

水蒸気を含む高温雰囲気下における Y 型ゼオライトの非晶質化メカニズム

(東大院工^A・JFCC^B・産総研^C) ○伊與木健太^A・山口雄大^A・
米澤泰夫^A・梅田匡^A・山田大貴^A・吉田要^B・佐々木優吉^B・遠藤明^C・
大久保達也^A・脇原徹^{*A}

1. 緒言

Y 型ゼオライトは石油精製における流動接触分解触媒の主要成分であり、工業的に重要な材料である。この流動接触分解プロセスにおいては、残油中に含まれる V や Ni などの金属イオンの影響¹⁾、反応中の熱や水蒸気の影響²⁾によりゼオライトが非晶質化してしまうことが知られている。また、ゼオライトの非晶質化について、含有カチオンが細孔空間を占める割合が大きいほど非晶質化が起こりにくいこと³⁾や、圧縮応力により構造が収縮しながら非晶質化すること⁴⁾が報告されている。また、非晶質化を抑え、耐久性を向上させるために、脱アルミニウム⁵⁾や希土類金属カチオンを導入する⁶⁾といった検討が行われてきた。

しかしながら、水蒸気を含む高温雰囲気下におけるゼオライトの非晶質化メカニズムは十分に解明されていない。本研究では、Y 型ゼオライトを対象とし、高温水蒸気雰囲気下における非晶質化挙動についての検討を行った。

2. 実験

Y 型ゼオライト (東ソー(株) HSZ-320NAA Si/Al = 2.75, カチオン: Na⁺) を原料として用いた。洗浄不足に起因する残留水酸化ナトリウムにより非晶質化が促進されることが知られている⁷⁾ため、購入したゼオライトに対して蒸留水による洗浄操作を 3 回行った後、実験に用いた。水蒸気処理は 10vol% の水蒸気を含む 650–800 °C の高温雰囲気下で 5 時間保持の条件で行った。昇温は温度によらず 75 分とし、加熱後は自然冷却により 3 時間程度かけて室温まで降温させた。得られたサンプルに対し、XRD パターンのピーク面積 (面指数 (440), (533), (642), (555)) を用いて原料ゼオライトに対する相対結晶化度を算出した。なお、ゼオライト中に含まれる水分の量を一定にさせるため、塩化カルシウム飽和水溶液 (24.5 °C で湿度 31%) を入れたデシケーター中に一晩置いてから測定した。また、Ar 吸着測定から細孔容積と細孔径分布 (NLDFT 法) の変化を確認し、透過型電子顕微鏡 (TEM) により粒子形態及び粒子構造を観察した。

3. 結果と考察

水蒸気導入の有無それぞれの条件において、処理温度を変化させることにより、異なる結晶化度のサンプルを

得た。この際に、処理温度を上げゼオライトの非晶質化を促進させても、NLDFT 法により求めた細孔径は変化せず、吸着量のみ減少することを確認した。図 1(a)に、結晶化度とミクロ孔容積の関係を示す。結晶化度 80%程度まではミクロ孔容積は結晶化度に比例して減少している (図中では補助線を示してある)。しかしながら、80%よりも低い結晶化度ではミクロ孔容積の減少が大きく、直線から外れる結果となった。また、水蒸気なしと比較して、水蒸気ありの条件において直線からの外れがより顕著であることが明らかになった。

上記の現象を説明するために非晶質化モデルを考案した。非晶質化は粒子の表面近傍から起こっていると考えられ、また、非晶質化した部分は、多孔質の結晶部分と比較してより緻密化していると考えられる。そのため、粒子内部に結晶質は残存しているが、緻密な非晶質により覆われているために Ar 分子がアクセスできず、吸着されない領域が存在すると考えられる。この仮説を検証するため、非晶質化させた粒子を TEM により観察したところ、図 1(b)に示すように非晶質層に覆われた粒子が確認された。結晶に由来する格子縞が観察される内部に対して、表面近傍は緻密な非晶質層を形成していることが明らかになった。

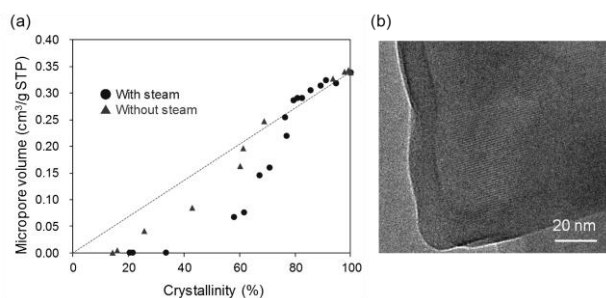


図 1 (a) 結晶化度とミクロ孔容積の関係、(b) 結晶性を 58%まで低下させたサンプルの TEM 像

引用文献

- 1) M. Xu *et al.*, *J. Catal.* 207, 237 (2002).
- 2) C. A. Trujillo *et al.*, *J. Catal.* 168, 1 (1997).
- 3) C. Kosanovi *et al.*, *Zeolites* 15, 632 (1995).
- 4) K. Sato *et al.*, *J. Phys. Chem. C* 116, 25293 (2012).
- 5) R. Dimitrijevic *et al.*, *J. Phys. Chem. Solids* 67, 1741 (2006).
- 6) X. Liu *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.* 226, 162 (2016).

*脇原徹, wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

いよきけんた・やまぐちゆうだい・よねざわやすお・うめだただし・やまだひろき・よしだかなめ・ささきゆうき・えんどうあきら・おおくぼたつや・わきはらとおる

粘土鉱物アロフェンを担持したチタニア薄膜表面の親水化

(信州大工)

○錦織広昌*・中瀬未来・渡邊瑞貴

1. 諸言

チタニア光触媒の光照射による超親水化を利用すると、吸湿性を発現させることが可能である。吸湿性を高めるためには、材料の表面だけでなく、内部まで親水化させることが必要である。直径約 5 nm の中空球状構造をもつ粘土鉱物アロフェンは、親水性が高く極性分子をよく吸着するため、アロフェンの微粒子をチタニアに分散させることにより、高吸着能を備えた光触媒を作製することができる。本研究では、チタニア薄膜表面の吸湿機能をより高めるために、ゾルゲル法によりアロフェンを分散させたチタニア薄膜を作製した。紫外光照射にともなう親水性の変化に及ぼすアロフェン添加量およびアロフェン添加層の厚さの影響について検討した。

2. 実験

チタンテトライソプロポキシドを用いてチタニアゾル(A0)を調製した。このゾルに Al/Ti 比 0.10%, 1.0%, 10.0%に相当する量のアロフェンを加えた(A01, A1, A10)。スライドガラスに A0, A01, A1, A10 をコーティングし、500℃で 30 分間焼成した。それぞれを F0, F01, F1, F10 とする。また、スライドガラスに A0 および A1 をそれぞれ 10 層/0 層、9 層/1 層、5 層/5 層、0 層/10 層の組み合わせでコーティングし、同様に焼成した薄膜を T10/A0, T9/A1, T5/A5, T0/A10 とする。上記の薄膜試料について 1~3 時間の紫外光照射を行い、純水 5.0 μ L を滴下した際の接触角の変化を観測した。また、これらの薄膜への水分子の吸着量および水溶液からのエオシン Y の吸着量をそれぞれ FTIR、UV-Vis スペクトル測定により相対的に見積もった。

3. 結果と考察

薄膜 F0, F01, F1, F10 の紫外光照射時間にもなう、水滴接触角、水の吸着量、エオシン Y 吸着量の変化を調べたところ、どの薄膜でも接触角は低下し、水およびエオシン Y 吸着量は増加したことにより、薄膜表面の親水性向上を確認した。また、アロフェン添加量の増加にともなう薄膜表面の親水性向上の効果もみられた。エオシン Y の吸着量の増加は、主に薄膜表面の水の濡れ性の向上によるものと考えられる。

薄膜 T10/A0, T9/A1, T5/A5, T0/A10 の紫外光照射時間にもなう、水滴接触角の変化を調べたところ、どの薄膜でも接触角の値は減少し、薄膜表面のチタニア

による親水性の向上を確認した。しかし、表面の親水性はアロフェン添加層の厚さには大きく依存しなかった。薄膜表面の自由エネルギーは表面層の組成でほぼ決まるからである。

同試料の紫外光照射時間にもなう水の吸着量、エオシン Y 吸着量の変化を Fig. 1 に示す。ただし、それぞれの吸着量は薄膜の膜厚 1 nm あたりのスペクトルの吸光度面積で示した相対的な値である。紫外光照射前では、アロフェン添加層の層数の増加にともない、水およびエオシン Y の吸着量は増加した。紫外光照射時間にもない、すべての試料で水およびエオシン Y の吸着量が増加し親水化を確認した。しかし、水の吸着量の増加はアロフェン添加層の層数によらずほぼ同じ傾きで増加するのに対して、エオシン Y の吸着量の増加度はアロフェン添加層の層数の増加にともなって小さくなった。

エオシン Y の吸着量は表面の親水性に大きく依存し、実験の条件では、表面層に存在するアロフェンの量とチタニアの親水化の程度によるエオシン Y の吸着量が飽和に近づいているからと考えられる。一方、水の吸着量は、薄膜内部まで親水化することで大きく増加する。薄膜表面だけでなく内部においても、紫外光照射により親水基が生成すると考えられる。

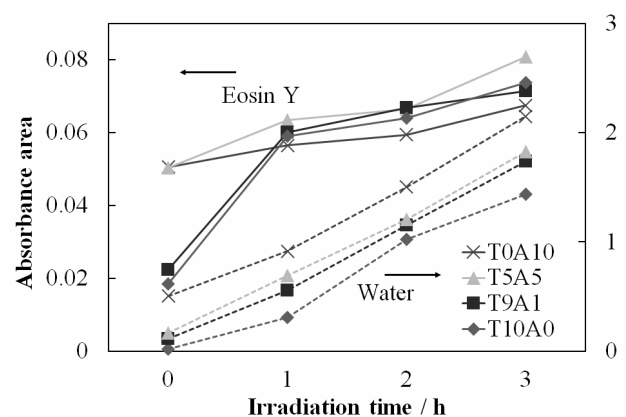


Fig. 1 Changes in absorbance area of the water and eosin Y adsorbed on Films T10/A0, T9/A1, T5/A5, and T0/A10 with an increase in the UV irradiation time.

*錦織広昌 E-mail: nishiki@shinshu-u.ac.jp

にしきおり ひろまさ・なかせ みく・わたなべ みずき

*BEA 上に多成分の炭化水素が吸着した際の脱離・酸化挙動

(早稲田大^A・早大理工総研^B) ○鷺池 遥^A・鈴木 豪太^A・松方 正彦^{A,B*}

1. 緒言

ディーゼル車は低燃費・低 CO₂ 排出等の点から近年では新興国における需要も拡大している。しかし、低速運転時にディーゼル酸化触媒上に吸着した HC が、加速運転時に酸化されないまま脱離し、大気中に放出されるという現象が報告されている¹⁾。エンジンアウトから排出される重質 HC の吸着挙動および脱離・酸化挙動に関する知見は依然として不足している。エンジンアウトからは直鎖 HC や芳香族 HC 等様々な HC が排出されていることがその一因である。そこで我々はモデル HC を用いて、どの成分がゼオライト細孔内に濃縮し、どのように脱離・酸化するのかを検討している。本研究では *n*-ドデカンと *n*-ヘキサデカンの 2 成分供給試験から炭素鎖の長さの影響を、*n*-ヘキサデカンとデシルベンゼンの 2 成分供給試験から芳香環の有無の影響を検討した。

2. 実験

吸着試験は固定床常圧流通式反応器にて行い、吸着剤には東ソー製の*BEA ゼオライト(Si/Al=20)を用いた。*n*-ドデカンと *n*-ヘキサデカン、*n*-ヘキサデカンとデシルベンゼン、いずれの 2 成分も等モルで供給し、供給濃度はそれぞれ 190 ppm とした。吸着温度は 393 K、吸着時間は 60 min、GHSV は 55000 h⁻¹ とした。吸着試験後に触媒を取り出し、TG-DTA 測定によって重量単位で吸着量を算出するとともに TG 曲線を温度に対して微分した dTG 曲線から HC の脱離挙動を検討した。また吸着試験後の*BEA をフッ化水素酸にて溶解後、ジクロロメタンで細孔内 HC を抽出し、GC-FID に打ち込むことで 2 成分の吸着比率を重量単位で算出した。重量単位で得られた吸着量と吸着比率から、同時供給試験時の 2 成分の吸着量を物質量に換算して求めた。

3. 結果と考察

まず直鎖アルカンの吸着挙動について検討した。*BEA に対し *n*-ドデカンと *n*-ヘキサデカンを等モルで同時供給した場合、飽和吸着時には*BEA 細孔に *n*-ヘキサデカンが多く吸着することが判明した (Fig. 1)。すなわち、炭素鎖が長い HC ほど優先的に*BEA 細孔内に吸着することが推察された。次に*BEA に対し *n*-ヘキサデカンとデシルベンゼンの 2 成分を供給したところ、飽和吸着時には BEA 細孔にデシルベンゼンが多く吸着していた (Fig. 1)。

次に脱離挙動について検討した。*n*-ドデカンと *n*-ヘキサデカンを供給した場合、*BEA 細孔内には *n*-

ヘキサデカンが濃縮されていることから脱離プロファイルは *n*-ヘキサデカン単成分の場合とほぼ同じであった。また *n*-ヘキサデカンとデシルベンゼンを供給した場合、*BEA 細孔内に吸着した HC のうち 4 割程度が *n*-ヘキサデカンであるにも関わらず、脱離プロファイルはデシルベンゼン単成分の場合と似ていた (Fig. 2)。このことから*BEA 細孔内でデシルベンゼンが *n*-ヘキサデカンの脱離を阻害することがわかった。

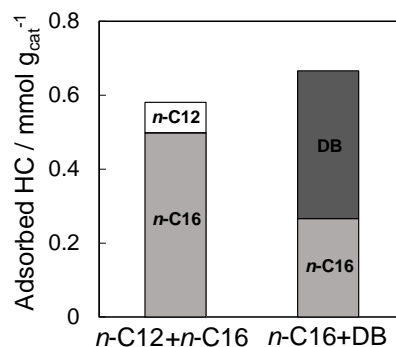


Fig. 1 Amount of *n*-C12 (white), *n*-C16 (light gray), and DB (gray) adsorbed on *BEA after binary adsorption tests.

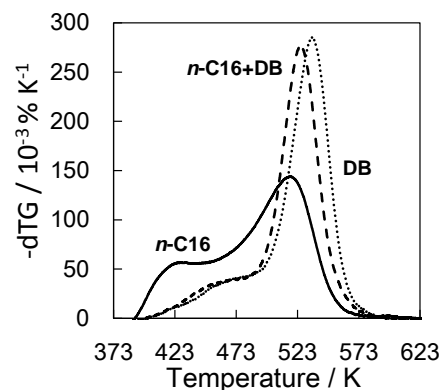


Fig. 2 Desorption profiles of *n*-C16 (Solid), DB (dot), and *n*-C16+DB (dash) from *BEA.

4. 謝辞

本研究は、自動車用内燃機関技術研究組合(AICE)の支援を受けて実施した。

1) 一般財団法人日本自動車研究所、平成 25 年度ディーゼルコンソーシアム事業報告書

松方 正彦 FAX : 03-5286-3850

E-mail : mmatsu@waseda.jp

さぎいけ はるか・すずき ごうた・まつかた まさひこ

Core-shell構造ゼオライトの水蒸気共存下におけるCO₂吸着特性

(岐阜大院工^A・岐阜大工^B・岐阜大生命セ^C)

○小野駿平^A・宮本学^{B*}・近江靖則^C・上宮成之^B

1. 緒言

地球温暖化の主要因とされる CO₂は、様々なプロセスから排出されており、代表的なものに火力発電所等の燃烧排ガスがある。ゼオライトの CO₂吸着量は比表面積、細孔容積に加え、骨格中の Si/Al に依存し、低 Si/Al ほど吸着量は増大する。しかし低 Si/Al ゼオライトは親水性を示し、CO₂よりも H₂O を選択的に吸着するため、水蒸気が共存する場合には H₂O によって CO₂吸着が阻害される。一般に、燃烧排ガスでは水蒸気が同時に生成するため、低 Si/Al ゼオライトを吸着剤として用いる場合には脱水工程が必要となる。そこでのエネルギー消費が課題となっている。本研究では水蒸気共存下においても使用可能なゼオライト吸着剤の開発を目的とし、MFI 型ゼオライト ZSM-5の外表面を、同じ MFI 型の疎水性純シリカゼオライト silicalite-1で被覆した Core-shell 構造化 MFI 型ゼオライト (silicalite-1/ZSM-5) を合成し、その吸着性能を評価したので報告する。

2. 実験方法

ZSM-5 は水熱合成法により得た¹⁾。その後、550°C で焼成し 1 SiO₂: 0.125 TPABr : 0.9 NH₄F : 33 H₂O の前駆溶液に ZSM-5 を混合し、180°C、90 時間水熱合成することにより Core-shell 構造化 MFI 型ゼオライト (silicalite-1/ZSM-5) を得た²⁾。物性評価は XRD、XRF、SEM、N₂ 吸着、H₂O 及び CO₂ 単成分蒸気吸着を行った。水蒸気共存下の CO₂ 吸着量は破過曲線測定により求めた。試料を 400°C で 1 時間、He 雰囲気下で前処理した後、吸脱着工程を 1 サイクルと定義し、複数サイクルの連続吸着試験を行った。吸着工程は 40°C における飽和水蒸気を含む測定ガス (分圧比 CO₂: N₂: H₂O = 15: 42.6: 7.4) を用い、吸着温度 40°C にて実施した。脱着工程は 40°C、He 流通下で行った。

3. 結果と考察

Fig. 1 に 40°C における ZSM-5、silicalite-1/ZSM-5 及び silicalite-1 の H₂O 単成分蒸気吸着の結果を示す。Fig. 1 から明らかのように、silicalite-1/ZSM-5 は H₂O の吸着量が著しく減少し、silicalite-1 と同等の疎水性が示された。

そこで ZSM-5 及び silicalite-1/ZSM-5 に対して連続破過曲線測定を実施し、CO₂、N₂、H₂O が競争的に吸着する条件で CO₂ 吸着量を評価した。Fig. 2 より、1 サイクル目の CO₂ 吸着量は silicalite-1/ZSM-5 の方が低い、これは CO₂ 吸着等温線の結果と一致している。吸脱着工程を 6 サイクル行ったところ、ZSM-5 の CO₂ 吸着量は、2 サイクル目で初期の 25% まで低下し、それ以降 6 サイクル目まで吸着量は殆ど変化しなかった。これは今回の非加熱脱離条件では ZSM-5 に吸着した H₂O が十分に脱離できず残存したことが原因だと考えられる。それに対して silicalite-1/ZSM-5 は 2 サイクル目以降も大きな吸着量低下は観察されなかった。このことから H₂O 単成分蒸気吸着

の結果で示された silicalite-1/ZSM-5 の疎水性が、競争的な吸着条件においても発現することが明らかとなった。

以上より、疎水性ゼオライトを被覆した Core-shell 構造化ゼオライトは水蒸気共存下において有用な CO₂ 吸着剤である可能性が示された。

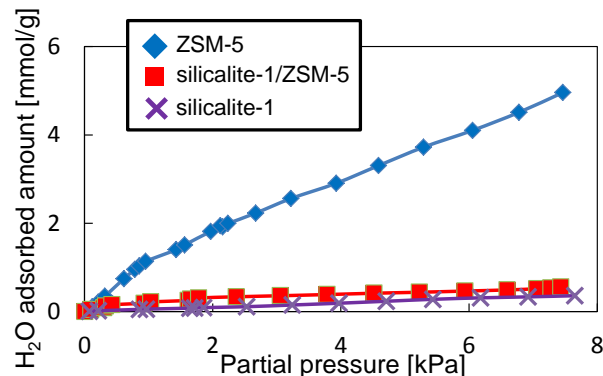


Fig. 1 H₂O adsorption isotherms of ZSM-5, silicalite-1/ZSM-5 and silicalite-1 at 40°C

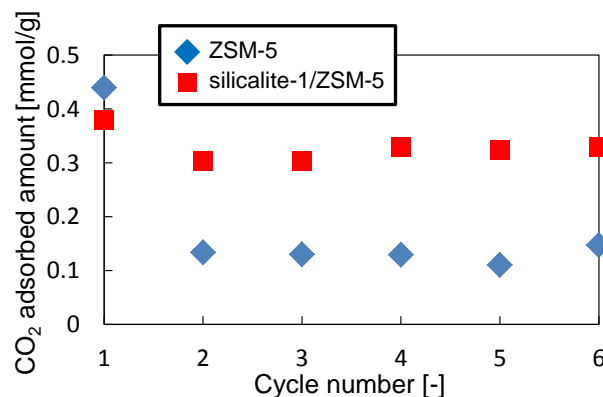


Fig. 2 Cyclic breakthrough curve measurements of ZSM-5 and ZSM-5/silicalite-1 for CO₂ adsorption in wet condition

4. 結言

ZSM-5 に疎水性 silicalite-1 を被覆する Core-shell 構造化ゼオライトの合成に成功した。水蒸気共存下における連続破過曲線測定の結果から、Core-shell 構造化によって、水蒸気による CO₂ 吸着阻害効果の抑制を確認した。さらに連続破過曲線測定の脱着時に熱エネルギーを加えておらず、より低エネルギーな CO₂ 吸着分離への適用可能性を見出した。

参考文献

- 1) D. V. Vu *et al.*, *J. Catal.*, **243** 389-394 (2006)
- 2) M. Okamoto *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater.*, **143** 413-418 (2011)

*宮本学 Tel:058-293-2588, E-mail: m_miya@gifu-u.ac.jp

おのしゅんぺい・みやもとまなぶ・おうみやすのり・うえみやしげゆき

Ag イオン交換した FAU 型ゼオライト結晶内におけるヨウ化メチル気相拡散係数の測定

(北大院工) ○早川矩生・中坂佑太*・石津佑太・吉川琢也・増田隆夫

1. 緒言

廃炉を実施する際には、作業環境中のヨウ化メチルの除去および敷地外への漏洩防止が必須である。従来のフィルターではヨウ化メチルの捕集は困難であることから、吸着剤として FAU 型ゼオライトの利用が期待されている。ゼオライトが有する吸着サイトのほとんどが、ゼオライトの細孔表面に存在するため、ヨウ化メチルはゼオライト細孔内を拡散し、吸着する。よって、合理的なゼオライト設計を行う上で細孔内への吸着および拡散の情報は重要である。本研究では、FAU 型ゼオライト結晶内におけるヨウ化メチルの気相拡散係数を測定し、交換カチオン種および酸量の違いが吸着量や拡散係数に及ぼす影響を検討した。

2. 実験方法

吸着剤には FAU 型ゼオライトを用いた。Na-FAU を硝酸アンモニウム水溶液によりイオン交換し、H-FAU を調製した。また、得られた H-FAU を硝酸銀水溶液によりイオン交換し、Ag-FAU を調製した。結晶内拡散係数は定容法¹⁾により、100-200℃、1.5 kPa 以下で測定した。拡散物質にはヨウ化メチルを用いた。吸着量の経時変化から結晶内拡散係数を算出した。

3. 結果と考察

交換カチオン種がヨウ化メチルの吸着量および結晶内拡散係数に与える影響を検討した。Fig.1 に各試料におけるヨウ化メチルの吸着等温線を示す。ヨウ化メチルの吸着量は Na-FAU が最も高く、Ag-FAU、H-FAU は同程度であった。吸着分子はゼオライト結晶内に存在するカチオン種へと吸着することから、カチオン種のヨウ化メチルに対する親和性は Na が最も高く、Ag、H は同程度であることが確認された。

Fig.2 に各試料におけるヨウ化メチルの結晶内拡散係数のアレニウスプロットを示す。ヨウ化メチルの結晶内拡散係数は Na-FAU が最も高く、Ag-FAU、H-FAU は同程度であった。FAU 型ゼオライト細孔内の拡散では、スーパーケージ内の細孔壁と拡散分子の弾性衝突による滞留を繰り返しながら、拡散分子はゼオライト細孔内を拡散する²⁾。Na-FAU ではヨウ化メチルと Na の親和性が高いことから、細孔壁からのヨウ化メチルの脱離が起こりにくく、スーパーケージ内の滞留の影響が低下したと考えられる。

Ag-FAU、H-FAU は Na-FAU に比べ、ヨウ化メチルとの親和性が低く、スーパーケージ内のヨウ化メチルの滞留によって他の分子の拡散が阻害されていると考えられる。このため、Na-FAU は Ag-FAU、H-FAU と比較して高い結晶内拡散係数を示したと考えられる。

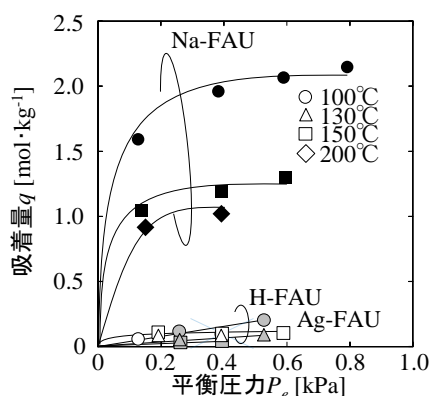


Fig.1 吸着等温線

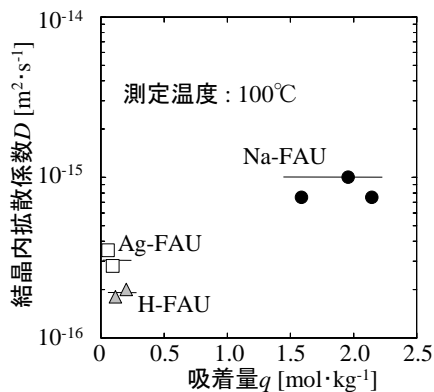


Fig.2 吸着量と結晶内拡散係数の関係

4. 謝辞

本研究は、文部科学省の英知を結集した原子力科学技術・人材育成推進事業による委託業務平成28年度「多核種高除染性空気浄化システム開発による作業被曝低減化研究」の一部として実施した。

1) T. Masuda, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **46**(2003) 281

2) T. Masuda, *et al.*, *Chem. Eng. Sci.*, **51**(1996) 1879

*中坂佑太 FAX: 011-706-6552

E-mail: nakasaka@eng.hokudai.ac.jp

はやかわのりき・なかさかゆうた・いしづゆうた・よしかわたくや・ますだたかお

NaY, AgY の細孔内におけるアルデヒド及びケテンの分子挙動

(東京大院総合文化^A・東京大院理^B) ○柴田真太郎^A・佐藤景一^B・増井洋一^A・尾中 篤^{A*}

1. 背景と目的

不安定分子のホルムアルデヒド(HCHO)は重合しやすく、環状 3 量体のトリオキサン((HCHO)₃)や鎖状パラホルムアルデヒドになりやすい。当研究室では、NaY 型ゼオライト細孔内に取り込まれた HCHO が、Na⁺への配位によって安定化され、室温においても数週間単量体として保持されることを ¹³C MAS NMR で観測し、その要因も計算化学により明らかにした¹⁾。

そこで本研究では、まず NaY 細孔内に導入する HCHO の分子数とその挙動を詳細に検討した²⁾。

次に吸着分子としてケテンに着目した。ケテンはカルボニル基と炭素-炭素二重結合が累積した π 結合を持つため、金属イオンに対して複数の配位形態が考えられる。そこでゼオライトとしてハードな金属イオンの Na をもつ NaY と、ソフトな Ag イオンを導入した AgY を用いて、ジフェニルケテンの吸着形態を調べた。

2. 実験

<HCHO(*n*)@NaY の調製>

400 °C, 4 時間減圧乾燥処理した NaY(Si/2Al=5.5)に、パラホルムアルデヒドの熱分解で発生させた HCHO ガスを室温で接触させ、スーパーページ当たりの吸着分子数 *n* を変えた試料を調製した。吸着前後の NaY の重量変化から吸着分子数 *n* を算出した。

<¹³C₂-標識ジフェニルケテン(Ph₂C^{*}=C^{*}=O)(1)@MY の調製 (M = Na, Ag)>

400 °C, 4 時間減圧乾燥処理した NaY 及び NaY から調製した AgY に、スーパーページ当たり ¹³C₂-標識ジフェニルケテン 1 分子を室温で添加した試料を調製した。

3. 結果と考察

<吸着分子数 *n* に応じた HCHO 分子の形態変化>

Fig. 1 に吸着 HCHO 分子数 *n* が異なる試料の固体 NMR 結果を示す。使用した NaY のスーパーページには配位可能な Na⁺サイトが 4 つ存在する。*n* = 3 までは HCHO は専ら単量体として存在するが、*n* ≥ 4 になると環状三量体トリオキサン((HCHO)₃)も生成し始め、*n* の増大に伴って (HCHO)₃ の増加と HCHO の減少が見られ、*n* = 14 では (HCHO)₃ のみとなる。*n* = 20 を超えると (HCHO)₃ の他に HCHO の直鎖重合体であるパラホルムアルデヒドの生成が観測される。細孔内が (HCHO)₃ で充填後、NaY 外表面に生じたと考えられる。

<ジフェニルケテン(1)@MY の ¹³C 固体 NMR 測定>

Fig. 2 にジフェニルケテンを AgY および NaY に吸着させた ¹³C CP MAS NMR を示す。ジフェニルケテンの

C₁および C₂位の化学シフトは、(a)と (b), (c)では明らかに異なっており、AgY と NaY でジフェニルケテンの吸着様式が異なることもわかった。

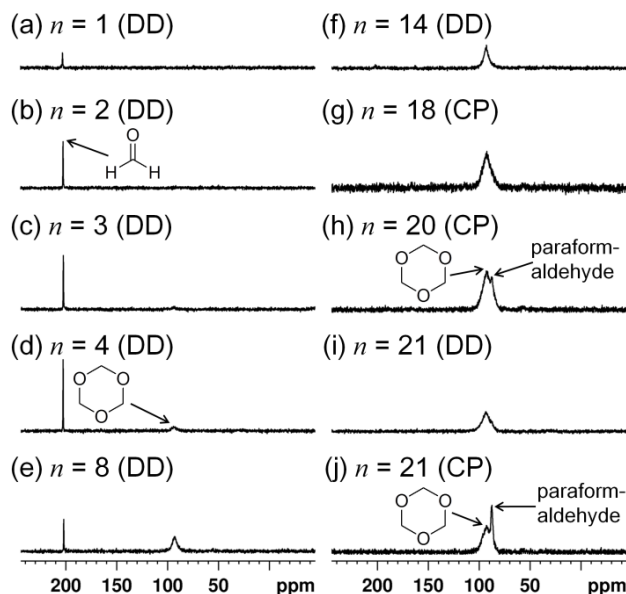


Figure 1. ¹³C MAS NMR spectra of HCHO(*n*)@NaY (DD MAS spectra (DD) of *n* = 1 (a), *n* = 2 (b), *n* = 3 (c), *n* = 4 (d), *n* = 8 (e), *n* = 14 (f), *n* = 21 (i), and CP MAS spectra (CP) of *n* = 18 (g), *n* = 20 (h), and *n* = 21 (j)).

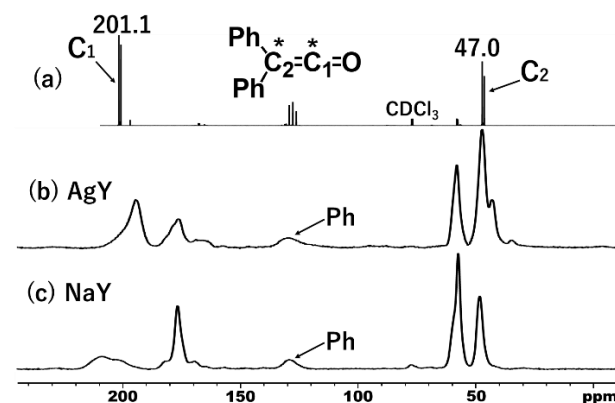


Figure 2. ¹³C NMR spectrum of diphenylketene in CDCl₃ (a), and CP MAS spectra of diphenylketene(1)@AgY (b) and diphenylketene(1)@NaY (c).

1) (a) T. Okachi, M. Onaka, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 2306-2307. (b) M. Tomita, Y. Masui, M. Onaka, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, 1, 652-656.

2) K. Sato, Y. Masui, M. Onaka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, doi:10.1246/bcsj.20170252.

*尾中 篤, conaka@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

しばた しんたろう, さとう けいいち, ますい よういち, おなか まこと

新規吸着速度測定法を用いた規則性メソポーラスシリカ SBA-15 への動的ガス吸着メカニズムの解明

(豊橋技科大院工 A・信大院理工 B)

○伊藤博光^{A*} 浅倉啓介^B 荻野智大^B 飯山拓^{B*} 松本明彦^A

疎水性ナノ空間中の水分子は、表面と水分子との相互作用よりも、水分子間の水素結合性相互作用が強く、しばしばナノサイズのクラスターを形成する。しかし、水クラスターの動的な形成や細孔充填過程は、未だ不明な点が多い。本研究は、ガスの拡散方程式を解くうえで重要な、単成分ガスの等圧条件を可能とする吸着装置圧力フィードバック法 (PFM) を開発し、水と窒素のメソポーラスシリカ SBA-15 への吸着速度をそれぞれ測定し比較することで、動的な吸着過程の解明を試みた。

実験で使用した粒子径の異なるメソポーラスシリカ SBA-15 は、PEO-PPO-PEO ブロック共重合体 Pluronic P-123 を構造規制剤に用いて塩酸濃度 1.0、1.7、2.0 mol/L の酸性条件下においてゾル-ゲル法により合成した (SBA-15-cM-wD, c: 塩酸濃度, w: NLDFT 法より得た平均細孔径)。また細孔特性は、窒素吸着の NLDFT、 α_s 解析と粉末 X 線回折法より評価した。粒子形状や細孔形状は FE-SEM・TEM により評価した。吸着速度は、水吸着の場合は 298 K で、窒素吸着の場合は 77.3 K でそれぞれ測定した。それらの測定で得た、吸着速度の時間変化に Daiguji らのモデル (*J. Phys. Chem C* 2013) を適用して拡散時定数 \tilde{D} を決定した。

$$\frac{dM(t)}{dt} = Me \sum_{k=1}^m C_k \zeta_k \sin \zeta_k \exp(-\zeta_k^2 \tilde{D} t) \dots (1)$$

ここで、 $M(t)$ は時間 t における吸着量、 Me は時間 $t = \infty$ における吸着量、 m は積算数 (一般解は $m = \infty$ であるが、 $m = 30$ において十分な精度の近似解を得られる)、 $C_k = 4 \sin \zeta_k / (2 \zeta_k + \sin 2 \zeta_k)$ 、 $\zeta_k = \pi(2k-1)/2$ 、拡散時定数 $\tilde{D} = D/l^2$ 、 D は拡散係数、 l は媒質の長さである。また別途、水吸着は 293、298、303 K で、窒素吸着は 74、77、80 K でそれぞれ等温線を測定し、Clausius-Clapeyron 式を適用して等量吸着熱 (q_{st}) を得た。

図 1 に拡散時定数 (\tilde{D}) と細孔充填率 (ϕ) の関係を示す。窒素の \tilde{D} は、毛管凝縮が起きる前の相対圧 (P/P_0) が $0.1 < P/P_0 < 0.73$ のとき、 ϕ が 0.3 から 0.6 に増加するにつれて $1.4 \times 10^{-2}/s$ から $3.3 \times 10^{-3}/s$ まで減少し、毛管凝縮を生じる $0.75 \leq P/P_0 \leq 0.77$ で $2.3 \times 10^{-4}/s \leq \tilde{D} \leq 5.2 \times 10^{-4}/s$ と、 $\phi = 0.3$ のときの 1/100 程度に減少した。一方、298 K での水吸着の場合、細孔内表面に吸着が起きる $0.1 < P/P_0 < 0.75$ で、 ϕ が 0.1 から 0.3 に増加し、拡散時定数 \tilde{D} が $8 \times 10^{-3}/s$ から $1 \times 10^{-4}/s$ まで約 1/10 程度に減少し、

毛管凝縮が起きる $\phi = 0.55$ で $\tilde{D} = 6 \times 10^{-5}/s$ となった。水吸着の温度は、窒素吸着の温度に比べて極めて高いにも関わらず、水の \tilde{D} は窒素の \tilde{D} の 1/10 程度であった。窒素吸着の \tilde{D} と細孔内表面への窒素分子の吸着によって減少する細孔直径の関係を調べたところ、 $0.3 \leq \phi \leq 0.6$ に対応する細孔直径 (d_{cyl}) は $7.5 \text{ nm} \leq d_{cyl} \leq 6.5 \text{ nm}$ であり、細孔直径の減少に伴い \tilde{D} は直線的に減少した。これは、Knudsen 拡散が律速であることを示唆し、この場合 Knudsen 拡散係数 D_k は、水で $D_k^{H_2O} = 3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2/s$ 、窒素で $D_k^{N_2} = 1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^2/s$ と水の方が約 2.5 倍高い値を示すはずである。しかし、これは図 1 に示した実験結果に矛盾することから、表面吸着状態において Knudsen 拡散よりも時定数の小さな拡散過程が律速過程となり得ることを示唆する。窒素吸着の等量吸着熱 q_{st} は、吸着初期 10.5 kJ/mol を示し、吸着量の増加に伴い減少して、毛管凝縮を生じる $\phi = 0.6$ で窒素の液化熱 (5.7 kJ/mol) に近い 6.2 kJ/mol を示した。これは細孔内表面で N_2 が多分子層吸着することを示唆している。一方で水吸着では、吸着量の増加に伴い等量吸着熱 q_{st} が吸着初期 21 kJ/mol から増加し、毛管凝縮を生じる $\phi = 0.3$ において水の凝縮熱に近い 48 kJ/mol を示した。これは細孔内表面で表面シラノールを核とした水のクラスターが形成することを示唆する。この場合、水クラスター間での分子ホッピングは活性化エネルギーを必要とし、時定数の低い拡散状態となり得ることから、水の表面吸着における律速過程は表面拡散過程であることが示唆される。SBA-15 の粒子サイズの影響とあわせて動的な吸着状態について論じる。

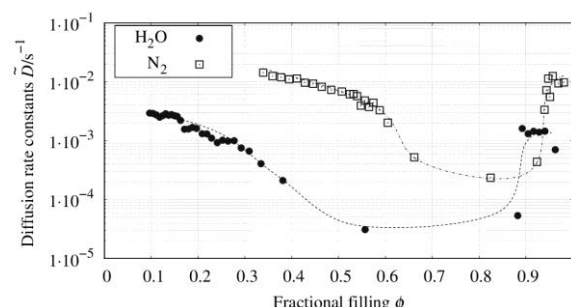


図 1. SBA-15-1.7M8.2D における拡散速度時定数と細孔充填率

伊藤博光 E-mail: hiro_ito@ens.tut.ac.jp

いとうひろみつ・あさくらけいすけ・おぎのともひろ・いいやまたく・まつもとあきひこ

1. 緒言

多孔体への気体分子の動的吸着は、分子の表面吸脱着過程と、細孔内拡散過程が大きく影響する。周波数応答法(Frequency response method, 以下 FR 法)は、体積が一定(V_e)の閉鎖系内で多孔体に気体を吸着させて吸着平衡に達した後、 V に正弦波的な摂動 ΔV を与えることで生じる圧力変化 ΔP を測定し、 ΔV , ΔP との位相差 ϕ の解析により吸着過程を解析する手法である。これより、吸着過程における外表面吸脱着の速度定数、細孔内拡散の時定数などを決定することができる¹⁾。

本研究では、Na-LSX, Ca-LSX への二酸化炭素(CO_2)吸着において、カチオン種および測定温度が吸着過程に与える影響を FR 法によって解析した。

2. 理論

吸着気体と多孔体が共存する閉鎖系内(体積 V_e , 圧力 P_e , 吸着量 A_e)で吸着平衡に達した後、系の体積 V を正弦波的に角速度 ω , 振幅 $\Delta V = \pm v V_e$ だけ変化させるとき、体積 V , 圧力 P は $V = V_e(1 - v e^{i\omega t})$, $P = P_e(1 + p e^{i(\omega t + \phi)})$, 吸着量 A は $A = A_e(1 + a e^{i(\omega t + \phi - \psi)})$ で表される²⁾。ここで v , p , a は V , P , A の振幅比, ϕ ならびに ψ は、それぞれ V と P ならびに P と A の位相差を表す。これらの位相差は V が変化するときの吸着質の吸脱着・拡散による P , A の変化の遅れに相当する。測定系は閉鎖系で物質収支が成り立つ。よって A は P , V , ϕ の測定により実験的に求めることができる。さらに、 A は表面吸脱着速度式(Langmuir 型)と細孔内拡散方程式より、吸着速度定数、拡散時定数と角速度 ω から理論的に導くことができる。実験と理論から求めた A が等しいとして、次式を得る。

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

左辺は測定から得られる A , 右辺は理論より導出される A をそれぞれ示す。 K_e は吸着等温線の傾きに比例する定数である。 $\alpha \delta_{3c}$ および $\alpha \delta_{3s}$ は吸脱着速度定数 K_A , 拡散の時定数 \tilde{D} と体積変化の角速度 ω を含む変換関数であり、この関係から各定数を決定できる。

3. 実験

623 K, 1 mPa で真空加熱前処理した Na-LSX, Ca-LSX への CO_2 吸着等温線を 298 K, 308 K, 318 K で測定した。FR 法測定には容量可変型吸着装置を用いた。 $P_e = 0.67$ kPa で吸着平衡状態にある吸着装置の V を $\omega = 0.04$ – 2.92 rad/sec の範囲で変化させ、体積変化 ΔV と圧力変化 ΔP を測定した。

4. 結果・考察

Fig.1 に $P_e = 0.67$ kPa, $T = 298$ K における吸着振幅比 a の実部と虚部の値ならびに、カーブフィッティングの結果を示す。 $\log \omega = -2$ 付近で粒界への吸着に寄与する a のピーク, $\log \omega = 0$ 付近で細孔内への表面吸脱着・細孔内拡散に寄与する a のピークを確認した。各試料, 各 T における測定結果においても同様にカーブフィッティングを行うことで拡散時定数を求めた。

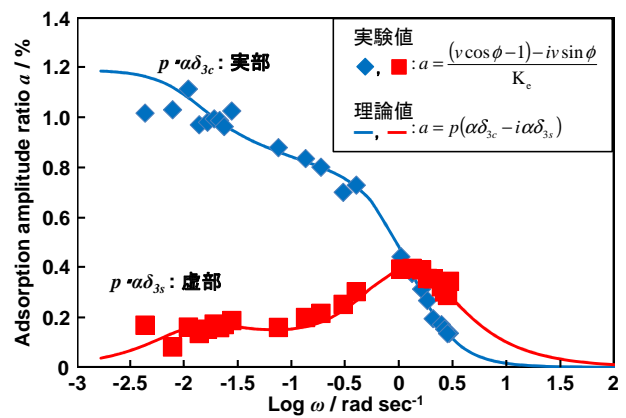


Fig.1 Na-LSX を用いた平衡圧 0.67 kPa での角速度 ω に対する吸着振幅比 a

各温度における拡散時定数との相関を調べると、Na-LSX, Ca-LSX 共に、温度の上昇に伴い拡散時定数も増加した。これは、温度の上昇により CO_2 分子の運動エネルギーが大きくなったためだと考えられる。また、 $1/T$ の増加に伴い $\ln \tilde{D}$ は直線的に減少し、アレニウス型の挙動を示した。298 K における Na-LSX, Ca-LSX の拡散時定数を比較すると、Ca-LSX がより大きな値を示した。これは、拡散過程を支配する FAU 骨格由来のスーパーケージ入口が Ca^{2+} のイオン交換によって広がったためだと考えられる。

参考文献

- 1) Y. Yasuda and Y. Suzuki and H. Fukada, J. Phys.Chem. 95, 2486, (1991)
- 2) Y. Yasuda, Heter. Chem. Rev. 1, 106 (1994)

松本明彦* E-mail : aki@ens.tut.ac.jp

さかしたかんご・いうひろみつ・まつもとあきひこ

*BEA,FAU,EMT 型ゼオライト膜を用いたエタン/エチレン分離

(早大先進理工^A・早大ナノライフ^B・早大理工総研^C)

○藤巻 尚志^A・酒井 求^B・松方 正彦^{*A,C}

1. 緒言

蒸留は連続操作であるため処理量が大きく優れた分離プロセスであるが、エタンとエチレンは比揮発度が小さく蒸留塔の段数や還流比が大きくなる上、常温で気体であるため蒸留の際回収の難しい冷熱を必要とし、分離に多くのエネルギーが消費されている。一方でエタンとエチ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を集めている。当研究室では過去に Ag 担持 FAU 型ゼオライト膜を用いたエチレン/エタンの分離から、エチレンが優先的に膜に吸着しエタンの透過を阻害するため、高いエチレン透過分離性能を発揮することを明らかにした。本研究では 12 員環ゼオライトである*BEA, FAU, EMT 型ゼオライト膜に対し、液相イオン交換法にて銀を担持し、透過試験と吸着試験を行いその透過分離性能の違いについて議論した。

2. 実験方法

本研究で使用した*BEA, FAU, EMT 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ゲルに浸漬させ、水熱合成法により支持体上に製膜した。得られた膜を 0.01 M の硝酸銀水溶液に浸漬させ、カチオン交換を行った。

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 423 K、24 h 高温真空処理を行ない、エタンおよびエチレンの吸着測定を 313K で行なった。

透過分離試験はエチレン/エタン等モル混合物を 100 kPa で供給し膜温度を 313 K から 373 K まで 20℃ずつ変化させて行った。

3. 結果・考察

Fig. 1 にエチレン/エタンの透過分離試験の結果を示す。Fig. 1 より、Ag-*BEA 及び Ag-FAU はエチレン/エタン分離において高い分離性能を示した。一方で Ag-EMT はエチレン選択性を示すものの、*BEA や FAU と比較するとエチレン透過度は低く、分離係数は 2.17-2.53 程度に止まった。

Table. 1 にエタン、エチレンの吸着試験の結果を示す。表中の吸着量は等温線に Langmuir 式を適用して算出した飽和吸着量である。Table. 1 より、全ての場合でエチレン吸着量はエタンよりも多くなっており、エチレンはエタンよりも膜に吸着しやすいことがわかる。また、等温線の形状を比較すると Ag-EMT はエタン、エチレンの等温線の立ち上がりがより高压領域で見られた。

透過試験において銀を担持したゼオライト膜がエチレン選択性を示すのは、ゼオライトに担持された Ag⁺の空の d 軌道とエチレンの二重結合の π 電子が強く相互作用する

ことでエチレンが膜に優先的に吸着し、エタンの透過を阻害するためと考えられる。

Ag-EMT 膜は他の膜に比べて顕著に透過分離性能が低かった。これは、EMT 膜の等温線の立ち上がりが比較的高圧領域でみられたことから、エタン、エチレン共に膜に吸着しにくいことが原因であると推察される。

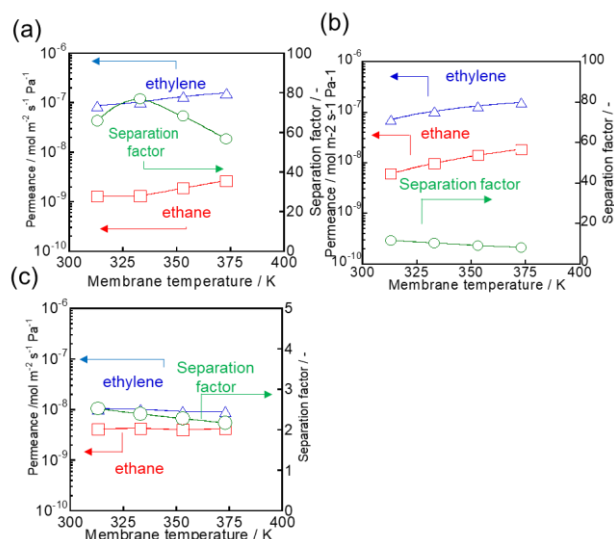


Fig. 1 Separation tests for ethylene/ethane (50/50) for (a)Ag-*BEA, (b)Ag-X, (c)Ag-EMT

Table. 1 Adsorption results for ethylene and ethane

	Number of molecules adsorbed / u. c. ⁻¹	
	ethane	ethylene
Ag-*BEA	4.08	10.2
Ag-FAU	37.9	55.2
Ag-EMT	17.1	17.5

4. 結論

銀を担持した*BEA, FAU, EMT 膜はエタンに対しエチレンを優先的に吸着し、そのためにこれらの膜がエチレン/エタン透過分離においてエチレンの選択的透過分離能を示すことがわかった。

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

ふじまきなおゆき・さかいもとむ・まつかたまさひこ

種結晶が OSDA-free*BEA 型ゼオライト膜成長に与える影響

(早大ナノライフ^A・早大先進理工^B・早大理工総研^C)○酒井 求^A・松方正彦^{*B,C}

1. 諸言

ゼオライト膜は省エネルギーな分離プロセスの構築に資する材料として注目されている。様々なゼオライト膜が報告されているが、その多くは小～中細孔ゼオライトであり、大細孔ゼオライト膜の報告は少ない。***BEA** 型ゼオライトは大細孔かつ比較的高い安定性を併せもつ分離膜素材として期待される。

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ている。本研究では、種結晶の Si/Al 比や粒子径が膜成長過程および膜性能に与える影響について検討した。

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。その際、あらかじめ水熱合成で調製した、Si/Al 比および粒子径の異なる種結晶を 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(100SiO₂: 1Al₂O₃: 30Na₂O: 2000H₂O)を用いて、393 K で水熱処理することで結晶化を行った。

3. 結果・考察

Table. 1 に使用した種結晶の Si/Al 比および粒子径を示す。Si/Al 比は 19.2, 22.3, 23.0, 32.0 の 4 種類、粒子径は約 150 nm と 600 nm の 2 種類を調製し膜合成に用いた。

Fig.1 に Si/Al 比の異なる種結晶(表中 a, b, c)を用いて合成した***BEA** 型ゼオライトの FE-SEM 像を示す。種結晶の Si/Al 比によらず、dip coating 後の支持体表面は種結晶で一様に覆われていることが見て取れる。また、結晶化時間を 1～7 日間まで変化させたところ、いずれの種結晶を用いた場合においても結晶化初期に種結晶の溶解が見られた。一方、種結晶溶解後の結晶化挙動については Si/Al 比によって大きな違いが確認された。Si/Al 比 19.2 のものでは結晶化 2 日目から表面結晶層の成長が起こったが、23.0 のものでは 2 日目まで種結晶層の溶解が進行している様子が観察された。また、Si/Al = 32.0 のものでは、合成初期に種結晶が完全に溶解し支持体表面が露出していた。結晶化 7 日後の膜について XRD を用いて結晶化度を評価したところ、種結晶の Si/Al 比が低い方が製膜後の結晶化度は高かった。

次に種結晶の粒子径を 150, 600 nm と変化させ成長に与

える影響について検討した(表中 b, d)。Si/Al 比はそれぞれ 23.0, 22.3 とほぼ同様である。その結果、大きな種結晶を用いた方が 7 日間結晶化後の結晶化度が高くなった。これは個々の種結晶が大きく、Fig. 1 で見られたような種結晶の過度な溶解が防がれたためであると推察された。これらの結果より、OSDA-free 条件下での***BEA** 膜の形成には、結晶化初期における種結晶の溶解挙動が強く影響すること、特に種結晶の過度な溶解を防ぐことが重要であることが示唆された。

Table 1 Properties of seed crystals

	Si/Al ratio	Particle size / nm
Seed a	19.2	150
Seed b	23.0	150
Seed c	32.0	150
Seed d	22.3	600

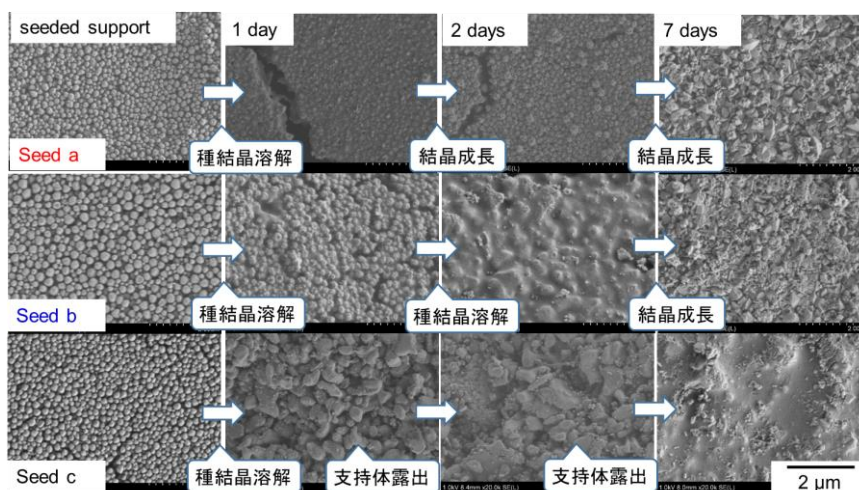


Fig. 2 Typical FE-SEM images of ***BEA** membrane grown with different seed crystals. Si/Al = (a) 19.2, (b) 23.0, and (c) 32.0.

4. 結論

種結晶の Si/Al 比や粒子径が OSDA-free 条件下での***BEA** 膜の形成過程に与える影響について検討した。

種結晶の性状によらず、結晶化初期においては種結晶層の溶解が観察された。この際、種結晶の Si/Al 比や粒子径が溶解挙動に大きく影響を与えることが明らかとなった。結晶化初期における種結晶の過度な溶解を防ぐことが、結晶化度の高い***BEA** 膜の形成に重要であ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・まつかたまさひこ

シリカ多孔体への MFI ゼオライト膜の作製

(芝浦工大) ○野村幹弘*, 上原ひかり, 鈴木航平
(住友電工) 奥野拓也, 俵山博匡, 石川真二, 桑原一也

1. 諸言

近年、高温ガス分離や有効化合物分離など、無機分離膜が注目されている。無機分離膜素材としては、ゼオライト以外にも、アモルファスシリカ、金属などが挙げられるが、ここでは、分子ふるい性能、吸着性能に注目し、ゼオライト膜の開発について述べる。我々は、ゼオライト膜として、MFI ゼオライト膜に注目した。ゼオライト膜は、通常、機械的強度を担保するために、多孔質セラミック基材上へ合成される。従来は、多孔質セラミック基材としてアルミナが用いられてきたが、本研究ではシリカ基材¹⁾を用いた。講演では、まず、シリカ基材によるガス透過選択性の向上についてまとめる。次に、この膜を用いた応用例を紹介する。応用例としては、MFI ゼオライトの分子ふるい性能を利用した水素分離と、吸着性を利用した酢酸脱水について検討を行った。水素分離では、有機ハイドライド系として、水素/トルエンの透過率比を検討した。酢酸脱水では、MFI ゼオライト膜の Al 添加の影響を検討した。

2. 実験方法

2.1. MFI ゼオライト膜の合成

MFI 種結晶は既報²⁾に基づき合成した。塩酸を用いて pH2 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。この分散液をシリカ基材 (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、Si : TPABr : NaOH : NaF : KF : NH_4F : Al : H_2O = 1 : 0.2 : 0.07 : 0 ~ 1.5 : 0 ~ 1.5 : 0 ~ 1.5 : 0 ~ 0.08 : 200 (mol mol^{-1}) の合成ゲルを用い、 180°C 、2 ~ 16 h で水熱合成した。Al 源は NaAlO_2 とした。焼成は 500°C にて行った。

2.2. 膜性能評価

物理的評価として、走査型電子顕微鏡 (SEM、VE-8800、KEYENCE 製) を行った。透過性の評価として、単成分ガス (H_2 、 N_2 、 SF_6) 透過試験 (0.2 MPa、室温)、31 ~ 95 wt.% 酢酸水溶液蒸気透過試験 (110°C)、トルエン単成分蒸気透過試験 (200°C) を行った。供給蒸気、透過蒸気のいずれもガスクロマトグラフィー (GC-8A、島津製作所製) で定量した。

3. 結果および考察

3.1. 添加物の検討

原料ゲルへの添加物として、Al もしくはフッ化物の影響を検討した。まず、ゼオライト中の Al が透過に与える影響を検討した。Fig. 1 に合成ゲルの Si/Al 比と得られた MFI 膜のガス透過性能の関係を示す。合成ゲルの Si/Al 比が小さくなるに従い、ガス透過率が減少した。ゼオライト中の Al 部分に配置している Na^+ により、ガス透過が阻害されたと考えられる。また、膜合成時に Al の溶出のないシリカ基材を用いることで、膜中の Al 量を低濃度よりコントロールできることが示唆された。

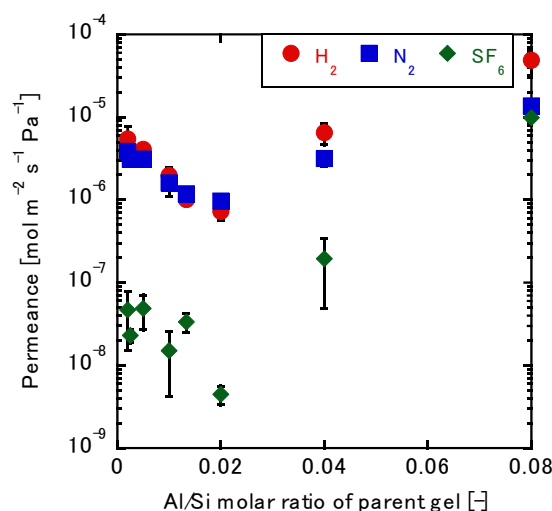


Fig. 1 Permeation performance through MFI membranes by changing the Si/Al ratios of the parent gel

次に、合成ゲルにフッ化物を加え検討を行った。Fig. 2 に各種フッ化物を加えた合成ゲルから作製した MFI 膜のガス透過性能を示す。 $\text{NaF/SiO}_2 = 1.5$ の合成ゲルでは、5.3 h の結晶化で最も高い膜性能を示した。一方、 $\text{KF/SiO}_2 = 1.5$ の合成ゲルでは 4 h、 $\text{KF/SiO}_2 = 0.5$ の合成ゲルでは 7 h の結晶化で最も高い膜性能を得た。フッ化物を添加しない場合は、16 h の結晶化が最適であったことを考えると、結晶化促進効果があると言える。さらに、これらの膜は、フッ化物を加えずに作製した MFI 膜よりも高い H_2 透過率を示した。 $\text{NaF/SiO}_2 = 1.5$

の合成ゲルからは、 H_2 透過率 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 H_2/SF_6 透過率比 164 と非常に高い H_2 透過選択性を示す膜が得られた。一方、 $\text{NH}_4\text{F}/\text{SiO}_2 = 1.5$ の合成ゲルでは、いずれの合成時間においても高い膜性能は得られなかった。弱塩基の塩であり、合成ゲルの pH が変化したため考えられる。

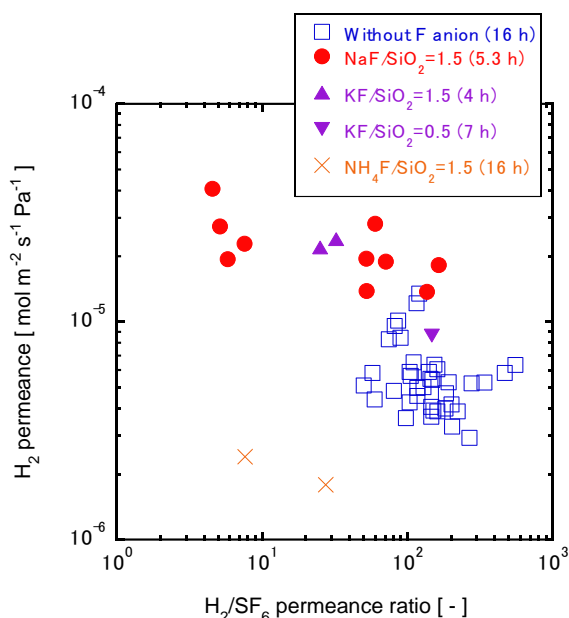


Fig. 2 Permeation performance through MFI membranes by adding fluorides to the parent gel

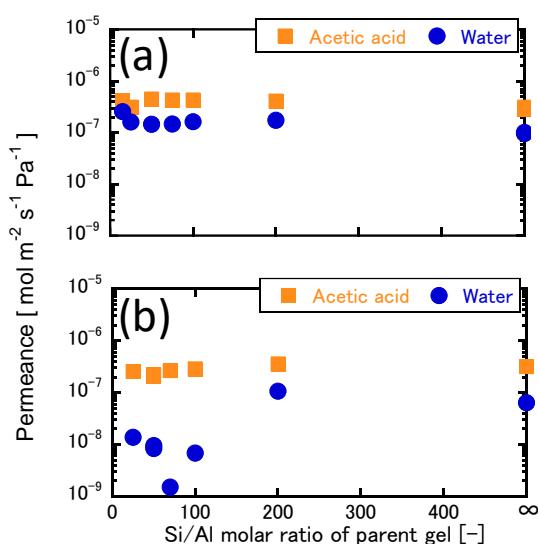


Fig. 3 Vapor permeation tests for acetic acid aqueous solution at 110°C (a) : 31 wt.% acetic acid solution, (b) : 95 wt.% acetic acid solution

3.2. 酢酸水溶液蒸気透過試験

$\text{Si}/\text{Al} = 25 \sim \infty$ の合成ゲルから作製した MFI 膜を用い、31 ~ 95 wt% 酢酸水溶液蒸気透過試験を行った。Fig.

3 に、酢酸、水の透過率を示す。31 wt% の供給液では酢酸透過率 $2.8 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、酢酸/水分離係数 2.9 であったのに対し、95 wt% の供給液を用いた場合は、それぞれ $3.2 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、5.0 と透過選択性が向上した。吸着選択性に起因した分離であるといえる。 $\text{Si}/\text{Al} = 75$ の合成ゲルから作製した MFI 膜での 95 wt% 酢酸水溶液蒸気透過試験では、酢酸透過率 $2.6 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、酢酸/水分離係数 175 と最も高い膜性能を示した。合成ゲルにわずかに Al を加えることで、膜中の水の拡散を抑制できたと考えられる。

3.3. TOL 蒸気透過試験

$\text{NaF}/\text{SiO}_2 = 0 \sim 1.5$ 、 $\text{Si}/\text{Al} = 100 \sim \infty$ の合成ゲルから作製した MFI 膜を用いて、トルエン単成分蒸気透過試験を行った。 $\text{Si}/\text{Al} = 100$ の合成ゲルより得られた膜では、 H_2 透過率 $1.1 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 H_2/TOL 透過率比 24 であった。一方、 $\text{Si}/\text{Al} = \infty$ の合成ゲルより得られた膜では、 H_2 透過率 $3.3 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ 、 H_2/TOL 透過率比 20 であった。酢酸の蒸気透過とは異なり、分子ふるいによる分離であるため、高い Si/Al 比にて透過率比が向上したと考えられる。さらに、 $\text{NaF}/\text{SiO}_2 = 1.5$ の合成ゲルより得られた膜では、 $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ とさらに高い H_2 透過率を示した。 H_2/TOL 透過率比は 87 と $\text{NaF}/\text{SiO}_2 = 0$ の合成ゲルから作製した MFI 膜よりも 4 倍程度高かった。

4. 結言

シリカ基材上へ MFI 膜を作製する際の合成ゲルへの添加物の検討を行った。 NaAlO_2 の添加により、ガス透過性は小さくなるが、親疎水性の制御が可能となり、高い酢酸選択透過性を示す膜の開発に成功した。フッ化物の添加による合成時間の短縮化に伴い、高い透過性を示す膜が得られた。特に、 $\text{NaF}/\text{SiO}_2 = 1.5$ の合成ゲルから作製した MFI 膜は、非常に高い H_2 透過性、 H_2/TOL 透過率比を示した。以上より、シリカ基材上の MFI 膜は、高い透過性を示し、吸着分離や分子ふるい分離へ応用できる可能性があると言える。

5. 参考文献

- 1) Y. Sugiyama et al., *J. Chem. Eng. Jpn.*, **48**, 891(2015).
- 2) R. Zhou et al., *Chem. Lett.*, **39**, 388 (2010)

野村幹弘, *Lscathy@shibaura-it.ac.jp

のむらみきひろ・うえはらひかり・すずきこ
うへい・おくのたくや・たわらやまひろまさ・
いしかわしんじ・くわはらかずや

Gel-free二次成長法を用いたSilicalite-1膜の合成条件の検討

(岐阜大院工^A・産総研^B・住友電工^C・岐阜大工^D・岐阜大生命セ^E)
○上野恭平^{A, B}・根岸秀之^B・奥野拓也^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

silicalite-1 膜は高い疎水性を示し、エタノール/水混合液からのエタノール回収を目指した分離膜として広く研究されている。silicalite-1 膜のほとんどは、合成ゲルを用いた水熱合成による二次成長法によって調製されているが、このゲル由来の製膜法は、手順が煩雑であり、経済性の悪さが問題点となっている。我々は新規な SiO₂ 支持体を用いて、高い分離性能を有する silicalite-1 膜の合成に成功し、支持体と MFI 膜特有な柱状の結晶から成る膜層との間に形成した緻密なゼオライト層が分離性能を主に支配することを見出している¹⁾。この緻密なゼオライト層は種結晶と水熱合成時に溶解した SiO₂ 支持体から形成された複合層だと考えられ、合成ゲルからの Si 源の供給無しでの膜合成の可能性が期待できる。本研究では、膜合成に用いる SiO₂ 支持体を“支持体”としてだけでなく、種結晶の膜層への成長に必要な“Si 供給源”としても捉え、種結晶を塗布した SiO₂ 支持体を用いて、gel-free 条件下での二次成長法による silicalite-1 膜合成の可能性について検討したので報告する^{2,3)}。

2. 実験

silicalite-1 膜は、泳動電着法により silicalite-1 種結晶を塗布した管状 SiO₂ 支持体(外径: 10 mm, 内径: 8.4 mm, 長さ: 80 mm, 空隙率: 64%, 住友電工製)を 0.01-0.3 M のテトラプロピルアンモニウムヒドロキシド(TPAOH)水溶液に 30 秒間浸漬させ、60°C で 1 時間乾燥後、3 g の水とともに非接触条件下でオートクレーブに導入し、160°C で 2-48 時間水蒸気処理することにより成膜した (Fig. 1)。得られた膜は温水で洗浄し、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 を用いて行い、分離性能は、10 wt.% エタノール溶液 (50°C) による浸透気化(PV)試験により評価した。

3. 結果と考察

TPAOH 水溶液の濃度を 0.1 M とし、合成時間の影響を検討したところ、得られた全てのサンプルで MFI 型ゼオライトに基づく XRD パターンが観察され、24 時間合成までそれらのピーク強度は増加した。また、SEM 像観察より (Fig. 2)、4 時間合成で支持体上の種結晶層が緻密な膜層へ転換した。さらに合成時間を増加させると、緻密な膜

層が成長するとともに、緻密な膜層と支持体との間に MFI 型ゼオライト特有の coffin 型結晶の形成が確認された。この coffin 型の結晶は SiO₂ 支持体自身が TPAOH によりゼオライト化したものであり、合成時間の増加とともに結晶サイズは大きくなった。しかし、合成時間 24 時間以上では膜層の成長は起こらず、膜の結晶性も低下したことから、再溶解が起こったと考えられる。そこで、最も結晶性の良かった 24 時間合成の膜の分離性能を PV 試験により評価したところ、分離係数 $\alpha=66$ 、透過流速 4.47 kg m⁻²h⁻¹ の高い分離性能を示し、gel-free 条件下においても、高い分離性能を有する silicalite-1 膜の合成が可能であることが明らかとなった。また、この方法は、従来のゲルベースの水熱合成法と比較して、ゲル調製を必要とせず、必要最小限の TPAOH 溶液の使用のみで膜合成が可能であることから、本製膜方法は、簡便で経済的な製膜方法であるといえる。

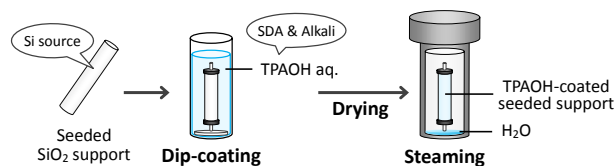


Fig. 1 Gel-free 二次成長法による silicalite-1 膜の合成手順

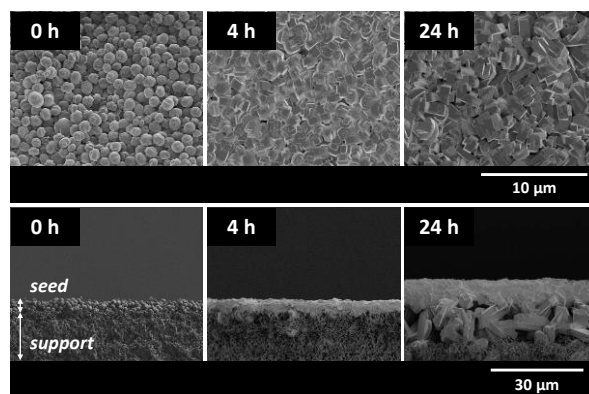


Fig. 2 異なる合成時間により調製された膜の SEM 像

参考文献

- 1) K. Ueno *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, **187**, 343 (2017)
- 2) K. Ueno *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **542**, 150 (2017)

*近江靖則 Fax:058-293-2036, E-mail: ouchi@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・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

炭素修飾 silicalite-1膜上の

析出炭素が透過分離性能へ与える影響

(早大先進理工) ○(学)小林玄輝・(早大ナノライフ) (正)酒井求・
(早大先進理工/早大理工総研)(正)松方正彦*

1. 緒言

ゼオライトはそれぞれ特有の細孔径と細孔構造を有しているが、約0.4~0.5 nmの細孔径を有するゼオライトはほとんど存在しない。したがって、上述の細孔径が必要な分離系に対しては、細孔径を制御する手法が必要と考えられる。そこで、これまでに0.55 nmの細孔を有する silicalite-1膜の細孔内部で炭化水素を熱分解させることによる細孔径制御を検討してきた。本研究では、*p*-xylene, 1-hexene, cumene を用いて炭素修飾した silicalite-1膜の析出炭素が透過分離性能へ与える影響を検討した。

2. 実験方法

Silicalite-1膜を α -アルミナ管状支持体(外径 10 mm, 長さ 30 mm, 平均細孔径 150 nm)上に, dip coating による種結晶の塗布後, 水熱合成法で合成した。焼成後, *p*-xylene, 1-hexene, cumene の蒸気をそれぞれ所定の時間, 分圧で供給し, 熱分解により炭素を析出させた。この炭素修飾 silicalite-1膜(CS-1)にて, 2種類の炭化水素(*n*-hexane, 0.42 nm < 2-methylpentane (2-MP), 0.50 nm < MFI 細孔, 0.55 nm)を用いて透過分離試験を行った。また, N₂吸着により CS-1の細孔容積を算出した。

3. 結果および考察

Fig. 1に炭素源として *p*-xylene, 1-hexene, cumene を用いた CS-1における N₂吸着から算出した細孔容積と *n*-hexane, 2-MP の透過度の関係をそれぞれ示す。横軸, 縦軸は炭素析出試験前の細孔容積, 透過度をそれぞれ1としたときの CS-1の細孔容積, 透過度である。どの炭素源を用いた場合でも CS-1の *n*-hexane と2-MPの透過度は減少した。しかし, 減少幅は2-MPの方が大きくなる傾向が得られた。これは, 析出した炭素が膜の細孔径を狭め, より大きい分子径の2-MPが狭まった細孔の影響を強く受けたためであると推察される。また, 炭素析出試験に用いる炭素源の違いによって CS-1の膜性能への影響が異なっていた。これは, 各炭素源分子の細孔内での拡散速度や分解速度などが異なることにより, 析出炭素の分布や量に違いが生じているためだと考えられる。2-MPの透過度は炭素源やその分圧の違いに関わらず細孔容積との相関が見られた。これにより, 析出炭素による細孔狭窄が2-MPの透過阻害の支配的な因子であることが示唆された。一方で, 細孔容積と *n*-hexaneの透過度には明確な相関が見られなかった。これは *n*-hexaneの透過阻害が析出炭素による細孔狭窄だけでなく, 膜表面の炭素層などの影響も受けるためだと考えられる。Fig. 2に CS-1の炭素の析出量と *n*-hexane, 2-MPの透過度の関係をそれぞれ示す。横軸は silicalite-1粉末に炭素析出試験を行った結果から算出される膜に析出した炭素の総量である。細孔内に析出する炭素は微量のため, 析出した

炭素の総量は膜表面の炭素層の総量に近似できる。炭素源が異なる場合, 2-MPの透過度は炭素析出量との相関が見られなかった。一方で, *n*-hexaneの透過度は炭素源によらず, 炭素の総析出量との相関が見られた。これより表面の炭素層は *n*-hexaneの透過阻害の支配的因子であることが示唆された。

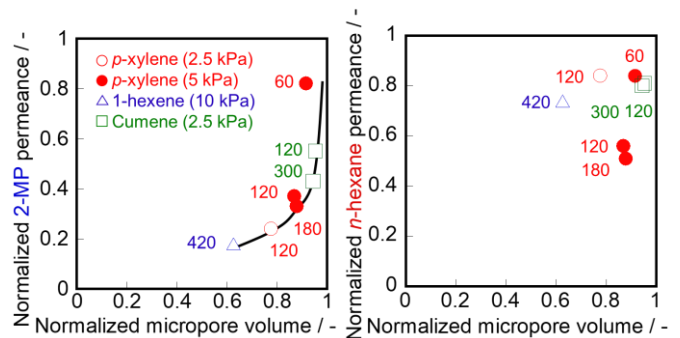


Fig. 1 Relations between normalized micropore volume and normalized (A) *n*-hexane and (B) 2-MP permeances. The figures are carbon-decomposition period.

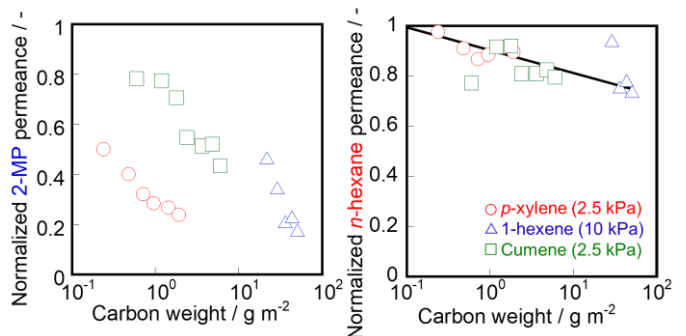


Fig. 2 Relations between estimated carbon weight on membrane and (A) *n*-hexane and (B) 2-MP permeances.

4. 結論

炭素源として *p*-xylene, 1-hexene, cumene を用いて炭素析出試験を行った silicalite-1膜の析出炭素が透過分離性能へ与える影響を検討したところ, 析出炭素による細孔狭窄が2-MPの透過阻害の支配的な因子であること, および膜表面の炭素層が *n*-hexaneの透過阻害の支配的因子であることが示唆された。

謝辞 本研究の一部は JST-CREST の支援を受けて行われた。

*松方正彦, mmatsu@waseda.jp

こばやしげんき, さかいもとむ, まつかたまさひこ

Ti-CHA 型ゼオライト膜の合成およびガス透過特性

(関大環境工)○石井甫泰・今坂怜史・荒木貞夫*・山本秀樹

1. 緒言

CHA 型ゼオライトは球状空間が連結した 8 員環細孔を有し、細孔容積が大きいこと、CHA 型ゼオライト膜は高い透過性が期待でき、水素や二酸化炭素などのガス分離プロセスへの適用が検討されている¹⁾。しかし、ガス分離プロセスは高圧かつ水や硫化水素が共存した過酷な環境であり、従来の Al を含んだゼオライトでは適用が難しい²⁾。そこで、近年 Al を他の金属に置換したゼオライトの合成が研究されている³⁾。当グループもこれまで、ゼオライト骨格内に Al を含有しない Ti-CHA 型ゼオライト(Ti-CHA) を新規な方法にて合成した。この Ti-CHA が高い耐熱性、比較的大きな比表面積および細孔容積を有することを報告した⁴⁾。

本研究では、Ti-CHA 型ゼオライト膜の調製を試みた。種結晶として Ti-CHA 粒子を多孔質支持体に担持し、二次成長法によって Ti-CHA 膜を合成した。得られた Ti-CHA 膜のガス透過性能を評価した。

2. 実験方法

多孔質アルミナ支持体上に Ti-CHA 種結晶を担持し、合成ゲル中で二次成長させることにより、Ti-CHA 膜を調製した。Si 源としてコロイダルシリカ、Ti 源として酸化チタンを混合し、N,N,N'-トリメチルアダマンタンアンモニウム水酸化物(TAMdaOH)およびフッ化水素を加えることで合成ゲルを調製した(合成ゲル; Si/Ti 比=30)。ラビングにより種結晶を担持した多孔質支持体および合成ゲルをオートクレーブに仕込み、所定の温度・時間で水熱処理し多結晶層を形成させた。洗浄後、焼成によって TMAdaOH を除去することで Ti-CHA 膜を得た。

得られたゼオライト膜の膜構造について X 線回折装置(XRD)および電界放出走査型電子顕微鏡(FE-SEM)を用いて評価した。さらに、膜間差圧 100 kPa、40 °C における H₂、CO₂、N₂、CH₄ および SF₆ の透過度 (Permeance/mol m² s⁻¹ Pa⁻¹) を測定し、ガス透過度比(Selectivity/-)を求めることで膜透過性能を評価した。

3. 実験結果および考察

Fig. 1 に Ti-CHA 膜の (a) 表面、(b) 断面の FE-SEM 像を示す。膜表面は CHA 型ゼオライト特有のキューブ状の結晶で隙間なく形成されており、ピンホールやクラックは観察されず、Ti-CHA 層の厚さは約 16 μm であった。Fig. 2 に、試験温度 40 °C における各ガス種の単成分透過度を示す。CHA 型ゼオライトの細孔が 3.8 Å であるのに対して、動的分子径がほぼ同じである CH₄ が 3.96×10⁻⁸ mol m² s⁻¹ Pa⁻¹ と小さな値となり、分子篩効果が発現して

いるものと考えられる。一方、H₂ が最も動的分子径が小さいにもかかわらず、CO₂ が最も高い透過度を示した。1.49×10⁻⁶ mol m² s⁻¹ Pa⁻¹ と既に報告されている他の分離膜と比較し、非常に大きな値が得られた⁵⁾。CO₂ は他の分子と比較し 4 重極子モーメントによる大きな電荷の偏りを有しており⁶⁾、CHA 膜と親和性が大きいと推測される。CO₂/CH₄ 透過度比は、37.7 と比較的高い値を示した。

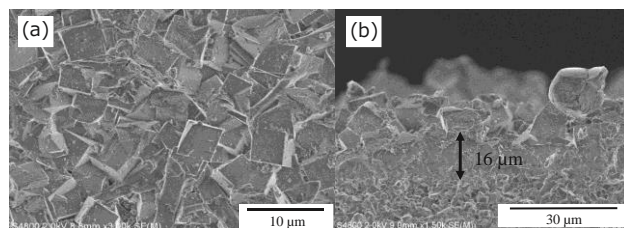


Fig. 1 Ti-CHA 膜の FE-SEM 像 (a)表面、(b)断面

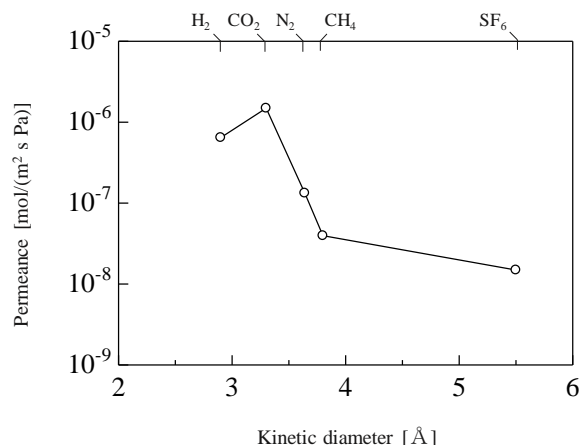


Fig. 2 単成分ガスにおける透過性能 (40 °C)

4. 結言

膜化の報告例のない Ti-CHA 型ゼオライト膜を合成した。Ti-CHA 型ゼオライト膜は、40 °C において優れた CO₂ 透過度を示し、高い CO₂/CH₄ 透過度比が得られた。

参考文献

- 1) M. Miyamoto, et al, *J. Mater. Chem.*, **22**, 20186-20189, (2012)
- 2) N. Kosinov, et al, *J. Mater. Chem.*, **2**, 13083-13092, (2014)
- 3) M. Tamura, et al, *Microporous Mesoporous Mater.* **112**, 202-210, (2008)
- 4) 石井ら, 化学工学会第 49 回秋季大会
- 5) Y. Zheng, et al, *J. Membr. Sci.*, **475**, 303-310 (2015)
- 6) R. Krishna, et al, *J. Membr. Sci.*, **360**, 323-333 (2010)

*荒木貞夫 araki_sa@kansai-u.ac.jp

石井甫泰(いしいひろやす), 今坂怜史(いまさかとし), 荒木貞夫(あらきさだお), 山本秀樹(やまもとひでき)

高シリカ CHA 膜の特徴と応用 食品分野への展開

(三菱ケミカル) 武脇隆彦*

1. 緒言

有機物を含有する気体や液体の混合物の分離、濃縮は、通常、蒸留や吸着材による分離法が適用されている。しかしながら、これらの方法は、多くのエネルギーを必要とし、分離、濃縮対象の適用範囲が限定的であるといった欠点がある。これに対して、近年、ゼオライト膜などの無機材料の膜を用いた膜分離、濃縮方法が提案されている。

ゼオライト膜を用いた膜分離方法は、吸着材による分離に比べ、再生工程が不要なことからエネルギー使用量を大きく削減できる。特に共沸する水/エタノールの分離には省エネ効果が大きく、バイオエタノール産業等で注目されている。すでに A 型ゼオライト膜は、バイオエタノールの脱水などのアルコールを濃縮する方法や半導体産業などの溶媒回収プロセスとして一部実用化されている。我々は、さらに耐水性や耐酸性を高めたゼオライト膜を適用させることで、ゼオライト膜の適応範囲を広げることを目的とし、高シリカ CHA 型ゼオライト膜の開発を行った。

本報告では、ZEBREX™ ZX1 (以降、ZX1 と略す) と名付けた高シリカ CHA 膜¹⁾の特徴と、種々の系における浸透気化分離特性、およびガス分離への応用について、これまでの検討状況のまとめを行うとともに、最近行っている、食品分野への展開についても紹介する。

2. 実験

ムライト支持体にトリメチルアダマンタンアンモニウムヒドロキシド (TMADA) を SDA として合成した CHA 型ゼオライトを種結晶として付着させ、シリカ原料、アルミナ原料、アルカリ金属原料と水、TMADA からなる水性混合物中にて所定時間水熱合成し、水洗、乾燥後、焼成により有機物を除去して高シリカ CHA 膜を合成した。合成した膜は XRD 測定、SEM 観察などを行った。浸透気化分離実験は、種々の有機物の水溶液を供給液として行った。ガス透過実験は、CO₂、CH₄、N₂、等を評価ガスとして用いて行った。前処理によって膜に吸着した水を除去した後で、透過、分離評価では膜の内外に圧力差が生じるようにガス圧を調整し、透過するガス量を測定した。分離試験では透過したガスの組成を GC により分析した。

3. 結果と考察

3-1) 高シリカ CHA 膜の特徴と浸透気化特性

図 1 に、種結晶として用いた CHA 型ゼオライトと、同じく CHA 型であるゼオライト膜 ZX1 の XRD パターンを示す。これから ZX1 は $2\theta = 18$ 度のピーク強度が非常に大きいということがわかる。このピークは (1, 1, 1) 面に相当し、特定面が配向していることが示唆される。緻密でない膜の場合には、このような特定面のピークが強くなるということが起こらず、特定面の配向成長が ZX1 の構造の特徴であると考えられる。この膜のシリカアルミナ比は EDX の測定から 17 であり、高シリカ CHA 型ゼオライト膜であることがわかる。

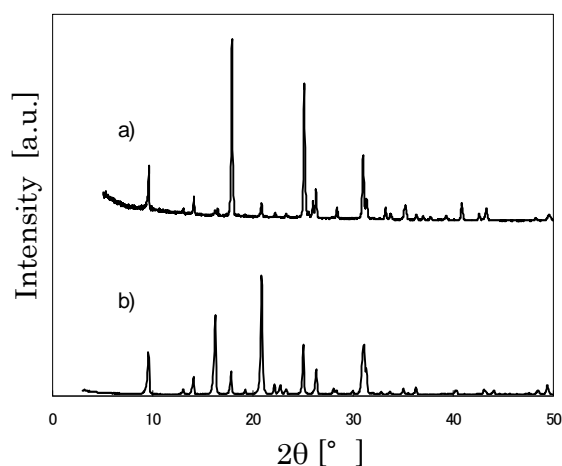


図 1. a)ZX1、b)CHA 粉末 の XRD パターン

この高シリカ CHA 型ゼオライト膜を用いて種々の浸透気化分離実験を行った。高含水系や、酢酸などの酸性条件における含水有機物の浸透気化による脱水分離のこれまでの具体的な結果について当日に報告するが、まとめると、kinetic diameter が水よりも大きい有機物の脱水分離においては、高い水のパーミエンス、高い分離係数を示すことがわかった。また N-メチルピロリドン (NMP) や IPA の脱水において、有機酸や無機酸を加えて酸性にした場合についても、酸を添加してもほとんど浸透気化分離性能は変化しないことがわかった。

3-2) 高シリカ CHA 膜のガス透過特性

この高シリカ CHA 膜はガス分離においても緻密性を有しているため、本来の CHA 型ゼオライトが有する形状選択性を発現する。0.1MPa の差圧における種々のガス透過性能の一例を表 1 に示した。^{2) 3)}

表1. 高シリカ CHA 膜のガス透過性能

	CO ₂	H ₂	N ₂	He	CH ₄
Preameance (10 ⁻⁷ mol / m ² / s / Pa)	20.1	6.65	1.13	2.46	0.160
Permeance ratio P_i / P_{CH_4}	126	41.6	7.06	15.4	1

表1から、CO₂、H₂については高い透過性があり、CO₂/CH₄ や H₂/CH₄ などは高い選択性を有することがわかる。

天然ガスの井戸元によっては、二酸化炭素の含有量が多い、いわゆるサワーガスとよばれるものがある。このような天然ガスからの二酸化炭素の除去は重要な課題である。二酸化炭素の分離技術については、アミンなどの吸収剤による分離が一般的である。しかし、二酸化炭素含有量が多い場合、多大なエネルギーが必要であるため、より低コスト化の可能性のある膜による二酸化炭素の分離技術が注目されている。その中でもゼオライト膜の場合は、分離原理は、分子ふるいによるものであるため、緻密な膜であれば、非常に高い分離性能が発揮できる可能性がある。この観点においても、ZX1 はガス分離においても CHA 型特有の構造に起因したガス分離性能が得られることが期待される。細孔径の大きさは二酸化炭素や水素よりも大きく、メタンなどの炭化水素よりは小さいので、天然ガスからの二酸化炭素の分離や水素中の不純物炭化水素の除去などへの適用が期待される。

3-3) 食品分野への展開⁴⁾

これまでゼオライト膜を用いた膜分離方法は、バイオエタノール製造などの工業用途への適用などが中心であり、食品分野への適用はほとんどなされていなかった。食品分野において脱水などを行う場合、通常は、水分量が多く、かつ酸性条件になる場合が多い。これまで工業化されている A 型膜は、シリカアルミナ比が低いため、耐水性・耐酸性においては問題が生じる場合が多く、食品や飲料からの脱水に適用出来なかったと考えられる。一方、従来の濃縮方法（蒸留、凍結乾燥、凍結濃縮、等）では、濃縮は出来るものの、旨み成分が熱によって壊れたり、濃縮後に旨み成分や香り成分が壊れたり漏れたりすることにより減ってしまう事が問題であった。

そこで、高シリカ CHA 膜である ZEBREX™ の高い耐水性・耐酸性を応用して、日本酒メーカーの西野金陵社と共同で、日本酒の濃縮検討を実施し、世界で初めて食品へのゼオライト膜の適用に成功した。

原酒として西野金陵社製の「大瀬戸の花嫁(アルコール度数16-17度)」を用い、アルコール度数30-31度と約2倍に濃縮した後、LC 法で濃縮前後のアミノ酸、糖類の定量分析を行った。表2に濃縮前後のアミノ酸の分析結果を示す。

表2. 日本酒濃縮前後のアミノ酸の分析結果

アミノ酸	Before 濃度 μg/g	After 濃度 μg/g	濃度比率
アミノ酸total	0.862	1.733	2.01
Asp	0.03	0.05	1.67
Thr	0.01	0.03	3.00
Ser	0.03	0.06	2.00
Asn	0.02	0.04	2.00
Glu	0.10	0.19	1.90
Gly	0.07	0.15	2.14
Ala	0.13	0.26	2.00
Val	0.03	0.06	2.00
Cys	0.01	0.02	2.00
Met	0.002	0.003	1.50
Ile	0.02	0.05	2.50
Leu	0.06	0.11	1.83
Tyr	0.04	0.09	2.25
Phe	0.02	0.05	2.50
Lys	0.03	0.05	1.67
His	0.02	0.04	2.00
Arg	0.14	0.28	2.00
Pro	0.10	0.20	2.00

表2の結果から、濃縮前後でアミノ酸類、糖類を漏らすことなく、約2倍に濃縮できている事が確認できた。このことから、高シリカ CHA 膜を用いた食品の濃縮は、旨み成分を逃さない新しい濃縮技術として期待できる。

参考文献

- 1) US8376148.
- 2) 特許 5957828
- 3) 特許 6107808
- 4) 特許 6105923

*武脇隆彦

takewaki.takahiko.mb@m-chemical.co.jp

F A X : 045-963-3247

たけわきたかひこ

ゼオライト細孔内の Na カチオン吸着状態解析

(JFCC^A・京大院工^B・名大^C・京大化研^D・大府大^E)○吉田要^{*A}・豊浦和明^B・松永克志^C・
倉田博基^D・中平敦^E・幾原裕美^A・佐々木優吉^A

1. 緒言

電子顕微鏡法は材料科学において必要不可欠な手法となっており、ゼオライト構造解析においても多くの成果をこれまでにあげている。しかし多孔性共有結合結晶のゼオライトでは電子線に対する低い耐性によって解析レベルが大きく制限され、球面収差補正技術といった近年の大きな発展においても、原子スケールでの観察例は未だ多くない[1-5]。特に骨格外原子種となる細孔内のカウンターカチオンについては直接観察が困難であり、非常に限られた系に対してのみ観察がなされている[3-5]。そこで我々はカウンターカチオン構造解析技術の高度化の一環として、NaA 型ゼオライト内の Na カチオンの直接観察による構造解析を試みた。観察手法としては収差補正高分解能電子顕微鏡 (AC-HRTEM) 法を用い、2 種類の異なるサイトにおける Na カチオン観察像を検証した。観察によって得られた構造モデルは第一原理分子動力学計算 (AIMD) による構造モデルと比較し、Na カチオンの吸着状態をより詳細に考察した。Na カチオンは比較的軽元素であることから観察が困難であるが、カウンターカチオンとして非常にありふれたものであり、精密な構造解析は今後のゼオライトの構造評価において重要な知見となる。

2. 実験

モデルサンプルには市販 NaA 型ゼオライト (東ソー製) を用い、粉砕法により TEM 観察用の薄片試料とした。また比較サンプルとして 8 員環サイト内の Na カチオンを Cs カチオンで交換したのも同様に観察試料とした。観察装置としては加速電圧 200 kV の日本電子製 JEM2200FS を用いた。Na カチオン吸着構造は既報の X 線構造解析による結晶パラメータ[6]をもとにした像シミュレーションと観察像を比較することにより推定した。特に 8 員環 (8MR) 内におけるカチオンの吸着構造は AIMD シミュレーションを行い、Na と Cs との挙動変化から詳細に解析を行った。ただし計算規模の制限から、骨格構造としては ZK-4 構造を近似的に用いている。

3. 結果と考察

図 1(a)には負球面収差イメージ (NCS) 条件 (負球面収差+オーバーフォーカス) で撮影した NaA 型ゼオライトの [001] 投影 AC-HRTEM 像を示した。当該光学条件では原子カラム位置が明るくなるような像 (ネガ像) として撮影されている。既報の X 線構造解析によれば NaA ゼオライトの 8MR 内で Na カチオンは結晶学的に等価な 4 点に 1/4 の確率で分布しており、それらが AC-HRTEM 像ではぼんやりしたドーナツ状のコントラストとして観察されている。この結果は Na カチオンが 8MR 内の 4 点のどこかにとどまるのではなく、ある程度揺らいだ位置に分布していることを示している。この観察結果は図 1(c)

に示す AIMD シミュレーションでのカチオン分布とも良く一致している。AIMD シミュレーションによる Na カチオン分布では Na カチオンは 8 員環の中心から少しずれた位置でドーナツ状の分布となることが明らかとなった。残念ながら現状の AC-HRTEM 観察ではそうした揺らぎが個々のカチオン動的なものであるか静的な揺らぎの重畳によるものであるかは区別できないが、AIMD シミュレーションの結果からも、個々の Na カチオンは熱運動として 8 員環内のドーナツ状サイトを移動していると考えられる。また Cs カチオンとの比較実験による考察から、8MR 内の Na カチオン揺らぎは細孔内径とイオン半径とのミスマッチングによるものと推測された。

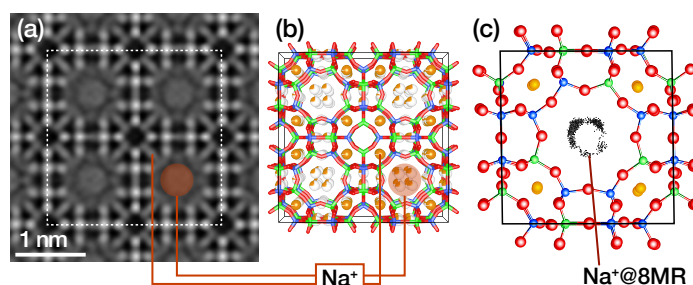


図 1 NaA 型ゼオライトの [001] 投影 AC-HRTEM 像(a) と対応する構造モデル(b)および AIMD シミュレーション (300K) による 8 員環内 Na 分布(c)

謝辞

本研究の一部は JST・CREST の支援により行われた。本研究の一部は文部科学省ナノテクノロジープラットフォーム事業 (微細構造解析) の支援により京都大学で実施された。

参考文献

- [1] K. Yoshida *et al.* *AIP Advances* **3**, 042113-9 (2013)
- [2] A. Mayoral *et al.* *ChemCatChem* **5**, 2595-2598 (2013).
- [3] K. Yoshida *et al.* *Sci. Rep.* **3**, 02457 (2013)
- [4] A. Mayoral *et al.* *Micron* **68**, 146-151 (2015)
- [5] A. Mayoral *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 16127-16131 (2016)
- [6] J.J. Pluth and S.V. Smith *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4704-4708 (1980)

*吉田 要 FAX:052-871-3500

E-mail: kaname_yoshida@jfcc.or.jp

よしだ かなめ, とようら かずあき, まつなが かつゆき,
くらた ひろき, なかひら あつし, いくはら ゆみ, ささき
ゆうきち

BVS3D マッピングによるナノ細孔中のアルカリ金属イオンの分布と拡散経路の推定

産総研 ○池田卓史

1. 緒言

ゼオライトの結晶構造内のアルカリ金属イオン分布は、過去の膨大な研究例から、Al の近傍や細孔窓の中心、細孔壁近傍といったところが多い。新規構造における分布や、リチウムのように X 線回折で見えにくい軽イオンの場合には、その位置の決定に何らかの推定に依存するところが大きく容易ではない。Bond valence sum (BVS) rule[1]はイオン結晶における陽イオンの形式電荷を示すもので、原子間距離と配位数を用いて定義される古典的な経験則である。近年、Adams により、3次元空間に BVS 値をマッピングすることで、陽イオンの結晶構造内における拡散経路の推定にきわめて有効なことが示された[2,3]。例えば Li イオン電池材料やイオン伝導体における陽イオンの分布・拡散経路について非常に妥当性の高い可視化ができることから、大きな注目を集めている。

この BVS3D マッピングは、結晶構造における陰イオンサイトの座標と、知りたい陽イオン(M)と陰イオンのペアにおける bond valence parameter があれば計算が可能である。近年の計算機性能の向上により、高い空間分解能でも十分短時間でマッピングデータを得ることができる。ゼオライトにおいては骨格構造が分かると直ちにその O 原子の位置および M^+-O^{2-} との bond valence parameter から構造中の安定なカチオン分布と細孔内における拡散経路の情報が得られると期待される。本発表では、幾つかのゼオライト構造について BVS3D マッピングを計算し、その有効性を検証したので報告する。

1. BVS3D マッピングの概要

イオン結晶中の陽イオンと陰イオンの結合に対して、局所電荷の中和則に基づき、bond valence, s を与えることができる。Brown と Altermatt [1] は多数の無機化合物の構造解析データに基づいて、Pauling 則[4]を拡張し、陽イオン i と陰イオン j との bond valence, S_{ij} を実測の原子間距離 l_{ij} の関数で表すことを考案した。

$$S_{ij} = \exp\left(\frac{l_0 - l_{ij}}{B}\right)$$

ここで l_0 は bond-valence parameter, B はイオンの組み合わせによらない一定値 ($B = 0.37 \text{ \AA}$) である。この式を用いて計算した S_{ij} の和を bond valence sum とよぶ。

$$V_i = \sum_j S_{ij}$$

この式を使って、結晶構造中の陰イオン(ゼオライトでは骨格酸素)に対する、 V_i を3次元の voxel 空間で全て計算する。BVS3D プログラムは西村が開発した Python ベースの PyAbstania 0.7c[4]を用い、リートベルト解析ソフト RIETAN-FP に連携させ、シミュレーションモードからマル

チョア計算により BVS3D マッピングを一括で行わせた。得られた $|\Delta V| = |V - V_{\text{ideal}}|$ ポテンシャルデータを、プログラム VETSA3[6]を使って $|\Delta V| \approx 0.4$ となる領域を視覚化した。

2. ゼオライトにおけるマッピング例

図 1 に K イオン交換した LTA 型ゼオライト ZK-4 における BVS3D マッピングを示す。α-ケージを見ると、 $|\Delta V|$ ポテンシャル面がケージ内壁に沿って広がり、隣接ケージと繋がっている。また β-ケージには閉じた $|\Delta V|$ 面が球殻状に分布している。矢印で示す $|\Delta V|$ の薄皮領域および、 $|\Delta V|$ 面の変曲点には K^+ サイトがあることが分かる。このことから、 $|\Delta V|$ の薄皮領域に座標位置ある K イオンは安定性が高く、変曲点つまり 8-ring の中心は $|\Delta V|$ の高い領域であるため安定度が低いことが理解できる。

実際に 8-ring 中心は最もイオン交換されやすく、6-ring 中心近傍、とくに β-ケージ内はイオン交換されにくいことから、このマッピングは化学結合の安定性を明瞭に視覚化していると言える。また $|\Delta V| = 1.0$ とすることで α-ケージと β-ケージが繋がり、 K^+ の移動により高いエネルギーを要することを定性的に示している。以上から BVS3D マッピングはゼオライトでも十分有効な手法と考えられる。

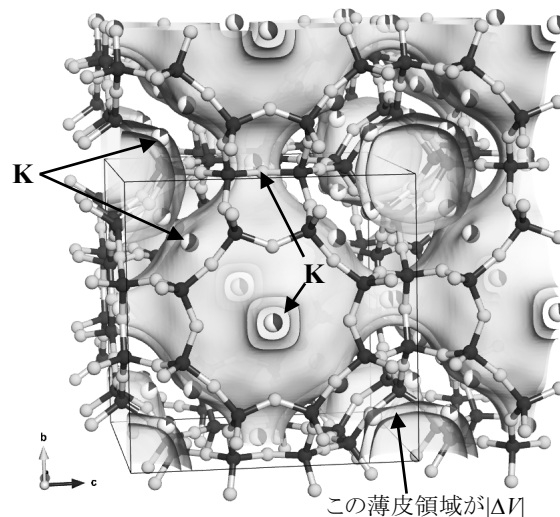


図1. K-ZK-4 の BVS3D マッピングイメージ。 $K^{1+}-O^{2-}$ における $l_0 = 2.132 \text{ \AA}$ を用いて $64 \times 64 \times 64$ voxels で計算。 $|\Delta V| = 0.4$ 。

参考文献

- [1] I. D. Brown and D. Altermatt, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **41**, 244 (1985).
- [2] St. Adams, *Solid State Ionics* **136–137**, 1351 (2000).
- [3] St. Adams, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **57**, 278 (2001).
- [4] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 1010 (1929).
- [5] S. Nishimura, G. Kobayashi, et al., *Nat. Mater.* **7**, 707 (2008).
- [6] K. Momma, F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**, 1272 (2011).

*池田卓史 FAX: 022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだ たくじ

実空間法を用いた有機-無機ハイブリッド化合物の結晶構造解析

産総研^A, 北九州市立大^B

○池田卓史^A・塚本悠介^B・中岡琢磨^B・山本勝俊^B

1. 緒言

我々はこれまでゼオライトとは異なる性質を持つナノ空間場の創製を目指して、有機-無機ハイブリッドによる新物質探索を行い、その1つとして、AFI構造に類似した、両親媒性を持つナノ多孔体 KCS-2 の開発に成功した[1,2]. KCS の合成の特徴として、様々な官能基を持った有機シラン剤をそのまま骨格パーツに用い、OSDAなしで規則性ナノ空間を作り出すことにある。最近、分子構造の異なる有機シランを用いて低温水熱反応を行ったところ、新規構造である KCS-3, KCS-4 & KCS-5 の合成に成功した[3,4].

これらの構造では、柔らかい有機部位が骨格にあることから結晶性が低下し、軽元素成分が多いため高角側の回折強度は著しく減衰する。そこで解析では、有機シランの分子構造や TO_4 四面体からなるフラグメントを用いた実空間法により、 $2\theta = 50^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$) 程度の低分解能な粉末回折データからのモデル探索を試みた。本発表では解析法と得られた構造について報告する。

2. KCS-3

有機シランに 4,4'-bis(triethoxysilyl)-1,1'-biphenyl (BTEBP) を用い、 $0.95\text{Si}_{\text{BTEB}}:0.05\text{Si}_{\text{TEOS}}:0.2\text{Al}_2\text{O}_3:15\text{H}_2\text{O}$ の仕込み組成比、 100°C , 7d の条件で合成した[3]. 空間群は $I4_1/a$ (No. 88), 格子定数は $a = 10.22 \text{ \AA}$, $c = 71.15 \text{ \AA}$, $V = 7431.6 \text{ \AA}^3$ と求まった。実空間法プログラム FOX[5]に、幾つかの最適化条件機能を新たに組み込み、 SiO_4 , $\text{AlO}_4 \times 2$, BTEBP 由来の仮想分子の計4つをフラグメントに用いて骨格構造を解析した。結果、biphenyl 基と Q^2 構造の SiO_4 が架橋部位となって、 c 軸に沿って積層するアルミノシリケート層を繋ぐことでポーラス構造を形成していることが判明した。 c 軸方向から見るとアルミノシリケート層は4-ring と 8-ring からなる Paracelsian ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) とよく似たトポロジーを有していた。また a 軸方向から見ると、嵩高い有機ピラーの間に大きな空間が形成されている。有機部位を含むにも拘わらず、 500°C の耐熱性を有している。

3. KCS-4

有機シランに 1,4-bis-(triethoxysilyl)-benzene (BTEB) を用い、 $0.95\text{Si}_{\text{BTEB}}:0.05\text{Si}_{\text{TEOS}}:0.2\text{Al}_2\text{O}_3:4.0\text{LiOH}:60\text{H}_2\text{O}$ の仕込み組成比、 100°C , 7d の条件で合成した[3]. 空間群は $P2_1/m$ (No. 11), 格子定数は $a = 10.06 \text{ \AA}$, $b = 18.71 \text{ \AA}$, $c = 5.05 \text{ \AA}$, $\beta = 97.0^\circ$, $V = 943.8 \text{ \AA}^3$ と求まった。BTEB 由来の仮想分子をフラグメントに2つ用いて骨格構造を解析した。結果、フラグメント分子が、その長軸方向が a 軸に沿うように配向して並んでいる

ことが分かった。リートベルト解析から、4つのフラグメント分子末端の Si-O 末端が作る隙間に Li イオンが存在し、4配位の LiO_4 を形成し、さらに Si-O-Li の繰返しからなる層状骨格を成していることが分かった。フェニレン基がピラーとなって a 軸方向に積層する層状骨格を繋いでいる。つまり KCS-4 は層状ライクな lithosilicate である。このことは ^6Li & ^7Li MAS NMR 測定からも示唆された。なお細孔構造は有していない。

4. KCS-5

末端有機シランの phenyltriethoxysilane (PTES) を用い、 $1.0\text{Si}_{\text{PTES}}:0.2\text{Al}_2\text{O}_3:1.0\text{NaOH}:5\text{H}_2\text{O}$ の仕込み組成比で 100°C , 7d で合成した。空間群は $Pca2_1$ (No. 29), 格子定数は $a = 11.26 \text{ \AA}$, $b = 13.97 \text{ \AA}$, $c = 9.22 \text{ \AA}$, $V = 1449.8 \text{ \AA}^3$ であった。PTES 由来の仮想分子2つをフラグメントに用いて構造解析した。層状ケイ酸塩 RUB-18 と同じ骨格トポロジーを有し Si-Al が交互に配列した層状構造が形成されている。その表面の Si サイトの末端にフェニル基が付いている。このハイブリッドレイヤーが積層して結晶構造を作っている。層間部分はチャンネル型のナノ空間が c 軸に沿ってフェニル基同士の隙間に形成されている[4]. 500°C 以上の耐熱性を持つ。

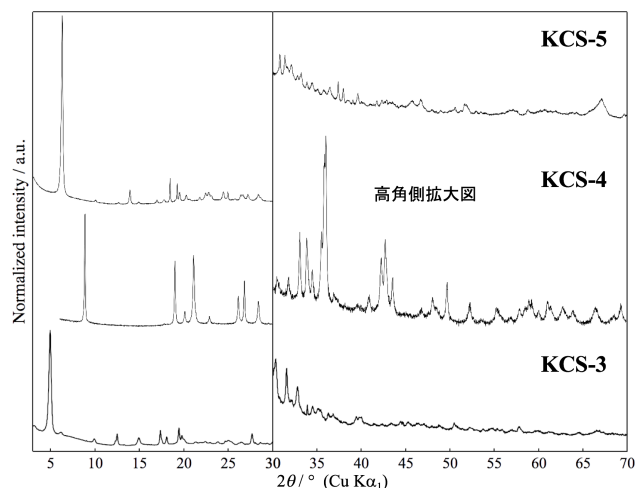


図1. KCS-3, -4, -5 の高分解能粉末 X 線回折パターン

参考文献

- [1] K. Yamamoto, A. Irida, et al., *Chem. Lett.*, 43, 376 (2014).
- [2] T. Ikeda, K. Yamamoto, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 54, 7994 (2015).
- [3] 山本勝俊, 池田卓史 他, 第 31 回ゼオライト研究発表会 A4 総
- [4] 塚本悠介, 中岡琢磨 他, 石油学会第 66 回研究発表会 B12
- [5] V. Favre-Nicolin, R. Cerny, *J. Appl. Crystallogr.* 35, 734 (2002).

*池田卓史 FAX: 022-237-5217, takuji-ikeda@aist.go.jp
いけだたくじ・つかもとゆうすけ・なかおかたくま・やまもとかつとし

正方形・正三角形タイリング構造をもつ シリカメソ多孔体中欠陥構造の解析

(東北大多元研) ○阪本康弘

1. 緒言

四面体最密充填 (TCP: Tetrahedrally Close-Packed) 構造をもつケージ型シリカメソ多孔体は、結晶学的に独立な複数のサイトにメソ孔が配置した構造をもち、四種類の多面体 ($[5^{12}]$, $[5^{12}6^2]$, $[5^{12}6^3]$, $[5^{12}6^4]$) のパッキングとして表現できる。これまでに $Pm\bar{3}n$ 構造 (例: SBA-1), $Fd\bar{3}m$ 構造 (例: AMS-8), $P4_2/mnm$ 構造 (例: AMS-9) が報告されている。中でも $P4_2/mnm$ 構造は、 c 軸に沿った投影 (TEM) 像を正方形と正三角形が周期配列した二次元タイリング ($3^2.4.3.4$ タイリング) として記述することができる (図 1)。また、正方形と正三角形が十二回対称性をもつように準周期配列した系も合金から高分子まで様々な物質で確認されており、メソ多孔体でもその存在が報告されている [1]。

本研究では、正方形・正三角形タイリング構造をもつシリカメソ多孔体中で観察された欠陥構造を透過電子顕微鏡 (TEM) 法と像シミュレーションにより解析し、そのメソ構造を明らかにした [2]。

2. 実験方法

TCP 構造をもつケージ型シリカメソ多孔体は、SDA としてアニオン性界面活性剤 *N*-myristoyl-L-glutamic acid ($C_{14}GluA$) を CSDA として *N*-trimethoxysilylpropyl-*N,N,N*-trimethyl-ammonium chloride (TMAPS) を用い合成した。組成比は、 $C_{14}GluA:1.4TMAPS:1.6NaOH:15TEOS:1983H_2O$ [3]。

電子顕微鏡観察は、JEOL 社製 JEM-3010 (加速電圧 300 kV, $C_s = 0.6$ mm, point resolution = 1.7 Å) を用い Gatan 社製 MultiScanCCD カメラ (model 794) で撮影した。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を用いた。

ケージ型シリカメソ多孔体の TEM 像シミュレーションには、MesoPoreImage ソフトウェア [4] を用い、メソ構造の連続体モデルと運動学的近似のもと計算した。

3. 結果と考察

図 2(a) に $3^2.4.3.4$ タイリング構造をもつケージ型シリカメソ多孔体の TEM 像を示す。 $[5^{12}6^2]$ カラムに相当する部分が大きな明るいコントラストとして観察され、その $[5^{12}6^2]$ カラムを繋ぐと図 2(b) のようなタイリングになる。これをみると図 1 に示すような $3^2.4.3.4$ タイリング構造に上下を挟まれる形で欠陥が存在することがわかる。この欠陥は、三回対称性をもつ六角形 (いわゆる shield) からなり、その内部構造を考慮すると三種類の shield 型欠陥に分類できる。

これら shield 型欠陥は、辺で互いに接したり、ひし形を共有する形で連結たりしているのがわかる。

この shield 型欠陥は、Frank-Kasper 型正方形・正三角形タイリングとして合金などの系でよく知られた欠陥で、十二回対称性を示す準結晶でフェイゾンゆらぎの結果生じることがわかっている。ただしこの場合はエネルギー的に等価なサイトを原子が占めることによって起こる。

また、前出の十二回対称性を示すメソ多孔体準結晶でも shield 型欠陥のクラスター構造が観察されており、これが正方形・正三角形タイリング構造をもつ系で一般的な欠陥構造であることがわかる。

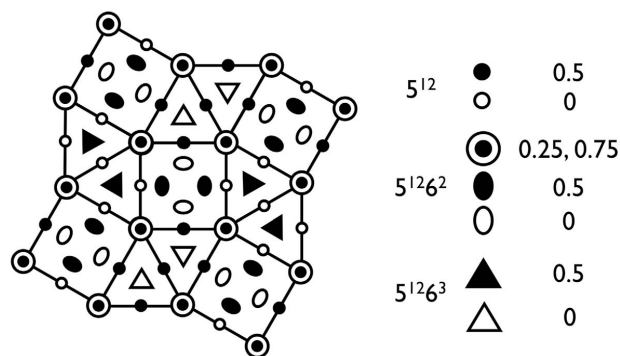


図 1. $P4_2/mnm$ 構造をもつ正方形・正三角形タイリング。三種類の多面体 (5^{12} , $5^{12}6^2$, $5^{12}6^3$) が秩序配列し密にパッキングした構造をもつ。

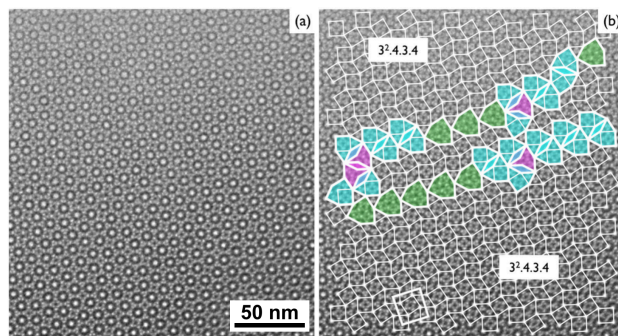


図 2. $3^2.4.3.4$ タイリング構造と欠陥をもつシリカメソ多孔体の TEM 像。(a)オリジナル TEM 像と(b)正方形と正三角形タイリングを重ね書きした TEM 像。図(b)左下の白太線は $3^2.4.3.4$ タイリング構造の単位格子。

4. 参考文献

- [1] C. Xiao, *et al.*, *Nature*, 487 (2012) 349.
- [2] Y. Sakamoto, *J. Phys.: Condens. Matter*, 29 (2017) 124002.
- [3] C. Gao, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, 14 (2008) 11423.
- [4] T. Ohsuna, *et al.*, *Solid State Sci.*, 13 (2011) 736.

*阪本康弘 e-mail: ysakamot@tagen.tohoku.ac.jp
○さかもとやすひろ

銀・亜鉛含有 A 型ゼオライトの蛍光発光機構

(レンゴーA・東工大B・ユニオン昭和C・シナネンゼオミックD)
○藤木伸爾A・杉山公寿A*・岸本史直B・和田雄二B・椿俊太郎B
・松倉実C・内田純一D

1. 緒言

白色 LED 向けなどに利用されている既存の無機蛍光体は、高輝度かつ高温でも性能を維持できるが高価である。なかでも赤色の蛍光発光色を示すものは、その希少性および生産性の低さからとりわけ単価の高い材料となっている。ゼオライトの中にも、構造中に銀を含有させることで蛍光体としての特性を示すものがあることが知られている。銀を含有するゼオライト蛍光体は、レアアースを使用していない点、および生産性の高さにおいて、既存品に対して優位にある。当社は諸検討の中で、A 型ゼオライトに銀および亜鉛を導入することで赤色の蛍光発光色を示す蛍光体を作製できることを見出した。今回は、この蛍光特性をより向上させるべく、蛍光発光の機構解明を試みた結果を報告する。

2. 実験

Na-A 型ゼオライトへの銀および亜鉛の導入は水中でのイオン交換処理に依った。水中の銀イオンおよび亜鉛イオン濃度を調整することで、銀および亜鉛の導入量を変えた複数種類の試料を調製した。イオン交換処理後、吸引ろ過により回収した A 型ゼオライト粉末に対し、乾燥ののちに低温での焼成を実施して、23°C、50%R.H.の環境下にて 16 時間調湿を行った。得られた各粉末試料の組成は溶解液の ICP 発光分光分析により求め、蛍光分光光度計を使用して詳細な励起-発光スペクトルおよび各励起-発光ピークにおける蛍光寿命を調べた。また紫外可視吸光度計により UV-vis スペクトルを測定した。

3. 結果と考察

銀および亜鉛の含有量が異なる一連の試料についての励起-発光スペクトル測定の結果、励起波長が可視光領域にあり赤色に相当する波長帯に出現する発光ピークは、亜鉛がある一定の含有量を超えた場合に観測されることが分かった。亜鉛のみを含有する場合においても同様の波長帯にピークが観測され、その蛍光寿命は ns オーダーであった。一方、銀および亜鉛をともに含有する場合の当該ピークの蛍光寿命は μ s オーダーであり、かつ遅延発光現象が見られた (図 1)。亜鉛のみを含有する場合の UV-vis スペクトル上では、赤色発光ピークの励起波長に相当する位置にピークが現れたのに対し、銀および亜鉛をともに含有する場合の UV-vis スペクトル上には同様の位置にピークが見られなかった。このことから、最も高輝度であった銀および亜鉛をともに含有する場合にお

いて、励起種は Zn_x^{m+} で示される単独または複数の亜鉛であって、発光種は $Ag_yZn_z^{m+}$ で示される単独または複数の銀および単独または複数の亜鉛であることが示唆された。遅延発光現象が見られたことから異なる化学種間でエネルギーの遷移が推測されたが、亜鉛のみの化学種であっても発光可能でありながら遅いエネルギー遷移が支配的になっている点を考慮すると、発光種に相当する化学種は光照射時に瞬時に形成されるものであるか、それぞれ近似した構造の化学種が A 型ゼオライト中の異なるサイトに複数配置されている、といった可能性が考えられた。

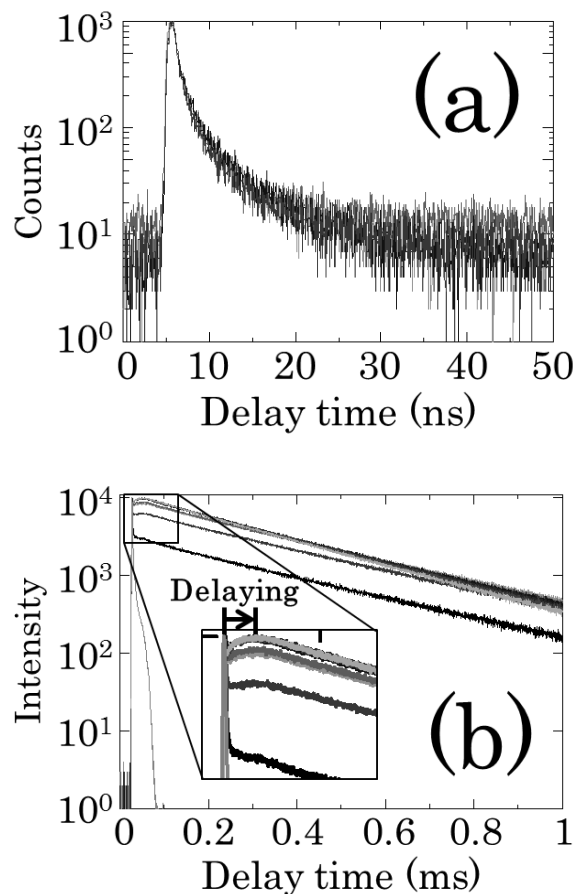


図1 亜鉛のみを含有する場合(a)と銀および亜鉛をともに含有する場合(b)の A 型ゼオライト蛍光体の代表サンプル数種類の蛍光減衰。

*杉山 公寿 E-mail: ko-sugiyama@rengo.co.jp

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

ふじきしんじ・すぎやまこうじゅ・きしもとふみなお・
わだゆうじ・つばきしゅんたろう・まつくらみのる・うちたじゅんいち

メソポーラス有機シリカ薄膜を利用したレーザー脱離イオン化質量分析

(豊田中研^A, 野口研^B) ○後藤康友^A, 溝下倫大^A, 山田有理^A, 前川佳史^A,
天野純子^B, 稲垣伸二^A

1. 緒言

近年, 医療分野における質量分析の活用が注目されており, 簡便かつ再現性良く, 糖やタンパク質を分析できる手法の開発が望まれている。マトリクス支援レーザー脱離イオン化質量分析 (MALDI-TOF-MS: Matrix-assisted laser desorption/ionization time-of-flight mass spectrometry) が広く利用されているものの, 測定試料調製の際のマトリクス (有機分子) と共結晶化における試料の不均一分布等による再現性や定量性に課題がある。これらの克服するために, マトリクスを使わずに, 金属ナノ粒子等の無機ナノ構造体をレーザー脱離イオン化 (LDI) 支援材として使用する SALDI (Surface-assisted laser desorption/ionization) が MALDI に代わるイオン化法として注目されており, より簡便で効率よく試料をイオン化できる手法の開発が望まれている。

メソポーラス有機シリカ (PMO) は, 骨格に有機基を高密度に有する多孔材料であり, 骨格有機基が吸収した光エネルギーを細孔内の分子に効率良く移動・伝達できる¹。本研究では, 照射レーザー光 (波長: 337 nm) を効率良く吸収可能なトリフェニルアミン (TPA) 基架橋有機シランを骨格原料として PMO 薄膜を作製し, LDI 支援材としての可能性を検討した。

2. 実験

ポリスチレン系の界面活性剤を鋳型とし, 酸性条件にて調製したゾルを Si 基板上にスピコートした後, 鋳型を除去し, TPA-PMO 膜を調製した。反応性エッチング (RIE) 処理により, 薄膜の表面開口率を増加させた。構造解析は, SEM と AFM 観察で行った。LDI 質量分析は, ペプチド水溶液を PMO 薄膜に滴下し, 自然乾燥させた後, 滴下箇所にレーザー光を照射して行った (図 1)。

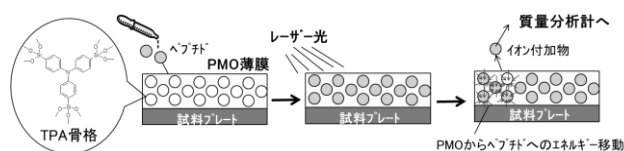


図 1. PMO を利用した試料のレーザー脱離イオン化

3. 結果と考察

TPA-PMO 薄膜は, 細孔径 20~30 nm の cage 状の細孔を有し, RIE 処理により表面開口率を 7% から 41% に大幅に増加させることができた (図 2)。また, 吸収スペクトル測定により, 有機シラン原料と同様, $\lambda = 270 \sim 350$ nm に吸収帯を有することを確認した。

TPA-PMO, 細孔のない TPA-silica, ならびにメソポ

ーラスシリカ (MPS) 薄膜を, LDI 質量分析用基板として用い, Angiotensin I (A1, 1 pmol) の質量分析を行った。TPA-PMO と TPA-silica 薄膜では, 有機マトリクスを使用することなく, A1 のプロトンおよびナトリウムイオン付加体を検出できた (図 3)。一方, MPS 薄膜では, レーザー強度を高くしても, シグナルは検出されず, レーザー光を吸収可能な有機骨格が必須とわかった。また, TPA-PMO を用いた場合のシグナル強度は, TPA-silica の数倍大きかった。PMO 壁が吸収した光エネルギーが細孔内のペプチドに効率良く伝達したことに加え, TPA-PMO の表面細孔構造がペプチド分子のイオン化・脱離に有利であったためと考えられる。骨格有機基や細孔構造の最適化等による更なる高検出感度化が期待される。

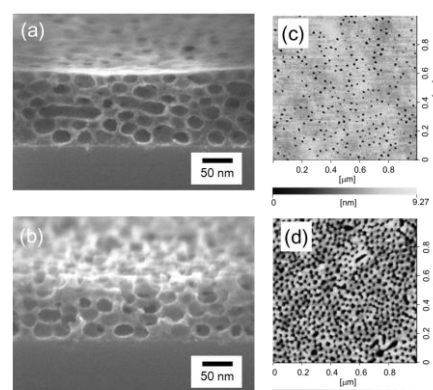


図 2. RIE 処理前 (a, c) と処理後 (b, d) の TPA-PMO 薄膜の断面 SEM (a, b) ならびに AFM 像 (c, d)

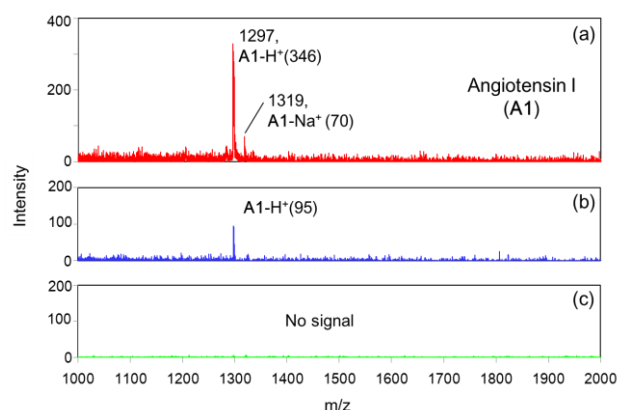


図 3. 種々の基板を用いた Angiotensin I の (1 pmol) の LDI マススペクトル: (a) TPA-PMO, (b) TPA-silica, (c) MPS 薄膜, () 内はシグナル強度

1) N. Mizoshita et al., *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 789

*稲垣伸二 E-mail: inagaki@mosk.tytlabs.co.jp

○ごとうやすとも・みぞしたのりひろ・やまだゆり・まえがわよしふみ・あまのじゅんこ・いながきしんじ

メソポーラス物質の細孔に閉じ込められた相変化物質(PCMs) の融点及び融解熱の変化

(東大生研) ○崔 智慧、藤田 洋崇、小倉 賢*、迫田 章義

1. 緒言

相変化物質(PCMs)の潜熱を利用した熱回収方法は、狭い温度範囲で、高い密度のエネルギーを貯蔵できるため、様々なエネルギー貯蔵に利用されている。近年、広い表面積と構造安定性をもつ多孔質物質の中に表面張力を利用してPCMを閉じ込める方法が提案されている。

本研究では多孔質物質をPCMの閉じ込め空間として利用するにあたって、ナノ空間内でのPCMの融解挙動を調べ、蓄熱材として十分に活用するために必要な高い融解エンタルピーが得られる条件を探索することを目的としている。そこで、PCMの細孔内への導入方法、細孔径、PCM分子の官能基、多孔質物質の官能基が融点・融解エンタルピーに及ぼす影響について検討した。

2. 実験

各種のメソポーラス材料(SBA-15, Soft-templated mesoporous carbon)にパラフィン、脂肪酸、脂肪アルコールなど官能基が異なる長鎖有機PCMを 気相導入法により内包させ、DSCにより融点および融解熱を測定した。

3. 結果と考察

PCM導入方法の融解特性への影響

PCM導入方法として気相導入法を提案し、従来の液相導入法^[1]と比較した。各方法でオクタデカンをSBA-15の細孔内に導入し、PCM導入方法が細孔内PCMの融解特性に及ぼす影響について調べた結果を図1に示す。気相導入で準備したサンプルでは一つの融解ピークが観察されたのに対して、液相導入法で準備したサンプルでは2つの融解ピークが観察された。これより、液相導入法では、細孔内だけではなく粒間や外表面などにバルクのPCMが残留すると考えられる。また、このような残留PCMの影響により、融点および凝固点はバルク側に少しシフトすることがわかった。その理由として、バルクPCMの核形成が細孔内PCMの結晶化に影響することなどが考えられる。以上より、気相導入法はPCMを細孔内にのみ導

入できる方法であると我々は結論した。従って、気相導入法は、PCMの細孔内での正確な充填率や重量当たりの融解エンタルピーを算出できる有効な方法となる。

細孔径及びPCM分子官能基の融解特性への影響

細孔径が異なる3種類のSBA-15の細孔内にパラフィン2種、脂肪酸2種、脂肪アルコール2種で合計6種類のPCMをそれぞれ導入し、DSCにより融解特性を調べた。細孔径が小さくなると、また、PCM分子と細孔壁の官能基が水素結合のような強い相互作用が生じると融点および融解熱が低下する傾向が得られた。融点低下の理由として、細孔径が小さくなると表面張力が変化し細孔内の圧力が変わることが考えられる。融解エンタルピー低下の理由としては、壁の表面近傍のPCMが低温においても凝固しなくなること、また、ナノ空間内での液体状態自体がバルクの液体状態と異なることなども考えられる^[2]。

多孔質物質の表面官能基が細孔内でのPCMの融解に及ぼす影響について詳細に検討したので、当日報告する。

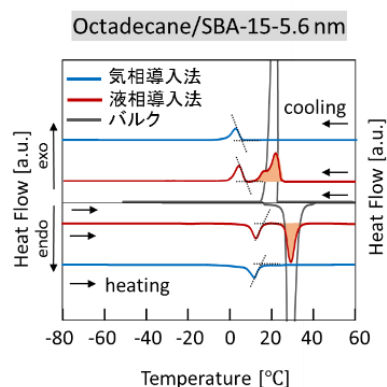


図1. オクタデカン導入SBA-15のDSCプロファイル
(液相導入 vs 気相導入)

[1] T. Kadoono and M. Ogura, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 5495–8. [2] H. K. Christenson, *J. Phys. Condens. Matter*, 2001, **13**, R95–R133

*小倉 賢, oguram@iis.u-tokyo.ac.jp
ちえじへ、ふじたたかひろ、おぐらまさる、さこだあきよし

多結晶中空 ZIF-8 MOF の合成

(関西大工) ○田中 俊輔*・宮下 凌

1. 緒言

金属イオンと有機架橋配位子からなる金属有機構造体 (MOF) は、高い比表面積をもつ結晶性の錯体集積物であり、分離、貯蔵、触媒反応などへの応用が期待されている。その合成には、ソルボサーマル法をはじめ、マイクロ波¹⁾や超音波²⁾、メカノケミカル効果³⁾、電気化学⁴⁾を利用した様々な方法が報告されている。本研究では、MOF の中でも高い構造安定性をもつことで知られる SOD 型の ZIF-8 ($\text{Zn}(\text{2-methylimidazole})_2$) を噴霧乾燥法によって合成した。本手法を用いることにより、ZIF-8 を多結晶かつ中空状のミクロン粒子に形態制御できる⁵⁾。

2. 実験

7.5 mmol の酢酸亜鉛二水和物を水 30 ml に、15 mmol の 2-methylimidazole を水 270 ml にそれぞれ溶解した後、両者を混合して懸濁溶液を調製した。懸濁溶液を噴霧乾燥して得られた生成物を SD-asmade とする。一方、噴霧乾燥をせずに懸濁溶液から回収した粒子を nonSD-asmade とする。SD-asmade を有機溶媒で洗浄して得られた生成物を SD-X (X: 有機溶媒) とする。

3. 結果と考察

噴霧乾燥して得られた SD-asmade は、懸濁溶液内の nonSD-asmade 粒子と異なり、非晶質を示すブロードな回折強度を示した (Fig. 1)。nonSD-asmade は十字形の結晶性粒子であるのに対して (Fig. 2a)、噴霧乾燥することによって SD-asmade 粒子は球状粒子として得られた (Fig. 2b)。この球状粒子の粒子径は噴霧液滴径に依存している。

噴霧乾燥後に続く有機溶媒を用いた洗浄 (活性化処理) によって、SD-X の XRD には SOD 構造に由来する回折ピークが観察され、非晶質構造から結晶構造への転移が確認された (Fig. 1)。また、平滑な粒子表面をもつ SD-asmade を活性化処理することによって、SD-X は微細な結晶がインターグロースした表面構造をもつ粒子として得られた (Fig. 2c)。また、有機溶媒の種類によって二次粒子を構成する微結晶の大きさが 40~440 nm まで変化することがわかった。

SD-methanol のローダミン B 吸着量は、一般的な液相法で得られる ZIF-8 単結晶に比して、およそ 19 倍を示した。一方、*n*-hexane の吸着において、SD-methanol は単結晶の ZIF-8 と同等の吸着量 (およそ 0.2 g/g_{ZIF-8}) を示しながら、その粒子径 (3.9 μm) はミクロンサイズであるにもかかわらず、サブミクロンサイズの ZIF-8 と同程度の吸着速度を示した。

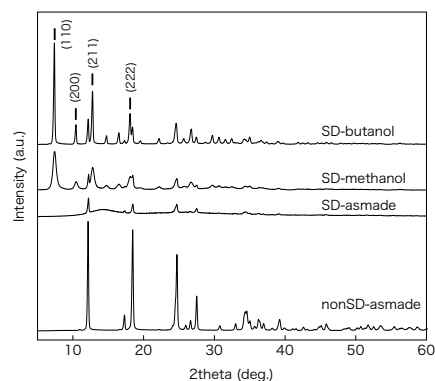


Fig. 1 XRD patterns of samples.

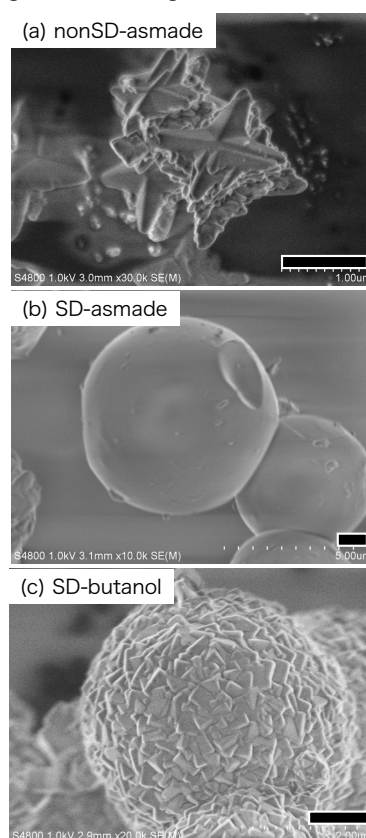


Fig. 2 FESEM images of samples (scale bar: 1 μm).

参考文献

- 1) Ni, Z. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 12394.
- 2) Son, W. et al., *Chem. Commun.* **47** (2008) 6336.
- 3) Tanaka, S. et al., *Chem. Commun.* **49** (2013) 7884.
- 4) Joaristi, A. M. *Cryst. Growth Des.* **12** (2012) 3489.
- 5) Tanaka, S. et al., *ACS Omega* **2** (2017) 6437.

謝辞

本研究の一部は、八洲環境技術振興財団ならびにササクラ環境科学財団の助成を受けて行われました。

*Tel/Fax: 06-6368-0851 E-mail: shun_tnk@kansai-u.ac.jp
たなかしゅんすけ・みやしたりょう

芳香族テトラホスホン酸を用いた金属ホスホネート

オープンフレームワークの合成

(東農工大院工) ○首藤大輝・近藤篤・前田和之*

1. 緒言

有機ホスホン酸 $R-PO(OH)_2$ は安定な P-C 結合を有し、合成も容易であるため、多様な有機基を骨格に含む無機有機ハイブリッド物質を構築可能である。様々な金属ホスホネートの合成研究が行われているが、モノホスホン酸を用いた場合は表面が有機基で覆われた層構造が得られやすく、ジホスホン酸の場合は緻密なピラードレイヤー構造を形成しやすい。オープンフレームワークの形成を期待して有機ホスホン酸分子内のホスホン酸基を増やすことが試みられており、当研究室でもベンゼントリホスホン酸を用いた層状構造をベースとした金属ホスホネートオープンフレームワークを報告している¹⁾。また、剛直な有機基による層状構造の形成を回避し、フレームワーク形成に自由度をもたせることが試みられており、当研究室ではビフェニル部位とホスホン酸基との間にメチレン基をはいさんだテトラホスホン酸 (BPMP, Fig. 1a)を用いた金属ホスホネートオープンフレームワークを報告している (Fig. 1b)²⁾。本研究では、BPMP を用いた金属ホスホネートの種々の構造とオープンスペースの拡大を狙って BPMP のビフェニル部位をテルフェニルに置き換えた新規ホスホン酸 (TPMP, Fig. 1a)を用いた金属ホスホネートについて調査を行った。

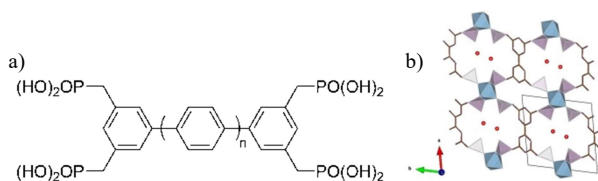


Fig. 1 a) Structure of BPMP ($n=0$) and TPMP ($n=1$) and b) Schematic representation of AIBPMP-1 along c axis.

2. 実験

1 BPMP : 2 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$: 1000 H_2O : 25 DMF の仕込み比で水熱合成を 100 °C および 180 °C で 3 日間行い白色粉末の ZnBPMP-2a および ZnBPMP-2 を得た。また 1 TPMP : 1 $AlCl_3 \cdot 6H_2O$: 2222 H_2O の仕込み比で水熱合成を 160 °C で 3 日間行い白色粉末の AITPMP-1 を得た。これらを用いて各種のキャラクターゼーションを行った。

3. 結果と考察

TG-DTA および CHN 元素分析から各生成物の組成を $Zn_2H_4[C_{16}H_{14}(PO_3)_4] \cdot 4H_2O$ (ZnBPMP-2a) 、 $Zn_{3.3}H_{1.4}[C_{16}H_{14}(PO_3)_4] \cdot 2H_2O$ (ZnBPMP-2)と決定した。

SPring-8 で測定したシンクロトロン X 線回折データを用いて直接法による初期構造モデルの導出を行った。Fig. 2 に ZnBPMP-2a の構造モデルを示した。ZnBPMP-2a は c 軸方向に亜鉛原子がホスホン酸基を介した 1D 鎖を形成し、それをビフェニル部位が架橋した構造を持つことが示唆された。これは、従来のピラードレイヤー型構造に類似した骨格を有するが、ホスホン酸の OH 基が突き出し、水分子を介した水素結合を形成した空間を持つと考えられる。ZnBPMP-2 については、構造モデルは得られていないが、XRD と組成から ZnBPMP-2a と類似した、より金属を多く含む構造であると考えられる。

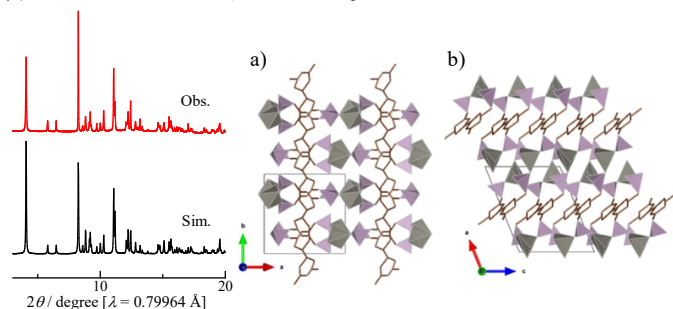


Fig. 2 XRD patterns and schematic representation of ZnBPMP-2a along a) c axis and b) b axis.

AIBPMP-1 (Fig. 1b)は 77 K での N_2 吸着は示さないが、AITPMP-1 では I 型等温線を示し、マイクロ細孔性を有していることがわかった。その細孔容量は $0.16 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ (DR 法)と見積もられた。吸着測定後の XRD から、真空下 200 °C での前処理条件下においても構造を保持していた。AITPMP-1 においては、AIBPMP-1 のビフェニル部位をテルフェニルで置換した同型構造を有していると仮定した構造モデルと組成は XRD および TG-DTA の重量減少と矛盾しない。EDX による元素分析では $Al / P = 0.25 \sim 0.27$ と見積もられ、AIBPMP-1 と同様の値を示した。したがって、ホスホン酸分子の延伸によりオープンスペースが拡大してマイクロ孔が発現したと考えられる。この結果は、金属ホスホネートにおいても isorecticular synthesis³⁾ による材料設計が可能であることを示している。

1) K. Maeda *et al.*, *Dalton Trans.*, **2013**, 42, 10424.

2) 首藤ら, 第 32 回ゼオライト研究発表会, A17 (2016).

3) M. Eddaoudi *et al.*, *Science*, **2002**, 295, 469.

*前田和之 E-mail : k-maeda@cc.tuat.ac.jp

しゅどうひろき・こんどうあつし・まえだかずゆき

(Co, Zn)-ZIF を前駆体とした Co 担持カーボンの開発

(阪大院基工)

○三宅 浩史・大宮 尊・朱 叶欣・廣田 雄一朗・内田 幸明・西山 憲和*

1. 緒言

近年、金属担持カーボンは electrocatalyst として注目を集めている。その一つの前駆体として、Zeolitic Imidazolate Framework (ZIF)が近年多く用いられるようになった。^[1,2] その大きな理由の一つとして、炭化後に金属と窒素とカーボンの界面を容易に形成されるためである。しかし、ZIF は金属の密度が高いため、炭化後に金属ナノ粒子が凝集し粒子径が増大してしまい、その結果、金属ナノ粒子と窒素とカーボンの界面を十分に生かすことができないという問題がある。そこで、本研究では、炭化の際に揮発により除去される Zn と炭化後に触媒として働く Co の双方を含む (Co,Zn)-ZIF を前駆体とすることで、金属イオンの密度を下げて、金属の粒子径の増大を防ぐことを試みた。

2. 実験

ZIF の合成には、硝酸コバルト六水和物、硝酸亜鉛六水和物、2-メチルイミダゾールを原料とし、溶媒にはメタノールを用いた。250 mL のメタノールに 17 mmol の金属塩を溶解させた。このとき、Co と Zn に比を変えて調製した。続いて、250 mL のメタノールに 40 mmol の 2-メチルイミダゾールを溶解させた溶液を上記の溶液と混合し、室温で 24 h 撹拌を行なった。撹拌後、メタノールにより洗浄を行い、乾燥させた。得られた前駆体を (Co,Zn)-ZIF (x) とする。 x は Co/(Co+Zn) の仕込みのモル比を表す。最後に、(Co,Zn)-ZIF (x) を窒素雰囲気下で 1073 K で炭化処理を行なった。

3. 結果・考察

前駆体の XRD 測定を行なったところ、全てのサンプルに関して、SOD 構造由来のピークのみが存在するため、ZIF の合成に成功した。また、ICP 測定により、Co および Zn の含有量を調べた。仕込みの Co/(Co+Zn) の比が大きくなるにつれて、生成物の Co/(Co+Zn) の比も大きくなることが確認された。また、合成後のサンプルの色に関しても、Co/(Co+Zn) の比が大きくなるにつれて、紫色が濃くなっていることから妥当であると考えられる。しかし、仕込み値に対して、生成物のコバルトの含有量は小さくなった。この結果から、Co は Zn 比べて ZIF の構造を形成しにくいことが示唆された。

続いて、炭化後のサンプルに関しても XRD 測定を行なった。全サンプルにおいて、炭化後には SOD 構造由来のピークが消滅した。また、全サンプルにおいて Zn 由来のピークは確認されなかった。一方、 $x=75, 100$ のサンプルにおいて、Co 由来のピークが確認された。これより、 $x=75, 100$ のサンプルでは比較的大きなコバルト粒子が形成し、一方、 $x=10-50$ のサンプルにはクラスターレベルのコバルト種の形成が示唆された。

最後に、炭化後のサンプルの TEM 画像を Fig. 1 に示す。 $x=75, 100$ の場合、鮮明にコバルトのナノ粒子が確認できたが、その他サンプルでは、今回の TEM 観察ではっきりとしたコバルトのナノ粒子は確認できなかった。TEM では観察できないくらい小さなシングルの原子やクラス

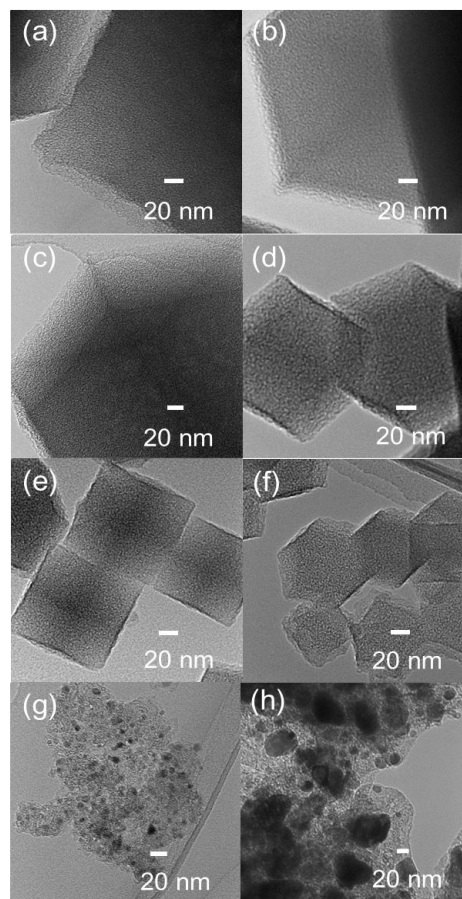


Fig. 1 TEM images of C-(Co, Zn)-ZIF (a) 0, (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, (f) 50, (g) 75 and (h) (100).

ターレベルのコバルト種^[3]が形成されたと考えられる。

4. 謝辞

本研究は、JST、CREST の支援を受けたものである。

5. 参考文献

- 1) N. L. Torad *et al.*, *Chem. Eur. J.*, **20**, 7895 (2014).
- 2) Y.-N. Hou *et al.*, *Chem. Commun.*, **53**, 7840 (2017).
- 3) K. Nakatsuka *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **19**, 4967 (2017).

*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6255

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

みやけ こうじ・おおみや たける・しゅ ようきん・ひろた ゆういちろう・うちだ よしあき・にしやま のりかず

金属担持 MIL-125 を光触媒とする過酸化水素生成系の構築

(大阪大院工^A・京都大触媒電池^B・さがけ^C)

○井坂祐輔^A・近藤吉史^A・桑原泰隆^{A,B}・森浩亮^{A,B,C}・山下弘巳^{A*,B}

1. 緒言

環境エネルギー問題の解決手段として、太陽光エネルギーを利用して燃料を合成する人工光合成が注目されている。燃料の中でも過酸化水素は常温常圧で液体であるため高エネルギー密度で扱いやすいこと、またコンパクトな 1 室型燃料電池で利用できることなどから近年注目を集めている。¹ 一方、 $\text{Ti}_8\text{O}_8(\text{OH})_4$ で表される SBU(Secondary Building Unit) 間を 2-アミノテレフタル酸で架橋した構造を持つ金属有機構造体 MIL-125-NH₂ は可視光により駆動する光触媒として知られている。² 本研究では MIL-125-NH₂ を光触媒として用い、各種電子源 (TEOA、ベンジルアルコール) の存在下、可視光駆動の光触媒的酸素還元により過酸化水素を生じる触媒系の構築を行った。

2. 実験

MIL-125-NH₂ は既報の方法に従って合成した。合成した MIL-125-NH₂ の同定は XRD 及び UV-Vis スペクトル測定により行った。反応は MIL-125-NH₂ をアセトニトリルに分散させ、TEOA あるいはベンジルアルコールを添加し、短波長カットフィルター($\lambda > 420$ nm)を備えたキセノンランプを光源として用いて行った。過酸化水素の定量はオキシ[5,10,15,20-テトラ(4-ピリジル)ポルフィリナト]チタン(IV)を用いる方法により行った。

3. 結果と考察

MIL-125-NH₂ と TEOA を含む酸素飽和アセトニトリル溶液に可視光($\lambda > 420$ nm)を照射すると過酸化水素の生成が確認された(Fig. 1a)。暗所下(313 K)及び TEOA が存在しない条件では過酸化水素の生成が確認されなかったことから、反応は TEOA を犠牲的還元剤として光触媒的に進行していることがわかった。また、MIL-125-NH₂ に各種金属粒子を既報の方法を利用して担持し、M/MIL-125-NH₂ を合成した(M = Ni, Pt, Ag, Pd, Ru, Au, or Co)。この M/MIL-125-NH₂ を触媒として同様に光触媒的過酸化水素生成を進行させると、Ni/MIL-125-NH₂ 及び Pt/MIL-125-NH₂ を用いた場合に過酸化水素生成速度及び収量が向上することがわかった(Fig. 1b)。

TEOA の代わりにベンジルアルコールを含むアセトニトリル溶液に MIL-125-NH₂ を分散させて可視光照射($\lambda > 420$ nm)を行うと、過酸化水素と同時にベンズアルデヒドの生成が確認された(Fig. 2a)。本反応において量論的に反応が進行すれば、ベンズアルデヒドと過酸化水素は 1:1 の比で生成することが期待される(Eq. 1)。



た場合、8 h の光照射で生成した過酸化水素量はベン

ズアルデヒドの生成量の 5.7%に留まった。一方、Ni/MIL-125-NH₂ を光触媒として同様に過酸化水素生成を進行させると過酸化水素の生成量はベンズアルデヒドに対して 93%に達した(Fig. 2b)。この時生成したベンズアルデヒド量は MIL-125-NH₂ を用いた際に比べて大きく変化がなかったことから、Ni の担持により酸素還元反応の選択性が大きく向上し、過酸化水素を生成する酸素の 2 電子還元が水を生成する 4 電子還元に対して優先的に進行することにより、過酸化水素生成効率が向上することがわかった。

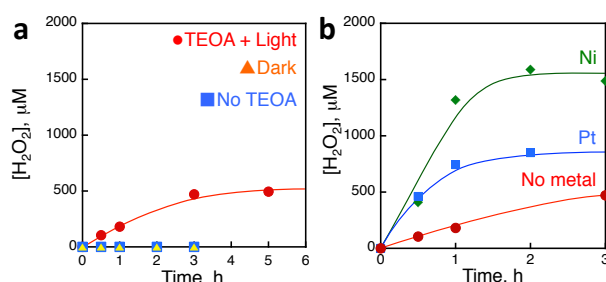


Figure 1. (a) Time course of H₂O₂ production under visible light ($\lambda > 420$ nm) irradiation of MIL-125-NH₂ dispersed in an O₂-saturated acetonitrile solution of TEOA (circle) and time courses of H₂O₂ production in the absence of light irradiation (triangle) or TEOA (square). (b) Time courses of H₂O₂ production under visible light ($\lambda > 420$ nm) irradiation of MIL-125-NH₂ (circle), Ni/MIL-125-NH₂ (diamond) or Pt/MIL-125-NH₂ (square).

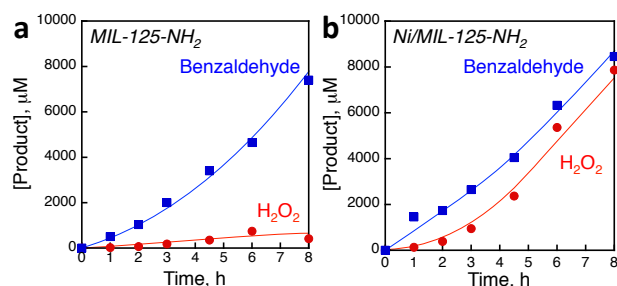


Figure 2. Time courses of H₂O₂ (circle) and benzaldehyde (square) production under visible light ($\lambda > 420$ nm) irradiation of (a) MIL-125-NH₂ or (b) Ni/MIL-125-NH₂ dispersed in acetonitrile solution of benzylalcohol.

参考文献

- (1) Y. Isaka, S. Kato, D. Hong, T. Suenobu, Y. Yamada, S. Fukuzumi, *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 12404.
- (2) M. Wen, K. Mori, Y. Kuwahara, H. Yamashita, *Appl. Catal. B*, **2017**, 218, 555.

*山下弘巳 Tel&Fax: 06-6879-7457

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

いさかゆうすけ・こんどうひろふみ・くわはらやすたか・もりこうすけ・やましたひろみ