

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：13201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2019

課題番号：16K06935

研究課題名(和文) 8員環ゼオライトとリン酸アルミニウム類縁化合物の水素同位体分離特性の評価

研究課題名(英文) Evaluation of Hydrogen Isotope Separation Property of Zeolites with 8-Membered Ring

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では8員環細孔を有するCHA型ゼオライトの水素吸脱着特性、および水素同位体分離能の評価を検討した。Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>を対カチオンとするCHA型ゼオライトを構造転換法、およびイオン交換により合成した。H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>混合ガスを用いた吸脱着測定からD<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>分離係数を求めたところ、201Kにおいて、Na-CHA (1.15)、K-CHA (1.11)、Ca-CHA (1.06) が得られた。これは、従来の水素同位体分離材料として検討されてきたLTA (3A) と比較 (1.08) して高い値であり、CHA型ゼオライトの有効性を見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

重水素、トリチウムの分離は、核融合炉燃料サイクルにおけるトリチウムの分離、精製のほか、高純度水素やD<sub>2</sub>の生産による医療分野への貢献、あるいは今後大量に生産、消費される「水素社会」の水素ガスから重水素、トリチウム成分の回収などへの応用が期待できる。水素同位体分離は低温ほど有利であるが、本研究ではH<sub>2</sub>、D<sub>2</sub>の吸脱着測定から201Kにおいて、CHA型ゼオライトが水素同位体の分離に有望であることを見いだした。

研究成果の概要(英文)：The CHA type zeolite with potassium (K<sup>+</sup>) as counter cation was prepared by the hydrothermal conversion method from a mixture of H-Y zeolite (FAU) and KOH aqueous solution. X-ray diffraction studies revealed that K-CHA was successfully synthesized. Subsequently, K-CHA was ion-exchanged with Na<sup>+</sup> or Ca<sup>2+</sup> using aqueous solution of NaOH or Ca(OH)<sub>2</sub>, respectively. Using H<sub>2</sub> and D<sub>2</sub> single- and mixed-gases, the sorption ability over K-CHA, Na-CHA and Ca-CHA as well as LTA(3A) and FAU, at 77, 201 and 250 K was investigated. The order of pore diameter was found as to FAU > Ca-CHA > (K-CHA, Na-CHA and LTA(3A)). The adsorption amounts of D<sub>2</sub> over zeolites were larger than that of H<sub>2</sub> at the sorption temperature studied. Higher the sorption temperature, the CHA-type zeolite with smaller crystallographic pore became superior in D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> selectivity rather than LTA(3A) or FAU, suggesting the pore size dependence for hydrogen isotope separation.

研究分野：多孔体材料

キーワード：ゼオライト 吸着 同位体分離 トリチウム

## 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。水素同位体の分離はこれまで、硫化水素(H<sub>2</sub>S)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が、安全面やコスト面に課題があり、簡便かつ安価な分離法の開発が望まれている。

ゼオライト(一般式:  $(M^I, M^{II})_m(Al_mSi_nO_{2(m+n)}) \cdot xH_2O$  ( $n \geq m$ )) 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、水素同位体の分子篩いが報告されている LTA 型[1]および本研究で検討した CHA 型ゼオライトのワイヤーフレーム骨格構造を示した(単位格子ではない)。この構造図では、頂点に Si 原子が、ワイヤーの中央に O 原子が位置して、Si-O-Si 結合を形成する。両ゼオライトとも 8 員環(Si<sub>8</sub>O<sub>8</sub>)からなる細孔を有するが、Si-O-Si(Al) 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。

ゼオライトの分子篩いに着目した水素同位体の分離は、LTA 型[1]や MOR 型(細孔径: 7.0×6.5 nm)[2]などが報告されている。これらの報告例では液体窒素温度(77 K)からそれぞれ約 170, 194 K で分子篩い型の水素同位体分離が報告されている。したがって、細孔径の小さい CHA 型を用いれば、より高い温度における水素同位体の分離が可能であることが期待できる。

また、CHA 型構造は、リン酸アルミニウム(一般式:  $Al^{III}P^{V}O_4 \cdot xH_2O$ )を構成成分としても天然に産出あるいは人工合成することが出来る(ゼオライト類縁化合物, 以下 AIPO)[3]。ゼオライトの SiO<sub>4</sub>, Si(OH)O<sub>3</sub> 結合と比較して AIPO の AlO<sub>4</sub>, PO<sub>4</sub> の有効原子間距離は短いことから、AIPO の細孔径は約 0.37×0.37 nm と報告されている。

[研究動向, 位置づけ, および着想に至った経緯]

## 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同位体の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。したがって、室温に近い、より高い温度で実現可能な新しい水素同位体分離材料と技術の開発が望まれている。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(H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>)の吸脱着特性、および H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 分離特性の評価を目的とした。

## 3. 研究の方法

本研究では K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>を対カチオンに有する CHA 型ゼオライトを合成した。はじめに K<sup>+</sup>を対カチオンに有する K-CHA の合成を行った。続いて Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>へのイオン交換を行った(それぞれ Na-CHA, Ca-CHA と略記)。得られた K-CHA, Na-CHA, Ca-CHA, および比較として H<sup>+</sup>を有する市販の H-Y ゼオライト(FAU と略記)と、K<sup>+</sup>を有する A ゼオライト(LTA(3A)と略記, 図 1(B))について、N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> および D<sub>2</sub> 吸脱着測定による吸着特性と細孔構造の評価を行った。また、H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 混合ガス(50/50, vol/vol)を用いた吸脱着実験を行い、D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 分離係数を明らかにした。

## 4. 研究成果

### (1) ゼオライトの合成

#### ① CHA 型ゼオライトの合成と構造評価

CHA 型ゼオライトは構造転換法により合成した[4]。H-Y(FAU)ゼオライト(15.0 g)と 6.9 wt% KOH 水溶液(140.7 g)の混合水溶液を 100°C, 96 時間, 水熱処理を行った。XRD ならびに XRF 測定の結果、K<sup>+</sup>イオンを対カチオンとする CHA 型ゼオライトが得られたことが分かった。続いて、K-CHA(1.5 g)に対し 0.5 mol/L の NaOH あるいは 0.01 mol/L の Ca(OH)<sub>2</sub> 水溶液, 5mL を添加し, 100°C, 24 時間の水熱処理を 3 回繰り返すことにより、それぞれ Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>にイオン交換を行った(Na-CHA, Ca-CHA)。

XRD 測定の結果、各試料とも CHA 型ゼオライトに帰属される回折ピークが確認できた。すなわち、イオン交換処理によって Na-CHA, Ca-CHA の構造崩壊は起きなかった。EDS 測定の結果、Na-CHA, Ca-CHA ともそれぞれ Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>が確認できたが、一部交換されない K<sup>+</sup>が認められた。EDS 測定および TG-DTA 測定から各ゼオライトの組成式を表 1 にまとめた。また、表 1 には本研究で比較として用いた H<sup>+</sup>を対カチオンとする H-Y ゼオライト(FAU), K<sup>+</sup>を対カチオンに有する A ゼオライト(LTA(3A))の組成式もまとめた。

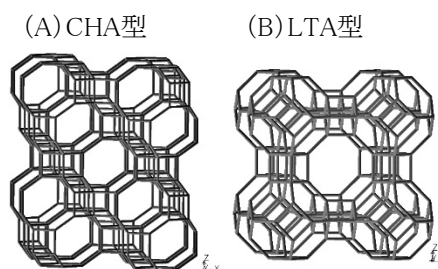


図 1 (A)CHA 型と(B)LTA 型ゼオライトのワイヤーフレーム骨格構造モデル

表1 本研究で用いたゼオライトの組成式

試料	組成式 (EDS, TG-DTA)
FAU	(Na <sub>12.9</sub> H <sub>32.5</sub> )[Si <sub>146.6</sub> Al <sub>45.4</sub> O <sub>384</sub> ]:140H <sub>2</sub> O
K-CHA	K <sub>10.8</sub> [Si <sub>25.6</sub> Al <sub>10.4</sub> O <sub>72</sub> ]:29.5H <sub>2</sub> O
Na-CHA	(Na <sub>3.5</sub> K <sub>7.2</sub> )[Si <sub>25.3</sub> Al <sub>10.7</sub> O <sub>72</sub> ]:28.1H <sub>2</sub> O
Ca-CHA	(Ca <sub>3.1</sub> K <sub>5.8</sub> )[Si <sub>25.8</sub> Al <sub>10.2</sub> O <sub>72</sub> ]:30.7H <sub>2</sub> O
LTA(3A)	(Na <sub>5.8</sub> K <sub>5.9</sub> )[Si <sub>12.1</sub> Al <sub>11.9</sub> O <sub>48</sub> ]:17.4H <sub>2</sub> O

② AIPO-34 の合成

本研究では、アルミノケイ酸塩であるCHA型ゼオライトのほか、リン酸アルミニウム骨格を有するAIPO-34の水素同位体分離能の評価を計画した。モルホリンを構造規定剤に用い、リン酸と水酸化アルミニウムを出発原料としてCHA型構造を有するリン酸アルミニウム(AIPO-34)の合成も検討した[3]。190℃、10日間の水熱合成で得られた生成物のXRD測定の結果、CHA型構造の合成が確認出来た。しかしながら、焼成(500℃)あるいはAr気流中の加熱処理により構造崩壊が生じ、構造規定剤の除去による多孔体化が出来ず、水素同位体分離能の評価に用いることが出来なかった。

(2) ガス吸脱着特性の評価

① N<sub>2</sub>吸着による細孔構造の評価

図2に77Kにおける各ゼオライトのN<sub>2</sub>吸着等温線を示した。Ca-CHAおよびFAUではI型の吸着等温線が得られたが、K-CHA、Na-CHAでは明瞭なN<sub>2</sub>吸着が観察されなかった。BJH法による細孔直径約1nmに相当する、相対圧0.018におけるN<sub>2</sub>吸着量は、FAUとCa-CHAについてそれぞれ0.280、0.158 cm<sup>3</sup>/gと見積もられた。

K-CHA、Na-CHAではLTA(3A)と同様に、細孔内へのN<sub>2</sub>吸着が生じないと考えられる。すなわち、細孔径はN<sub>2</sub>分子径(0.36 nm)よりも小さく、細孔による分子ふるい効果が発現していると考えられる。本研究ではAr吸着(87K、0.336 nm)も検討したが、Na-CHA、K-CHAでは明瞭な吸着等温線は観察されなかった。

② H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>吸脱着特性の評価

図3に77Kにおける各ゼオライトのH<sub>2</sub>およびD<sub>2</sub>の吸着等温線を示した。N<sub>2</sub>吸着と同様に、FAUとCa-CHAではH<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>の吸着が認められたものの、K-CHA、Na-CHA、LTA(3A)では明瞭なH<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>の吸着は確認できなかった。10 kPaにおけるH<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>それぞれの吸着量を表2にまとめた。

続いて、201 Kと250 Kにおいて同様に、水素同位体の吸着等温線を測定した。両温度におけるH<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>の吸着量(10 kPa)は表2にまとめた。Ca-CHA, FAUとも、吸着温度が高くなるにつれて吸着量は大きく減少した。また、LTA(3A)は250 KにおいてほとんどH<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>を吸着しなかった。さらに、表2から、どの温度においてもD<sub>2</sub>の吸着量がH<sub>2</sub>吸着量と比較しても多いことがわかる。D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>吸着量の比は1.0以上であった。

続いて、Ca-CHAとLTA(3A)のH<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>吸着量を、質量分析計を用いた脱着量から算出したところ、201 KにおいてCa-CHAではそれぞれ15.30(H<sub>2</sub>), 17.91(D<sub>2</sub>) mmol/g, LTA(3A)ではそれぞれ15.23(H<sub>2</sub>), 15.49(D<sub>2</sub>) mmol/gが得られた。これらの値は表2に示した吸着量とよく一致している。同様の脱着量の測定は他のゼオライト、および250 Kでも行い、吸着量と脱着量がよく一致していることを確認した。すなわち、脱着実験の精度が確認できるとともに、201 K, 250 KにおいてK-CHA, Na-CHAがH<sub>2</sub>, D<sub>2</sub>を吸着していることが確認できた。

(3) 分離特性の評価

これらの結果を踏まえ、H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>混合ガスを用いた吸脱着測定から、D<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>分離係数の評価を行った。

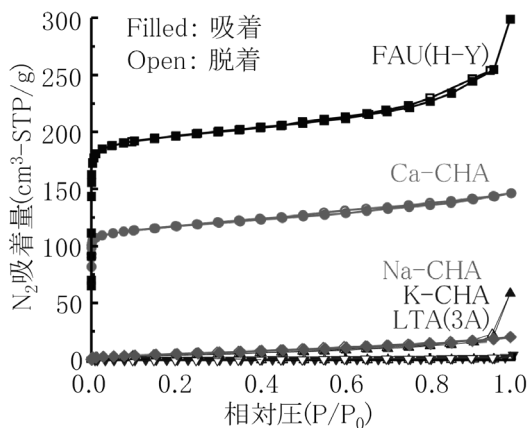


図2 本研究で用いた各ゼオライトのN<sub>2</sub>吸着等温線

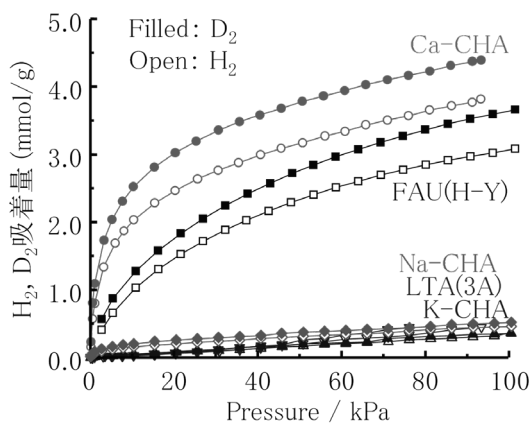


図3 77 KにおけるH<sub>2</sub>およびD<sub>2</sub>吸着等温線

表2 77, 201, 250 Kにおける各ゼオライトのH<sub>2</sub>とD<sub>2</sub>の吸着量およびD<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>比(10 kPa)

	77 K		201 K		250 K		D <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> 比		
	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	77 K	201 K	250 K
K-CHA	41.8	54.1	15.9	18.4	5.68	5.97	1.29	1.16	1.05
Na-CHA	158.8	204.6	12.7	14.3	5.51	6.08	1.29	1.13	1.10
Ca-CHA	2034.3	2526.2	16.4	18.8	5.20	5.28	1.24	1.15	1.02
FAU	1032.1	1279.5	9.7	11.5	4.95	5.05	1.24	1.19	1.02
LTA(3A)	30.7	30.8	7.3	11.1	n.d.	n.d.	1.00	1.52	n.d.

(/10<sup>-3</sup> mmol g<sup>-1</sup>)

あらかじめ 400°C で排気脱水処理を行った試料に、77, 201, 250 K において H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> 混合ガス (50/50, vol./vol.) を 10 kPa 導入した。それぞれの温度で 30 分間保持し水素同位体ガスを吸着した後、77 K ではそのまま、201, 250 K では試料を 77 K に急冷すると同時に、未吸着の気相ガスをターボ分子ポンプで排気した。その後、試料を 77 K から室温まで昇温し、脱着した H<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> ガスを質量分析計で定量した。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<sub>2</sub>, D<sub>2</sub> モル分率である。

図 4 に 77, 201, 250 K における CHA (0.38 × 0.38 nm), LTA (0.41 × 0.41 nm) および FAU (0.71 × 0.71 nm) の細孔径に対する  $S_{D_2/H_2}$  の変化をまとめた。77 K では LTA(3A) において最も高い  $S_{D_2/H_2}$  (1.08) が得られた。一方、K-CHA, Na-CHA, Ca-CHA の  $S_{D_2/H_2}$  は 0.96 ~ 0.98 であった。これに対し、201 K では Na-CHA, K-CHA において、それぞれ 1.15, 1.06 が得られ、LTA(3A) (1.08) と比較して高い  $S_{D_2/H_2}$  が得られた。より高い温度である 205 K においても Ca-CHA, K-CHA が LTA(3A) より高い  $S_{D_2/H_2}$  を示した。これらの結果から、LTA 型 (0.41 × 0.41 nm) よりも細孔径の小さい CHA 型 (0.38 × 0.38 nm) が、約 200 K において水素同位体分離能を発現することが明らかとなった。特に、Na-CHA が最も有望であると考えられる。

これらの結果から水素同位体の分離に向けて、CHA 型が有効であることが示唆される。本研究では対カチオン (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>) の影響を考慮しておらず、継続して検討を行う。

#### 参考文献

- [1] K. Kotoh, K. Kimura, Y. Nakamura, K. Kudo, "Hydrogen Isotope Separation Using Molecular Sieve of Synthetic Zeolite 3A," *Fus. Sci. Tech.*, **54**, 419 (2008).
- [2] Y. Kawamura, Y. Onishi, K. Okuno, T. Yamanishi, "Hydrogen Isotope Separation Capability of Low Temperature Mordenite Column for Gas Chromatograph," *Fus. Eng. Des.*, **83**, 1384 (2008).
- [3] L. Marchese, A. Frache, E. Gianotti, G. Martra, M. Causà, S. Coluccia, "ALPO-34 and SAPO-34 synthesized by using morpholine as templating agent. FTIR and FT-Raman studies of the host-guest and guest-guest interactions within the zeolitic framework," *Micropor. Mesopor. Mat.*, **30**, 145 (1999).
- [4] M. Bourgogne, J.-L. Guth, R. Wwy, "Process for the Preparation of Synthetic Zeolites, and Zeolites Obtained by Said Process," U.S. Patent 4,503,024, March 5, 1985.

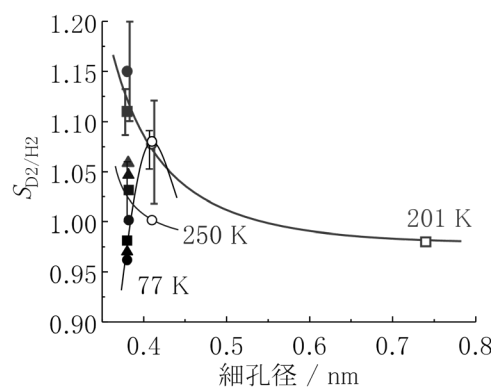


図 4 77, 201, 250 K におけるゼオライト細孔径による分離係数 ( $S_{D_2/H_2}$ ) の変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Akira Taguchi, Takumi Nakamaori, Yuki Yoneyama	4. 巻 37
2. 論文標題 Synthesis and Structural Change of CHA Type Zeolite in the Repeated Seed-Growth Synthesis	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Annual Report of Hydrogen Isotope Research Center, Organization for Promotion of Research, University of Toyama	6. 最初と最後の頁 29-38
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 3件）

1. 発表者名 Akira Taguchi, Takumi Nakamori, Yuki Yoneyama, Takahiko Sugiyama, Masahiro Tanaka, Kenji Kotoh, Yu Tachibana, Tatsuya Suzuki
2. 発表標題 Study of Preparation and Hydrogen Isotope (H <sub>2</sub> and D <sub>2</sub> ) Sorption of CHA-type Zeolite
3. 学会等名 12th International Conference on Tritium Science & Technology (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Akira Taguchi, Takumi Nakamori, Yuki Yoneyama
2. 発表標題 Hydrogen and Deuterium Sorption Properties of Ion-Exchanged CHA Prepared by Hydro-thermal Conversion of FAU
3. 学会等名 International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Akira Taguchi
2. 発表標題 Enrichment of Tritiated Water by Nanoporous Silica
3. 学会等名 EMN Meeting on Mesoporous Materials (国際学会)
4. 発表年 2016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
--	---------------------------	-----------------------	----