C08　Co カチオンドープアモルファスアルミノシリケートの合成と水素反応挙動の解析

（名古屋工業大学）　○安藤しおり，太田郁也，水谷浩司，大幸裕介，本多沢雄，岩本雄二
○S. Ando, I. Ota, K. Mizutani, Y. Daiko, S. Honda, Y. Iwamoto
E-mail: iwamoto.yuji@nitech.ac.jp

【緒言】

アモルファスシリカの細孔を利用したセラミックス系水素分離膜は，耐熱性や耐化学薬品性に加え高選択性を有しており，高効率・高純度な水素製造プロセスの開発において，注目されている．本研究室では，遷移金属である Co を添加したアモルファスアルミノシリケートに可逆的な水素の吸脱着機能を見出した．この機能発現には Co がイオニックに存在することの必要性が示唆されている[1]．そこで，本研究では従来のゾルゲル法に代わり，原子・分子スケールでの化学組成制御が可能なポリマープレカーサー法を用いて Co カチオンの分散性を向上させた試料を合成してローカル構造を解析することで，特異な吸脱着メカニズムの解明を目指した．

【実験方法】

出発原料として窒化ケイ素系ポリマー(PHPS, NN110, AZ Electronic Materials, Japan)を用い $Co(CH_3COCHCOCH_3)_3$(98.0%, $Co(acac)_3$)で化学改質してポリマープレカーサーを得た．得られたプレカーサーを空気酸化させた後，大気中 600°C で熱処理して試料を合成した．また比較対象として，ゾルゲル法により $Si(OC_2H_5)_4$(99.0%)および $Co(acac)_3$ からなるゲルを調整し，同様に大気中 600°C で熱処理して試料を合成した．合成試料の化学組成は Si/Co = x/1 (x=8, 20, 40, 80)となるよう出発原料比を調整し，粉末 X 線回折(XRD)および赤外分光(FT-IR)測定によりローカル構造や水素との反応挙動の解析を行った．

【結果と考察】

XRD スペクトルより，ゾルゲル法で合成した試料は Co_3O_4 の析出が確認された一方で，ポリマープレカーサー法で合成した試料は X-ray アモルファスを示した（Fig. 1）．またポリマープレカーサー法にて得られたプレカーサーの FT-IR スペクトル(Fig. 2)より，PHPS 由来の Si-H (2150cm^{-1})，$Co(acac)_3$ 由来の C=O(1572cm^{-1})および C=C (1517cm^{-1})の減少に伴い Si-O-Co(900-1000cm^{-1})のピークが出現していることから，Fig. 3 に示す化学改質反応が示唆された．以上より，ポリマープレカーサー法は理想とする Co カチオンドープアモルファスシリカの合成に有効であることが示唆された．当日は Al との複合化を踏まえ，より詳細な解析結果を報告する．

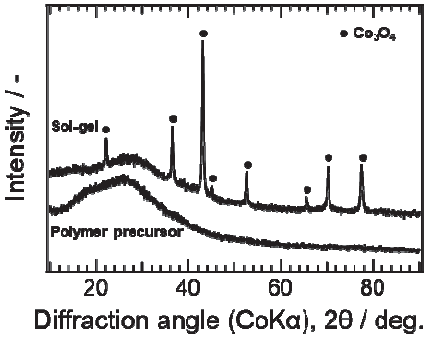

Fig. 1. XRD patterns of Co-doped amorphous silica (Si/Co = 8/1).

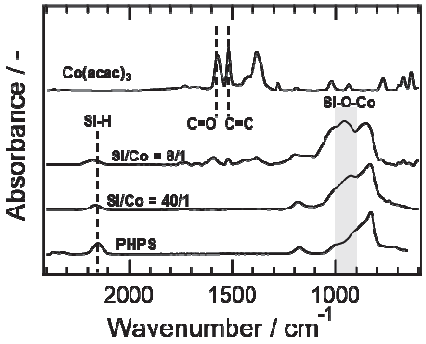

Fig. 2. FT-IR spectra for as-received PHPS, $Co(acac)_3$, Co-modified PHPSs(Si/Co = 8/1, 40/1).

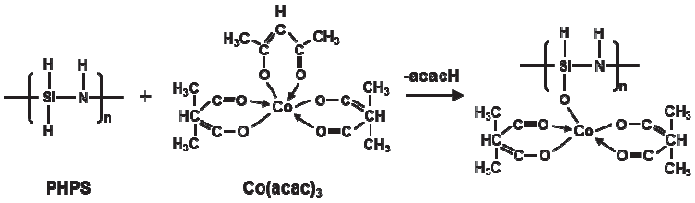

Fig. 3. Possible reaction scheme suggested for the chemical modification of PHPS with $Co(acac)_3$.

1) H. Mizuno, Master's thesis, Nagoya Institute of Technology Iwamoto lab. (2014).