

(芝浦工大院)○長田知士, 吉田有希, 蒔田なゆみ, 野村幹弘\*

## 1. 諸言

石油化学産業において、低級炭化水素は蒸留によって分離されるが、蒸留法では相変化を伴うために消費エネルギーが大きい。そこで膜分離もしくは分離膜と蒸留を組み合わせることによる分離エネルギーの削減が検討されている。本研究では、膜材料として優れたイオン交換容量を有する Faujasite (FAU) に着目した。FAU は分離対象の分子よりも大きい 0.74nm の細孔を有するため、イオン交換を行い、吸着性・細孔径制御を行い炭化水素分離用の膜の開発を目指す。

## 2. 実験方法

FAU 膜は 2 次成長法により  $\alpha$ -アルミナ基材 ( $\phi 10\text{mm}$ 、ノリタケ製) 上に作製した。既報<sup>2)</sup>に従い  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 12.8 : 1 : 17 : 975$  のモル比の合成ゲルで  $100^\circ\text{C}$ 、12h 水熱合成を行った。得られた膜を  $0.01\text{M AgNO}_3$  水溶液中に室温・暗所・攪拌下で 24h 浸漬することにより Ag イオン交換 FAU 膜 (Ag-FAU 膜) を作製した。膜の物理的評価は走査型顕微鏡 (KEYENCE, VE-8800)、XRD (Rigaku, Smartlab) にて行った。膜の性能は、 $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  単成分ガス透過試験と、 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$  系、 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  系混合ガス透過試験により評価した。

## 3. 実験結果

Ag イオン交換前後の透過性を調査した。Fig. 1 に単成分ガス透過試験結果を示す。図中の点線、実線は  $\text{N}_2$  透過率を基準とし、Knudsen 透過を仮定した場合の透過率を示している。As-made では測定した全てのガス種がおおよそ Knudsen 透過に従った。Ag-FAU 膜では、 $\text{C}_3\text{H}_6$  透過率が大きく減少し、 $\text{C}_3\text{H}_6$  吸着の可能性が示唆された。 $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  透過率比 3.5 が得られた。次に  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  混合ガス透過試験を行った。結果を Fig. 2 に示す。カチオン種によらず  $\text{C}_3\text{H}_6$  選択性が得られた。Ag-FAU 膜では試験温度  $220^\circ\text{C}$  において最大分離係数 1.41 が得られたが、単成分透過率よりも低く  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  混合透過試験では  $\text{C}_3\text{H}_6$  吸着の影響は小さいことが示唆された。活性化エネルギーを比較すると Ag イオン交換前後で、 $\text{C}_3\text{H}_6$  では  $3.6$  から  $1.5\text{ kJ mol}^{-1}$  に、 $\text{C}_3\text{H}_8$  では  $5.9$  から  $0.83\text{ kJ mol}^{-1}$  に減少し、温度依存性が小さくなった。これは As-made 細孔に存在する Na イオン ( $0.102\text{nm}$ ) よりも小さい Ag イオン ( $0.115\text{nm}$ ) に交換したことにより、細孔径が大きくなったためであると

考えられる。このことから、イオン交換による細孔径の変化が透過性に影響を与える可能性が示唆された。

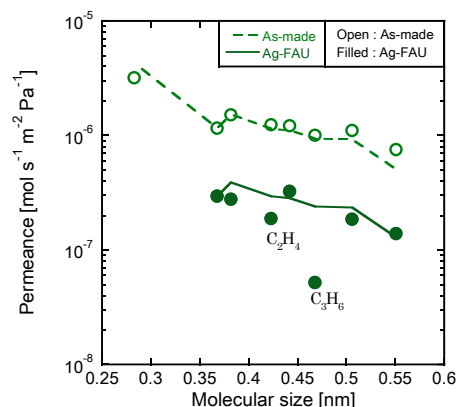
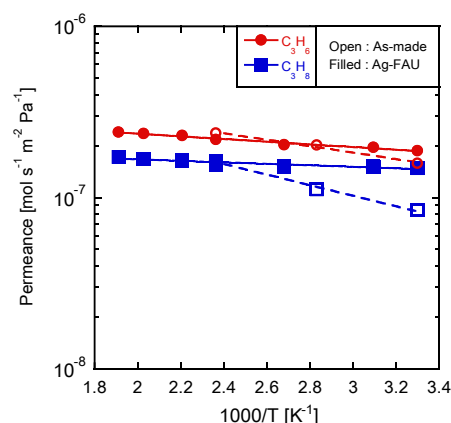


Fig. 1 Ag イオン交換前後の単成分ガス透過試験結果

Fig. 2 Ag イオン交換前後の  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  系混合ガス透過試験結果

## 4. 結言

Ag イオンに交換した影響で、透過の活性化エネルギーが、 $\text{C}_3\text{H}_6$  で  $3.6$  から  $1.5\text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $\text{C}_3\text{H}_8$  で  $5.9$  から  $0.83\text{ kJ mol}^{-1}$  に減少した。Ag イオン交換による細孔径の変化が透過性に影響を与える可能性が示唆された。

## 参考文献

- 1) 松方, 化学工学会第 82 年会, D206 (2017)
- 2) K. Kusakabe et al., *J Membr. Sci.*, **148** (1998) 13

\*野村幹弘, [Lscathy@shibaura-it.ac.jp](mailto:Lscathy@shibaura-it.ac.jp)

おさださとし, よしだゆき, まきたなゆみ, のむらみきひろ

(早大ナノライフ<sup>A</sup>・早大先進理工<sup>B</sup>・早大理工総研<sup>C</sup>)○酒井 求<sup>A</sup> 藤巻尚志<sup>B</sup> 松方正彦<sup>\*B,C</sup>

## 1. 諸言

基幹化学品製造プロセスのエネルギー使用量の抜本的低減には、省エネルギー性に優れた新規なプロセス技術の導入が必要となる。例えば、プロピレンはその精製過程でプロパンとの分離が必要であり、現在は深冷分離が用いられているが、比揮発度が小さいこと、冷熱の回収が難しいこと等から多量のエネルギーを消費している。膜あるいは膜と蒸留のハイブリッドによるプロピレンの分離は、省エネルギーな分離精製プロセスとして期待されている<sup>1)</sup>。

ゼオライト膜の多くは、分子をサイズごとに分画する分子ふるい膜として機能する。また、混合ガス中の特定の分子が膜と強く相互作用する場合、その親和性の差を利用して分離することも可能である。我々はこれまでに種々のゼオライト膜を用いてプロピレンとプロパンの分離について検討を行い、Ag イオン交換ゼオライト、特に Ag-X が高いプロピレン選択性を示すことを見出した。本発表では、Ag-X 型ゼオライト膜のプロピレン／プロパンの分離機構についてまとめた結果を報告する。

## 2. 実験方法

Na-X 膜は 2 次成長法により $\alpha$ -アルミナ管状支持体(外径 10 mm, 長さ 30 mm, 平均細孔径 150 nm)上に調製した。FAU 種結晶を担持した支持体を合成溶液に浸漬させ、所定の条件で水熱合成することで Na-X 膜を得た。得られた Na-X 膜に対して、硝酸銀水溶液中でイオン交換処理を施すことで、Ag-X 膜とした。

Ag-X 膜に対して、プロピレン／プロパン透過分離特性の評価を行った。プロピレン／プロパン混合ガスを膜に供給し、膜を透過した成分は He でスイープした。透過ガス流量および組成は内部標準ガス(CH<sub>4</sub>)を用いて GC-FID で分析を行った。膜に対する吸着試験は、定容法式吸着装置(BELSORP-max, MicrotracBEL)を用いて 313 K で行った。前処理として 373 K で 8 時間真空引きを行った後、プロピレンまたはプロパンガスを導入して測定した。

## 3. 結果・考察

図 1 に種々のアルカリ金属または銀でイオン交換処理を施した X 膜の 353 K でのプロピレン／プロパン透過分離試験結果を示す。アルカリ金属型 X 膜において、プロピレン透過度はいずれも大きな差はないが、プロパン透過度が対カチオンの種類によって変化することが分かる。特に Li-X はプロパン透過度が高く、結果として分離係数が低い。一方 Na, K-, Cs-X 膜はいずれもプロパン透過度が抑えられ、分離係数約

4 と比較的高い値を示した。Ag-X 膜は、アルカリ金属交換 X 膜と比較してプロパン透過度が極めて小さく、非常に高い分離係数を示した。このほか、アルカリ土類金属や 2 価以上の遷移金属でイオン交換処理を施したゼオライト膜についても検討を行ったが、いずれも経時的にプロピレンおよびプロパンの透過度が減少する傾向があり、分離膜素材として適さないことが分かった。

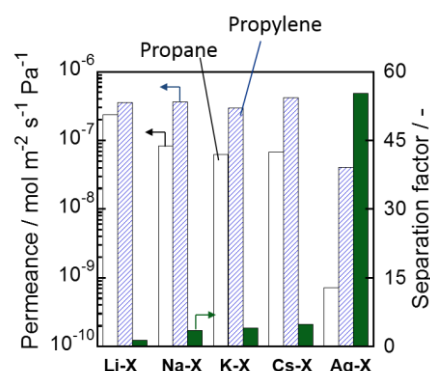


Fig. 1 Results of propylene / propane separation tests through ion-exchanged X-type membranes.

多価カチオンを含むゼオライト膜では透過分離試験前後で膜の変色が見られたため、これらの透過度減少は主としてプロピレンの重合による細孔閉塞に起因するものと推察された。

これまでに報告されている多くの無機膜によるプロピレン／プロパン分離は、プロピレンがプロパンよりもわずかに小さいことを利用した分離ふるい作用によるものである<sup>2,3)</sup>。一般に分子ふるいによる分離では、単成分ガス透過度と混合系でのガス透過度に大きな差はなく、単成分ガス透過度から予測される理想分離係数と 2 成分系での分離係数が一致する。そこで、X 膜による分離機構を調べるために、プロピレンとプロパンの単成分系と混合系での透過度を測定・比較した結果を図 2 に示す。

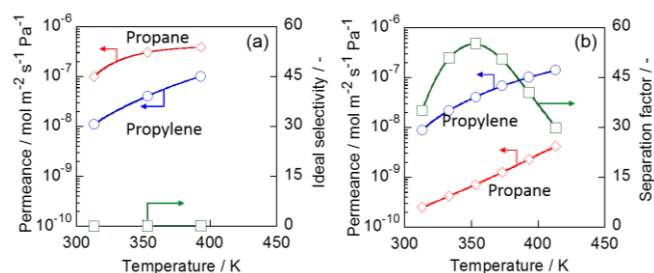


Fig. 2 Temperature dependencies of propylene/propane (50:50) permeances through Ag-X membrane in (a) unary and (b) binary systems, respectively.

図 2 より、単成分系ではプロパン透過度はプロピレン透過度を大きく上回り、理想分離係数はプロパン選択性を示した。一方、混合ガスを用いた場合では、前述の通り、Ag-X 膜は高いプロピレン選択性を示した。この際、プロピレン透過度は単成分・2 成分系でほとんど変化がないが、プロパン透過度は 2 成分系において 2-3 桁小さな値となった。これらの結果より、Ag-X 膜による分離が、分子ふるい作用によるものではないこと、また Ag-X 膜においてプロピレンの存在がプロパンの透過を強く阻害することが示された。

Ag カチオンとオレフィンの $\pi$ 電子は強く相互作用することが知られている<sup>4)</sup>。我々は、プロピレンが膜中の Ag<sup>+</sup>に優先的に強く吸着することでプロパンの透過を阻害していると考え、プロピレン・プロパンの Ag-X 膜への吸着等温線を測定した。それぞれ 313 K、単成分系で行った吸着試験結果を図 3 に示す。プロパンの吸着量が常圧付近まで増加し続けているのに対し、プロピレン吸着量は 0.1 kPa 付近でほぼ飽和していることが分かる。また、プロピレンの吸着等温線はプロパンと比較して 2 桁以上低い圧力から立上がりが見られ、プロピレン-Ag-X 膜間に極めて強い相互作用があることが確かめられた。

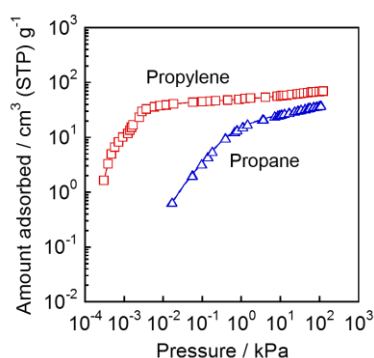


Fig. 3 Adsorption isotherms for propylene and propane on a Ag-X membrane at 313 K.

次に、これらの単成分系吸着試験から、それぞれの吸着を Langmuir 型で表すことができると仮定し、markhumbenton 式を用いて 2 成分系での吸着層濃度を予測した結果を図 4 に示す。

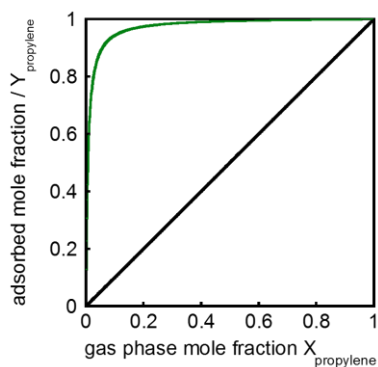


Fig. 4 Relationship of propylene molar fraction between gas phase and adsorbed phase on Ag-X membrane.

グラフは横軸が気相中のプロピレン濃度、縦軸が吸着相

中のプロピレン濃度を表し、緑の線が予測された吸着相濃度を示している。この結果より、気相中のプロピレン濃度が 50 mol%の時、Ag-X 膜表面ではプロピレン濃度 98 mol%程度まで濃縮されている可能性が示唆された。図 3,4 の結果は、Ag-X 膜の高いプロピレン選択性が、プロパンとプロピレンの Ag<sup>+</sup>との吸着性(親和性)の差によるものであることを強く支持している。

次に FAU 膜中の Ag<sup>+</sup>濃度がプロピレン透過分離特性に与える影響について検討した。図 5 には Na-X 膜に施す銀イオン交換処理の諸条件を変化させ、イオン交換率を制御した Na,Ag-X 膜の 353 K でのプロピレン/プロパン分離試験結果を示す。イオン交換率 0%は Na-X 膜を、100%は Ag-X 膜を表している。この結果、イオン交換率が大きくなるほど、プロピレンおよびプロパンの透過度は減少し、分離係数が向上した。この際、イオン交換率の変化に従って、それぞれの透過度が緩やかに変化する様子が見られた。Ag<sup>+</sup>濃度の増加に伴うプロピレン透過度の減少は、プロピレンと Ag<sup>+</sup>との相互作用が強いことに起因する細孔内拡散性の低下によるものと推察される。

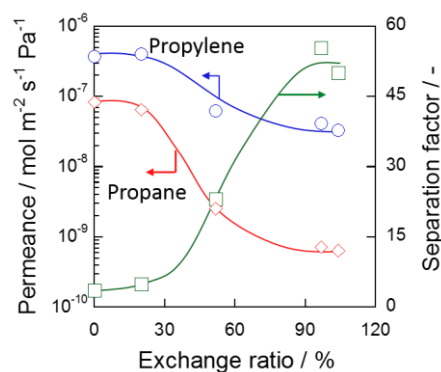


Fig. 5 Propylene/propane (50:50) separation properties of X-type membranes at 353 K with different Ag ion exchange ratios.

#### 4. 結論

Ag イオン交換ゼオライト膜によるプロピレン/プロパン分離では、プロピレンとプロパンの Ag<sup>+</sup>との吸着性(親和性)の差が選択性発現に大きな役割を果たしていることが明らかとなった。

#### 謝辞

本研究の一部は JST-CREST(JPMJCR1324)の支援を受けて行われた。

#### 【参考文献】

- 1) 山本雄大ほか、化学工学会第 82 年会、D216、2017
- 2) Xu L., et al.: *J. Membr. Sci.* **380**, 138-147 (2011)
- 3) Liu D., et al.: *J. Membr. Sci.* **451**, 85-93 (2014)
- 4) Carter J.L., et al.: *J. Phys. Chem*, **70**, 1126-1136 (1966)

\*松方正彦, FAX : 03-5286-3850, [mmatsu@waseda.jp](mailto:mmatsu@waseda.jp)  
さかいもとむ・ふじまきなおふみ・まつかたまさひこ

(芝浦工大) ○野村幹弘\*, 吉村俊洋, 谷詰周成

### 1. 諸言

近年、吸着性や分子ふるい性によるゼオライト膜の開発が進んでいる。ゼオライトの種類によっては、m オーダーのモジュール化も行われている。多くの種類のゼオライト膜を大型化することは容易ではないので、ここでは、ゼオライト膜の後処理による細孔径制御法の開発を目指す。ゼオライト細孔より分子径の大きいシリコンアルコキサイドなどを原料とし、透過性を下げずに細孔径を小さくする。本研究では、ゼオライト膜として MFI 膜を用いる。MFI 細孔は 0.55nm なので、分子径が 0.3~0.4nm 程度の低級炭化水素であるメタンや、エタンなどの透過を制御することを目指した。

### 2. 実験方法

MFI 膜は、種結晶を多孔質基材上にコーティングし、二次成長法を用いた水熱合成により製膜した。MFI 種結晶は既報<sup>1)</sup>に基づいて作成し、 $\alpha$ -アルミナ基材( $\phi$ : 10 mm、L: 30 mm、ノリタケ製)上に種結晶をディップコーティングによって塗布した。合成ゲル組成は Si: テトラプロピルアンモニウムブロミド(TPABr): NaOH:  $H_2O$  = 1: 0.005: 0.05: 75(mol/mol)調整し<sup>2)</sup>、室温で 1h エージングした後、180℃で 24h 合成した。また、焼成は 500℃で 15h 行った。

後処理はシランカップリングを用いた。カップリング剤としてヘキシルトリメトキシシラン(HTMOS)を用いた。HTMOS: 有機溶媒 = 1: 200~300(mol/mol) に調製した溶液中に MFI ゼオライト膜を浸し、70~80℃で 10h 攪拌した<sup>3)</sup>。攪拌後は有機溶媒で洗浄し、100~220℃で一日半乾燥させた。ガス透過試験は単成分ガス( $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $SF_6$ ) および混合系( $CH_4/C_3H_8$ )で行った。混合系の組成はガスクロマトグラフィー(GC-2014、島津製作所製)を用いて分析した。

### 3. 結果および考察

Fig. 1 にカップリング前後の単成分ガス透過率の比較を示す。シランカップリング後、 $H_2$  透過率と比べて  $SF_6$  透過率は大きく減少しており、 $H_2/SF_6$  透過率比は 96 から 2500 に増加した。 $H_2$  透過率の変化は小さく、処理後も  $10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  以上であった。この膜について NKP 法<sup>4)</sup>を用いて細孔径の評価を行ったところ、

処理前の 7.5 Å から 4.8 Å へ減少した。処理後は、MFI ゼオライト固有の細孔径である 5.5 Å より小さな細孔径となった。これらより、シランカップリングによってゼオライト膜の粒界が閉塞され、細孔径が減少したことを示していると思われる。 $CH_4/C_3H_8$  透過率比は 22 から 180 と増加した。この結果は前述の NKP 法による細孔径評価の結果とも一致しており、シラン修飾によって固有のゼオライト細孔より小さい炭化水素等の分離系への応用も期待できることが示された。

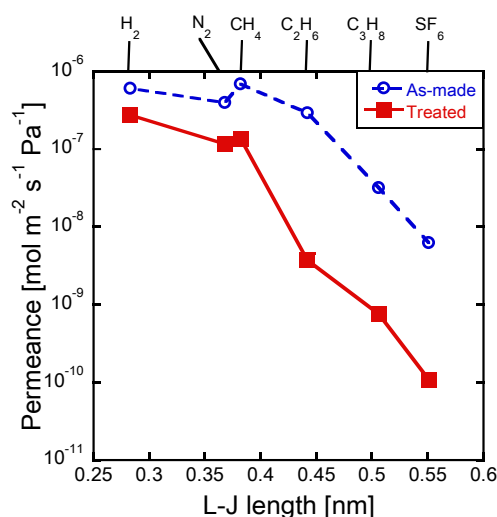


Fig. 1 Single gas permeances through the as-made and the HTMOS treated membrane.

### 4. 結言

MFI 膜のシランカップリング処理を行った。 $CH_4/C_3H_8$  透過率比が 22 から 180 と増加したことから高度な細孔径制御の可能性を示した。

### 5. 参考文献

- 1) R. Zhou et al. *Chem. Lett.*, **39**, 388-389 (2010)
- 2) K. Ueno et al. *Sep. Purif. Tech.*, **174**, 57-65 (2017)
- 3) X. Zhuang et al. *J. Membr. Sci.*, **499**, 386-395 (2016)
- 4) H. R. Lee et al., *AIChE J.*, **57**(10), 2755-2765 (2011)

野村幹弘, \*Lscathy@shibaura-it.ac.jp

のむらみきひろ・よしむらとしひろ・たにつめしゅうせい



## 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。骨格構造が純シリカで構成される silicalite-1 膜は、高い疎水性を示し、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<sup>1,4)</sup>。ゼオライト膜は膜層のみでは機械的強度が弱いため、通常、多孔質セラミック支持体上に調製される。従来は、アルミナやムライト、ステンレスといった素材の支持体が用いられていたが、支持体素材が膜合成に負の影響を与えることがわかっている<sup>1,2)</sup>。そこで本研究では、新規なシリカ支持体に着目し、silicalite-1 膜合成に与える影響を検討した。使用したシリカ支持体は、silicalite-1 と同じ純シリカで構成されるため、支持体-ゼオライト膜層間の熱歪みの影響が少なく、支持体からの Al 成分溶出による膜特性の変化がない。さらに、支持体の壁厚が薄く、高い空隙率を有するため、高い分離係数・透過流束を示す膜の開発が期待できる。また、製膜時にシリカ支持体から溶解したシリカが膜成長に使われることで、緻密な膜が得られる可能性があり、シリカ支持体の溶解の影響についても検討した。

## 2. 実験

silicalite-1 膜は泳動電着法により silicalite-1 種結晶を外表面に塗布した管状シリカ支持体 (外径: 10 mm, 内径: 8.4 mm, 長さ: 100 mm, 空隙率: 64%, 住友電工製) を用いて、二次成長法により調製した。

### 2.1. 水熱合成法による製膜<sup>3)</sup>

種結晶塗布支持体を  $1\text{SiO}_2 : 0.005\text{--}0.1\text{TPABr} : 0.05\text{--}0.08\text{NaOH} : 75\text{H}_2\text{O}$  の水性ゲルとともにオートクレーブに導入し、 $160^\circ\text{C}$  で所定の時間水熱処理を行った。

### 2.2. Gel-free steam-assisted conversion 法による製膜<sup>4)</sup>

種結晶塗布支持体を TPAOH 水溶液に含浸し、コーティングし、乾燥後、少量の水とともに非接触条件下でオートクレーブに導入し、 $160^\circ\text{C}$  で所定の時間水蒸気処理を行った (Fig. 1)。

製膜後、膜は温水で洗浄し、焼成を行った。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.% エタノール水溶液を用いた浸透気化 (PV) 試験により評価した。

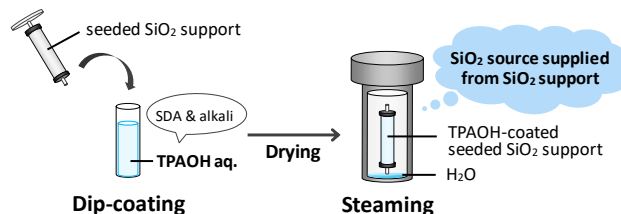


Fig. 1 Gel-free SAC 法による silicalite-1 膜の調製手順

## 3. 結果と考察

### 3.1. 水熱合成法による製膜<sup>3)</sup>

$1\text{SiO}_2 : 0.05\text{TPABr} : 0.05\text{NaOH} : 75\text{H}_2\text{O}$  の組成の水性ゲルを用いて、24 時間合成で得られた silicalite-1 膜の SEM 像を示す (Fig. 2)。膜層最表面は silicalite-1 膜特有の柱状結晶で覆われ、結晶間には多くの隙間が見られた (Fig. 2 a)。断面観察より (Fig. 2 b, c)、支持体上の膜層は 2 層に分かれており、支持体上に緻密な層（緻密層）、その上に silicalite-1 膜特有の柱状結晶が面外方向に成長した層（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水性ゲル側からだけでなく、支持体側からも供給され、種結晶がゲル由来のシリカ源により成長したものが配向層に、水熱処理時に溶解した支持体由来のシリカ源と共に成長したものが緻密層に転換されたものと考えている (Fig. 2 d)。また、緻密層の厚みは、膜合成に用いる水性ゲル中の NaOH 濃度を高くすることで、増加した。これは水性ゲル中の pH が高くなることで水熱処理時のシリカ支持体の溶解が促進され、支持体表面付近のシリカ濃度が高くなったためであると考えられる。さらに、

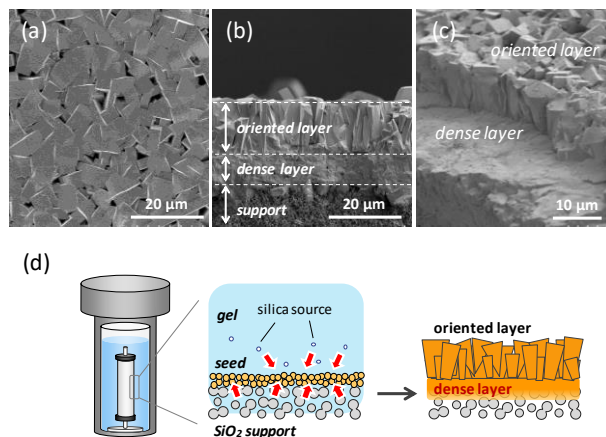


Fig. 2 シリカ支持体上に調製した silicalite-1 膜の SEM 像 (a-c) および膜形成メカニズム (d)

合成時間の影響を検討したところ、合成初期では、膜層のほとんどが緻密層で形成され、さらなる合成時間の増加は配向層の成長が支配的となった。この結果より、シリカ支持体上の silicalite-1 膜の合成において、まず種結晶が溶解した支持体由来のシリカ源と共に成長し緻密層を形成し、その後、緻密層最外表面の種結晶が水性ゲル由来のシリカ源により成長し配向層を形成することで、特異的な2層構造を有する膜形態となることが明らかとなった。8時間合成 ( $1\text{SiO}_2 : 0.05\text{TPABr} : 0.08\text{NaOH} : 75\text{H}_2\text{O}$ ) によって得られた膜の性能を評価したところ、高い膜性能 ( $\alpha: 92$ , Flux:  $3.00 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) を示し、これは、本研究でシリカ支持体上に調製した silicalite-1 膜は、膜層が純シリカで構成され、シリカ支持体の溶解により緻密な分離層が形成されたこと、さらに支持体自身の透過抵抗が小さいためであり、本研究で使用したシリカ支持体は、高性能 silicalite-1 膜の合成において、有効な支持体であることが明らかとなった。

### 3.2. Gel-free steam-assisted conversion 法による製膜<sup>4)</sup>

silicalite-1 膜のほとんどは、水性ゲルを用いた水熱合成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、多くの化学薬品を使用することから経済性の低さが問題となっている。我々は3.1節でも述べたように、新規なシリカ支持体上への水熱合成法による silicalite-1 膜の合成において、支持体から溶解したシリカが緻密なゼオライト膜層形成に重要なポイントであることを明らかにしている<sup>3)</sup>。そのため、シリカ支持体を用いた場合、従来のような水性ゲル由来の追加的なシリカ供給源がない条件下においても、支持体からのシリカ源の供給により、種結晶層が成長し、膜層の形成が可能ではないかと考えた。そこで我々は、膜合成に用いるシリカ支持体を単に“支持体”として扱うのではなく、種結晶層の膜層への成長に必要な“シリカ供給源”としても捉え、シリカ支持体からのシリカ源の供給を利用した水性ゲルフリー条件下での新規な silicalite-1 膜合成法 (Gel-free steam-assisted conversion; Gel-free SAC) の可能性を検討した。

Fig. 3 に異なる合成時間により調製した膜の SEM 像を示す。断面観察より、合成時間が2時間で種結晶層の膜層への転換が確認され、膜層の厚さは種結晶層の厚さと同程度であった。合成時間を延ばすことで、緻密なゼオライト層の厚さは約  $2 \mu\text{m}$  から  $7 \mu\text{m}$  へと増加し、24時間合成で緻密な膜層の厚さは最大となり、水性ゲルフリー条件下でも、支持体からのシリカ源の供給により種結晶層が成長し、膜化することがわかった。また、24時間合成により得られた膜の性能を評価したところ、高い膜性能 ( $\alpha: 66$ , Flux:  $4.47 \text{ kg m}^{-2}\text{h}^{-1}$ ) を示した。

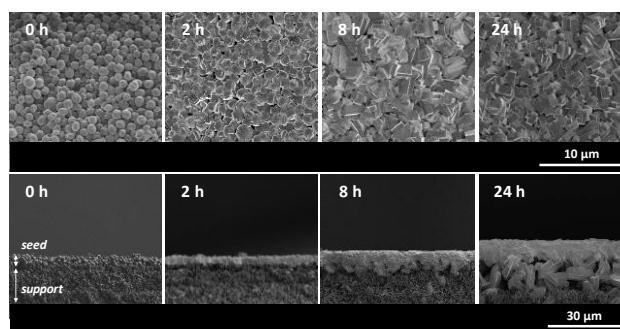


Fig. 3 Gel-free steam-assisted conversion 法を用いて異なる合成時間により調製した silicalite-1 膜の SEM 像

さらに、本研究と同様の大きさのオートクレーブ、支持体を用いた際の製膜法の違いによる製膜にかかる膜1本あたりの原料費 (支持体を除く) を比較した (Fig. 4, 原料費は SIGMA-ALDRICH の薬品価格より算出)。Gel-free SAC 法による製膜は、追加的なシリカ源の使用が不要であり、少量の水と必要最小限の TPAOH の使用で製膜が可能であることから、製膜にかかる原料費を大幅に削減することに成功した。以上の結果より、本製膜方法は、水性ゲルを使用しないので、手順はかなりシンプルであり、製膜に要する化学原料を大幅に削減し、さらに合成後の膜も少量の水で洗浄が可能であり、産業スケールでの silicalite-1 膜の合成に対して大きな可能性を有することがわかった。

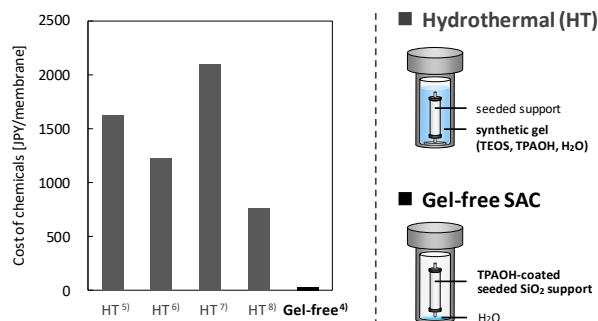


Fig. 4 製膜にかかる原料費の比較

### 参考文献

- 1) T. Sano *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **95** (1994) 221.
- 2) K. Ueno *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, **174** (2017) 57.
- 3) K. Ueno *et al.*, *Sep. Purif. Technol.*, **187** (2017) 343.
- 4) K. Ueno *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **542** (2017) 150.
- 5) X. Lin *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40** (2001) 4069.
- 6) Y. Peng *et al.*, *J. Membr. Sci.*, **444** (2013) 60.
- 7) X.J. Shu *et al.*, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51** (2012) 12073.
- 8) M. Wang *et al.*, *RSC Adv.*, **6** (2016) 109936.

\*近江靖典| Fax:058-293-3335, E-mail: oumi@gifu-u.ac.jp

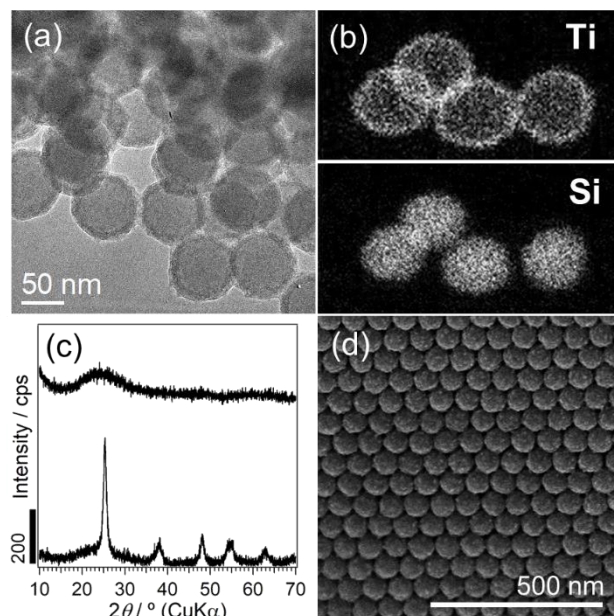
うえのきょうへい・ねぎしひでゆき・おくのたくや・たわらやま  
ひろまさ・いしかわしんじ・みやもとまなぶ・うえみやしげゆき・  
おうみやすのり

(早大先進理工<sup>A</sup>・名大未来研<sup>B</sup>・早大材研<sup>C</sup>)○佐々木萌<sup>A</sup>・山本瑛祐<sup>B</sup>・和田宏明<sup>A</sup>・下嶋 敦<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>A,C\*</sup>

**1. 緒言** コロイド結晶は粒径のそろった粒子が規則的に配列した構造体であり、粒子間空隙を有する多孔質物質の一つである。最も研究が盛んなシリカコロイド結晶に関しては、広範囲での粒径制御<sup>1)</sup>や多様な構造の形成<sup>2)</sup>などが報告されている。コロイド結晶の組成を非シリカ系金属酸化物に拡張することで、新たな機能の獲得が期待される。中でも TiO<sub>2</sub> のコロイド結晶は、触媒やフォトニック結晶といった応用に向け注目されている。コロイド結晶においては、構造周期や細孔径、比表面積が粒径に依存するため、用途に合わせた粒径制御が必要である。しかしながら、従来作製された TiO<sub>2</sub> コロイド結晶のほとんどはサブマイクロメートルサイズの粒子で構成されたものであり<sup>3)</sup>、触媒応用などに有用と考えられるナノスケール領域では粒径 20 nm の粒子での作製例が一件あるのみ<sup>4)</sup>と、粒径 200 nm 以下での粒径制御は困難となっている。これは、TiO<sub>2</sub> 前駆体として一般的に用いられる Ti アルコキシドの反応性が非常に高く、コロイド結晶の構築に必須な単分散かつ分散安定性の高い TiO<sub>2</sub> ナノ粒子の合成が困難であるためと考えられる。本研究では、SiO<sub>2</sub> ナノ粒子<sup>5)</sup>をコア粒子として利用し、その表面を Ti ペルオキソ錯体<sup>6)</sup>を前駆体として TiO<sub>2</sub> シェルで均一に被覆することで、コロイド結晶を構築可能な粒径 sub-100 nm で単分散かつ高分散性を有する SiO<sub>2</sub> コア - TiO<sub>2</sub> シェル粒子の作製に成功したので報告する。

**2. 実験** 既報<sup>5)</sup>を参考に粒径約 63 nm の SiO<sub>2</sub> コロイド粒子分散液を作製した。この粒子を水とエタノールを 1 : 1 で混合した溶媒に分散させ、約 0.2 M の NH<sub>4</sub>[Ti(OH)<sub>3</sub>O<sub>2</sub>]水溶液<sup>7)</sup>を添加した。室温で二日間攪拌した後、溶媒を水に置換し SiO<sub>2</sub> コア - TiO<sub>2</sub> シェル粒子分散液を得た。続いて粒子分散液を基板上で乾燥させ、粒子が規則的に集積したコロイド結晶を作製した。TiO<sub>2</sub> の結晶化を目的に、空气中で 600 °C、6 h の焼成も行った。

**3. 結果** 粒子分散液の TEM 観察および EDS マッピングよりコアシェル構造を有する球状粒子の形成が観察された (Fig. 1 (a-b))。TEM 像より算出された粒径は約 73 nm (標準偏差 3.2 %) であり、粒径分布の単分散性が確認された。また、分散液の外観観察および DLS 測定から粒子の高い分散安定性が示唆された。以上より、単分散性と高い分散安定性を有するコアシェル粒子の



**Fig. 1** (a) コアシェル粒子の TEM 像, (b) コアシェル粒子の EDS マッピング, (c) コアシェル粒子の焼成前後の XRD パターン (d) コロイド結晶 (焼成後) の SEM 像

作製を確認した。続いて、シェル部分の組成を調べるため各種分析を行った。XPS 測定より、TiO<sub>2</sub> に帰属可能な Ti2p のピークを観測した。また、O1s のピークからは Ti-O 由来のピークと OH 由来のピークがともに見られ、シェル部は未縮合の Ti-OH を多く有することが示された。XRD パターンでは 20–30°付近にブロードなピークが見られ、シェルの構造がアモルファスであることが示された。焼成後試料の XRD パターンからは、anatase TiO<sub>2</sub> の生成を確認した (Fig. 1 (c))。

粒子分散液の溶媒蒸発および焼成後試料の SEM 観察により、三次元規則構造体の形成を観察した (Fig. 1 (d))。以上より、粒径約 73 nm の SiO<sub>2</sub> コア - TiO<sub>2</sub> シェル粒子で構築されたコロイド結晶の形成を確認した。

#### 4. 参考文献

- 1) R. Watanabe *et al.*, *J. Colloid Interface Sci.* 2011, **360**, 1.
- 2) Y. Kuroda *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, **55**, 10702.
- 3) H. Xia *et al.*, *Chem. Asian J.* 2017, **12**, 95.
- 4) A. Chemseddine *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* 1999, **2**, 235.
- 5) K. Tomita *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**, 2378.

\*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp、FAX: 03-5286-3199  
 〇ささきもえ・やまもとえいすけ・わだひろあき・しもじまあつし・くろだかずゆき



## 1. 緒言

ナノポーラスカーボンは高比表面積、高細孔容積を持ち、電気伝導性を有し化学的に不活性であるため、新規の電極材料や吸着材など様々な分野への応用が期待されている。これらの性能は主にナノサイズの細孔に起因しているため、さらなる高性能化には細孔径、細孔構造の制御が必要不可欠である。本研究では親水部-疎水部-親水部からなるトリブロックコポリマーPluronic F127 を鋳型として用いることで5-8 nmの細孔を有する規則性メソポーラスカーボン前駆体を溶媒から析出させることに成功している<sup>1)2)</sup>。また、最近では、固体のカーボン源原料とトリブロックコポリマーを混合し、無溶媒で自己組織化させる手法も報告されている<sup>3)</sup>。本研究では、架橋剤としてヘキサメチレンテトラミン(HMT)を用いた無溶媒自己組織化法によるナノポーラスカーボンの合成を行った。また合成した炭素を電極に用いて電気二重層キャパシタを作製し、その性能評価を行った<sup>4)</sup>。

## 2. 実験

## 2.1 無溶媒法によるナノポーラスカーボンの合成とアルカリ賦活

レゾルシンノール(R)、ヘキサメチレンテトラミン(HMT)、Pluronic F127 を粉碎、混練し、得られた複合体を窒素雰囲気下 800 °C で炭化を行った。サンプル名はMPCとした。またMPCにKOHを加え、混合したのち窒素雰囲気下 800 °C で焼成を行った。炭化後、水および塩酸を用いてろ液が中性を示すまで洗浄した。合成したカーボンをMPC-Kとした。

## 2.2 電気化学測定

得られたカーボンを用いて電極を作製し、コインセルを組み立て放電容量、レート特性の測定を行った。このとき、電解液には有機溶媒電解液 SBP-BF<sub>4</sub>/PC (日本カーリット株式会社)を用いた。

## 3. 結果・考察

Fig. 1 に窒素吸脱着測定より得られた MPC、MPC-K の吸脱着等温線と細孔径分布を示す。MPC は細孔径 6.2 nm の規則性メソポーラスカーボンであることが分かった。また、賦活を行うことによりメソ孔を維持したまま細孔壁にマイクロ孔が形成されメソ孔マイクロ孔の二元構造となることが分かった。

Table 1 にそれぞれのカーボンの単位質量当たりの放電容量、単位比表面積当たりの放電容量を示す。これより、MPC は賦活し表面積を増加させることで放電容量が増加することが分かった。また、単位表面積あたりの放電容量も賦活により増加することが分かった。これは、賦活により細孔壁にマイクロ孔が空き、メソ孔間のイオンの拡散が起こりやすくなったためであると考えられる。

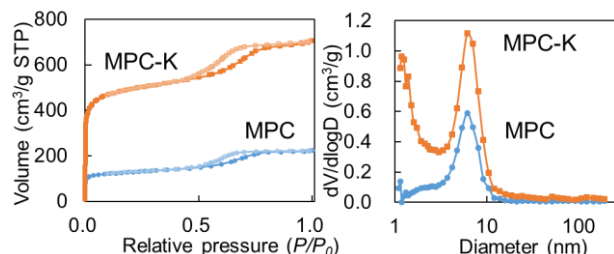


Fig.1 N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms and corresponding pore size distributions of the carbons.

Table 1 EDLC performance of the MPC carbons

Sample	S <sub>BET</sub> [m <sup>2</sup> /g]	(Current density : 0.4 mA/cm <sup>2</sup> )	
		Discharge capacity	
		per unit mass [mAh/g]	per unit surface area [μAh/m <sup>2</sup> ]
MPC	396	11.1	28.0
MPC-K	1520	55.2	36.3
YP50F	1600	39.2	24.5

さらに、高い電流密度の条件 (2-100 mA/cm<sup>2</sup>) で測定した結果を Fig. 2 に示す。マイクロ孔カーボンである YP50F と比べ、MPC-K の方が高い性能を示すことが分かった。これは、互いに連結したメソ孔の存在によりイオンが拡散しやすくなったためであると考えられる。

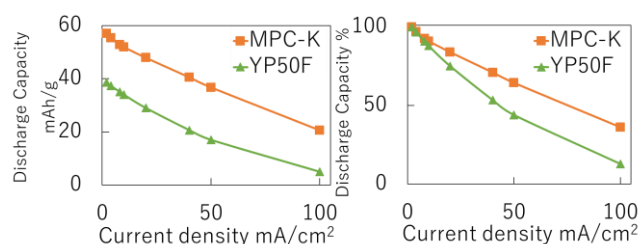


Fig.2 Discharge capacity as a function of current density.

## 4. 参考文献

- 1) S. Tanaka *et al.*, Chem. Commun., 2025-2027 (2005).
- 2) J. Jin *et al.*, Micropor. Mesopor. Mater., 118, 218-223, (2009).
- 3) Q. Wang *et al.*, RSC Adv., 4, 32113, (2014).
- 4) N. Yoshida *et al.*, Micropor. Mesopor. Mater., 272, 217-221, (2018).

\*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6255

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

よしだ なお・ひろた ゆういちろう・うちだ よしあき・あさだ としひろ・こばやし なおや・にしやま のりかず



(成蹊大<sup>A</sup>・九州大<sup>B</sup>) ○高橋 司<sup>A</sup>・北條 紘一郎<sup>A</sup>・大島 一真<sup>A</sup>・土師 雅崇<sup>B</sup>・寺山 友規<sup>B</sup>・松本広重<sup>B</sup>・里川 重夫<sup>A\*</sup>

## 1. 緒言

現在、プロトン伝導性固体電解質にはペロブスカイト型酸化物のような 500 °C 以上の高温で作動する固体酸化物形電解質や、Nafion<sup>®</sup>に代表される 100 °C 以下で作動する固体高分子形電解質がある。一方で水電解やアンモニア電解合成のようなエネルギー変換プロセスや化学プロセスにおいて有望な温度域とされているのは 100 ~ 300 °C のような中温域である。この温度域で安定的に高いプロトン伝導性を持つ固体電解質は少ない。そこで、新たなプロトン伝導性固体電解質として、表面に酸性を有し、尚且つ熱安定性の高いゼオライトに着目した。ゼオライトの電気伝導性についての報告は幾つかされているが[1, 2]、その性能は低い。そこで本研究では、種々の市販ゼオライトの圧粉体を電解質として用い、水中におけるプロトン伝導性の評価を行った。

## 2. 実験方法

ゼオライト圧粉体の作製には市販の H-FAU 型 (Si/Al = 2.75)、H-MFI 型 (Si/Al = 12, 45)、H-BEA 型 (Si/Al = 12, 92.5)、H-MOR 型 (Si/Al = 9)、K-FER 型 (Si/Al = 9) を用いた。K-FER 型ゼオライトは、50 °C の硝酸アンモニウム水溶液中で 2 時間攪拌、ろ過、水洗を 2 回繰り返して NH<sub>4</sub> 型にイオン交換した後、110 °C で一晚乾燥、500 °C で 2 時間焼成して H 型とした。各ゼオライトはそれぞれ H-FAU-2.75、H-MFI-12、45、H-BEA-12、H-BEA-92.5、H-MOR-9、H-FER-9 と表記する。

プロトン伝導度は交流インピーダンス法により測定した。試料粉末 0.15 g を一軸型成形機によりペレット状に成型をした後、冷間等方圧加圧(CIP)をにより 200 MPa で加圧した。その後、電極として銀ペーストをペレット両面に塗布し、伝導度測定セルを作成した。交流インピーダンス測定は、周波数範囲 5 MHz ~ 1 MHz、振幅 100 mV、温度範囲 25 ~ 95 °C の条件で水中にて行った。

## 3. 結果及び考察

市販のゼオライト圧粉体の水中におけるプロトン伝導度のアレニウスプロットを Figure 1 に示す。全てのゼオライトでプロトン伝導度の温度依存性が確認できた。95 °C における各ゼオライトのプロトン伝導度は  $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ S m}^{-1}$  の範囲であった。各ゼオライトのアレニウスプロットから算出したプロトン伝導の活性化エネルギーを Table 1 に示す。それぞれの活性化エネルギーの値は約 0.1 ~ 0.3 eV であった。水存在下でのプロトン伝導メカニズムは H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>として存在するプロトンが隣接する水分子間を水素結合を介してホッピングすることで伝導する Grotthuss 機構およびプロトンが H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>の形で拡散することで伝導する

Vehicle 機構の 2 つに大別される。それぞれの活性化エネルギーは前者が 0.1 ~ 0.4 eV、後者が 0.8 eV 程度と報告されている。各ゼオライトの活性化エネルギーは 0.1 ~ 0.3 eV であり、Grotthuss 機構の活性化エネルギーと一致することから、ゼオライト中のプロトンは Grotthuss 機構により粒子表面を伝導していると推察された。

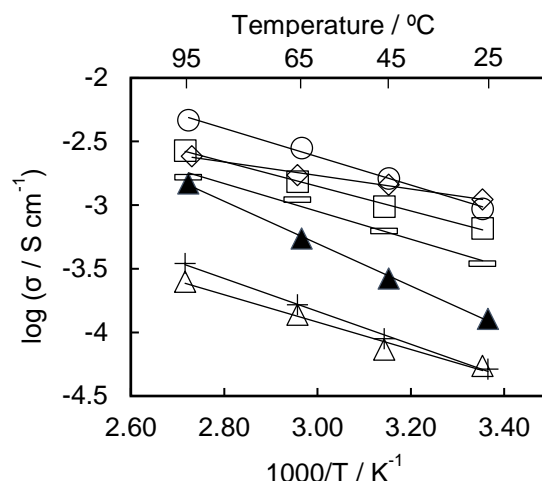


Figure 1 Arrhenius plot for proton conductivity of (◇) H-FAU-2.75, (—) H-MFI-12, (□) H-MFI-45, (+) H-BEA-12, (○) H-BEA-92.5, (Δ) H-MOR-9, and (▲) H-FER-9.

Table 1 Activation energy of electrical conductivity.

Zeolite	Activation energy (eV)
H-FAU-2.75	0.106
H-MFI-12	0.217
H-MFI-45	0.192
H-BEA-12	0.256
H-BEA-92.5	0.221
H-MOR-9	0.213
H-FER-9	0.330

## 謝辞

本研究は JST-CREST(JPMJCR1441)の支援を受けたものである。

## 参考文献

- [1] Kreuer K.D., Weppner W., Rabenau A., *Materials Research Bulletin*, **17** 501-509 (1982).  
 [2] Oesten R., Huggins R.A., *A review. Ionics*, **1** 427-437 (1995).

\*里川重夫 e-mail: satokawa@st.seikei.ac.jp

たかはし つかさ・ほうじょう こういちろう・おおしま かずまさ・はじ まさたか・てらやま ゆうき・まつもと ひろしげ・さとかわ しげお

(秋田大院理工<sup>A</sup>・秋田大理工<sup>B</sup>) ○小笠原正剛<sup>A\*</sup>・青木正裕<sup>A</sup>・  
小林萌香<sup>B</sup>・齊藤寛治<sup>A</sup>・加藤純雄<sup>A</sup>

## 1. 緒言

第四級アンモニウムイオンと無機酸化物により構成される有機無機複合体は、固体塩基触媒作用を示すことが明らかにされている<sup>1,2)</sup>。このとき、固体酸を無機種にすることで酸点と塩基点が共存し、酸塩基連続反応を進行させることが出来る<sup>2)</sup>。本研究では、無機種組成によって酸塩基特性を制御することを目的として、組成により酸特性が変化することが報告されている<sup>3)</sup>層状ペロブスカイト型化合物 H<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Nb<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>10</sub> (x = 0~2) を用いた有機無機複合体の調製を行った。

## 2. 実験

## 2. 1 有機無機複合体の調製

H<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Nb<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>10</sub> (無機種) とオクタデシルトリメチルアンモニウムクロリド (有機種) のモル比が 1 : 1 となるように、0.30 g の無機種化合物を有機種水溶液 108.2 cm<sup>3</sup> に分散し 30 °C で 1 h 撹拌した。沈殿物を濾過・乾燥し得られた試料を H<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Nb<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>TMA とする。各試料は XRD により相同定し、CHN 元素分析により得られた炭素含有量から有機種量を求めた。また、アンモニア滴定により酸量を見積もった。

## 2. 2 Knoevenagel 反応による塩基触媒活性評価

反応基質をベンズアルデヒドおよびシアノ酢酸エチルとし、それぞれ 1 mmol と溶媒としてのジメチルスルホキシド 3 cm<sup>3</sup> をスクリー管に入れ、触媒 50 mg を分散して密閉し 30 °C で 3 h 撹拌した。反応後の生成物は HPLC により分析した。

## 3. 結果と考察

Fig. 1 に H<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Nb<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>TMA の XRD パターンを示す。いずれも d = 3.45~3.59 nm のピークが見られ、C<sub>18</sub>TMA がインターカレートすることで有機無機複合体が形成されたと考えられる。また、アンモニア滴定により H<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Nb<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>TMA は、0.21~0.41 mmol/g の酸量を有することが分かった。Fig. 2 に H<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Nb<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>TMA の Ti, La 置換量 x と、有機種量および Knoevenagel 反応の触媒として用いたときのシアノケイ皮酸エチルの収率を示す。有機種量は、0 ≤ x ≤ 0.5 ではほぼ一定であるが x > 0.5 では減少した。本研究で調製した有機無機複合体の塩基点は、層間に存在する有機種近傍の酸素であると考えられる<sup>1,2)</sup>。そのため、有機種量が多い複合体の方が塩基量は多いと推測される。一方、Knoevenagel 反応結果では 0 ≤ x ≤ 1 でシアノケイ皮酸エチルの収率が増加したこと、Ti, La の導入により 1 塩基点あたりの触媒活性が向上したと考えられ

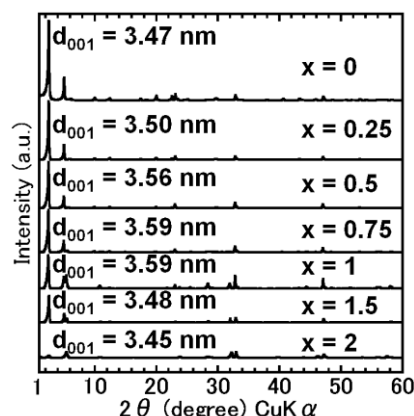


Fig. 1 各置換量 x における H<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Nb<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>TMA の XRD パターン

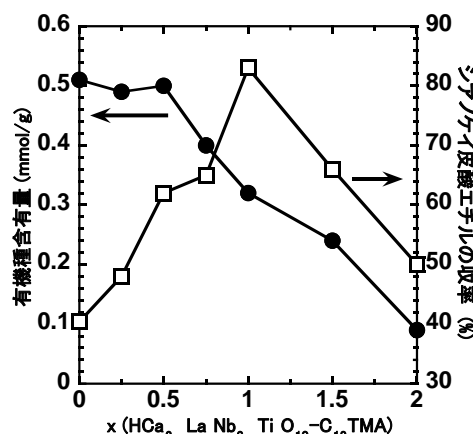


Fig. 2 H<sub>2</sub>Ca<sub>2-x</sub>La<sub>x</sub>Nb<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>10</sub>-C<sub>18</sub>TMA の各置換量 x における有機種量および Knoevenagel 反応の触媒としたときのシアノケイ皮酸エチルの収率

る。また、x > 1 ではシアノケイ皮酸エチルの収率が低下した。これは、x > 1 では Ti, La 導入の効果よりも活性点減少の影響が大きくなったためと推測される。

以上より、層状ペロブスカイト型化合物の無機組成は、有機種含有量および塩基触媒活性に影響を与えることが分かった。

## 文 献

- 1) Y. Kubota, et al., *Chem. Lett.*, **29**, 998 (2000).
- 2) 小笠原ら, 第 31 回ゼオライト研究発表会講演予稿集, C1, 76 (2015).
- 3) J. Gopalakrishnan, et al., *Chem. Mater.*, **5** 132 (1993).

\*小笠原正剛 Fax : 018-837-0404

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

おがさわらまさたか, あおきまさひろ, こばやしもえか, さいとうかんじ, かとうすみお

## 1. 緒言

ゼオライト鋳型カーボン (Zeolite template carbon: ZTC) は均一なマイクロ孔を有し、高い比表面積を持つ。<sup>[1]</sup>また、導電性に優れることから、触媒担体として電極触媒への応用も期待できる。一方、近年コバルトや鉄などの遷移金属と含窒素カーボンとの複合体が、白金に代わる電極触媒として注目されている。特に、カーボン上の  $\text{CoN}_x$  などが優れた触媒性能を示すことが知られている。<sup>[2,3]</sup>しかしながら、 $\text{CoN}_x$  を持つ ZTC の合成手法は確立されていない。そこで、本研究では、 $\text{CoN}_x$  を持つ ZTC の合成を目指す。具体的なアプローチとして、Co/2-メチルイミダゾール修飾ゼオライトの上に化学蒸着法により炭素を析出させる手法を用い、触媒能を持たせることで高比表面積を有する Co-N-C 複合体の合成を行った。ゼオライト鋳型 Co-N-C の酸素還元反応における触媒性能を評価した。

## 2. 実験

まず、イオン交換により Co イオンを HY 型ゼオライト ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5.5$ ) に導入した。Y 型ゼオライト、硝酸コバルト(II)六水和物、および水を質量比 HY: 0.06  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ : 75  $\text{H}_2\text{O}$  の組成で混合した後、室温で 24 h 攪拌した。その後、洗浄した Co イオン交換 HY (HY/Co) を一晩、乾燥した。そして、2-メチルイミダゾールのメタノール溶液に加えて、4h 攪拌後、メタノールにより洗浄を行い、乾燥させた。得られた Co/2-メチルイミダゾール修飾ゼオライトを HY/Co/2-mIm とする。

HY/Co/2-mIm 細孔内への炭素の析出は化学蒸着法 (Chemical Vapor Deposition: CVD) を用いて行った。炭素源としてメタノール蒸気を用い、500 °C で 6 h 加熱した。その後、炭化を進めるために窒素雰囲気下 800 °C で 3 h 加熱処理した。これを CVD HY/Co/N とする。ゼオライト鋳型を除去するため、アルカリ処理と酸処理を行った。ろ過および洗浄後に得たカーボンを ZTC HY/Co/N とする。また、比較として、2-メチルイミダゾールを修飾しないもの (ZTC HY/Co) と Co イオン交換をせずに合成したもの (ZTC HY) を合成した。

## 3. 結果・考察

Fig. 1 (a) に HY および ZTC HY/Co/N の透過型電子顕微鏡 (TEM) 画像を示す。TEM 像から、非常に似た形状の粒子が確認された。また、Fig. 1 (b) に示す合成した ZTC の XRD パターンから、 $2\theta = 6\sim 7^\circ$  付近のシャープなピークがゼオライト骨格を溶解した後も見られるから、ゼオライトの三次元規則構造が転写された構造を有することが確認できた。続いて、Co に関しては、Fig. 1 (a) の TEM 像からは、Co ナノ粒子は確認できなかった。X 線回折 (XRD) パターンから、Co 粒子

由来のピークが確認できないことから、Co は均一に高分散していると考えられる。

Fig. 2 に RDE (Rotating Disk Electrode) の回転速度を 1600 rpm としたときの LSV (Linear Sweep Voltammetry) 測定の結果を示す。これより ZTC HY/Co/N は高い電位において、大きな電流密度が得られていることがわかる。このように高い ORR 活性を示したのは、コバルトおよび窒素が共存し、ZTC 構造中に高分散しているためと思われる。

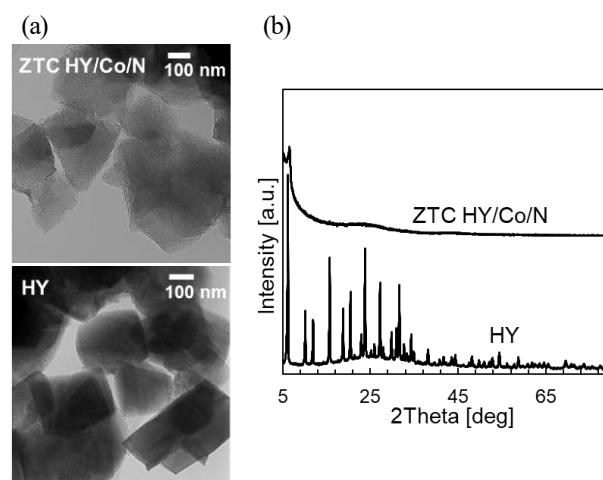


Fig. 1 (a) TEM images of ZTC HY/Co/N and HY. (b) XRD patterns of ZTC HY, ZTC HY/Co/N and ZTC HY/Co/N synthesized at 500 °C for 6h.

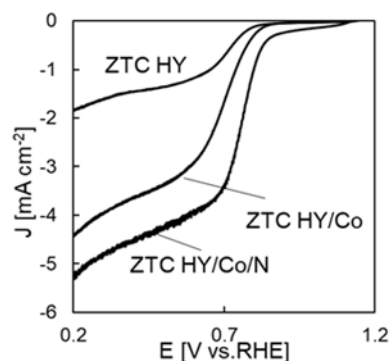


Fig. 2 LSV curves of ZTC HY, ZTC HY/Co, ZTC HY/Co/N.

## 4. 参考文献

- 1) K. Takai et al, *Phys. Rev. B: Solid State*, **81**, 205420(2010).
- 2) Y. Liang et al, *nature materials*, **10**, 780-786 (2011).
- 3) A. Gabe et al., *Applied Catalysis B.*, **217**, 303–312 (2017).

\*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6255

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

しゅようきん・みやけこうじ・しゅうやすひろ・ひろたゆ  
ういちろう・うちだよしあき・にしやまのりかず

(マイクロトラック・ベル<sup>A</sup>・京大院工<sup>B</sup>・横国大院工<sup>C</sup>)○重岡俊裕<sup>A\*</sup>・船橋太一<sup>A</sup>・仲井和之<sup>A</sup>・田中秀樹<sup>B</sup>・宮原稔<sup>B</sup>・稲垣怜史<sup>C</sup>・窪田好浩<sup>C</sup>

【緒言】ガス吸着測定法は粉体の比表面積・細孔分布キャラクター化に主に用いられている。計算科学の発達した今日では、細孔分布解析手法として、NLDFT法やGCMC法<sup>1)</sup>のような統計熱力学に基づく計算手法が広く用いられるようになった。吸着測定装置が市販されたことに伴い、様々な細孔分布解析を容易に行うことが可能となった反面、どの理論を用いて解析することが妥当なのかという疑問が測定者を悩ませている。また、N<sub>2</sub>分子の四重極子と吸着サイトの相互作用など、適切なガス種の選択についても吸着によるキャラクター化を複雑化してきた。

本発表では、適切な細孔分布解析法およびガス種の選択について、ゼオライトの測定解析を基に報告する。

【実験】試料として、メソポーラスシリカ MCM-41 (TMPS-4、太陽化学)、MFI 型ゼオライト JRC-Z5-1000H (Si/Al: 500) および JRC-Z5-25H (Si/Al: 12.5) (触媒学会参照触媒)、MTW 型ゼオライト ZSM-12、Si/Al の異なる YFI 型ゼオライト<sup>2)</sup> (合成) を用い、N<sub>2</sub> および Ar の吸着測定 (BELSORP-maxII (マイクロトラック・ベル)) をそれぞれ 77、87 K で行った。得られた吸着等温線に対して、NLDFT 法および GCMC 法による細孔分布解析 (BELMaster ver. 7 + BELSim) を行い、結果を比較した。

【結果と考察】相互作用パラメータに同一の値を用い、0.58 nm のシリンダー型細孔の Ar 吸着等温線を NLDFT 法および GCMC 法により算出した (図 1)。GCMC 法による吸着等温線は実測データと一致した相対圧に変曲点をもつが、NLDFT 法による吸着等温線は GCMC 法に比べ、低い相対圧に変曲点を持ち、吸着量も大きくなった。これは、マイクロ孔の解析において、NLDFT 法は GCMC 法に比べ、細孔径において過大評価、細孔容積において過小評価する傾向があることを示す。

1 次元のシリンダー型細孔をもつ ZSM-12 について、GCMC 法による細孔分布解析 (図 2) を行くと、細孔分布は 0.58 nm にピークをもち、IZA による細孔構造 (0.56~0.60 nm) とよく一致する結果が得られた。また、細孔容積を確認すると、分子モデル・シミュレーションソフト Material Studio を用いて Ar 分子と同寸法 (半径 0.17 nm) の剛球体を ZSM-12 のモデルに導入した場合に得られる

細孔容積 0.14 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> と GCMC 法の値はよく一致した。

当日は NLDFT 法と GCMC 法による細孔分布解析結果の詳細について報告を行う。

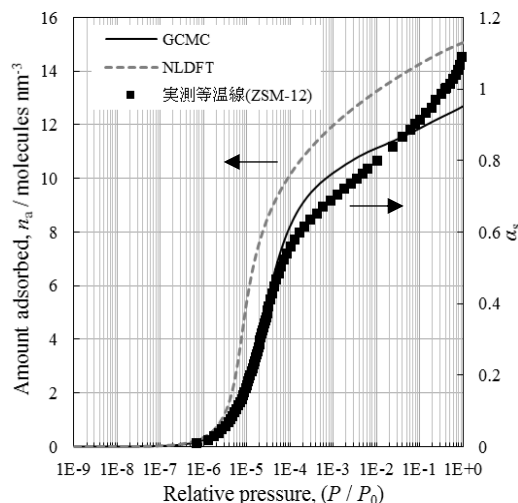


図 1 NLDFT/GCMC 法による吸着等温線 ( $d_p = 0.58$  nm)

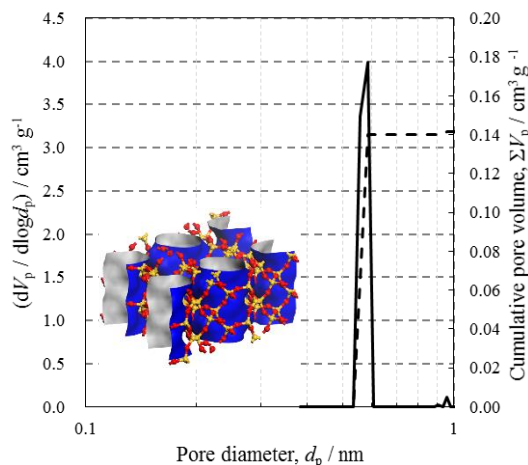


図 2 ZSM-12 の細孔分布・細孔容積とモデル

- 1) M. T. Miyahara, R. Numaguchi, T. Hiratsuka, K. Nakai, H. Tanaka, *Adsorption*, **20**, 213–223 (2014)
- 2) N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989–7997 (2017)

\*重岡 俊裕 Tel: 06-7166-2164 Fax: 06-4703-8901

E-mail: t.shigeoka@microtrac-bel.com

しげおか としひろ、ふなはし たいち、なかい かずゆき、  
たなか ひでき、みやはら みのる、いながき さとし、  
くぼた よしひろ



### 1. 緒言

環境問題や人体への悪影響への懸念から、一般家庭の室内環境や、工場の排出ガスなど様々なシーンでVOC濃度に規制が設けられている。MFIは疎水性の鍵となる $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比(以下SAR)を極めて高くできるため、環境湿度の影響を受けにくく、この分野で有用である。ただし、製造に圧力容器が必要であること、*o*-キシレン程度の大きさを持つ成分には適応できないことが課題といえる。演者らは、高性能かつ生産性の高いMFIの合成方法として、常圧下の合成法を検討した。検討の結果、常圧合成MFIはオートクレーブ(AC)合成MFIよりもトルエン吸着性能が高く、AC合成品はほぼ非吸着な*o*-キシレン吸着にも有効であることを明らかにした。

### 2. 実験方法

ケイ酸ナトリウム、シリカヒドロゲル、アルミン酸ナトリウム、TPABr、水を原料とし、種晶を加え、95°C開放容器か170°C<sub>AC</sub>およびSAR=100かSAR>2000、それぞれの組合せでMFIを合成した。濾過水洗乾燥後、550°C、3時間焼成してTPAを消失させた。XRD、 $\text{N}_2$ 吸着、固体NMRでキャラクタリゼーションを行い、マイクロトラックベル社の蒸気吸着測定装置BELSORP-maxで、トルエン、*o*-キシレンの吸着評価を行った。

### 3. 結果および考察

95°Cで合成したSAR=100のMFI\_OP100\_Naは170°Cで合成したSAR=100のMFI\_AC100\_NaとXRD、 $^{27}\text{Al}$ -NMR測定結果に違いはないが、BET比表面積が高かった。蒸気吸着法で測定した25°C、 $P/P_0=0.01$ におけるトルエン吸着量も多く、VOC吸着に有効なマイクロ孔容積が多いことが確認された。また、MFI\_AC100\_Naは25°Cで*o*-キシレンを吸着しないが、MFI\_OP100\_Naは低圧側での吸着が確認された。水と*o*-キシレンを吸着させた後に結晶面の $d$ 値を測定したところ、水吸着時よりも、*o*-キシレン吸着時の(002)面に対する(400)面の変化比( $=\Delta d(400)/\Delta d(002)$ )が大きいことが確認された。ストレートチャンネル側の細孔が*o*-キシレンの形状に合わせてフレ

キシブルに変化し、吸着性能が発現したと考えられる。また、MFI\_OP100\_NaをH型にすることで*o*-キシレンの吸着量が増加することも確認された。細孔通路内で障壁となるNaが除去され、有効なマイクロ孔容積が増加したと考えられる。一方で、170°Cで合成したSAR>2000のシリカライトSL\_AC2000は*o*-キシレンを吸着したが、 $P/P_0=0.1$ の吸着量で比較すると常圧合成品SL\_OP2000の吸着量が約2倍と多かった。これらの結果は、ハイシリカゼオライトの常圧合成法が、生産性のみではなく、吸着性能面でも優れた製法であることを示している。

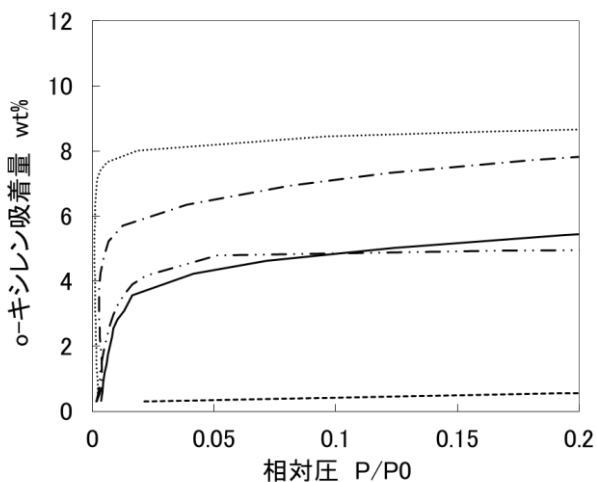


Fig.1 *o*-キシレン吸着等温線(25°C)  
 .....MFI\_AC100\_Na — MFI\_OP100\_Na - - - MFI\_OP100\_H  
 - · - SL\_AC2000 ..... SL\_OP2000

Fig.1 *o*-キシレン吸着等温線(25°C)

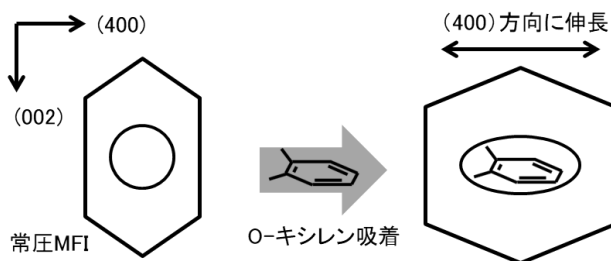


Fig.2 *o*-キシレン吸着による構造変化のイメージ図

皆川円\*

FAX : 0254-43-4952

E-mail : minagawa\_madoka@mizusawa-chem.co.jp

おの ひろふみ, すずき りよ, みながわ まどか

(東工大物質理工) ○岡本昌樹\*・佐竹晴香

## 1. 緒言

ジルコニアは触媒担体や耐熱および耐塩基性材料として広く使われている。通常、ジルコニアは非多孔質で表面積も小さい。メソポーラスジルコニアも報告されているが、その多くは規則性の多孔体ではない。高表面積を有するジルコニア材料の調製法として、規則性メソポーラスシリカの細孔壁をジルコニア層でコーティングする方法がある。しかし、均一にコーティングされず、部分的に細孔が閉塞される場合が多い。

我々はメソポーラスシリカの細孔壁をチタニアで均一にコーティングできることを報告した<sup>1)</sup>。同様の方法でジルコニアをコーティングできると考えた。また均一にコーティングできれば、ジルコニア層によるシリカが保護され耐塩基性が発現すると考えられる。

本研究では、メソポーラスシリカの細孔壁への均一なジルコニアのコーティングと、耐塩基性吸着剤としての利用を検討した<sup>2)</sup>。

## 2. 実験

メソポーラスシリカには、メシチレン存在下で合成した細孔径が約 10 nm の SBA-15 を用いた。250°C、3 h、真空乾燥した後、ジルコニウムテトラブトキシドが溶解した乾燥トルエン溶媒を加え、20 h、室温で攪拌しコーティングを行った。コーティングは複数回行い、 $n$  回行ったものを MS-10/Zr( $n$ )と表記する。

耐塩基性吸着剤は、SBA-15 にジアミノシラン (3-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン) で修飾した後、ジルコニウムブトキシドを用いて 3 回コーティングを行った。得られた試料を MS-10/N( $x$ )/Zr(3) ( $x$ : ジアミノ基の量%) と表記する。

## 3. 結果および考察

Fig. 1 に 0°C、2 M NaOH aq. 中での MS-10 のシリカ分解率の経時変化を示す。コーティングをしていない MS-10 は直ぐに溶解した。3 回以上コーティングを行うとほとんど分解しなかった。このことから 3 回以上のコーティングでシリカの細孔壁は完全に覆われることが示唆される。窒素の吸着等温線から、5 回コーティングを行ってもメソ孔に起因するステップがほぼ垂直であった。このことから、コーティング後も細孔径が均一であること、すなわち、均一にコーティングされていることがわかった。

30 mM の  $\text{Cu}^{2+}$  を含む 2 M NaOH aq. (0°C) に試料

を加え、8 h 後の  $\text{Cu}^{2+}$  の吸着量を測定した。MS-10/Zr(3) には  $\text{Cu}^{2+}$  が  $0.15 \text{ mmol g}^{-1}$  吸着した。MS-10/N(15)/Zr(3)、MS-10/N(25)/Zr(3) への吸着量はそれぞれ  $0.19$ 、 $0.22 \text{ mmol g}^{-1}$  であり、ジアミノ基を有することによって吸着量が増加した。ジルコニア表面に吸着した量を、表面のジルコニアが占める割合から見積り、ジアミノ基に吸着した量を算出した。その結果、 $\text{Cu}^{2+}$  の吸着量は、ジアミノ基の量の半分になった。このことから Fig. 2 で示す構造で吸着すると推測した。また、ジルコニアで 3 回コーティングした後、ジアミノ基で修飾した MS-10/Zr(3)/N(15) では 2 M NaOH aq. 中で 8 h 攪拌を行うと 40% のジアミノ基が溶出した。MS-10/N(15)/Zr(3) では 8% しか溶出しなことから、ジアミノ基の根元のシリルがジルコニアによって保護されるために溶出を抑制できることがわかった。 $\text{Cu}^{2+}$  の除去後、再利用を行った。MS-10/Zr(3) には吸着しなかったが、MS-10/N(25)/Zr(3) にはジアミノ基の半分の量に相当する  $\text{Cu}^{2+}$  が吸着した。

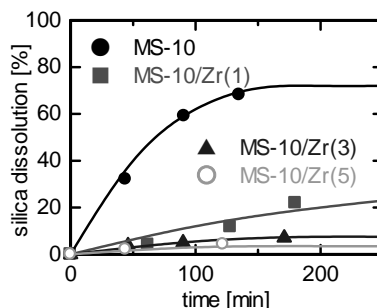
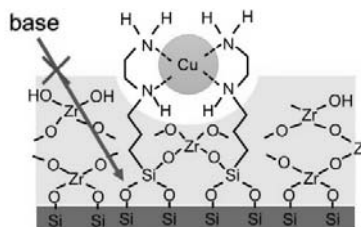


Fig. 1 0°C、2 M NaOH aq. 中でのシリカ分解率

Fig. 2  $\text{Cu}^{2+}$  吸着時の MS-10/N( $x$ )/Zr(3) の構造

- 1) H. Satake, M. Okamoto, Y. Sakayori, S. Furudera, T. Kubota, H. Seki, *J. Jpn. Inst. Energy*, 96 (2017) 144.
- 2) M. Okamoto, H. Satake, H. Seki, *J. Mater. Chem. A*, 5 (2017) 24425.

\*岡本昌樹 e-mail : okamoto@cap.mac.titech.ac.jp  
おかもとまさき・さたけはるか

(豊田中研) ○矢野一久, 瀬戸山徳彦, 福森健三

## 1. 緒言

二酸化炭素 (CO<sub>2</sub>) の排出量増加に伴う地球温暖化は、非常に深刻な問題であり、工場から排出される CO<sub>2</sub> を、できるだけエネルギーをかけずに捕捉・転換するシステムの構築が急務である。当所では、粒子径が均一で細孔が放射状に配列している単分散球状メソポーラスシリカ (Monodispersed Mesoporous Silica Spheres: MMSS)<sup>1</sup> に、化学的にアミノ基を結合する手法を用いて、CO<sub>2</sub> 吸着材の開発を行っている。

工場排ガス中には、相当量の水蒸気が存在しており、CO<sub>2</sub> は吸着するが、水蒸気は吸着しない材料が望まれている。しかしながら、水蒸気は、多孔体に容易に吸着してしまうため、水蒸気を吸着しない材料の合成は困難である。特に CO<sub>2</sub> 吸着材は、アミノ基等の極性基を有しており、水蒸気吸着を防ぐことはできない。

一般に、ガス吸着量は、クラウジウス・クラペイロン式に従い変化する。すなわち、温度上昇と共に吸着等温線は、高压側にシフトするため、等圧力下での吸着量は低下する。これは、水蒸気についても同様であり、高温では、水蒸気吸着量は低下する。

一方、アミン化合物を導入した吸着材への CO<sub>2</sub> 吸着では、温度上昇と共に吸着量が増加することがいくつかの論文で報告されている<sup>2</sup>。このような材料を用いることにより、排出ガスから直接 CO<sub>2</sub> を吸着することが可能になる。今回、メソポーラスシリカにアミノ基を導入し、CO<sub>2</sub> 吸着の温度依存性について詳細な検討を行った。

## 2. 実験

アミノプロピルトリメトキシランを用い、アミノプロピル基 (AP 基) を 10 あるいは 30 モル% 共縮合したメソポーラスシリカを合成した (AP10, AP30)。温度を変えて CO<sub>2</sub> 吸着等温線を測定した。水素核 (<sup>1</sup>H: プロトン) を観測核とする NMR スピン-スピン (T<sub>2</sub>) 緩和時間測定により、AP 基の分子運動性を評価した。(1) 式に従い、ガウス関数と指数近似により、減衰の速い成分 (S) と遅い成分 (L) に分離し、減衰が速い成分と遅い成分の緩和時間、T<sub>2S</sub> と T<sub>2L</sub>、及び、それらの割合である f<sub>S</sub> と f<sub>L</sub> の百分率を求めた。

$$I(M(t)) = A_S \exp \left[ -\left( \frac{t}{T_{2S}} \right)^2 \right] + A_L \exp \left[ -\frac{t}{T_{2L}} \right] \quad (1)$$

## 3. 結果と考察

図 1 に CO<sub>2</sub> 吸着等温線を示す。AP10 は、吸着温度が上昇するとともに吸着容量が低下するという一般的な吸着挙動を示している。一方、AP30 は、温度上昇と

共に CO<sub>2</sub> 吸着量が増大し、40℃、60℃で最大値を取り、80℃では、若干低下し、100℃では大きく低下するという特異的な挙動を示した。これは、クラウジウス・クラペイロン式に従っていない。温度上昇と共に吸着容量が増大していることから、細孔内の AP 基の運動性が高くなり、細孔として機能するようになると推察される。

そこで、AP 基の運動性を、パルス NMR 測定により評価した。図 2 に AP10 と AP30 の T<sub>2S</sub> と T<sub>2L</sub>、f<sub>S</sub> と f<sub>L</sub> の温度依存性を示す。AP10 の場合、T<sub>2S</sub> と T<sub>2L</sub> は、ともに測定温度によらずほぼ一定である。ただ、分子運動が拘束された S 成分の割合 (f<sub>S</sub>) は、30℃では、52%程度であるが、温度上昇と共に 130℃では 38%にまで低下する。一方、AP30 の場合、分子運動が拘束された S 成分と分子運動が活発な L 成分の割合 (f<sub>S</sub>, f<sub>L</sub>) は、温度変化に対してほぼ一定であるが、分子運動が活発な L 成分の運動性 (T<sub>2L</sub>) は、温度上昇に伴い活発化するという全く異なる挙動を示した。したがって、AP30 の CO<sub>2</sub> 吸着量が高温で増大する理由は、AP 基の分子運動性がより活発になるためと推察される。

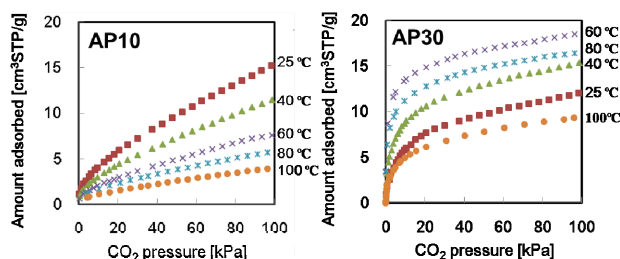


図 1. AP10 と AP30 の種々の温度における CO<sub>2</sub> 吸着等温線

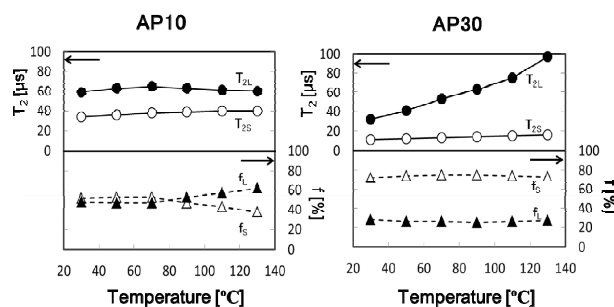


図 2. AP10 と AP30 の T<sub>2S</sub> と T<sub>2L</sub>、f<sub>S</sub> と f<sub>L</sub> の温度依存性

1) K. Yano et al., *J. Mater. Chem.* 2005, **109**, 6287

2) S. Kim et al., *J. Phys. Chem. B*, 2004, **14**, 1579

\*矢野一久 E-mail: [k-yano@mosk.tytlabs.co.jp](mailto:k-yano@mosk.tytlabs.co.jp)

○やのかずひさ・せとやまのりひこ・ふくもりけんぞう

(阪大院基工)

○井上 玲奈・三宅 浩史・廣田 雄一朗・内田 幸明・西山 憲和\*

## 1. 緒言

ゼオライトとは、結晶性アルミノケイ酸塩の総称であり、イオン交換能、固体酸性能、形状選択性などの特性を有するため、様々な応用が期待されている。特に、固体酸性能は、ゼオライト骨格内の Al サイトに電荷補償として存在するプロトンによって、ブレンステッド酸点を有するため発現する。そのため、ゼオライトは固体酸触媒として、FCC スチームクラッキングなど、工業的に広く用いられている。また、プロトンではなく金属イオンを導入すると、特異な触媒活性を示し、その代表例として NO<sub>x</sub> の還元が挙げられる。これらの反応の多くは、水蒸気条件下で行われているが、Al サイトの水熱安定性が乏しいため、Al サイトの水熱安定性が求められている。

本研究室では、ZSM-5 を同じ MFI 構造の触媒能を持たないシリカのみで構成される Silicalite-1 層でコーティングしたコアシェル構造ゼオライトの開発に成功し、優れた形状選択性を示すことを明らかにしてきた。<sup>[1], [2]</sup> 本研究では、この疎水性である Silicalite-1 層をコーティングしたコアシェル構造ゼオライトの水熱安定性に着目し、NH<sub>3</sub>-TPD 測定を用いて、水熱安定性を評価した。

## 2. 実験

コアのゼオライト合成の原料には、シリカ源に tetraethyl orthosilicate (TEOS)、アルミ源に硝酸アルミニウム、構造規定剤に tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH)、脱イオン水を用いた。ゼオライトの Si/Al 比の影響も調べるために、硝酸アルミニウムの量により調節した。前駆溶液を室温で 24 h 攪拌した後、オートクレーブにて 453 K, 24 h の水熱合成法により結晶化を行った。得られた粉末を洗浄および乾燥した後、823 K, 5 h の焼成により構造規定剤を除去した。

Silicalite-1 コーティングには、シリカ源に fumed silica、構造規定剤に TPAOH、エタノール、脱イオン水を用いた。前駆溶液を室温で 1h 攪拌し、上記で合成したゼオライトを加えた。その後、オートクレーブにて 453 K, 24 h の水熱合成法により silicalite-1 を行った。上記と同様の操作で構造規定剤を除去した。

水熱安定性の評価には、水蒸気処理前後のサンプルの酸量を NH<sub>3</sub>-TPD により評価した。

## 3. 結果・考察

コーティング前後のサンプルに対して、XRD 測定を行ったところ、すべてのサンプルにおいて MFI 型に基づくピークが観察された。この結果、不純物の形成がなく、silicalite-1 層が外表面に成長したことが示唆された。さらに結晶成長を確かめるために、SEM 観察を行った。コーティングを行ったサンプルでは、c 軸に沿って

結晶成長していることが確認された。また、窒素吸着測定を行ったところ、コーティング前後でマイクロ細孔由来の吸着量において大きな変化はなかった。この結果からもアモルファスシリカの形成がなく、結晶性の silicalite-1 が形成したことが示唆された。

水蒸気吸着量は、Si/Al 比に大きく依存し、一般的に、ゼオライトの水の吸着量は、Si/Al 比が低いほど水蒸気吸着量は大きくなる。<sup>[3]</sup> この傾向は、コア、コアシェルにおいてそれぞれ確認された。しかし、Si/Al 比の同程度のコアとコアシェルにおいては、コアと比較して、コアシェルの水蒸気吸着量は減少した。以上のことからシリカライトコーティングによって、疎水性が向上したことが明らかとなった。

NH<sub>3</sub>-TPD 測定による水熱安定の評価の結果を Fig. 1 に示す。8 時間の水蒸気処理の後、コーティングしていないサンプルはどの Si/Al 比においても、75%程度まで酸量が低下したが、コアシェル構造ゼオライトでは水蒸気処理による酸量の低下は見られなかった。このことから、外表面の疎水化によって、水熱安定性が向上することが明らかとなった。

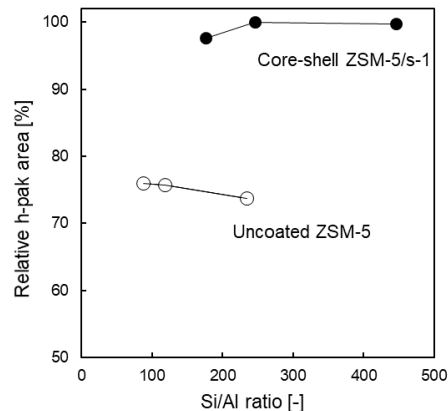


Fig. 1 The relative h-pak area versus Si/Al ratios of uncoated ZSM-5 and Core-shell ZSM-5/s-1 after steam treatment.

## 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) M. Miyamoto *et al.* Adv. Mater., **17**, 1985 (2005).
- 2) K. Miyake *et al.*, J. Catal., **342**, 63 (2016).
- 3) T. Sano *et al.*, Zeolite, **6**, 217 (1996).

\*西山憲和 TEL & FAX : 06-6850-6255

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

いのうえ れいな・みやけ こうじ・ひろた ゆういちろう・  
うちだ よしあき・にしやま のりかず



(岐阜大工<sup>A</sup>・岐阜大共用セ<sup>B</sup>・Vrije Univ. Brussel<sup>C</sup>) ○宮本学<sup>A\*</sup>・近江靖則<sup>B</sup>・  
上宮成之<sup>A</sup>・Stijn Van der Perre<sup>C</sup>・Gino V. Baron<sup>C</sup>・Joeri F. M. Denayer<sup>C</sup>

## 1. 緒言

ゼオライトの機能向上を目的として、これまでに様々な表面処理法が提案されている。その代表的な応用例として、ZSM-5を用いたパラキシレン合成が挙げられる。この反応では、パラキシレン選択性とキシレン収率の間にトレードオフの関係が存在するが、ZSM-5の外表面をCVD等によりアモルファスシリカ薄層で被覆することで、パラキシレン選択性が大きく向上することが知られている<sup>1)</sup>。発表者らは、ZSM-5の外表面を純シリカ MFI 型ゼオライトである silicalite-1 で被覆したコアシェル構造化ゼオライトを合成し、これが極めて高いパラキシレン選択性を発現することを報告している<sup>2)</sup>。コアシェル構造化 MFI 型ゼオライトの優れたパラキシレン選択性は、外表面酸点の不活性化によるところが大きいと考えられるが、silicalite-1 シェル層が分離機能層として働いている可能性もある。そこで、本研究では MFI 型ゼオライトのコアシェル構造化が吸着性能に及ぼす影響を検討した。加えて、コアシェル構造化の汎用性を実証することを目的とし、CHA 型ゼオライトのコアシェル構造化によるアルコール分離を試みたので報告する。

## 2. コアシェル構造化ゼオライトの合成

### 2.1 MFI 型ゼオライト<sup>3)</sup>

ZSM-5は水熱合成法により合成し、823 K で焼成した。1 SiO<sub>2</sub>: 0.125 TPABr: 0.9 NH<sub>4</sub>F: 33 H<sub>2</sub>O の前駆溶液に ZSM-5 を混合し、453 K、90時間水熱合成することによりコアシェル構造化 MFI 型ゼオライト (silicalite/ZSM-5) を得た。合成物は823 K で15時間焼成した。

### 2.2 CHA 型ゼオライト

CHA 型アルミノシリケート (uncoated CHA) は既報を元に合成した<sup>4)</sup>。前駆ゾルを調製し、373 K で乾燥することでゾル中の水分を取り除いた。熱重量測定によりゾル中の水分量を定量し、そこへ所定の水分量を加えることで合成ゾル (1 SiO<sub>2</sub>: 0.017 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1.4 HF: 1.4: TMAdaOH: 4.5 H<sub>2</sub>O) を調製し、448 K で24時間水熱合成により合成物を得た。コアシェル構造化は二次成長法により合成した。上記と同様の手順により調製した前駆ゾルに CHA 型アルミノシリケートを混合し、448 K で24時間水熱合成することでコアシェル構造化 CHA 型ゼオライト (coated CHA) を得た。合成物は823 K で12時間焼成した。

## 3. コアシェル構造化 MFI 型ゼオライト

### 3.1 直鎖/分枝炭化水素の吸着

MFI 型ゼオライトのコアシェル構造化が吸着に及ぼす影響について、パルスクロマトグラフィー法により評価した。結果の一例として、C8 アルカンのヘンリー定数を Table 1 に示す。 $\overline{K}_{12}$ は測定した温度範囲 (493~553 K) におけるコアシェル構造化前後のヘンリー定数の比の平均

値である。直鎖およびモノアルキル体の $\overline{K}_{12}$ は1.5 および 1.7 であり、これはコアシェル構造化前後の骨格 Al 含有量の比 (1.57) とほぼ等しい。つまり、ヘンリー定数の低下は silicalite-1 被覆による Al 含有量の低下に起因するとと言える。一方、ジアルキル体 (2,4-ジメチルヘキサン) の $\overline{K}_{12}$ は9.7 であり、これはコアシェル構造化によるヘンリー定数の低下が Al 含有量以外の要因によって起きていることを意味している。Fig. 1 に C8 アルカンの分離係数 ( $n$ -オクタンのヘンリー定数/分枝体のヘンリー定数) を示す。ZSM-5 のモノアルキル体の分離係数は2 程度であるのに対し、ジアルキル体の分離係数は10 以上を示した。これは MFI 型の細孔がより分子径の大きなジアルキル体に対し、分子ふるい作用を示すことと一致する。さらに、コアシェル構造化後の ZSM-5 では、モノアルキル体の分離係数に変化はないのに対し、ジアルキル体の分離係数は5 倍近く向上しており、コアシェル構造化によってジアルキル体の吸着が大きく阻害されることがわかった。

Table 1 ZSM-5 および silicalite/ZSM-5 に対する C8 異性体のヘンリー定数

	Henry constant@553 K [mol/kg/Pa]		$\overline{K}_{12}$
	ZSM-5	Silicalite/ZSM-5	
$n$ -C8	$1.42 \times 10^{-5}$	$9.40 \times 10^{-6}$	1.5
3-MeC7	$7.50 \times 10^{-6}$	$4.47 \times 10^{-6}$	1.7
2,4-diMeC6	$1.24 \times 10^{-6}$	$1.37 \times 10^{-7}$	9.7

$\overline{K}_{12}$ : 493~553 K におけるヘンリー定数の比の平均値

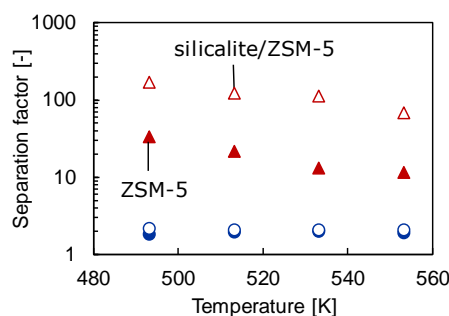


Fig. 1 C8 異性体の分離係数 (ヘンリー定数の比)

○:  $n$ -C8/3-MeC7, △:  $n$ -C8/2,4-diMeC6

### 3.2 キシレン異性体分離

コアシェル構造化 MFI 型ゼオライトを用いたキシレン異性体 ( $p$ -/ $m$ - = 90/10 (w/w)) のクロマトグラフィーによる分離を試みた。Fig. 2 に示すように通常の ZSM-5 ではメタキシレンのピークは強くテーリングし、パラキシレンのピークと重なるのに対し、silicalite/ZSM-5 ではメタキシレンのテーリングが抑制され、パラキシ

レンが明確に分離できることがわかった。パルスクロマトグラフィー法より求めたヘンリー一定数は、コアシェル構造化により低下するが、その減少はパラ体に比べメタおよびオルト体の方が顕著であり、結果として分離係数はコアシェル構造化により 3 倍程度向上する結果が得られた。

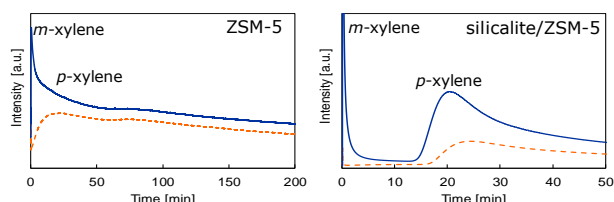


Fig. 2 キシレン異性体のクロマトグラフィー分離  
ZSM-5 : 左図, silicalite/ZSM-5 : 右図, 試験温度 : 653 K,  
実線 : 二成分, 破線 : パラキシレン単成分

#### 4. コアシェル構造化 CHA 型ゼオライト

CHA 型ゼオライトはアルコールの吸着において C2/C3 間で吸着量が大きく低減することから、バイオブタノールの吸着分離への応用が期待されている<sup>9)</sup>。そこで、CHA 型ゼオライトのコアシェル構造化がバイオブタノールの蒸気吸着分離に及ぼす影響を評価した。

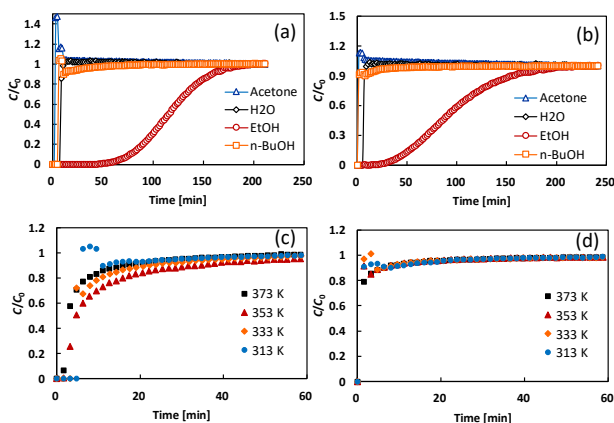


Fig. 3 アセトン/1-ブタノール/エタノール/水混合蒸気の破過曲線 (@313 K) および 1-ブタノール破過曲線の温度依存性 (a)および(c) uncoated CHA, (b)および(d) coated CHA, 蒸気圧 :  $P_{\text{ethanol}}=50$  Pa,  $P_{\text{butanol}}=300$  Pa,  $P_{\text{acetone}}=190$  Pa,  $P_{\text{H}_2\text{O}}=4.2$  kPa.

Fig. 3 にアセトン-ブタノール-エタノール (ABE) 発酵液から得られる蒸気を想定した模擬蒸気 (アセトン/1-ブタノール/エタノール/水) の破過曲線を示す。uncoated CHA および coated CHA いずれにおいても、アセトンは速やかに破過した。これはアセトンの分子径が CHA の細孔径よりも十分に大きいことによる。次にエタノールに注目すると、coated CHA の破過曲線の傾きは uncoated CHA に比べ、より緩やかになっており、コアシェル構造化によりエタノールの吸着速度が低下していることが示唆された。Fig. 3c および d は、各測定温度における 1-ブタノールの破過曲線を示している。uncoated CHA では吸着温度が高くなるにつれ、1-ブタノールの破過曲線の立

ち上がりが緩やかになる傾向を示した。CHA への 1-ブタノールの吸着速度は極めて遅いことが知られており、この破過曲線の変化は吸着温度の増大に伴う拡散速度の上昇に起因するものと推測した。一方で、coated CHA では、1-ブタノールの破過曲線に対する温度の影響はほとんど認められなかった。

Fig. 4 に破過曲線から得たエタノールおよび 1-ブタノールの吸着量と分離係数 (エタノール/1-ブタノール) の温度依存性を示す。エタノール吸着量はいずれの測定温度においても、コアシェル構造化前後でほとんど差がないことから、コアシェル構造化はエタノール吸着量にほとんど影響を及ぼさない。uncoated CHA における 1-ブタノールの吸着量は、353 K まで温度の上昇に伴い吸着量も増大した。これは温度上昇に伴う 1-ブタノール吸着速度の向上に起因するところと大きいと考える。373 K では吸着量が低下するが、こちらは平衡吸着量の低下によるものと思われる。一方で、coated CHA では、1-ブタノールの吸着量は温度に寄らず 0.1 mmol/g 程度であり、uncoated CHA と比較して、著しくその吸着量は低下した。結果として、分離係数はコアシェル構造化により 2~3 倍程度向上することがわかった。

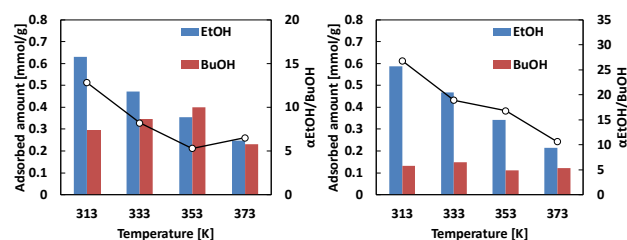


Fig. 4 uncoated CHA (左図) および coated CHA (右図) を用いた ABE/H<sub>2</sub>O 模擬蒸気分離におけるアルコール吸着量と分離係数の温度依存性

#### 5. 結言

MFI 型および CHA 型ゼオライトのコアシェル構造化による吸着性能への影響を評価した。いずれのゼオライトにおいても、コアシェル構造化により細孔径と同程度の分子に対する分子ふるい能が向上することがわかった。ゼオライトのコアシェル構造化は分子ふるい能を向上させる汎用的な方法となり得る。

#### 参考文献

- 1) D. Mitsuyoshi et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **242**, 118-126 (2017)
- 2) D. V. Vu, et al., *J. Catal.*, **243** 389-394 (2006)
- 3) M. Miyamoto et al., *ChemSusChem*, **11**, 1756-1760 (2018)
- 4) M. Miyamoto et al., *Microporous Mesoporous Mater.*, **206**, 67-74 (2015)
- 5) S. Van der Perre et al., *ChemSusChem*, **10**, 2968-2977 (2017)

謝辞 本研究は JSPS 科研費 (15KK0234) により実施された。

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

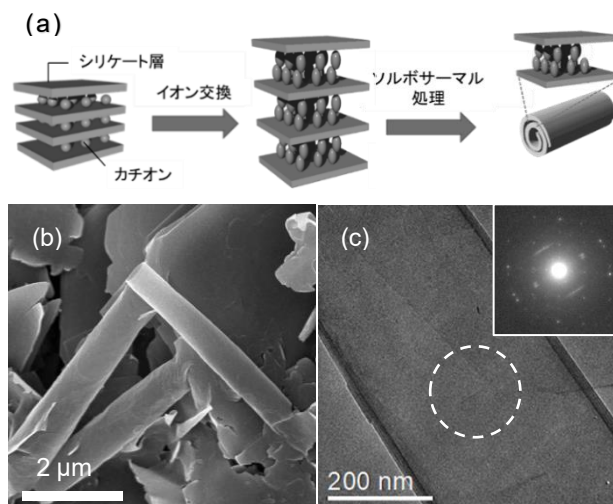
みやもとまなぶ・おうみやすのり・うえみやしげゆき・すた  
んうあんでるべる・じーのぼろん・ゆーりでないやー

(早大理工<sup>A</sup>・東北大多元研<sup>B</sup>・横国大院工<sup>C</sup>・早大材研<sup>D</sup>) ○廣橋 武<sup>A</sup>  
 杉原めぐみ<sup>A</sup>・小池正和<sup>A</sup>・朝倉裕介<sup>B</sup>・黒田義之<sup>C</sup>・下嶋 敦<sup>A</sup>・和田宏明<sup>A</sup>・黒田一幸<sup>A,D\*</sup>

**1. 緒言** ナノスクロールは層状物質が剥離したシートが巻いて形成したナノチューブであり、そのユニークな構造上の特徴から注目されている。無機層状物質からのナノスクロールの形成例として、アルミノケイ酸塩であるカオリナイト<sup>1)</sup>やヘキサニオブ酸塩<sup>2)</sup>等から報告されているが、これまで層状ケイ酸塩からのナノスクロール形成は報告されていなかった。層状ケイ酸塩は、層表面に化学修飾可能な SiO<sup>-</sup>/SiOH 基、層間には交換可能なカチオンを有しており、吸着・イオン交換等に応用されている。また、シリル化による層間の架橋や層間縮合によるゼオライト化が可能であり<sup>4)</sup>、ナノスクロール化後のさらなる構造転換の可能性が期待される。我々は層状ケイ酸塩の一種である層状オクトシリケート及びマガディアイトに対してイオン交換によって界面活性剤をインターカレートした後、ソルボサーマル処理を施すことにより、結晶性シリケートナノスクロールの作製に成功した<sup>4),5)</sup>。しかしながら、ナノスクロール化のメカニズムに関しては未だ不明な点が多く、本手法が汎用的に様々な層状ケイ酸塩に対して適用可能であるかは不明であった。そこで本研究では、既報<sup>4),5)</sup>とは異なる3種類の層状ケイ酸塩を用いたナノスクロール形成について検討した。

**2. 実験** 既報<sup>4),5)</sup>と同様に、ナノスクロール化処理を(i)イオン交換、(ii)ソルボサーマル処理の二段階で行った(Fig. 1(a))。ナノスクロール化させる層状ケイ酸塩として、カネマイト(kanemite)、RUB-51、ケニヤイト(kenyaite)を選択した。(i)それぞれの層状ケイ酸塩を0.025 M ジオクタデシルジメチルアンモニウムブロミド(界面活性剤)水溶液中で攪拌し、イオン交換を行った。この際、1日攪拌ごとに、遠心分離、上澄みを捨て、再度、界面活性剤水溶液を加え、計3日攪拌した。反応後、固体成分を水、エタノールで洗浄し、乾燥することで白色粉末を得た。(ii)得られた試料にヘプタンを加え、1日ソルボサーマル処理を行った。ソルボサーマル処理後の試料をそれぞれ ST-kanemite, ST-RUB51, ST-kenyaite とする。

**3. 結果と考察** それぞれの層状ケイ酸塩に対する界面活性剤のインターカレーションは XRD パターンにおける底面反射の低角側へのシフトから確認された。このとき SEM 観察からは板状形態の保持を確認した。ソルボサーマル処理後、ST-RUB51, ST-kanemite では粒



**Fig. 1** (a) ナノスクロール化のスキーム (b) ST-kenyaite の SEM 像 (c) ST-kenyaite の TEM 像 (inset) ED パターン

子形態に大きな変化はなく、ナノスクロールの形成も確認されなかった。一方、ST-kenyaite において一部ナノスクロールが観察された (Fig. 1(b))。TEM 観察から、チューブの壁が多層のシートで構成されていること、及び ED パターンのスポットがチューブの長軸に対して垂直なストリークを示したことから、結晶性を保持したままシリケートシートがスクロールしたことが確認された (Fig. 1(c))。以上から層状ケイ酸塩の結晶構造の違いにより、ナノスクロール形成の有無に差異が生じることが判明した。また、層状オクトシリケートやマガディアイトを用いた場合<sup>4),5)</sup>に比べ、ケニヤイトからのナノスクロール形成の割合は低いことが SEM 観察により示唆された。興味深いことに、ナノスクロールの直径の平均値は層状オクトシリケート、マガディアイト、ケニヤイトの順で増加した。この順はそれぞれの層状ケイ酸塩の層の厚さに対応していることがわかった。

#### 4. 参考文献

- 1) Y. Kuroda *et al.*, *Langmuir*, **2011**, 27, 2028.
- 2) K. Maeda *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 7962.
- 3) N. Takahashi and K. Kuroda, *J. Mater. Chem.*, **2011**, 21, 14336–14353.
- 4) 杉原ら, 第 60 回粘土科学討論会, **2016**, B-12.
- 5) 廣橋ら, *ZMPC 2018*, **2018**, RA014.

\*黒田一幸 E-mail: kuroda@waseda.jp, FAX: 03-5286-3199  
 ○ひろはしたける・すぎはらめぐみ・こいけまさかず・あさくらゆうすけ・くろだよしゆき・しもじまあつし・わだひろあき・くろだかずゆき



(東京大工<sup>A</sup>・東京電大工<sup>B</sup>・東京工大物質理工<sup>C</sup>)  
○岸本史直<sup>A\*</sup>・望月大<sup>B</sup>・椿俊太郎<sup>C</sup>・和田雄二<sup>C</sup>

## 1. 緒言

エネルギー問題の観点から、無尽蔵な太陽光エネルギーを利用して水素を製造する人工光合成技術の達成は急務である。人工光合成の実用化に向けた明確な目標は、水素製造に関するエネルギー変換効率が10 %を超えることであるが、2018年現在の最高効率は1.1 %であり<sup>1</sup>、未だ技術的に大きな壁がある。従来の人工光合成系では、水に分散した、あるいは基板に固定された二種類の半導体光触媒粒子間で起こる光誘起電子移動を駆動力として、水分解による水素・酸素生成を行う(Fig. 1(a))。しかし、光触媒同士のランダムな構造に起因して、望まない逆方向の電子移動も同時に起こり、効率を低下させる。

本研究で我々は、チタン酸ナノシート( $\text{Ti}_{0.91}\text{O}_2$ )とタングステン酸ナノシート( $\text{W}_2\text{O}_7$ )のヘテロ積層体を創出し、場所選択的に金属錯体( $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ,  $\text{Pt}(\text{terpy})$ )を固定化することで、逆電子移動が抑制されたベクトル的な光誘起電子移動反応に成功した(Fig. 1(b))<sup>2</sup>。層間の  $\text{Ru}(\text{bpy})_3$  を介して、タングステン酸の価電子帯からチタン酸の伝導帯への電子移動が可視光照射下で起こる。

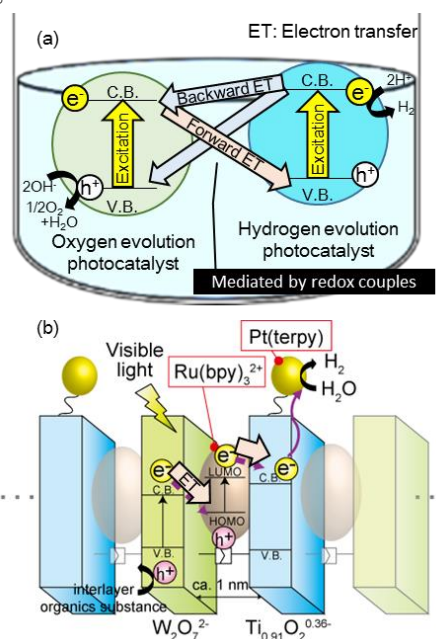


Fig. 1 (a) Conventional artificial photosynthesis system, and (b) proposed artificial photosynthesis by using stacked nanosheets.

## 2. 実験

チタン酸ナノシートには、シランカップリング剤を介してシート縁辺に白金錯体  $\text{Pt}(\text{terpy})$ 、シート面内にチオール基を固定化した。同様に、タングステン酸のシート面内にアルケン基を固定化し、これらのナノシートのチオール-クリック反応によってヘテロ積層体を得た。得られたヘテロ積層体を  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ /エタノール溶液に分散させ、カチオン交換によって層間に  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  を導入した。

## 3. 結果と考察

合成したヘテロ積層体中で起こる光誘起電子移動反応を正しく評価するために、分子動力学(MD)計算(Forcite module/Materials studio 2017 R2)によって層間の有機分子の最安定構造を計算した。

MD 計算を初期条件として、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の Ru 原子を層間の中心に固定した状態を再現し、DFT による構造最適化を行った。その後、層間に導入された分子の挙動を 50 ps 間にわたって計算した。その結果、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  はチタン酸ナノシート近傍に局在化することが分かった(Fig. 2)。

ヘテロ積層体中で起こると想定される光誘起電子移動反応を Fig. 3 に示す。まず、光励起状態の  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  からの電子移動反応の速度を、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  の蛍光減衰から求め、 $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  からチタン酸伝導帯への順方向の電子移動の速度

定数( $1.16 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ )が、望まないタングステン酸伝導帯への逆電子移動の速度定数( $1.02 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ )より 10 倍以上速いことが分かった。

Fig. 3 中で(1)で示した順方向の電子移動は、タングステン酸伝導帯中の電子の過渡的な近赤外吸収の変化から実証した。(3)で示した逆電子移動の速度は、マーカスの電子移動理論に従い、隣り合うチタン酸ナノシートとタングステン酸ナノシートの距離に指数関数的に依存する<sup>3</sup>。ナノシート間距離を精密に制御して電子移動速度を評価した実験から、層間距離が 2.32 nm を超えると電子移動の速度定数は 0 になることが分かった。最終的にチタン酸伝導帯に到達した電子が  $\text{Pt}(\text{terpy})$  に移動(Fig. 3 の(2))し、水を還元して水素を定常的に生成することを実証し、ヘテロ積層体中でのベクトル的な光誘起電子移動を結論する。

## 参考文献

1. Q. Wang, *et al*, *Nat. Mater.*, **2016**, 15, 611.
2. F. Kishimoto, *et al*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **in press**.
3. F. Kishimoto, *et al*, *Chem. Lett.*, **2016**, 45, 1111.

\*岸本史直, kfuminao@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

きしもとふみなお・もちづきだい・つばきしゅんたろう・わだゆうじ

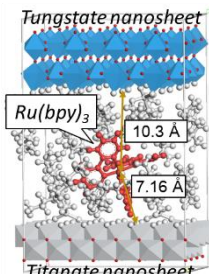


Fig. 2 Simulated structure of  $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$  intercalated alternate stacked structure.

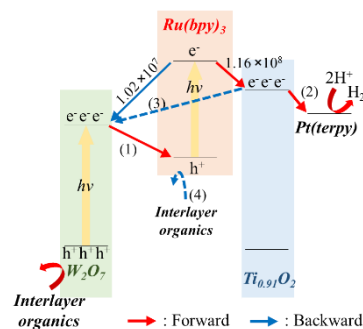


Fig. 3 Overall forward and backward electron transfer reactions in the alternate-stacked structure.

## 1. 緒言

ゼオライト YNU-5 は、8-ring のストレートチャンネルと 8-ring および 12-ring からなる3次元細孔の2つの独立した細孔構造を有する新規アルミノシリケート型ゼオライト [1]で、最近IZAより YFI の FTC コードが与えられた。YNU-5 では、ポスト処理によって Si/Al 値を 9~350 の範囲で任意に変えることができる。本発表では、焼成した YNU-5 をアンモニウムイオン交換及び酸処理した試料について、結晶構造と構造安定性との関係を調べたので報告する。

## 2. サンプル調製

ゼオライト YNU-5 の合成は既報に記される手順にて行った。予め 550℃で焼成を行ったのち、以下の3種類の処理を行った。Sample-A: 1.5 g の YNU-5 を硝酸アンモニウム 3 g と蒸留水 75 mL からなる水溶液に加え、80℃、24 h の条件でアンモニウムイオン交換した。Sample-B: 1.0 g の YNU-5 を 4M 硝酸水溶液 30 mL に加え、80℃、2 h の静置条件で酸処理した。Sample-C: 1.0 g の YNU-5 に対して 13.4 M の硝酸 30 mL を加えて、還流条件(オイルバス温度 130℃, 24 h)で硝酸処理を行った。ICP 分析から、各試料の元素比は大凡以下のように求まった。

焼成試料: Si/Al = 9.0, K/Al < 0.52, Na/Al < 0.12

Sample-A: Si/Al = 9.3, K/Al < 0.03, Na/Al < 0.03

Sample-B: Si/Al = 39.5, K/Al < 0.3, Na/Al < 0.2

Sample-C: Si/Al = 304, K, Na の検出量はごく僅か

## 3. 固体 NMR 分析

<sup>27</sup>Al NMR 測定から、Sample-A では 55.8 ppm に4配位 Al のピークが1つだけ観測された。Sample-B では、51.7 & 55.4 ppm の2つの4配位 Al のピークおよび-0.3 ppm に6配位 Al の小さなピークが1つ観測された。Sample-C では、51.2 & 55.2 ppm の2つの4配位 Al のピークが観測された。焼成した YNU-5 では、57 ppm と 0 ppm にややブロードなピークが1つずつ観測される。このことから、アンモニアイオン交換により6配位 Al は除去され、Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>イオンはほぼ全て NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンと交換したと考えられる。また 4M 硝酸水溶液による酸処理では、脱 Al が起こり6配位 Al は残っていた。Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>イオンは部分的に H<sup>+</sup>へ交換していると推測される。一方、還流酸処理した場合、残存する Al は全て4配位構造で、Na<sup>+</sup>/K<sup>+</sup>イオンの量はごく僅かなことから、高シリカ型構造に変化したと推測される。

次に <sup>29</sup>Si NMR 測定から、Sample-A では3種類の Q<sup>4</sup>構造を観測したのに対して、Sample-B および Sample-C で

は Q<sup>4</sup>(0Al)および Q<sup>3</sup>(0Al)に帰属できるスペクトルを観測した(図 1)。また同じ酸処理でも還流法では、Q<sup>3</sup>(0Al)ピークの Q<sup>4</sup>(0Al)に対する相対強度が約 32%小さかった。

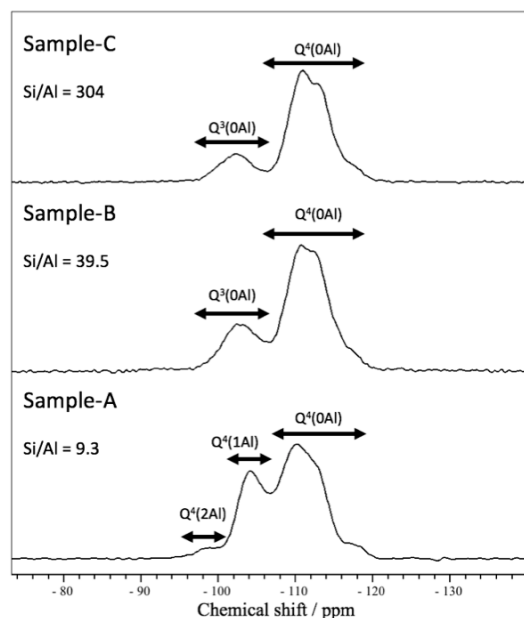


図1. Sample-A~C の <sup>29</sup>Si DDMAS NMR スペクトル。

## 3. 粉末 X 線構造解析

Sample-A と Sample-C を焼成したところ、結晶性はかなり維持されていたが、Sample-B では大幅な結晶性の低下が確認された。Sample-A では元々あった K<sup>+</sup>サイトが NH<sub>4</sub><sup>+</sup>イオンに置換されていることを確認した。また Sample-B では、占有率が 1 未満となる T サイトが複数あり、全体の T 原子の欠損量は 10%弱と見積もられた。この欠損量は、Si/Al = 9.0→39.5 の変化にほぼ対応する。つまり、酸処理による脱 Al で、空格子点となる T サイトが形成されたと推定される。焼成による結晶性の低下は、この空格子点が主な原因であると考えられる。Sample-C では、ストレートチャンネル内で K<sup>+</sup>イオンの残存が確認された。しかし、骨格 T サイトの欠損は確認できなかった。このことから、還流酸処理では既報の YNU-2[2]に似て、脱離した、もしくは余剰の Si 原子が移動して、脱 Al して空格子点となっている T サイトを一部埋めていると考えられる。

## 参考文献

[1] N. Nakazawa *et al.*, *JACS*, **139**, 7989 (2017).

[2] Y. Koyama *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1042 (2008).

\*池田卓史 takuji-ikeda@aist.go.jp ; いけだたくじ・よしだゆか・なかざわなおと・いながきさとし・くぼたよしひろ