熱等の熱力学的データが報告されている。しかしながら、実際の吸着構造は未解明の部分が多い。

本研究では、鎖状化合物の立体構造による吸着挙動の違いに注目し、様々な構造の C₃-C₈ 炭化水素のシリカライト-1 への吸着構造を決定した。吸着の初期段階での構造 (low-loaded) と、吸着容量まで充填された構造 (high-loaded) とをそれぞれ解析し、吸着過程を明らかにした。

2. 実 験

既報[1]のとおり合成したシリカライト-1 単結晶に、298 K で表 1 に示す条件で炭化水素を吸着させた。得られた試料を単結晶 XRD により構造解析した。晶系は monoclinic の双晶、空間群は $P2_1/n$. 1. 1 とした。

表 1 吸着条件

炭化水素	Low-loaded		High-loaded	
	圧力 (kPa)	時間 (h)	圧力 (kPa)	時間 (h)
<i>n</i> -ブタン	90	3	90	70
<i>n</i> -オクタン	ca. 2 ^a	24	ca. 2 ^a	168
2-ブチン	20	3	20	168
<i>trans</i> -2-ブテン	20	1	90	96
イソブタン	80	6	80	168
イソペンタン	ca. 80 ^a	48	ca. 80 ^a	168

^a 飽和蒸気圧

3. 結果及び考察

図 2 に、かさ高さの異なる炭化水素の結果を示す。直鎖状の *n*-ブタンは sinusoidal channel から吸着するのに対し、イソブタン、イソペンタンは比較的広い intersection から吸着が進行していた。枝分かれの有無によるかさ高さの違いが、初期の吸着サイトを決める重要な要因となっている。high-loaded ではイソブタン、イソペンタンは sinusoidal channel へも吸着していた。sinusoidal channel と straight channel の細孔径は同程度だが、両 channel の構造の違いにより sinusoidal channel の方が枝分かれした炭化水素にとって安定な吸着サイトとなっている。

図 3 に、不飽和炭化水素及び比較的分子鎖が長い炭化水素の結果を示す。sinusoidal channel から吸着する *n*-ブタンに比べ、直線分子の 2-ブチンは straight channel から吸着していた。さらにそれらの中間的な

構造となる *trans*-2-ブテンは両 channel へ協奏的に吸着が進行していた。分子の構造が直線的であるほど straight channel を好む傾向があり、直線分子である CO₂ も 2-ブチンと同様に straight channel から吸着していく [2]。分子鎖の長さの違いに注目し *n*-オクタンの結果を *n*-ブタンと比較すると、high-loaded においても sinusoidal channel にのみ吸着していることが分かる。これは、sinusoidal channel へ吸着した *n*-オクタン分子の端が straight channel への入口をブロックしているためである。実際、*n*-オクタンの吸着容量は *n*-ブタンに比べ 6 割程度にとどまる [3]。

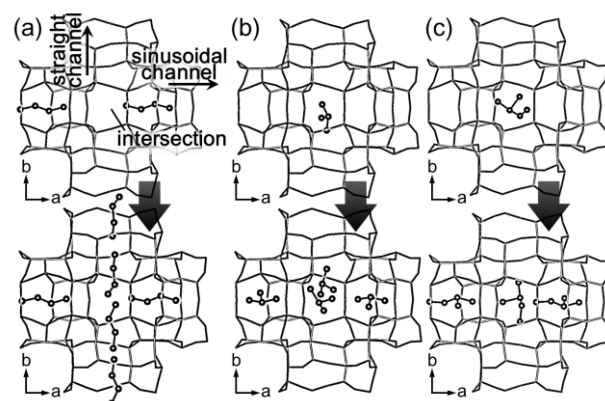


図 2 (a) *n*-ブタン, (b) イソブタン, (c) イソペンタンの吸着構造 (上段は low-loaded、下段は high-loaded)

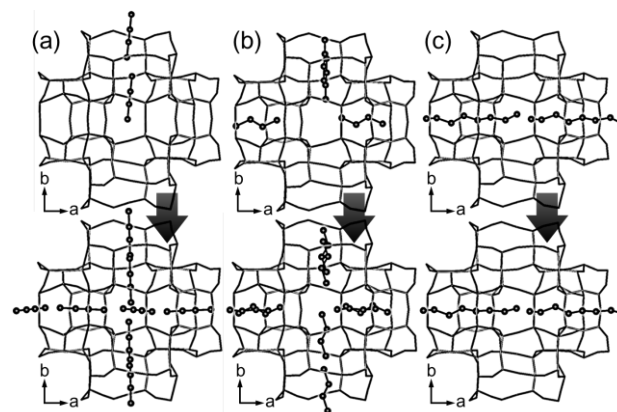


図 3 (a) 2-ブチン, (b) *trans*-2-ブテン, (c) *n*-オクタンの吸着構造 (上段は low-loaded、下段は high-loaded)

[1] N. Kamiya *et al.*, *Acta Cryst.*, **B67** (2011) 508-515.

[2] S. Fujiyama *et al.*, *Langmuir*, **30** (2014) 3749-3753.

[3] M. S. Sun *et al.*, *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 17276-17280.

* 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

ゼオライトに吸着したアンモニア種の変角振動

(鳥取大院工^A, マイクロトラック・ベル^B) ○片田直伸^{A*}・菅沼学史^A・金井和輝^A・村上雄太^A・鳥飼達哉^B

緒言 アンモニアはブレンステッド(B)酸点上に NH_4^+ , ルイス(L)酸点上に $\text{NH}_3 \rightarrow \text{M}$, NH_4^+ のようなカチオン上に水素結合種をつくる. アンモニア赤外/質量分析昇温脱離(IRMS-TPD)法ではこれらをIRスペクトル中の変角振動の波数(Figure 1)によって識別する.

Figure 2に例を示す. 1450 cm^{-1} のバンドがB酸点上の NH_4 の ν_4 であることは明白だが, 他の吸着種には不明な点がある. 1328 cm^{-1} はL酸点上の $\text{NH}_3 \rightarrow \text{M}$ の δ_s だと思うが, 波数が高すぎ, 非ゼオライトの固体酸触媒上に比べてモル吸光係数が小さすぎる. また水素結合種が見られない. これらの疑問を解明するため, 密度汎関数理論(DFT)を利用してバンドの帰属を行った.

実験 アルミナ(触媒学会参照触媒JRC-ALO6), チタニア(チタンイソプロポキシドの加水分解), 超安定化Yゼオライト(USY, FAU, 東ソー製NaYを NH_4 型に交換, 水蒸気処理, NH_4NO_3 処理を行ったもの)を自己支持ディスクに成型し, 773 K で脱気後に 373 K でアンモニアを吸着させ, IRスペクトルを測定した.

計算 Table 1に示したモデルについてアクセルリスDMol³を用い構造最適化, 波数などを計算した. 交換相関汎関数としてHCTH407を用いた.

結果と考察 Table 1に示すように, $\text{NH}_3 \rightarrow \text{M}$ の δ_s の計算値は $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4$ と $\text{H}_3\text{N}/\text{TiO}_2$ (anatase 100面)で類似し, チタニア上の実測値と近かった. 一方 $\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 001面)・ $\text{H}_3\text{N} \cdots \text{AlOH} \cdots \text{FAU}$ (ゼオライト中のL酸点のモデル)でほぼ一致し, アルミナ上の実測値と近かった. $\text{NH}_4 \cdots \text{FAU}$ の NH_4 の ν_4 は実測値と同様に3つのモードを示し, 波数も実測値と近かった. 以上から計算精度は高いと考えられる. また $\text{NH}_3 \rightarrow \text{M}$ の δ_s の値はMの種類によってほぼ決まり, $\text{M} = \text{Al}$ の場合には $1200\text{-}1230 \text{ cm}^{-1}$ 程度となることがわかった. アルミナ上では 1224 cm^{-1} のバンドは $1170\text{-}1330 \text{ cm}^{-1}$ に広がっていたことから, ゼオライト上の 1328 cm^{-1} のバンドはゼオライト中のL酸性を持つAlに配位した NH_3 の δ_s の大部分がSiO伸縮によって隠され一部が見えており, そのためモル吸光係数が小さいかと推測される.

$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{NH}_4 \cdots \text{FAU}$ (水素結合種のモデル)における NH_3 の δ_s は 1141 cm^{-1} で, $\text{NH}_3 \rightarrow \text{Al}$ の δ_s より低波数で, ゼオライト上ではSiO伸縮に隠される領域である. これ

が, 水素結合種が見えない理由と考えられる. δ_d も他の種の波数と近いので観察が難しいと考えられる.

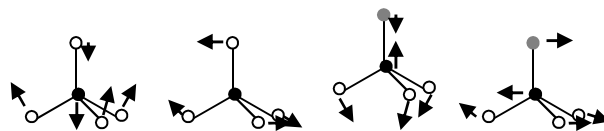


Figure 1 左から NH_4 の ν_4 (1400 cm^{-1}), ν_2 (1680 cm^{-1}), $\text{NH}_3 \rightarrow \text{M}$ の δ_s (Mが卑金属の場合には $1090\text{-}1307 \text{ cm}^{-1}$), δ_d ($1585\text{-}1630 \text{ cm}^{-1}$)¹⁾.

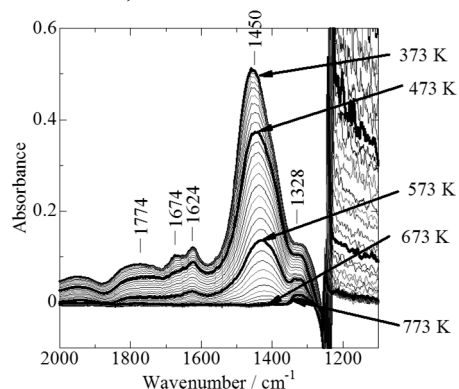


Figure 2 USYゼオライト上のアンモニア種のIRスペクトル. 昇温脱離させながら測定.

Table 1 計算および観察された変角振動の波数. 同じ条件で計算した H_2O のOH伸縮振動の波数を利用し, 計算値は0.9630を乗じて補正済み.

説明	波数(cm^{-1})			
	δ_s または ν_4		δ_d または ν_2	
	計算	実測	計算	実測
$\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4$ ⁱ	1154		1630	
$\text{H}_3\text{N}/\text{TiO}_2$ ⁱⁱ	1156	1168	1613	1599
$\text{H}_3\text{N} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3$ ⁱ	1206		1617	
$\text{H}_3\text{N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ⁱⁱ	1226	1224	1606	1624
$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{NH}_4 \cdots \text{FAU}$ ⁱⁱⁱ	1141		1616	
$\text{H}_3\text{N} \cdots \text{AlOH} \cdots \text{FAU}$ ⁱⁱⁱ	1208	1328 ^a	1612	1624
$\text{NH}_4 \cdots \text{FAU}$ ⁱⁱⁱ	1436 ^c	1445 ^b	1675	1674

i: クラスターモデル. ii: 周期的スラブモデル. iii: 周期境界条件. a: $<1250 \text{ cm}^{-1}$ 部分がSiOの強い吸収で隠されている. b: 3つのバンドが重なる.

1) K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 6th ed., Wiley (2009).

*片田直伸, katada@chem.tottori-u.ac.jp

かただなおのぶ, すがぬまさとし, かないかずき, むらかみゆうた, とりかいたつや

アンモニウムイオン交換と焼成による FAU 型ゼオライト変性物の細孔制御

(水澤化学工業)○小野裕史・皆川円*

1. 緒言

デシカント方式と呼ばれる家庭用除湿器は、水分の吸放湿材として主にゼオライトが使用されているが、ゼオライトは脱水性能が高い反面、一度吸った水分を脱着させるために数百度の熱をかける必要がある。さらに、近年ではエコや安全性の観点から、吸着した水分を低温で脱着可能な吸放湿材が求められている。

筆者らは、様々な $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を持つホージャサイトに対し、アンモニウムイオン交換と焼成を行うことで、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比に応じて細孔分布の変化が起きることを見出した。これらホージャサイト変性物の、水分吸放湿材としての能力について報告を行う

2. 実験方法

水熱合成法により、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が 2.4、3.0、3.5、4.8 のホージャサイトをそれぞれ合成した。これらを塩化アンモニウム溶液でイオン交換した後、それぞれ適切な温度で焼成することでホージャサイト変性物(H-FAU)とし、吸放湿材のサンプルとした。組成解析はXRF法にて行い、窒素吸着法により細孔分布を求めた。また、水蒸気吸着等温線、水分の吸脱着試験を行うことで H-FAU の吸放湿材としての能力を評価した。

3. 結果および考察

合成した、それぞれの $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を持つホージャサイトを 60%程度アンモニウムイオン交換し、各温度で焼成して得た H-FAU の水蒸気吸着等温線を測定したところ、ベースとした FAU の $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が低いほど高圧側で水分の吸着が起ることが確認された (Fig.1)。Kelvin の方程式より、水蒸気吸着は細孔が大きいほど高圧側で起ることがわかっているが、窒素吸着により測定した細孔分布も $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が低いものほど大きい細孔を持っており、その径も式と一致していた。これらの H-FAU に対し、RH=90%、16 時間の条件で吸湿を行い、再度 60℃、90℃、110℃、150℃と段階的に

加熱して水分の脱着試験を行ったところ、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が低いものほど、低温側、特に 60℃での水分脱着性に優れていることを確認した (Fig.2)。

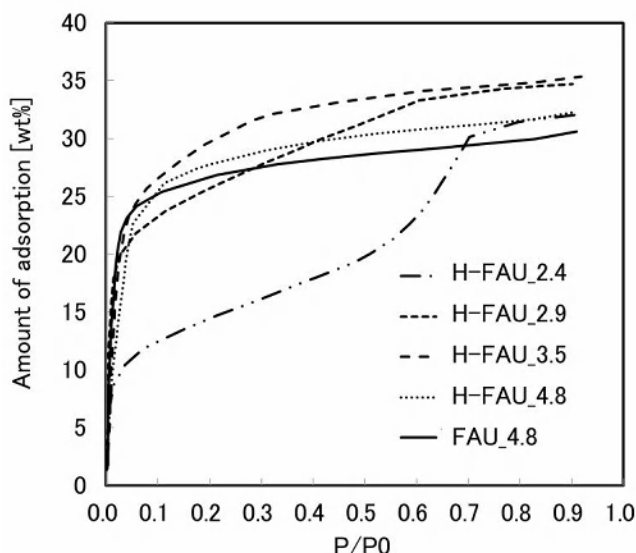


Fig.1 H-FAU の水蒸気吸着等温線 (吸着温度=25℃)

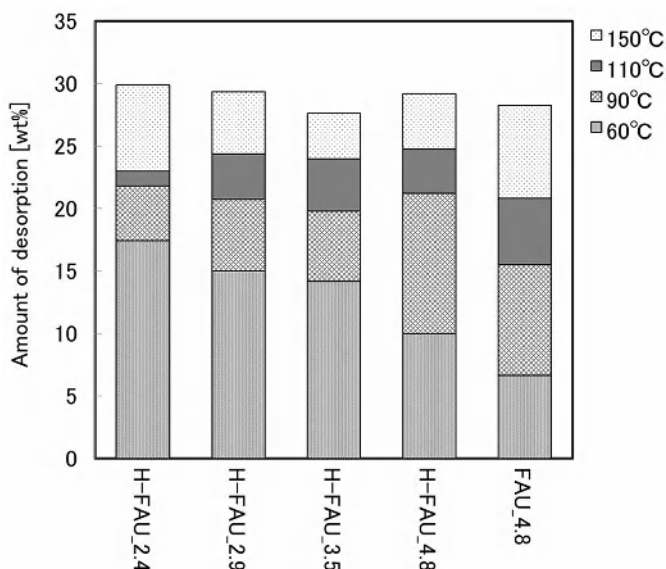


Fig.2 H-FAU の水分脱着試験

皆川円*

FAX : 0254-43-4952

E-mail : minagawa_madoka@mizusawa-chem.co.jp

おの ひろふみ, みながわ まどか

ゼオライト転換法を応用して合成したマイクロポーラスチタネートナノファイバーの応用 (物材機構) ○井出裕介

1. 緒言

チタニア(およびチタネート)は半導体特性などの有用な機能を示すことから、低価格と安全性、長期安定性も相まって、太陽光発電や光触媒水素製造、環境浄化、サンスクリーンなど幅広い応用が期待(一部実用)されている。性能の向上や新規機能・応用開拓のために、構造や形態の制御された新規材料が盛んに合成されている。

我々は最近、ゼオライト合成法の一つであるゼオライト転換(出発ゼオライトが、その局所構造と同様の構造のアルミノシリケート種へ分解し、それらが他のゼオライトへと再構築される)^[1,2]で用いられるのと同様の条件で層状チタン酸塩を水熱処理することで、新規チタニアナノ構造体、マイクロポーラスチタネートナノファイバー(MPTNF)の合成に成功した^[3]。MPTNFは、光触媒活性を殆ど全く示さない、屈折率が異常に低いといった(おそらく)構造を反映したユニークな機能を示し、従来のチタニア材料では困難であった、汎用性有機ポリマーに分散させた紫外線吸透明コーティングへ応用できた^[3]。今回、MPTNFの新たな用途の一例として、チタニア光触媒反応の添加促進材としての機能を紹介する^[4]。

2. 実験

MPTNFは、 $K_2Ti_2O_5$ 、テトラプロピルアンモニウム水酸化物およびフッ化アンモニウムを水熱処理(170 °C, 7日間)し、乾燥ゲル状の生成物を水で洗浄することで合成した^[3]。光触媒活性は、疑似太陽光照射下($\lambda > 320$ nm, AM1.5)での水中のギ酸(5 vol%, 5 mL, O_2 飽和)の CO_2 への酸化により評価した。

3. 結果と考察

MPTNFのXRDパターンは出発物質($K_2Ti_2O_5$)や他の従来のチタニア材料のものとは異なり、組成($H_{0.65}K_{0.75}Ti_{2.15}O_5$; Kと一部のHは他の陽イオンと交換可能)も出発物質のものとは異なっていた。MPTNFは幅が ~ 10 nm程度、長さが数100 nmにもおよぶナノファイバーであり(図1A)、高分解能TEMや吸着実験などの様々な評価より、一本のナノファイバー中に幅0.5 nm程度のチャンネル(トンネル)を複数本有する、TON型ゼオライトや粘土鉱物セピオライトのような構造であると推測できた。

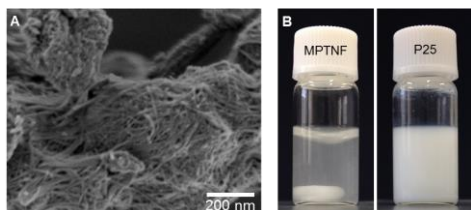


Fig. 1 (A) SEM image of MPTNF. (B) Photographs of MPTNF and P25 suspended in water.

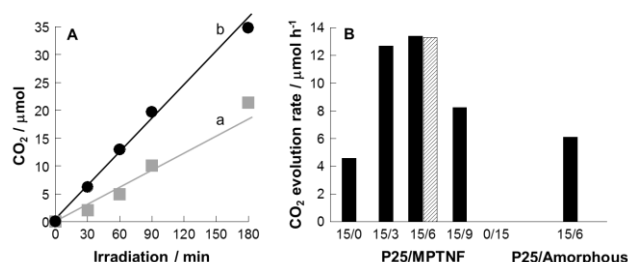


Fig. 2 (A) Time courses of CO_2 evolution from aqueous solutions of formic acid containing (a) P25 (15 mg) and (b) P25/MPTNF mixture (15 mg/6 mg) under simulated solar light and (B) CO_2 evolution rates at different P25/MPTNF (mg/mg) and P25/Amorphous TiO_2 (mg/mg) mixing ratios. A mesh bar indicates CO_2 evolution rate for reuse of P25/MPTNF mixture (15 mg/6 mg) after washing with water.

ギ酸水溶液に TiO_2 (P25)を加え、この懸濁液に疑似太陽光を照射すると、光触媒作用により CO_2 が発生した。同反応を、出発懸濁液に MPTNF を添加して行くと、P25 よりも高い活性が得られ(図 2 A)、MPTNF 添加量によっては最大 3 倍以上もの活性が得られた(図 2 B)。P25/MPTNF 混合物の活性は、MPTNF(ほぼ不活性)と P25 それぞれ単独での活性の和よりもずっと大きく(図 2 B)、同光触媒反応における P25 と MPTNF の共存の相乗効果が示された。

MPTNFは化学的に安定であるため、添加材として繰り返し使うことができ、また、他の光触媒非・低活性な材料(非晶質 TiO_2 など)では相乗的には活性が向上しなかった(図 2 B)。さらに、P25 の代わりにアナターゼを用いても、また、水中のメタノールやフェノールの酸化においても同様に活性の向上がみられ、MPTNF 添加がチタニア光触媒反応を高効率化する安価かつ汎用的な手法であることが示唆された。

MPTNFは水中のギ酸やメタノール、フェノールを殆ど吸着しなかったことから(少なくとも触媒実験と同じ濃度領域では)、MPTNF 添加による P25 光触媒活性の向上は、基質濃集効果では説明できない。また、MPTNF(1.7 程度)は P25(2.5 程度)より相当屈折率が低く、水中でも比較的白濁しなかったため(図 1B)、散乱体として P25 の光吸収効率を向上させたとも考えにくい。一方 ESR 分析より、P25 伝導帯から MPTNF 伝導帯への効率的な電子移動が示されたことから、MPTNF 添加によって P25 の電荷再結合が抑制されたため光触媒活性が向上したと考えられた。

- [1] H. Jon et al., *Chem. Mater.* **2008**, 20, 4135.
- [2] K. Honda et al, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2013**, 13, 3020.
- [3] H. Hatoori et al., *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 16381.
- [4] Y. Ide and K. Komaguchi, under review.

井出裕介 E-mail: IDE.Yusuke@nims.go.jp

いでゆうすけ

(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・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 MOR 型ゼオライト膜が開発され注目されている。微細な種結晶を用いた希薄溶液条件で MOR 膜を作製し、その分離特性を調べたところ、水以外の分子をほとんど透過しない透過選択性の高い膜の生成が確認された。本来、MOR 結晶では、構造に由来する細孔チャンネルの大きさが酢酸分子よりも大きく、水と酢酸を分子篩によって分けることはできないと考えられる。本研究では、酢酸と水の分離活性と微細構造の関係およびその微細構造の形成プロセスについて、電子顕微鏡を用いた MOR 膜の観察結果を基に考察した。

【実験】

MOR 型ゼオライト膜は、アルミナ多孔体を基板として種結晶をディップ法で塗布した後、 $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O}=10:0.15:36:960$ の原料溶液組成（希薄溶液組成）の反応溶液中で MOR ゼオライト膜を作製した。得られ MOR 型ゼオライト膜は、一部を切り出した後、イオン研磨法で薄片化して断面観察用試料とした。この試料を、透過電子顕微鏡 TEM (JEM-2010 日本電子) を用いて低電子線照射量条件で観察した。また、より広い視野を対象として走査電子顕微鏡 SEM (SU-8000 日立ハイテック) を用いた断面観察を行った。

【結果】

粒界が際立って観察される条件で撮影した TEM 写真を図に示す。微細な結晶粒子が配向せずに複数層堆積したランダム層が形成されている。ここで形成された結晶粒界の多くは、非晶質相などからなる粒界層を介することなく直接接合して観察された。

また、これまでのゼオライト膜においては、図のような微細結晶が堆積層したランダム層が観察されることがなく、その生成過程を明らかにするために、合成時間の経過にともなう膜厚の変化を、SEM を用いて観察した。

観察の結果、基板表面に形成されたゼオライト膜の厚さおよび基板の細孔内に形成されたゼオライト相の厚さの変化は、それぞれ図に示す様な S 字曲線を示した。

即ち、加熱開始から 2 時間程度の間（誘導期）は、ほとんど膜成長は認められず、その後急激な膜厚の増加（成長期）が生じた。この変化は、誘導期に結晶核に成長するためのクラスターが高い過飽和状態で存在していたことを示唆している。何かしらのきっかけを得て、高い過飽和状態にある溶液から核形成が一機に進み、それが微細な結晶粒子の堆積を招いたとして、ランダム層の形成が説明できると考える。

一方、MOR には $0.75\text{nm} \times 0.65\text{nm}$ の細孔チャンネルが存在しており、水と酢酸の両方を透過することが可能であ

る。しかし、本ゼオライト膜のランダム層には、多くの結晶粒界が存在しており、結晶粒界では細孔チャンネルの連続性が乱されている。そのために、よりサイズの大きな酢酸分子の粒界における透過確率は、大きく減少したと考えられる。即ち、水と酢酸の分離は、主として結晶粒界で行われたと推定される。

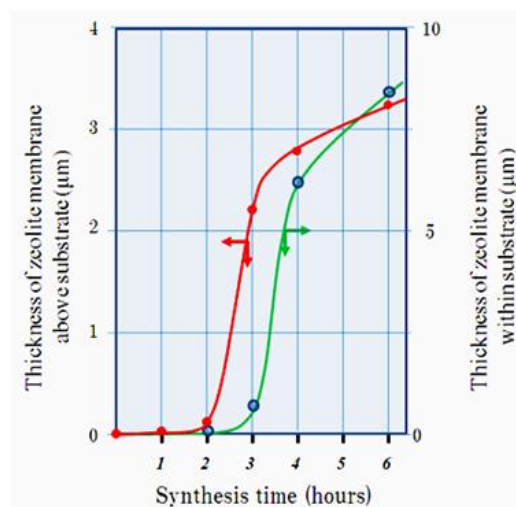
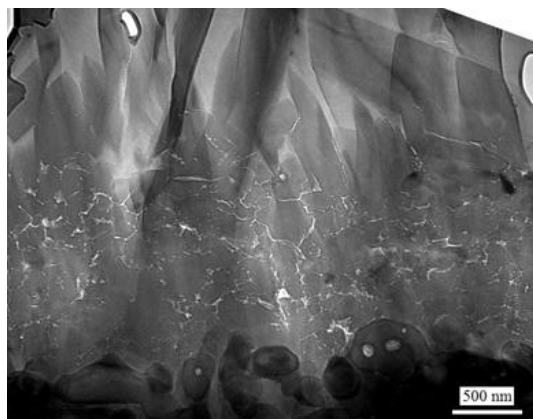


図 希薄溶液条件で合成された MOR ゼオライト膜の断面 TEMM 像（上）と合成時間の経過にともなうゼオライト膜の厚さの変化（下）。

本研究成果の一部は、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」プロジェクトならびに科学技術振興機構(CREST)の支援によって実施した。

※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、まつかたまさひこ

Li 型ゼオライトの合成とコンクリート アルカリシリカ反応抑制材への応用

(栃木県産技セ) 松本 泰治*・(鉄道総研) 上原 元樹・
(ジェイアール総研エンジニアリング) 水野 清・(龍谷大) 後藤 義昭

1. 緒 言

コンクリートのアルカリシリカ反応 (ASR) は、水酸化ナトリウム等が骨材中のシリカ鉱物と反応して膨潤性ゲルを生成し、コンクリートにひび割れを発生させる劣化現象の一つである。筆者らは、 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 組成の Li 型ゼオライトが、コンクリートのアルカリシリカ反応に優れた抑制効果を示すことを見出し、Li 型ゼオライトを用いたひび割れ補修材を開発している。

$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 組成のゼオライトには ABW と EDI が知られており、本講演では、種々の出発物質からこれらのゼオライトの合成を行った結果と、得られた Li 型ゼオライトの ASR 抑制効果について報告する。

2. 実 験

出発物質には、シリカゾル (日産化学:メテックス O) - アルミナゾル (日産化学:アルミガ 200) 混合物 (以下、ゾル)、メタカオリン、Li 交換ゼオライト A (以下、Li-A) の3種類を用いた。メタカオリンは、栃木県関白鉱山産のカオリナイトを水ひ精製後、600 で 4h 加熱処理したものを用いた。Li-A は粉末のゼオライト A (東ソー:A-4) を $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の LiNO_3 水溶液により数回イオン交換して調製した。これらの出発原料に、バッチ組成が $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$ になるよう、 LiOH 水溶液を加え、テフロン製密閉容器に封入し、恒温槽中にて、所定温度、所定時間、反応後、ろ過洗浄し生成物を得た。なお、合成中、反応容器を縦方向に 15rpm の速度で回転することで、撹拌を行った。生成物は X 線回折法 (XRD) によって同定した。生成物の形態観察は、走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) により行った。

次に、Li イオン交換を行わない $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 組成のゼオライト A (LTA) を出発物質とし、バッチ組成が $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$ になるよう、 LiOH 水溶液を加え、上述と同様に合成を行った。また、出発物質のゼオライト構造が、Li 型ゼオライトの生成に及ぼす影響を調べるため、比較として $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 組成を持つ LSX (FAU) 及びリンデ Q (BPH) も用いた。なお、LSX 及びリンデ Q に含まれる K イオンは、 NaCl 溶液によりイオン交換し、それぞれ Na 型として用いた。

合成された Li 型ゼオライトの ASR 抑制効果を調べるために、膨潤性の骨材を用いたモルタル供試体の作製時に Li 型ゼオライトを添加して、アルカリシリカ反応性試験方法 (モルタルバー法) により膨張性を評価した。

また、合成された Li 型ゼオライトに微粒セメント及び水を加えてスラリーを調整し、ASR によりひび割れが発生した大型コンクリート供試体 ($50 \times 50 \times 100\text{cm}$) に、実施工と同様に低圧注入工法によるひび割れ注入試験を行った。

3. 結果及び考察

3. 1 種々の出発物質からの $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 系ゼオライトの合成^{1, 2)}

Li-A、メタカオリン、ゾルから最初に生成する Li 型ゼオライトを Table 1 に示す。合成温度にかかわらず、Li-A からは ABW が、ゾルからは EDI が最初に生成した。一方、メタカオリンからは 50 以上で ABW が、50 以下では EDI が生成した。このように、出発物質が異なると生成する Li 型ゼオライトの構造が異なることが明らかとなった。なお、この反応系において、ABW は EDI より安定相であり、最初に EDI が生成する場合も合成時間の増大とともに ABW に生成物が変化した。この結果、50 以下の低温合成において、ABW の合成には Li-A が、EDI の合成にはメタカオリンが適していることが分かった。

Table 1 Primary phase formed from various starting materials in the composition of $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$.

Temp.(°C)	Li-A	metakaolin	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sol
100	ABW	ABW	EDI
90	ABW	ABW	EDI
80	ABW	ABW	EDI
70	ABW	ABW	EDI
60	ABW	ABW	EDI
50	ABW	ABW, EDI	—
25	ABW	EDI	—

3. 2 Na 型ゼオライトを出発物質とする Li 型ゼオライトの合成

ABW の合成には、LTA が適していることが明らかとなったので、Li イオン交換を行わない Na 型ゼオライト A (Na-LTA) からの ABW 合成を試みた。Na-LTA 及び比較として用いた Na-LSX 及び Na-BPH から 90 の反応において得られた生成物の XRD パターンを Fig.1 に示す。出発物質により生成物及び反応時間が異なった。Na-LTA からは 3h で ABW の生成が始まり、7h では LTA は消失し、ABW 単相となった。Na-FAU からは 48h 以上で EDI が主に生成し、わずかに ABW も生成した。一方、Na-BPH からは 12h

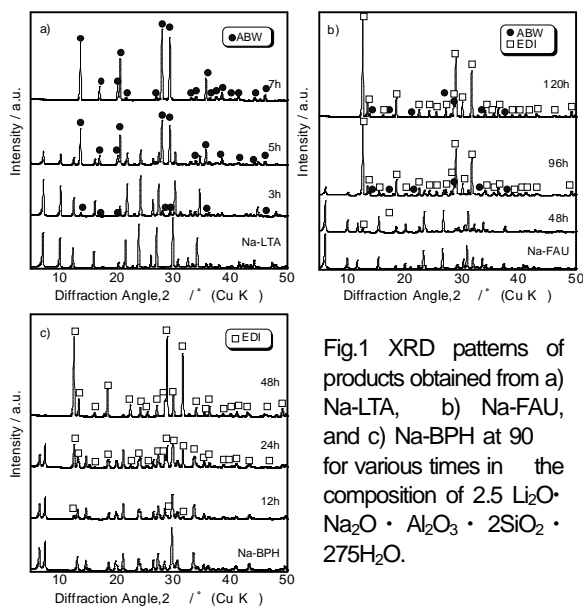


Fig.1 XRD patterns of products obtained from a) Na-LTA, b) Na-FAU, and c) Na-BPH at 90 for various times in the composition of $2.5 \text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$.

以上において EDI のみが生成し、ABW は生成しなかった。生成物は異なるが生成速度は LTA ABW が最も早く、BPH EDI、FAU EDI の順であった。これらの結果から、LTA からは ABW が優先的に生成することが明らかとなった。また、LTA から合成された ABW の Na_2O 含有量は 0.21mass% であり、LTA に含まれる Na はほとんど ABW に取り込まれないことが明らかとなった。

LTA からの ABW の生成初期における生成物の SEM 像を Fig.2 に示す。ABW 結晶は LTA 結晶の表面に生成しており、ゲルの存在も認められないことから、ABW の生成過程は、LTA が溶解し、その溶液中のアルミノシリケート種が LTA 結晶表面を結晶生成場として析出していると考えられる。このことから、出発物質のゼオライト種の違いによる生成物および反応速度の違いは、ゼオライトの溶解により生成する溶液中のアルミノシリケート種に違いがあると推察される。



Fig.2 SEM image of product obtained from Na-LTA at 90 for 2 hours in the composition of $2.5\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 275\text{H}_2\text{O}$.

ABW の基本構造ユニットは TO_4 ($\text{T}=\text{Si}$ or Al) の 4 員環と 8 員環であり、LTA も 4 員環および 8 員環を有している。Fig.1 から分かるように、LTA から ABW 生成における誘導期間が短時間であることから、LTA はこれらの構造単位で分解溶解し、それらから ABW 構造が結晶化されている可能性がある。一方、FAU 及び BPH にも 4 員環は存在するが、この系においてメタカオリンやゾルの非晶質物質からは EDI が優先的に生成することを考えると、他の構造ユニットあるいはモノマーで溶解するため、EDI の基本構造ユニ

ットである 4=1 ユニットを再構築し、EDI が結晶化すると考えられる。また、そのために誘導期間も長くなる。

3.3 Li 型ゼオライトのコンクリートアルカリシリカ反応抑制材への応用³⁾

ゾルから合成した、Li-ABW と Li-EDI を 10mass% 添加したコンクリートについてアルカリシリカ反応性試験方法（モルタルバー法）により膨張性を評価した結果を Fig.3 示す。Li-ABW を添加した供試体は、ほとんど膨張性を示さなかった。また、Li-EDI を添加した供試体も膨張が抑制されており、その伸びは従来の ASR 抑制材の Ca 交換ゼオライト A (Ca-A) と比較すると約 1/2 であり、優れた ASR 抑制効果を示すことが明らかとなった。

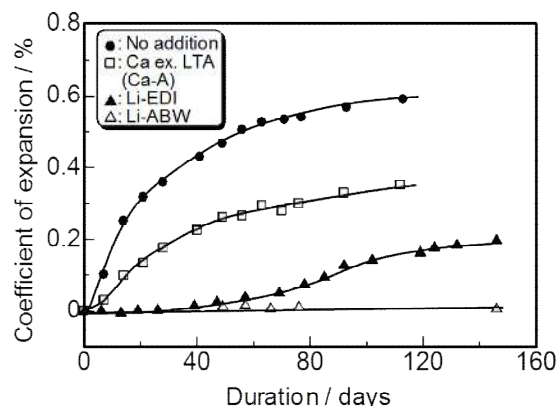


Fig.3 Coefficient of expansion for product-added of mortar types.

Amount of alkali : 2.8 %, Temperature : 40

Fig.4 に大型コンクリート供試体に生じたひび割れに、メタカオリンから合成した Li-EDI を用いたひび割れ補修材（スラリー）の注入の様子と、注入部分の拡大写真を示す。施工性は良好であり、スラリーは、0.04mm 程度のひび割れにも注入されており、Li 型ゼオライトは、ひび割れ補修材として利用できることが実証された。



Fig.4 Grout injection for a large test specimen, and an enlarged photograph of the grout injected into the crack.

- 1) T. Matsumoto et al., *J. Eur. Ceram. Soc.*, **26**, 455-458 (2006).
- 2) 上原ら、*粘土科学*, **50**, 1-11 (2011).
- 3) 水野ら、*コンクリート構造物の補修、補強、アップグレード論文報告集*, **11**, 493-500 (2011).

*松本泰治 E-mail : matsumotot04@pref.tochigi.lg.jp
まつもと たいじ、うえはら もとき、みずの きよし、ごとう よしあき

ZSM-5 膜を用いた加圧条件下における MeOH 透過分離特性の検討

(早大先進理工^A・早大理工総研^B・JST-CREST^C) 松方正彦^{A,B,C}○吉田大輝^A・瀬下雅博^A

1. 緒言

メタノール(以下 MeOH)は最近、燃料電池の燃料に期待されている他にホルムアルデヒド、酢酸の原料として重要な化学製品である。MeOH 合成は 473–573 K、5–10 MPa と高温高压下で行われているが、熱力学的制約を受けることで MeOH の単流収率が低いことが問題である。メンブレンリアクターの導入がその問題の解決策として挙げられる。分離膜によって原料(H₂, CO₂, CO)から MeOH, H₂O を選択的に取り除くことができれば収率の向上が期待できる。本研究では機械的強度、耐熱性に優れたゼオライト膜として Na-ZSM-5 膜に着目し、加圧下での透過分離挙動を検討した。

2. 実験方法

Na-ZSM-5 膜は α -アルミナ管状支持体(外径 10 mm、内径 7 mm、平均細孔径 150 nm)上に種結晶を用いた二次成長法によって製膜した。支持体を Na-ZSM-5 種結晶(Si/Al=19)のスラリー(2.4 g L⁻¹)に浸漬し、dip coating 法により種結晶を担持した。その後、323 K で 4 h 熟成させた合成ゲル(8Na₂O:0.15Al₂O₃:36SiO₂:1200H₂O)を用いて 453 K、12 h で結晶化を行った。透過分離試験は H₂、CO₂ 単成分及び、H₂/H₂O/MeOH=91/5/5、CO₂/H₂O/MeOH 91/5/5、膜温度を 473 K にて供給側を背圧弁により 0.1–0.5 MPa と変化させ、透過側は大気圧下で試験を行った。

3. 結果・考察

Na-ZSM-5 膜を用いて膜温度を 473 K、供給側圧力 0.1–0.5 MPa における H₂ 単成分透過試験および、H₂/H₂O/MeOH=91/5/5 の透過分離試験の結果を Fig. 1 に示す。H₂ 単成分の透過度と比較して H₂O, MeOH が共存した際の H₂ 透過度が大きく減少した。H₂O, MeOH/H₂ の分離機構は H₂O, MeOH が Na-ZSM-5 膜の Na⁺ に吸着することで細孔を狭め、H₂ の透過が抑制されると報告されている¹⁾。また、0.1 MPa から 0.2 MPa まで加圧すると H₂ 透過度は減少したが、さらに加圧しても H₂ 透過度は一定となった。これは 0.1 MPa から 0.2 MPa まで加圧すると Na-ZSM-5 膜に対する H₂O, MeOH の吸着量が増加し、その後は加圧しても吸着量が飽和したのではないかと考えられる。

次に、加圧下での CO₂ 単成分透過試験および CO₂/H₂O/MeOH=95/5/5 の透過分離試験の結果を Fig. 2 に示す。加圧下での H₂ と CO₂ 単成分透過試験を比較すると H₂ 単成分の透過度は一定なのに対し、CO₂ 透過度は加圧するとともに減少した。これは CO₂ が酸性ガスであるため、Na-ZSM-5 膜に対して比較的強く吸着するためと考えられる。CO₂ 単成分系の結果と比較すると H₂O, MeOH が共存した際に CO₂ 透過度が大きく減少

している。これは Na-ZSM-5 膜に対しての吸着性が CO₂ よりも H₂O, MeOH の方が強く、CO₂ の透過が抑制されたためだと考えられる。また、H₂O, MeOH 共存下で加圧すると CO₂ 透過度は減少した。これは、加圧することにより H₂O, MeOH の吸着量増加による CO₂ の拡散性の減少に加えて、CO₂ の Na-ZSM-5 膜に対する吸着量が減少したためだと考えられる。

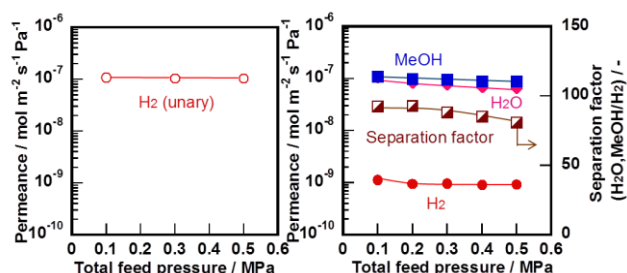


Fig. 1 Permeances of (a) H₂ (unary system), (b) H₂, H₂O and MeOH through Na-ZSM-5 membrane as a function of total feed pressure.

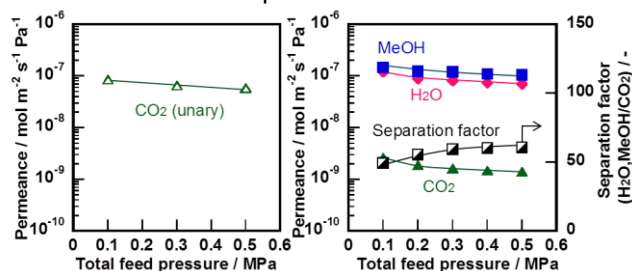


Fig. 2 Permeances of (c) CO₂ (unary system), (b) CO₂, H₂O and MeOH through Na-ZSM-5 membrane as a function of total feed pressure.

4. 結論

Na-ZSM-5 膜を用いることで加圧下において H₂ および CO₂ から H₂O, MeOH を選択的に分離することができた。Na-ZSM-5 膜への吸着性を示さない H₂ 透過の場合では、吸着性を示す MeOH および H₂O が存在することで透過が抑制された。一方で Na-ZSM-5 膜へ吸着すると考えられる CO₂ 透過の場合では、より吸着性の強い MeOH および H₂O が存在することで CO₂ 透過を阻害し、その傾向は加圧することでさらに大きくなることが明らかとなった。

参考文献

- 1) Ken-ichi Sawamura *et al.*, Chem. Asian J., 4 (2009) 1070-1077.

*松方正彦, mmatsu@waseda.jp

まつかたまさひこ・よしだだいき・せしもまさひろ

silicalite-1 膜を用いた加圧条件下でのキシレン異性体分離における希釈ガス添加効果の検討

(早大先進理工^A・早大理工総研^B・JST-CREST^C)酒井 求^A

○金子拓矢^A・松方正彦^{*A,B,C}

1. 諸言

近年、革新的な省エネルギープロセスとして膜分離法が注目されている。膜素材のなかでもゼオライト膜は高温、高圧で用いることができ、炭化水素分離膜として期待されているが、透過流束が小さいことが課題である。膜分離法において原料側を加圧し透過側との分圧差を大きくすることで透過流束の向上が期待できる。これまでに我々は silicalite-1 管状膜を調製し、キシレン異性体を用いた加圧条件下における透過分離特性について検討している¹⁾。本研究では、原料中に希釈ガスとして H₂ を同伴させた際の加圧条件下におけるキシレン異性体の透過分離特性の検討を行った。

2. 実験方法

silicalite-1 膜は、多孔質管状 α -アルミナ支持体(外径 10 mm, 内径 7 mm, 平均細孔径 150 nm)上に dip coating 法により担持した種結晶を所定の組成の合成ゲルに浸漬させ水熱条件下で結晶化することで調製した。結晶化後、熱水による洗浄、構造規定剤を除去するための焼成を行った。得られた膜について、キシレン異性体(o, m, p-キシレン)を用いた加圧条件下における透過分離試験、および原料中に希釈ガスとして H₂ を同伴させた際の加圧条件下におけるキシレン異性体の透過分離特性の検討を行った。

3. 結果・考察

原料として OX / MX / PX = 1 / 2 / 1 のモル比に調整したキシレン混合液を用い、原料供給側圧力を 1 – 4 atm と変化させ膜に供給した。膜温度 623 K における各成分の透過度と o-キシレンおよび m-キシレンに対する p-キシレンの分離係数を Fig. 1 に示す。

圧力 1 atm において高い p-キシレン透過選択性を発現したことから、o-キシレン、m-キシレンより大きい粒界がほとんど存在しないことが示唆される。また圧力上昇に伴い p-キシレンの透過流束は増加したが、一方で透過度は減少した。これは、圧力上昇に伴い o-キシレン、m-キシレンから受ける吸着阻害の影響が増加するためと推察される。また圧力上昇に伴い、わずかに残る結晶粒界やシール材からのリークが増加したため、o-キシレンおよび m-キシレンに対する p-キシレンの分離係数は減少したが、圧力 4 atm においても少なくとも分離係数 11 程度を維持することが示された。

そこで、原料に希釈ガスとして H₂ を同伴させることにより o, m-キシレンの分圧を低下させ、阻害効果を緩和することで、p-キシレンの透過流束の向上を狙った。先と同様に原料としてキシレン混合液を用い、希釈ガスとして H₂ を同伴させ加圧条件下で透過分離試験を行った。膜温度を 623

K に固定し、原料を分圧比でキシレン混合液 / H₂ = 1 / 1 に調整した際の各成分の透過度と o-キシレンおよび m-キシレンに対する p-キシレンの分離係数を Fig. 2 に示す。

Fig. 1 の希釈ガスを同伴させない場合と比較して、希釈ガスを同伴させることで、圧力上昇に伴う p-キシレンの透過度の減少量が小さくなり、高圧域においても高い透過度が維持された。キシレン全圧 2 atm における p-キシレンの透過度は、希釈ガスを同伴させることで $4.50 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ から $7.78 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ に向し、それに伴い分離係数も 20 から 27 に増加した。これは、表面被覆率が高く吸着阻害の効果が強く影響する高圧域において、希釈ガスを同伴させることで膜近傍の透過阻害分子の濃度が低下し、p-キシレンの細孔へのアクセス性が向上したことにより、p-キシレンの透過流束が向上したと推察される。

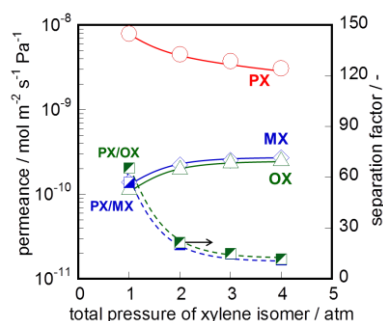


Fig. 1 Pressure dependency of xylene isomer permeances.

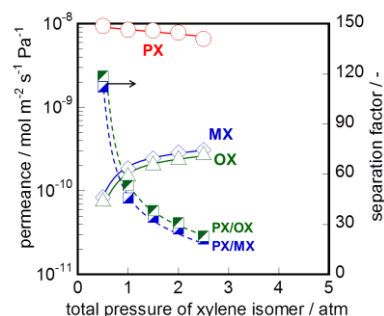


Fig. 2 Pressure dependency of xylene isomer permeances with dilution gas.

Reference

1) 酒井 求, 金子拓矢, 松方正彦, 化学工学会第 46 年秋季大会, Q304 (2014).

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

シリカ基材上の MFI 膜による炭化水素分離

(芝浦工大)○杉山雄飛, 大浦琴音, 池田歩, 小野竜平, 松山絵美, 野村幹弘*
(住友電工) 俵山博匡, 桑原一也

1. 諸言

多くの MFI 膜は、アルミナやステンレス製の多孔質基材上に製膜されている。既報の MFI 膜性能を Fig.1 に示す¹⁾。当研究室では、新規な多孔質シリカ基材を用いることで、分離層が薄膜化し、高い透過性と選択性を併せもつ MFI 膜の開発に成功している²⁾。本研究では、より高い膜性能を有する MFI 膜の開発のため、結晶化液のゲル組成や基材の厚みを検討した。得られた高性能な MFI 膜を用いて、炭化水素透過試験を行った。

2. 実験方法

MFI 種結晶は既報³⁾に基づき水熱合成した。塩酸を用いて pH を 2 とした水溶液中に 8 g L^{-1} となるよう MFI 種結晶を分散させた。この分散液を厚みが 1.5 mm であるシリカ 1.5 基材、もしくは 0.8 mm のシリカ 0.8 基材 (外径: 10 mm 、細孔径: 500 nm 、住友電工製) にディップコーティングした。その後、 $\text{SiO}_2 : \text{TPABr} : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.2 : 0.012 - 0.60 : 150 - 600 \text{ (mol mol}^{-1}\text{)}$ の原料ゲル、 180°C 、 16 h で水熱合成した。 500°C にて焼成後、 N_2 、 SF_6 、 C_3H_6 、 C_3H_8 、室温単成分ガス透過試験 (0.2 MPa) を行った。走査型電子顕微鏡 (KEYENCE, VE-9800)、XRD (Rigaku, RINT-TTR3) にてキャラクタリゼーションを行った。

3. 実験結果

初めに、シリカ 1.5 基材を用い、結晶化液のアルカリ濃度の検討を行った。結晶化液組成を $\text{SiO}_2 : \text{TPABr} : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.2 : 0.012 - 0.60 : 600 \text{ (mol mol}^{-1}\text{)}$ とし、 $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ 比を変化させた。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \text{ (mol mol}^{-1}\text{)}$ が 0.012 、 0.60 のとき、製膜後の N_2/SF_6 透過率比は 2 未満とクヌーセン拡散比より小さくなり、分離能を示さなかった。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \text{ (mol mol}^{-1}\text{)}$ が 0.012 のとき、得られた MFI 膜表面には、本研究の MFI 膜特有の針状結晶が確認されなかった。この結晶は、結晶化時のアルカリによって、シリカ基材が溶解し、二次核発生することから、溶解量が少なかったといえる。 $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \text{ (mol mol}^{-1}\text{)}$ が 0.024 のとき、 N_2 透過率が $3.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 N_2/SF_6 透過率比が 169 と高い膜性能を示した。次いで、透過性の高いシリカ 0.8 基材を用い、結晶化条件を検討した。 $\text{SiO}_2 : \text{TPABr} : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.2 : 0.024 : 150 - 600 \text{ (mol mol}^{-1}\text{)}$ とし、 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比を検討した。シリカ 1.5 基材で高い膜性能を示した $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \text{ (mol mol}^{-1}\text{)}$ が 600 のとき、シリカ 0.8 基材上の全ての MFI 膜で

N_2/SF_6 透過率比が 55 未満となった。シリカ 1.5 基材に対し、シリカ 0.8 基材のアルカリ水溶液への溶解量が約 1.8 倍高かったことが原因と考えられる。 $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2 \text{ (mol mol}^{-1}\text{)}$ が 200 のとき、 N_2 透過率が $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 N_2/SF_6 透過率比は 328 と最も高い膜性能を示した。Fig.1 には、全ての MFI 膜の透過試験結果を示す。結晶化ゲル、基材厚みを検討することで、世界最高性能を示す膜が得られたことが示唆された。次いで、シリカ 1.5 基材上の MFI 膜を用いて、炭化水素透過試験を行った。 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比が 6.16、 C_3H_6 透過率 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と非常に高い C_3H_6 透過選択性を示した。

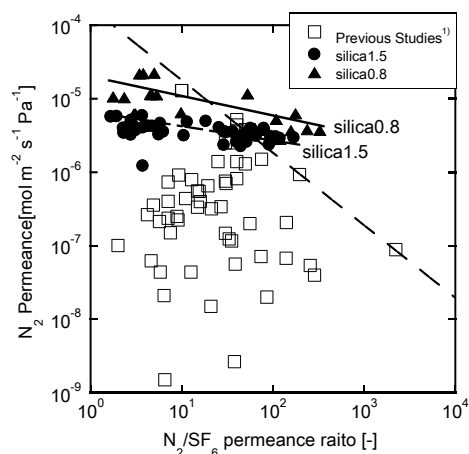


Fig.1 MFI 膜の透過試験結果

4. 結言

シリカ基材上に N_2 透過率が $3.7 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 N_2/SF_6 透過率比が 328 と高性能な MFI 膜の開発に成功した。シリカ 1.5 基材上の MFI 膜は、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$ 透過率比が 6.16、 C_3H_6 透過率 $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ と高い C_3H_6 透過選択性を示した。

参考文献

- 1) e.g. M. Drobek et al., *J. Membr. Sci.*, 144, (2012) 401-402
- 2) 野村ら., *膜*, 39(3), (2014) 162-167
- 3) R. Zhou et al., *Chem. Lett.*, 39 (2010) 388-389

*野村幹弘, Lscathy@shibaura-it.ac.jp すぎやまゆうと、おおうらことね、いけだあゆみ、おのりゅうへい、まつやまえみ、たわらやまひろまさ、くわはらかずや、のむらみきひろ

親水性ゼオライト膜の透過機構検討

(芝浦工大)○北嶋元樹, 卯月一平, 池田歩, 小野竜平, 松山絵美, 野村幹弘*
(原子力機構・電子ビーム) 杉本雅樹, 吉川正人, (JFCC) 佐々木優吉

1. 諸言

蒸留塔に水蒸気選択透過膜を配置することで、蒸留塔の消費エネルギーが大きく削減できる¹⁾。水蒸気選択透過膜としてはゼオライトの吸着性能を利用した MOR ゼオライト膜などが検討されてきた。ゼオライト膜は、一般に結晶中と粒界中 2 種類の透過経路をもつ。そのため透過メカニズムの議論が難しい。そこで本研究は結晶内拡散が小さい SOD ゼオライトに注目した。SOD 中の水の移動は無視できるので粒界のみの透過を議論できる。本研究では SOD 膜の透過試験を行う。イオンビーム照射やアルカリ処理などの後処理を行いその処理前後の透過性能を比較することで粒界透過の機構を明確化することを目的とする。

2. 実験方法

α-アルミナ多孔質基材に、SOD 種結晶を分散したスラリーを pH3~12 に調整し、ディップコーティングした。ディップ後の基材を、オートクレーブにて、 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Na}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}=5:1:50:1005$ のゲル中で、 140°C 、3.5 h の水熱合成²⁾を行った。He および N_2 の単成分ガス透過試験及びイソプロピルアルコール(IPA)/水系のパーバレーション(PV)試験(75°C 、供給 IPA 濃度 80wt%)を行った。イオンビーム照射は、サイクロトロンを用い、 Os^{30+} を 490 MeV で照射した。照射量は $3.0 \times 10^{10} \text{ ions cm}^{-2}$ で行った。アルカリ処理は、 75°C 、0.1 M の NaOH を用いて 5 min 及び 10 min 行った。

3. 実験結果

Fig.1 に、後処理前後の SOD 膜の透過性能を示す。イオンビーム照射後は、IPA の透過率以外は上昇した。SOD 膜のイオンビーム照射後の表面を TEM 観察した所、照射痕の直径は、約 11 nm であった。IPA の分子サイズは、0.43 nm と照射痕サイズより小さい。これより、イオンビーム処理では、SOD 結晶の一部が破壊され、そこに新たな粒界が形成されている。そのイオンビーム透過孔は水選択性をもつ。次に照射後の膜に対し 5 min アルカリ処理を行ったところ、IPA の透過率のみが大きく上昇した。一般に、ゼオライト膜のアルカリ処理では結晶中の Si が溶出することが知られている³⁾。前述したように、イオンビーム照射後は $\phi 11 \text{ nm}$ 程度の照射痕が存在する。アルカリ処理により、このイオンビーム照射にて破壊された部分が

溶出したと思われる。しかし、5 min 処理後では、まだ、水選択性を示しており、結晶粒界の透過選択性は見られる。その後さらに 5 min 処理したところ、He、 N_2 の透過率が上昇した。ガス透過量が上昇したことより結晶粒界のサイズが大きくなったと考えられる。一方、IPA 水溶液 PV 試験の結果はほとんど変化していなかった。SOD 結晶表面は親水的であるため、PV 試験中は結晶粒界中で、水分子が凝集している可能性がある。以上より 2 種類の後処理を組み合わせることで、SOD 膜の粒界に水選択性があること及び、粒界サイズにより、ガス透過と PV 透過の透過メカニズムが異なることを示すことができた。

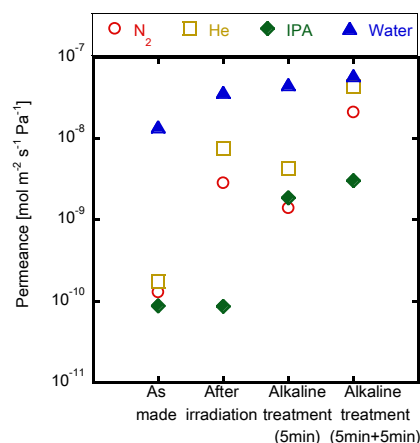


Fig.1 後処理による透過性能の変化

4. 結言

イオンビーム照射により IPA の透過率は変わらずに水の透過率が $1.38 \times 10^8 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ から $3.66 \times 10^8 \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ へと上昇した。照射により形成された粒界により選択性が向上していることから SOD 結晶粒界は水選択性である。

参考文献

- 1) 松方正彦, ペトロテック, **33** (2010) 402-406
- 2) S. Khajavi et al., *J. Membr. Sci.*, **299** (2007) 63-72
- 3) M. Ogura et al., *Applied Catal. A*, **219**(2001) 33-43

*野村幹弘, Lscathy@shibaura-it.ac.jp きたじまもととき、うづきいっぺい、いけだあゆみ、おのりゆうへい、まつやまえみ、すぎもとまさき、よしかわまさと、ささきゆうきち、のむらみきひろ

(1 早大先進理工, 2 早大理工総研, 3 JST-CREST)

酒井 求¹, ○大嶋義和¹, 松方正彦^{1,2,3}

1. 緒言

天然ガスは, CH₄ を主成分とするエネルギー資源で, 供給安定性に優れている。一方で, CO₂ が高い割合で含まれるガス田では, 輸送する時のパイプラインの腐食, エネルギー密度の低下が起こることが問題視されており, CO₂ / CH₄ 分離技術の需要が高まっている。そこで, ランニングコストの低い膜分離法に注目した。その中で 12 員環 3 次元細孔を有する FAU 型ゼオライトに着目し, カチオン交換を行った FAU 膜における CO₂ / CH₄ 透過分離挙動の検討を行った。

2. 実験方法

Na-FAU 膜は, 種結晶を用いた二次成長法により合成を行った。dip coating 法により管状 α -アルミナ支持体上に種結晶を担持し, 所定のゲル組成 (80 Na₂O : 1 Al₂O₃ : 9 SiO₂ : 5000 H₂O) にて合成した。得られた Na-FAU 膜を種々の硝酸塩水溶液に浸漬することでカチオン交換を行った。得られたカチオン交換 FAU 型ゼオライト膜に対して CO₂ / CH₄ ガス透過分離試験を行った。ほぼ完全にカチオン交換できなかった膜についてはその交換率を下付きで表記した。

3. 結果および考察

各種カチオンにイオン交換を行った膜を用いて 313 K で CO₂ / CH₄ 透過分離試験を行った結果を Table 1 に示す。その中で Na-FAU, Rb_{0.19}Na_{0.81}-FAU 膜は CO₂ 透過度がそれぞれ $1.39 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, $1.60 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, 分離係数がそれぞれ 19.9, 16.0 となり高い CO₂ 透過度, 選択性を示した。それに対して, Li-FAU, NH₄-FAU, Ag-FAU は CO₂ 透過度は大きい分離係数はそれぞれ 3.55, 3.14, 3.46 であり, 低い選択性を示した。K_{0.80}Na_{0.20}-FAU, Mg-FAU, Ba_{0.58}Na_{0.42}-FAU の CO₂ 透過度は $3.23 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, $5.61 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, $6.56 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ となり CO₂ 透過性が低かった。このように各 FAU 膜の透過性, 分離性が異なるのは, 交換カチオンへの CO₂ 吸着選択性の違いに起因すると考えられる。

次に, CO₂ 高透過性, 選択性を示した Na-FAU, Rb_{0.19}Na_{0.81}-FAU 膜に関して温度依存性の評価を行った。その結果を Fig. 1 に示す。いずれの膜に関しても, 温度上昇に伴い CH₄, CO₂ の透過度は上昇するが CO₂ の透過度は 353 K と 373 K においてほぼ一定の値となり, 分離係数は減少した。低温時において高選択性を示したのは FAU 膜表面に吸着した CO₂ が CH₄ の透過を阻害したことにより起因すると思われる。高温になるにつれ CO₂ の拡散性の増加により透過度は上昇するが, 徐々に吸着量は小さくなると考えられる。それに伴い CH₄ の透過度は高温時, 拡散性の増加と吸着 CO₂ による阻害の軽減により上昇するため, 分離係数が下がったと推察される。以

上のことから Na-FAU, Rb_{0.19}Na_{0.81}-FAU 膜などは交換カチオンへの CO₂ の選択的吸着に起因して, 高い透過選択性を示したことが示唆された。

Table 1 CO₂ and CH₄ permeances and separation factors in ion-exchange FAU membranes at 313 K.

	Permeance / mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹		Separation factor / -
	CH ₄	CO ₂	CO ₂ / CH ₄
Li-FAU	1.02×10^{-7}	3.62×10^{-7}	3.55
Na-FAU	7.01×10^{-9}	1.39×10^{-7}	19.9
K _{0.80} Na _{0.20} -FAU	1.94×10^{-9}	3.23×10^{-8}	16.7
Rb _{0.19} Na _{0.81} -FAU	9.98×10^{-9}	1.60×10^{-7}	16
CS _{0.18} Na _{0.82} -FAU	1.68×10^{-8}	2.13×10^{-7}	12.7
NH ₄ -FAU	1.07×10^{-7}	3.71×10^{-7}	3.14
Ag-FAU	7.32×10^{-8}	2.55×10^{-7}	3.46
Mg-FAU	5.06×10^{-9}	5.61×10^{-8}	10.8
Ba _{0.58} Na _{0.42} -FAU	5.26×10^{-9}	6.56×10^{-8}	12.2

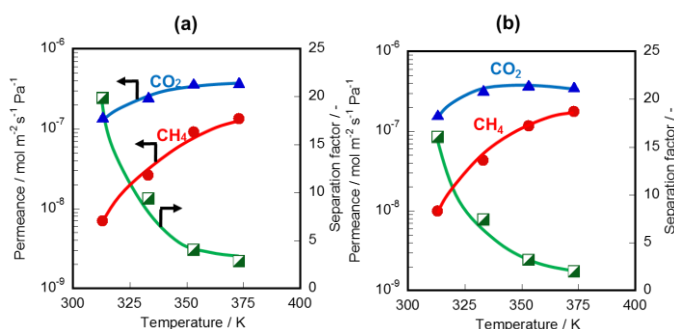


Fig. 1 Permeances of CO₂ and CH₄ and CO₂ / CH₄ separation factors for (a) Na-FAU membrane and (b) Rb_{0.19}Na_{0.81}-FAU membrane as a function of temperature.

4. 結論

カチオン交換を行った FAU 膜の CO₂ / CH₄ 分離挙動の検討を行い, 交換カチオンの違いにより透過性および CO₂ 選択性が大きく異なることが分かった。Na-FAU および Rb_{0.19}Na_{0.81}-FAU 膜は CO₂ 透過度がそれぞれ $1.39 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, $1.60 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$, 分離係数がそれぞれ 19.9, 16.0 で, 高透過性と高選択性を示した。また, これら 2 つの膜はいずれも温度上昇に伴い, CO₂ の吸着によって CH₄ の透過の阻害が軽減され, 分離係数が減少することが示唆された。

松方正彦, FAX : 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp
さかいもとむ・おおしまよしかず・まつかたまさひこ

(早大先進理工^A・早大理工総研^B・JST-CREST^C) 酒井求^A・○佐々木康人^A・飯島優貴^A・松方正彦^{*A,B,C}

1. 諸言

プロパン/プロピレンは比揮発度が小さいため、蒸留による分離には大きい段数および還流比が要求され、多くのエネルギーが消費されている。プロパンとプロピレンを気相で分離できる膜分離は省エネルギーな分離法として注目されている。当研究室では Ag-FAU 型膜を用いたプロパン/プロピレンの分離の結果から、プロピレンが優先的に膜に吸着しプロパンの透過を阻害するため、高いプロピレン透過分離性能を発揮することを見出した¹⁾。本研究ではカチオン交換 FAU 型ゼオライト膜に対し、定容法の吸着装置を用いてプロパン・プロピレンの吸着試験を非破壊で行ったので報告する。

2. 実験方法

FAU 型ゼオライト膜は、種結晶を用いた 2 次成長法にて多孔質管状 α -アルミナ支持体上に製膜した。種結晶を担持した支持体を所定の組成の合成溶液に浸漬させ、水熱合成法により支持体上に製膜した。得られた Na-FAU 型膜を硝酸銀水溶液に浸漬させ、カチオン交換を行うことにより Ag-FAU 型膜を得た。

吸着試験には、定容法の吸着装置(BELSORP-MAX)を用いた。前処理として 373 K、36 h 高温真空処理を行ない、プロパン・プロピレンのガス吸着測定を行なった。

3. 結果・考察

カチオン交換が FAU 型膜の C₃ 吸着特性に与える影響について検討した。Fig. 1 に、吸着温度 313 K における Na-FAU 型膜と Ag-FAU 型膜の C₃ 吸着等温線を示す。横軸を相対圧(p/p_s)、縦軸をゼオライト 1 g あたりの吸着体積($\text{cm}^3(\text{STP})\text{g}^{-1}$)とした。また、Table 1 に吸着等温線から算出した、透過試験と同じ圧力(101 kPa, プロパン: $p/p_s = 0.0725$ 、プロピレン: $p/p_s = 0.0619$)におけるプロパンとプロピレンの吸着分子数と、FAU のアクセス可能なゼオライト細孔容積に対する分子の占有体積の割合を示す。

Fig. 1 (a)から、Na-FAU 型膜に対して、プロピレンはプロパンに比べ低相対圧から吸着しており、全相対圧範囲で吸着量が大きくなっていることが分かる。このようにプロピレンが優先的に吸着した原因として、ゼオライト細孔内の Na カチオンと、プロピレンの π 電子との間で静電的な相互作用が働いたことが考えられる。Fig. 1 (b)から、Ag-FAU 型膜に対しても、プロパンに比べプロピレンが優先的に吸着しているが、Na-FAU 型膜よりもプロピレンが低相対圧で吸着し、等温線が急激に立ち上がっていることがわかる。これは Ag-FAU 型膜では静電的な相互作用に加え、プロピレンが吸着する際に π 電子を σ 型で Ag カチオンに電子供与し、同時にプロピレンの空の π^* 軌道に対し Ag カチオンの d 軌道の電子の逆供与を受ける配位結合による吸着をしたことが考えられる。

Table 1 から、Na-FAU 型膜を Ag 型にカチオン交換することによって、プロピレンの 1 ユニットセルあたりの吸着量、FAU 型膜のゼオライト細孔容積に対する体積占有率が大きく増加し、その増加量はプロパンよりも大きくなっていた。また、プロピレンは、Ag-FAU 型膜において、 $p/p_s = 0.0619$ で細孔容積の 9 割程度を占有し、ゼオライト細孔内では液体に近い状態で存在していることが示唆された。

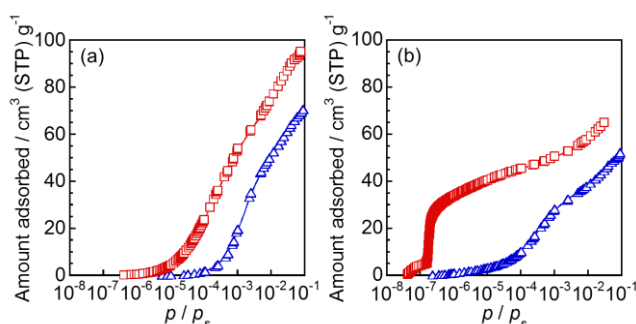


Fig. 1 Adsorption isotherms of propylene (□) and propane (△) on Na-FAU membrane (a) and Ag-FAU membrane (b) at 313 K.

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

	number of molecules adsorbed / u.c. ⁻¹		ratio of occupied volume to accessible volume of FAU / -	
	propane	propylene	propane	propylene
Na-FAU	40.7	55.4	0.476	0.715
Ag-FAU	46.5	63.3	0.606	0.880

4. 結論

カチオン交換が FAU 型膜の C₃ 吸着特性に与える影響について検討した。Na-FAU 型膜、Ag-FAU 型膜に対しプロパン・プロピレンの吸着試験を試みたところ、どちらもプロピレンを優先的に吸着したが、プロピレンと Ag カチオンが配位結合して吸着する Ag-FAU 型膜がより優先的にプロピレンを吸着することが分かった。また、プロピレンは $p/p_s = 0.0619$ で Ag-FAU 型膜のゼオライト細孔容積の 9 割程度を占有し、ゼオライト細孔内では液体に近い状態で存在することが示唆された。

*松方正彦, FAX : 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp
さかいもとむ・ささきやすひと・いいじまゆうき・まつかたまひこ

1) 伴野ら, 日本膜学会第 35 年会, P-15S, (2013).

*BEA 型ゼオライト膜の透過分離特性の検討

(早大先進理工^A・早大理工総研^B・JST-CREST^C)○酒井 求^A・
大嶋義和^A・佐々木康人^A・松方正彦^{A,B,C}

1. 諸言

これまでに、種結晶を用いた 2 次成長法によって、有機構造規定剤を含まない*BEA 型ゼオライト膜の調製法を報告した¹⁾。得られた*BEA 膜は、結晶間空隙が少なく、高い分子ふるい作用を有していた。

本研究では、有機構造規定剤を含まない*BEA 膜が比較的小さい Si/Al 比 (= 5) を有することに注目し、種々の分離系に対する*BEA 膜の透過分離特性を検討した。

2. 実験方法

*BEA 膜は管状 α -alumina 支持体上に種結晶を用いた 2 次成長によって調製した。種結晶は dip coating 法によって支持体表面に担持した。その後、有機構造規定剤を含まない合成溶液($100\text{SiO}_2:1\text{Al}_2\text{O}_3:30\text{Na}_2\text{O}:2000\text{H}_2\text{O}$)²⁾を用いて、443 K で水熱処理することで結晶化を行った。

*BEA 膜について、水/イソプロピルアルコール(IPA)、ベンゼン/シクロヘキサン蒸気透過分離試験を行った。

3. 結果・考察

Fig. 1 に*BEA 膜の水/IPA 蒸気透過分離試験結果を示す。原料として水/IPA = 45 /55 kPa の混合蒸気を供給し、各成分の透過度の温度依存性を調べた。その結果、383 K における水の透過度は $8.8 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であり、温度上昇と共に減少する傾向を示した。一方、383 K での IPA の透過度は $9.1 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ であり、その値は温度上昇に伴い増加した。このように、高温ほど分離係数が下がる挙動より、水を吸着して IPA の透過を阻害することで選択性を発現したと考えられる。しかし、親水性膜としては比較的 Si/Al 比 (= 5) が大きいこと、また細孔が大きく (約 0.66 nm) 水分子 (0.28 nm) 吸着後も IPA (0.43 nm) が透過可能であることから、その選択性は低かったと推察される。

次に、Fig. 2 にベンゼンとシクロヘキサンを 50kPa ずつ膜に供給した際の蒸気透過分離試験結果を示す。また、ベンゼン、シクロヘキサン単成分での結果を併せて示す。単成分でのベンゼンおよびシクロヘキサンの透過度には大きな違いはないが、2 成分系ではシクロヘキサンの透過度のみが大きく減少した。また分離係数は 423 K から 448 K にかけて上昇し、その後 523 K まで減少し続けた。このことから、ベンゼンの優先的な吸着によりシクロヘキサンの透過が強く阻害されていると推察した。水/IPA 系と違い、ベンゼンは分子径が大きい (0.59 nm) ため、*BEA の細孔にベンゼンが吸着していた場合、シクロヘキサン (0.60 nm) は透過することが困難であると考えられる。

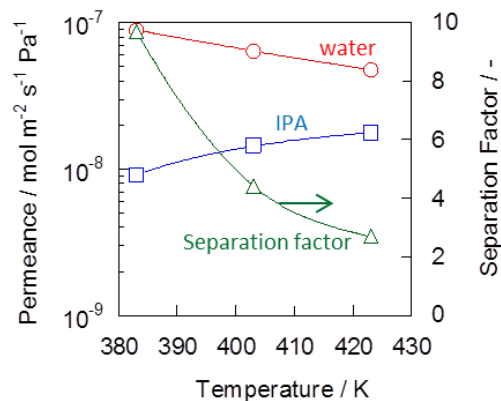


Fig. 1 Temperature dependencies of water and isopropyl alcohol permeance.

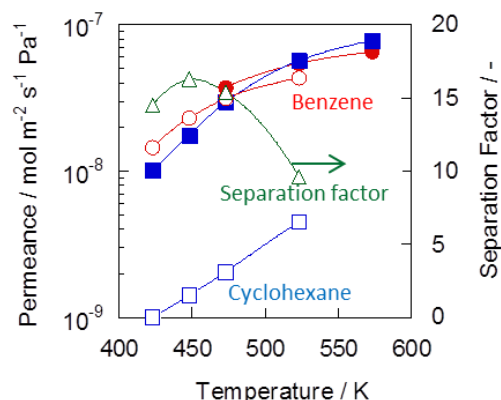


Fig. 2 Temperature dependencies of benzene and cyclohexane permeance. Open symbols; binary system, solid symbols; unary systems.

4. 結論

有機構造規定剤を含まない条件で調製した*BEA 膜について、その透過分離特性を検討した。

*BEA 膜は水/IPA 系、ベンゼン/シクロヘキサン系において、透過分子の優先的な吸着による分離挙動を示すことが示唆された。

引用文献

- 1) 酒井ら, 化学工学会第 46 回秋季大会, Q306, 2014.
- 2) T. Okubo et al., *Chem. Asian J.*, **5** (2010) 2182-2190.

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

さかいもとむ・おおしまよしかず・ささきやすひと・まつかたまさひこ

1. 緒言

種々の環境問題への対応にむけて、より低環境負荷でかつ高性能な分離・濃縮技術が必要とされている。無機多孔体を利用した分離・濃縮技術は、ゼオライトを中心に積極的に取り組まれてきており、ガスや液体の分離においてゼオライト膜を利用した研究が盛んに進められている。これはゼオライトがもつ数Å～数 nm のマイクロ細孔を有効利用し、ゼオライト表面の親和性とマイクロ細孔による分子篩い作用により、分子レベルでの選択分離を行うものである。これらのゼオライト膜は、高い選択性と分離係数を示すことが一般に知られている。しかし、その絶対的な分離量、あるいは透過流量は限られており、さらに機能性を高めた分離・濃縮技術の開発が必要とされている。

分離・濃縮において、ゼオライトは一般的に薄膜で用いられることが多い。これはゼオライトが難焼結性であり、大型の部材とすることが困難であるためである。そのため、アルミナ多孔体などの表面に成膜されて用いられる。また、顆粒状やペレット状で利用されるゼオライトは、粉末試料を結合材や添加剤を用いて成型したものであり、それらの影響を無視できない。従って、機能生成を高めるためにはより不純物量が少ないゼオライトの構造体が必要である。

演者らのグループでは、ゼオライトのバルク体構造をワンポットの水熱合成で行えることを見出し[1]、得られたゼオライトバルク体の応用研究を行ってきた。本講演では、それらの研究の中で見出されたガス分離性能について報告する。

2. 実験方法

出発原料にはコロイダルシリカ(スノーテックス 40, 日産化学工業製), 水酸化ナトリウム(ナカライテスク製), アルミン酸ナトリウム(関東化学製), テトラプロピルアン

モニウムヒドリド(TPAOH)溶液(ALDRICH 製), および超純水を用いた。仕込み組成を, $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{TPAOH} : \text{NaOH} : \text{H}_2\text{O} = 1 : 0.02 : 0.07 : 0.30 : 19.25$ とし、テフロン内筒式のステンレス製圧力容器に仕込み、 200°C で5日間水熱処理した。水熱処理後の試料は、水洗されて、乾燥、および 600°C の熱処理によるテンプレート除去を経て、バルク状の ZSM-5 ゼオライトが得られた。

得られたゼオライトバルク体は、ディスク状(直径 10mm, 厚さ 3mm)に機械加工された。この試料を用いて種々の有機物水溶液から発生するガスの分離・濃縮性能を評価した。評価装置(蒸気透過法)の模式図を Fig.1 示す。分離・濃縮対象となる水溶液を 40°C に保持し、発生するガスは真空ポンプで吸引される。その経路の途中に保持されたゼオライトバルク体で分離・濃縮が生じ、透過ガスは冷却トラップで全て回収された。回収液はガスクロマトグラフ(GC-14, 島津製)で評価された。

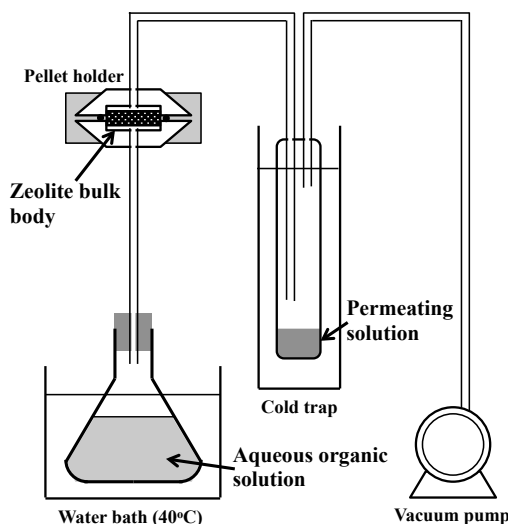


Fig.1 Schematic diagram of the gas separation device

3. 結果と考察

得られたゼオライトバルク体の XRD パターンを Fig.2 に示す。結晶相として、主相の ZSM-5 である MFI 型ゼオライトの回折ピークと石英のピークが観察された。これら

の回折強度から定量分析を行ったところ、ZSM-5、石英、および非晶質シリカがそれぞれ、78, 12, 10 mass%であった。ZSM-5 含有量は 8 割程度であったが、BET 比表面積は 400 m²/g 以上であった。従って、ゼオライト表面の不純物相による表面被覆はわずかであることが示唆された。

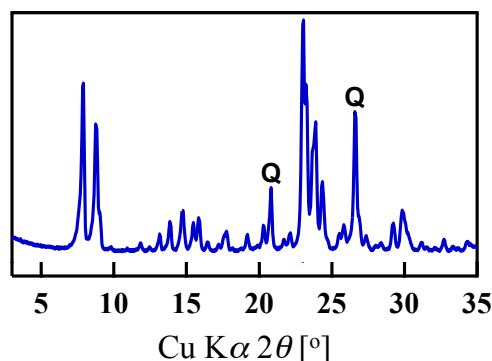


Fig.2 XRD pattern of ZSM-5 bulk body (Q: quartz)

有機物水溶液から発生するガスの分離・濃縮について、本稿では 5 mass%エタノール水溶液に関する結果について記述する。真空ポンプの排気量を調整し、アスピレーターレベルの真空度である約 5 kPa で分離・濃縮した結果を、同条件で行なわれた既報の膜状試料の浸透気化法による結果とあわせて図3に示す。

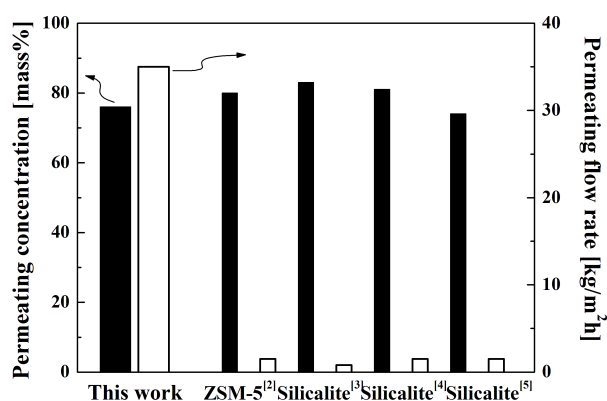


Fig.3 Permeating concentration (black bar) and permeating flow rate (white bar) of gas separation by ZSM-5 bulk body together with those by previous works

本研究のゼオライトバルク体の透過濃度は 76 mass% で、透過流量は 35 kg/m²h であった。これに対して、ZSM-5 と Silicalite の膜を利用した既報の結果は、透過

濃度が 74~83 mass%で、透過流量は 0.8~1.5 kg/m²h であった。従って、本研究のゼオライトバルク体は、透過濃度が既報の膜材料と同程度の約 80 mass%であるにもかかわらず、透過流量が約 35 倍という桁違いに分離・濃縮性能が高い材料であることが明らかになった。多孔体に関する一般的な議論では、100 nm よりも大きな細孔ではクヌッセン拡散の影響も限りなくゼロとなるために単なる分子拡散が生じる。このため、分離現象や濃縮現象は生じないと考えられている。これに対して本研究で示された結果は、8 μm というおよそ分離・濃縮には不向きなマクロ細孔を有する多孔体であっても分離・濃縮現象を発現することを示している。この分離・濃縮メカニズムの詳細はまだ明らかではないが、透過するガス成分と多孔体表面との間の相互作用が影響していると推察される。

4. まとめ

ワンポットの水熱合成で得られたゼオライトバルク体を用いて、エタノール水溶液の分離・濃縮性能を評価したところ、本バルク体が既報のゼオライト膜を凌駕する高い性能を示すことが明らかになった。

参考文献

- 1: E. Igi *et al.*, *Chem. Lett.*, **41**, 1414 (2012).
- 2: M. Weyd *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **307**, 239 (2008).
- 3: X. Lin *et al.*, *AIChE J.*, **49**, 237 (2003).
- 4: X. Lin *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4069 (2003).
- 5: V. Sebastian *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **355**, 28 (2010).

* 亀島欣一: FAX 086-251-8907

E-mail ykameshi@cc.okayama-u.ac.jp

かめしま よしかず, いぎ えいさく, ささき あやか, にしもと しゅんすけ, みやけ みちひろ

アルカリ溶融反応を利用したパーライト砕石微粒分からの フォージャサイト型ゼオライトの合成

(千葉大院工^A・太平洋セメント^B)○和嶋隆昌^{A*}・今井敏夫^B・佐野奨^B・神谷隆^B・高野博幸^B

1. 緒言

資源の有効利用・再資源化は21世紀において重要な課題である。近年、循環型社会形成推進基本法や資源の有効利用を促進するための各種政省令が制定され、砕石業でも、粗砕・分級・洗浄や焼成・加工後に発生する微粒分を地盤改良材や河床材など土木工学分野に利用すべく研究・開発が行われている。しかしながら、土木工学分野の利用のみでは限りがあるため、新たな有効利用方法の開発が望まれている。著者は、アルカリ溶融処理を行って砕石微粒分の結晶相を可溶相へ転換した前駆体を調製することで、ゼオライトを含む機能性材料を合成することに成功している^{1,2)}。ゼオライトは特有の細孔サイズと大きな表面積により分子篩、吸着剤、触媒など幅広い利用が可能な機能性材料であり、砕石微粒分から高機能ゼオライト材料を合成できれば、新たな有効利用ルートとして期待できる。本発表では、砕石微粒分から機能性材料であるフォージャサイト型ゼオライトを合成するプロセスの開発を指向し、プロセスにおいて重要となる溶融処理に関して検討した結果を報告する。

2. 試料および実験方法

実験には、日本国内の鉱山から発生した粒径 1.2 mm 以下のパーライト砕石微粒分を用いた。蛍光 X 線分析装置(XRF)(Primini, Rigaku)にて測定した砕石微粒分の化学組成は SiO_2 : 73.7 %, Al_2O_3 : 14.7 % を主成分としていた。実験は以下に行った。原料 10 g と水酸化ナトリウム粉末 10 g を乳鉢にて粉碎・混合した。混合物は SUS304 坩堝に入れ、300 °C、350 °C、400 °C のいずれかに設定し設定温度に達した電気炉に投入した。投入後、所定時間(0 - 1 h)経過後に坩堝を取りだし自然放冷することで各溶融温度、溶融時間における溶融屑を得た。各溶融屑 0.2 g を 10 mL の蒸留水に添加して室温で 24 時間振盪することで前駆体を作成し 100 °C の油浴中で 6 h 加熱し濾過・乾燥することで生成物を得た。原料、溶融屑、前駆体、生成物の鉱物組成は粉末 X 線回折装置(XRD) (Ultima IV, Rigaku)を用いて同定を行った。また、各試料 0.1 g を 10 mL の 1 M HCl 溶液に添加し室温にて 24 時間振盪した後、液中に溶解した Si, Al 濃度を測定し各溶融屑の溶解性を調べた。溶液中の

Si, Al 濃度は高周波誘導結合プラズマ発光分光装置(ICP-AES) (SPS 5510, SII Nanotechnology)を用いて測定した。

3. 実験結果と考察

すべての条件で砕石微粒分からフォージャサイト型ゼオライトの生成が確認された。代表的な例として 300 °C で 20 min の溶融処理を行った場合の鉱物相の変化を Fig. 1 に示す。原料は非晶質であるがアルカリ溶融処理によりケイ酸ナトリウム、アルミノケイ酸ナトリウムなどのアルカリ塩が生成し、砕石微粒分ではほとんど確認されなかったケイ素とアルミニウムの溶解度が、溶融屑では Si: 3.1 mmol/g, Al: 0.77 mmol/g まで増加した。また、溶融屑を蒸留水中で攪拌し生成した前駆体は非晶質であり溶解度も Si: 4.11 mmol/g, Al: 1.42 mmol/g と溶融屑に比べて高く溶解性の高い Si, Al が濃縮された物質になっている。最終的に前駆体を 100 °C で 6 h 加熱し生成した生成物はフォージャサイト型ゼオライトを含む物質となった。

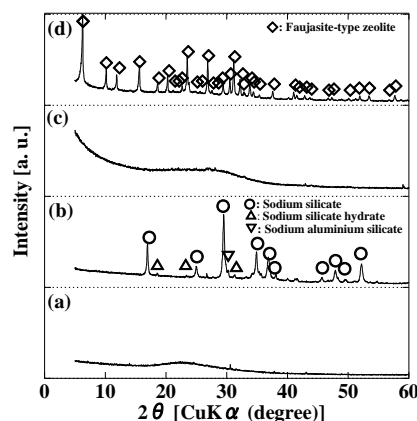


Fig. 1 XRD patterns of (a) raw material, (b) fused material, (c) precursor and (d) product.

4. 結言

アルカリ溶融処理を施すことでパーライト砕石微粒分からフォージャサイト型ゼオライトを生成できることがわかった。

*和嶋隆昌(wajima@tu.chiba-u.ac.jp, Fax: 043-290-3507)
(わじま たかあき・いまい としお・さの すずむ・かみや たかし・たかの ひろゆき)

SAPO-5 における酸点の量とその結晶内分布

(産総研) ○小平 哲也, 池田 卓史

【序論】我々は種々の半導体物質を $\text{AlPO}_4\text{-5}$, SAPO-5, mordenite (MOR) に導入することを試みてきた。例えば Te では骨格の化学組成及び交換性陽イオン種に吸着量が依存し、吸着量は $0 \sim \text{AlPO}_4\text{-5} \ll \text{SAPO-5} < \text{H-MOR} < \text{Na-MOR}$ と変化することを見いだした。[1]

SAPO-5 では、H-MOR と同様に固体酸点が Te の吸着点であるとすれば、この吸着特性を上手く説明できる。換言すれば、Te が吸着する箇所には固体酸点があり、Te の吸着による結晶の着色により酸点の分布が可視化できることを見いだした。その結果、単結晶 SAPO-5 では酸点は（空間分解能 500 nm において）結晶に均一に分布していた。

さて、局所構造に目を向けると SAPO における酸点の発現は、1) P 原子が Si 原子に置換される(P→Si) こと、または、2) アルミノケイ酸塩(A-S)領域の存在の二通りの方法により生じる [2,3]。本発表では、AFI 骨格中の Si 分布を主題に、骨格の化学組成と酸点量の相関、SAPO-5 の結晶生成条件、有機構造指向剤(OSDA)との関係を既報のデータを基に再考察する。

【考察】SAPO-5 の骨格化学組成を $\text{Al}_a\text{Si}_b\text{P}_c\text{O}_{48}$ と表記すると、 $a+b+c=24$ 、 $a/c>1$ となる。参考文献[2]の骨格化学式を導出すると表 1 の $a-i$ となる。なお、試料 b の Al 量は過大に評価されていると思われる。

さて、試料 $b-e, g, i$ は酸点量が NH_3 吸着法(373 K)により評価されている。その結果を単位胞あたりで表し、化学式の b 及び $a-c$ の値と併せてプロットすると図 1 A になる。

表 1 SAPO-5 の骨格化学組成とその合成に必要な OSDA.

No.	$\text{Al}_a\text{Si}_b\text{P}_c\text{O}_{48}$			OSDA	Ref.
	a	b	c		
a	12.09	0.05	11.86	Triethylamine ((C_2H_5) $_3\text{N}$)	[2]
b	13.11	0.24	10.65		
c	12.07	0.43	11.50		
d	11.97	0.62	11.40		
e	12.05	0.79	11.16		
f	12.00	0.89	11.11		
g	12.15	1.01	10.85		
h	11.97	1.06	10.98		
i	11.95	1.08	10.97		
j	12.0	0.2	11.8	Cyclohexylamine ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NH}_2$)	[3]
k	10.6	3.6	9.8		
l	10.3	4.6	9.1		
m	9.4	6.7	7.9		

と図 1 A になる。 b と $a-c$ は試料 b を除き比較的良好一致を見る。酸点量は b の直線より若干低く、 $b/(a+b+c)$ の増大に伴い、次第に直線 b から離れていく。文献 [2] によれば、 $b/(a+b+c)>0.02$ にて A-S 領域が発現していると述べている。し

かし、 $\text{AlPO}_4\text{-5}$ では $a=c=12$ であり、試料 $a-i$ の SAPO-5 の a, b, c 間の関係は $a \sim b+c \sim 12$ と表記でき、むしろ P→Si の置換がこの Si 量領域で起きていると言える。 NH_3 吸着の結果との不一致は酸点量が過小評価されている可能性がある。

一方、図 1B は高 Si 置換型の試料 $j-m$ [3] を同様にプロットした。 $a-c$ は b よりもかなり小さく、また試料 j (P→Si の置換型)を除き、表 1 に示されるように $a<12$ である。即ち、Al, P 原子共に Si 原子に置換されている。事実、 ^{29}Si mas-NMR により A-S 領域の存在が確認されている[3]ことと矛盾しない。

さて SAPO-5 の合成で、triethylamine を OSDA とし

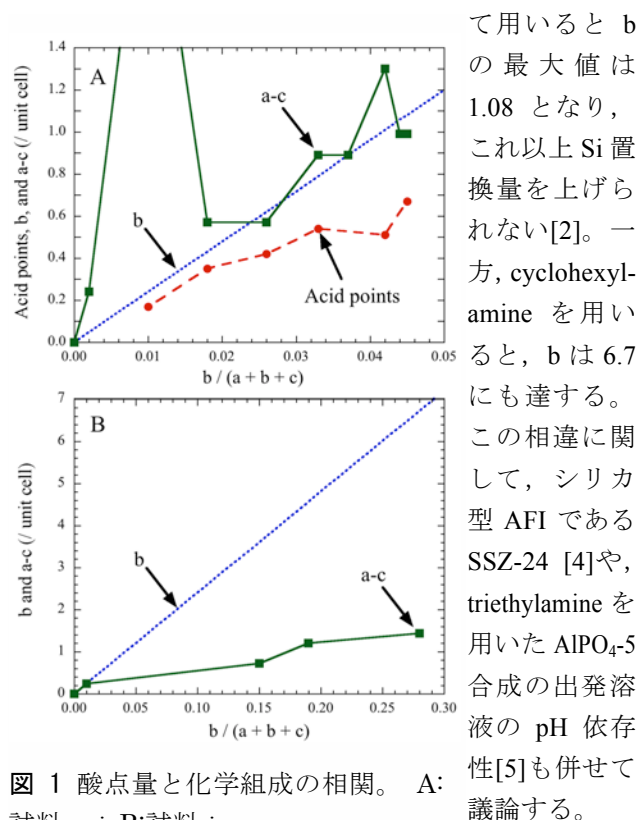


図 1 酸点量と化学組成の相関。A: 試料 $a-i$, B: 試料 $j-m$ 。

参考文献

- [1] T. Kodaira and T. Ikeda, *Dalton Trans.* **43**, 13979 (2014).
- [2] T. Masukawa *et al.*, *Zeolites* **18**, 10 (1997).
- [3] J.A. Martens *et al.*, *J. Catal.* **126**, 299 (1990).
- [4] R. Bialek *et al.*, *Zeolites* **11**, 438 (1991).
- [5] T. Kodaira *et al.*, *MMM* **162**, 31 (2012).

*小平 哲也, kodaira-t@aist.go.jp

こだいら てつや, いけだ たくじ

単結晶 X 線構造解析による

2,2'-ビピリジン導入 Co-X ゼオライトの評価

(防衛大応化) ○後藤秀和・西宏二*・横森慶信・神谷奈津美

1. 緒言

supercage に固定された遷移金属錯体の構造、触媒機能については多くの研究がある。遷移金属の 2,2'-bipyridine (bpy) 錯体は supercage の骨格により立体構造に制限を受け、bpy 分子が歪曲する、或いは遷移金属との結合距離が短縮し、高スピン状態(HS)ではなくなる等の結果が報告されている^{1, 2)}。そこで本研究では、supercage 内における遷移金属錯体の bpy 配位構造を明らかにするため、ship-in-bottle 法を用いて supercage 内に $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を固定した X 型ゼオライトの単結晶 X 線構造解析を行った。

2. 実験方法

既報³⁾に基づき結晶径 0.08 mm の Na-X を水熱合成した。Co-X は Na-X を 80℃ の 0.05 M-CoCl₂ 水溶液に 3 時間含浸し、水洗後回収して得た。

Co-X 結晶 1 つを毛細管内に固定し、150–350℃ で排気乾燥した後、①bpy 蒸気を 100–350℃ で導入した。次に、錯体を形成していない bpy 等を除去するために②150–350℃ で排気乾燥した。①、②を 0 回–数回行った試料について単結晶 X 線構造解析(MoK α , CCD SMART APEX II; Bruker axs)を行った。

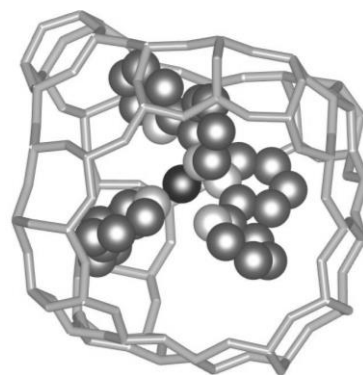
同条件で bpy を導入した粉末試料の IR 測定を真空ライン内で行い、bpy が Co²⁺ と錯体を形成していることを確認した。

3. 結果及び考察

X 型ゼオライトは近似的に $Fd-3m$ の構造を持つが、bpy 吸着後の結晶では $Fd-3m$ の空間群では収束しなかった。そのため、 $Fd-3m$ の subgroup に属する空間群のうち、消滅側から可能性のある空間群について解析を行い、比較的収束をみた 6 種類の空間群について詳細に構造解析を行った。

Table 1 より、空間群 $R3$ で R 値、 S 値とも最良の結果を得た。現在までの $R3$ の構造解析結果で得られたスーパーケージと $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体の構造を Fig. 1 に示した。

Fig. 1 は supercage 中央に Co²⁺ が存在し bpy が 8 面体配位をしている。Co–N の結合距離は最短で 2.12 ± 0.09 Å であり、これは HS の配位構造に相当する。

Fig. 1 supercage 内 $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体の構造(空間群 $R3$)

一方で、bpy の 2 つのピリジン環は歪んでおり、同一平面上には存在しない。これは、FAU 骨格との相互作用により bpy 配位子の立体構造が制限を受けていると考えられる。同時に、bpy 環の振動に相当する 1350–1500 cm⁻¹ の IR 吸収が構造に制限を受けて、高波数側へシフトしている現象とも対応しており⁴⁾、これにより配位子場の対称性が減少していると考えられる。以上のことから、supercage 内で $[\text{Co}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 錯体が特殊なスピン状態となる現象は、歪曲した bpy により配位子場の対称性が減少したことに因るものであると考えられる。

1) S. K. Tiwary *et al.*, *Inorg. Chem.*, **1998**, 37, 5239.2) Y. Umemura *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 647.3) J. Warzywoda *et al.*, *J. Crystal Growth*, **1999**, 204, 539.4) R. Vijayalakshmi *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2008**, 111, 449.

* 西 宏二 e-mail: knishi@nda.ac.jp

ごとう ひでかず・にし こうじ・よこもり よしの
ぶ・かみや なつみ

Table 1 6 種類の空間群の解析結果

晶系	空間群	反射数	R 値(%)	S 値
三斜	$P-1$	13929	16.2	1.73
単斜	$C2/m$	7235	10.7	1.45
単斜	$C2/c$	6992	12.2	1.72
斜方	$Imma$	3751	12.0	1.74
正方	$I4_1/amd$	1879	11.5	1.87
三方	$R3$	9336	10.4	1.34

Pr³⁺を内包した MSE 型 AI-YNU-3 の粉末 X 線回折 & HAADF-STEM による結晶構造解析

産総研^A、横国大院工^B○池田卓史^A・日吉範人^A・稲垣怜史^B・西田祐二^B・窪田好浩^B

1. 緒言

アルミノシリケートゼオライト中における Al 原子の分布解明は、ゼオライトの構造研究における最も古くからある課題である。これにより、吸着能、触媒能、イオン交換能などといった主たる物性の解明に大きく役立つと期待される。これまで、結晶学的方法として中性子回折を使うことで Al の分布の特定が試みられているが、高シリカで僅かな Al 原子しか含まない試料では、回折法による平均構造だけで特定することは困難であった。近年、稲垣らは常磁性元素を多孔体の細孔内に導入させ、常磁性緩和促進[1]を用いた ²⁷Al MAS NMR 測定から Al 分布の特定を試みている[2]。この方法では、常磁性イオン周辺にある元素に対して NMR 信号の縦緩和ないし横緩和が促進されるため、それらのスペクトル強度が減衰する。このため、予め常磁性イオンの分布を知っていることが Al 分布の推測には必要不可欠である。本発表では、MSE 型 AI-YNU-3[3]について Pr³⁺でイオン交換した試料を調製したものについて、粉末 X 線回折および HAADF-STEM による構造解析を行ったので報告する。

2. 実験

文献[3]に基づいて合成した AI-YNU-3(Si/Al = 7.4, K/Al = 0.58)に Pr(NO₃)₃・6H₂O によるイオン交換を3回実施して、Pr-AI-YNU-3(K/Al = 0.33, Pr/Al = 0.11)を得た。次に、透過型粉末 XRD 測定(Bruker D8 Advance, λ = CuKα₁)で得た強度データを使ってリートベルト解析(RIETAN-FP)を行った。また球面収差補正器を用いた HAADF-STEM(JEOL JEM-ARM200F)による原子分解能レベルでの直接観察および固体 NMR による局所構造評価を併せて行った。なおX線構造解析では、予め 350℃で真空脱気した試料を、室温及び 350℃で測定した2つのデータを用いた。Pr³⁺カチオンの含有量は僅少だが重元素であるため検出可能であると推測された。

3. 結果および考察

まず AI-YNU-3 の構造解析から3つの K サイトを判明した。占有率の高い順に、細孔壁から離れた site I、10-ring 窓の中心である site II、同形の MCM-68 や YNU-2 における OSDA が収まる cavity の中の site III となった(図1)。総 K イオン数は 5.8 atom/u.c.と見積もられ、組成分析の結果より少なく見積もられた。AI-YNU-3 には MSE 相の他に、CHA 相(5 wt%程度)および orthoclase(正長石, KAlSi₃O₈) (5-10 wt%)を含んでいることが明らかとなった。組成の不一致は、これら副生成物の影響が考えられる。一方 Pr-AI-YNU-3 では、Pr³⁺カチオンサイトは AI-YNU-3 とほぼ同じ位置であった。STEM 像からは T サイトが明瞭に観察されたとともに、site I&II の Pr イオンが検出された(図2)。また加熱脱水することで、各サイトの占有率が変化することが示唆された。

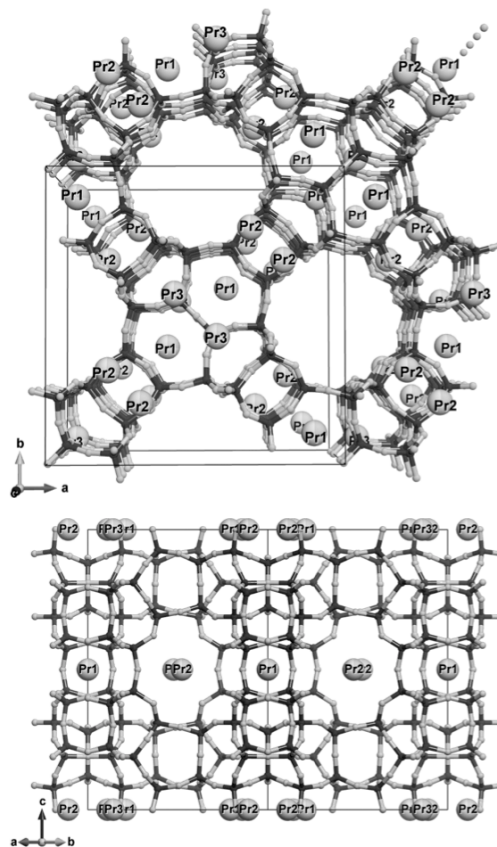


図1. Pr-AI-YNU-3 の結晶構造モデル

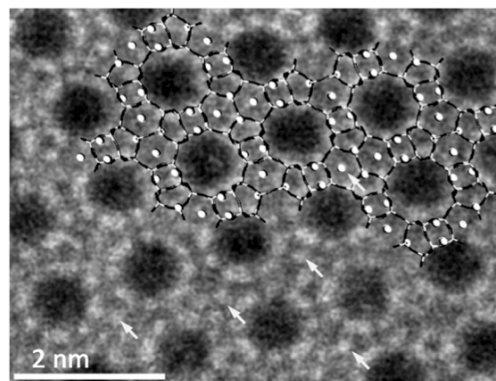


図2. Pr-AI-YNU-3 の STEM 像 (矢印は Pr サイト)

参考文献

- [1] I. Solomon, *Phys. Rev.* **99**, 559 (1955).
- [2] 稲垣ら, 第 30 回ゼオライト研究発表会予稿集, C26 (2014).
- [3] S. Inagaki et al., *Chem. Eur. J.* **19**, 7780 (2013).

*池田卓史 FAX: 022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・ひよし のりひと・いながき さとし・にした ゆうじ・くぼた よしひろ

Pr³⁺の常磁性を活用した ²⁷Al MAS NMR 測定による Al-YNU-3 の四配位 Al の構造解析

(横国大院工^A・産総研^B)○稲垣怜史^{A*}・池田卓史^B・日吉範人^B・西田祐二^A・
トウアンシャヒラー^A・高野美育^A・坪井靖之^A・川村出^A・内藤晶^A・窪田好浩^A

1. 緒言

NMR 測定では、常磁性をもつ化学種(Cu²⁺, Pr³⁺, NO・など)が共存していると観測核のスペクトルが変化することが知られている¹⁾。例えば、希土類金属イオン交換したゼオライト Y では、希土類金属イオンの常磁性によって ²⁷Al 核の横緩和(T₂)が促進され、ピークのブロードニングまたは消失が起こることが報告されている²⁾。また我々のグループでは Cu²⁺などの常磁性金属イオンによって ²⁹Si 核の縦緩和(T₁)を選択的に促進することで、多孔質シリカ材料の ²⁹Si DD MAS NMR 測定を迅速化できることを報告した^{3,4)}。

我々は FAU 型ゼオライトを原料とした水熱転換法にて MSE 骨格をもつアルミノシリケートを合成できることを見出し、これを YNU-3 と名付けた⁵⁾。本研究では、Pr³⁺の常磁性を活用して YNU-3 ゼオライトの四配位 Al の構造解析を試みた。

2. 実験

既報⁵⁾に従って MCM-68 および YNU-3 を水熱合成した後、650°C で焼成して構造規定剤を除去した。Pr(NO₃)₃ 水溶液にゼオライトを混合し、80°C で 12–16 時間処理することで、Pr³⁺イオン交換したゼオライトを調製した。イオン交換処理を繰り返すことで Pr³⁺のイオン交換率の異なる試料を得た。²⁷Al direct-excitation (DE) MAS NMR 測定には AVANCE III (Bruker, 600 MHz) を使用し、MAS 速度 13 kHz, 繰り返し時間 0.5 s で 1024 回積算した。

3. 結果・考察

YNU-3 の透過型粉末 XRD 測定に基づくリートベルト解析を行ったところ、YNU-3 には MSE 相の他に、CHA 相 (4–7 wt%) および orthoclase (正長石, KAlSi₃O₈) (8–13 wt%) を含んでいることが明らかとなった⁶⁾。本稿ではこの混合物を引き続き YNU-3 と呼ぶ。

次に調製した MCM-68 および YNU-3 のバルクの Si/Al 比 (ICP-AES) はそれぞれ、10.5, 7.2 であった。²⁹Si DD MAS NMR スペクトルの Q⁴(nAl) (n = 0, 1, 2) のピーク面積比から算出した骨格内 Si/Al 比は MCM-68 で 12.2, YNU-3 で 7.4 となり、バルク組成と概ね一致した。

MCM-68 および YNU-3 の ²⁷Al DE MAS NMR スペクトルを Fig. 1 に示す。約 50–60 ppm の範囲に現れるピークは四配位 Al に帰属できる。MCM-68 では 54 ppm 付近にのみピークが観測された (Fig. 1e)。これに対して YNU-3 では 54 ppm 付近のピークに加えて、59 ppm 付近にもピークが現れた (Fig. 1a)。

次に Pr³⁺イオン交換処理した MCM-68 (Pr³⁺/MCM-68) では、Pr³⁺量が増えるにつれて、54 ppm 付近のピーク強度が減少していった (Fig. 1e–h)。これは Pr³⁺の常磁性によって ²⁷Al 核の横緩和が促進されたためと考えられる。一方、Pr³⁺/YNU-3 では Pr³⁺量の増加とともに 54 ppm 付近の

ピーク強度は減少するものの、59 ppm 付近のピーク強度はほとんど変化が見られなかった (Fig. 1a–d)。

常磁性イオンの観測核への常磁性緩和効果はそれらの原子同士の距離の 6 乗に反比例することが一般的に知られている¹⁾。Pr³⁺/YNU-3 のリートベルト解析では、Pr³⁺は YNU-3 のミクロ孔内で 3 種のイオン交換サイトに分布していることがわかった⁶⁾。MSE 骨格の 8 種の T サイトのうち (Fig. 2), T1, T3, T8 サイトに Pr³⁺が近接していると推定でき、これら 3 種以外の T サイトが 59 ppm のピークに帰属できる可能性がある。一方、YNU-3 に含まれる chabazite (59 ppm, measured) ないし orthoclase (60.3 ppm, predicted)⁷⁾の四配位 Al が、YNU-3 で現れる 59 ppm 付近のピークに帰属される可能性もありうると考えている。

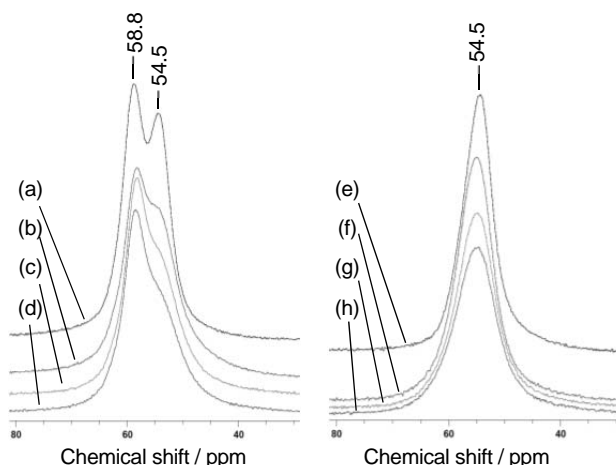


Fig. 1 ²⁷Al DE MAS NMR spectra of (a–d) YNU-3 and (e–h) MCM-68. Samples were (a, e) unexchanged, and Pr³⁺-exchanged for (b, f) 1, (c, g) 2, and (d, h) 3 times.

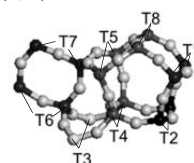


Fig. 2 Illustration of 8 kinds of tetrahedral sites in the MSE framework.

- 1) V.I. Bakhmutov, *Chem. Rev.*, 111, 530 (2001)
- 2) J.G. Nery *et al.*, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 41, 281 (2000)
- 3) S. Inagaki *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 13523 (2013)
- 4) 稲垣ら, 第29回ゼオライト研究発表会予稿集, B23 (2013)
- 5) S. Inagaki *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 19, 7780 (2013)
- 6) 池田ら, 第30回ゼオライト研究発表会予稿集, C25 (2014)
- 7) L. Sánchez-Muñoz *et al.*, *Am. Mineral.*, 98, 2115 (2013)

稲垣怜史, sinagaki@ynu.ac.jp

いながきさとし・いけだたくじ・ひよしのりひと・にしたゆうじ・トウアンシャヒラー・たかのみく・つばいやすゆき・かわむらいずる・ないとうあきら・くぼたよしひろ

(岐大院工^A・岐大工^B・岐阜大生命セ^C)○河村亮宏^A・宮本学^B・上宮成之^B・近江靖則^{C*}

1. 緒言

ゼオライトは固体酸性能を有し、固体酸触媒として広く利用されている。ゼオライトの触媒活性は骨格内 Al 分布および Al 量によって影響を受けることが知られている。本研究では、工業的に重要であり、強い酸性質を持つ TON 型ゼオライトを用い、実験及び量子化学計算により TON 型ゼオライトの Al 分布に及ぼす有機テンプレート影響について検討した。また有機テンプレートの違いによる Al の安定性を酸処理による脱 Al 挙動より評価した。

2. 実験

TON 型ゼオライトは有機テンプレートとして n-BuOH(BuOH), 1,6-diaminohexane(DAH), 1-ethylpyridiniumbromide (EtPyBr) を、アルカリ源として KOH または NaOH を用い、 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{SDA}:\text{MOH}:\text{H}_2\text{O} = 1 : 0.014\sim0.007 : 0.6\sim0.3 : 1\sim0.3 : 40$ となるように水性ゲル混合物を調製した^{1,2)}。合成温度 150~160°C、合成日数 3 日間水熱処理した。BuOH と DAH は攪拌条件下で、EtPyBr は静置条件下で行った。なお DAH と EtPyBr は不純物の生成を抑制する為に種結晶として BuOH で合成したサンプルをシリカに対し 3wt% 添加した。

TON 型ゼオライトの脱 Al は、TON 型ゼオライトに硝酸(HNO_3)を加え、静置条件下、160°C、所定の時間処理した。得られたサンプルは、XRD、窒素吸着、SEM、XRF、 ^{27}Al MAS, MQ/MAS NMR および ^{29}Si CP/MAS NMR を用いて評価した。詳細な Al 分布を理論的に検討するため、密度汎関数法理論に基づいた量子化学プログラム DMol3 を用いて行った。

3. 結果と考察

いずれの有機テンプレートを用いても TON 型ゼオライトを単一層で得る事に成功した。Table 1 に得られた TON 型ゼオライトの物性値を示す。BET 比表面積を比較したところ、BuOH を用いた場合、著しく低かった。これは電荷補償の K^+ イオンが外表面に多く存在している為、細孔が閉塞していると推測される¹⁾。XRF 測定から求めた各サンプルの Si/Al 比は BuOH DAH, EtPyBr でそれぞれ 27, 32, 53 であった。各サンプルの Al 分布を観察する為に ^{27}Al MAS NMR 測定を行った (Fig. 1)。BuOH と DAH には 59 および 62 ppm 付近に、EtPyBr には 59ppm に骨格内 4 配位 Al 種に基づくピークが観察された。BuOH については ^{27}Al MQ/MAS NMR 測定した結果、結晶学的に異なる 2 つの T サイトに Al 原子が分布していることが明らかとなり、DAH も同様な分布であると考えられる。

Al の安定性を調べる為に、酸処理により脱 Al を行った結果、XRD 測定と SEM 像観察からは結晶構造の破壊は観察されなかった。酸処理後の BET 比表面積を比較したところ、BuOH 以外全て減少した。また ^{27}Al MAS NMR および ^{29}Si MAS, CP/MAS NMR の測定結果より、いずれのサンプルにおいても脱 Al が進行して

いる事が分かった。BuOH および DAH では、59 および 62 ppm のピークのうち 62 ppm が選択的に減少し、一方のサイトに存在する Al 原子が選択的に脱 Al したことが分かった。以上の結果より、DAH と EtPyBr は酸処理により生じた骨格外 Al 種が細孔を閉塞していた為であると思われる。特に BET 比表面積の低下が著しい DAH は、FT-IR 測定からも骨格外 Al 種に基づくピークが確認された。また、酸処理後の Si/Al 比を測定した結果、各サンプル共に Si/Al 比が若干増加していることから、脱 Al が進行していることが明らかになった。

以上の結果より BuOH と DAH を用いて合成した TON 型ゼオライトは同様な Al 分布であり、結晶学的に異なる T サイトに Al 原子を骨格内に 2 つ有している事を示している。また酸処理に対する Al 原子の安定性が T サイトにより異なることが明らかとなった。

Table 1 脱アルミニウム前後の物理化学特性

Sample name	S_{BET} /m ² g ⁻¹	Pore volume /cm ³ g ⁻¹	Si/Al
BuOH	62.8	0.01	27
DAH	142	0.04	32
EtPyBr	179	0.06	53
BuOH DeAl	168	0.05	33
DAH DeAl	41	0.003	38
EtPyBr DeAl	90	0.03	58

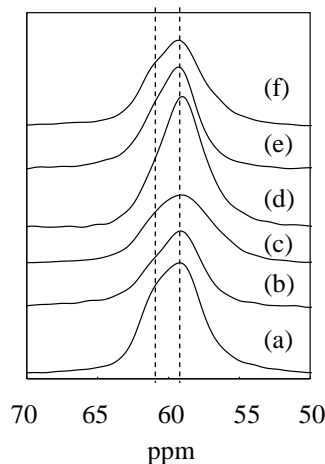


Fig. 1 ^{27}Al MAS NMR スペクトル
(a) BuOH (b) DAH (c) EtPyBr (d) BuOH DeAl
(e) DAH DeAl (f) EtPyBr DeAl

参考文献

1. Y. Kubota, et al., Chem. Soc. Japan, 10, 733-737 (2000)
2. N. Tsunoji, et al., J. Jpn. Petrol. Inst., 56, 22-31 (2013)

*近江靖則 Fax:058-293-2036, E-mail: oumi@gifu-u.ac.jp
かわむらあきひろ・みやもとまなぶ・うえみやしげゆき・おうみやすのり

産総研^A・北九大^B○池田卓史^A・中岡琢磨^B・山本勝俊^B・日吉範人^A・小平哲也^A・松浦俊一^A

緒言：無機ナノ多孔体の骨格構造に有機種を置換させた有機-無機ハイブリッド多孔体は、新しい機能性材料として注目を集めている。辰巳らは、LTA や MFI といった既知のゼオライト骨格に有機種を置換することに成功している[1]。また Eni のグループは有機シラン剤をシリカ源に用いて、様々な構造を有するハイブリッド材料 ECS シリーズを報告している[2]。ハイブリッド化により Si/Al を変える事で得られる既存ゼオライト以上の多彩な物性が期待できる。最近我々は、ECS の合成条件を参考に2種類のシリカ源を使って水熱合成することで、新しいハイブリッド多孔体 KCS-2[3]の合成に成功した。KCS-2 は水も、ヘキサンやベンゼンなどの有機分子もよく吸着することが分かっている。本発表では、この両親媒性を示す KCS-2 の結晶構造を解明したので基本物性と併せて報告する。

実験：文献[3]に従い、KCS-2 は bis(triethoxysilyl)-benzene (BTEB)-NaOH-H₂O の混合物を攪拌、これに TEOS を加え攪拌(BTEB : TEOS = 0.475 : 0.05)、さらに Al₂O₃ を加えて攪拌と3段階の操作で母ゲルを作り、100 °C で7日の水熱反応させることで得られた。生成物について PXRD、固体 NMR および HR-TEM による構造解析を行い、ガス吸着測定、熱分析、光学測定等によるキャラクタリゼーションを行った。

結果および考察：SEM 観察から生成物のモルフォロジーが六角柱状であることが分かった(図1)。構造解析から KCS-2 は六方晶系(空間群 *P6/m*, $a = 1.41000(2)$ nm, $c = 1.46053(3)$ nm)で、AFI と似たトポロジーを有する 12-ring から成るナノ細孔を有することが分かった(図2)。骨格のメインパートはアルミノシリケートの層状構造である。隣接する層状骨格は、*c* 軸方向に沿って BETB 由来のフェニレン基、及び TEOS 由来の Q² Si 種 (=O₂Si(OH)₂)からなるピラー部位により架橋されている。つまり1次元細孔の壁面は、Q² Si 種を含んだ親水性部位とフェニレン基を含んだ疎水性部位で形成されていることになる。またピラー部位の欠損などの構造欠陥はなかった。得られた構造は、Bellussi らが報告した ECS-14[4]と似ているが、ECS-14 では Q²ピラー部位の代わりに≡Al-O-Na-O-Al≡で表されるイオン結合で層状骨格を繋いでいる。KCS-2 のような異種の官能基が規則配列したハイブリッド多孔体はこれまでに例が無く、構造的に非常に興味深い。両親媒性の原因が、相反する親和性を持つ2つの局所構造に帰することは容易に推察できる。

元素分析および固体 NMR 分析から Si/Al = 1.5 と見積もられ、Si と Al は層状骨格内において交互に分布していることが示唆された。また吸着水を含む構造組成は、 $[\text{Na}_{12}(\text{H}_2\text{O})_x][\text{Si}_{18}\text{Al}_{12}\text{O}_{48}(\text{OH})_{12}(\text{C}_6\text{H}_4)_6](x \leq 32)$ と見積もられた。この特異で美しい構造から、我々は KCS-2 を「両親媒性のナノ細孔を有する結晶化 LB 膜」と見なし、新たな機能探索を進めている。

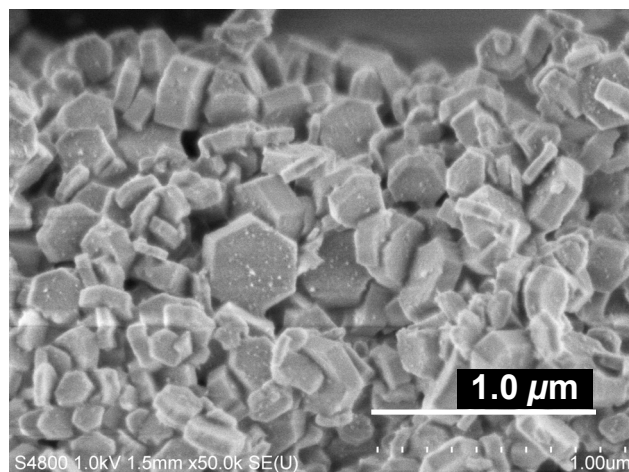


図1. KCS-2 の SEM 像

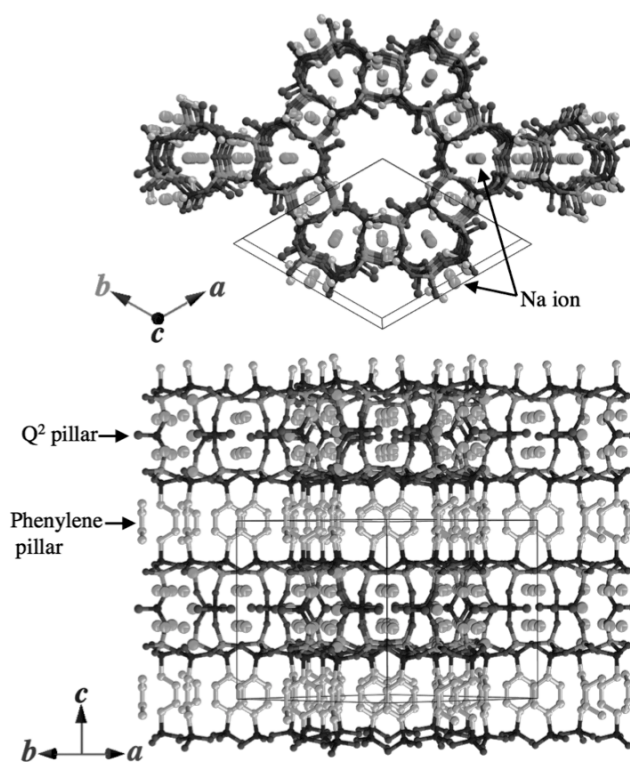


図2. KCS-2 の結晶構造モデル(吸着水は除く)

参考文献

- [1] K. Yamamoto, Y. Sakata, *et al.*, *Science* **300**, 470 (2003); K. Yamamoto, T. Tatsumi, *Chem. Mater.* **20**, 972 (2008).
- [2] G. Bellussi *et al.*, *MMM*, **113**, 252 (2008); G. Bellussi *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 666 (2012).
- [3] K. Yamamoto *et al.*, *Chem. Lett.*, **43**, 376 (2014).
- [4] G. Bellussi *et al.*, *Chem. Commun.* **48**, 7356 (2012).

*池田卓史 FAX: 022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・なかおか たくま・やまもと かつとし・ひよしのりひと・こだいら てつや・まつうらしゅんいち