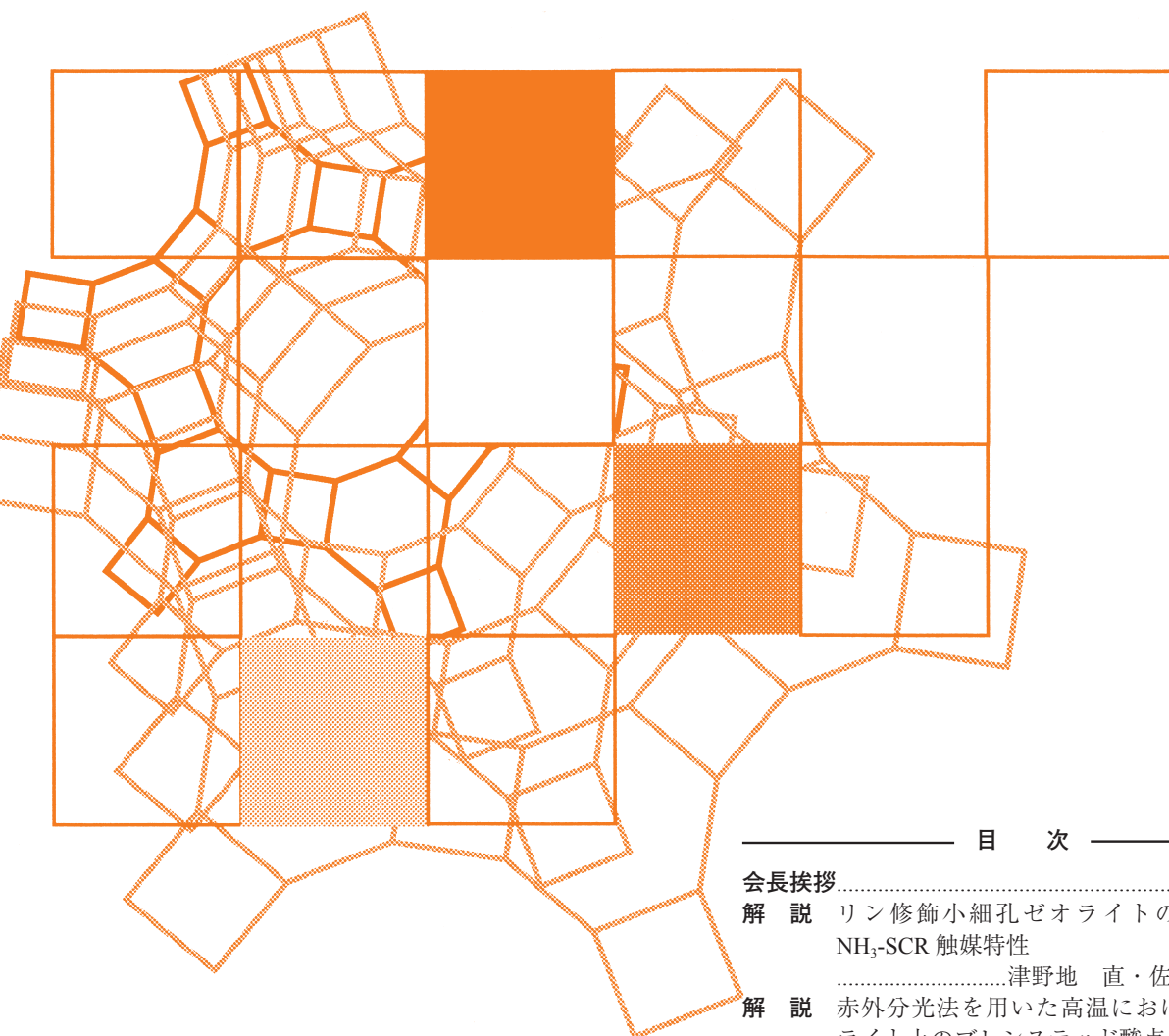


Vol.35
No.3
2018

ゼオライト



目次

会長挨拶.....	91
解 説 リン修飾小細孔ゼオライトの合成と NH ₃ -SCR 触媒特性津野地 直・佐野庸治 ...	92
解 説 赤外分光法を用いた高温におけるゼオ ライト上のプレステッド酸点の挙動解明大須賀遼太・野村淳子 ...	101
解 説 新規吸着測定法の開発とシリカ系多孔 性材料 (ZSM-5 および SBA-15) の等圧 過程における気体吸着測定伊藤博光・飯山 拓・松本明彦 ...	109
基礎講座 (第三回) ゼオライト骨格に入る元素はどのよう なものがありますか?	118
SEM によるゼオライト粉末の観察での チャージアップ現象への対処方法.....	118

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

《 会長挨拶 》

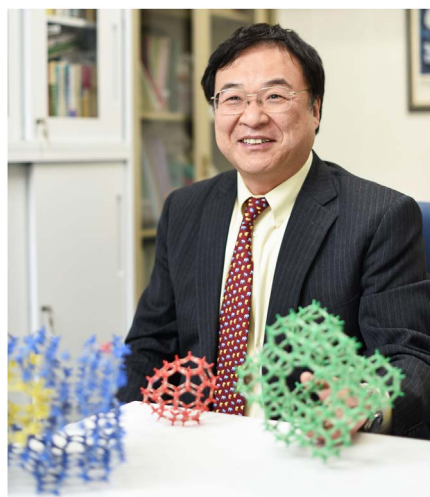
第7回国際ゼオライト会議 (International Zeolite Conference, IZC) を1986年に東京で開催するための組織として、1984年にゼオライト研究会が発足し、翌年には第一回研究発表会が開催されました。本学会の誕生です (2019年は35周年!)。その後1997年にはゼオライト学会と改称。2016年4月には現在の「一般社団法人 日本ゼオライト学会」として新たな一歩を踏み出し、今日に至っています。

現在は、年四回「ゼオライトニューズレター」誌を発行するとともに、毎年、6月に「フォーラム」、9月に「夏の学校」、11月に「研究発表会」、そして冬季には「セミナー」を開催しています。

正会員と学生会員をあわせて、300人規模の学会であります。1990年以来、国際会議 (International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals, ZMPC) の開催を継続的に支援し続けてきていることは、本学会活動の特筆すべき点です。当初より、国際的な活動に活発に取り組むことができた背景は、本学会会員の高い研究活動にあるものと考えています。

世界のゼオライト関連学会に比べて、本学会のユニークな点は、メソポーラス材料、多孔性金属錯体/多孔性配位高分子をはじめとするゼオライト以外の多孔性材料を専門とする研究者も本学会を活動の場としている点にあります。研究発表会においては、これらの材料の基礎から応用にわたる幅広い研究活動が報告され、深い議論が展開されています。

当初ゼオライトの歴史は化学工業、とりわけ石油精製/石油化学とともに発展してきました。しかしながら今日においては、自動車触媒、放射性廃棄物処理、省エネルギー分離等々、ゼオライトの応用は様々な分野に大きく展開しています。国連が2030年までに達成すべき17の持続可能な開発目標を掲げましたが、この目標の達成の多くに、ゼオライトは重要な役割を果たすものと考えています。



日本ゼオライト学会会長
大久保達也

私の本学会会長としての任期は二年ですが、以下の活動を更に強化したいと考えています。松方前会長の強いリーダーシップで、本学会は一般社団法人として新たな歩みを始めましたが、その歩みはまだ始まったばかりです。引き続き、法人としての礎を強化します。研究活動に関しては、若手会員の活動を積極的に支援したいと考えています。最近、我が国の研究力の低下が話題となっていますが、若手研究者が国際的な場で発表する機会を支援していくとともに、研究発表会にも海外の研究者が参加できる仕組みを整えて参ります。また産業界の会員とアカデミアの会員との連携を学会として、より一層強化して参りたいと考えています。ニューズレターや夏の学校は本学会の大切な財産です。これらは会員のボランティアにより維持されていますが、今後もきちんと持続できる仕組みを構築して参ります。

会員あってこそこの学会です。学会運営につきまして、会員各位のご意見を積極的に学会までお寄せくださいますよう、よろしくお願い申し上げます。

《 解 説 》

リン修飾小細孔ゼオライトの合成とNH₃-SCR触媒特性

津野地 直・佐野庸治

8員環細孔から構成される小細孔ゼオライトは、ディーゼル排ガス浄化プロセスであるアンモニアを用いた選択的触媒還元 (NH₃-SCR) やメタノールからの低級オレフィン製造プロセス (MTO) において優れた触媒特性を発揮することから、近年特に注目を集めているゼオライト構造群である。これら小細孔ゼオライトが主に用いられている反応プロセスは、高温の水蒸気下で進行するため、そのような過酷な雰囲気でも安定して触媒特性を発揮できるような高い耐熱/耐水熱安定性が要求される。我々は、テトラアルキルホスホニウムを構造規定剤かつリン修飾剤とし、ゼオライトを出発原料とする「ゼオライト水熱転換法」により、高い触媒耐久性 (耐水熱安定性) を持つリン修飾小細孔ゼオライトの合成に成功した。また、適切なホスホニウムカチオンと併用されるアンモニウムカチオンの選定によってさまざまな骨格構造を持つリン修飾小細孔ゼオライトの合成に成功し、さらにそのリン修飾度の制御も可能とした。このリン修飾ゼオライトがNH₃-SCR触媒として優れた触媒耐久性を示すことも明らかにした。

キーワード：小細孔ゼオライト、ゼオライト水熱転換、テトラアルキルホスホニウム、リン修飾、NH₃-SCR

1. はじめに

8員環細孔 (3–4 Å) を持つ小細孔ゼオライトは、近年特に注目されているゼオライト構造群であり、排ガス浄化に用いられる選択的触媒還元 (NH₃-SCR)¹⁾ や低級オレフィン製造プロセスである Methanol-to-Olefins (MTO) 反応²⁾ はその主要な応用例である。一方、この両プロセスは高温の水蒸気雰囲気下で進行するため、使用条件下で安定な触媒能力を発揮すること (耐熱/耐水熱安定性の向上) は触媒開発において重要な検討課題の一つである。他のゼオライトと同様小細孔ゼオライトもその工業触媒としての側面から、その触媒耐久性向上が活発に検討されている。例えば、水熱合成条件の検討はもちろんのこと、脱メタル処理 (脱Al等)³⁾、有機構造規定剤 (OSDA) の設計による組成制御⁴⁾、2段階加熱法によるゼオライトの高結晶化⁵⁾ 等が挙げられる。

ゼオライトの構造崩壊はその骨格内Alの脱離によって進行すると考えられているが、その安定化に有効な手法としてリン修飾が知られている⁶⁾。ゼオライト骨格へ導入されたリン種は骨格の酸点 (骨格Al) と結合を形成し、未修飾ゼオライトと比較して特異な酸性質や高い耐熱/耐水熱安定性を示す。このリン修飾は、ゼオライト骨格自体の構造、組成を変化させずに物性を制御できる有益な手法である。本リン修飾は、リン修飾源 (リン酸等) をポスト処理によって導入可能な中細孔および大細孔ゼオライトにおいて有効である。しかし、小細孔ゼオライトはその小さな細孔から、リン修飾源を細孔内部まで拡散させることが困難であり、リン修飾による耐熱/耐水熱安定性の改善は行われていなかった。

ところで、最近、我々は、アルキルホスホニウムをOSDAとして用いることにより、細孔細部までリン修飾された小細孔ゼオライトの直接合成に成功した^{7–12)}。本手法では、合成時に細孔内に取り込まれたリン含有OSDAが、焼成によって酸化/分解することでリン酸化物種が生成しリン修飾が進行する (Fig. 1)。リンを含んだアルキルホスホニウムはゼオライトの合成に用いられ、有機構造規定剤として

受理日：2018年5月10日

広島大学大学院工学研究科応用化学専攻

E-mail: tnao7373@hiroshima-u.ac.jp

E-mail: tsano@hiroshima-u.ac.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

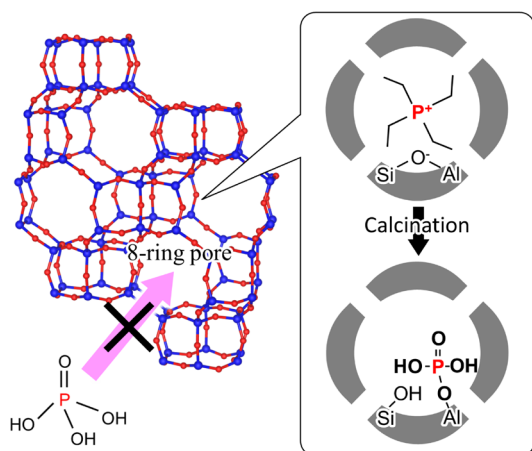


Fig. 1. Phosphorus modification of small-pore zeolite using alkylphosphonium cation.

の優れた能力が報告されているが^{13, 14)}、それはあくまでもゼオライト骨格構造を構築するための鋳型として扱われており、本研究のようにリン修飾剤としての利用例はなかった。さらに、我々は、このリン修飾小細孔ゼオライトの触媒応用を検討し、本触媒がNH₃-SCRにおいて高い触媒耐久性を発揮することを見出した^{8-10, 12)}。本解説では、我々がこれまでに行ってきたホスホニウムカチオンを用いたゼオライトの合成とその合成を経由して得られたリン修飾小細孔ゼオライト触媒のNH₃-SCR特性を紹介する。

2. テトラアルキルホスホニウムを用いたゼオライトの合成⁷⁻⁹⁾

AEI構造を持つアルミノシリケートSSZ-39は、小細孔ゼオライトの代表格であるSSZ-13 (CHA)と類似構造を持ち、近年、Cormaらによって、NH₃-SCRにおける優れた触媒特性が報告された¹⁵⁾。しかし、本ゼオライトの合成には高価かつ複雑な構造の環状アンモニウム (1,1,3,5-tetramethylpiperidinium¹⁶⁾ 等) が不可欠であり、その応用を妨げてきた。我々は、ゼオライトを出発原料とするゼオライト合成「ゼオライト水熱転換」を検討しており、本手法は一般的な非晶質シリカアルミナ原料を用いた場合と比較して、迅速に高結晶性のゼオライトを合成可能であることを見出している¹⁷⁾。また、本手法は一般的な合成系とは異なるゼオライト生成相を与えることがあり、その際に、原料ゼオライトと得られる目的ゼオ

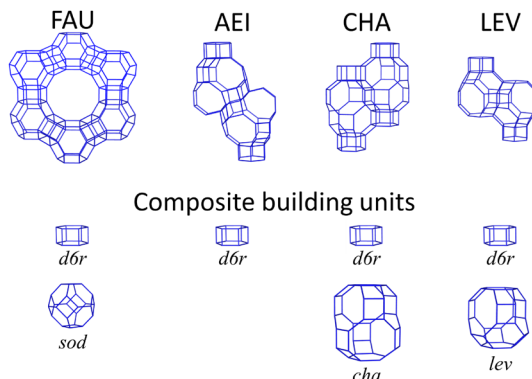


Fig. 2. Framework structures and composite building units of FAU zeolite and small-pore zeolites (AEI, CHA and LEV).

ライトの間に構造類似性がしばしば観察される。これは、ゼオライト水熱転換では、出発ゼオライトの分解により生成するアルミノシリケート種がある程度元のゼオライトの構造を保持しており、その寄与によって構造類似性のあるゼオライトの生成が促進されるためと考えている¹⁸⁾。そこで、AEIゼオライトと共通の構造ユニット (composite building unit) *d6r*を持つFAUゼオライトを出発原料とし (Fig. 2)、様々に合成条件の検討を行ったところ、リンを含有する有機構造規定剤であるテトラエチルホスホニウムを用いたゼオライト水熱転換によってAEIゼオライトの合成に成功した⁷⁾。得られたAEIゼオライトのSi/Al比は10程度と既存の環状アルキルアンモニウムにて得られるものと同程度であったが、フッ化アンモニウムを混合した合成系を適応することでその値を20まで高めることが可能である⁸⁾。また、同組成、同水熱処理条件でアモルファス原料を用いて合成を行ったがAEIゼオライトは生成せず、FAUゼオライト出発原料がAEIゼオライトの形成に重要な役割を担っていることが確認された⁷⁾。

そこで、FAUゼオライトと共通の*d6r*ユニットを有するAEIゼオライト以外の小細孔ゼオライト (Fig. 2)を得ることを目的とし、単純な構造を持つアルキルホスホニウムカチオン (テトラメチルホスホニウム (TMP)、テトラエチルホスホニウム (TEP) およびテトラブチルホスホニウム (TBP))を用いてゼオライト水熱転換を検討した⁹⁾。合成に用いたOSDAと生成相をTable 1にまとめて示す。TMPを用いるこ

Table 1. Synthesis conditions and characteristics of zeolites obtained by hydrothermal conversion of FAU zeolite using various alkyl phosphonium and ammonium cations.

P-OSDA ^a	N-OSDA ^b	Framework topology	Pore size	Reference
TMP	—	LEV	8-ring	12
TMP	DMP	LEV	8-ring	12
TMP	—	MEI	12, 7-ring	9
TEP	—	AEI	8-ring	7, 8
TEP	DEDMP	AEI	8-ring	10
TEP	—	CHA	8-ring	9
TEP	TMA ₄	CHA	8-ring	9
—	Dab-4	AFX	8-ring	11
TEP	Dab-4	AFX	8-ring	11
TBP	—	MFI	10-ring	9

^a Tetraalkylphosphonium; TMP = tetramethylphosphonium, TEP = tetraethylphosphonium, TBP = tetrabutylphosphonium. ^b Alkylammonium; DMP = dimethylpiperidinium, DEDMP = *N,N*-diethyl-2,6-dimethylpiperidinium, TMA₄ = *N,N,N*-trimethyladamantylammonium, Dab-4 = 1,1'-(1,4-butanediyl) bis(1-azonia-4-azabicyclo[2,2,2]octane).

とでLEVおよびMEIゼオライトを、TEPからはAEIに加えCHAゼオライトの合成も可能であった。なお、MEIゼオライトは小細孔ゼオライトではないが、既存の合成例では嵩高い複雑なアルキルアンモニウムを必要とするため¹⁹⁾、貴重な合成例だと考えられる。一方、今回用いたTMP, TEPおよびTBPの構造に準拠するアルキルアンモニウム（テトラメチルアンモニウム等）を用いてゼオライト合成を行った場合、異なった骨格構造を持つゼオライト（RUT, *BEA）が得られる。ホスホニウムカチオンがどのようにゼオライトの構造を構築しているかは現在不明であるが、ホスホニウムカチオンを主成分としたゼオライト合成は、既存のアンモニウムカチオンを用いた合成系とは異なる構造規定能力を有すると考えられ、それらを利用したゼオライト水熱転換によってさらなるゼオライト合成の多様化が期待できる。

ホスホニウムカチオンを構造規定剤に用いて合成されたゼオライトでは、細孔内に取り込まれたホスホニウムカチオンの酸化/分解により種々のリン酸化合物種が生成するため、細孔の閉塞が予想される。実際に、合成直後のAEIゼオライトを焼成処理した場合、高いリン含有量（P/Al=1.21）を示すとともに、アルキルアンモニウム（*N,N*-diethyl-2,6-dimethylpiperidinium）を用いて合成したリンを含まないAEIゼオライトと比較してマイクロ細孔容積は小さかった⁸⁾。このように過度なリン導入はそのゼオライトの細孔特性を低下させてしまうが、本ゼオライト中に導入されたリン種を適度に残存させておくことができれば、細孔

閉塞の改善とともにゼオライト骨格へのリン修飾が可能となる。そこで、このAEIゼオライト中の過剰なリン種を熱処理により除去し、リン含有量の制御を試みた⁸⁾。合成直後のAEIゼオライトをアルゴン、窒素、真空下等様々な条件下で高温（600～800℃）処理し、その後空気下での焼成と水洗を経由することで、そのP/Al比を0.25～1.21の範囲で制御できた。特に、真空下かつ高温（700℃）の熱処理によって比較的効率的にリン種の除去が可能となり、そのリン含有量をP/Al=0.25まで低減することができた。Fig. 3にはこのリン除去処理後のAEIゼオライトの細孔特性を示す。後処理によってリン含有量が減少したサンプル（P/Al=0.25および0.69）は通常の焼成を経由したリンを多量に含むサンプル（P/Al=1.21）と比較し高い吸着容量を示し、後処理によるリン導入量の制御によって過度の細孔閉塞を抑制することができた。

3. 2成分混合系によるリン修飾小細孔ゼオライトの合成⁹⁻¹²⁾

上述のように、リン含有OSDAを活用することで、小細孔ゼオライト内部へリン種を導入できた。しかし、その導入量の制御には、多段階的な後処理と過酷な熱処理条件が必要であり、得られたゼオライトの結晶性/細孔特性の低下やリン導入度の制御の難しさが懸念された。そこで、導入されるリン量を簡易に制御し、かつ細孔特性を改善するために、ホスホニウムカチオンとアンモニウムカチオンを用

いた2成分混合系によるリン修飾細孔ゼオライトの合成を試みた^{9, 10, 12)}。本合成系では、合成中に取り込まれたアンモニウムカチオンは焼成によって細孔から除去されるが、ホスホニウムカチオンは酸化/分解によってリン修飾源となるとともに、ゼオライト細孔内のアンモニウムカチオンとホスホニウムカチオンの割合を変化させることでリン修飾度の制御が可能である。これまでにホスホニウムカチオン単成分で合成可能なゼオライトであるLEV, CHAおよびAEIゼオライトの合成に関して、それぞれ適したアンモニウムカチオンを併用することで、そのリン修飾度を制御した合成に成功した。いずれの骨格構造を持ったゼオライトにおいても、リン修飾の有無でXRDパターンや粒子形態に変化は観察されな

かった (Fig. 4)。水熱合成後のこれらゼオライトの³¹P MAS NMR スペクトルには (Fig. 5), アルキルホスホニウムカチオンに由来するピークが1本のみ観察された。焼成を経由することで-10~-40 ppmにゼオライト骨格中のAlと結合したリン酸化物種に帰属されるピークが観察され、細孔内に取り込まれたアルキルホスホニウムカチオンが酸化/分解し、ゼオライト骨格へ修飾されたことが確認された。SEM/EDX元素マッピングから、骨格由来の元素であるSi, AlとPの分布はよく一致し、細孔特性からもリン修飾によって過度に細孔閉塞が起こっていないことから、リン酸化物種はゼオライト結晶内に均一に分散していると考えられる^{9, 10)}。さらに、すべてのサンプルの²⁷Al MAS NMR スペクトルには四配位Alに帰属されるピークが明瞭に観察された。また、²⁹Si (CP) MAS NMRおよびOH伸縮振動領域のFT-IR スペクトルには、リン修飾によるゼオライト骨格欠損の明確な生成は観察されなかった^{9, 10)}。以上の結果から、アンモニウムカチオンとホスホニウムカチオンを併用したゼオライト水熱転換によって、高い結晶性を維持しつつリン修飾度の制御された小細孔ゼオライトが合成可能であることが明らかとなった。

Fig. 6にはこれらリン含有量の異なるCHAゼオライトの耐熱安定性評価結果を示す。ゼオライトの安定性の評価のため、プロトン型にした各サンプルをそれぞれ異なる温度で1時間処理し、XRD測定により算出した相対結晶化度を比較した。リン未修飾CHAゼオライトは熱処理温度が1000℃で著しい結晶性の低下が観察されたが、リン修飾ゼオライトは同温度での熱処理後も高い相対結晶化度を示し、リ

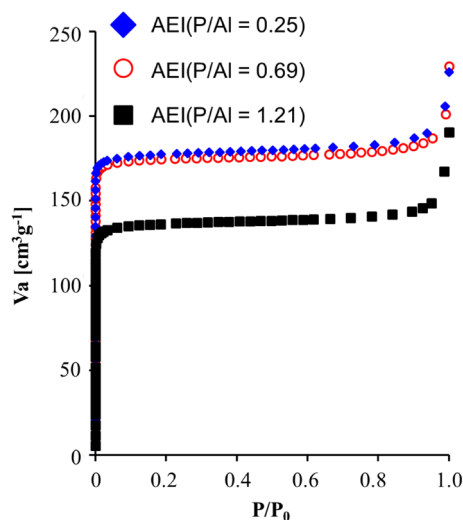


Fig. 3. N₂ adsorption isotherms on AEI zeolites with various P/Al ratios.

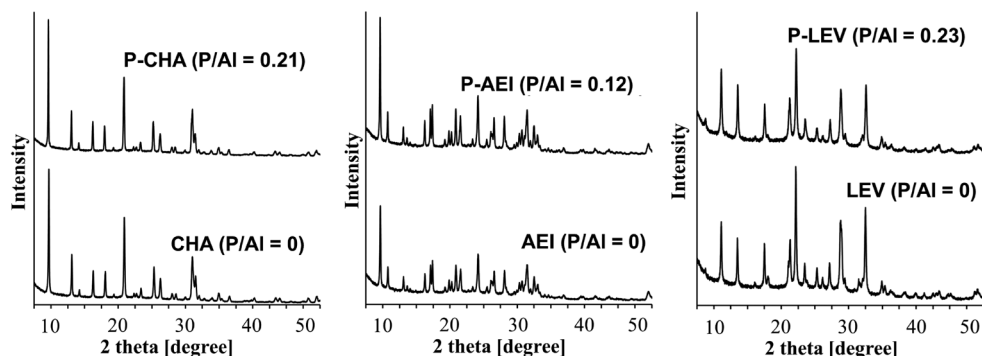


Fig. 4. XRD patterns of CHA, AEI and LEV zeolites with and without phosphorus modification.

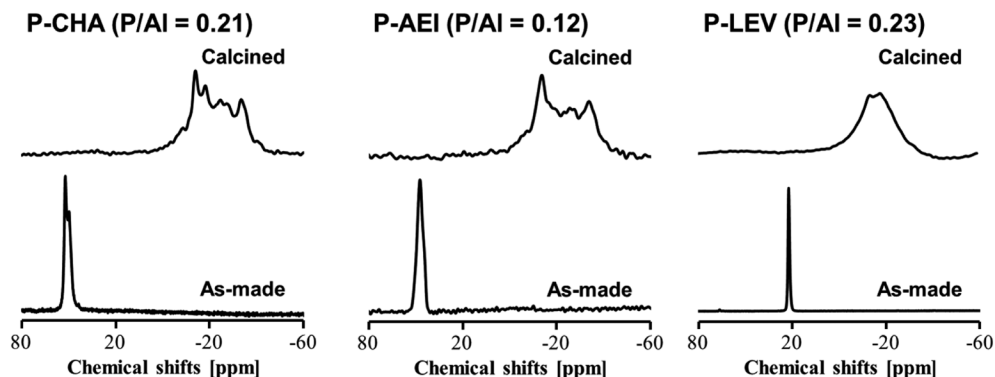


Fig. 5. ^{31}P MAS NMR spectra of phosphorus-modified CHA, AEI and LEV zeolites obtained using a mixture of tetraalkylphosphonium and tetraalkylammonium cations before and after calcination.

ン修飾によるCHAゼオライトの耐熱性向上が確認できた。異なる骨格構造におけるリン修飾の影響に関して考察すると、リン修飾によりいずれのゼオライトでも耐熱性は明確に向上していることが確認できる。一方、ゼオライト骨格の差による耐熱性の差異はリン修飾後のサンプルにおいても明確に観察され、リン修飾CHAおよびAEIゼオライトは1000℃の熱処理後でも約80%以上の相対結晶化度を示したが、LEVゼオライトはリン修飾を行っても同温度で顕著な結晶性の低下がみられた。これらの結果から、本手法によるリン修飾は様々な骨格構造へ適応可能であると同時に、得られるリン修飾ゼオライトの耐熱安定性は元の骨格構造の安定性に依存することが分かった。

また、本リン修飾法は、ホスホニウムカチオンをOSDAとして直接得られないゼオライト骨格に対しても有効であり、実際に、1,1'-(1,4-butanediyl) bis(1-azonia-4-azabicyclo[2,2,2]octane) とテトラエチルホスホニウムを併用することで、近年その優れた NH_3 -SCR特性に注目が集まっているAFXゼオライトへのリン修飾に成功しており、その耐熱安定性の向上も確認された¹¹⁾。

4. NH_3 -SCR特性^{9, 10, 12)}

2成分混合系によって得られたリン修飾細孔ゼオライト (CHA, AEIおよびLEV) を NH_3 -SCR触媒へ応用した。担持する金属活性種はCuとし、 NH_4 型ゼオライトに硝酸銅水溶液を含浸することにより触媒を調製した。銅担持量は1.5 wt%とし、混合ガス

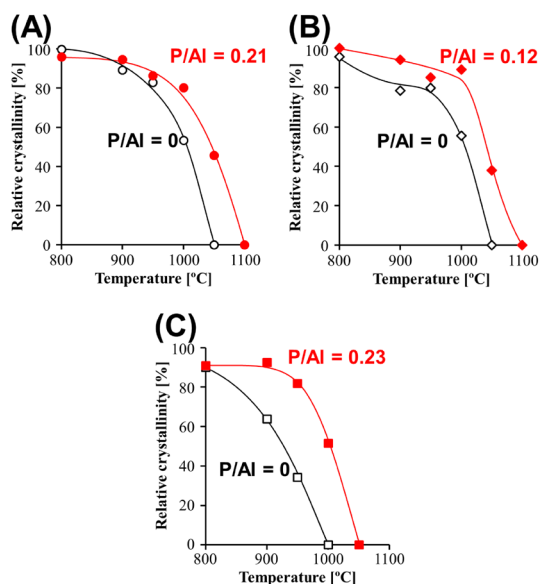


Fig. 6. Relative crystallinity of (A) CHA, (B) AEI and (C) LEV zeolites with and without phosphorus modification after calcination at various temperatures for 1 h.

(NO (200 ppm), NH_3 (200 ppm), O_2 (10%), H_2O (3%), N_2 バランス) を用いて、総流量 = 1.5 L/min, SV = 60,000 h^{-1} の条件下で触媒活性を測定した。また、水熱処理後 (H_2O (10%)/ N_2 (90%), 900℃, 1–8 h) に同条件で反応を行い水熱安定性の評価も行った。また比較のため、合成時にホスホニウムカチオン無添加のリン未修飾ゼオライト (CHA, AEIおよびLEV) および非晶質シリカアルミナ源を用い合成したCHA

ゼオライト (CHA (Amor.)) も合成した。

Fig. 7にCHAゼオライト触媒におけるNO転換率の温度依存性を示す。水熱処理を行わない場合 (Fig. 7A), いずれの触媒も200℃以上のNO転換率は80–95%程度と良好な浄化性能を示した。一方、水熱処理後では (Fig. 7B), アモルファス原料から合成した触媒 (CHA (Amor.)) のNO転換率は大幅に低下した。Fig. 8に反応温度200℃でのNO転換率を水熱処理時間に対してプロットした結果を示す。アモルファス原料から合成したCHA (Amor.) 触媒では水熱処理時間の増大とともに急激にNO転換率は低下したが、ゼオライト水熱転換によって得られたCHA触媒は水熱処理時間に対する転換率の低下は緩やかであり、より高い耐水熱安定性を有していることが分かる。これは、既報^{20,21)}で報告したように、ゼオライト水熱転換によって得られたゼオライトは、原料ゼオライトの分解によって生成する局所的秩序構造を持つアルミノシリケート種の結晶化への寄与により、

欠損が少なく高結晶性でゼオライト骨格自体が高い安定性を有しているためと考えられる。リン未修飾CHA, AEIおよびLEVゼオライト触媒ではいずれも水熱処理4時間以上でNO転換率の低下が観察されたが、リン修飾後はいずれのゼオライトでも長時間の水熱処理後も高いNO転換率を維持した。このことは、小細孔ゼオライトへのリン修飾はNH₃-SCRにおける耐水熱安定性向上の手段として有用であることを示している。特に、リン修飾ゼオライトの中でもリン修飾CHAおよびAEIゼオライト触媒は、水熱処理時間が4時間以上でも80%以上のNO転換率を維持し、高い触媒耐久性が確認された。上述したように、CHAおよびAEIゼオライトは高い耐熱安定性を示したことを考慮すれば、これらの高い触媒耐久性はゼオライト骨格自体の安定性に依存していることを示唆している。

ゼオライトへのリン修飾度がNH₃-SCR特性に与える影響を評価するため、骨格構造の異なるリン修飾ゼオライトのP/Al比に対して200℃でのNO転換率をプロットした (Fig. 9)。水熱処理前のNO転換率はゼオライトのP/Al比の増加とともに減少した。これは過度なリン修飾によってゼオライト骨格中のAlサイトが被覆され、活性なCu種がイオン交換されず有効な活性種を形成できなかったためと考えられる。一方、水熱処理後の触媒のNO転換率はP/Al比が0.1から0.4と限定された範囲で水熱処理前の値より向上し、一律に80%以上と高い値を示した。水熱処理後にNO転換率が向上した理由は、リン修飾によって妨げられていたCu種のイオン交換サイトへの移動が水熱処理によって促進され、活性なCu種が形成されたためと考えられる。一方、過度にリ

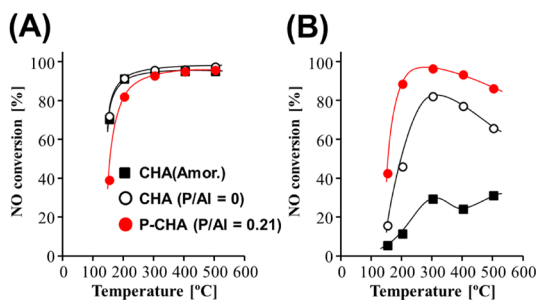


Fig. 7. Relationship between reaction temperature and NO conversion for Cu-loaded CHA zeolite catalysts (A) before and (B) after hydrothermal treatment 900℃ for 8 h.

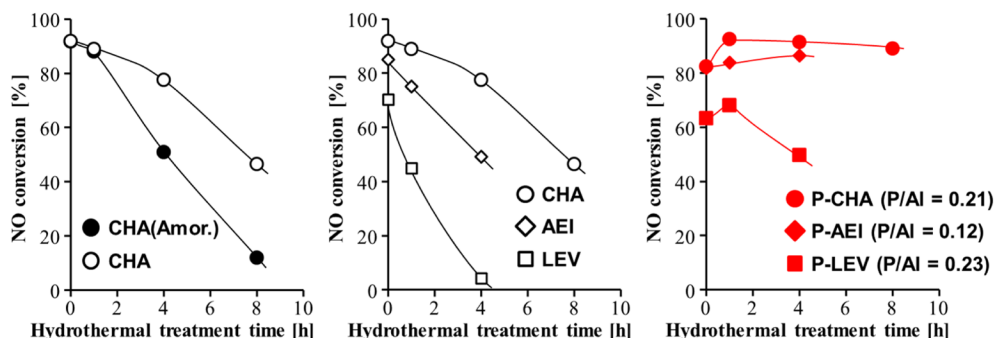


Fig. 8. NO conversions over Cu-loaded zeolite catalysts at 200℃ plotted against hydrothermal treatment time at 900℃.

ン修飾されたゼオライトは、水熱処理後もそれほど良好なNO転換率を示さず、リン修飾小細孔ゼオライトが高い触媒耐久性を発揮するには、リン修飾度を最適な値に調節する必要がある。

NH₃-SCRに用いた触媒の劣化要因を検証するために、リン修飾度が異なるAEIゼオライト触媒 (P/Al = 0, 0.12 および 0.69) の反応前後の解析を行った。Fig. 10Aには反応後の触媒の各種解析から算出した構造保持率を示す。これら構造保持率はそれぞれ、①XRDから算出した相対結晶化度、②N₂吸着測定

から求めたマイクロ細孔容積および③NMRから求めた骨格内四配位Al量を触媒反応前後で比較することでそれぞれ算出している。反応後のリン未修飾触媒 (P/Al=0) の結晶性と細孔容積は著しく低下し、同様にその²⁷Al MAS NMRスペクトルには0 ppmに骨格外六配位Alの存在が顕著に観察され、骨格Alに由来する構造保持率も低い値を示した。このことからリン未修飾の触媒では脱アルミニウムの進行によって、結晶構造や細孔特性が損なわれていることが分かる。一方、NH₃-SCRにおいて高耐久性を示したP/Al比0.12のAEIゼオライト触媒は、反応後も結晶性、細孔容積に加え、四配位Alの残存率も高い水準を維持した。このことはリン修飾によって脱Alが抑制され、ゼオライトの骨格構造が保持されたことで高い浄化性能を示したことを示唆している。一方、過度にリン修飾された触媒であるP/Al比0.69のAEIゼオライト触媒では、その結晶化度および細孔容積はリン修飾度の小さな触媒より低く、それに加えて骨格内四配位Al残存率は特に低い値を示した。これは、Fig. 10Bの²⁷Al MAS NMRスペクトルからも明らかのように、リン含有量の多いAEIゼオライト触媒には、反応後、58 ppmのゼオライト骨格中の四配位Alおよび0 ppmの骨格外六配位Alの他に、3 ppmにリン酸化物と結合したAl種⁽⁶⁾ (もしくは歪ん

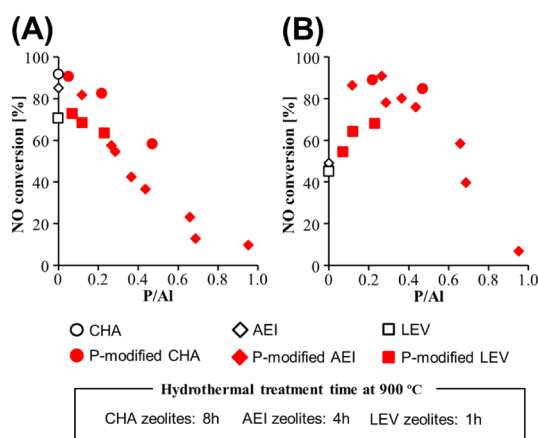


Fig. 9. Relationship between NO conversion and P/Al ratio of Cu-loaded zeolite catalysts (A) before and (B) after hydrothermal treatment.

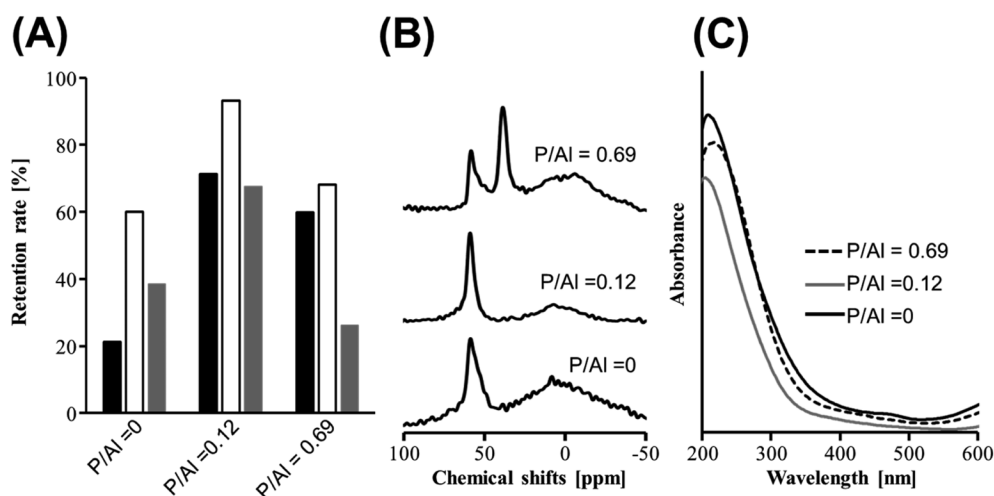


Fig. 10. (A) Retention rate ((black) relative crystallinity, (vacant square) relative pore volume and (gray) framework aluminum ratio), (B) ²⁷Al MAS NMR spectra and (C) UV-vis spectra of Cu-loaded AEI zeolite catalysts after hydrothermal treatment 900 °C for 4 h.

だ4配位Al)に帰属されるピークが現れているためである。本触媒がリンを多量に含んでいることを考慮すると、細孔内の過剰なリン種によって上述のリン酸化物と結合したAl種の生成が誘発され、骨格Alの脱離が進行し、触媒の安定性が失われることで構造崩壊を起こしたと考えられる。

Fig. 10Cに反応後の各触媒のUV-visスペクトルを示す。構造崩壊が観察されたリン未修飾の触媒(P/Al=0)および過度なリン修飾を行った触媒(P/Al=0.69)では、300~400 nmにCu酸化物クラスターに帰属される吸収が観察された。その強度は構造崩壊を起こさなかった触媒(P/Al=0.12)と比較し大きかった。このことは、ゼオライト骨格の崩壊によって、骨格由来のイオン交換サイトに保持されていたCu種が触媒反応に適さない化学種に変化していることを示している。以上の結果から、NH₃-SCRゼオライト触媒の安定性はCu活性種をイオン交換により保持するゼオライト骨格、特に骨格Alサイトの安定性に強く依存し、リン修飾はその安定性向上に有用であることが明らかとなった。

5. おわりに

テトラアルキルホスホニウムカチオンを用いたゼオライト水熱転換によって種々の小細孔ゼオライトの合成に成功し、それに伴って得られたリン修飾ゼオライト触媒の優れたNH₃-SCR触媒耐久性に関して紹介した。現在までの検討結果から、①ホスホニウムカチオンを用いたゼオライト水熱転換によって種々の小細孔ゼオライト(AEI, CHA, LEV)が合成可能なこと、②アンモニウムカチオンおよびホスホニウムカチオンを併用した2成分混合系の合成によってリン修飾された小細孔ゼオライトのリン修飾度を制御可能であること、③リン修飾小細孔ゼオライトは高い耐熱/耐水熱安定性を示し、NH₃-SCRにおいてその触媒耐久性を発現するためにはリン修飾度の制御が必要であること、が明らかとなった。

本リン導入手法は併用するアンモニウム由来の構造規定剤や合成系を変更することで様々な応用が可能である。また、小細孔ゼオライトに限らず、既存のリン修飾が行われてきたゼオライトに対しても、通常のリン修飾法(ポスト含浸法)とは異なった触媒特性発現という目的で適応が可能だと考えられる。アルキルホスホニウムがOSDAとして担う役割

は完全には解明されていないが、それらが既存の複雑な構造を持ったアルキルアンモニウムの代替となる点は非常に興味深い。また、ゼオライト水熱転換において生成するアルミノシリケートの構造の特定に加え合成条件の最適化により、ゼオライト合成をさらに多様化させていくことができると期待している。

謝辞

本研究を進めるにあたって、定金正洋准教授(広島大)および高光泰之博士(東ソー)にご助力を頂いた。ここに記して感謝の意を表する。本研究はJSPS科研費16K14481, 16H04218の助成を受けた。

参考文献

- 1) J. H. Kwak, R. G. Tonkyn, D. H. Kim, J. Szanyi, C. H. Peden, *J. Catal.*, **275**, 187 (2010).
- 2) B. P. C. Hereijgers, F. Bleken, M. H. Nilsen, S. Svelle, K.-P. Lillerud, M. Bjorgen, B. M. Weckhuysen, U. Olsbye, *J. Catal.*, **264**, 77 (2009).
- 3) Y. Ji, M. A. Deimund, Y. Bhawe, M. E. Davis, *ACS Catal.*, **5**, 4456 (2015).
- 4) T. Ryu, N. H. Ahn, S. Seo, J. Cho, H. Kim, D. Jo, G. T. Park, P. S. Kim, C. H. Kim, E. L. Bruce, *Angew. Chem.*, **129**, 3304 (2017).
- 5) C. Peng, Z. Liu, A. Horimoto, C. Anand, H. Yamada, K. Ohara, S. Sukenaga, M. Ando, H. Shibata, T. Takewaki, *Microporous Mesoporous Mater.*, **255**, 192 (2018).
- 6) H. E. van der Bij, B. M. Weckhuysen, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7406 (2015).
- 7) T. Maruo, N. Yamanaka, N. Tsunoji, M. Sadakane, T. Sano, *Chem. Lett.*, **43**, 302 (2014).
- 8) T. Sonoda, T. Maruo, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 857 (2015).
- 9) Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **223**, 129 (2016).
- 10) Y. Kakiuchi, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Chem. Lett.*, **45**, 122 (2016).
- 11) E. Mitani, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **267**, 192 (2018).
- 12) 津野地直, 定金正洋, 佐野庸治, 触媒, **60**, 44 (2018).
- 13) R. Simancas, D. Dari, N. Velamazán, M. T. Navarro, A. Cantín, J. L. Jordá, G. Sastre, A. Corma, F. Rey, *Science*, **330**, 1219 (2010).
- 14) X. Y. Zhang, D. X. Liu, D. D. Xu, S. Asahina, K. A. Cychosz, K. V. Agrawal, Y. Al Wahedi, A. Bhan, S. Al Hashimi, O. Terasaki, M. Thommes, M. Tsapatsis, *Science*, **336**, 1684 (2012).
- 15) M. Moliner, C. Franch, E. Palomares, M. Grill, A. Corma, *Chem. Commun.*, **48**, 8264 (2012).
- 16) P. Wagner, Y. Nakagawa, G. S. Lee, M. E. Davis, S. Elomari, R. C. Medrud, S. Zones, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 263 (2000).

- 17) T. Sano, M. Itakura, M. Sadakane, *J. Jpn. Pet. Inst.*, **56**, 183 (2013).
- 18) K. Honda, M. Itakura, Y. Matsuura, A. Onda, Y. Ide, M. Sadakane, T. Sano, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 3020 (2013).
- 19) K. D. Schmitt, G. J. Kennedy, *Zeolites*, **14**, 635 (1994).
- 20) T. Takata, N. Tsunoji, Y. Takamitsu, M. Sadakane, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **225**, 524 (2016).
- 21) N. Funase, T. Tanigawa, Y. Yamasaki, N. Tsunoji, M. Sadakane, T. Sano, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 19245 (2017).

Syntheses of Phosphorus-modified Small-pore Zeolites and Their Catalytic Performance for NH₃-SCR

Nao Tusnoji and Tsuneji Sano

Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Hiroshima University,
Higashi-Hiroshima 739-8527, Japan

Small-pore zeolites composed of 8-membered ring windows are one of the most attractive structure series of zeolites. They exhibit high catalytic performance in the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia for purification of diesel emission and the light olefin production from methanol. As these processes are performed at high reaction temperatures in the presence of steam, however, an improvement in the thermal and hydrothermal resistance of zeolites is a critical issue for developing high-performance zeolite catalysts with high catalytic activity and selectivity. Here we report syntheses of phosphorus-modified small-pore zeolites with high thermal/hydrothermal stability by hydrothermal conversion of FAU zeolite in the presence tetraalkylphosphonium cations as both organic structure directing and phosphorus modifying agents. We succeeded in synthesizing various phosphorus-modified small-pore zeolites with different framework structures and the phosphorus modification degree could be controlled. It was also found that the phosphorus-modified small-pore zeolite catalysts exhibited good catalytic durability and hydrothermal stability on NH₃-SCR process.

Key words: small-pore zeolite, hydrothermal conversion of zeolite, tetraalkylphosphonium, phosphorus modification, NH₃-SCR

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

赤外分光法を用いた高温における
ゼオライト上のブレンステッド酸点の挙動解明

大須賀遼太*, 野村淳子**

ゼオライトは固体酸触媒として広く用いられており、その酸性質評価の1つとして赤外分光法が古くから利用されてきた。しかしながら、プローブ分子を用いた従来の酸性質評価方法は、触媒反応温度に比べ低い温度で評価しているといったデメリットが存在し、酸性質評価結果と触媒反応結果に相関が得られないといった報告もされている。そこで、高温におけるゼオライト酸性水酸基の挙動を赤外分光法で直接観測し、その際の酸性水酸基の解離エンタルピーを算出し、高温におけるゼオライト酸強度の指標とした。また、Density Functional Theory (DFT) 計算の結果と併せることで、高温でのゼオライトのプロトンホッピング挙動についても検討を行った。その結果、ゼオライト上の酸性水酸基の解離エンタルピーはゼオライトの骨格構造に大きく依存していることが明らかとなり、およそ573 K付近の温度を境にエンタルピーの値に違いが観られた。この結果を受けて、温度変化によるプロトン位置についてDFT計算を行った結果、低温領域(573 K以下)ではプロトンがAlサイト周りに非局在化しており、高温になると格子全体をホッピングすることが明らかとなった。

キーワード：ゼオライト、酸性質、赤外分光法、DFT計算、プロトンホッピング

1. はじめに

石油化学等の分野を中心に固体酸触媒として広く用いられているゼオライトは強いブレンステッド酸点を有する^{1,2)}。そのため、酸性質の評価はゼオライト触媒設計において非常に重要な役割を持つ。ゼオライトのブレンステッド酸点は、シリケート骨格内に一部置換されたAl原子等のヘテロ原子とSi原子との間に生成する架橋水酸基に由来することが知られており³⁾、この架橋水酸基は赤外(IR)スペクトル上でOH伸縮振動として明瞭に観測される。したがって、ゼオライトをIR法で観測する際には、ゼオライトの酸点そのものと、プローブや反応基質などの分子を同時に観測することが可能であるという利点があり、塩基プローブ分子を用いた表面酸性質評価は古くから盛んに研究が行われてきた⁴⁻⁷⁾。

代表的な塩基性プローブとしてはピリジンやCO

などが知られている。ピリジンは、ゼオライト上に大きく分けて3つの化学吸着形態をとる。ブレンステッド酸点上に吸着したピリジンは、ゼオライト酸点によってプロトン化され、ピリジニウムイオンを形成する。一方で、ルイス酸点上には配位結合、シラノール上では水素結合を形成するため、3つの化学吸着形態すべてにおいてピリジン環振動のピーク波数に違いが観られ、ゼオライトが持つ酸点の種類の判別が可能である⁸⁾。また、得られたピーク面積からそれぞれの酸点に関する定量的な議論もしばしば行われてきた。CO吸着では、COを吸着させることで酸性水酸基が水素結合性を帯び、OH伸縮振動が低波数へとシフトする。酸強度の強い酸点程、このピークシフト値は大きくなるため、酸点の種類だけではなく、酸強度に関する議論も可能である^{9,10)}。しかしながら、これらプローブ分子も用いた酸性質評価方法にはいくつかの欠点が存在する。その中でも酸性質評価の「測定温度」と実際に触媒として使用する際の「反応温度」の違いはプローブ分子を用いる以上、避けては通れない課題であった。ゼオライトは、熱的安定性が高く、数百℃以上の反応温度でも固体酸触媒として働くことができるが、そのような高温においてはほとんどのプローブ分子は脱離

受理日：2018年5月30日

*東京工業大学物質理工学院応用化学系応用化学コース

**東京工業大学科学技術創成研究院化学生命科学研究所

E-mail: osuga.r.aa@m.titech.ac.jp

E-mail: jnomura@res.titech.ac.jp

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

してしまうため、実反応の温度に近い状態での酸性質を評価することは非常に困難である。実際に酸性質評価結果と反応結果との相関が得られないといった報告もされている¹¹⁻¹⁴⁾。このような背景を踏まえ、著者らは高温における酸性水酸基のIRスペクトルの変化を直接観測し、酸性水酸基の解離エンタルピーを見積もることで、高温におけるゼオライト酸性質について検討した最近の研究について紹介する。

2. 酸性水酸基解離エンタルピーを用いた高温でのゼオライト酸性質評価

2.1 酸性水酸基解離エンタルピーの算出方法

プロトンが解離しやすい酸性水酸基は、言い換えればプロトンを放出しやすく、強いブレンステッド酸性を示すと考えられる。そこで、本研究では酸性水酸基の解離のしやすさをエンタルピーとして算出することを試みた。先にも述べたように、ゼオライト酸性水酸基はIRスペクトルで観測することが可能である。しかしながら、酸性水酸基が解離した後はO-H結合は消失するので、IRスペクトルとして観測できなくなる。そこでこれらは、図1のような平衡状態にあると仮定した。もし、この仮定が正しければ、酸性水酸基の積分強度は、温度の上昇に

伴い減少することになる。したがって、ある温度での積分強度（本研究では373 K）を基準とすることで、種々の温度で解離していない種と解離した種との量を見積もることができる。このようにして算出した双方の量を用いて、van't Hoffの式により酸性水酸基解離エンタルピーの算出を行った。

2.2 高温IR測定における問題点と解決方法

MFI型のゼオライトであるZSM-5（JRC-Z5-90H, Si/Al=45）を閉鎖循環系へと接続されたIRセル内にて真空排気下で各温度におけるIRスペクトル測定を行った結果を図2に示した。酸性水酸基のピーク（ 3610 cm^{-1} 付近）に着目してみると、室温以下の温度領域（図2(a)）ではスペクトルにほとんど変化がないことがわかる。一方で、373 K以上の高温領域（図2(b)）では、温度上昇に伴い積分強度の減少とピーク波数の低波数シフトといった2つの現象が確認された。そこで、まずは積分強度の減少について解説する。

温度上昇に伴う酸性水酸基の積分強度減少は、高温になるにつれて解離したO-H種が増加していることを意味し、2.1で述べた仮説を支持する結果であると考えられる。また、この現象は温度に対して可逆的であるため、平衡状態にあることも明らかと

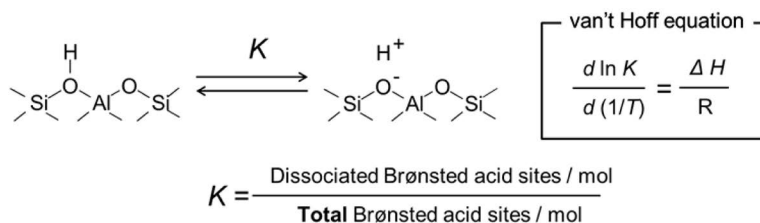


図1. 酸性水酸基解離における平衡状態とvan't Hoffの式

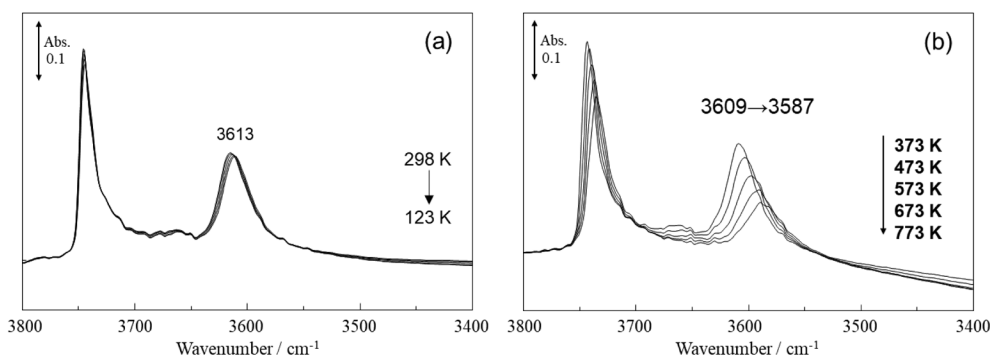


図2. 各温度でのZSM-5のIRスペクトル。(a) 室温以下、(b) 373 K以上

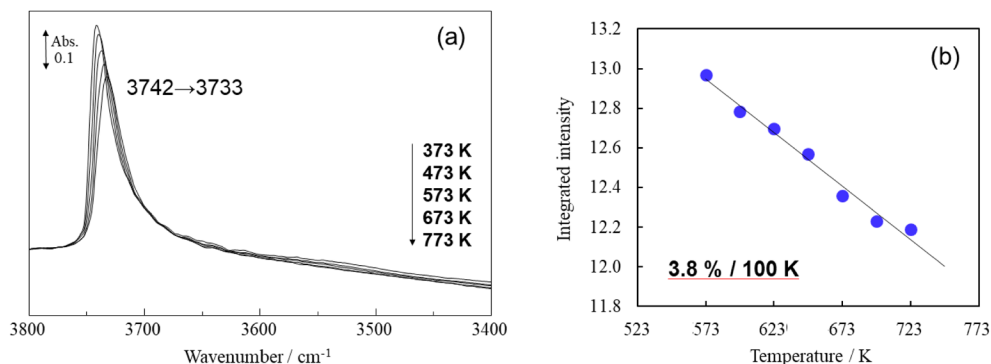


図3. (a) 各温度における silicalite-1 の IR スペクトル, (b) 各温度における silicalite-1 の OH 伸縮振動の積分強度

なった。しかしながら、この積分強度の減少は酸性水酸基のみではなく、シラノール基 (3740 cm^{-1} 付近) にも現れている。シラノール基は酸性質を持たない水酸基であるため、解離することで減少するとは考えにくい。実際にシラノール基の強度の減少量は、酸性水酸基に比べ少なくなっており、この原因としては、高温に熱された試料から発せられる赤外光にあると考えられる。通常、光源から発せられる赤外光はビームスプリッターと固定鏡、移動鏡によって干渉され試料へと入射する。一方、試料から発せられる赤外光は干渉されていないため、シグナル光をフーリエ変換した後のスペクトルには現れない。しかし、試料から発せられた光は検出器とは逆の方向、すなわち干渉計にも入り込むため、ビームスプリッターを通り、変調されてシグナル光の一部となる。ここで試料からの光は、 1000 K 以下なので波数にすると 700 cm^{-1} よりエネルギーの分布が増すことになり、観測対象の光の相対強度が弱くなる結果になる。したがって、高温での IR 測定を行う際には、試料の発光が引き起こす影響を補正する必要がある。そこで著者らは、先ほど述べたシラノール基の積分強度の減少に着目した。酸性水酸基の積分強度の減少は、酸性水酸基の解離と試料の発光が合わさったものであると考えられる。これに対し、シラノール基では解離が起きないため、シラノール基の積分強度の減少は試料の発光に起因する。そのため、シラノール基の積分強度の温度変化による減少率を検討することで、試料発光による積分強度の減少の補正を行った。図3(a) には、silicalite-1 の温度を変化させた際の IR スペクトルを示した。図2の ZSM-5 の時と同様にシラノール基の積

分強度が減少していることがわかる。この時の測定温度を横軸に、積分強度を縦軸にとったグラフを図3(b) に示す。373 K の積分強度を基準とすると 100 K 当たり 3.8% の積分強度が減少していることがわかった。アモルファスシリカでも同じ検討を行ったところ、同様の結果となったため、本研究においては高温における積分強度の減少に関して、373 K の積分強度を基準として 100 K 当たり 3.8% の補正を行うことで、サンプルの発光の問題を解決した。

2.3 ZSM-5 の酸性水酸基解離エンタルピーの算出

酸性水酸基の解離が平衡状態にあることの確認、高温での試料発光の補正方法の確立ができたところで、実際に ZSM-5 の酸性水酸基解離エンタルピーの算出を試みた。図4(a) は $373\text{--}773\text{ K}$ の温度領域で縦軸に積分強度から算出した平衡定数の対数、横軸に温度の逆数をプロットしている。このグラフからわかるようにプロットは、 0.002 K^{-1} 付近 (573 K 付近) を境に傾きが変化していることが明らかとなった。つまり、温度領域によって異なる解離エンタルピーをもっていることが示唆される。そこで、図4(b), (c) にそれぞれ $373\text{--}573\text{ K}$ (以後、低温領域)、 $598\text{--}773\text{ K}$ (高温領域) の温度領域でのプロットを示した。それぞれの温度領域で算出した解離エンタルピーは 573 K 以下では約 26.0 kJ/mol であり、 598 K 以上では約 22.1 kJ/mol と異なる値を示した。このことから、ZSM-5 は温度領域によって異なる酸性水酸基解離挙動をとっていることが示唆される。

次に、ゼオライトの Si/Al 比が解離エンタルピーに及ぼす影響の検討を行った。JRC-Z5-70H (Si/Al = 35) および当研究室で合成した 2 種の Si/Al 比のサンプルの解離エンタルピーを表1にまとめた。ど

のサンプルも低温領域と高温領域で解離エンタルピーの値に違いがみられた。したがって、Si/Al比に関わらずゼオライトの酸性水酸基の解離挙動は温度領域によって異なる挙動を示すことが明らかとなった。また、各サンプル間での解離エンタルピーの違いに着目すると、低温領域ではおそらくAl位置によるばらつきがみられるが、高温領域ではそれほど大きな差はみられなかった。すなわち、ZSM-5上で高温にて起こる酸性水酸基の解離およびホッピングのしやすさはSi/Al比に依存しないことがわかった。本研究では、高温領域での酸性質評価を目的と

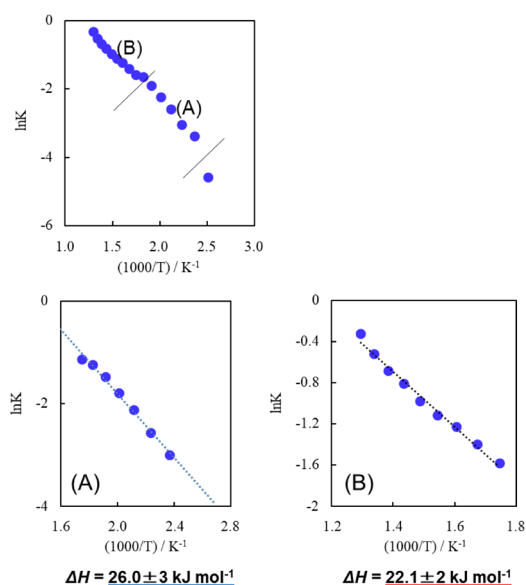


図4. ZSM-5のvan't Hoffプロット (A) 573 K以下, (B) 573 K以上

しているため、特に高温領域の解離エンタルピーについて更に詳細な検討を行った。

2.4 異なる構造間での比較とアルカン同位体交換反応と解離エンタルピーとの相関性

ZSM-5の他にMOR型 (JRC-Z-HM20, Si/Al = 10) とCHA型 (SSZ-13, Si/Al = 39) の解離エンタルピーを測定することで、ゼオライト骨格構造の違いが与える影響についての検討を行った。どちらのゼオライトもZSM-5と同様に、低温領域と高温領域とで異なる解離エンタルピーの値を示したため、温度領域により酸性水酸基の解離挙動が異なるのはZSM-5に特有の現象ではなく、その他のゼオライトでも起こる現象であることが確認できた。表2に、各ゼオライトの高温領域での解離エンタルピーを示した。異なる骨格構造をもつ3種のゼオライトすべてで、異なる値の解離エンタルピーが算出された。したがって、酸性水酸基の解離エンタルピーは異なる骨格構造間で高温における酸強度を議論する際の1つの指標となり得る可能性が示唆された。比較したゼオライトの解離エンタルピーは、ゼオライトの細孔径が小さくなるにつれて小さくなる傾向が得られた。この傾向は*BEA型やAEI型などその他の構造間でも同様な傾向が得られたが、この理由について現状では解明できておらず、この序列については、更なる検討が必要であると考えている。

次に、実際に高温での反応と活性との相関性についてモデル反応を用いた検討を行った。ゼオライトが高温で触媒として用いられる気相反応系としては、炭化水素の接触分解反応やアルコールの脱水などが一般的であるが、これらの反応系は多段階の逐

表1. Si/Alが異なるZSM-5の酸性水酸基解離エンタルピー

Samples ^a		Z5-90H (45)	Z5-70H (35)	ZSM-5 (90) (Synthesized)	ZSM-5 (45) (Synthesized)
$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	398–548 K	26.0 ± 3	37.2 ± 3	28.4 ± 3	32.2 ± 3
(Dissociation enthalpy)	573–773 K	22.1 ± 2	23.3 ± 2	21.7 ± 2	22.6 ± 2

^a The numbers in parenthesis describe Si/Al ratio of samples.

表2. 各骨格構造の酸性水酸基解離エンタルピー

Samples		Z5-90H (Si/Al = 45)	HM20 (Si/Al = 10)	SSZ-13 (Si/Al = 39)
$\Delta H / \text{kJ mol}^{-1}$	573–773 K	22.1 ± 2	23.7 ± 2	17.5 ± 2
(Dissociation enthalpy)				

次反応プロセスから形成されており、反応結果が純粋にゼオライトの酸強度だけを反映していると考えるのは困難である。したがって、今回のように解離エンタルピーが酸強度（反応活性）とどのような関係にあるかを明確にする際には、シンプルな反応系を選択することが望ましい。このような背景を踏まえ、本研究ではモデル反応としてメタンとゼオライト酸性水酸基との同位体交換反応を選択した。この反応では、1つのゼオライト酸性水酸基と1つのメタン分子との反応であるため、酸性水酸基の解離のしやすさが直接的に影響を及ぼすと考えられる¹⁵⁾。また、OH基とOD基との同位体効果はIRスペクトルにも現れるため、*in situ*で同位体交換反応を行うことで、酸性水酸基の積分強度の減少から反応速度を算出し、各ゼオライトとメタンとの同位体交換反応の活性化エネルギーを見積ることが可能である。このようにして、各ゼオライトの酸性水酸基解離エンタルピーとメタンとの同位体交換反応の活性化エネルギーとを比較することで、解離エンタルピーから推測される酸強度と、高温での反応活性との相関の検討を行った。

図5は748 KでのZSM-5とメタンとの同位体交換反応中のIR差スペクトルの経時変化である。最初にゼオライトの水酸基をD₂で同位体交換しているため、メタンとの同位体交換反応では、OD基が消費されOH基へと変化することになる。IR差スペクトルでは、2600 cm⁻¹付近のOD基の減少が確認でき、それに対応して3600 cm⁻¹付近にOH基の生成が確認されたことから、同位体交換反応が進行していることが確認できた。この時にOH基の積分強度を用いて673–748 Kでの反応速度を算出し、各ゼオライトとメタンとの同位体交換反応におけるアレニウスプロットを作成した（図6）。その結果、3種類のゼオライトにおける活性化エネルギーはどれも異なる値を示し、この活性化エネルギーの序列は、酸性水酸基解離エンタルピーと一致した。これらの結果から、酸性水酸基を解離しやすいゼオライトは、メタンとの同位体交換反応の活性化エネルギーが低下することが示され、酸性水酸解離エンタルピーと「高温での触媒反応」との相関性を得ることができた。このようにして、酸性水酸基解離エンタルピーは、高温での酸性水酸基の解離のしやすさ、すなわち酸強度を議論することができる1つの指標になり得ると考えられる。

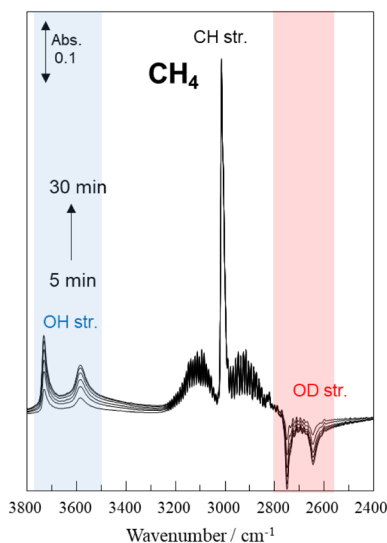


図5. ZSM-5上でのメタン同位体交換反応のIR差スペクトルにおける経時変化（748 K）

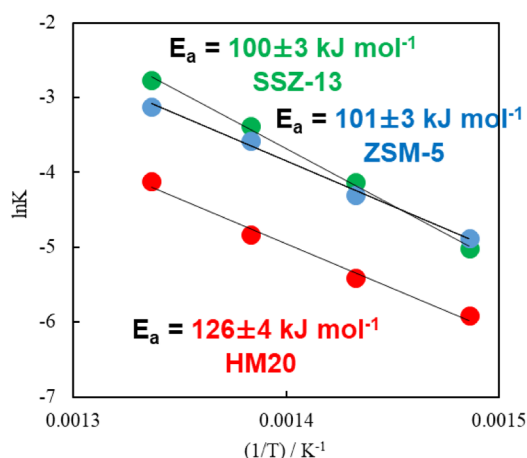


図6. 各ゼオライトとメタンの同位体交換反応のアレニウスプロット

3. 高温におけるゼオライト酸点上でのプロトンホッピング

3.1 計算化学も用いた高温でのIRピークシフトに対する検討

図2に示したZSM-5の温度変化のIRスペクトルでは、積分強度の減少と、ピーク波数の低波数シフトの2つの現象が確認された。これまでは、積分強度の減少について検討しており、解離した酸性水酸基が増加したことによるものと結論付けた。次に、もう1つの現象であるピーク波数の低波数シフト

トについて、密度汎関数法（DFT 計算）を用いて検討を行った。計算はDmol³にて^{16,17)} PBE関数を用いて¹⁸⁾、MFI型構造のT7サイトに酸性水酸基が存在した場合の構造安定化を行い¹⁹⁾、ピーク波数を算出した。ゼオライトは1つのSi原子あるいはAl原子などのヘテロ原子に対して、酸素が4つ結合した四面体ユニットから形成されているため、1つTサイトに対しプロトンが存在できる酸素は4つ存在する。したがって、このプロトンの位置がピーク波数に影響を及ぼしているのではないかと考え、実際に4つの酸素上での水酸基の構造最適化を行い、それぞれのピーク波数の計算を行った。

3.2 各酸素原子上の酸性水酸基のピーク波数

図7にMFI型構造のT7サイトの4つの酸素原子上に水酸基が存在する場合の安定構造と、ピーク波数を示す。4つのモデルのうちモデル3と4は向かい側の酸素原子と水素結合性の相互作用をすることで構造安定化していることがわかった。通常、このような水素結合性の相互作用が存在すると、3500–3400 cm⁻¹付近に大きくブロードニングしたOH伸縮振動が観測される。今回測定したZSM-5（図1）ではそのようなピークは観測されていないことから、主な種ではないと考えられる。そこで、モデル

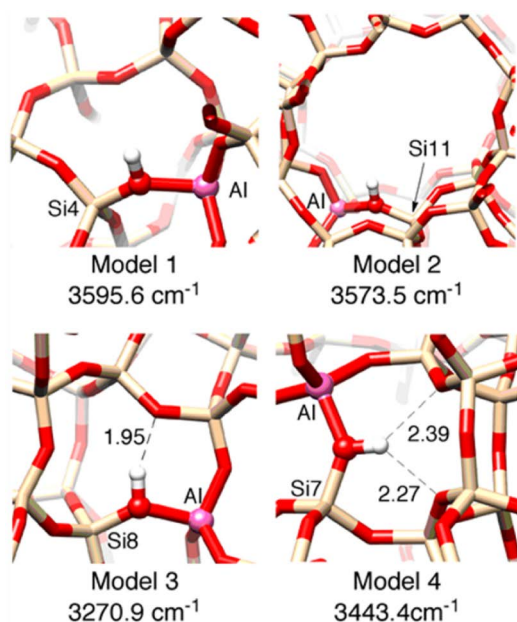


図7. MFI構造のT7サイトに存在する酸性水酸基の構造安定化と各ピーク波数

1と2に着目してみると、両モデル間で約22 cm⁻¹の違いが存在する。実測したZSM-5の酸性水酸基のピークシフト値も同等であるため、この程度の値のピークシフトはプロトンが存在する酸素の位置によって変化しうると言える。MFI型構造では、12種類のTサイトが存在するため、実際には最大で12×4種類の酸性水酸基が存在する可能性がある。今回の検討では、そこまで詳細な区別は達成することができなかったが、温度が変わると、平衡状態にあるプロトンの位置の分配が変化することでピーク波数に変化するという現象を説明することができた。

これらの結果を踏まえると、高温でのゼオライト上に存在する酸性水酸基から解離したプロトンの挙動は、図8のような2種類の挙動が推測される。まず、573 K以下の領域では、酸性水酸基から解離したプロトンは主に同一Tサイトの酸素原子上を移動（非局在化）していると考えられる。したがって、この時の解離に対して支配的な要因はAl原子の位置（もしくはTサイトの種類）であるため、Si/Al比を変えた際の低温領域での解離エンタルピーにばらつきがみられた可能性が高い。そして、さらに高い温度領域では酸性水酸基から解離したプロトンは格子全体をホッピングしているということが推測される。そうすることにより、この時の解離に支配的な要因はゼオライトの骨格構造となり、Si/Al比（Al位置、Tサイトの種類）の寄与が減少する。結果として、MFI, MOR, CHA間での差が顕著に現れた。異なる温度領域で異なる解離エンタルピーを示したのは、これらの種の存在割合が温度変化につれて変化していることに起因すると考えられる。しかしながら、573 Kを境に変化していくことに関する原因については未だ明確ではなく、今後の課題である。

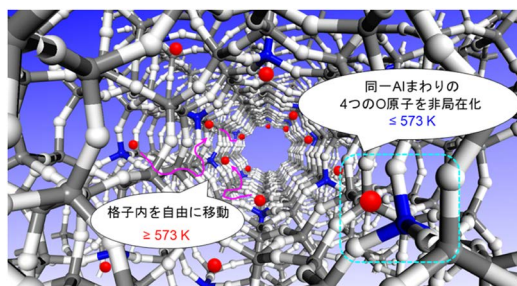


図8. 高温におけるゼオライトのプロトンホッピング機構

4. おわりに

本研究の結果から、ゼオライト酸性水酸基の解離エンタルピーは、ゼオライト骨格構造に強く依存し、細孔径の小さいゼオライトの方がより酸性水酸基が解離しやすい傾向がみられた。また、高温でのモデル反応であるメタンと種々のゼオライト酸性水酸基との同位体交換反応における活性化エネルギーの序列は、解離エンタルピーと一致したことで、高温でのゼオライト酸性質の1つの指標となり得ることが明らかとなった。また、解離エンタルピーの値は573 K辺りを境に変化が現れ、それらはプロトンの位置、プロトンホッピングに深く関わっていることがDFT計算の結果から強く支持された。このことから、高温におけるゼオライト上でのプロトンホッピング機構を明らかとすることができた。今後は、骨格構造の違いがゼオライト酸性質の違いを及ぼす原因など、より詳細な検討を行うことで、ゼオライト触媒設計の手助けとなるような知見を得たい。

謝辞

本研究は、香港城市大学の土井富一城博士、平尾一准教授との共同研究により遂行されました。深く感謝致します。

文献

- 1) Corma, A. *Chem. Rev.*, **95**, 559 (1995).
- 2) U. Olsbye, S. Svelle, M. Bjørgen, P. Beato, T. V. W. Janssens, F. Joensen, S. Bordiga, K. P. Lillerud, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 5810 (2012).
- 3) 小野嘉夫, 八嶋建明編著, “ゼオライトの科学と工学”, 株式会社講談社 (2000).
- 4) G. Busca, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **254**, 3 (2017).
- 5) S. Bordiga, C. Lamberti, F. Bonino, A. Travert, F. Thibault-Starzyk, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7262 (2015).
- 6) A. J. McCue, G. A. Mutch, A. I. McNab, S. Campbell, J. A. Anderson, *Catal. Today*, **259**, 19 (2015).
- 7) K. Hadjiivanov, *Adv. Catal.*, **57**, 99 (2014).
- 8) E. P. Parry, *J. Catal.*, **2**, 371 (1963).
- 9) K. Chakarova, K. Hadjiivanov, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 4806 (2011).
- 10) C. O. Arean, M. R. Delgado, P. Nachtigall, H. V. Thang, M. Rubes, R. Bulanek, P. Chlubna-Eliasova, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 10129 (2014).
- 11) P. Sarv, T. Tuherm, E. Lippmaa, K. Keskinen, K. Root, *J. Phys. Chem.*, **99**, 13763 (1995).
- 12) T. Baba, Y. Ono, *Appl. Catal. A*, **181**, 227 (1999).
- 13) Y. Wang, D. Zhou, G. Yang, X. Liu, D. Ma, D. Liang, X. Bao, *Chem. Phys. Lett.*, **388**, 363 (2004).
- 14) B. Lee, J. N. Kondo, F. Wakabayashi, K. Domen, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2152 (1998).
- 15) T. Kubota, R. Osuga, T. Yokoi, J. N. Kondo, *Top. Catal.*, **60**, 1496 (2017).
- 16) B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990).
- 17) B. Delley, *J. Chem. Phys.*, **113**, 7756 (2000).
- 18) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996).
- 19) A. Ghorbanpour, J. Rimer, L. Grabow, *Catal. Commun.*, **52**, 98 (2014).

IR study of dynamic behavior of Brønsted acid sites on zeolites at high temperatures

Ryota Osuga* and Junko N. Kondo**

* School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology

** Institute for Innovative Research, Tokyo Institute of Technology

Zeolites have been widely used as solid acid catalysts, and infrared spectroscopy is one of the powerful methods for characterization of acidity of that. However, the conventional characterization method using probe molecules have some disadvantages, which is the difference of temperatures between characterization and catalytic reaction. Hence, we cannot directly relate the result of characterization to the catalytic activity under real reaction conditions. In this study, dynamic behavior of acidic OH groups on zeolites was directly observed using IR, and dissociation enthalpy of acidic OH groups was estimated to use for one of the factors of a characterization of zeolite acidity at high temperatures. Moreover, the mechanism of proton-hopping on zeolites was investigated combined with DFT calculation. The dissociation enthalpy was dramatically affected by the zeolite topology, which was different between over 573 K and under of that. In results of DFT calculation, it revealed that protons delocalized around the T site under 573 K, and it hopped over all of the structures of zeolite at higher temperatures.

Key words: Zeolite, Acid property, FT-IR, DFT calculation, Proton-hopping

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

新規吸着測定法の開発とシリカ系多孔性材料
(ZSM-5およびSBA-15)の等圧過程における気体吸着測定

伊藤博光*・飯山 拓**・松本明彦*

吸着等温線測定は、最も普及した多孔性材料の評価方法である。しかし産業に近いシチュエーションに焦点を当てると、等圧過程での吸着量と温度の関係（吸着等圧線）や気体の吸着速度がプロセス設計や材料開発に対して重要な知見となりえる。これらの知見を正確に得るためには、吸着等温線測定装置では不可能な等圧制御が必要である。既存の容量法や重量法による吸着量測定装置では等圧線を直接測定することが出来ず、また精密な吸着速度を測定するにはいくつかの制限や困難が伴う。そのため本研究では、重量天秤を用いることなく精密な圧力制御を可能にする次世代型吸着装置：圧力フィードバック法を開発した。本稿では、圧力フィードバック法の測定原理や解析法をシリカ系多孔性材料（ZSM-5およびSBA-15）に対して行った等圧過程における吸着測定と合わせて概説する。

キーワード：吸着等圧線、吸着速度、SBA-15、ZSM-5、圧力フィードバック

1. はじめに

多孔体への吸着を用いた混合ガスの分離プロセスにおいて、混合ガスに水蒸気が含まれる場合、しばしば分離したいガスと水蒸気との間で競争吸着が生じる。このとき、競争的に水が吸着すると分離性能が著しく低下することが知られている¹⁾。その解決策として多孔体の表面疎水化が挙げられるが、多孔体表面に僅かにでも極性部位が存在する場合、その部位が水分子の吸着サイトとなる。そのため、疎水化だけでは水分子の競争吸着による吸着阻害を完全に防ぐことは難しい。このように、水蒸気の影響を防ぐためには水の吸着過程を理解したうえで、多孔材料の設計へ反映させることが重要である。

近年、多孔性材料への分子の吸着に関する研究は、吸着等温線や吸着熱および吸着速度といったマクロスコピックな物性を評価する手法に加え、コンピュータシミュレーションによるミクロスコピックな解析による物性の解明が盛んに行われている^{2)~4)}。特にコンピュータシミュレーションの発展は、マク

ロ物性だけでは詳細に検討することが困難な、吸着分子の吸着サイト近傍での振る舞いや細孔内での運動状態のようなミクロな吸着状態の解明に大きく貢献している。この恩恵によってマクロとミクロが結び付けられ、吸着現象がより深く理解されている。一方で、古くから行われているマクロ物性測定を用いた研究は、測定法が十分に確立された等温過程での平衡状態に対するものが多いのに対して、等圧条件下で温度を変数とした吸着量の測定や非平衡状態である速度過程に対する研究は、特殊な測定が必要であるため、未解明な部分が多い。

等圧条件での測定は、吸着量と温度の関係である吸着等圧線の測定であり、吸着速度の検討において不可欠な拡散方程式の精密解を簡素化できる点で非常に魅力的である。またこれらの測定は、常温付近の温度変化に敏感で目的分子の吸着阻害を引き起こす水蒸気の競争吸着を研究するうえで強力な手段となりえる。しかし圧力一定条件での測定は、吸着に伴い気相から多孔体表面へのガスの物質移動が生じるため、常に圧力の変動を調整するシステムの構築が必要である。そのため吸着等温線を測定する通常の吸着装置と比べて装置構成が複雑になる。例えば重量法を用いた既存の吸着量の測定では、等圧制御自体は可能であるものの、大きな体積のチャンパーを必要とする重量天秤を用いるため、多孔性材料の

受理日：2018年6月1日

*豊橋技術科学大学 環境・生命工学系

E-mail: hiro_ito@ens.tut.ac.jp

**信州大学 理学部、環境・エネルギー材料科学研究所

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

温度や吸着質ガスの分圧の高精度な制御が難しい。また重量法では試料を天秤にかけるため、分光法^{5), 6)}や散乱法^{7), 8)}と組み合わせた *in-situ* 測定が不可能である。そのため本研究では、重量法を用いない簡素化されたシステムで単成分ガスの等圧制御を実現する装置：圧力フィードバック法を開発した。

本稿では、筆者らの開発した装置の原理を説明するとともに、この装置を用いて疎水性シリカ材料 (ZSM-5 および SBA-15) への水吸着を吸着等圧線および吸着速度の直接測定を行った研究について概説する。

2. 等温過程における気体吸着量の算出手法

吸着現象を理解するうえで最も重要な物理量である吸着量は、次式で定義される。

$$n = F(P, T)_E \quad (1)$$

ここで n は吸着量、 P は平衡圧力、 T は平衡温度、および E は固体表面と気体分子との相互作用を示す。式(1)は、固体と吸着する分子の組み合わせが決まっている場合、吸着量が圧力と温度の関数であることを示している。吸着等温線は、温度一定条件下での吸着量と圧力の関係を示しており、次式で定義される。

$$n = f(P)_{T,E} \quad (2)$$

これより吸着等温線の測定は、圧力を変え吸着した気体の量を調べる測定であることがわかる。吸着量の決定は、吸着前後の気体の圧力変化より気体の状態方程式を用いて吸着量を決定する容量法、又は吸着媒の重量変化を直接測定して吸着量を決定する重量法を用いるのが一般的である。図1に最も簡単な容量法a) 及び重量法b) の装置の概念図を示す。図1a), b) は閉鎖系であり吸着等温線の測定に用いる。一方、開放系の重量法：図1c) は、吸着性の極めて乏しいキャリアガスで希釈した分圧が一定の吸着ガスを流通して、平衡時の吸着量から吸着等圧線を得るのに用いる。

3. 吸着等圧線測定と圧力フィードバック法

吸着等圧線は、次式で定義される。

$$n = g(T)_{P,E} \quad (3)$$

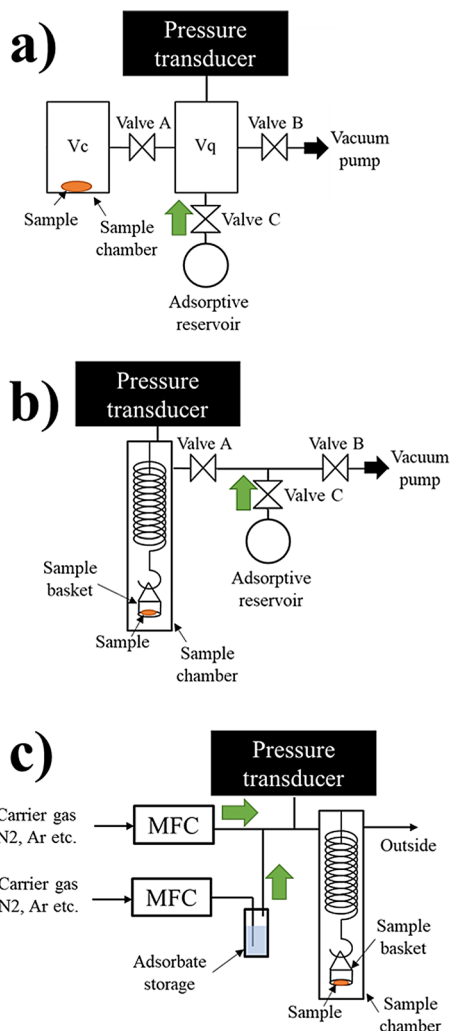
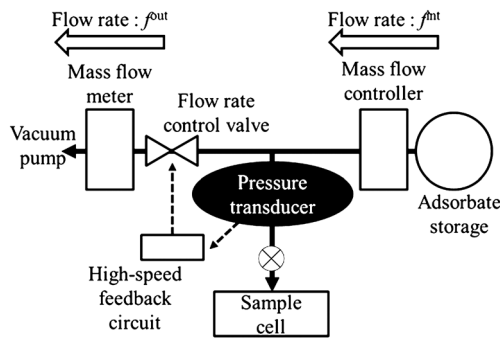


図1. 容量法と重量法の概念図⁹⁾ a)：容量法, b)：閉鎖系の重量法, c)：開放系の重量法

これより吸着等圧線の測定は、温度を変え吸着した気体の量を調べる測定であることがわかる。そのため実際の測定には、圧力を一定に制御する機構が必要である。しかし前節で取り上げた閉鎖系の容量法や重量法を用いた測定では、吸着により気相の圧力は減少し、また脱着によって圧力が増加するため、等圧条件での測定を行うことは不可能である。開放系の重量法測定は、チャンバー内を陽圧に保たなければならないという制限がある。特に後者については、吸着質に窒素やアルゴンといった通常キャリアガスとして用いられる気体に対して、1気圧以下で圧力制御を行うことが難しい。これらの問題を解決

図2. 圧力フィードバック法概念図¹¹⁾

するためには、キャリアガスを用いない、単成分ガスを用いた等圧制御機構が必要である。これが圧力フィードバック法^{10)–12)}である。

圧力フィードバック法概念図を図2に示す。本装置の特徴は、装置上流部と下流部に取り付けられた二つの異なる流量制御システムである。本装置は次のようにして系の圧力の制御を行う。まず最上流部に取り付けたガス溜めから、微小かつ一定の流量 f^{int} で系内に吸着質を導入する。そして、導入した気体の圧力を圧力トランスデューサーによって電気信号へ変換し、その信号を高速フィードバック回路へ伝達する。ここで圧力を一定に制御するためには、系内の圧力が目標圧力より高ければ排出流量 f^{out} を高くし、また圧力が低ければ f^{out} を低くする必要がある。この原理に基づき高速フィードバック回路は、流量制御バルブ (flow rate control valve) の開度を制御し、圧力変化に従い f^{out} を調整する。また等圧制御の安定性の向上のため、高速フィードバック回路は開度を一秒あたり約40回以上計算し、制御信号を流量制御バルブに伝達する。この機構によって、系内の圧力を一定にかつ目的の圧力に制御することが可能となる。さらに最下流部は真空ポンプで常に減圧しているため、1気圧以下の測定も可能である。

4. 圧力フィードバック法による吸着量の決定

圧力一定条件における吸着量の算出は、圧力に対して独立な物理量を用いて行う必要がある。そのため圧力フィードバック法では、系内への導入流量および系外への排出流量を用いて吸着量を決定する^{10)–13)}。等圧制御の際、系の物質収支は導入流量 f^{int} および排出流量 f^{out} の差より算出することが可能である。

ある時間 t_i における系の物質収支 (dn^{sys}/dt_i) は次式で示される。

$$\left(\frac{dn^{\text{sys}}}{dt_i}\right) = k(f_i^{\text{int}} - f_i^{\text{out}}) = k\Delta f_i \quad (4)$$

ここで、 n は物質質量、 t_i は時間、 k は換算定数、 Δf_i は導入と排出の流量の差である。また系内の物質質量変化は、気体の吸・脱着量 (dn^{ads}/dt_i) と圧力変化に対応した物質質量変化 (dn^{Press}/dt_i) の和である。

$$\left(\frac{dn^{\text{sys}}}{dt_i}\right) = \left(\frac{dn^{\text{ads}}}{dt_i}\right) + \left(\frac{dn^{\text{Press}}}{dt_i}\right) \quad (5)$$

この時、圧力一定であれば ($dn^{\text{Press}}/dt_i = 0$) となり式(4)、(5)より、

$$\left(\frac{dn^{\text{ads}}}{dt_i}\right) = k\Delta f_i \quad (6)$$

となる。この関係から、流量の差分を数値的に時間積分することで吸着量を決定することが可能である。よって吸着量 n^{ads} は、

$$n^{\text{ads}} = k \int_{t_0}^{t_f} \Delta f dt \approx k \sum_{i=0}^j \Delta f_i \Delta t_i \quad (7)$$

となる。図3に、等圧線測定において圧力を 1.41 kPa に制御し、試料温度を 295.75 K から 293.25 K に変更したときの圧力、温度および導入・排出流量の時間変化を示す。平衡温度を変更した時点を経験時間 $t=0$ としている。図3a) より、試料温度を変えても圧力が一定に制御されていることがわかる。またこの時の吸着量 (Amount adsorbed) は、図3c) に示す導入量と排出流量の差の面積に相当する。この決定手法を用いれば圧力一定条件において、平衡温度を段階的に変え吸着量を測定することで、吸着等圧線を得ることが可能である。また圧力フィードバック法の精密な圧力制御を利用すれば、段階的に圧力を変化させ、正確に制御された目的圧力における吸着量を測定することも可能である。さらに現在では多成分系への拡張も行っている。

5. 圧力フィードバック法による吸着速度の実測と速度論的パラメータの決定^{11)–13)}

速度論的な気体吸着の解析は、等温過程における吸着量の時間変化に対して拡散方程式に基づいた数

学的モデルを用い、拡散係数や速度定数などの速度論的パラメータを決定する手法が一般的である。表1にFick拡散方程式の精密解および、線形推進力近似モデル (Linear driving force model: LDF) を示す。速度論的パラメータの抽出を行う上で、適用するモデルは圧力が一定か、体積が一定かで異なり、実験に適したモデルを選択する必要がある。一般的な測定例として、圧力一定条件では図1c) に示す分圧制御型の重量法を用いる場合が多く、また体積一定条件では気相の圧力変化が無視できるほどの大きな気体導入体積を持つ容量法を用いる必要がある。重

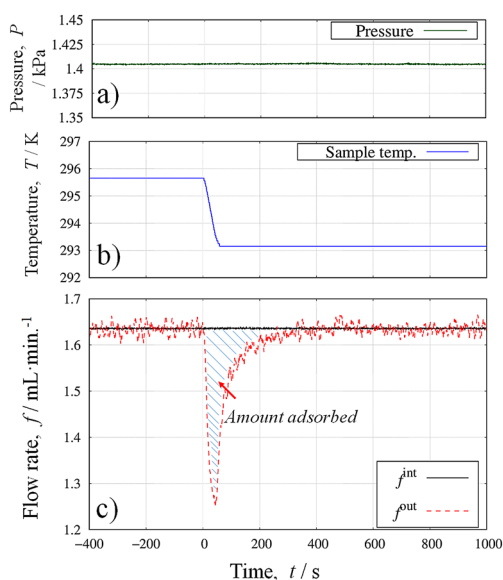


図3. Na-ZSM-5を用いた水吸着実験における圧力、温度および流量の測定例 a) : 圧力の時間変化, b) : サンプル温度の時間変化, c) : 導入および排出流量の時間変化

量法の測定では、吸着熱が測定に及ぼす影響を抑えるために試料量に制限があり、キャリアガスの競争吸着の影響を皆無にすることが難しい。さらに容量法を用いる場合は、等圧条件に比べフィッティングパラメータが増え計算コストを要するといった解析面での問題や大きな気体導入体積を一定温度に制御するといった測定面での困難さが生じる。これらの問題を解決するためには、単成分の気体吸着質の圧力制御機構を備えた小体積の吸着システムが必要であり、筆者らの開発した圧力フィードバック法はこの条件を十分に満たす。

次に圧力フィードバック法を用いた吸着速度パラメータの決定について述べる。図4a), b) に等温過程において水蒸気吸着等温線を測定した際に、平衡

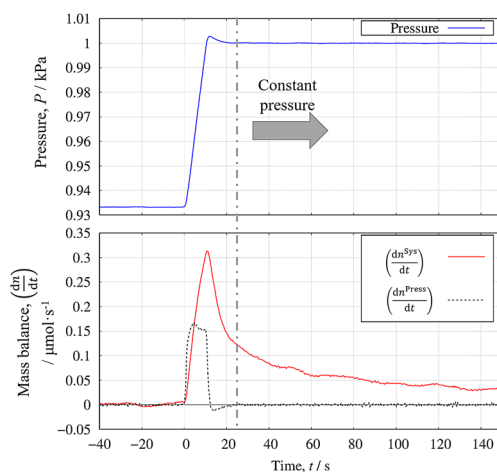


図4. SBA-15への水吸着実験における圧力および物質収支の時間変化 a) : 圧力, b) : 圧力変化および吸着による物質収支

表1. 吸着速度モデル^{15), 16)}

Model equation	Constant pressure experiment	Constant volume experiment
Fickian diffusion	$\frac{M(t)}{M_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6}{(n\pi)^2} \exp\left(-\frac{D}{R^2} (n\pi)^2 t\right)$	$\frac{M(t)}{M_e} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{6\alpha(1+\alpha) \exp\left(-\frac{D}{R^2} q_n^2 t\right)}{9 + 9\alpha + q_n^2 \alpha^2}$
		$\tan(q_n) = \frac{3q_n}{3 + \alpha q_n^2}$
Linear driving force	$\frac{M(t)}{M_e} = 1 - \exp(-k_L t)$	$\frac{M(t)}{M_e} = 1 - \exp\left(-\frac{1+\alpha}{\alpha} k_L t\right)$

Note: $M(t)$ is amount adsorbed at time t , D is transport diffusivity, R is radius of medium, α is the ratio of volume, and k_L is rate constant of linear driving force model.

圧力を0.93 kPaから1.00 kPaへ変更した際の圧力および物質収支の時間変化を示す。時間 t_i における系の物質収支(dn^{sys}/dt_i)は、導入流量と排出流量の差分より求め、圧力変化による物質収支(dn^{press}/dt_i)は、圧力の時間変化を数値微分することで算出している。時間 $t=0$ は圧力を変化させたときの時間を示す。ここで $t=0$ において設定圧力を変化させると、系の圧力は約30秒以内に目的圧力に到達し、それ以降は一定の値を示すことがわかる。この時、系内の物質収支(dn^{sys}/dt_i)は、式(5)によって表されるから、式(8)に示す通り系の物質収支は吸着速度 r_i^{ads} に相当する。

$$\left(\frac{dn^{\text{sys}}}{dt_i}\right) = \left(\frac{dn^{\text{ads}}}{dt_i}\right) = r_i^{\text{ads}} \quad (8)$$

この吸着速度の実測は、微量量である流量を吸着量決定に採用した圧力フィードバック法により初めて成功したものである。また表1に示す速度モデルの時間に対する微分式を用いることで、吸着速度定数や拡散係数を決定することが可能である。

従来の重量法は、吸着量 $M(t_i)$ の時間変化から吸着速度パラメータを決定していた。この方法では、前述した温度の影響や大きな体積に対する分圧制御の精度に対する懸念を拭い去ることは難しい。しかし圧力フィードバック法では、装置を小型化し、温度制御に特化した試料セルを搭載することが出来るため、迅速な圧力制御と精密な温度制御が可能である。

さらに本手法の特徴として、クライオスタットを用いることで極低温領域での吸着速度および吸着量を測定できることが挙げられる。低温での1気圧を下回る圧力範囲での測定も圧力フィードバック法を用いて解析できる。

6. 異なるカチオンを持つゼオライトZSM-5への水吸着等圧線測定¹⁰⁾

本節では、圧力フィードバック法を用いて測定した吸着等圧線測定の研究結果と共にその有用性について述べる。

疎水性ナノ空間内では、水分子がクラスターを形成し、ナノ空間を充填する^{17), 18)}。またシミュレーションによる結果では、クラスター形成に親水的な吸着サイトが重要な役割を果たすことが示されている。この研究では吸着サイトの量を制御し合成する

ことができるZSM-5¹⁹⁾を用いて水の吸着実験を行った。ZSM-5の骨格を成す Si-O-Si のシリキサン架橋構造は、同じ骨格構造を成すsilicalite-1の水吸着等温線がV型を示すように、SiとO間における電気的な偏りを考慮しても疎水的である²⁰⁾。一方でZSM-5骨格中に含まれるAl近傍に存在する交換性カチオンは、静電相互作用により強く水分子を吸着する。またSi/Al比の低いZSM-5では、細孔表面の交換性カチオン密度が高くなるため、吸着した水分子を表面に引き付ける静電相互作用の強度が増す。これはSi/Al比の違いにより、ZSM-5の親水性が異なることを示唆している。そのためZSM-5は疎水性ミクロ孔内での水分子吸着に対する吸着サイトの影響を調べる上で非常に良いナノ空間モデルと成りえる。

Na-ZSM-5は合成したものを使用した。またNa-ZSM-5よりイオン交換と焼成を経てH-ZSM-5を得た。等温線および等圧線測定の試料前処理は、 $P < 1 \text{ mPa}$, $T = 723 \text{ K}$ において6時間で行った。図5a)に容量法を用いて303 Kで測定したSi/Al=25のNa-ZSM-5およびH-ZSM-5の水吸着等温線を示す。等温線は、低圧で急激に吸着量が増加し、中圧から高圧にかけて吸着量が直線的に増加した。低圧における急激な吸着量の増加は、固体表面と水分子との親和性が高いことを示している。D. H. Olsonら¹⁷⁾は、 $P/P_0 \leq 0.05$ での圧力上昇に伴う急激な吸着量の増加は、H-ZSM-5のブレンステッド酸点への吸着であることを示しており、Na-ZSM-5においてもNaカチオンを取り囲むように水分子が吸着すると考えている。D. H. Olsonら²¹⁾やT. Sanoら²²⁾の方法を用いて等温線より吸着サイト当たりの吸着量を求めると、Na-ZSM-5では4.4分子、H-ZSM-5では3.5分子であり、Naカチオンの方が多くの水分子をサイト周りに引き付けている。

図5b)には同じ試料を用いて水蒸気圧1.4 kPaにおいて測定した水の吸着等圧線を示す。Na-ZSM-5およびH-ZSM-5の水吸着等圧線は、凝縮温度に近い低温において最大値を示し、温度上昇に伴い指数関数的に単調に減少する。また水和数に対応する吸着量(ZSM-5の単位格子当たり約10分子以下)において、Na-ZSM-5はH-ZSM-5に比べ、最大で150 K以上高い温度まで細孔内に水を保持することが明らかとなった。この結果より、疎水性ナノ空間にお

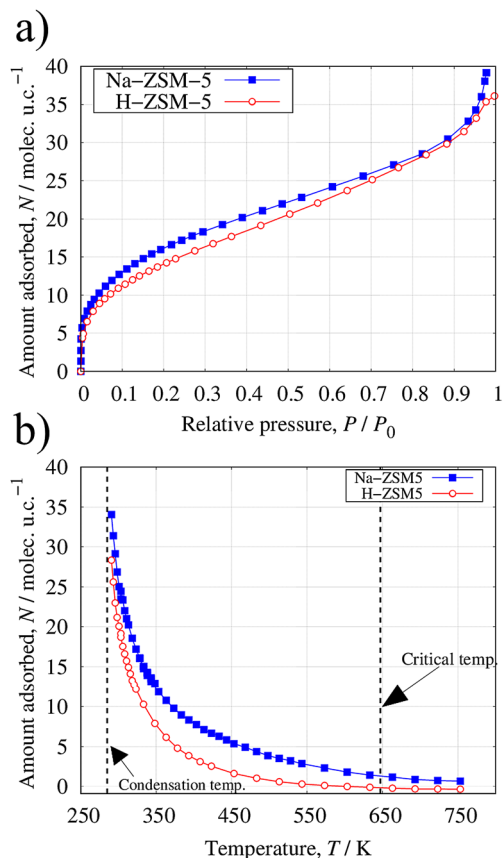


図5. Na-ZSM-5 および H-ZSM-5 の水吸着等温線および等圧線¹⁰⁾ a): 303 K において測定した等温線, b): 1.4 kPa において測定した等圧線

ける水和構造の熱的安定性は、カチオン種によって大きく異なり、Na カチオンがプロトン（プレnstッド酸点）に比べ非常に強い相互作用で水分子を吸着していることがわかる。このような吸着サイトであるカチオン種の影響は、等温線測定を行うことでも確認できる。しかしその場合、極めて低圧部の測定を要するために低圧に特化した高精度な圧力計が必要となり、圧力の測定精度といった装置上の問題に直面する。一方で等圧線測定では、汎用的な圧力計により 1.4 kPa と比較的高い圧力において、温度を変数として測定するだけで吸着サイトと吸着質分子との相互作用の違いを定性的に明らかにすることが可能である。また強い相互作用で吸着が生じる系では高温において吸着量の差が顕著となるため、より有効的な測定手法であると言える。吸着質分子と吸着媒との相互作用を詳細かつ定量的に議論するに

は、異なる温度で測定した等温線より、クラウジウス-クラペイロン式を用いて等量吸着熱を評価する方法、また、マイクロカロリメータを用いた微分吸着熱測定を行う方法がある。しかし、吸着等圧線は比較的簡易な装置で短い時間で測定することが可能であり、その結果から定性的な相互作用の違いや一定圧力下での温度と吸着量の関係が得られ、工業的な試験として有用である。また類似測定である TG 法は、サンプルセル周りの精密な分圧制御を行えない点や平衡測定における低い吸着量の定量性から正確な吸着等圧線を測定することは難しい。

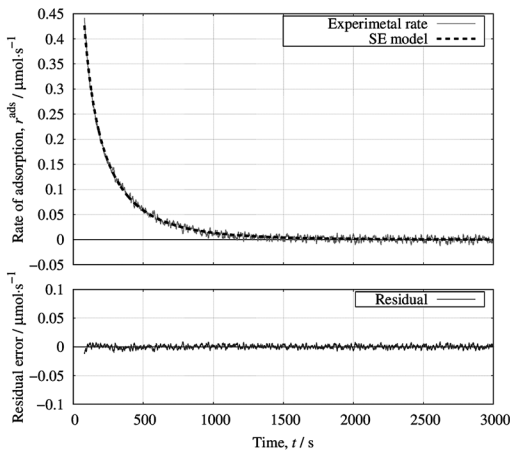
7. 極低温での吸着速度測定による規則性メソポーラスシリカへの動的吸着過程の解明¹³⁾

気体吸着法の中で最も一般的な測定は、液体窒素を冷媒に用いた窒素吸着である。しかし、近年の技術革新に伴い、低温液体の代わりにクライオスタットを用い吸着等温線を測定する技術が進歩した。液体窒素に代表される低温液体は、その沸点における測定試料の温度制御に使用される。しかし常圧で低温液体となる分子種が限られるため、温度を自在に可変することは困難であり、測定温度は限定される。さらに液体が蒸発してしまうので測定時間が制限されるといったデメリットがある。そのため近年では、低温液体を用いない He コンプレッサー式のクライオスタットを用いた手法が開発された。クライオスタットを用いた吸着実験では、試料温度の制御が可能である。しかしその反面、天秤のような比較的大きな機構を冷却することは困難であり、クライオスタットは容量法でのみ使用されることが多く、動的な吸着測定に用いられることは稀である。そこでこの研究では、圧力フィードバック法にクライオスタットを搭載した試料セルを用い低温度領域での吸着速度測定を行った。

この研究では合成したメソポーラスシリカ SBA-15 を用いて、無極性分子である窒素分子 (77 K) と極性分子の水分子 (298 K) の吸着速度を測定し速度定数を決定した。その決定には表 1 に示す LDF モデルの派生モデルであり緩和時間の分布を考慮した Stretched Exponential モデル (SE モデル)²³⁾ を用いた。

$$r_i^{\text{ads}} = M_c k^\beta \beta t^{\beta-1} \exp[-(kt)^\beta] \quad (9)$$

a): water at 1.13 kPa



b): nitrogen at 75.5 kPa

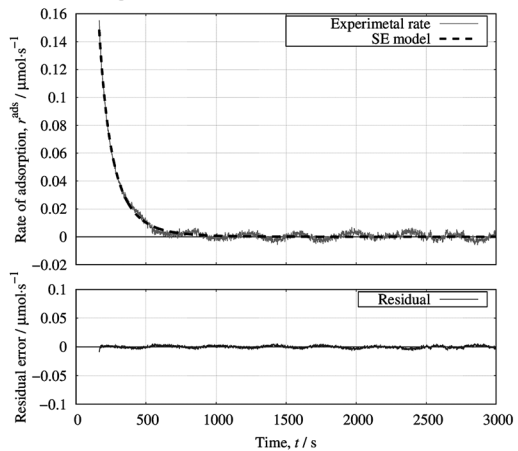


図6. SBA-15への水および窒素吸着速度の時間変化 a): 298 K 1.13 kPaにおける水の吸着速度 b): 77 K 75.5 kPaにおける窒素の吸着速度

ここで M_e : 平衡吸着量, k : 速度定数, β : exponential factorを示す。理論関数によるフィッティング結果を図6に示す。測定した吸着速度の時間変化は、吸着で用いられる速度式で十分に再現することができ、吸着速度測定の妥当性を示している。また本手法では、従来から速度定数の決定に用いられてきた吸着量の時間変化ではなく、吸着速度の時間変化を用いて速度定数を決定する。従来の方法では、吸着量が平衡に達するまで吸着量の時間変化を測定する必要があった。しかし吸着速度を用いる場合には、速度が無限時間経過後0に漸近することを考慮すれば、短い時間での吸着速度データ収集で速度定数を推算することが可能である。そのため、特に圧力スイング法のような一度の圧力変化を印加する様な吸着プロセスにおいて、圧力フィードバック法を用いることで短時間での正確な吸着速度定数決定が可能である。

次に速度定数と細孔充填率の関係を図7に示す。吸着実験の試料前処理は、 $P < 1$ mPa, $T = 393$ Kにおいて6時間で行った。窒素吸着の速度定数は、細孔内表面への吸着に対応する細孔充填率 $0.3 < \phi < 0.6$ の範囲において $10^{-2}/s$ のオーダーで一定の値を示し、毛管凝縮が起こる $0.6 \leq \phi \leq 0.9$ において細孔表面吸着の $1/80$ 程度である $4 \times 10^{-4}/s$ まで減少した。一方で水吸着の場合、細孔内表面吸着が起きる $0.1 \leq \phi \leq 0.35$ では、 ϕ の増加に伴い速度定数が $8 \times 10^{-3}/s$ から $1 \times 10^{-3}/s$ まで約一桁単調に減少し、毛管凝縮が

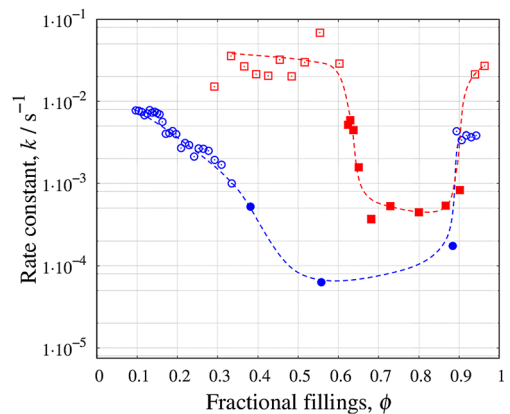


図7. SBA-15への水および窒素吸着速度定数¹³⁾ (□および■: 298 Kにおける水吸着速度定数, ○および●: 77 Kにおける窒素吸着速度定数, open key: 表面吸着, solid key: 毛管凝縮)

起きる $\phi = 0.55$ で $6 \times 10^{-5}/s$ と最小になった。この結果より、水吸着の測定温度は、窒素吸着の測定温度に比べて極めて高い温度であるにもかかわらず、水分子の吸着速度定数は窒素吸着の $1/10$ 程度であることが明らかとなった。律速過程が窒素分子や水分子の気体拡散であると仮定した場合、測定の圧力や温度における吸着する分子の平均自由行程 l と平均細孔径 \bar{w} の割合が $\bar{w}/l \leq 0.1$ のときはKnudsen拡散が支配的で、 $10 \leq \bar{w}/l$ の時は分子拡散が支配的である。本測定条件において、窒素を用いた場合では $0.08 \leq \bar{w}/l \leq 0.4$ であり、水の場合では $3 \times 10^{-4} \leq \bar{w}/l \leq 2 \times 10^{-3}$

と両者においてKnudsen拡散が支配的であると考えられる。しかし実際に窒素と水のKnudsen拡散を計算すると、水の D_k^{water} は窒素の D_k^{nitrogen} の2.45倍となり測定結果と矛盾する。この結果は、律速過程がもはや気体拡散では説明できないことを示し、吸着相の形成過程を考慮した動的な吸着メカニズムが律速となりえることを示唆している。

8. まとめ

本稿では次世代型の吸着測定システムである圧力フィードバック法の開発とそれを用いた吸着量や吸着速度の測定法を実際の測定例と合わせて概説した。圧力フィードバック法は、単成分ガスを用いた二種類の異なる流量制御システムを採用することで、等圧制御と同時に吸着量を測定することが出来る装置である。また装置の簡便さから、極めて小体積での圧力制御が可能であり、精密な圧力制御や吸着速度測定を行うことが可能である。

圧力フィードバック法を用いて可能となった吸着等圧線測定は、ゼオライトの交換性カチオンと水分子といった強い相互作用によって生じる吸着機構を研究するのに優れた測定である。また圧力一定での吸着量と温度の関係は、実用プロセスとして吸着を用いる場合に重要な知見となりえる。吸着速度測定では、圧力フィードバック法を用いることで、今まで難しかった単成分ガスをを用いた吸着速度定数の決定に成功した。本装置はその機構上、試料セルの形状が限定されないという利点がある。そのため、動的吸着測定では今まで使用されることが稀であったクライオスタットを用いた測定が可能であり、低温におけるガスの動的吸着メカニズムを解明することが可能である。さらにこの利点より、散乱法や分光法の*in-situ*測定へ応用による、動的なマイクロ吸着挙動の解明が期待できる。

謝辞

本稿で述べた研究成果の一部は、信州大学大学院理工学系研究科の修了生（浅倉啓介氏、荻野智大氏、森田優平氏、重岡俊裕氏、松村祐宏氏）による多大な協力により得られた。ゼオライト合成およびそのキャラクターゼーションに際しては、静岡理工科大学物質生命科学科の山崎誠志教授にご協力いただいた。装置製作に際しては、マイクロトラック・ベル

株式会社代表取締役社長の仲井和之氏にご協力いただいた。

参考文献

- 1) A. J. Fletcher, Y. Uygur, K.M. Thomas, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8349 (2007).
- 2) R. Futamura, T. Iiyama, Y. Takasaki, Y. Gogotsi, Mark J. Biggs, M. Salanne, J. Ségalini, P. Simon and K. Kaneko, *Nat. Mater.*, **16**, 1225 (2017).
- 3) T. Hiratsuka, H. Tanaka and Minoru T. Miyahara, *ACS Nano*, **11**, 269 (2017).
- 4) E. A. Muller, L. F. Rull, L. F. Vega and K. E. Gubbins, *J. Phys. Chem.*, **100**, 1189 (1996).
- 5) A. Matsumoto, T. Sasaki, N. Nishimiya, K. Tsutsumi, *Langmuir*, **17**, 47 (2001).
- 6) T. Kosone, A. Hori, E. Nishibori, Y. Kubota, A. Mishima, M. Ohba, H. Tanaka, K. Kato, J. Kim, J. A. Real, S. Kitagawa and M. Takata, *R. Soc. Open Sci.*, **2**, 150006 (2015).
- 7) R. Futamura, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki, *Chem. Lett.*, **41**, 159 (2012).
- 8) M. Yoshimoto, R. Futamura, A. Hoshikawa, T. Ishigaki, T. Uchida and T. Iiyama, *Chem. Lett.*, **46**, 923 (2017).
- 9) H. Ito and T. Iiyama, *Acc. Mater. Surf. Res.*, **3**, 63 (2018).
- 10) H. Ito, T. Iiyama, A. Hamasaki, S. Ozeki and S. Yamazaki, *Chem. Lett.*, **41**, 1279 (2012).
- 11) T. Iiyama, *Japan Patent*. 4572297, 2012-8-27.
- 12) H. Ito, T. Iiyama and S. Ozeki, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 4118 (2015).
- 13) H. Ito, K. Asakura, T. Ogino, T. Iiyama, S. Ozeki and K. Nakai, *Chem. Lett.*, **44**, 524 (2015).
- 14) T. Iiyama and H. Ito, *Japan patent* 008204 2015-1-20.
- 15) S. Sircar and J.R. Hufton, *Adsorption*, **6**, 137 (2000).
- 16) J. CRANK (1975) *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, London.
- 17) T. Iiyama, M. Ruike, K. Kaneko, *Chem. Phys. Lett.*, **331**, 359 (2000).
- 18) T. Iiyama, Y. Kobayashi, K. Kaneko, S. Ozeki, *Colloid and Surface A*, **241**, 207 (2004).
- 19) W. M. Meier and D. H. Olson (1992) *Atlas of Zeolite Structure Types*, Butterworth-Heinemann, Oxford.
- 20) Joel Puiabasset and Roland J.-M. Pellenq, *J. Phys. Chem. B*, **112**, 6390 (2008).
- 21) D. H. Olson, W. O. Haag and W. S. Borghard, *Microporous Mesoporous Mater.*, **3536**, 435 (2000).
- 22) T. Sano, T. Kasuno, K. Takeda, S. Arazaki and Y. Kawakami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 1771 (1997).
- 23) A. J. Fletcher, Y. Uygur and K. M. Thomas, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 8349 (2007).

Development of Novel Gas Adsorption Apparatus and its Application to Isobaric Gas Adsorption Analysis on Siliceous Porous Materials (ZSM-5 and SBA-15)

Hiromitsu Ito*, Taku Iiyama** and Akihiko Matsumoto*

*Department of Environmental and Life Sciences, Toyohashi University of Technology,
1-1 Hibarigaoka, Tempaku-cho, Toyohashi 441-8580, Japan

**Faculty of Science, Center for Energy and Environmental Science, Shinshu University,
3-1-1 Asahi, Matsumoto, Nagano 390-8621, Japan

A measurement of gas adsorption isotherm is widely applied to analyze the pore structure of porous materials. Considering industrial situations, however, a relation between the amount adsorbed and temperature at constant pressure (adsorption isobar) and rate constants of adsorption are also beneficial knowledge for a process design and a materials development. In order to determine these adsorption properties, it is required to precisely control gas pressure constant. The measurement of isobars and the determinations of adsorption rate constants have been performed by gravimetric analysis with gas flow system, however, the gravimetric system needs to improve the control of sample temperature and partial pressure of single component gas due to a large sample chamber. Besides, it is impossible to perform '*in-situ*' measurement with scattering methods and spectroscopies. We developed a next-generation method for adsorption measurement: pressure feedback method (PFM). The PFM apparatus enables the precise control of pressure in the adsorption of single component gas without the gravimetric system. In this review, we demonstrate the principle of PFM and the analysis method with the results of constant pressure measurement of gas adsorption on siliceous porous materials (ZSM-5 and SBA-15).

Key words: adsorption isobar, rate of adsorption, SBA-15, ZSM-5, pressure feedback method

Copyright © 2018 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《基礎講座（第三回）》

ゼオライト骨格に入る元素はどのようなものがありますか？

ゼオライトは、狭義では結晶性のアルミノシリケートを意味します。ゼオライトの骨格構造は、図1に示すような TO_4 四面体（ $T = Si, Al$ ）が頂点の酸素原子を共有して連結した三次元ネットワークにより構成されています。また、 TO_4 四面体の連結パターンが変わることによって様々なゼオライト骨格構造が形成されます。ゼオライト（アルミノシリケート）骨格のTサイト（SiまたはAl）の一部を他の元素で同型置換したものはメタロシリケート（広義ではゼオライト類縁化合物）と呼ばれています。このとき置換可能な元素は、4配位をとることができ、イオン半径が0.01–0.07 nm程度¹⁾のものであるとされています。Tサイトに入り得る元素として、Be, B, P, Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Ge, Asなど²⁾が報告されています。

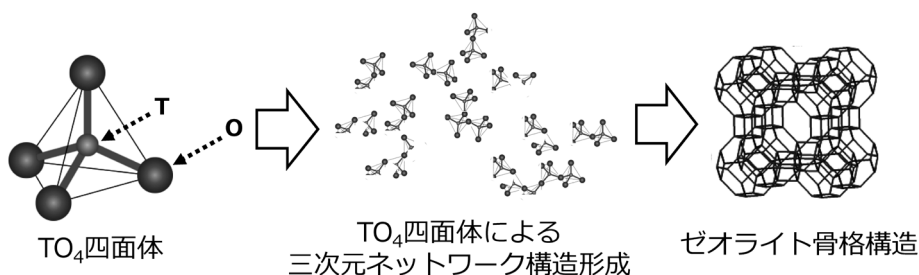


図1 TO_4 四面体（ $T = Si, Al$ など）及び TO_4 四面体からのゼオライト骨格構造（三次元ネットワーク）形成の模式図。ゼオライト骨格構造図は、2) から引用。

参考文献

- 1) R. D. Shannon, *Acta Cryst.*, **A32**, 751 (1976).
- 2) Structure Commission of the International Zeolite Association (IZA-SC), Database of Zeolite Structures (2017).
<http://www.iza-structure.org/databases/>

SEMによるゼオライト粉末の観察でのチャージアップ現象への対処方法

走査型電子顕微鏡（Scanning Electron Microscope, SEM）は、試料の表面形態、元素の種類の分布、組成等を測定する装置です。電子線（プローブ電流）を試料に照射すると、試料表面から2次電子^[1]、反射電子^[2]、特性X線^[3]などが放出されます（図1）。電子線を2次元的に走査しながら、2次電子の多いか、少ないかを検出し、1枚の画像にすることで、試料表面の凹凸を観察することが出来ます。試料に入射した電子は、エネルギーを失って試料中に吸収されます（吸収電子^[4]）。試料が導電性であれば、電子は試料内部から試料ステージへ流れますが、ゼオライトなどの非導電性試料の場合、電子が試料中に留まるため帯電が発生し、明るさにむらが生じる、輝線が入る、像が歪む、SEM像に立体感がないなどの現象がみられます。このことをチャージアップ現象と言います（図2(a)）。

対処法としては、下記の方法があります。

- ・ゼオライト表面に導電性膜を塗布する^{1,2)}(金属コーティング(Pt-Pd, Os)またはカーボンコーティング)。塗布量が多いと、表面の凹凸情報が失われる。
- ・金属コーティングを行わない場合は、試料の単位表面あたりに照射する電子のエネルギーを小さくする。(加速電圧^[5]を下げる(図2(b))。または、照射電流^[6]を小さくする。)2次電子の放出量が減ると、観察しにくくなる。

上記の方法以外に、冷陰極形電界放出電子銃やインレンズまたはセミインレンズ方式対物レンズ、リターディング機構(減速機構)を有するFE-SEM(FE: Field Emission(電解放出型))を用いた観察が有効です^{1,3)}。

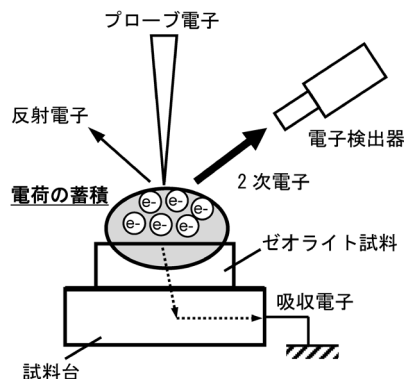


図1 SEMの概略図

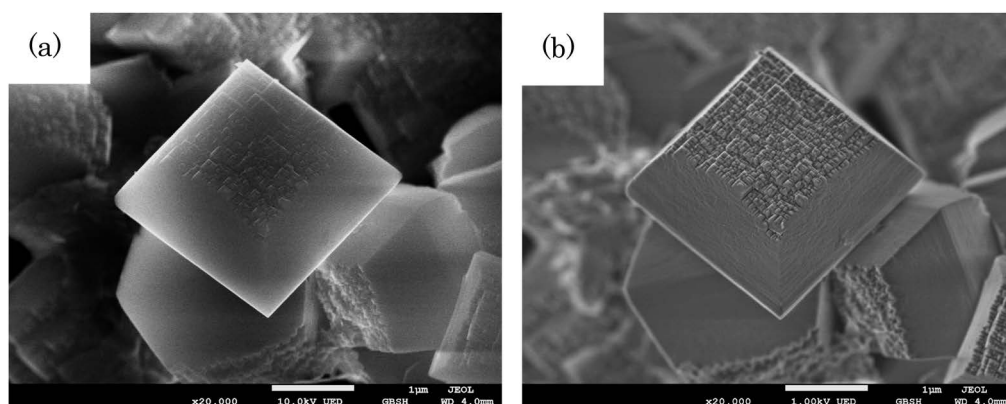


図2 (a) チャージアップ現象が起こっているSEM像

(b) 加速電圧を10 kVから1 kVに下げたことでチャージアップがなくなり、かつ表面構造も明瞭に観察できる
提供：日本電子(株)，朝比奈俊輔様

参考文献

- 1) “走査電子顕微鏡法によるナノ多孔質材料の解析”，ゼオライト，34(1) (2017) 19-27.
- 2) 新・走査電子顕微鏡，日本顕微鏡学会関東支部編，共立出版，978-4320034730.
- 3) “FE-SEMを利用したナノ多孔体の細孔構造観察の進展”，ゼオライト，28(3) (2011) 95-102.

用語説明

- [1] 2次電子：入射電子が試料に衝突した時にその表面から放出される電子。
- [2] 反射電子：入射電子が試料中に拡散する過程において、試料表面から再度放出された電子。その強度は、試料の原子番号が大きいほど、大きいため、反射電子像から試料の組成分布もわかる。
- [3] 特性X線：入射電子に高いエネルギー準位に励起された電子が低いエネルギー準位に遷移する際に、そのエネルギー差に対応するX線が放出される。そのエネルギーは、元素に固有であり、これを用いて微小領域の定性定量分析が可能である。
- [4] 吸収電子：入射電子が試料中に拡散する過程において、試料内部に吸収される電子。
- [5] 加速電圧：入射電子を放出するために、電子銃の陰極と陽極の間にかけられる電圧
- [6] 照射電流：試料に照射される電子線内に流れる電流。通常の2次電子観察では、照射電流として10 μ A程度が使われる。

謝辞

本講座に用いたSEM像は、日本電子(株)，朝比奈俊輔様に提供頂きました。御礼申し上げます。

(編集委員会)

《 レポート 》

2018年度ゼオライトフォーラム 参加報告

早稲田大学大学院先進理工学研究科応用化学専攻
博士課程1年 小池 正和

2018年度ゼオライトフォーラムが6月11日に東京大学武田先端知ビル内の武田ホールで開催されました。今年は「ゼオライトの新たな展開」と題して、企業の方々や学生を含め多数の参加があり、ユニオン昭和株式会社の松倉実様、日立造船株式会社の相澤正信様、信州大学の金子克美先生の講演を拝聴しました。

初めに、ユニオン昭和株式会社の松倉実様が「ゼオライトの環境／福島汚染水処理分野への応用—ゼオライトの技術開発と使用例—」という題で講演されました。原子力発電所内から排出された冷却水には放射性セシウムやストロンチウムなどの放射性物質が含まれているため、それらの除去が必要です。講演では、それら放射性物質の除去のためにイオン交換能を有するゼオライトが利用されており、事故から7年経った現在でも汚染水処理が重要な課題であることを改めて学びました。また最近のゼオライトの応用例として、自動車やエネルギーなどの産業分野だけでなく住宅などの広い分野にわたってゼオライトが応用されていること、そして適材適所に様々な種類のゼオライトが用いられていることを知り、ゼオライトが産業において大きな役割を担っていることを実感しました。

次に、日立造船株式会社の相澤正信様が「日立造船におけるゼオライト膜技術の開発状況—脱水・ガス分離事業を対象として—」という内容で講演されました。ゼオライト膜の基礎からその性能向上に向けた開発・設計方針に関する話題だけでなく、その実用例をわかりやすく説明いただきました。中でも脱水用ゼオライト膜が使用されている国内最大級のバイオエタノールプラントが6年半もの間、ゼオライト膜の交換修理をすることなく運転し続けることができたという事例を知り、その技術力の高さに非常に感銘を受けました。



フォーラム会場の様子

最後に、信州大学の金子克美先生が「ナノスケール細孔および窓の新奇な物理化学機能」と題して、カーボン材料がもつナノ細孔やナノ窓に関する最新の研究成果について講演されました。中でも、単層カーボンナノチューブ空間内に常圧以下で硫黄を導入すると、超高压圧縮効果により硫黄原子が1次元に配列した結晶が形成するといった研究成果や、グラフェン中の微小な欠陥（ナノ窓）を小さな気体分子の分離媒体として用いると、ナノ窓が特異な分離挙動を示すといった研究成果を知ることができました。カーボン材料やゼオライトをはじめとする多孔質物質が持つ未知の機能にさらなる研究のひろがりや発展を感じるとともに、先生の深い専門的知識と研究姿勢は非常に勉強になりました。講演会終了後には懇親会が開催され、ここでも活発な意見交換が行われました。

今回のゼオライトフォーラムで最近のゼオライトの応用事例や細孔の機能に関する研究成果について学ぶことができ、非常に有意義な時間を過ごすことができました。このような素晴らしい機会を提供してくださった講演者の皆様、そしてホストの大久保先生をはじめとする関係者の皆様にこの場をお借りして厚く御礼申し上げます。

《 レポート 》

Workshop, Advances in Zeolite Chemistry and Catalysis 参加報告

大阪大学大学院工学研究科 井坂祐輔

2018年5月21日～25日までチェスキー・クルムロフにて開催された表記学会に参加して参りました。チェスキー・クルムロフは「世界で一番美しい町」として近年大変注目を集めているチェコの古都です。石畳の小道の両側に、白やベージュに塗装された石壁と鮮やかな赤茶色の屋根の家屋や教会が並ぶ、いかにも中世ヨーロッパといった風情の町で、中心にはモルダウ川が流れ、その畔の丘に13世紀築の立派な石城が建っています。学会発表はこの城の脇にある小ホールで行われました。発表は全66件、内訳はPlenary Lecture 6件、Keynote Lecture 1件、Oral Presentationが27件、Poster Presentationが32件で、総参加者数は100名程度、内日本人は15名程度でした。

初日は移動とWelcome Partyのみで、学会の本番は2日目から。講演のトップバッターはMartens教授。「層間にピラーの入った部屋なんてこの学会にぴったりだね」なんてジョークから始まった発表はモノマーからボトムアップ的にシリカのポリマーを作るという研究に関するもので、普段MOFの構造を眺めている身には親近感のある興味深い内容でした。

構造決定に関する研究ではKenvin先生の講演と続く仲井先生の講演が印象に残りました。普段は触

媒の合成や応用に関する研究に触れることが多いため、恥ずかしながらこういった物理的な内容に関する最新研究は集中して勉強した事はありませんでした。しかし実際にお話を伺うと、きちんと数学的モデルを立て、それに沿った測定法を開発するという研究手法の奥深さを体験できたと共に、普段使っている測定の背後にある物理モデルの限界を理解するという点でも、こういった最新研究を学んでおく有用性を感じました。

吸着の分野では、「ここ18年の研究成果を18分で発表します」との口上から始まったSayari先生のアミン修飾したナノ細孔材料によるCO₂やSO₂の吸着に関する講演が最も印象に残っています。吸着材における吸脱着メカニズムや水蒸気による影響、不活性化の経路など、宣言通りの濃い内容で、吸脱着の詳細なメカニズムの分析手法について多くを学ぶ事ができました。

Park教授の定年記念の講演も行われましたが、こちらもCO₂の利用に関する非常に広範な内容に関するものとなりました。分野は触媒、酸化剤、酸素化剤、超臨界CO₂等、範囲は基礎研究から実用化まで圧倒されるような内容に目が眩みながらも、単一の化合物からここまで化学が広がるものかと興味深く



会場となった Český Krumlov の風景



会場内の様子



会場（左）前で先生方と共に、左から後輩の増田くん、筆者、 Jiří Čejka 先生、後輩の吉井くん、 Milan Hronec 先生

拝聴しました。

学会におけるイベント面でのハイライトは2日目にエクスカーションとして開催されたモルダウ川のラフティングです。この日は快晴に恵まれ、いかだの漕ぎ手のお兄さんのジョークを交えた解説もあり、美しい町や城の魅力や歴史を存分に堪能することができました。また、最終日のパンケットでは町の3つ星ホテルにご招待頂き、生バンドのジャズを聞きながらワインと料理を楽しみました。社交ダンスを踊る先生方や学生も多く、壁に絵や彫刻が飾られた異国情緒あふれる空間も相まってヨーロッパの伝統を肌で感じる貴重な機会となりました。

私事ではありますが、現在本学会のOrganizerであった Jiří Čejka 先生の研究室にて短期留学をさせて頂いています。本学会で学んだ事、また、これから留学を通して学ぶ事を通じて、私もゼオライトの世界を支えるピラーの一本に成らねばとの思いを新たにした学会でありました。

お知らせ

第34回ゼオライト研究発表会

主催：一般社団法人日本ゼオライト学会

協賛：一般社団法人日本粘土学会，公益社団法人石油学会，一般社団法人日本エネルギー学会，日本吸着学会，日本イオン交換学会，公益社団法人有機合成化学協会，公益社団法人日本化学会，一般社団法人触媒学会，公益社団法人化学工学会，日本地質学会，公益社団法人日本セラミックス協会，日本膜学会（予定，順不同）

日時：2018年11月29日（木）～11月30日（金）

会場：函館アリーナ（〒042-0932 函館市湯川町 1-32-2, Tel: 0138-57-3141）

URL: <http://www.zaidan-hakodate.com/arena/>

テーマ：ゼオライト，メソ多孔体，およびその類縁化合物に関連した研究の基礎から応用まで

講演の種類：

1) 特別講演（一般公開講座）（討論を含めて60分）（1日目）

佐野 庸治 先生（広島大）「耐久性ゼオライトの合成—脱アルミニウムとの戦い—」（仮）

2) 総合研究発表（成果がある程度まとまっている研究を総合したもの。したがって，既発表の研究成果であっても，それらをまとめた内容であればよい。討論を含めて30分）

3) 一般研究発表（未発表の研究成果の発表。討論を含めて20分）

発表使用機器：液晶プロジェクター利用の発表のみ。PCは各自ご用意下さい。

講演申込：総合研究発表及び一般研究発表を募集いたします。総合研究発表及び一般研究発表の登壇者は日本ゼオライト学会会員に限ります（発表申込時入会申請中でも可）。7月1日（日）よりゼオライト学会のホームページ上の講演申込フォームに従いお申し込みください。

また，若手優秀講演賞（学生部門及び一般部門）を設けます。学生会員の発表は自動的に学生部門にエントリーされます。一般部門は一般会員または法人会員の社員で30歳以下（2019年3月31日時点）の学生でない会員の発表を対象としますが，エントリーを希望される方は講演申込フォームのエントリー希望欄にチェックしてください。総合研究発表・一般研究発表の別は問いません。

講演申込締切：2018年9月1日（土）

予稿原稿締切：2018年10月26日（金）（9月下旬に執筆要領をお送りします。）

予稿送付先：zeolite@ees.hokudai.ac.jp

登録費：会員（主催ならびに協賛の学協会の個人会員，およびゼオライト学会団体会員の法人に所属する人を含む）5,000円，シニア会員・学生2,000円，非会員10,000円（予稿集代を含む。）

懇親会：11月29日（木）講演終了後。

イマジンホテル&リゾート函館（函館市湯川町3丁目1-17, Tel:0138-57-9161）

URL: <http://www.imgnjp.com/hrhakodate/>

参加費（一般6,000円，シニア会員・学生3,000円）

問い合わせ先：松橋博美（北海道教育大学）

Tel: 0138-44-4325, E-mail: matsuhashi.hiromi@h.hokkyodai.ac.jp

第32回日本吸着学会研究発表会

主 催：日本吸着学会
 共 催：大阪大学総合学術博物館
 会 期：平成30年11月8日（木）、9日（金）
 会 場：大阪大学豊中キャンパス（大阪府豊中市待兼山町）
 交通アクセス（<http://www.osaka-u.ac.jp/ja/access/accessmap.html#map01>）の詳細につきましては、ホームページをご参照ください。

宿 泊：各自で手配をお願いします。大阪市内または大阪北部が便利です。

講演会場：基礎工学国際棟 シグマホール（口頭発表）
 ホワイエおよびセミナー室（ポスター発表）

発表要領：口頭発表：講演12分、質疑7分、交代1分。プロジェクター（Power Point）での発表をお願いします。

ポスター発表：発表時間1時間30分。ポスターサイズは、横90 cm程度、縦120 cm程度。

発表申込：日本吸着学会のWebサイト（http://www.j-ad.org/annual_meeting/）よりお申込下さい。（ただし、Mac版Internet Explorerには対応しておりません。）申し込みサイトへのアクセスにはユーザー名とパスワードの入力が必要です。以下に従って入力してください。

ユーザー名：jsad
 パスワード：gakkai32

発表形式（口頭・ポスター）についてはご希望に添えない場合がありますので予めご了承ください。

要旨集原稿：A4版1ページに、講演題目、1行あけて所属（略称）、氏名（発表者に○）、1行あけて要旨を1行あたり45字、1段送りで記載し、最下行に連絡先（TEL, FAX, E-mail）を記入してください。原稿はE-mailの添付書類（MS Word2000-2016、あるいはPDF形式）として、下記実行委員会宛てお送りください。なお、学会Webサイトに原

稿のテンプレート（MS Word2003形式）を用意しますのでご利用ください（http://www.j-ad.org/annual_meeting/abst_template_2018.doc）。参照できない場合には、下記連絡先までお問い合わせください。

懇 親 会：11月8日（木） 大阪大学・豊中キャンパス 豊中福利会館（予定）
 （詳細は講演会場にてご案内します。）

参加登録費：・予約登録（9月28日締切）
 日本吸着学会・協賛学会会員：5,000円（官・学）、7,000円（産）、1,500円（学生）
 非会員：8,000円（官・学）、10,000円（産）、2,000円（学生）
 但し、維持会員企業からの参加者については、予約登録に限り3名までの参加登録費を無料に致しますので、奮ってご参加をお願いします。（Web登録時に、参加種別として「維持会員」を選択してください。）
 ・当日登録（9月29日以降）
 日本吸着学会・協賛学会会員：7,000円（官・学）、9,000円（産）、3,000円（学生）
 非会員：10,000円（官・学）、12,000円（産）、4,000円（学生）
 （要旨集のみの購入の場合は1冊3,000円）

懇 親 会 費：・予約参加（9月28日締切）一般6,000円、学生3,000円
 ・当日参加（9月29日以降）一般8,000円、学生5,000円

なお、懇親会費につきましては、維持会員企業からの参加者につきましても、一般の懇親会費を頂戴いたしますのでご注意願います。

参加予約申込：学会Webサイト（<http://www.j-ad.org/registration/registration.html>）よりお申込下さい。（ただし、Mac版Internet Explorerには対応しておりません。）お申込み後は速やかに予約参加登録費と予約懇親会費を下記銀行口座にお振込みください。（振り込み手数料は各

自ご負担ください。)

振込先：・池田泉州銀行【支店名】石橋支店
【店番号】102
【預金種目】普通預金【口座番号】
224017
【口座名義人】上田 貴洋（ウエダ
タカヒロ）

発表申込締切：平成30年9月7日（金）

要旨原稿締切：平成30年9月28日（金）

参加予約締切：平成30年9月28日（金）

実行委員会（問い合わせ・連絡先）：

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町
1-13

大阪大学総合学術博物館 上田 貴洋

E-mail: adsorption32@gmail.com

TEL: 06-6850-5778, FAX: 06-6850-6720

第25回規則性多孔体セミナー

主催：一般社団法人触媒学会規則性多孔体研究会

後援：公益財団法人とっとりコンベンション
ビューロー，他調整中

協賛：一般社団法人日本ゼオライト学会（申請
中），他調整中

日時：2018年11月14日（水）13:00-18:00

場所：〒680-8552 鳥取市湖山町南4-101 鳥取
大学工学部講堂（旧大講義室，工学部大学
院棟2F）鳥取空港からタクシー5分または
徒歩20分，鳥取大学前駅から徒歩5分

プログラム：

13:05-14:05 2050年の未来社会創成に対するゼオ
ライトの科学と技術の可能性

松方 正彦 先生 早稲田大学大学院
先進理工学研究科応用化学専攻

14:20-15:20 合理的なゼオライト合成

伊與木 健太 先生 東京大学大学院
工学系研究科化学システム工学専攻

15:35-16:35 優環境型の着色無機顔料

増井 敏行 先生 鳥取大学大学院
工学研究科応用化学講座

16:50-17:50 ゼオライトの環境・福島汚染水処理
分野への応用—ゼオライトの技術開
発と使用例—

松倉 実 先生 ユニオン昭和株式
会社

聴講無料：

意見交換会は有料

参加申込：

10/15までに，下の申込フォームを埋めて世話人ま
でメールでお送りください。

<http://www.katalab.org/25porous/moushikomi.xlsx>

世話人：

〒680-8552

鳥取市湖山町南4-101

鳥取大学大学院工学研究科応用化学講座

片田直伸

Phone/Fax: 0857-31-5684

E-mail: katada@tottori-u.ac.jp

Web: <http://katalab.org>

その他詳細は <http://www.katalab.org/25porous/>

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(平成30年7月現在, 五十音順)

- | | |
|-------------------------|-------------------|
| 1. 旭化成(株) | 19 大陽日酸(株) |
| 2. (株)アントンパール・ジャパン | 20 千代田化工建設(株) |
| 3. 出光興産(株) | 21 帝人(株) |
| 4. イビデン(株) | 22 東ソー(株) |
| 5. 宇部興産(株) | 23 (株)豊田中央研究所 |
| 6. エア・ウォーター(株) | 24 日揮(株) |
| 7. エヌ・イー ケムキャット(株) | 25 日揮触媒化成(株) |
| 8. 花王(株)マテリアルサイエンス研究所 | 26 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 9. (株)キャタラー | 27 日本ガイシ(株) |
| 10. クラリアント触媒(株) | 28 日本ケッチェン(株) |
| 11. コスモ石油(株)中央研究所 | 29 日立造船(株) |
| 12. JXTGエネルギー(株)中央技術研究所 | 30 富士化学(株) |
| 13. (株)シナネンゼオミック | 31 マイクロトラック・ベル(株) |
| 14. (株)島津製作所 | 32 水澤化学工業(株) |
| 15. 昭和電工(株) | 33 三井化学(株) |
| 16. 新東北化学工業(株) | 34 三菱ケミカル(株) |
| 17. 住友化学(株) | 35 ユニオン昭和(株) |
| 18. 太陽化学(株) | |

表紙裏写真の説明

MFI型ゼオライトの高分解能TEM像(〈010〉方位から観察)

シリカライト-1を〈010〉方位から観察した高分解能TEM像である。大小の白い点は、それぞれ10員環、6員環、5員環を表している。極めて広範囲にわたって試料の厚さが均一で歪み(たわみ)がない、ほぼ完全に晶体軸入射条件で観察されている。MFIの〈010〉入射のTEM写真は無数に報告されているが、こうした広い視野を撮影した写真は減多に得られない。

観察試料：国立研究開発法人産業技術総合研究所 清住嘉道博士によって作製されたシリカライト-1自立膜。

観察条件：日本電子製JEM-2010 加速電圧200 kV 低電子線量観察条件

記録媒体 三菱製紙ネガフィルム MEM

(観察者：一般財団法人ファインセラミックスセンター 佐々木優吉)

— 編 集 後 記 —

今年度より編集委員に参加させていただくこととなりました。皆様のお役にたてるよう、微力ながら尽力させていただきます。

本誌はゼオライトのみならず、様々な多孔体材料に関する最先端の内容を紹介しております。また、基礎講座と題し、ゼオライトの基礎部分の理解の一助となるような内容を紹介しております。このように基礎から最先端までをカバーすることで、皆様のお役に立てるような内容を目指しております。ご意見がございましたら、ぜひ編集委員までご連絡いただければと思います。

さて、今年の8月には、いよいよ横浜でZMPC2018が開催されます。世界中より多くの研究者が集い、議論する中で、多孔体材料への理解がより深まるとともに、グローバルな人的交流を通じて、物事の考え方に對し新たな視点を得る機会になると考えています。

最後になりますが、今後ともゼオライト誌のご愛顧をよろしくお願いいたします。

(S.I.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

西山憲和 (大阪大)

Editor-in-Chief

Norikazu Nishiyama (*Osaka University, Toyonaka*)

幹 事

稲垣怜史 (横浜国大)

Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

杉田修一 (ユニオン昭和)

Shuichi Sugita (*UNION SHOWA K. K., Tokyo*)

石原慎二郎 (住友化学)

Shinjiro Ishihara (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

鶴田俊二 (日揮触媒化成)

Shunji Tsuruta (*JGC Catal. Chem., Kitakyushu*)

富田俊弘 (日本ガイシ)

Toshihiro Tomita (*NGK Insulators, Ltd., Nagoya*)

原 伸生 (産総研)

Nobuo Hara (*AIST, Tsukuba*)

原 雅寛 (三菱ケミカル)

Masahiro Hara (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

平野 茂 (東ソー)

Shigeru Hirano (*TOSOH Corp., Shunan*)

深澤 峻 (出光興産)

Shun Fukazawa (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)

望月 大 (東京電機大)

Dai Mochizuki (*Tokyo Denki University, Tokyo*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 35, No. 3 平成30年7月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒101-0032 東京都千代田区岩本町 1-6-7 宮沢ビル 601

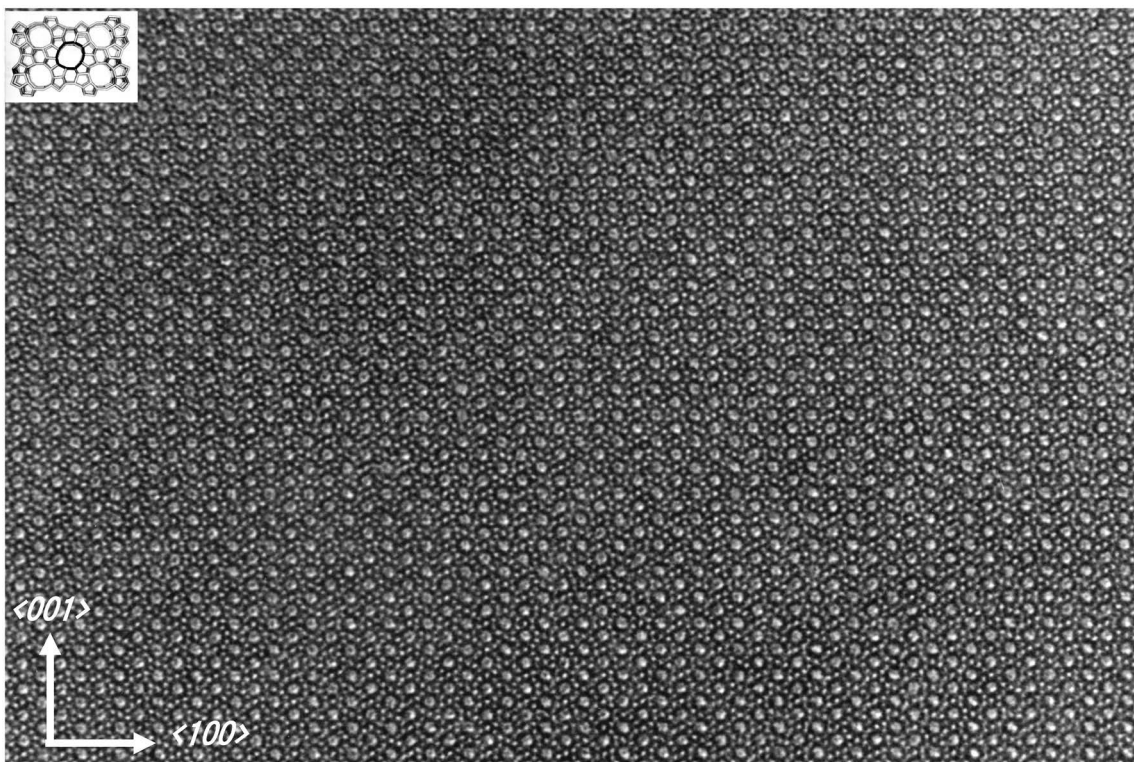
Tel. 03-5821-7120 Fax. 03-5821-7439

e-mail: sec@zeo-japan.com

(連絡はFax またはe-mailにてお願いいたします。)

URL <http://www.jaz-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社



MFI型ゼオライトの高分解能TEM像（ $\langle 010 \rangle$ 方位から観察）
（観察者：一般財団法人ファインセラミックスセンター 佐々木優吉）

世界唯一の粉粒体総合分析機器メーカー マイクロトラック・ベル

信頼のブランドで最適な評価装置をご提案します

世界最高峰の吸着装置

高精度ガス／蒸気吸着量測定装置

BELSORP-maxⅡ

- 極低圧3検体、最大4検体の同時測定でさらにハイスループットな装置へと進化
- 吸着等温線から最適な測定条件を自動構築するAMO (Auto Measurement Optimizing) 機能がついに登場
- 高速排気ラインとバルブのアクティブ制御により測定時間を大幅短縮
- フリースペース連続測定法 (AFSM™) による高精度測定
- 前処理から測定まで完全自動測定 (オプション) 測定前の液体窒素の注入を自動化し、シームレスな測定を実現
- 測定範囲: 比表面積; 0.01m²/g以上 (N₂)、0.0005m²/g以上 (Kr) 細孔分布; 0.35~500nm (直径)


BEL

固体触媒のキャラクタリゼーションに!

触媒分析装置

BELCATⅡ

- TPD測定による酸／塩基性やパルス測定による金属分散度、BET比表面積や吸着破過曲線、各種触媒反応などさまざまな測定が可能
- ガス混合機能の標準化により、任意の比で混合ガスを調整可能
- 蒸気導入ユニットの低価格・オプション化を実現
- 温度範囲: 常温~1,200℃ (オプション-120~1,200℃)
- 使用可能ガス: H₂、O₂、N₂、NO、NH₃等


BEL

あなたの世界をより広く、より深く

レーザ回折・散乱式 粒子径分布測定装置

マイクロトラック® MT3000Ⅱシリーズ

- 測定範囲: 0.02~2,800μm
- 試料の特性に合った試料循環器やサンプルコンディショナを豊富にラインナップ
- 湿式・乾式の交換は秒オーダーで可能
- 測定をしながらデータ解析が可能


Microtrac

未来をひらくナノの表現力

動的光散乱式 粒子径分布・ゼータ電位・分子量測定装置

ナノトラック® Nanotrak WaveⅡシリーズ

- 測定範囲: 0.8~6,500nm/±200mV/300Da~20MDa (MW)
- 測定セル部に光ファイバーを採用、微弱な散乱光を捉えるFFTヘテロダイン法により低濃度~高濃度まで安定した測定を実現!
- 試料の入れ替えや電極の抜き差しなしで粒子径とゼータ電位の測定が可能


Microtrac

評価項目 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、個数カウント、スプレー粒子構造解析、スラリー分散性 (ゼータ電位 / 流動電位)、比表面積 / 細孔分布、触媒評価 (反応、TPD/TPR/TPO、金属分散度)、親・疎水性評価、高圧吸着量評価、多成分吸着量評価、高温高圧熱量測定 / 密度測定、燃料電池評価、高分子材料評価、ガス分析

マイクロトラック・ベル株式会社

〒559-0031 大阪市住之江区南港東8丁目2番52号 TEL:06-7166-2161 (代表)

大阪営業所

TEL:06-7166-2162

東京営業所

TEL:03-6756-7391

名古屋営業所

TEL:052-228-6020

www.microtrac-bel.com

E-mail ad.particle@microtrac-bel.com