

ルテニウム錯体系光増感剤を表面固定したメソポーラス有機シリカによる光触媒特性

(豊田中研) ○脇 稔・前川佳史・山田有理・稲垣伸二

1. 緒言

メソポーラス有機シリカ (Periodic Mesoporous Organosilica = PMO) は、均一メソ細孔、高比表面積、大細孔容量を特長とした多孔性材料であり、固体触媒の固定化担体として優れた構造特性を有する。骨格は、有機基を介したシロキサンからなり、さまざまな有機基を導入することで、それに応じた機能を細孔壁に付与することができる。ピリジン (BPy) を架橋有機基とした BPy-PMO は、骨格中のピリジン配位子として、様々な金属錯体を細孔表面上に形成できる。^[1] 代表的なレドックス光増感剤として知られる $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ を BPy-PMO の細孔内に形成することで、種々の光触媒反応への利用が期待できる。今回、ルテニウム錯体担持 (Ru-) BPy-PMO を用いて、CO₂ 還元光触媒系および酸素生成光触媒系を構築し、その反応特性を評価した。

2. 実験

Ru-BPy-PMO 合成: BPy-PMO 粉末を Ru 錯体前駆体を含むエタノール溶液中で 90 °C で 20 時間攪拌し細孔表面上に Ru 錯体を固定した。この時、Ru 錯体前駆体の構造中に含まれる 2,2'-bipyridine 配位子の 4,4'-位に種々置換基を導入したものを用いた。導入後の Ru 錯体の構造は UV/vis、発光スペクトル、および XAFS から確認された。

CO₂ 還元光触媒反応評価: 得られた Ru-BPy-PMO 上に CO₂ 還元触媒能を有する Re(CO)₃Cl(bpy) を担持した (Re/Ru-BPy-PMO)。これを触媒として、還元剤 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1H-benzo[d]imidazole (BIH) を含む DMF/TEOA 溶媒中に分散させ、CO₂ 雰囲気下、420 nm の可視光を照射した。触媒評価には閉鎖循環型光触媒反応装置を用い、ガスクロマトグラフィーにより気相成分を経時的に分析した。

酸素生成光触媒反応評価: Ru-BPy-PMO を酸化剤 (Na₂S₂O₈) 存在下 IrOx コロイド前駆体水溶液 50 mL に分散させ、Ar 雰囲気下、キセノンランプを用いて可視光 (>385 nm) を照射した。触媒評価には閉鎖循環型光触媒反応装置を用い、ガスクロマトグラフィーにより気相成分を経時的に分析した。

3. 結果と考察

CO₂ 還元光触媒評価を Fig.2a に示した。Re/Ru-BPy-PMO の分散溶液中への光照射に伴い、CO が検出された。CO 生成量は、Re と Ru 錯体の導入比率に大きく依存しており、光増感剤 Ru 錯体量の

増大により、その触媒活性が大きく向上した。光照射 24 時間後のターンオーバーナンバー (TON) は 55、量子収率は 2.4% となった。CO 生成量は直線的であり、可視光照射を 280 時間続けると、その TON は 400 を上回った。この Re/Ru-BPy-PMO の高い光触媒活性は、Ru と Re 錯体の協奏効果によるもので、両錯体が近傍に位置するよう集積した特異的な細孔表面構造に起因すると考えられる。

酸素生成光触媒評価を Fig.2b に示した。可視光照射に伴い、IrOx コロイドの生成および、これを触媒とした酸素生成が確認された。さらに、光増感剤 Ru 錯体の持つ bpy 配位子への電子求引性置換基の導入により、その触媒活性が大きく向上した。一方で、電子供与性置換基の導入は、著しい活性の低下を引き起こした。これらは種々の置換の電子的効果による Ru 錯体の HOMO レベルの変動に由来すると推測された。

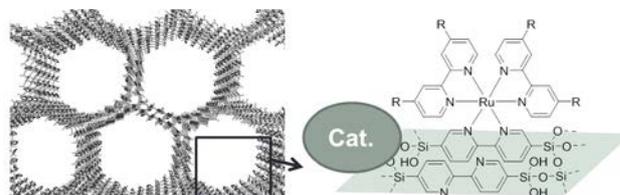


Fig. 1 Ru/BPy-PMO による光触媒系. Cat. = Re(CO)₃Cl(bpy) or IrOx.

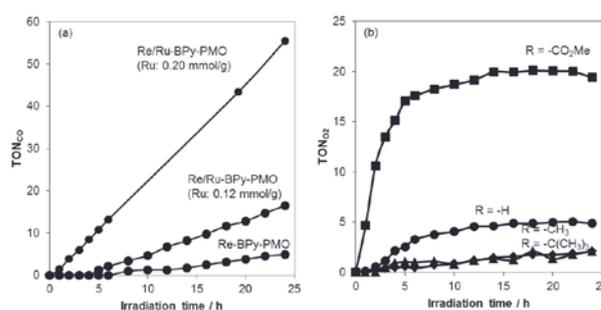


Fig. 2 (a) Re/Ru-Bpy-PMO の CO₂ 還元光触媒反応. (b) IrOx 存在下における Ru-Bpy-PMO を用いた酸素生成光触媒反応.

[1] M. Waki et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4003-4011.

* 脇 稔 E-mail : e1696@mosk.tytlabs.co.jp, FAX : 0561-63-6507

○わきみのる・まえがわよしふみ・やまだゆり・いながきしんじ

マイクロエマルジョンを鋳型とした酸化チタン内包中空シリカ粒子の合成とその光触媒特性評価

(大阪大院工^A・京都大触媒電池^B)

○桑原泰隆^{A,B*}・住田裕樹^A・山下弘巳^{A,B}

1. 緒言

酸化チタン(TiO_2)はその優れた光化学特性から、環境浄化用光触媒や紫外線吸収材、建築用外装材などとして広く利用されている¹⁾。しかしながら、有機基材(繊維、樹脂など)と組み合わせて用いる場合には、 TiO_2 の光触媒作用によって基盤そのものを劣化させてしまう恐れがある。このため、各用途に合わせて TiO_2 表面を無機素材で被覆することで不活化させたり、反応選択性を付与する研究が行われている。中でも、 TiO_2 を中空状の多孔質シリカに内包させたYolk-shell型光触媒は、 TiO_2 とシリカシェルとの間に空間が存在するため、 TiO_2 本来の光触媒性能を維持したまま TiO_2 表面を保護することができる。本研究では、O/Wマイクロエマルジョンを鋳型に用いた簡便な合成法により中空シリカ粒子内に TiO_2 を内包したYolk-shell型光触媒を合成した²⁾。また、紫外光照射下において揮発性有機物やタンパク質の光分解反応を行い、その光触媒特性について評価した。

2. 実験

Yolk-shell型光触媒は、オレイン酸と水から成るO/Wマイクロエマルジョンをテンプレートに利用し、オルトケイ酸テトラエチル(TEOS)と3-アミノプロピルトリエトキシシラン(APTES)をシリカ源に用いた自己組織化法により調製した³⁾。酸化チタンは市販の TiO_2 粉末(P25)を用い、これを予めオレイン酸に均一分散しておくことで中空シリカ粒子に内包させた。得られた粉末を空气中650°Cで焼成し、有機成分を取り除くことでYolk-shell型光触媒(TiO_2 @HSS)を得た。触媒のキャラクタリゼーションはFE-SEM, TEM, XRD, N_2 吸脱着測定などにより行った。光触媒特性の評価は、密閉ガラス容器内に光触媒粉末を入れ、密閉後反応ガスを導入し、上方から水銀キセノンランプを用いて紫外光を照射することにより行った。

3. 結果と考察

FE-SEM像からは平均粒子径約180 nmの単分散球状シリカ粒子が観察された。TEM像および元素マッピング図からは中空シリカ粒子に TiO_2 粒子が内包されている様子が観察され、そのシリカシェル厚さはおよそ20 nmと見積もられた(Fig. 1)。 N_2 吸脱着等温線を測定したところ、中空構造に特有の大きなヒステリシスおよびマイクロ・メソ孔に特徴的な吸着等温線を示し、シリカシェルが階層的な多孔質構造を有することが確認された。

Fig. 2に TiO_2 @HSSおよび TiO_2 (P25)を用いた気相中での2-プロパノールの光分解反応結果を示す。暗所で2時間予備吸着させたところ、原料の TiO_2 はほとんど吸着を示さなかったのに対し、 TiO_2 @HSSは

速やかに2-プロパノールを吸着した。光照射に生成されるアセトンおよび CO_2 の生成量の経時変化を比較したところ、 TiO_2 @HSSでは TiO_2 に比べ、アセトンの生成が顕著に抑制されるとともに CO_2 への完全酸化が促進されることがわかった。これは、Yolk-shell構造が気相中の有機物を効率的に吸着し、酸化チタン近傍に濃縮する働きがあるためだと考えられる。

また、巨大分子であるタンパク質(分子径5 nm以上)に対しては光分解作用をほとんど示さず、 TiO_2 @HSSが分子サイズ選択性を有することも確かめられた。有機基盤としての紙(セルロース繊維)と複合化した際にも、紫外光照射下において紙の劣化を抑制できることが破断強度試験から確かめられた。紫外光照射下においても有機基材を分解・損傷する恐れがないことから、光触媒性能を付与した繊維や樹脂製品への応用が期待できる。

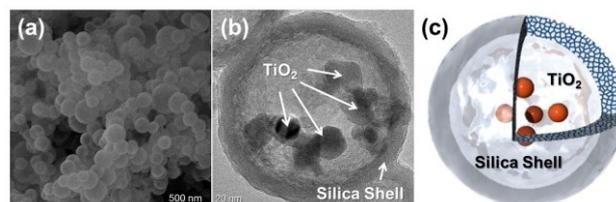


Fig. 1 (a) FE-SEM image, (b) TEM image and (c) illustration of structure of TiO_2 @HSS photocatalyst.

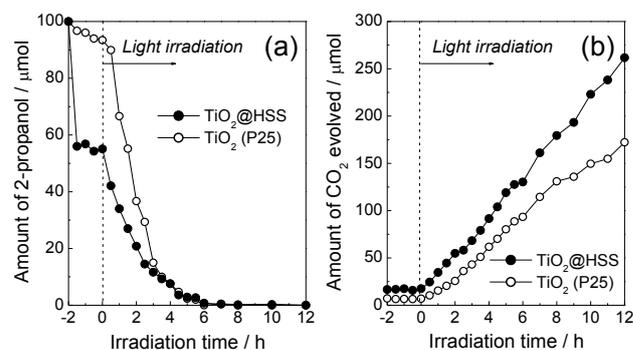


Fig. 2 Time course of (a) 2-propanol degradation and (b) CO_2 evolution during photocatalytic degradation of gaseous 2-propanol in air over TiO_2 @HSS and P25 TiO_2 .

参考文献

- 1) Y. Kuwahara, H. Yamashita, *J. Mater. Chem.*, 21, 2407 (2011).
- 2) Y. Kuwahara, Y. Sumida, K. Fujiwara, H. Yamashita, *ChemCatChem*, 8, 2781 (2016).
- 3) Y. Kuwahara, T. Yamanishi, T. Kamegawa, K. Mori, M. Che, H. Yamashita, *Chem. Commun.*, 48, 2882 (2012).

*桑原泰隆 Fax&Tel: 06-6879-7458

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

くわはらやすたか・すみだゆうき・やましたひろみ

粘土鉱物アロフェンを用いたアルデヒドの分解

(信州大工^A・ハットリ^B・ユニオン昭和^C・昭和電工^D)

○錦織広昌^{A*}・中村祐介^B・松倉 実^C・三林正幸^D

1. 諸言

世界中に広く分布している天然の粘土鉱物アロフェンは、直径約 5 nm の中空球状の粒子からなり、極性物質に対して高い吸着能をもつため、有害物質等の除去に利用できる。アロフェンはアルデヒドやカルボン酸についても高い吸着能をもつが、本研究では、酸化分解を促進する触媒的な性質があるかどうかについて調べた。

2. 実験

アロフェン粉末試料 10.0 mg を赤外ガスセルに入れ、セル内を乾燥空気で置換した後、20°Cにおけるアセトアルデヒドの飽和蒸気 10.0 cm³ を充填した。このときのセル内のアセトアルデヒドの濃度は 0.279 mmol dm⁻³ であった。30°Cから 60°Cの条件で、暗条件および紫外光照射条件において FTIR スペクトルの時間変化を測定し、アセトアルデヒドおよび生成物の濃度変化を観測した。比較のために、チタニア粉末を用いて同様にアセトアルデヒドの分解を観測した。

3. 結果と考察

Fig. 1 に、アロフェンおよびチタニア存在下、暗条件および光照射条件におけるアセトアルデヒドの濃度変化を示す。30°Cおよび 40°Cでアロフェン存在下の暗条件においては、気体試料導入後、吸着による急激な濃度減少の後に、非常にゆっくりとした減少がみられた。生成物としてわずかに酢酸が検出された。温度上昇によりわずかに減少速度が増加した。光照射条件でも、30°Cでは暗条件と同様に非常にゆっくりとした減少がみられたが、50°Cでは減少速度が増加し、わずかに二酸化炭素の生成が確認された。60°Cでは分解速度が著しく増加し、酢酸および二酸化炭素が生成した。

アロフェン存在下でも、光照射条件では明らかにアセトアルデヒド濃度の減少速度が大きい。アロフェンが紫外光を吸収し、そのエネルギーが熱に変わると、固体表面は局部的に高温になりアセトアルデヒドの熱分解を促進する可能性がある。このとき、酢酸も生成するがあるが、その多くはアロフェンに吸着されると考えられる。そのため、温度が高くなると脱着速度が大きく、さらに酢酸濃度の増加がみられた。チタニア存在下においては、光照射によりアセト

アルデヒドが分解し、酢酸および二酸化炭素が生成した。しかし、60°Cでのアセトアルデヒドの分解速度定数（擬 1 次反応速度定数）は $5.4 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ であり、アロフェン存在下での分解速度定数 $4.7 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ と大きく違わなかった。温度が高いほど、アロフェン存在下との差が小さいことがわかった。この結果は、チタニア存在下においても光触媒分解よりも熱分解の効果が大きいことを示唆している。

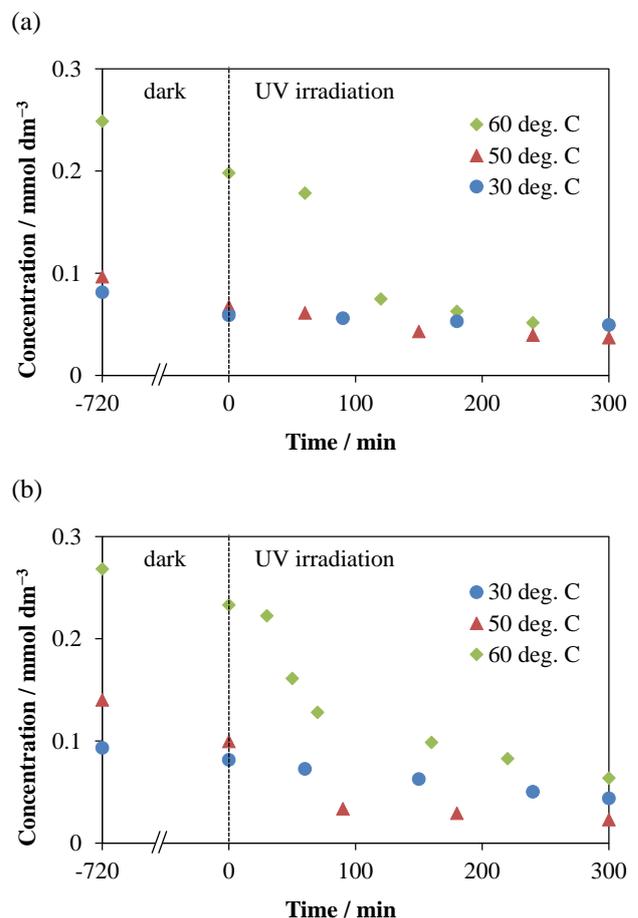


Fig. 1 Change in concentration of acetaldehyde in the presence of (a) allophane and (b) titania at 30, 50, and 60°C in the dark and during UV irradiation.

*錦織広昌 E-mail: nishiki@shinshu-u.ac.jp

にしきおり ひろまさ・なかむら ゆうすけ・まつくら
みのる・さんばやし まさゆき

膨潤・剥離させた層状ケイ酸塩層表面の有効利用による 高活性塩基触媒の設計

(広 大 工 ^A ・ IITRAM ^B) ○ 津 野 地 直 ^{A*} ・ 薬 研 地 裕 也 ^A ・
西 田 英 央 ^A ・ MahuyaBandypadhyay ^{A,B} ・ 定 金 正 洋 ^A ・ 佐 野 庸 治 ^A

緒言

SiO₄ 四面体から成る酸化物のアニオン性シートと層間カチオンから構成される結晶性層状ケイ酸塩は、高い修飾性を有する結晶性の表面構造が層間の広大な空間 (約 1000 m²g⁻¹) に存在し[1]、固体触媒の自在な設計母体として有望である。

しかしながら、層状構造由来の積層構造は層間に構築された活性点への拡散を妨げ、触媒活性を低下させてしまう。そのため、剥離やピラー化による触媒機能の改善が試みられてきたが、これら手法は、骨格構造の一部崩壊や架橋水酸基の被覆を引き起こすため、層状ケイ酸塩に特有な修飾特性を損なわせる。

本研究では、層状ケイ酸塩を母体とした高活性触媒の新規設計手法の開拓を目的に、機能ユニット導入前の層状ケイ酸塩前駆体の調製手法を検討した。手法としては、様々な構造を持つ層状ケイ酸塩のアルキルアンモニウム交換体に有機溶媒中での膨潤・剥離処理を行った後、有機基 (アミノプロピル基) を固定化し、トリアセチンのエステル交換反応における塩基触媒性能を評価した。

実験項

既報[2]に従って新規層状ケイ酸塩 HUS-2 および HUS-7 を水熱合成し、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムによりイオン交換を行った (C₁₆TMA HUS-x)。得られたイオン交換体を種々の有機溶媒中で超音波処理、攪拌することで、膨潤・剥離処理を行った (C₁₆TMA HUS-x(溶媒))。有機基の固定化は、剥離処理前後の前駆体をアミノプロピルトリエトキシランを含んだ脱水トルエン中で還流することで行った (NH₂-C₁₆TMA HUS-x および NH₂-C₁₆TMA HUS-x(溶媒))。得られたサンプルの触媒特性は、トリアセチンのメタノールによるエステル交換反応で評価した。

結果と考察

本研究に用いた層状ケイ酸塩 HUS-2 および HUS-7 は、同様のシリケート骨格構造を持つため、層間のカチオンを C₁₆TMA と完全に交換することで、同等の化学組成およびシリケートシートの積層間隔を有していた。しかしながら、シリケートシートの形態は大

きく異なり (Fig. 1 左)、HUS-2 が膨潤・剥離処理を経由しても板状形態を維持していたのに対して、HUS-7 は数 nm の薄いシートが乱雑に凝集した様子が観察された。また、²⁹Si MAS NMR により、処理前後でシリケート骨格が崩壊していないことを確認した。

得られた層状前駆体をシリル化し、メタノールによるトリアセチンのエステル交換反応 (Fig. 1 右) に固体塩基触媒として用いた。NH₂-C₁₆TMA HUS-2 は 24 時間後には転換率 20 %、収率 7 %を示したが、NH₂-C₁₆TMA HUS-7 は 4.5 時間でより高い転換率、収率 (50 %および 26 %) を示し、その性能は、膨潤・剥離処理を経由した触媒設計によって (NH₂-C₁₆TMA HUS-7(cyclohexane))、さらに向上した (4.5 時間で転換率 85 %、収率 46 %)。これら触媒の BET 面積値にほとんど違いがなかったことも考慮すると (約 10 m²g⁻¹)、NH₂-C₁₆TMA HUS-7(cyclohexane) の高い触媒活性の発現は、膨潤・剥離処理によって、層表面を有効利用できたためと考えられる。また、本触媒の性能は既存の塩基触媒と比較しても高く、本手法が層状ケイ酸塩を母体とした高活性触媒を設計するうえで有益であることも明らかとなった。

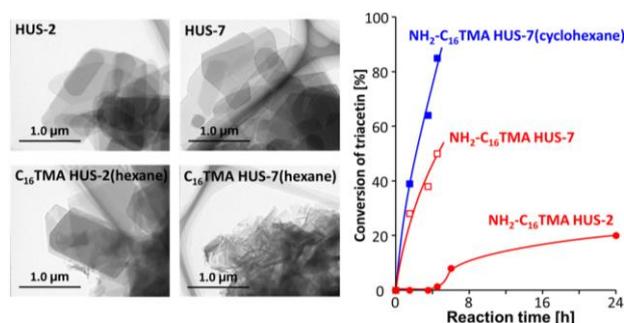


Fig. 1 (left) TEM images of layered precursors and (right) catalytic performance of transesterification of triacetin: Triacetin (9 g), methanol (19.56 g), catalyst (10 mg), temp. = 65 °C.

参考文献

- [1] N. Takahashi et al., *J. Mater. Chem.*, 21, 14336 (2011).
- [2] (a) N. Tsunoji et al., *J. Mater. Chem.*, 22, 13682 (2012); (b) N. Tsunoji et al., *J. Mater. Chem. A*, 2, 3372 (2014).

*津野地直 Fax:082-424-7606

E-mail: tnao7373@hiroshima-u.ac.jp

つのじなお・やげんじゆうや・にしだひでちか・まふあばんどばだい・さだかねまさひろ・さのつねじ

1価アミン・2価アミンを有する層状ポリシルセスキオキサン の合成と銅イオン（II）の吸着に関する研究

(横浜国大院工) ○高木哲平・吉武英昭*

1. 緒言

銅イオンなどの重金属イオンに対して高容量な吸着剤として利用することを想定し、本研究では、1価の長鎖カルボン酸と1価のアミノシラン、2価の長鎖カルボン酸と2価のアミノシランを、試薬の混合比または2価のカルボン酸の鎖長を変えて層状ポリシルセスキオキサン(PSQ)を合成した。合成した試料の構造を解析し、銅イオンの吸着特性を探索した。

2. 実験方法

2.1. 試料の合成

1価のアミノシラン 3-Aminopropyltrimethoxysilane (APTMS)と1価のカルボン酸 Myristic acid sodium salt (MAS)、2価のアミノシラン 3-(2-Aminoethylamino) propyltrimethoxysilane (AeAPTMS)と4種類の2価カルボン酸 $C_nH_{2n+1}CH(COOH)CH_2COOH$ (C_nSA , $n=10,12,14,16$)を用いた。試薬は以下①または②の割合で混合した。①等量の APTMS と MAS、等量の AeAPTMS と C_nSA の組を、モル比が 8:2 または 6:4 となるように混合。②APTMS, MAS : AeAPTMS, $C_{12}SA$ を、モル比が $x:y$ ($x:y=10:0\sim0:10$)となるように混合。混合物の水熱合成処理を行った。生成物は乾燥することにより $MC_n x:y$ (Myristic acid, C_nSA , $x:y$)を合成した。

2.2 吸着実験

$MC_n x:y$ 0.05 g に対して、 $CuCl_2$ を溶解させ調製した Cu^{2+} 溶液を 10 ml 加え、室温で1週間攪拌した。ろ液を ICP-AES で分析した。

3. 結果

以下では①の割合により合成した $MC_n 8:2$ および $MC_n 6:4$ の測定結果を示す。Fig.1 と Fig.2 において、すべての試料で(100), (200), (300)に帰属できるピークが確認でき、これらの試料は層状構造を形成していると考えられる。また、2価のカルボン酸の炭素鎖が長くなるにつれてピークの位置が高角度域にずれたため、これらの $MC_n x:y$ では、2価のカルボン酸の炭素鎖数を変えることで、層間距離を調節することができる。また同じコハク酸を使用した $MC_n x:y$ 同士では、 $MC_n 8:2$ の方が $MC_n 6:4$ より層間距離が小さくなった。

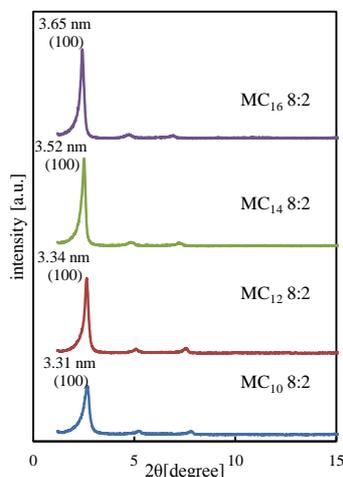


Fig.1 X-ray diffractions of $MC_n 8:2$ ($n=10,12,14,16$)

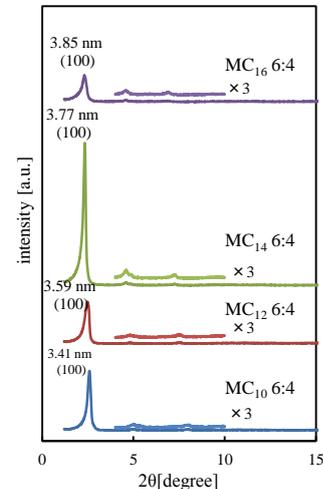


Fig.2 X-ray diffractions of $MC_n 6:4$ ($n=10,12,14,16$)

Table 1 に吸着実験の Langmuir 解析の結果を示す。これによると、 $MC_n 6:4$ よりも $MC_n 8:2$ の方が吸着量が多いことがわかる。これは、試料中に含まれる2価のアミン量と炭素鎖間の相互作用の増大による吸着点の不活性化のバランスにより説明される。

Table 1 Langmuir parameters for Cu^{2+} adsorption on $MC_n x:y$

試料名	Langmuir 定数 K_L [L/mmol]	飽和吸着量 q_0 [mmol/g]	アミノ基量 [mmol/g]	Cu/N [-]
MC10 8:2	2.04	1.05	3.28	0.35
MC12 8:2	1.38	0.88	3.29	0.27
MC14 8:2	0.42	0.22	3.10	0.046
MC16 8:2	0.82	0.63	3.29	0.15
MC10 6:4	0.136	1.75	3.97	0.44
MC12 6:4	0.142	2.94	3.91	0.75
MC14 6:4	0.111	2.56	3.76	0.68
MC16 6:4	0.102	2.04	3.72	0.55

*吉武英昭 E-mail:yos@ynu.ac.jp

たかぎてっぺい・よしたけひであき

ブレンステッド酸点によるSAPO-5単結晶中のアントラセン分子の特異な電子状態

(産総研^A, 横国大工^B) ○小平哲也^{A*}, 井上俊一^A, 桐原和大^A, 関川知宏^B, 関谷隆夫^B

1. 緒言

アントラセン($C_{14}H_{10}$)は高い蛍光効率, エキシマー状態の形成, そして照射による二量体形成等, 変化に富んだ光機能性分子である。過去にはX, YのFAU型ゼオライトにアントラセンを導入し, 制限されたナノ空間において上述の特性がどのような変化するのか, 興味を持たれてきた。

我々はアントラセンを一次元配列させ, その配列に起因する異方的な電子状態の発現とその観測を目的にSAPO-5[AFI]単結晶に本来無色透明のアントラセンを導入したところ, 結晶は暗緑色を示した。その起源について, SAPO-5のブレンステッド酸点が関与しているだろうと推察していた。

一次元細孔内でのアントラセンの構造や電子状態の詳細は不明であったが, 偏光顕微分光や昇温脱離質量スペクトル[TPD-Mass], 電気伝導特性といった複数の結果を総合して考察することにより, ようやく一定の結論に達したので報告する。

2. 実験

アントラセン導入のホストとして, 単結晶SAPO-5 (骨格化学式: $Al_{11.8}Si_{1.1}P_{11.1}O_{48}$)のほか, 粉末 $AlPO_4-5$, $NaY(Si/Al=2.6)$ [以下 $Na-Y(2.6)$], $USY(Si/Al=3.1)$ [以下 $H-Y(3.1)$]を比較対象として用いた。アントラセンは脱水ゼオライトに気相 (373 K)にて導入させた。

SAPO-5単結晶では顕微分光法による偏光スペクトルのほか, 二端子法による電気伝導の温度依存性を評価した。粉末試料では拡散反射スペクトルを測定し, $H-Y(3.1)$ の試料ではTPD-Massも測定した。

3. 結果と考察

図A-Cは溶媒, 各種多孔質結晶内アントラセンの光吸収スペクトルである。図Aのアントラセンの最低励起状態 1L_b は $\pi-\pi^*$ 遷移によるが, ベンゼン環の伸縮振動と相互作用して複数の周期的構造が現れる。図Bの $AlPO_4-5$, $Na-Y(2.6)$ では基本的特性は維持されるものの, $H-Y(3.1)$ では近赤外~可視に新たな光吸収が出現した。プロトン型ゼオライトではブレンステッド酸点を持つことから, これらの寄与が容易に推察される。実際, 図Cでも, 同じく固体酸点を有するSAPO-5では類似の光吸収が $E // c$ の偏光にて現れる。

$H-Y(3.1)$ の吸着アントラセンではTPD-Massの結果から,

細孔内で分解していないことが確認された。しかし, ESRからは不對電子の存在が確認され, アントラセンは陽イオン化していると言える。実際, アントラセン陽イオンの光吸収に対する理論計算[1]との対比により, $H-Y(3.1)$, SAPO-5に吸着した場合のスペクトルを説明できる。

SAPO-5単結晶に対する電気伝導の温度依存性を測定したところ, $E // c$ にて昇温時で $\Delta E = 0.33$ eVの活性化エネルギーを持つ電気伝導特性が得られた。電子基底状態の不對電子は分子内に留まり, 励起状態に熱励起された電子が分子間を移動すると解釈される。

SAPO-5の $E // c$ スペクトルに現れる0.7 eVの光吸収は, そのような分子内励起では禁制である電子準位[1]への一次元配列した分子間の光遷移によると考えられる。

参考文献

[1] J. Szczepanski *et al.*, *J. Chem. Phys.* **98**, 4494(1993).

*小平哲也, kodaira-t@aist.go.jp

こだいらてつや, いのうえしゅんいち, きりはらかずひろ, せきかわともひろ, せきやたかお

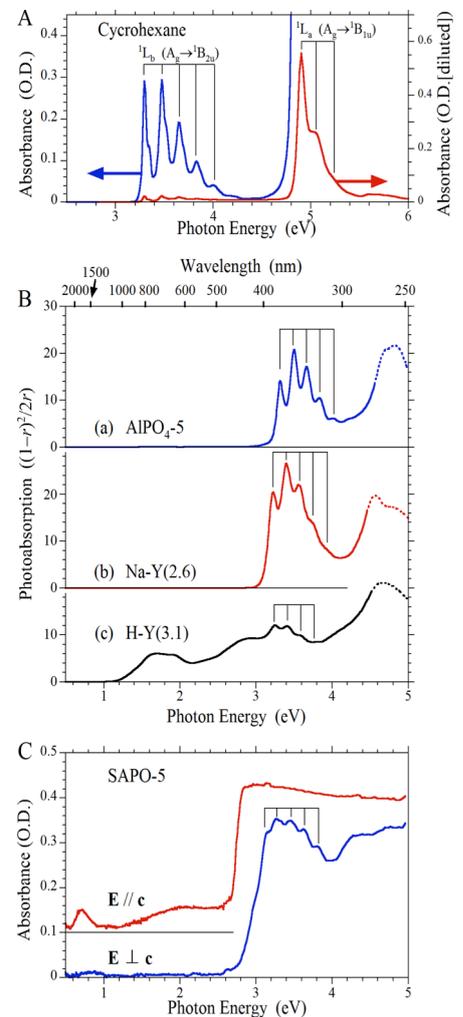


図 種々の媒質中におけるアントラセンの光吸収スペクトル. SAPO-5は単結晶を用いた。

ゼオライト骨格中ヘテロ原子の原子分解能 STEM 観察

(JST さきがけ^A, 阪大院理^B, 北大院^C, 東工大化学生命研^D)
○阪本康弘^{*A,B}, 大友亮一^C, 横井俊之^{A,D}

1. 緒言

ゼオライト骨格中活性サイト (ヘテロ原子サイト) の制御は、より高性能で高効率なゼオライト触媒を作製する上で解決すべき課題のひとつであり、近年その合成に関する報告がされている[1]. そして、ゼオライト骨格に制限されたナノ空間とそこに配置された活性サイトが作る特異反応場の微細構造を明らかにすることは、ゼオライト触媒の精密設計への重要な指針を与える. そこで本研究では、ゼオライト骨格中活性サイト (ヘテロ原子サイト) の同定を超高分解能電子顕微鏡法を用いた。

ゼオライト骨格中ヘテロ原子サイトを明らかにする手段として、原子分解能で局所構造の実像観察が可能な透過電子顕微鏡 (TEM) 法がある. しかし、ゼオライトの TEM 観察はその電子線照射ダメージのために容易ではない. 一方、球面収差補正走査透過電子顕微鏡 (STEM) 法により sub-Å の超高分解能で材料のイメージングが近年可能になってきた. STEM 法をゼオライトに適用するメリットとして以下の点がある. (i) 極微小サイズの電子プローブで試料上を走査し画像化するシリアル型イメージングであるため電子線照射ダメージがプローブ位置に限られる, (ii) STEM 法と高角度散乱暗視野 (HAADF) 法と組み合わせることにより原子番号の大きい元素をより明るいコントラストとしてイメージングできる [2], (iii) TEM 法と像形成の原理が異なり、対物レンズの影響がなく得られた像の解釈が直感的で容易.

本研究では、STEM-HAADF 法を用いゼオライト骨格および骨格中ヘテロ原子の超高空間分解能電子顕微鏡観察を行なった。

2. 実験方法

ゼオライト (Zn 含有 CON 型ゼオライト) の STEM 観察は、照射系に球面収差補正装置の付いた Titan³ G2 60-300 (加速電圧 300 kV, STEM 分解能 70 pm, 東北大学) を用い、低電子線量下で観察 (観察倍率: 910 k~1.8 M) を行なった. 試料は、瑪瑙鉢で粉碎後エタノールに分散し、電子顕微鏡用マイクログリッド上に滴下したものを用いた。

3. 結果と考察

図 1 に CON 型ゼオライトの骨格構造 ([001]方向) を示す[3]. CON 型構造は 12 員環 ([001]方向) と 10 員環 ([010]方向) のストレートチャンネルが交わった細孔構造をもつ. 骨格は 7 つの T サイトからなり、T6 サイトのみが 12 員環のみに面し、他の 6 つの T サイトは両チャンネルに面している. また、[001]方向から CON 型構造を見た場合 (図 1), それぞれ異なる

た T サイトからなる三種類の原子カラムが存在し、それぞれ、A (T1, T3, T6), B (T2, T7), C (T4, T5) となっている。

図 2 に Zn 含有 CON 型ゼオライトの STEM-HAADF 像 ([010]入射) を示す. この像は 0.15 nm 程度の空間分解能をもち、上記の三種類の原子カラムを十分区別できる STEM-HAADF 像となっている. また、図 1 の星印で示した 4 員環を形成する 4 つの原子カラム A は、他のカラム (B と C) と比べて単位格子当たりの原子数が多く、STEM-HAADF 像中でより明るいコントラストとしてイメージングされていることがわかる. 当日は、骨格中のヘテロ原子 (Zn 原子) サイトについて議論したい。

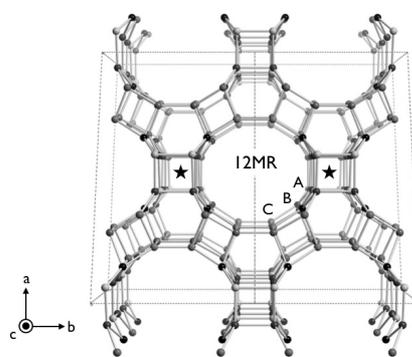


図 1. CON 型ゼオライトの骨格構造 ([001]方向. Monoclinic $C2/m$, $a = 2.25357$ nm, $b = 1.32811$ nm, $c = 1.23358$ nm, $\beta = 68.992^\circ$ [3]). T 原子のみ示してある。

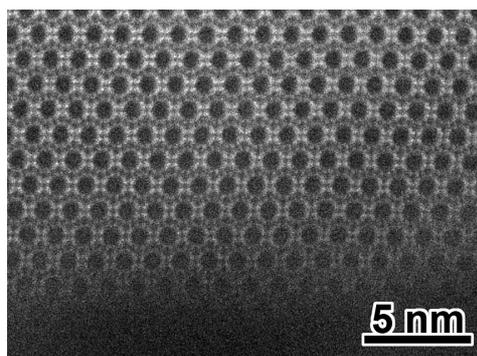


図 2. CON 型ゼオライトの STEM-HAADF 像 ([010]入射).

4. 参考文献

- [1] T. Yokoi, *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 15303.
- [2] A. Mayoral, *et al.*, *ChemCatChem*, 5 (2013) 2595.
- [3] IZC-SC web site:
<http://www.iza-structure.org/databases/>

*阪本康弘 e-mail: sakamoto@nano.phys.sci.osaka-u.ac.jp

○さかもとやすひろ・おおともりょういち・よこいとしゆき

高角度反射電子による表面修飾ゼオライトの組成分布観察

(産総研^A, 日立ハイテク^B, Univ. South Australia^C, 全南大^D)
○遠藤明^{*A}, 檀紫^B, 杉義弘^C, 金鍾鎬^D

1. 緒言

ゼオライトを用いた触媒反応の選択性を向上させる手段として、ゼオライト粒子表面を不活性な成分で被覆する手法が提案されている[1]。触媒活性と修飾状態の関係を詳細に議論するためには、修飾したゼオライトの表面構造を高分解能で観察する手法が必要である。

走査電子顕微鏡 (SEM) は表面や微細な形状やサイズなどを観察するツールとして幅広く使用されている。最近では、リターディング法により、低加速電圧を用いて試料の最表面構造を 1nm 程度の分解能で観察することも可能となってきた[1]。SEM を用いた試料組成や元素分布を確認する方法として、EDS 分析法が一般的に用いられている。しかしながら、EDS 法においては目的元素の特性X線の約 2~3 倍の加速電圧が必要であり、試料の最表面情報のみの抽出ができず、空間分解能も十分ではない。

一方、反射電子を用いた SEM 観察によっても、加速電圧を低くすることで十分な空間分解能で試料の組成情報を得ることができる。しかし、検出器に入る電子は組成情報に加えて試料の凹凸情報も含まれてしまい、像のコントラストの解釈が難しくなる。そこで本研究では、希土類修飾 MOR ゼオライト試料[2]を対象とし、エネルギーフィルタを用いた反射電子のうち高エネルギーをもつ成分 (LLE, Low-Loss Electrons) のみを抽出して画像化する手法[3]により、EDS では到達困難な空間分解能での組成分布観察を試みた。

2. 実験

市販のモルデナイト(MOR; $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 128$)の表面を希土類 (La, Sm, Ce) 酸化物で表面修飾を行ったものを観察試料とした[2]。表面修飾はそれぞれの硝酸塩を用いた湿式法により行い、80°Cで乾燥後に550°Cで焼成した。

電子顕微鏡観察は、セミインレンズ型のSU8220 (日立ハイテクノロジー製) を用いて行い、加速電圧はすべて1kV未満とした。EDS マッピングは、試料直上にSDD検出器を装備したQuantax FlatQUAD 検出器 (BrukerAXS 製) を用い、加速電圧3kVの条件で行った。

3. 結果と考察

EDS により表面修飾 MOR の組成分布を観察したところ、粒子の形状は大まかにはわかるものの、数十 nm 以下の構造 (組成分布) を観察することはできなかった。

Fig.1 に、表面を La 酸化物で修飾した MOR 粒子の SEM 像 (エネルギーフィルタを用いた反射電子像) を示す。La 酸化物の担持量を、ゼオライト粒子に対する重量比で 10-30%で変化させたところ、EDS では観察困難な空間分

解能で、グレーコントラストの MOR 粒子表面に白いコントラストで修飾した酸化物が観察された。MOR に対して 10wt%の La 酸化物を修飾した場合 (Fig.1(a))、粒子のエッジや粒界部分にのみ白いコントラストが観察され、La 酸化物が存在しやすい場所があることがわかる。20wt%修飾の場合は、粒子全体に白いコントラストがみられるものの、粒子表面は未修飾の部分が多くのこっており、数 nm~十数 nm 程度の修飾ムラが存在することがわかる。一方、30wt%修飾の場合は、MOR 粒子全体が La 酸化物で覆われている。

この傾向は、ほかの希土類酸化物で修飾した場合でも同様であった。

また、別の視野では同じ修飾量であっても表面が完全に覆われている部分と全く修飾されていない部分があることがわかり、湿式法での修飾状態は不均一であることがわかった。このことは、触媒活性との相関を議論するにあたり、仕込み量のみを用いた議論では不十分で、粒子表面の被覆状態や、マクロに見たときの不均一さも含めた議論が必要なことを示唆している。

4. 参考文献

- [1] A. Endo, M. Yamadaa, S. Kataokaa, T. Sano, Y. Inagi, A. Miyaki, *Colloid and Surface A*, **357**, 11-16 (2010).
- [2] Y. Sugi, A. Chakkolingam, S. Joseph, K. Komura, H. Jang, S. Cho, J. Kim, G. Seo, A. Endo, S. Tagawa, J. Sonoda, D. Aldhayan, A. Elzathary, A. Vinu, *Microporous and Mesoporous Materials*, **230**, 217-226 (2016).
- [3] L. Reimer, "Scanning Electron Microscopy" 2nd Edition (1998).

*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・だん ゆかり・すぎ よしひろ・きむ じよんほ

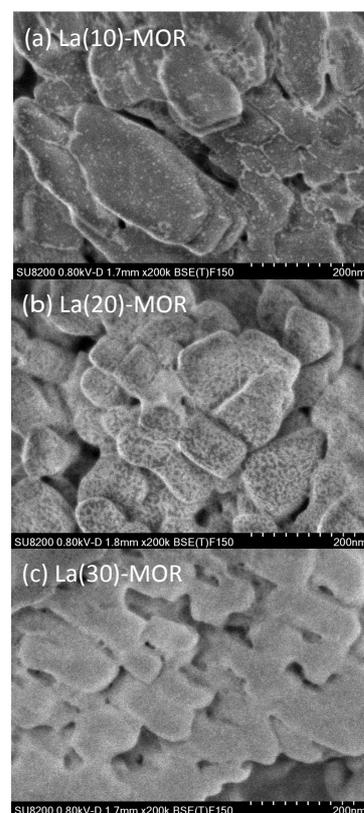


Figure 1 Energy-filtered BSE images of La_2O_3 modified MOR with different loading. (a) 10wt%, (b) 20wt%, (c) 30wt %.

キラルジアミンを用いた AIPO₄-34 ゼオライト前駆体の合成・構造・キャラクタリゼーション

産総研^A、岐阜大^B

○池田卓史^A・堀部優規子^B・矢嶋宏旭^B・日吉範人^A・小村賢一^B

1. 緒言

アルミノリン酸塩では Al 原子が 4 配位だけでなく 6 配位でも安定であるため、ゼオライトだけでなく層状物質や AlMepO- α [1]に代表される有機-無機ハイブリッドなど多彩な構造を取り得ることが知られている。ゼオライトとして見た場合、骨格のみで電荷が中性となるため、カチオンが不要になり細孔容積を最大限活用することができる。なかでも、CHA 型構造を有する AIPO₄-34[2]は膜材料や触媒として関心の高いゼオライトで、Si や遷移金属を骨格に含む類縁化合物は盛んに研究されている。我々は、キラル分子を OSDA として用いた新規アルミノリン酸塩の合成を試みたところ、結晶性の高い AIPO₄-34 前駆体となる化合物 GAM-1 を見いだした。一般的な AIPO₄-34 の合成法では、Wu らの例[3]を除きフッ素源を用いている。結論から言えば、興味深いことに GAM-1 では、出発原料にフッ素源を用いていないにもかかわらず、テフロン内筒がフッ素源となり、骨格中に Al-F 結合を含んでいることが判明した。本発表では、GAM-1 の合成、構造、キャラクタリゼーションについての研究結果を報告する[4]。

2. 合成

Al 源には 98% の Al(OiPr)₃、P 源にはリン酸 85 wt% 水溶液、またキラル分子としてジアミンである[(S)-(+)-1-(2-Pyrrolidinylmethyl)pyrrolidine: C₉H₁₈N₂]を OSDA に用いた。Al(OiPr)₃ を蒸留水に加え室温で 1 時間攪拌し、H₃PO₄ 水溶液を加えた。この混合物を室温で 4 時間攪拌し、90°C で加熱して完全に水分を除去し、続いて OSDA 水溶液を加え攪拌する。なお出発ゲル組成は 1.0 : 1.0 : 0.50 : 55 = P₂O₅ : Al₂O₃ : OSDA : H₂O である。これをテフロン内筒に入れ、オートクレーブで 175°C、3 日間水熱合成することで GAM-1 が得られた。

3. GAM-1 の組成と構造

XRD 測定では高い結晶性を示し、相同定から AIPO₄-34FF[3] と類似していることが判明した。また EDS 分析から Al/F 比が 3.1 と非常に多くの F 元素が取り込まれていることが分かった。出発原料に F 源を用いていないことから、この結果には疑問がもたれたが、様々な合成条件の検討からテフロン内筒から F 原子が溶出して生成物に取り込まれていることが推測された。同様の現象は同じ CHA-AIPO 系の UT-6 の研究 [5] でも報告されているが、非常にレアなケースと考えられる。

粉末X線構造解析から、GAM-1 の結晶構造(図1)には Al-(μ_2 -F)₂-Al で示される局所構造が含まれることが分かった。6配位の AlO₄F₂ で表される2つの8面体が辺共有した局所構造を形成している。この Al-F 結合は 400°C で消滅し、GMA-1 は triclinic AIPO₄-34[3]

に相変化し、さらに大気下で室温に冷やすと、rhombohedral (R $\bar{3}$)相に変化することが分かった。

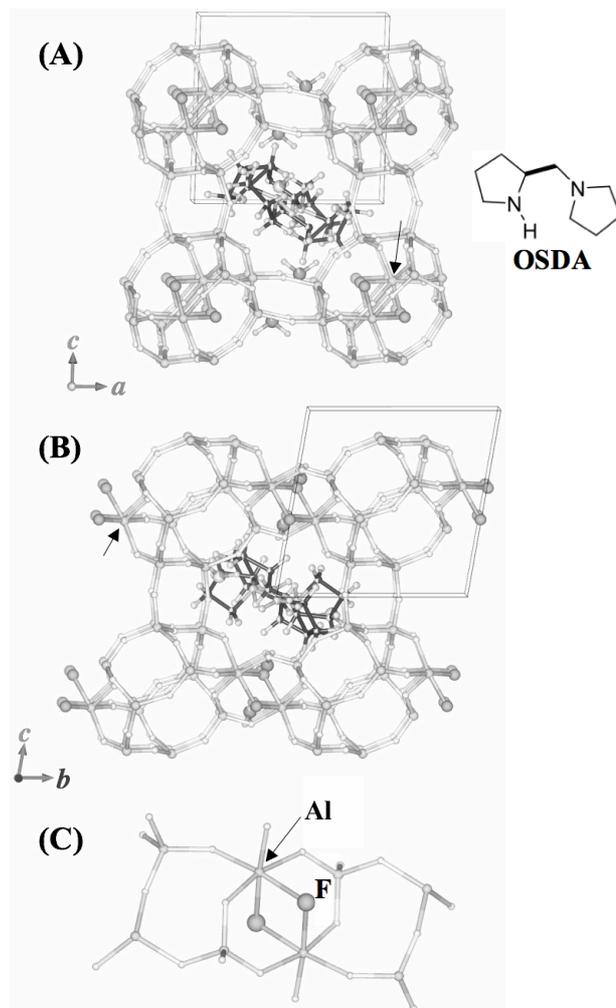


図1. GAM-1 の構造モデルの (A) [010] and (B) [100] 方位から見た図. (C) 2つの AlO₄F₂ 8面体が辺共有した局所構造. 矢印と大きな球は、それぞれ Al と F 原子を指す. OSDA はケージ内に1分子存在し、50%ずつの占有率で2つの向き異なる分子が配置している。

参考文献

- [1] K. Maeda *et al.*, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **33**, 2335 (1994).
- [2] M.M. Harding *et al.*, *Acta Crystallogr.*, **C50**, 852 (1994).
- [3] J. Wu *et al.*, *CrystEngComm*, **14**, 86719 (2012).
- [4] K. Komura *et al.*, *Dalton Trans.*, **318**, 93 (2016).
- [5] S. Oliver *et al.*, *J. Mater., Chem.*, **7**, 807 (1997).

*池田卓史 FAX: 022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ・ほりべ ゆきこ・やじま ひろあき・ひよしのり
ひと・こむらけんいち

房総半島南端に分布するゼオライトの特異な組み合わせと その成因について

(東大大学院・地球惑星) ○荻原成騎

諸言 房総半島の南端に位置する野島崎は、野島崎礫岩層と呼ばれる硬い岩石から構成されるため浸食に強く、特徴的地形がみられる。本発表では、野島崎に分布するゼオライト岩の特異な産状を紹介し、成因について議論する。

玄武岩礫：野島崎を形成する硬い礫岩層は、主に火山岩の岩片から構成されるが、堆積岩、変成岩も含まれ、岩種は幅広い。特に、この礫岩に含まれる玄武岩礫は、よく発泡しており、3mm 程度の泡の空隙をゼオライトが充填している。heulandite (輝沸石)、analcime (方沸石)、natrolite (ソーダ沸石)、thomsonite (トムソン沸石) などが肉眼で識別できる。このゼオライト玄武岩礫は、東京近郊で登山支度なしで簡単に見つけられる含ゼオライト岩である。玄武岩礫は、野島崎西側の海岸に露出もしくは打ち上げられており、野島崎灯台遊歩道から簡単に見つけることができる。

円摩された玄武岩礫中に見られるゼオライトも円摩されており、各ゼオライト形成後に浸食作用を被ったことが推定される。

Analcime ノジュール：野島崎礫岩のもう一つの特徴は、径 cm から 60cm に及ぶ泥岩の偽礫を含むことである。偽礫とは、未固結の泥質堆積物の上を砂などが流れ下った時に、泥が剥がされて砂などの中に取り込まれた泥岩のことで、あたかも礫に偽装しているかのように見えることから、偽礫と呼ばれる岩石である。野島崎礫岩中の偽礫は、analcime (方沸石) によってセメントされており、この偽礫は、analcime ノジュールのように見える。analcime のみでセメントされている場合と、analcime と calcite

(方解石) でセメントされている場合がある。また、白色の岩脈 (calcite もしくは、calcite + analcime) で切られる場合と、岩脈の関与がない場合がある。ノジュール状の analcime は、非常に珍しく、日本で 2 例目の報告となる。

Erionite 凝灰岩：野島崎東側では、房総半島で重要な鍵層である SH 凝灰岩を観察できる。この凝灰岩は、一部が風化に強いため地層から浮き上がっている。風化に耐えている部分は、組成がシリカに富み、erionite (エリオン沸石) によってセメントされている。これが、風化に強い理由であると考えられる。Erionite 凝灰岩は、日本では初めての記載となる。



(野島崎遊歩道南端、朝日と夕陽見えるベンチ：写真右下に analcime ノジュールと岩脈)

荻原成騎 おぎはら しげのり
ogi@eps.s.u-tokyo.ac.jp

レアアースフリー銀含有ゼオライト蛍光体の開発

(レンゴー^A・ユニオン昭和^B・シナネンゼオミック^C・東大院工^D
・山梨大院総合^E)

○藤木伸爾^A・杉山公寿^{A*}・松倉実^B・谷口明男^C・脇原徹^D・阪根英人^E

1. 背景

青色発光ダイオードの開発とともに、長寿命かつ省電力を謳う LED 照明が普及してきている。蛍光体の市場は LED パッケージ市場の推移とリンクしており、近年では基本となる黄色発光蛍光体に加え、緑や赤の蛍光発光を示す蛍光体を用いて演色性（太陽光下と比較した際の色再現性）を向上させるコンセプトのパッケージが増加している。現在市場に出ている無機蛍光体のほとんどは産出国の限られる希土類元素を含有しており、また製造にあたって 1000°C を超す高エネルギー条件が必須であるため、特に緑や赤の蛍光体は高価である。このような背景の中で、ゼオライトを母材とし、国内では回収技術も確立されており、人体に対する安全性も確認されている銀を用いた蛍光体の開発を、関係機関の協力のもとで進めている。

2. 銀含有ゼオライトの蛍光特性

当社が開発を進めているものと類似の特性は、弘前大学の星野ら¹⁾や Katholieke Universiteit Leuven の G. D. Cremer ら²⁾などによっても報告されている。彼らの報告の中では、銀イオンを導入したゼオライトを 400°C 以上の高温で焼成することにより金属銀クラスターを生成させている。そしてこの金属銀クラスターの崩壊過程にある銀イオンクラスターが発光中心を担うものとされており、大気中に放置すると次第に蛍光発光特性は失われてゆくと述べられている。しかしながら我々の作製する蛍光体は 50°C での乾燥あるいはイオン交換後の懸濁液中でも明瞭な蛍光発光を示し、そこに銀イオンクラスターが生成しているとは考えにくいと、前述の報告のような機構とは異なる原理で蛍光発光特性が生じているものと考えている。

ゼオライト中への銀イオンの導入は、ごく一般的な水中でのイオン交換に依っている。一連のイオン交換処理の操作において、母材となるゼオライトの種類や Si/Al 比、銀イオンの導入量、第二成分の種類、乾燥処理温度等の条件を変えることで、発光色として短波長の水色から緑色、黄色、長波長の赤橙色までが得られている。代表的な 3 色（水色、黄色、赤橙色）の励起-発光スペクトルを図 1 に示す。これらをベースとして製品化へ向けた開発が進行しているが、実際に製品として市場に出ている高性能の蛍光体と比較した場合の課題、性能向上を目的とした解析、また改良の方向性などについて、可能な限りご報告したい。

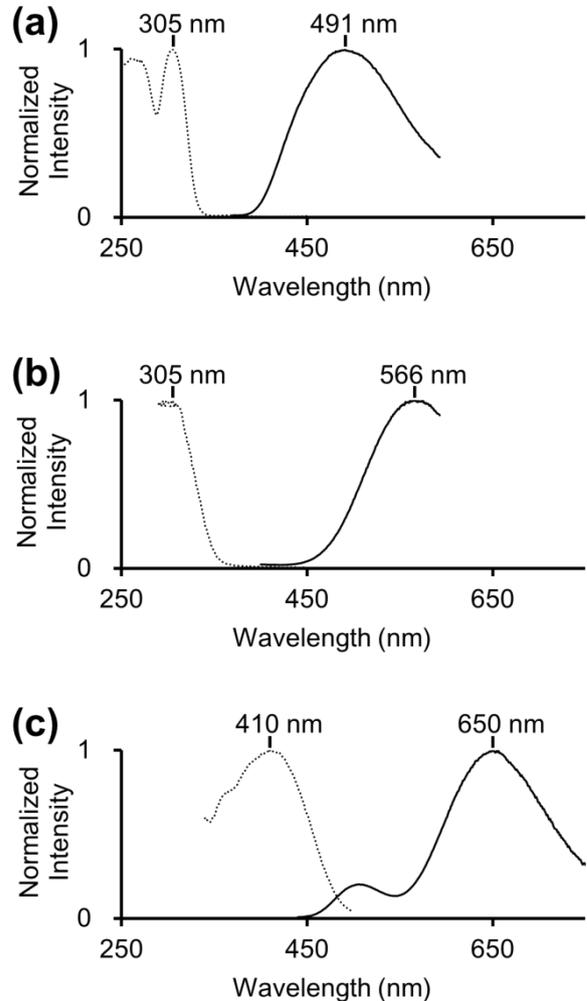


図 1 発光色が水色 (a)、黄色 (b)、赤橙色 (c) である各銀含有ゼオライト蛍光体の励起-発光スペクトル。

参考文献

- 1) H. Hoshino: *J. Phys. Soc. Japan.*, **77** (2008), 064712.
- 2) G. D. Cremer et al.: *J. Am. Chem. Soc.*, **131** (2009), 3049-3056.

*杉山 公寿 (すぎやま こうじゅ)

E-mail: ko-sugiyama@rengo.co.jp

TEL: 06-6466-7448 Fax: 06-6465-0220

藤木 伸爾 (ふじき しんじ)

松倉 実 (まつくら みのる)

谷口 明男 (たにぐち あきお)

脇原 徹 (わきはら とおる)

阪根 英人 (さかね ひでと)

ゼオライトによる大気中の微量有機ケイ素化合物の除去

(成蹊大^A, ニッタ^B) ○里川重夫^{A*}・沖住彩香^A・霜田直宏^A・
入江雄太^B・茂田 誠^B・近藤雅也^B・永田雅彦^B

1. 緒言

有機ケイ素化合物は、シャンプー、化粧品等の生活環境内に存在する多くの物質に用いられており、建物に使用されるパッキンやシール材、接着剤などにも使用されている。これらから環境中に放出されるガス状の有機ケイ素化合物は、センサーや電子部品のセンサー部に付着して感度を低下させることから、精密部品等を製造する工場では除去する必要がある。有機ケイ素化合物の除去には、通常、吸着材として活性炭が用いられるが、活性炭は吸着選択性や吸着強度の面で性能が不十分である。従って、様々な環境下での有機ケイ素化合物を選択的に除去できる吸着材の開発が望まれている。本研究では、大気環境下での常温吸着材として特定のゼオライトが有効であることを見出したので報告する。

2. 実験方法

吸着材にはゼオライトを含む市販の吸着材を使用した。有機ケイ素化合物にはオクタメチルシクロテトラシロキサン(D4、構造式 $C_8H_{24}O_4Si_4$)、トリメチルシラノール(TMS、構造式 $(CH_3)_3SiOH$)を用いた。吸着実験は成型体サンプル 9.8 mL を、固定層流通式反応器に固定し、120ppbの有機ケイ素化合物を含む加湿空気(23℃、相対湿度50%)を流量 $3.5Lmin^{-1}$ 、流速 $3cm s^{-1}$ で3日間流通させて行った。成型体サンプル通過後の有機ケイ素化合物を活性炭で捕集し、抽出後 GC-FID で定量分析することで成型体サンプルによる除去率を算出した。

吸着物の FT-IR スペクトルは透過型 *in-situ* 測定用セルを備えた日本分光製 FT/IR4600 を用いて、分解能 $2cm^{-1}$ 、積算回数 256 回の条件で行った。サンプルを真空下で $500^\circ C$ 、1 時間前処理した後、 $100^\circ C$ まで降温させてバックグラウンド測定した。その後、D4 又は TMS を $100^\circ C$ の飽和蒸気圧下で 10 分間暴露した後、真空排気により気相成分を除去した後に IR スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

図 1 に代表的なゼオライトとヤシガラ活性炭の D4 及び TMS 除去率を示す。活性炭の除去率は高いものの、吸着後にアセトン中で D4 を容易に脱離するため完全な除去は出来ないと考えた。一方、ゼオライトに吸着した D4 や TMS はアセトン中でも容易に脱離しないため、実用的な除去性能を有するものと考えた。ゼオライトの中でも酸素 12 員環細孔を有する FAU 構造と BEA 構造の除去率が高く、さらに SiO_2/Al_2O_3 比の高い酸型ゼオライトの除去率が高かった。そこで、これらの吸着機構について赤外分光法により調べた。

ベータ型ゼオライト(H-BEA(500))に D4 吸着させた状

態での *in-situ* FT-IR スペクトルを図 2 に示す。 $3742cm^{-1}$ にゼオライトのシラノール(Si-OH)基による OH 伸縮振動の逆ピークが、 $3500cm^{-1}$ 付近に幅の広い新たな OH 伸縮振動と思われる吸収ピークが、 $2965cm^{-1}$ に CH 伸縮振動の吸収ピークが検出された。 $2965cm^{-1}$ の吸収ピークはゼオライト表面に吸着した D4 由来の CH 伸縮振動であると考えられる。 $3742cm^{-1}$ の逆ピークは、ゼオライトのシラノール基の OH 伸縮振動の消失を意味しており、 $3500cm^{-1}$ 付近の幅の広い吸収ピークの出現は、D4 の吸着による新たな水素結合の生成であると考えた。また、試料を $300^\circ C$ 以上に加熱してもこれらのピークは消失しないことから、D4 がゼオライト表面に強く吸着していると考えた。TMS についても同様の実験を行った。

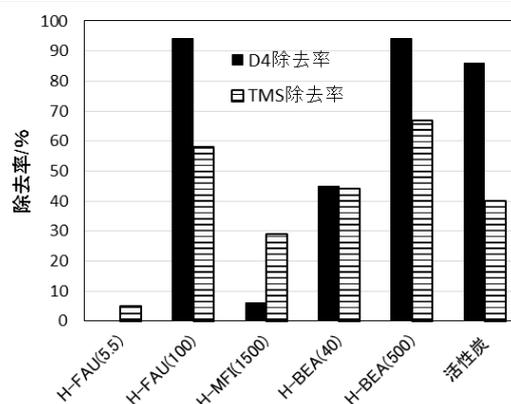


図 1 各サンプルのD4、TMS 除去率
()内は SiO_2/Al_2O_3 モル比

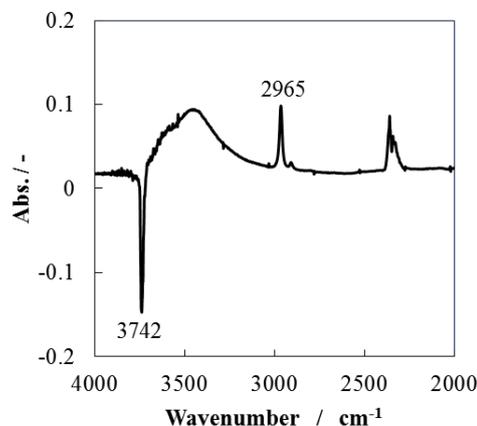


図2 D4 吸着時の H-BEA(500)の FT-IR スペクトル

*里川重夫 E-mail:satokawa@st.seikei.ac.jp

さとかわしげお・おきずみあやか・しもだなおひろ・いりえゆうた・しげたまこと・こんどうまさや・ながたまさひこ

AlPO₄-18 膜の合成および小分子混合物の分離に関する検討

(早大先進理工^A・早大理工総研^B)

酒井 求^A・○吉原 慶^A・松方正彦^{A,B}

1. 緒言

AEI 型ゼオライトは 0.38 nm の 8 員環 3 次元細孔を有するため CH₄ (0.38 nm)、N₂ (0.36 nm)、CO₂ (0.33 nm)、H₂ (0.29 nm) など小分子混合物の分離において高い選択性を示すことが期待できる。なかでもアルミノリン酸塩系ゼオライトである AlPO₄-18 は細孔内にカウンターカチオンを必要としないため高い透過性能が期待できる。

ここでは、AlPO₄-18 種結晶スラリーのゼータ電位が dip coating 後の担持状態に与える影響について検討したので報告する。

2. 実験方法

AlPO₄-18 種結晶は所定の組成の合成ゲル(1Al₂O₃ : 3.16P₂O₅ : 3.16(TEA)₂O : 186H₂O¹⁾を水熱条件下で結晶化することで得た。また AlPO₄-18 膜は、種結晶スラリー(4.0 g L⁻¹, pH = 5-7)を用いた dip coating 法により α -alumina 管状支持体上に種結晶を担持した後、これを所定の組成の合成ゲル(1P₂O₅ : 1Al₂O₃ : 2.8DIPEA : 180H₂O)に浸漬させ 453 K にて 8 h 結晶化することで得た。キャラクタリゼーションとしてゼータ電位および平均粒径測定、FE-SEM を用いた。また、焼成前の膜の緻密性を評価するために H₂ および CH₄ 単成分透過試験を行った。なお、膜を介した供給側の圧力を 0.3 MPa、透過側の圧力を 0.1 MPa とした。

3. 結果・考察

種結晶を用いた二次成長法で製膜する場合、支持体表面での種結晶の担持状態が膜の性能に大きく影響することが知られている。そこで、種結晶スラリーのゼータ電位が担持状態に与える影響について検討するため、pH = 3-11 の範囲で AlPO₄-18 種結晶および α -alumina のゼータ電位、平均粒径測定を行った。その結果、種結晶のゼータ電位は pH = 6 で等電点付近となり、pH = 5, 6 における平均粒径は約 600 nm と最大となった。一方 pH \geq 7 で種結晶のゼータ電位は -40 mV、平均粒径は約 300 nm とほぼ一定値を示し、pH = 7 における α -alumina とのゼータ電位差は最大となった。そこで pH = 5, 6, 7 のスラリーを用いて dip coating を行い、FE-SEM にて種結晶の担持状態を観察した。その結果を Fig. 1 に示す。pH = 5, 6, 7 における種結晶の担持量はそれぞれ 3.50, 3.61, 3.08 g m⁻² といずれも同程度であったが、担持された種結晶層の厚みは pH = 5, 6 に比べ pH = 7 では薄くなった。これより pH = 5, 6 においては種結晶同士が凝集して主に支持体外表面に担持されたが、pH = 7 においては種結晶同士の静電的反発により分散していて粒径が小さいため dip coating 時の毛細管力によって主に支持体内部に担持されたと考えられる。以上より、AlPO₄-18 種結晶と支持体間の静電的相互作用に比べ種結晶同士の静電的相互作用に起因

する粒径変化の方が担持状態に大きく影響することが示された。次に、担持状態の異なる支持体上へ AlPO₄-18 膜の合成を行い製膜状態の観察および H₂, CH₄ 単成分透過試験を行った。その結果を Fig. 2, Table 1 に示す。いずれの pH においても AlPO₄-18 結晶層が観察され、その厚さは 11-14 μ m であった。また、pH = 5 において H₂ および CH₄ の透過度が最小値を示したことから pH = 6, 7 に比べて結晶間空隙が少なく比較的緻密な膜であることが示された。

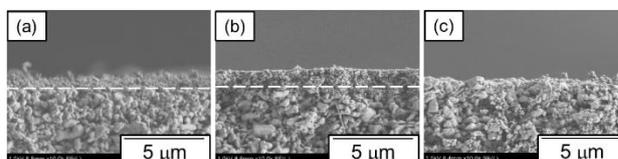


Fig. 1 Typical FE-SEM images of seeded supports with (a) pH = 5, (b) pH = 6 and (c) pH = 7 slurries.

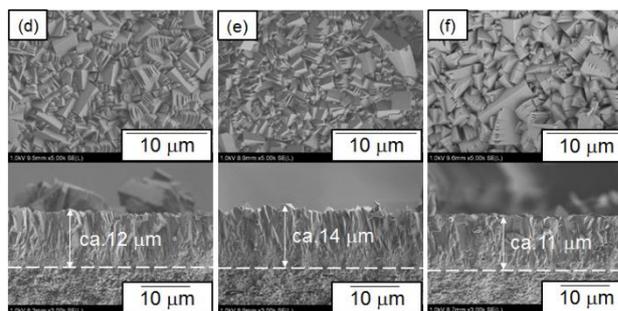


Fig. 2 Typical FE-SEM images of AlPO₄-18 membranes synthesized after dip coating with (d) pH = 5, (e) pH = 6 and (f) pH = 7 slurries.

Table 1 H₂ and CH₄ permeances through AlPO₄-18 membranes synthesized with pH = 5, 6, 7 slurries

Slurry pH / -	Permeance / 10 ⁻⁸ mol m ⁻² s ⁻¹ Pa ⁻¹	
	H ₂	CH ₄
5	5.15	0.977
6	34.3	20.4
7	8.41	5.67

4. 結論

Dip coating に用いる AlPO₄-18 種結晶スラリーの pH が 5, 6 の場合は種結晶同士が凝集して主に支持体外表面、7 の場合は分散して主に支持体内部に種結晶が担持された。また pH = 5 のスラリーを用いて種結晶を担持し、合成された膜は pH = 6, 7 に比べ結晶間空隙が少なく比較的緻密な膜であることが示された。

謝辞

本研究は JST、CREST の支援を受けたものである。

*松方正彦, FAX : 03-5286-3850, mmatsu@waseda.jp
さかいもとむ・よしはらけい・まつかたまさひこ

1) S. Mintova et al., *J. Mater. Chem.*, **13** 1526-1528 (2003).

多孔質支持体外表面に生成した ZSM-5 層の膜分離特性への影響

(早大先進理工^A・早大理工研^B) ○松本亘平^A・松方正彦^{A,B*}・瀬下雅博^A

1. 緒言

ゼオライト膜にはゼオライト構造由来のマイクロ細孔以外にも、結晶間の空隙やアモルファス等の様々な非ゼオライト構造由来の領域が存在する。そのため、膜構造が膜の透過分離特性に与える影響を明らかにすることは、より高性能な膜を合成する上での指針となり得る。したがって、構造の異なる膜に対して透過分離特性と膜構造の比較を行なう必要がある。当研究室ではこれまでに、支持体内部に主に生成している ZSM-5 膜と比較的多く外表面に生成した ZSM-5 膜の透過分離特性と膜構造を比較することで、支持体内部に生成した結晶が透過抵抗になることを定量的に示したり。そこで本研究では、支持体外表面上での生成割合が異なる ZSM-5 膜を用いて、支持体外表面に生成した ZSM-5 層が膜の透過分離特性に与える影響について検討した。

2. 実験方法

膜合成は種結晶を用いた 2 次成長法によって行なった。支持体内部で主に成長した膜の合成は、ZSM-5 種結晶(粒子径 100 nm)を管状の α -alumina 支持体(平均細孔径 150 nm、長さ 30 mm、外径 10 mm、内径 7.0 mm、ノリタケカンパニーリミテド製)に dip coating 法によって担持し、合成溶液(36SiO₂:0.15Al₂O₃:8Na₂O:1200H₂O)を用いて水熱処理を行い、453 K にて 12 h の結晶化を行なった。この膜を membrane A とする。外表面に比較的多く生成した膜は、ZSM-5 種結晶(粒子径 370 nm)を membrane A の場合と同様に dip coating 法によって支持体に担持し、合成溶液(25SiO₂:0.25Al₂O₃:0.367Na₂O:1600H₂O:3TPAOH:100EtOH)に浸漬させ、水熱処理を行い 453 K にて 4 h または 6 h の結晶化を行なった。これらの膜をそれぞれ membrane B、membrane C とする。3 種類の膜に対して、*n*-hexane(*n*-Hex)/cyclohexane(CyH)二成分蒸気透過分離試験と N₂ 吸着試験を行なった。透過分離試験では Ar を希釈ガスとして用いて各成分の供給圧を 10 kPa とした。吸着試験では、管状の膜サンプルを非破壊で支持体ごと測定した。

3. 結果・考察

Fig. 1 に membrane A、B、C の断面の FE-SEM 像を示す。膜重量と支持体外表面に生成したゼオライト重量を算出したところ A はそれぞれ 107 g m⁻²、3.7 g m⁻²、B は 57.0 g m⁻²、8.1 g m⁻²、C は 53.4 g m⁻²、13 g m⁻² となった。それぞれの外表面に生成した割合は膜重量に対して 0.035、0.14、0.25 となった。

Fig. 2 に透過分離試験での各成分の透過度を示す。membrane B、C を透過した *n*-Hex の透過度がどの温度域

においても membrane A のものを上回っていることから、外表面に多く製膜することで透過性が上昇したと考えられる。また、membrane B を透過した CyH の透過度が温度上昇に従って増加しているのに対して、membrane C のものは温度上昇に対してほぼ一定の値を保っていることから、membrane B は CyH が透過可能なパスを比較的多く有していると考えられる。

N₂ 吸着試験から得られた吸着量より算出した membrane A、B、C のマイクロ細孔容積はそれぞれ 6.47、8.48、8.85 × 10⁻² cm³ g⁻¹ であった。外表面に多く生成させることで、透過に有効な細孔容積が大きくなり、透過性向上に繋がったと考えられる。しかし、マイクロ細孔容積は membrane C の方が大きかったが、透過性は membrane B の方が高かった。membrane C は膜厚が比較的に厚いため、これが透過抵抗になっていると推察される。

4. 結論

支持体外表面上での生成割合の異なる ZSM-5 膜の透過分離特性と膜構造を比較し、細孔容積が大きい膜が必ずしも透過性が高い膜ではないことを定量的に示唆した。

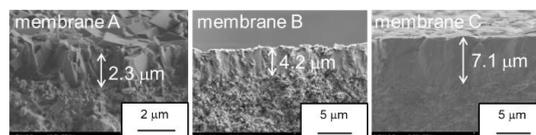


Fig. 1 FE-SEM images of cross section of membrane A (left), B (center) and C (right).

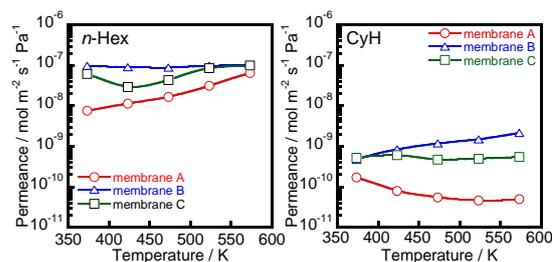


Fig. 2 *n*-Hex (left) and CyH permeance (right) of separation test for binary mixtures through membrane A (○), B (△) and C (□).

1) 松方正彦, 松本亘平, 瀬下雅博, 化学工学会第81年会, ZBA315, (2016), 大阪

謝辞 本研究の一部は JST-CREST の支援を受けた

*松方正彦 email: mmatsu@waseda.jp

まつもところへい・まつかたまさひこ・せしもまさひろ

粉碎種結晶を用いた親水性ゼオライト膜の作製

(東大院工^A・東芝研究開発センター^B)○清水亮智^A・Watcharop Chaikittisilp^{A*}・
斉藤ひとみ^B・末永誠一^B・脇原徹^A・大久保達也^{A*}

【緒言】 省エネルギープロセスの観点からゼオライト分離膜は注目を集めている。その作製法としては種結晶を用いた二次成長法が主流^[1]であり、薄膜作製のためには薄い種結晶層を調製することが不可欠である。その手段として微細種結晶を用いることが挙げられる。直接微細結晶の合成を行うボトムアップ法は、回収に手間がかかり収率が低いなどの欠点を持つのにに対し、機械的に微細化するトップダウン法は簡便に調製でき収率が高い点などで優れている^[2]。ボールミル装置で粉碎した種結晶を膜作製に用いた報告は多い^[3]が、その粒度分布は多峰性で、均一な種結晶層は得られない。ビーズミル装置は、ボールミル装置に比して損傷を抑え、均一な粒度分布に調製できることが知られている^[2]が、これまでゼオライト膜作製における種結晶調製のために用いられた例はない。本研究では、ビーズミル装置により粉碎種結晶を調製し、それを用いた親水性 MFI 型ゼオライト膜の作製を行った。分離対象としては、空気除湿^[4]を採用した。

【実験】 MFI 型ゼオライト (Si/Al=14.5、粒径 = 2–3 μm) を、100 μm のジルコニアビーズを用いたビーズミル装置により粉碎した。得られた分散液の粒度分布測定を行い、乾燥して得られた粉末を SEM、XRD により評価した。

洗浄済み α -アルミナ管 (表面細孔径 = 100–200 nm) に対し、粉碎済み種結晶の分散液を Dip-coating 法でコーティングし、乾燥後、組成 SiO_2 : 0.01 Al_2O_3 : 0.25–0.3 Na_2O : 60–100 H_2O の合成混合液を用いて、180 $^\circ\text{C}$ で 6–18 時間水熱合成を行った。得られたサンプルを洗浄した後、XRD の評価を行い H_2 , N_2 , He , CO_2 , CH_4 , CF_4 , SF_6 の単ガス、 H_2O を含む N_2 , He の透過測定を行った。

【結果と考察】 粉碎前後の粒度分布を図 1 に示す。未粉碎種結晶の懸濁液は、粒径 10 μm 程度にピークを持ち、広く分布していることが分かる。粉碎前の粒径 (2–3 μm) を踏まえると、これは主に凝集によるものだと考えられる。一方 60 分間粉碎した種結晶の分散液は、100–200 nm に狭い単峰性の分布を持つことが確認された。また、未粉碎種結晶の多くが一日で沈殿したのに対して、粉碎済み種結晶は三カ月経過後も沈殿せずに分散していた。

未粉碎、粉碎済み種結晶をそれぞれコーティングした α -アルミナ管の断面 SEM 像を図 2 に示す。粉碎前の種結晶を用いた場合には凝集体が存在し、種結晶層が不均一であるのに対し、粉碎した種結晶を用いた場合には均一、緻密な薄い種結晶層が得られていることが分かる。ボトムアップ法により調製し

た 100 nm 程度の種結晶をコーティングした場合^[5]よりも均一で緻密な種結晶層が得られたことが分かり、粉碎種結晶の優位性が示唆された。合成混合液の水組成、水熱合成時間などのパラメータを調整し、厚さ 3 μm から 300 nm のゼオライト膜を得た。

水熱合成後のサンプルは単ガス透過度測定によって欠陥がないことが確かめられ、35 $^\circ\text{C}$, RH=56% における $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ の透過測定により H_2O 透過度が $5 \times 10^{-7} \text{ mol}/\text{m}^2 \cdot \text{Pa}$ 程度、 $\text{H}_2\text{O}/\text{N}_2$ 分離係数が 200 程度の分離能を有することが明らかになった。

以上より、ビーズミル装置により調製した粉碎種結晶は、長時間水中で分散し続け、薄くて均一な種結晶層が得られるという利点があることが分かった。また、得られた種結晶層に水熱合成を行う際の合成混合液の水組成、水熱処理時間などの合成パラメータを調整することで、欠陥のない薄い親水性ゼオライト膜が得られることが明らかとなった。これらよりゼオライト膜作製におけるビーズミリングの有用性が示唆された。

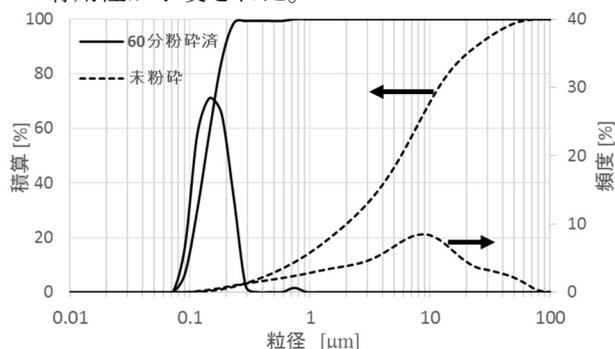


図 1 未粉碎、粉碎済み種結晶の粒度分布

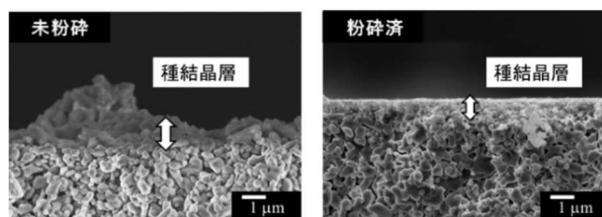


図 2 未粉碎、粉碎済み種結晶層の断面図

【謝辞】 ガス透過測定を行っていただいた、広島大学都留稔了教授、金指正言助教に感謝いたします。

【引用文献】 [1] M. A. Snyder and M. Tsapatsis, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, 7560. [2] T. Wakihara et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2010**, *2*, 2715. [3] K. Sato and T. Nakane, *J. Memb. Sci.*, **2007**, *301*, 151. [4] R. Xing et al., *Chem. Eng. Sci.*, **2013**, *104*, 596. [5] X. Zhang et al., *Mater. Chem. Phys.*, **2006**, *96*, 42.

*大久保達也 Email: okubo@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

*W. Chaikittisilp Email: watcha@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

しみずあきのり・わっちゃんつぶちやいきていすいん・
さいとうひとみ・すえながせいいち・わきはらとおる・おおくぼたつや

Silicalite-1膜の合成および浸透気化特性評価

(岐大院工^A・産総研^B・住友電工^C・岐大工^D・岐阜大生命セ^E)

○上野恭平^A・根岸秀之^B・奥野拓也^C・斎藤崇広^C・俵山博匡^C・石川真二^C・
宮本学^D・上宮成之^D・近江靖則^{E*}

1. 緒言

ゼオライト膜を用いた浸透気化法による分離は、蒸留と比較して大幅な省エネルギー化が可能な分離技術である。中でも silicalite-1 膜は、高い熱的・化学的安定性、均一な細孔径 (約 5.5Å) を有し、高い疎水性を示すことから、有機/水混合液からの有機物の分離回収膜として広く研究されている^{1,3)}。しかし、silicalite-1 膜の多くは、アルミナやムライトといった Al を含んだ支持体上に調製されており、製膜時に支持体から Al が溶出し、膜中に Al が取り込まれ、疎水性が低下することが問題点として指摘されている¹⁾。そこで本研究では、疎水性の高い silicalite-1 膜の合成を目指し、アルミナ支持体上および Al フリーなシリカ支持体上への膜合成を行い、支持体特性および膜合成条件が膜形態および分離性能に与える影響を検討した。

2. 実験

Silicalite-1 膜は、種結晶 silicalite-1 粉末³⁾を多孔質管状支持体 (アルミナ; 外径: 12mm, 内径: 9mm, 空隙率: 38%, ニッカトー製、シリカ; 外径: 10mm, 内径: 8.4mm, 空隙率: 64%, 住友電工製) の外表面上に泳動電着法により塗布したものを 1SiO₂ : 0.005-0.1TPABr : 0.05-0.08NaOH : 50-100H₂O の水性ゲルに導入し、160°C、12-24 時間水熱処理を行い、二次成長法により合成した。製膜後、膜は温水中で洗浄し、焼成によりゼオライト細孔内の構造規定剤を除去した。膜のキャラクタリゼーションは、XRD、SEM、EDX を用いて行った。膜の分離性能は、供給液温度 50°C、エタノール/水 (EtOH/water)、酢酸/水 (AcOH/water) 混合液による浸透気化 (PV) 試験により評価した。

3. 結果と考察

3.1. アルミナ支持体

製膜時の支持体からの Al の溶出を防ぐために、膜合成に用いる種結晶層を支持体とゲルとの接触を防ぐ保護層と捉え、種結晶塗布形態が膜の分離性能に与える影響を検討した。種結晶塗布量が少ない場合 (M1)、種結晶塗布後の支持体表面は種結晶で十分に被覆されず支持体表面は露出し (Fig. 1a)、その後の水熱処理で得られた膜表面は密で連続的ではなかった (Fig. 1b)。種結晶塗布量を増加させたところ (M3)、種結晶が支持体全体を被覆し (Fig. 1c)、密で連続的な膜を得ることに成功した (Fig. 1d)。また、膜表

面の Si/Al 比を EDX を用いて測定した結果、種結晶塗布量の増加とともに Si/Al 比は増加したことから、種結晶で支持体表面を被覆することで、支持体からの Al の溶出を抑え、疎水性の高い膜が得られることが分かった (Table 1)。膜の性能を評価するために、EtOH/water 混合溶液による PV 試験を行ったところ、分離性能は膜表面の Si/Al 比に依存し、Si/Al 比の増加とともに向上した。次に、支持体全体を種結晶で被覆した支持体を用い、膜合成溶液組成の影響を検討した (Table 2)。H₂O/SiO₂ 比が 75 の時、アルミナ支持体からの Al の溶出を抑え、最も Si/Al 比の高い疎水性膜の合成に成功した。これらの膜の性能を EtOH/water 分離により評価したところ、EtOH の分離係数は膜表面の Si/Al 比に依存し、Si/Al 比の最も大きかった膜 M4 で最大となった。そこで、これらの膜を用いて、EtOH/water 分離に比べ分離技術難度の高い AcOH/water 混合液の分離²⁾を試みた。透過流束は、膜によらず同様の値を示したが、AcOH の分離係数は、EtOH/water 分離に対する EtOH の分離係数と同様に、膜表面の Si/Al 比に依存し、Si/Al 比が高

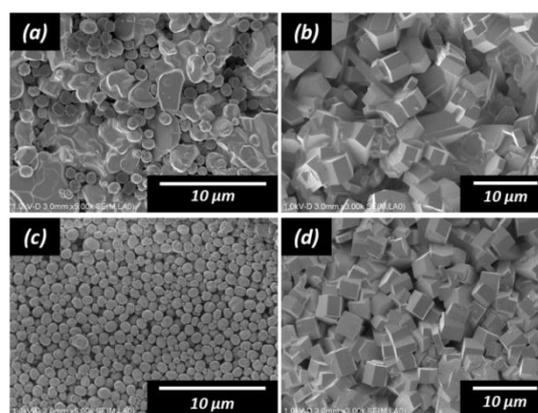


Fig.1 SEM images of seed layer on α -Al₂O₃ supports (a, c) and membranes surface after secondary growth (c, d) with different deposition amount of seed crystal. M1: (a, b), M3: (c, d)

Table 1 Effect of the amount of deposited seed crystals on the pervaporation performance of silicalite-1 membranes at 50 °C.

Sample name	W_{seed} [g m ⁻²]	Si/Al ratio of membrane	EtOH/water = 10/90 (wt.%)	
			Flux [kg m ⁻² h ⁻¹]	Separation factor
M1	0.94	48	0.47	12.4
M2	3.21	85	0.53	26.9
M3	5.55	111	0.82	42.5

W_{seed} : Weight of the deposited seed crystals. Syn. time: 24 h
Synthesis composition: 1SiO₂: 0.005TPABr: 0.05NaOH: 100H₂O.

Table2 Effect of the H₂O/SiO₂ ratio in the synthesis solution on the pervaporation performance of silicalite-1 membranes at 50 °C.

Sample name	H ₂ O/SiO ₂ ratio	Si/Al ratio of membrane	EtOH/water = 10/90 (wt.%)		AcOH/water = 10/90 (wt.%)	
			Flux [kg m ⁻² h ⁻¹]	Separation factor	Flux [kg m ⁻² h ⁻¹]	Separation factor
M3	100	111	0.82	42.5	0.05	10.7
M4	75	419	0.47	88.0	0.05	22.8
M5	50	203	0.71	66.0	0.04 ^{a)}	32.7 ^{a)}

Synthesis composition: 1SiO₂: 0.005TPABr: 0.05NaOH: xH₂O (x=50, 75, 100), Syn. time: 24 h, a) Acetic acid feed concentration : 5 wt.%

いほど高かった。また、AcOH の分離係数は EtOH の分離係数の 1/4 程度であった。このことから、AcOH/water 混合液に対する AcOH の分離選択性は、EtOH/water 混合液に対する EtOH の分離選択性により評価できる可能性を初めて明らかにした。また、本研究で得られた膜 M4 の AcOH/water 分離における AcOH の分離係数(α_{AcOH}=32.7)は、既報の疎水性膜に比べ、最も高い値であった³⁾。

3.2. シリカ支持体

アルミナ支持体を用いた場合、支持体からの Al の溶解が膜の分離性能の低下を引き起こしていた。そこで、分離性能の向上を期待し、Al を含まないシリカ基材を用いて膜合成を行った。1SiO₂ : 0.05TPABr : 0.05NaOH : 75H₂O の組成のゲルより得られた silicalite-1 膜の SEM 像を示す (Fig. 2)。膜の最表面層は MFI 型ゼオライト特有の柱状結晶で覆われ、結晶間には隙間が見られた (Fig. 2a)。また、支持体上の膜層は 2 層に分かれており (Fig. 2b-d)、支持体上に緻密な層 (緻密層)、その上に MFI 型ゼオライト膜特有の柱状結晶が c 軸方向に成長した層 (配向層) の形成が確認された。このシリカ支持体上の特異的な膜形態は、シリカ支持体を用いた場合、種結晶の成長に必要なシリカ源がゲル側からだけでなく、支持体側からも供給されるため、種結晶がゲル方向に成長した層が配向層、支持体方向に成長した層が緻密層を形成したことによるものと考えている。そこで、膜合成溶液の TPA⁺/Si 比を 0.005-0.1 と変化させたところ、TPA⁺/Si の増加とともに全膜厚は増加したが、緻密層の厚さは TPA⁺/Si=0.05 のとき最大であった。また、OH/Si 比、結晶化時間を変えることにより、全膜厚および緻密層厚の異なるサンプルが得られた。これらの膜に対して PV 試験を行った結果を Fig. 3 に示す。一般に、分離係数と透過流束の間にはトレードオフの関係があり、膜厚の増加とともに分離係数は向上し、透過流束は低下する⁴⁾。Fig. 3(A)に、膜層全体に対する分離係数と透過流束の関係を示す。両者の値にトレードオフの関係性は見られないが、Fig. 3(B)のように、緻密層厚に対する分離性能の間にはトレードオフの関係性が見られ、膜の分離性能は緻密層厚に依存することが示唆された。また、1SiO₂ : 0.05TPABr : 0.05NaOH : 75H₂O の組成のゲルより得られた膜は、70.4

の分離係数、2.30 kg m⁻²h⁻¹ の透過流束を有し、既報と比較しても高い分離性能を示した⁵⁾。これは、基材からの Al の溶出がないことや支持体自身の低い基材抵抗によるものである。以上より、シリカ支持体は、エタノール/水分離のための silicalite-1 膜の合成に対して、適切な基材であることが明らかとなった。

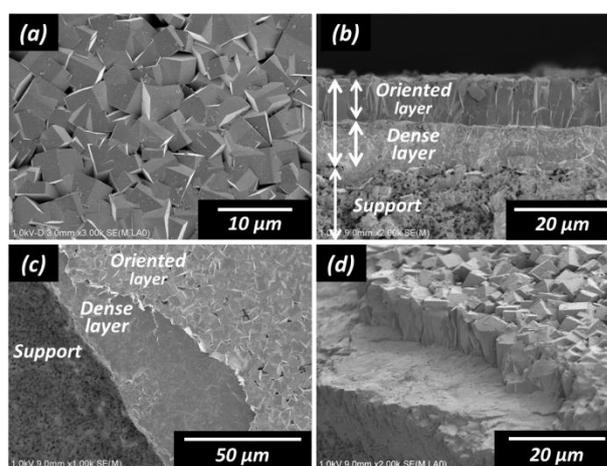


Fig. 2 SEM images of the SiO₂-supported membrane.

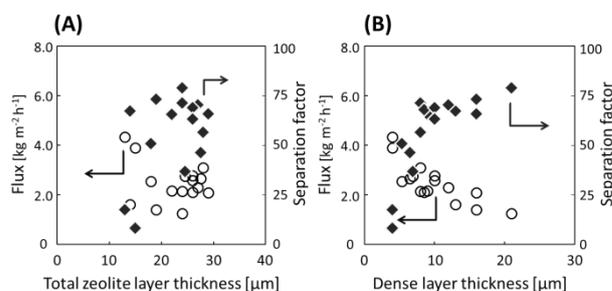


Fig. 3 Correlation of total zeolite layer (A) and dense layer (B) on the separation performance for 10 wt.% EtOH solution.

参考文献

- 1) T. Sano et al., *J. Membr. Sci.*, **95**, 221 (1994)
- 2) M. matsukata et al., *PETROTECH*, **30**, 402 (2010)
- 3) K. Ueno et al., *Sep. Purif. Technol.*, **174**, 57 (2017)
- 4) X. Shu et al., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 12073 (2012)
- 5) B. Elyassi et al., *AIChE J.*, **62**, 2556 (2016)

*近江靖則 Fax:058-293-2036, E-mail: oumi@gifu-u.ac.jp

うえのきょうへい・ねぎしひでゆき・おくのたくや・さいとうたかひろ・たわらやまひろまさ・いしかわしんじ・みやもとまなぶ・うえみやしげゆき・おうみやすのり