

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19H01872

研究課題名(和文)CHA型ゼオライトの水素同位体吸脱着特性の解明と膜化による同位体分離材料への応用

研究課題名(英文)Study on the Sorption Ability of Hydrogen Isotopes in CHA-Type Zeolite and the Preparation of Zeolite Membran

研究代表者

田口 明 (Taguchi, Akira)

富山大学・学術研究部理学系・講師

研究者番号：40401799

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,600,000円

研究成果の概要(和文)：気体状水素同位体の分離において、Na-CHAやK-CHA型ゼオライトが、約200Kにおいて、D₂/H₂分離係数約1.10を示すことを見出した。この結果は、CHA型ゼオライトが新たな同位体分離材料として有望であることを示唆している。

また、Na⁺やK⁺を対力チオンに持つCHAゼオライトなどは200 K付近でH₂、D₂を吸着することを見出した。このような特異的な水素吸着が、低温領域における同位体分離能の発現に寄与しているものと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

医薬品、半導体材料、電子材料の製造等において、重水素の需要が拡大される中、環境負荷の小さい重水素の分離、生成技術の確立が求められている。本研究で見出した8員環(Si8O8)細孔を有するCHA型ゼオライトの同位体分離能は、今後の分離材料の設計と開発に貢献するものとする。また、本研究で考案した水素同位体の昇温吸着測定は、従来と異なる水素同位体吸着能に関する知見を与え、材料開発は基より、同位体分離能の評価に応用出来ると考える。

研究成果の概要(英文)：The hydrogen isotope separation ability of chabazite (CHA) and Linde Type A (LTA) zeolites, both of which possess an eight-membered ring (Si₈O₈), were investigated. The D₂/H₂ separation factor (SD₂/H₂) evaluated using thermal desorption spectroscopy (TDS) at an adsorption temperature of 201 K was about 1.10 for Na-CHA and K-CHA, while that for LTA(3A) was 1.00 for LTA (3A). This indicates that the CHA-type zeolite is expected to be an effective adsorbent for hydrogen isotope separation.

In this study, the thermal adsorption spectroscopy (TAS) has been developed. By the TAS study from 77 to 273 K, it was found that the Na-, Ca- and K-CHA zeolites adsorb hydrogen (H₂ and D₂) at around 200 K. In contrast, other adsorbent such as LTA(4A), active carbon or Ni-MOF-74 did not demonstrate any hydrogen uptake at higher than about 100 K. Such an intrinsic adsorption of hydrogen in CHA-type zeolites appears to be closely related to the large separation factor observed in TDS study.

研究分野：多孔体材料

キーワード：水素同位体 同位体分離 ゼオライト

1. 研究開始当初の背景

水素同位体の分離は、核融合炉燃料サイクルにおける水素同位体の分離・精製のほか、廉価な重水素の製造などへの応用が期待できる。水素同位体の分離法として、硫化水素 (H₂S) を用いる Girdler-Sulfide 法や液体水素温度 (約 20K) における深冷蒸溜法が知られている。しかしながら、これらの手法は安全面やコスト面に課題があり、簡便かつ安価な新しい分離法の開発が望まれている。

ゼオライト(一般式: (M^I, M^{II}_{1/2})_m(Al_mSi_nO_{2(m+n)} · xH₂O (n ≥ m)) は結晶構造に起因する特徴的な細孔構造により、触媒材料、イオン交換材料、吸着材料など、幅広い分野で利用されている。図 1 に例として、LTA 型および CHA 型ゼオライトのワイヤースケルトン骨格構造を示した。この構造図では、頂点に Si 原子が、ワイヤの中央に O 原子が位置する。両ゼオライトとも Si₈O₈ からなる 8 員環細孔を有するが、Si-O-Si (Al) の結合角により CHA 型の細孔径は 0.38 × 0.38 nm, LTA 型では 0.41 × 0.41 nm に変化する。このようなサブナノメートルの細孔は、H₂ (0.289 nm), D₂ (0.269) の分子径とほぼ等しく [1], 分子篩いによる同位体分離への応用が示唆される。実際にこれまで、LTA 型 [2] や MOR 型 (細孔径: 7.0 × 6.5 nm) [3] の水素同位体分離が報告されている。また、報告者も CHA 型ゼオライトが約 201 K で Na-CHA と K-CHA がそれぞれ、D₂/H₂ 分離係数が 1.15, 1.06 を示すことを報告している (図 3, [4])。

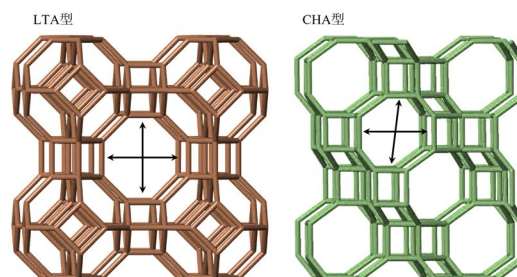


図 1 LTA 型および CHA 型ゼオライトのワイヤースケルトン骨格構造図

近年、水素同位体分離材料の開発は目覚ましく、特に金属イオンと有機配位子から成る多孔質の無機-有機複合体 (MOF, COF) について、水素同位体分離に関する研究が多数報告されている [5]。これら MOF, COF はゼオライトと比較して、高い分離係数 (例えば、~21.9, 25 K [6]) を示すものの、分離温度はおよそ 20~77 K 以下である。これに対し、ゼオライトは上述した LTA では 170 K [2], MOR では 194 K [3] など、従来 (20~77 K) よりも高い温度領域で同位体分離能が発現する。また、加圧下 (0.19 MPa) であるものの、Cs-CHA による H₂-D₂ 混合ガスのカラム分離 (破過曲線) が報告されている [7]。これらの研究例から、ゼオライトは同位体分離温度の高温化に有望であることが伺える。

2. 研究の目的

同位体分離は低温ほど有利であるが、実用化されている気体状水素の同位体分離は液体水素温度 (約 20 K) における深冷蒸溜法のみである。室温に近い、より高い温度で分離可能な新しい水素同位体の分離材料の開発が望まれている。上述した通り、いくつかのゼオライトは高温域 (77 K 以上) において同位体分離能を有することが報告されている。本研究ではゼオライトが有するマイクロ孔に着目し、分子ふるい的な水素同位体分離材料の開発を目指す。具体的には 0.38 × 0.38 nm の細孔を有する CHA 型ゼオライトに着目し、その合成と物性評価、水素同位体 (H₂, D₂) の吸脱着特性、H₂-D₂ 分離特性の評価、ならびにより実用的な分離技術である膜分離を目指し、ゼオライト膜の作成を検討した。

3. 研究の方法

吸着材

CHA 型ゼオライトは FAU 型ゼオライト (H-Y, 15 g) を出発原料に用い、7.0 wt% の KOH 水溶液とよく混合し、110 °C, 4 日間の水熱処理を行い、ろ過、水洗、乾燥後、600 °C で 3 h 焼成して合成した (K-CHA と略記する)。続いて、K-CHA (1.5 g) に対して、NaOH 水溶液 (0.5 M), Ca(OH)₂ 水溶液 (0.005 M), あるいは CsOH 水溶液 (0.5 M) 5 mL を用い、110 °C で 24 h 水熱処理を行い、イオン交換を行った。イオン交換操作は 3 度繰り返す、ろ過、水洗、乾燥後に 600 °C, 3h 焼成し、それぞれ Na-CHA, Ca-CHA, Cs-CHA を得た。

比較として、市販の LTA 型ゼオライト (LTA(4A)), 活性炭 (Merck), および Ni-MOF-74 を用いた。Ni-MOF-74 は Xie らの手法を参考に、Ni(NO₃)₃·6H₂O, 2,5-ジヒドロキシ安息香酸, ジメチルホルムアミド, エタノールの混合水溶液を 80 °C, 12 h 水熱処理を行い合成した [8]。

昇温吸脱着測定

図 2 に本研究で用いた定容積真空装置の模式図を示した。本装置は質量分析計とターボ分子ポンプを有する。

昇温脱着 (TDS) 実験は、次の手順で行った。石英製試料管に、試料 (約 1.0 g) を導入し、350 °C で脱水、排気した後、試料部を所定温度 (T_{ad} = 77, 201, 250, 273 K) に保持した。別途、定容積部に単成分の H₂, D₂ ガス, あるいは H₂-D₂ (50.7/49.3, vol/vol) 混合ガスを調整し、試料部にガスを導入した。0.5 h 保持した後、201, 250, 273 K では 77 K に急冷し、未吸着ガスを

排気した。系内を 5×10^{-5} Pa 以下まで排気後、液体窒素、水、エタノール混合寒剤の溶解による温度上昇とともに脱着する H_2 , D_2 を質量分析計を用いて定量した。分離係数 (S_{D_2/H_2}) は次式から算出した。

$$S_{D_2/H_2} = \frac{(x_{D_2}/x_{H_2})}{(y_{D_2}/y_{H_2})} = \frac{x_{D_2} \cdot y_{H_2}}{x_{H_2} \cdot y_{D_2}}$$

ここで、 x, y はそれぞれ吸着ガスと気相ガスの H_2, D_2 モル分率である。

昇温吸着 (TAS) 実験は、次の手順で行った。試料を TDS と同様に前処理した後、液体窒素、水、エタノール混合寒剤で冷却 (77 K) した。別途、定容積部に単成分の H_2, D_2 ガスを調整した後、試料部にガスを導入した。その後、系内の圧力の変化を、寒剤の溶解による温度上昇に対して測定した。昇温速度は約 0.3~0.03 K/min に相当する。また、He ガスを用いて同様の吸着実験を行い、バックグラウンドとした。

物性評価

合成した試料は、XRD, FE-SEM, EDS, 固体 MAS NMR (JEOL, JNM-ECX500) 等を用いて生成を確認した。ガス吸着等温線は Autosorb-iQ (Anton Paar QuantaTech) を用いて測定した。試料の前処理温度は 350 °C, 3 h とした。測定は、液体窒素温度 (77 K) の他、極低温温度コントローラ (CryoSync, Anton Paar QuantaTech) を使用して、87~110 K の温度で行った。

4. 研究成果

CHA 型ゼオライト合成と物性評価

K-CHA, およびイオン交換した Na-CHA, Ca-CHA, Cs-CHA は XRD 測定から CHA 型ゼオライトの生成を確認した。また、 ^{29}Si および ^{27}Al MAS NMR 測定から骨格外 Al が無いこと、ゼオライト構造の崩壊などが無いことを確認した。

各試料の組成式、 N_2 吸着により決定した各試料の表面積と、1 nm 以下の細孔容積を表 1 にまとめた。ここで、組成式は EDS 測定から決定した。イオン交換後の試料では Na^+ , Ca^{2+} , Cs^+ の存在が確認され、イオン交換が行われていることが確認出来た。しかしながら、イオン交換後にも K^+ が確認され、交換されない K^+ の存在が示唆された。また、Ca-CHA を除いて表面積、細孔容積は非常に低い値であった。これは CHA 型構造と対カチオンによる N_2 分子篩いによるものと考えられる。

昇温脱着

図 3 に、例として $T_{ad.}=250$ K において H_2 - D_2 混合ガスを用いた昇温脱着 (TDS) スペクトルを示した。脱着温度は Ca-CHA, K-CHA, Na-CHA の順に高温側にシフトし、対カチオンの影響が示唆された。また、興味深いことに、 D_2 の脱着は H_2 より低温側で観察され、ピーク温度は H_2 より 2~5 K ほど低温側に観察された。Anil Kumar らは Rho ゼオライトにおける H_2 と D_2 の拡散速度について検討し、100 K 以上では H_2 が D_2 よりも拡散速度が早いことを報告している [9]。図 3 に示した様に、100 K 以上の昇温過程において D_2 が H_2 より低温で脱着する現象は、 H_2 と D_2 の拡散速度では説明されず、新たな分離作用の発現が示唆される。この現象について、後述する昇温吸着測定を利用し、今後継続して検討していく。

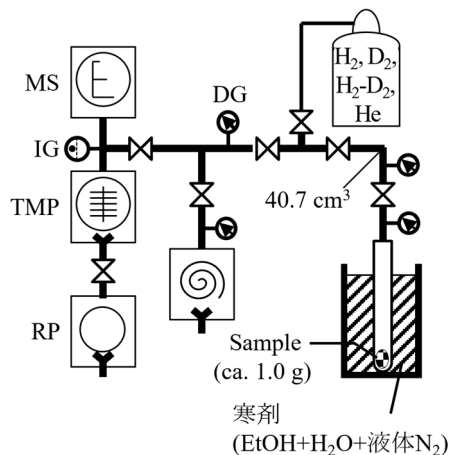


図 2 定容積真空装置の模式図

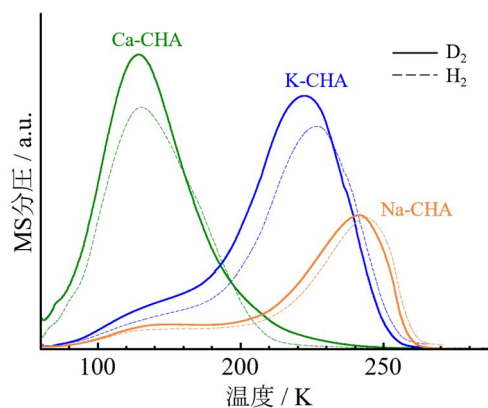


図 3 250 K ($T_{ad.}$) で吸着した H_2 - D_2 混合ガスの昇温脱着 MS スペクトル

表 1 本研究で用いた吸着材の組成式、および表面積と細孔容積

	組成式(EDS)*	表面積 /m ² ·g ⁻¹	細孔容積** /cm ³ ·g ⁻¹
K-CHA	K _{10.8} [Al _{10.4} Si _{25.6} O ₇₂]	18.5	3.871×10 ⁻³
Na-CHA	(Na _{3.5} K _{7.2})[Al _{10.7} Si _{25.3} O ₇₂]	20.7	4.191×10 ⁻³
Ca-CHA	(Ca _{3.1} K _{5.8})[Al _{10.2} Si _{25.8} O ₇₂]	453.2	0.163
Cs-CHA	(Cs _{7.8} K _{2.4})[Al _{10.8} Si _{25.2} O ₇₂]	27.0	N.A.
LTA(4A)	(Na _{5.8} K _{5.9})[Al _{11.9} Si _{12.1} O ₄₈]	N.A.	N.A.
Ni-MOF-74		976.2	0.340
ActiveCarbon	(Merck社)	926.6	0.302

* H₂O省略, ** 細孔径1.0 nm以下

図4にK-, Ca-, Na-CHA, およびLTA(3A)について, 77, 201, 250, 273 K ($T_{ad.}$) に対する分離係数の変化を示した。LTA(3A)では, $T_{ad.}$ の上昇に伴い, 分離係数の減少が認められる。これに対し, CHA型では201 Kで最も高い分離係数を示した。CHA型ゼオライトはLTA型と比較して, 高温域において同位体分離能が発現することが明らかである。なお, Cs-CHAでは $T_{ad.}=77$ Kにおいて, 分離係数 3.3 ± 0.2 が得られている。今後, より高い温度における分離係数を明らかにする。

昇温吸着測定

図5に例として, LTA(4A)について H_2 および He ガスを用いた昇温吸着実験における圧力, および温度の経時変化を示した。ここで温度は, 試料管外で測定している。 H_2 を導入後, 系内の圧力は約 0.2 kPa でほぼ一定となり, 吸着平衡にあると考えられる。温度の上昇と共に, 約 80 K から圧力上昇が観察され, 約 175 K 以上で約 5.1 kPa に達し, その後はほぼ一定であった。一方, He 導入時には圧力は一定にならず, 徐々に上昇した。図5では約 125 K において, 約 5.1 kPa に達し, その後はほぼ一定であった。測定中の温度変化を図5に示した。なお, 測定中の温度変化は, 図に示す様によく再現できることを確認している。また, 昇温速度は 200 K 以下では約 0.3 K/min, 225 K 以上では約 0.03 K/min であった。別途, 試料管内の温度測定も試みたが, 試料管内外で温度差は最大で 10 K であった。

昇温吸着実験で得られた圧力変化について He の圧力変化を減じた差スペクトル(TAS)を図6に示した。図6に例示したLTA(4A)のTASでは, 約 90 K 付近に圧力の最低値が観察されたが, その後, 圧力は上昇し, 約 175 K 以上でほぼ一定になった。同様の検討は D_2 を用いても行った。得られたTASを図6に示した。 H_2 の圧力変化と同様に, D_2 においても約 175 K 以上でほぼ一定となった。また, 活性炭, Ni-MOF-74 においても 150 K 以下に圧力上昇が観察されるのみであった。これに対し, CHA型ゼオライトでは 77 K から緩やかな圧力上昇の後, 150 K 付近から圧力減少が生じ, 約 200 K 以上で再び圧力増加が観察される。このような圧力減少ピークは Na-, K-, Ca-CHA において観察された。 H_2 の吸着ピークは K-CHA (189 K), Ca-CHA (199 K), Na-CHA (205 K) で観察され, 対カチオンの影響が示唆された。また, D_2 の吸着ピーク温度は H_2 より 3~10 K 低温であった。このことから, 図3に示したCHA型の高温度域(200 K 付近)における水素同位体分離能の発現は, 特異的な水素吸着能に起因することが示唆される。表2に圧力減少から得られる H_2 , D_2 の吸着量をまとめた。これらの吸着量は, CHA型ゼオライトの細孔(ケージ)あたり 0.01 個程度に相当し, 吸着量は極めて低いことが伺える[10]。なお, Cs-CHA では図6と異なるTASが得られている。

H_2, D_2 吸着熱測定

吸着等温線から, 水素同位体の吸着熱 ($-\Delta H_{ads.}$) の測定を試みた。しかしながら, CHA型の H_2, D_2 吸着量は低く, K-CHA は明瞭な吸着等温線が得られなかった。

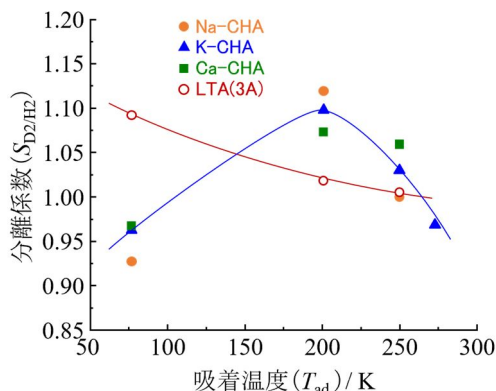


図4 各ゼオライトの吸着温度 ($T_{ad.}$) による D_2/H_2 分離係数の変化

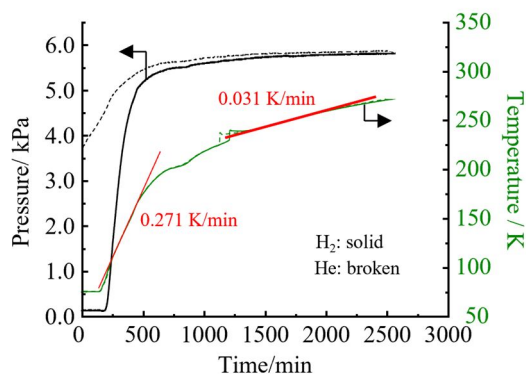


図5 LTA(4A)における H_2, He 圧力と温度の経時変化[10]

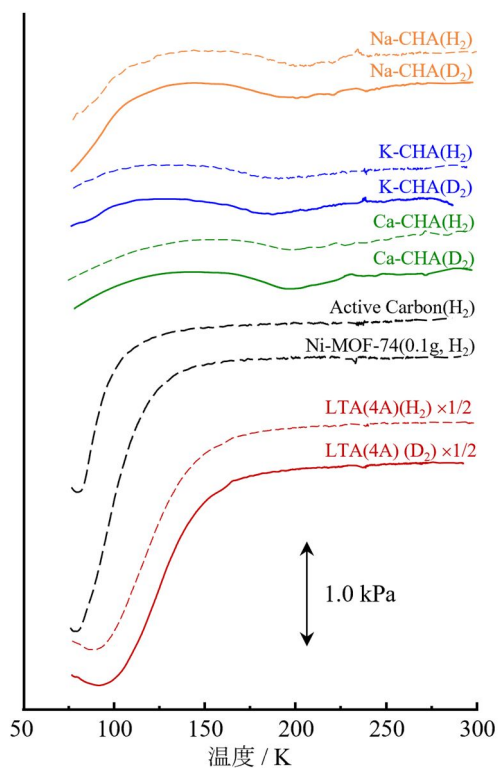


図6 H_2, D_2 単成分ガスの昇温脱着(TAS)スペクトル[10]

77 から 110 K で測定した吸着等温線と吸着量から Clausius-Clapeyron の式を用いて算出した H₂ 吸着熱は Ca-CHA と Na-CHA について、それぞれ約 7.82, 3.75 kJ/mol, D₂ はそれぞれ 7.60, 3.85 kJ/mol であった。これらの値は、同様に測定した FAU (H-Y) の H₂ (約 4.21 kJ/mol), D₂ (4.96) とほぼ同程度であった。また、いずれの試料においても D₂ の吸着熱は H₂ よりも大きい値が得られてた。しかしながら,CHA 型ゼオライトで得られた吸着熱は,およそ 10 kJ/mol よりも低く, 化学親和的吸着を示す Ni-MOF-74 (12.5(H₂), 13.8(D₂) kJ/mol, [11]) や Cu(I)-MFU-4l (32.7±0.3(H₂), 35.0±0.3(D₂) kJ/mol, [12]) よりも明らかに小さい。このことから,CHA 型ゼオライトの H₂, D₂ 吸着では, 速度論的量子篩いが発現していることが示唆される。

ゼオライト膜の作成

本研究では CHA 型ゼオライト膜の作成を検討した。ゼオライト膜は CHA 型構造を有する SSZ-13 を種結晶に用い, 水熱反応による結晶成長を試みた。

コロイダルシリカ (Ludox HS-30), アルミン酸ナトリウム, 水酸化トリメチルアダマンチルアンモニウム (OSDA), 水酸化ナトリウム混合水溶液を出発原料 (原料組成比, 1.0 SiO₂: 0.1 Al₂O₃: 0.2 OSDA: 0.2 NaOH: 44.0 H₂O) に用い, 160 °C, 10 日間の水熱合成で調製した SSZ-13 (粒子径: 約 500 nm) を種結晶とした。SSZ-13 (0.060 g) をエタノール 2.70 mL に超音波分散し, 0.5 mL を多孔質アルミナ (AZP50 (気孔径, 50 μm), アスザック (株)) に塗布した後, 110 °C で乾燥, 450 °C で焼成した。得られたアルミナ基板を, 上述した SSZ-13 合成溶液に浸漬し, 160 °C, 6 日間, 水熱処理を行い, 水洗, 焼成 (600 °C, 3 h) した。得られたゼオライト膜の断面の SEM 写真を図 7 に示した。

約 50 μm の粒子間細孔が存在するゼオライト成膜前の基板断面と比較し, 成膜後は緻密なゼオライト層が観察された。ゼオライト層については, 膜および剥離した粉末試料の XRD 測定から CHA 型構造を有することを確認している。しかしながら, 本手法で調製したゼオライト膜は容易に剥離する。今後, 継続して支持体細孔内へのゼオライト結晶成長法を探索する。

本研究では水素同位体分離能を有する CHA 型ゼオライトに着目し, 同位体分離能の評価, 吸脱着挙動の解明を検討した。図 3, 6 から明らかのように, 水素同位体の吸脱着温度, および H₂, D₂ 選択性には, 対カチオンの影響が強く示唆される。これらゼオライト構造と組成, 対カチオンの影響と, 同位体分離温度のさらなる高温化については, 今後さらに継続して検討する。また, CHA 型ゼオライト膜については, 構造転換法を応用した成膜法を検討している。

引用文献

- [1] J. M. Salazar et al., Int. J. Hydro. Ener., 42, 13099 (2017).
- [2] K. Kotoh et al., Fus. Eng. Des. 88 (2013) 2366.
- [3] Y. Kawamura et al., Fus. Eng. Des. 88 (2013) 2255.
- [4] A. Taguchi et al., Fusion Sci. Technol., 76, 314 (2020).
- [5] 田口 明, 触媒, 63 (2021) 241.
- [6] J. Ha et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 14 (2022) 30946.
- [7] A. J. W. Physick et al., Chem. Eng. J. 288 (2016) 161.
- [8] S. Xie et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 12 (2020) 48476.
- [9] A. V. Anil Kumar et al., J. Phys. Chem. B 110 (2006) 16666.
- [10] A. Taguchi et al., Fusion Sci. Technol., in press.
- [11] S. A. FitzGerald et al., J. Am. Chem. Soc., 135 (2013) 9458.
- [12] J. Y. Kim et al., J. Am. Chem. Soc., 139, (2017) 15135.

表2 TASで観察されるH₂, D₂の吸着量

	H ₂ /μmol·g ⁻¹	D ₂ /μmol·g ⁻¹
K-CHA	9.29	10.07
Na-CHA	8.71	8.98
Ca-CHA	6.27	10.08

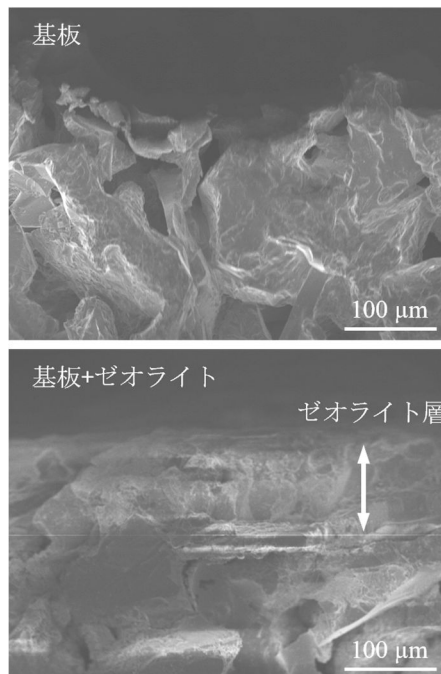


図 7 SSZ-13 ゼオライト膜の成膜前後の断面 SEM 写真

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Taguchi Akira, Nakamori Takumi, Yoneyama Yuki, Sugiyama Takahiko, Tanaka Masahiro, Kotoh Kenji, Tachibana Yu, Suzuki Tatsuya	4. 巻 -
2. 論文標題 Hydrogen Isotope (H2 and D2) Sorption Study of CHA-Type Zeolites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Fusion Science and Technology	6. 最初と最後の頁 1~7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1080/15361055.2020.1711853	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akira Taguchi, Yuki Yoneyama	4. 巻 38
2. 論文標題 Catalytic methane decomposition over iron grains with and without Fe3C prepared via an ex situ process	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center, University of Toyama	6. 最初と最後の頁 19-24
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 田口 明	4. 巻 63
2. 論文標題 多孔体材料による同位体の分離	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 触媒	6. 最初と最後の頁 241-247
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 田口 明, 中森拓実
2. 発表標題 CHA型ゼオライトの水素同位体分離特性の評価
3. 学会等名 第35回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田口 明, 濱島遥加, 中森拓実, 米山優紀
2. 発表標題 CHA型ゼオライトの水素昇温吸着測定と同位体分離
3. 学会等名 第36回ゼオライト研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田口 明, 中森拓実, 米山優紀
2. 発表標題 C20 (富山大水素研セ) 田口 明・濱島遥加・中森拓実・米山優紀チャバサイト型ゼオライトの水素同位体吸着 挙動と吸着熱
3. 学会等名 第14回核融合エネルギー連合講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	近江 靖則 (Oumi Yasunori) (50313713)	岐阜大学・高等研究院・准教授 (13701)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------