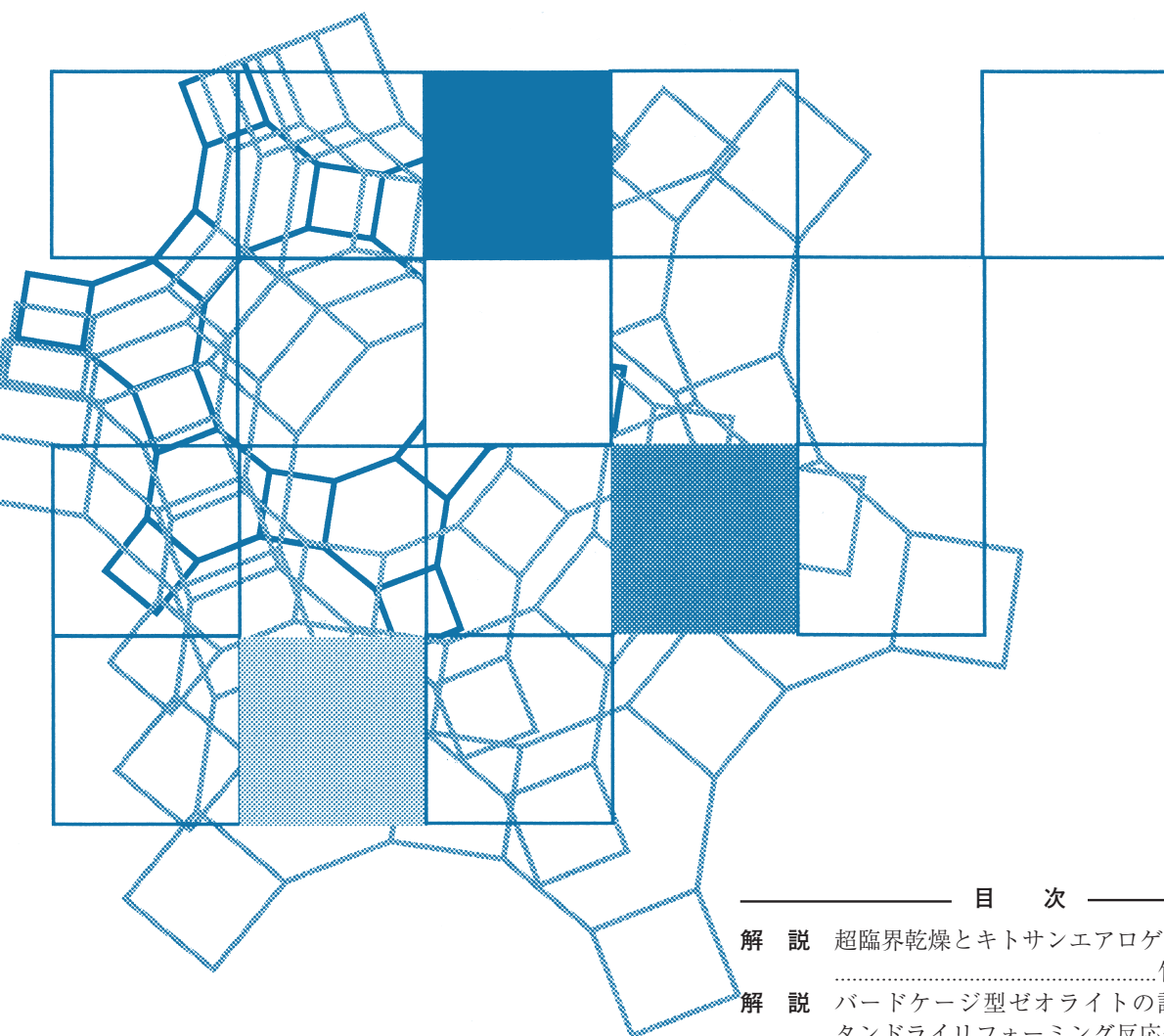


Vol.36
No.4
2019

ゼオライト



目 次

- 解 説 超臨界乾燥とキトサンエアロゲルの開発
.....竹下 寛 ...99
- 解 説 バードケージ型ゼオライトの調製とメ
タンドライリフォーミング反応への応用
.....藤埴大裕・小林昂仁・多湖輝興 ...106
- 解 説 新規ゼオライト YNU-5 の合成と触媒応
用に向けた骨格安定化
.....窪田好浩・稲垣怜史・中澤直人 ...115
- ゼオゼオ ゼオライト合成研究に携わって
.....佐野庸治 ...125
- 基礎講座 (第八回)
ゼオライトに吸着した水には
どのような特徴がありますか?129

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

レポート (130) お知らせ (135) 法人会員名簿 (141)

《 解 説 》

超臨界乾燥とキトサンエアロゲルの開発

竹下 寛

超臨界乾燥とは、液相とも気相とも界面をもたない超臨界相を経由して湿潤なゲルを乾燥させる方法であり、ゲル内部の骨格や微細構造に影響を与えることなく、溶媒だけ空気に置き換えた多孔体(エアロゲル)を得られる手法として知られている。シリカ、アルミナなどの無機酸化物エアロゲルが長らく研究の主流であったが、近年では、有機物・無機物問わず多様なエアロゲルが開発されている。本稿では、典型的な超臨界乾燥法を解説し、ポリマー系エアロゲルの一種であるキトサンエアロゲルについて最新の話題を紹介する。筆者らが開発したキトサンエアロゲルは、直径5~30 nmのキトサンナノファイバーによる三次元網目構造をもつ多孔体であり、透明性、機械的強靱さ、低熱伝導率を併せもつ材料として、高性能断熱材への応用が期待できる。また、小角X線散乱を用いた最近の検討から、従来のシリカエアロゲルと異なり、上記のナノ構造が超臨界乾燥中に形成されていることが示唆された。この結果は、超臨界乾燥が必ずしもゲルの微細構造に干渉するプロセスではなく、積極的な構造形成ツールとして利用しうることを示している。

キーワード：エアロゲル、超臨界乾燥、キトサン、小角X線散乱

1. はじめに

物質を臨界点以上の温度・圧力に置くと、液体とも気体とも明確な界面をもたない超臨界流体となる。超臨界流体を経由して湿潤な多孔体やゲルを乾燥させる方法を超臨界乾燥という。通常の常圧乾燥では、ゲル内部の溶媒が気体となって抜ける際、細孔内の気液界面に発生する応力によりゲルの収縮や構造破壊が避けられないが、超臨界乾燥では気液界面が存在せず、界面応力が発生しない。このため、乾燥に伴う構造破壊を引き起こすことなく、湿潤ゲルの微細構造をそのまま維持した乾燥体を得られる。超臨界乾燥によって得られた多孔体をエアロゲルといい、シリカを素材とするシリカエアロゲルがよく知られている。

エアロゲルの歴史は古く、1931年のKistlerの論

文までさかのぼる^{1,2)}。この論文では、「湿潤なゼリーを収縮させることなく中の液体を気体に置き換えられるか」という課題に答えるべく、シリカ、寒天、セルロースなどの数種の無機・有機ゲルの超臨界乾燥が報告された。初期の超臨界乾燥は単一組成の有機溶媒を臨界点以上にするため、高温プロセス(例えばエタノールの臨界温度241℃、臨界圧力6.1 MPa)が必要であった。現在、主流となった方法では、超臨界CO₂(臨界温度31℃、臨界圧力7.4 MPa)を利用し、より低温なプロセスとして確立している³⁾。本稿では、シリカエアロゲルを例に超臨界乾燥の実際について概説したのち、筆者らが開発した有機ポリマー系エアロゲルについて紹介し、ポリマー系エアロゲルの微細構造と超臨界乾燥の関係について、最近明らかになった新たな知見について解説する。

2. 超臨界乾燥によるシリカエアロゲルの作製

CO₂を用いた超臨界乾燥法にはいくつかのバリエーションがあり、ここではアルコール-CO₂の2成分溶媒系を用いる手法をもとに⁴⁾、シリカエアロゲルの作製手順を示す(図1)。この手法は、ある温

受理日：2019年6月24日

産業技術総合研究所化学プロセス研究部門

〒305-8565 茨城県つくば市東1-1-1つくば中央第五事業所

E-mail: s.takeshita@aist.go.jp

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

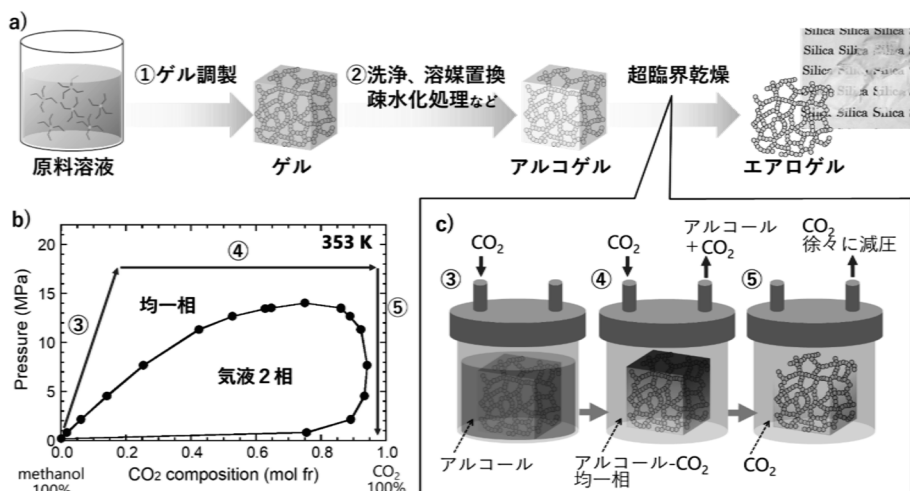


図1. 典型的なシリカエアロゲルのアルコール- CO_2 系超臨界乾燥による作製法: a) 作製スキーム, b) メタノール- CO_2 系組成-圧力図 (353 K) と相図上の組成-圧力履歴の例 (③のプロセスは昇温を伴うため, 実際にはこの相図上では表現できない), c) アルコール- CO_2 系超臨界乾燥の模式図

度・圧力領域において CO_2 とアルコールが全組成で均一相を形成することを利用している (図1b)。なお, 2成分であるため, 厳密にはこの均一相のことを超臨界流体とは呼ばない。

①溶媒, シリカ原料, 少量の触媒 (アンモニア水など) を混合して熟成しゲル化させる。②アルコールにゲルを浸漬し, 溶媒置換や溶存成分除去を行う。必要に応じて疎水化処理などの修飾を行ったのち, 内部がアルコールに満たされたアルコゲルを得る。③アルコゲルを適量のアルコールとともに圧力容器に封入し, CO_2 を導入しつつ, アルコール- CO_2 が均一相を形成する温度・圧力域まで昇温・昇圧する。④上記の温度・圧力を維持しつつ, CO_2 を連続的に導入して容器内の流体を排出する。徐々にゲル内のアルコールが CO_2 に置き換わり, 純粋な超臨界 CO_2 に近くなる。⑤十分にアルコールが抽出されたら CO_2 導入を止め, 容器内を減圧することで, CO_2 は気体となって抜け, 乾燥したエアロゲルを得る。この間, 気液界面は発生せず, ゲルの体積収縮はほぼ起こらない。ただし, 操作条件は材料や容器体積等に応じて適切に設定する必要がある, 例えば急減圧によってゲル内外の流体に密度差が発生し, 部分的な収縮やひび割れを生じることがある⁵⁾。

シリカエアロゲルの微細構造はゲル化条件によって異なるが, 典型的なものでは, 直径10~50 nmのシリカ微粒子が三次元網目状に連なった空隙率

95%以上の超低密度多孔体である (図1a)。屈折率の不均一さのスケール (ここでは粒子・空隙サイズや構造のムラ) が可視光の波長よりも十分に小さく, 光散乱が小さいため透明性を有する。また高空隙率に加え, メソポア内の気体の運動が制限されるため, 非常に低い熱伝導率を示す。このような微細構造は基本的にゲル調製時に形成され, その後のプロセスでは大きく変化しない。例外的に, 超臨界アルコールのみを用いた初期の超臨界乾燥法では, シリカ骨格の一部がアルコールに溶解してOstwald熟成が起こると報告されているが^{6,7)}, CO_2 を用いた場合は微細構造にほぼ影響を与えないとされている。一方, シリカ表面の化学構造は超臨界乾燥溶媒の影響を受け, CO_2 を用いた場合, Si-OH 基を多く含む非常に親水的なエアロゲルが得られる。この場合, 湿気に対する耐久性が極端に乏しいため, アルキルシリル化剤を用いた疎水化改質技術が開発されている⁸⁾。

3. 多様なエアロゲル

Kistlerの最初の報告以後, エアロゲル研究の主流は長らくシリカやアルミナなどの無機酸化物であった。中でもシリカエアロゲルは非常によく研究されており, 宇宙塵捕集⁹⁾やチェレンコフ光検出器¹⁰⁾などに実用化された。低熱伝導率を活かした断熱材としては, 機械的強度の低さ (脆い, 曲げられない)

からエアロゲル単独のモノリス状部材として扱われることは少なく、不織布やセメントなどと複合化した高性能断熱材として商業化されている^{11, 12)}。

1990～2000年代付近を境に、エアロゲル素材のバリエーションは飛躍的に増大した。従来の酸化物・複合酸化物に加え、ポリマー複合シリカ¹³⁾、レゾルシノール-ホルムアルデヒドなどの有機樹脂¹⁴⁾、有機樹脂エアロゲルを熱分解して得られるカーボンエアロゲル^{15, 16)}、シリコン系の有機無機ハイブリッド^{17, 18)}、グラフェン系¹⁹⁾、金属²⁰⁾、半導体ナノ粒子集積体²¹⁾、高温用途を目指した炭化ケイ素²²⁾や窒化ホウ素²³⁾など、報告された素材は多岐にわたる。また、シリカを含む一部の材料系では、溶媒の界面張力の調整やゲルの骨格強化化などによって、高圧を用いずとも超臨界乾燥体と類似した多孔体が得られている^{17, 18, 24)}。このため現在では、製造法を超臨界乾燥に限定せず、高空隙率かつopen-cell構造(空隙が空間的に連続している)のメソポーラス体のことを、広くエアロゲルと呼ぶようになりつつある。ただし分野によって用語の不統一があり、グラファイト様炭素の多孔体全般のことを漠然とグラフェンエアロゲルと呼ぶ論文などもあるため、実際の素性や構造に関しては注意を要する。

4. キトサンエアロゲルの開発

バイオマス由来のポリマーを素材とするエアロゲルへの関心も非常に高い²⁵⁾。木質の構成成分であるセルロース²⁶⁾、昆虫・甲殻類の殻や菌類細胞壁

の構成成分であるキチン・キトサンに加え²⁷⁾、でんぷん、アルギン酸、マンナン、ペクチンなどのエアロゲルは、環境調和性や生体親和性を活かした用途が提案されている²⁸⁻³²⁾。ほとんどのバイオポリマーエアロゲルはミクロンサイズ以上の微細構造をもつため不透明である。最近では、セルロースナノファイバーなどの天然のナノファイバーを酸化・解繊処理によって解きほぐし、これをビルディングブロックに三次元構造を構築した透明エアロゲルが作製され、注目を集めている³³⁾。

筆者らは天然に豊富なバイオポリマーであるキトサンに着目し、透明断熱材³⁴⁾や機能性ナノ粒子担持体³⁵⁾を目指した透明エアロゲルの開発に取り組んできた。キトサンはセルロースやキチンと異なり、薄い酢酸などの水系溶媒に溶かして扱うことができるため、解繊処理を経ずに三次元構造材料の素材に利用できる利点がある。図2に示すように、キトサンエアロゲルはキトサン-酢酸水溶液に架橋剤を加えてゲル化させ、メタノールに溶媒置換したのち、メタノール-CO₂系で超臨界乾燥したものである。空隙率は高いもので約97%であり、直径5～30 nm程度のキトサンナノファイバーによる三次元網目構造からなり、一部にナノ粒子状構造も見られる。数10 nmスケールで均質な構造をもち、光散乱が小さいため、シリカエアロゲルと同様の透明性を示す一方、シリカエアロゲルにはない機械的強靭さを併せもつ。ごく最近、10 cm角程度の中型モノリスを用いて、信頼性の高い熱流量計による熱伝導率

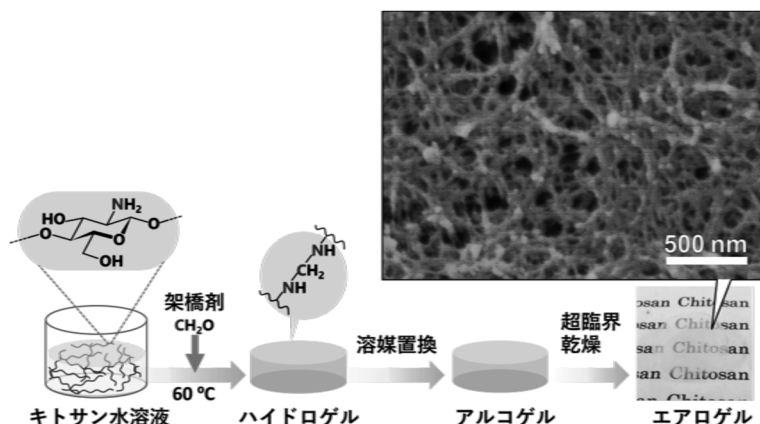


図2. キトサンエアロゲルの製造法と典型的な電子顕微鏡写真 (Adapted with permission from Ref. 34. Copyright (2015) American Chemical Society)

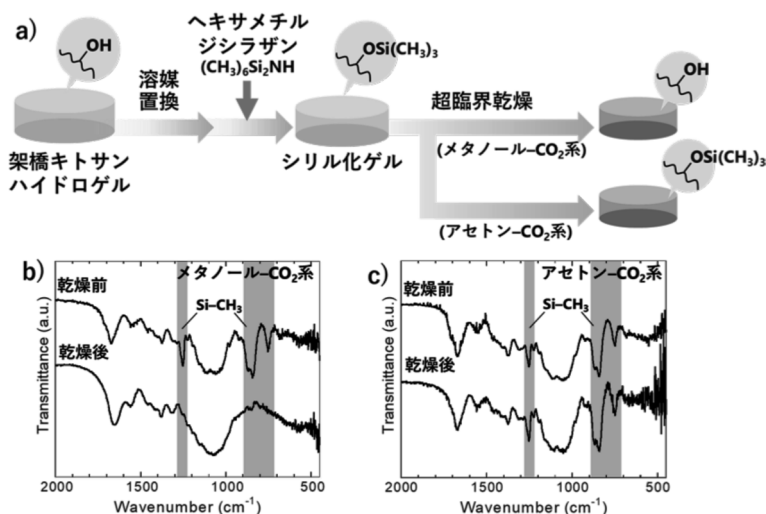


図3. トリメチルシリル化キトサンエアロゲルの作製方法：a) 作製スキーム，b) メタノール-CO₂系，およびc) アセトン-CO₂系を用いた超臨界乾燥前後のFT-IR スペクトル (Adapted from Ref. 38 with permission from The Royal Society of Chemistry)

評価を行ったところ，シリカエアロゲル ($0.012 \sim 0.02 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$) に近い $0.016 \sim 0.017 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ の熱伝導率を示したことから³⁶⁾，高性能断熱材としての応用が期待できる。

5. キトサンエアロゲルの疎水化と超臨界乾燥溶媒

開発したキトサンエアロゲルは，CO₂超臨界乾燥したシリカエアロゲルと同様，非常に強い親水性を示し，湿気に対する耐久性に乏しい。そこで，表面親水基の疎水化改質に取り組んできた^{37, 38)}。図3aに示すように，シリカの疎水化⁸⁾にも利用されるヘキサメチルジシラザンを用い，キトサンの水酸基にトリメチルシリル基を導入した。このトリメチルシリル化ゲルを従来のメタノール-CO₂系で超臨界乾燥したところ，図3bのIRスペクトルに示すように，乾燥後，シリル基がほぼ消失した。このような現象は，同じくヘキサメチルジシラザンで疎水化したシリカエアロゲルには見られない。詳細な反応機構はわかっていないが，加圧下のアルコール-CO₂系で生じる酸性雰囲気によって³⁹⁾，導入したトリメチルシリル基が脱離・除去されたと考えられる。そこで次に，ゲル内の溶媒を非プロトン性のアセトンに置換しておき，アセトン-CO₂の2成分系で超臨界乾燥を行った。その結果，図3cのように，導入されたトリメチルシリル基には影響を与えず，水滴接

触角 120° 程度の撥水性を示す疎水性エアロゲルを得た。得られたエアロゲルは，もとの親水性エアロゲルと同様のナノファイバー構造を有し，見た目の透明性もある程度保持していた。ただし，撥水性と透明性は部分的にトレードオフの関係にあり，水酸基の疎水化率を上げすぎると透明性は徐々に低下する。今後は，実用環境での長期耐湿性評価や，透明性と耐湿性の最適化などが課題となる。

上記の結果は，CO₂を用いた超臨界乾燥が必ずしも化学的に不活性ではなく，溶媒とゲル素材との化学反応を考慮してプロセスを設計する必要があることを示す好例であるといえる。また，各種アルコールやアセトンなど，所定の温度・圧力域でCO₂と均一相を形成できる溶媒ならば，溶媒の種類を問わず同様のCO₂超臨界乾燥が原理的には可能であり，超臨界乾燥のプロセス設計の幅が広いことがわかる。

6. なぜナノファイバー状になるのか

前述のように，超臨界乾燥はもともとゲル内部の微細構造を崩さずに乾燥することを目指したものである。実際にシリカなど無機系エアロゲルの場合，微細構造は最初のゲル化過程でほぼ固定され，その後の溶媒置換や超臨界乾燥では変化しない。ポリマー系エアロゲルにおいても，セルロースナノファイバー，キチンナノファイバーなど，もともとのビ

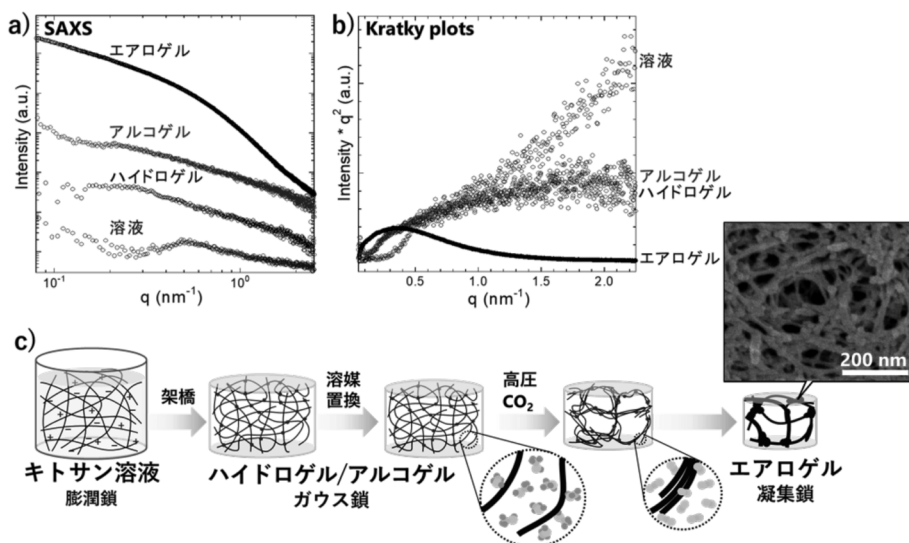


図4. キトサンエアロゲル製造の各ステップにおけるa) SAXS プロファイル, b) Kratky プロット, およびc) 想定される微細構造形成プロセス (Adapted with permission from Ref. 41. Copyright (2019) American Chemical Society)

ルディングブロックが明確な形状をもつ場合は、シリカと同様、ゲル化の時点で微細構造の大部分が固定されると考えられる。

溶液から出発するポリマー系エアロゲルの場合、微細構造を決める要因はより複雑となる。一旦溶解させたセルロースを貧溶媒で再析出・ゲル化させたエアロゲルの場合、析出条件に依存して種々の構造(多くの場合、セルロースⅡ結晶+一部非晶質のファイバー)が形成されることがよく調べられている⁴⁰⁾。この場合、微細構造を決めるのは析出・ゲル化・溶媒置換であり、超臨界乾燥は微細構造に影響しない。筆者らが開発したキトサンエアロゲルも溶液から出発しており、結果だけ見れば、セルロースやキチンと類似したナノファイバー構造をとる。そこで、その形成機構を解明すべく、エアロゲル製造の各ステップにおける微細構造の変遷を、小角X線散乱(SAXS)を用いて探究した。

図4a, bにキトサン溶液、架橋後のハイドロゲル、溶媒(メタノール)置換後のアルコゲル、超臨界乾燥後のエアロゲルのSAXSプロファイルと、解析のため変形したKratkyプロットを示す。これらのプロットは各試料の電子密度の空間分布を反映しており、詳しい解析は原著論文⁴¹⁾を参照されたい。スケールを考慮して解釈すると、溶液中のキトサンは膨潤鎖(モノマー間の相互作用が無視できる理想鎖

と比べ、良溶媒中で分子鎖が膨潤した状態)に、ハイドロゲル・アルコゲルではガウス鎖(分子鎖の両端間距離がガウス型分布をとる状態を指し、ここでは架橋高分子なので厳密には定義できないが、膨潤も凝集もしていない理想鎖に近い状態)に類似した散乱挙動を示すことがわかった。すなわち、ゲル化後および溶媒置換後の時点では、単なる化学架橋ポリマーのゲルであり、明確な固相(ナノファイバー)／溶媒相の境界をもつ内部構造は認められない。本来、メタノールはキトサンの貧溶媒であるため、溶媒置換中にキトサン鎖の凝集が生じてもおかしくないところであるが、実際は架橋ゲル化時の構造が維持されると示された。一方、超臨界乾燥後のエアロゲルは、直径5~30 nmのナノファイバー(単純計算でキトサン分子60~2000本相当の凝集体)と、それによって形作られたメソポーラス構造を反映したSAXSプロファイルを示した。すなわち、アルコゲルとエアロゲルの間の過程である超臨界乾燥中にナノファイバー構造が形成されたことになる(図4c)。

上記のSAXSに加え、超臨界乾燥冒頭において、ゲルの溶媒がメタノールからCO₂(液体または超臨界)へ置換され始めるタイミングで、顕著な体積収縮が起こることも判明している。詳しい機構についてはさらに探究が必要であるが、現時点では、超臨界CO₂とキトサン鎖との親和性の低さが、CO₂中で

のキトサン鎖の凝集に伴うナノファイバー構造の形成と、ゲルのマクロな体積収縮を引き起こしていると考えられる。以上の結果より、少なくとも化学架橋キトサンゲルにおいては、CO₂超臨界乾燥中にダイナミックな微細構造変化が生じており、超臨界乾燥が必ずしも「ゲル内部の微細構造を崩さない」静的なプロセスではないことが例証された。

7. おわりに

超臨界乾燥は、ゲル内部の微細構造を維持したまま溶媒だけ抜き取ることができる便利な手法として確立してきた。シリカを主流としたエアロゲル研究は、超臨界乾燥にしても、溶媒や骨格を工夫した常圧乾燥にしても、「いかにしてゲル内部の微細構造を崩さずに乾燥させるか」に取り組んできた長い歴史と技術に支えられている。一方、現実の超臨界乾燥は必ずしも静的な過程ではなく、化学的にも物理的にもさまざまな変化を引き起こす。このことは一部の材料系では知られていたが、あまり着目されてこなかった。このため、キトサンエアロゲルで見られた超臨界乾燥中のダイナミックな構造変化は、エアロゲル研究者にとっては異質であり、超臨界乾燥への認識を改めるものになりうる。一方、異分野に目を向けると、超臨界CO₂と多種多様な物質との相互作用は、抽出、合成、晶析・粒子生成、膨潤・発泡など、ごく当たり前の現象として理解され工業利用されている。エアロゲル研究は80年以上の歴史をもつ古い分野であるが、今後、とくに材料の選択幅が広いポリマー系エアロゲルにおいて、既存の乾燥方法にとらわれず、溶媒と材料との相互作用を微細構造形成に積極的に利用することで、全く新しいプロセスや材料が生み出される可能性を秘めている。

参考文献

- 1) S. S. Kistler, *Nature*, **127**, 741 (1931).
- 2) S. S. Kistler, *J. Phys. Chem.*, **36**, 52 (1931).
- 3) P. H. Tewari, A. J. Hunt, K. D. Lofftus, *Mater. Lett.*, **3**, 363 (1985).
- 4) 化学工学会超臨界流体部会編, 超臨界流体入門, 丸善出版 (2008), pp. 148-151.
- 5) G. W. Scherer, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **90**, 8 (2019).
- 6) K. Tajiri, K. Igarashi, T. Nishio, *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 83 (1995).
- 7) S. Yoda, S. Ohshima, *J. Non-Cryst. Solids*, **248**, 224 (1999).

- 8) H. Yokogawa, M. Yokoyama, *J. Non-Cryst. Solids*, **186**, 23 (1995).
- 9) S. M. Jones, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **40**, 351 (2006).
- 10) M. Tabata, I. Adachi, H. Kawai, M. Kubo, T. Sato, *Phys. Proc.*, **37**, 642 (2012).
- 11) M. Koebel, A. Rigacci, P. Achard, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **63**, 315 (2012).
- 12) I. Smirnova, P. Gurikov, *J. Supercrit. Fluids*, **134**, 228 (2018).
- 13) N. Leventis, *Acc. Chem. Res.*, **40**, 874 (2007).
- 14) A. M. ElKhatat, S. A. Al-Muhtaseb, *Adv. Mater.*, **23**, 2887 (2011).
- 15) S. Chandrasekaran, P. G. Campbell, T. F. Baumann, M. A. Worsley, *J. Mater. Res.*, **32**, 4166 (2017).
- 16) R. J. White, N. Brun, V. L. Budarin, J. H. Clark, M.-M. Titirici, *ChemSusChem*, **7**, 670 (2014).
- 17) K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada, *Adv. Mater.*, **19**, 1589 (2007).
- 18) K. Kanamori, R. Ueoka, T. Kakegawa, T. Shimizu, K. Nakanishi, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **89**, 166 (2019).
- 19) G. Gorgolis, C. Galiotis, *2D Mater.*, **4**, 032001 (2017).
- 20) W. Liu, A.-K. Herrmann, N. C. Bigall, P. Rodriguez, D. Wen, M. Oezaslan, T. J. Schmidt, N. Gaponik, A. Eychmüller, *Acc. Chem. Res.*, **48**, 154 (2015).
- 21) A. Eychmüller, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **44**, 4839 (2005).
- 22) N. Leventis, A. Sadekar, N. Chandrasekaran, C. Sotiriou-Leventis, *Chem. Mater.*, **22**, 2790 (2010).
- 23) X. Xu, Q. Zhang, M. Hao, Y. Hu, Z. Lin, L. Peng, T. Wang, X. Ren, C. Wang, Z. Zhao, C. Wan, H. Fei, L. Wang, J. Zhu, H. Sun, W. Chen, T. Du, B. Deng, G. J. Cheng, I. Shakir, C. Dames, T. S. Fisher, X. Zhang, H. Li, Y. Huang, X. Duan, *Science*, **363**, 723 (2019).
- 24) S. S. Prakash, C. J. Brinker, A. J. Hurd, S. M. Rao, *Nature*, **374**, 439 (1995).
- 25) S. Zhao, W. J. Malfait, N. G. Albuquerque, M. M. Koebel, G. Nyström, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **57**, 7580 (2018).
- 26) T. Budtova, *Cellulose*, **26**, 81 (2019).
- 27) B. Ding, J. Cai, J. Huang, L. Zhang, Y. Chen, X. Shi, Y. Du, S. Kuga, *J. Mater. Chem.*, **22**, 5801 (2012).
- 28) T. Mehling, I. Smirnova, U. Guenther, R. H. H. Neubert, *J. Non-Cryst. Solids*, **355**, 2572 (2009).
- 29) F. Zhu, *Trends Food Sci. Technol.*, **89**, 1 (2019).
- 30) F. Quignard, R. Valentin, F. Di Renzo, *New J. Chem.*, **32**, 1300 (2008).
- 31) K. S. Mikkonen, K. Parikka, A. Ghafar, M. Tenkanen, *Trends Food Sci. Technol.*, **34**, 124 (2013).
- 32) R. J. White, V. L. Budarin, J. H. Clark, *Chem. Eur. J.*, **16**, 1326 (2010).
- 33) K. J. De France, T. Hoare, E. D. Cranston, *Chem. Mater.*, **29**, 4609 (2017).
- 34) S. Takeshita, S. Yoda, *Chem. Mater.*, **27**, 7569 (2015).
- 35) S. Takeshita, Y. Takebayashi, H. Nakamura, S. Yoda, *Chem. Mater.*, **28**, 8466 (2016).
- 36) S. Takeshita, S. Yoda, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 10421 (2018).
- 37) S. Takeshita, A. Konishi, Y. Takebayashi, S. Yoda, K. Otake, *Biomacromolecules*, **18**, 2172 (2017).
- 38) S. Takeshita, S. Yoda, *Nanoscale*, **9**, 12311 (2017).
- 39) P. G. Jessop, B. Subramaniam, *Chem. Rev.*, **107**, 2666 (2007).

- 40) N. Pircher, L. Carbajal, C. Schimper, M. Bacher, H. Rennhofer, J.-M. Nedelec, H. C. Lichtenegger, T. Rosenau, F. Liebner, *Cellulose*, **23**, 1949 (2016).
- 41) S. Takeshita, A. Sadeghpour, W. J. Malfait, A. Konishi, K. Otake, S. Yoda, *Biomacromolecules*, **20**, 2051 (2019).

Supercritical drying and development of chitosan aerogel

Satoru Takeshita

National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), Research Institute for Chemical Process Technology

Supercritical drying is a method of drying a wet gel through a supercritical phase. As a supercritical phase has no clear interfaces with liquid or gaseous phases, the method can produce an aerogel by substituting solvent inside the gel with air without making any damages on the inner skeletal microstructure. Inorganic oxide aerogels, such as silica and alumina, had long been a major topic in this field, but recently aerogel ingredients have been diversified in various inorganic and organic materials. In this review, the author makes brief introductions of typical supercritical drying and recent topics on chitosan aerogel, one of the biopolymer aerogels invented by author's group. The chitosan aerogel has a three-dimensional network structure consisting of chitosan nanofibers of 5–30 nm in diameter. This aerogel can be a good candidate for thermal superinsulation applications owing to its transparency, mechanical toughness, and ultralow thermal conductivity. According to recent investigation using small-angle X-ray scattering, unlike conventional silica aerogels, the nanofibrous structure of the chitosan aerogel is constructed during supercritical drying. This result indicates that supercritical drying is not always inactive to the microstructure, and it can be used as an active tool for microstructure fabrication.

Key words: aerogel, supercritical drying, chitosan, small angle X-ray scattering

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

バードケージ型ゼオライトの調製と
メタンドライリフォーミング反応への応用

藤墳大裕・小林昂仁・多湖輝興

メタンドライリフォーミング(二酸化炭素改質)反応は、二酸化炭素の化学転換などの観点から高い注目を集めている。商業化の観点からNi触媒の利用が検討されているが、中低温反応条件で顕著にみられる炭素析出と高温反応条件におけるシンタリングによる触媒劣化が課題であり、これらを解決する触媒の開発が求められている。本稿では、熱力学的観点からメタンドライリフォーミング反応の特徴を整理したうえで、炭素析出抑制とシンタリング抑制のための触媒構造の研究動向をまとめる。また、メタンドライリフォーミング反応における炭素析出抑制能と耐熱安定性を実現したNi微粒子内包バードケージ型ゼオライト触媒の調製について紹介する。

キーワード：メタンドライリフォーミング反応，Ni触媒，炭素析出抑制，耐熱安定性，バードケージ型ゼオライト

1. はじめに

メタンからの合成ガス製造は、メタンの化学原料への転換法として今なお高い注目を集めている。メタンから合成ガスを得る反応として、CO₂を原料としたドライリフォーミング反応(二酸化炭素改質, Dry reforming of methane; DRM), 水蒸気を用いた水蒸気改質(Steam reforming of methane; SRM), 酸素を用いた部分酸化改質(Partial oxidation of methane; POM)の3種類ならびにそれらを複合したデュアルリフォーミング(DRM+SRM), トリリフォーミング反応が積極的に研究されている^{1,2)}。なかでも、DRMは、Table 1にまとめたように二酸化炭素を化学原料として用いることができる点、二酸化炭素を多く含む劣質な天然ガスならびにバイオガスを原料に対応できる点、得られる合成ガスの組成がH₂/CO = 1に近く、ヒドロホルミル化、カルボニル化といった含酸素官能基を付与する反応、Fischer-Tropsch反応の原料として適しているといった利点を有する¹⁻⁴⁾。他方で、商業化のためには、炭素析

出ならびに反応温度での活性金属のシンタリングによる触媒劣化の解決が求められる。本稿では、特に活発に研究がされているNi触媒を中心に、触媒構造によるDRM反応の特性ならびに長期触媒活性の向上に向けた触媒構造開発の研究についてまとめた。また、近年筆者らが取り組んできたシリケート種を経由した金属微粒子内包型ゼオライト触媒(バードケージ型触媒)合成についても報告する。

2. DRM反応の熱力学的特徴

先述のとおり、DRM反応とは、メタンとCO₂から合成ガスを生成する反応である。



本反応は、著しい吸熱反応であることから650~1000℃で反応が行われる。本反応はRh, Ru, Ptといった貴金属が高い活性を示す一方でNiやCoといった卑金属も活性を示すことが知られている。特にNiは比較的高い活性と安価であることから強い関心を集めている。一般に、貴金属触媒では炭素(コーク)析出が少ないのに対し、卑金属触媒上では多量の炭素析出が生じる。これは、貴金属触媒のほうが担体上に高分散で担持されるためであると考えられている^{2,3)}。

本反応は、非常に大きな吸熱を伴い、反応前後で

受理日：2019年9月17日

東京工業大学物質理工学院

〒152-8552 東京都目黒区大岡山2-12-1 S1-5

E-mail: tago@cap.mac.titech.ac.jp

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

Table 1 メタンから合成ガスを製造する反応の比較¹⁾

反応の種類	Dry reforming (DRM)	Steam reforming (SRM)	Partial oxidation (POM)
主反応	$\text{CH}_4 + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2 + 2\text{CO}$	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}$	$2\text{CH}_4 + \text{O}_2 \leftrightarrow 4\text{H}_2 + 2\text{CO}$
利点	1. 高効率 2. 化学原料に適した H_2/CO 比	1. 温室効果ガスの化学転換 2. 高い H_2/CO 比	1. 高いメタン転化率 2. 高い H_2 , CO 選択率 3. 短時間で反応が完了
課題	1. 高温が必要 2. シンタリングによる触媒劣化 3. 炭素析出による失活	1. 高温が必要 2. 原料メタンの質が反応性に大きく影響	1. ホットスポットの抑制 2. 純酸素の製造が必要
一般的な反応条件	600~850 °C, 常圧, 原料 $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$	700~1000 °C, 3~25気圧, 原料 $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O} = 1:1$	950~1000 °C, 100気圧 原料 $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 2:1$

分子数が増える反応であるため、高温・低圧条件が有利であることが知られている。実際にDRM反応の標準反応ギブズエネルギーは643℃以下では正の値をとるため、自発的にDRM反応を行うためにはそれ以上の高温が求められる。しかしながら、一般的なDRMの反応条件(600~850℃)においても熱力学平衡に基づく平衡転化率は最大でも95%にとどまり、熱力学平衡の制約を受ける。

DRM反応は、以下に示すメタン脱水素反応による水素生成と炭素の CO_2 ガス化反応(Reverse Boudouard reaction)の2つの反応に分けることができる。



これらの反応では固体炭素が反応に関与するため、式(3)の炭素の CO_2 ガス化反応が式(2)のメタン脱水素反応に対して十分に遅い場合、固体炭素が蓄積する。Nikooら⁵⁾の熱力学計算によると、メタン脱水素、Boudouard反応に加えて、 H_2 による CO または CO_2 の還元反応による固体炭素の生成も起こり得る。また、反応系内に CO_2 と H_2 が共存するため、式(4)で表される逆水性ガスシフト反応(Reverse water gas shift reaction; RWGS)も副反応として進行する。



とりわけ、RWGS反応はDRM反応に対して反応速度が非常に大きいことが知られており、DRM反応系内ではRWGS反応は速やかに平衡に達すると考えられている。DRM反応系では、 H_2O の分圧が低く、式(4)は生成物側へと、すなわち、 H_2 が減り CO が増える向きに反応が進む。これにより、炭素

析出が無視できる反応条件では生成物の H_2/CO 比が1を下回る。

常圧、原料モル比 $\text{CH}_4:\text{CO}_2 = 1:1$ でDRMの熱力学平衡計算を行った例をFig. 1に示す。炭素生成を考慮しない式(1)、(4)のみの熱力学平衡を考慮)場合、RWGSの影響により CO_2 の平衡転化率が CH_4 の平衡転化率より大きくなり、 H_2/CO 比が1より小さくなる。ただし、RWGSの影響は高温になるほど小さくなり、900℃以上では H_2/CO 比はほぼ1に等しくなる。一方で、炭素生成を考慮した式(2)、(3)、(4)の熱力学平衡を考慮)場合、低温ほど炭素生成の影響がより顕著にあらわれ、 CH_4 の平衡転化率は炭素析出を考慮しない場合と比較して大きくなる。平衡計算では炭素析出量は650~850℃で10% C-mol/total C-mol(原料中の CH_4 と CO_2 の総炭素数基準)以上を占めるため、特に低~中温域において炭素析出は無視できない問題となりやすい。また、平衡転化率および平衡炭素析出量は温度の他に、原料組成、反応圧力によって敏感に変化する^{5,6)}。原料中の CO_2/CH_4 比を大きくするほど、また反応圧力を小さくするほど、平衡炭素析出量は小さくなる傾向がある。

一方で、生成物と原料の分離は困難であるため、実用化を考えた場合、単通転化率をできるだけ高くすることが望まれる。したがって反応速度を上げるためにより高温での反応が必要となり、高い熱安定性を有する触媒が求められる。

3. DRM活性劣化抑制を目指した触媒構造の開発

これまで述べてきたように、DRM反応においては低温ではNi触媒上への炭素析出、ならびに高温ではシンタリングによる触媒劣化が問題となる。そ

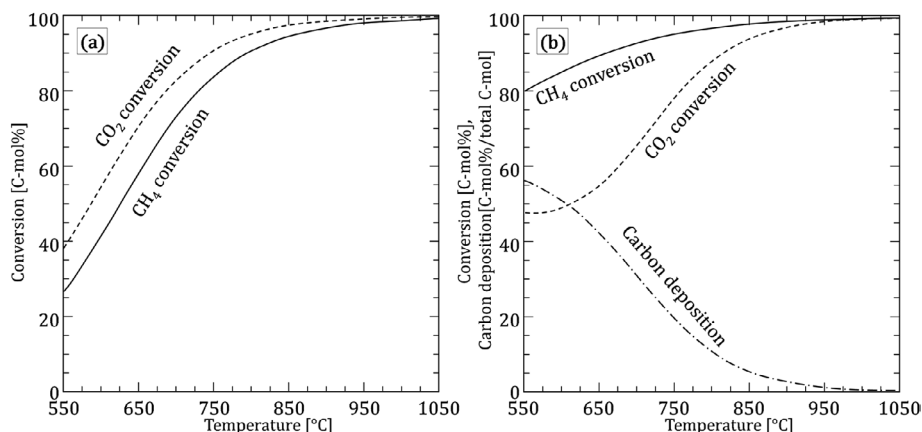


Fig. 1. DRM反応の熱力学平衡転化率および平衡炭素析出量 (全圧 1 bar, $\text{CH}_4 : \text{CO}_2 = 1 : 1$; (a) 炭素析出を無視した場合, (b) 炭素析出を考慮した場合)

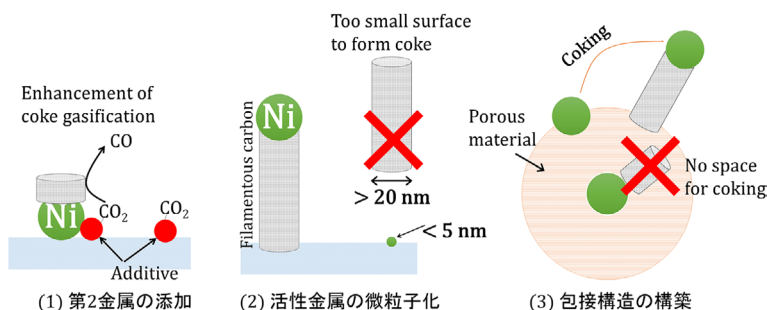


Fig. 2. DRM反応における炭素析出抑制のための触媒設計指針

のため、炭素析出を抑制し、かつ、高い熱安定性を有する触媒が求められる。それに対し、様々な研究が行われてきた。炭素析出の抑制ならびに耐熱安定性の向上によるDRM活性劣化抑制の方針としては、①第2金属の添加、②活性金属の微粒子化、③金属包接構造の構築に大別することができる (Fig. 2)。本稿では、触媒構造に基づく炭素析出抑制および熱安定性向上に主眼をおくため、②活性金属の微粒子化、③金属包接構造の構築を詳しく採り上げ、①第2金属の添加については概説にとどめる。①第2金属の添加についての詳しい解説はAramouniのレビュー論文²⁾などを参照されたい。

3.1 第2金属添加

第2金属の添加は式 (3) の CO_2 ガス化反応の促進による炭素析出の抑制を目的としている。第2金属添加の方針としては、(i) 活性金属への第2金属添加による合金形成と (ii) 担体への第2金属添加による

担体表面の性状改質、金属担体間相互作用の強化がある。

活性金属への第2金属添加としては、Ni-貴金属系の二元金属触媒系が多く報告されている^{7,8)}。貴金属担持による合金化では、貴金属上からNi上への水素のスピルオーバーによりNiを金属状態で安定化する、また、金属粒子が微粒子状態で安定化する効果が述べられている。また、Ni-Co二元金属系もDRM反応において炭素析出抑制能を持つと報告されている⁹⁾。

一方、 Al_2O_3 、 SiO_2 などの金属酸化物担体への第2金属添加については、促進剤(プロモーター)としてアルカリ金属、アルカリ土類金属、Ce, Zr, Laなどの金属酸化物の使用が主に研究されている¹⁰⁻¹²⁾。アルカリ金属の担体表面に金属を添加することで、 CO_2 をより多く吸着し固体炭素のガス化を促進する、アルカリ金属そのものが固体炭素のガス化反応

の触媒として作用する¹⁰⁾といった効果が報告されている。しかし、過度な第2金属の添加はNi粒子表面上のメタン分解に寄与する活性点への吸着を引き起こし、DRM反応活性の低下を招く¹¹⁾。

3.2 活性金属の微粒子化

活性金属の微粒子化は式(3)のCO₂ガス化反応の促進に加えて、活性金属への炭素種の吸着を熱力学的に起こりにくくすることを狙いとしている。Ni粒子径が炭素析出量と相関があることは古くから報告されている。Bengaardら¹³⁾は、炭素析出はNi粒子のstep siteで前駆体が形成し、closed facet上で炭素種の重合が起こると報告している。さらに、DFT計算により炭素析出が起こるには80個以上、粒子径に換算して2.5 nm以上、のNiクラスターが必要との結果を得ており、実験からも粒子径が小さいほど炭素析出が起こりにくくなるとの知見を得ている。また、J. H. Kimら¹⁴⁾は、粒子径の異なるNiをAl₂O₃に担持した触媒を用い700℃でDRM反応を実施したところ、得られた繊維状の炭素に含まれるNi粒子径はいずれも7 nm程度あることから、Ni粒子径が7 nm以下のNi上には炭素析出が起これないと結論付けている。この傾向はDuprezらの研究結果¹⁵⁾と合致している。このように、炭素析出を抑制するには金属粒子径を小さくすることが鍵となる。

Ni粒子を微粒子状態で担持する手法として、Z. Shangら¹⁶⁾はAtomic layer deposition (ALD)法を用い、多孔性の γ -Al₂O₃上に平均3.6 nmのNiを担持した例を報告している。ALD法とは、有機金属を加熱炉に供給し、熱分解反応により生成した金属元素を担持する手法である。担持したNiが γ -Al₂O₃細孔内でスピネル構造のNiAl₂O₄を形成することで高分散に担持されたために、還元時にNiが微粒子を形成したと考察している。700℃では炭素析出は観測されなかった一方で、850℃ではNi粒子のシンタリングを伴う炭素析出が進行しており、炭素析出抑制

効果は穏和な反応条件に制限される。また、Niを層状化合物の中に取り込むことで微粒子状態を実現した例も報告されている。例えば、Z. Bainら¹⁷⁾はナノチューブ状の層状化合物であるMg phyllosilicateのMg²⁺をNi²⁺に置き換えたNiMg phyllosilicateを触媒前駆体とし、650℃で還元することでナノチューブ内にNiを6~14 nm程度で担持することに成功している。しかし、750℃、38 hにおけるDRM反応試験では、担体の構造変化を伴うNi粒子の凝集と炭素析出により、反応管閉塞を引き起こしたと報告している。

以上のように、微粒子状態で金属を担持した触媒の開発は進んでいるが、反応条件において微粒子状態を維持することが困難である。それに対し、次節に示す金属内包構造の構築による高温におけるシンタリングの物理的な抑制に関する研究が盛んに行われている。

3.3 金属内包構造の構築

金属粒子を担体で内包した触媒構造では、担持金属の微粒子状態の維持に加えて、炭素析出が空間的に制限されるため、炭素析出の抑制につながると考えられている^{18,19)}。アモルファスシリカ¹⁹⁻²⁴⁾、アルミナ^{20,25)}、ハイドロタルサイト²⁶⁾、ゼオライト^{8,27)}といった担体を用いられており、種々の包接構造が提案されている (Fig. 3)。

J. W. Hanら²⁰⁾は、粒子径を2.6~17.3 nmに制御したNiをSiO₂上に含浸担持したNi/SiO₂の周囲をSiO₂、Al₂O₃、MgO、TiO₂、ZrO₂層でそれぞれ被覆することで、Ni粒子内包型触媒 (Ni/SiO₂@Mox) を調製し、DRM反応を実施した。SiO₂包接Ni/SiO₂触媒 (Ni/SiO₂@SiO₂) では、Ni粒子径が小さいほどDRM活性は向上した一方、Ni粒子径に関係なく炭素析出が抑制されたことを見出している。また、Al₂O₃、MgO、TiO₂による包接では粒子径を小さく維持できた一方、ZrO₂ではNiを包接できず、Ni粒子のシンタリングが見られた。800℃反応後の炭素析出はNi/

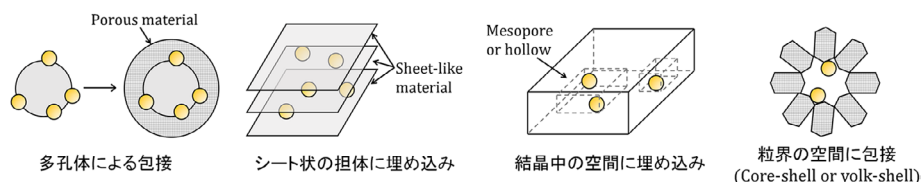


Fig. 3. 金属包接構造の例

$\text{SiO}_2/\text{ZrO}_2$ と $\text{Ni}/\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ で確認され、前者は Ni 粒子径の増大に、後者は担体酸点上での副反応に起因したと結論付けている。同様の結果は Baktash ら²⁵⁾ によっても報告されている。彼らは Z. Shang らとは逆に Ni 粒子上に Al_2O_3 源を ALD により担持することで、Ni 内包 Al_2O_3 触媒を調製した。DRM 反応の結果、750℃、50 h の反応では優れた活性と炭素析出抑制能を示したが、850℃、50 h の反応後では Ni 粒子径の増加は見られなかったものの炭素析出が確認され、 Al_2O_3 の酸点上での副反応の可能性を指摘している。さらに、 Al_2O_3 層が厚くなるにつれ、DRM 反応速度が低下し、担体層での拡散抵抗が大きいと考察している。

X. Du ら²⁶⁾ は、Mg と Al を主とするハイドロタルサイトの調製時に Ni を添加することで、 $\text{Ni}(\text{OH})_4^{2-}$ を取り込んだハイドロタルサイトを調製し、還元処理によりハイドロタルサイトのナノシート間に 9~11 nm の Ni 粒子を高分散で埋め込んだ触媒を開発した。750℃、6 h の DRM 活性試験の結果、わずかにナノチューブ状の炭素が析出したもののナノシート構造、Ni 粒子径は大きく変わらず、高い活性、触媒安定性を示したと報告している。

J. Zhang ら²¹⁾ は市販の NiO 粒子 (10~20 nm) をアモルファスシリカで包接し、750℃で DRM 反応を行い、炭素析出量が 1.2 wt% に減少したと報告している。F. Wang ら^{22, 23)} は 5 nm 程度の Ni 粒子を 10 nm 程度のアモルファスシリカで内包した触媒を油中水滴型エマルション場で調製した。750℃における DRM 反応に適用した結果、反応前後で包接構造、Ni 粒子径に変化がなく、ほとんど炭素析出が起きなかったことを見出した。ただし、アモルファスシリカによる包接では、反応温度においてアモルファスシリカの細孔閉塞による緩やかな活性低下が報告されている。X. Zhao ら²⁴⁾ は、Ni 内包アモルファスシリカ触媒に対し、Ce を加えることで Ni 分散性と耐熱安定性を維持できることを見出した。また、Z. Bain ら¹⁷⁾

は上述の NiMg-phylllosilicate 触媒前駆体を 10 nm 程度のアモルファスシリカ層でコーティングすることで還元時ならびに凝集を抑制し、750℃、60 h の DRM 反応で緩やかな活性低下があるものの炭素析出は全く確認されなかったことを報告している。

一方、酸点を持たないゼオライトでは、担体上での副反応がない点、耐熱性に優れておりより高温においても結晶構造を維持できる点から、より高温での DRM 反応に対しても適用できると期待される。C. Dai ら⁸⁾ は、Ni-Pt 二元金属を Silicalite-1 に含浸担持したのち、高濃度の構造規定剤溶液中で水熱合成処理を施すことで、金属粒子を内包した中空ゼオライトを調製した。調製した触媒は 800℃、6 h の DRM 反応後も微粒子状態を維持しており、また析出炭素もほとんど生成しないことを確認している。さらに、Ni のみを用いて同様の手順で調製した Ni 内包中空ゼオライトにおいても、一部 Ni 粒子がゼオライト外に移動したことによる炭素析出があるものの、含浸法で調製した Ni 担持ゼオライトに比べて、安定した触媒活性と高い炭素析出抑制能を示した。

筆者らは、油中水滴型マイクロエマルション場で金属微粒子をアモルファスシリカで包接し、アモルファスシリカ層をゼオライトに転換することで、Pt 微粒子内包ゼオライト (バードケージ型ゼオライト) を開発した (Fig. 4)²⁷⁾。本調製法はゼオライトに後処理を施し、金属を包接する他の金属内包ゼオライト調製手法と順序が異なる点が特徴である。この触媒は 2~4 nm の金属微粒子がゼオライト粒子内部にのみ存在する構造を有する。得られた触媒を用いて DRM 反応を実施した結果、620℃において高い DRM 活性を得られた。一方、670℃以上ではゼオライト結晶構造の崩壊に伴う Pt 粒子の凝集が進行した。ゼオライト結晶中に界面活性剤、有機溶媒等の不純物が取り込まれ、ゼオライト担体の熱安定性が低下したためであると結論付けている。

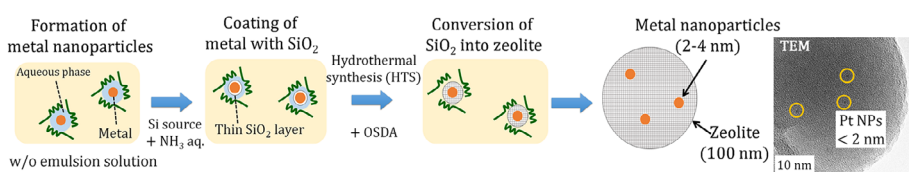


Fig. 4. 油中水滴マイクロエマルション場を用いたバードケージ型ゼオライトの調製法²⁷⁾

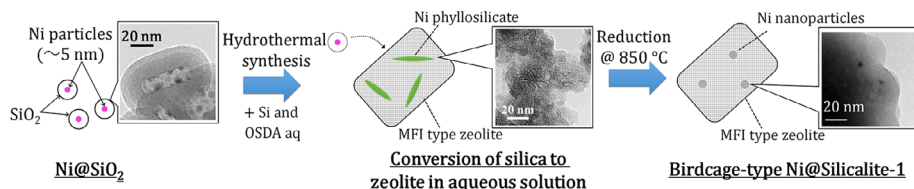


Fig. 5. Niシリケート種を経由したNi内包バードケージ型ゼオライトの調製法

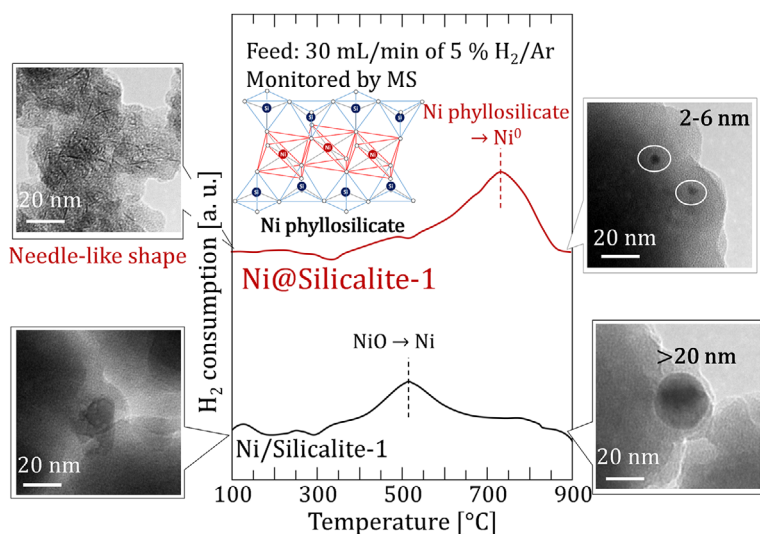


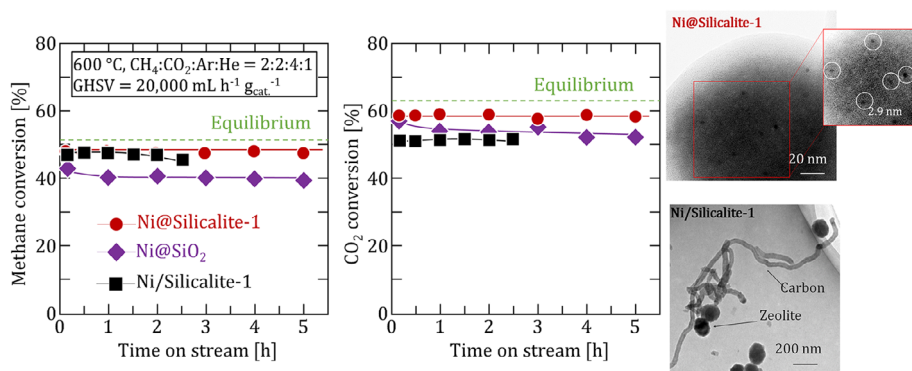
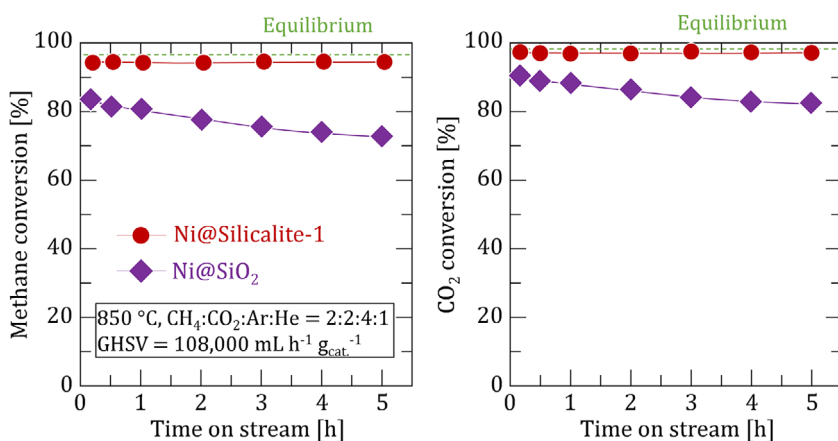
Fig. 6. Ni@Silicalite-1の還元挙動と還元前後のTEM像

4. シリケートを経由したバードケージ型ゼオライトの調製

筆者らは近年、油中水滴型マイクロエマルション場を用いた金属微粒子内包バードケージ型ゼオライト触媒調製法に変わる調製法として、シリケート種を経由したバードケージゼオライト触媒調製法を開発した (Fig. 5)。本手法では、Ni微粒子内包アモルファスシリカ (Ni@SiO₂) 粉末²⁸⁾をSi源と構造規定剤を含むゼオライト母液に添加し、Ni微粒子内包バードケージ型ゼオライト (Ni@Silicalite-1) に転換するものである。ゼオライト構造形成時にマイクロエマルション場を用いないため、有機溶媒や界面活性剤といった不純物を取り込まず、強固なネットワークを形成できるため、熱安定性の高いゼオライトが得られると期待される。

調製した触媒はXRD測定からMFI型結晶構造を有し、窒素吸着からミクロ孔の発達した細孔構造を有することが示された。一方で、原料となるNi種に

対応する回折ピークは確認されなかった。また、TEM観察からは、針状の構造が確認された (Fig. 6)。本構造は、NiとSiからなる層状化合物であるNi phyllosilicate種^{29, 30)}に起因する。Ni phyllosilicateは水熱条件下、アルカリ溶液中で形成することから、Ni@Silicalite-1の水熱合成中において、NiはNi phyllosilicateを形成したと考えられる。実際に、H₂-TPR (H₂ temperature programmed reduction) 測定からNi種の還元ピークは750 °C付近に観察された (Fig. 6)。この温度はNiO粒子の還元温度である500 °Cよりも200 °C以上高く、文献で報告されているNi phyllosilicateの還元温度域^{29, 30)}と合致することから、Ni phyllosilicateが形成したと示唆される。本触媒を850 °Cで還元すると針状の構造は消失し、2~4 nmのNi微粒子がゼオライト粒子内に確認された (Fig. 6)。一方、含浸法により調製したNi/Silicalite-1は同じ還元条件においてNi粒子が20 nm以上に凝集した。シンタリングが起こる苛酷な還元条件にもかかわらず微粒子

Fig. 7. Ni@Silicalite-1, Ni@SiO₂, Ni/Silicalite-1 の DRM 反応活性 (600°C)Fig. 8. Ni@Silicalite-1, Ni@SiO₂ の DRM 反応活性 (850°C)

状態が観察されたことから、Ni phyllosilicateはゼオライト一次粒子の粒界のようなゼオライト二次粒子内の制限された空間内に形成し、還元処理後もゼオライト二次粒子の内部に包接されたバードケージ構造が形成したと考えられる。以上から、Ni@SiO₂をゼオライト母液に添加し、水熱処理を施すことで、Ni phyllosilicateを包接したゼオライトが形成し、水素還元処理によって、Ni微粒子内包バードケージ型ゼオライト触媒を得ることができた。

5. バードケージ構造がDRMに及ぼす影響

触媒構造の影響を確認するため、Ni微粒子をゼオライトに内包したNi@Silicalite-1, Ni微粒子をアモルファスシリカに内包したNi@SiO₂, およびNi粒子が担体ゼオライトの内部だけでなく外表面にも存在するNi/Silicalite-1の3種類の触媒を用い、DRM反応活性を比較した。

炭素析出が起りやすい600°CにおけるDRM反応では、Fig. 7に示すように包接構造を有するNi@Silicalite-1とNi@SiO₂は5hにわたり安定した反応活性が得られた。特にH₂/CO比はDRMとRWGSの平衡を考慮した平衡値よりもわずかに低い値を示しており、炭素析出が少ないことを示唆している。一方で、ゼオライト外表面にもNi粒子が存在するNi/Silicalite-1では転化率は2.5hにわたり安定していたものの、H₂/CO比が平衡値よりも大きくなり、炭素析出の可能性が示唆された。SEMおよびTEM観察から、Ni/Silicalite-1にのみ繊維状の炭素析出が見られた。一方、包接構造を有する触媒では、炭素析出ならびにNi粒子径の変化は見られなかった。加えて、反応後の触媒を用いたTG-DTAの結果、Ni/Silicalite-1のみ大きな重量減少が見られ、Ni@Silicalite-1およびNi@SiO₂では重量変化がほとんど見られなかった。したがって、Niの包接構造により

優れた炭素析出抑制能が発現したといえる。

一方、熱安定性の評価のために850℃においてDRM反応を行った結果、Ni@Silicalite-1は5hにわたり優れた活性と熱安定性を示したのに対し、Ni@SiO₂では反応時間とともに活性低下が見られた(Fig. 8)。この触媒失活はアモルファスシリカ層の細孔構造の崩壊に起因したと考えられる。反応前後での窒素吸着によるBET表面積は、Ni@Silicalite-1ではほとんど変化が見られなかった(451 m²/g→433 m²/g)のに対し、Ni@SiO₂では172 m²/gから94 m²/gに著しく減少した。TEM観察から反応後のNi@SiO₂は粒子径に変化が見られなかったことから、Ni@SiO₂の活性低下はアモルファスシリカ層の熱的な細孔閉塞により、反応物がアクセスできなくなったためである。したがってNi@Silicalite-1はSilicalite-1の優れた熱安定性により、850℃反応においても活性低下を引き起こさなかったと結論した。

以上より、Ni@Silicalite-1はバードケージ構造に由来する活性金属の包接構造から炭素析出量を抑制することができ、かつ担体Silicalite-1の優れた熱安定性により高温での触媒劣化を抑制できるという優れた触媒性能を実現した。

6. まとめ

Ni系触媒を中心に、DRM反応に対する触媒構造の影響をまとめ、バードケージ型触媒を用いたDRM反応の活性について述べてきた。炭素析出の抑制と高い熱安定性の実現にはNiの微粒子状態と包接構造を有するバードケージ構造が有効であると考えられ、DRM反応試験により実証した。この構造を活かした別の反応系への展開が期待される。

謝辞

本研究の一部は、JSPS科研費JP17H03452および住友財団の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) B. Abdullah, N. A. A. Ghani, D.-V. N. Vo, *J. Clean. Prod.*, **162**, 170 (2017).
- 2) N. A. K. Aramouni, J. G. Touma, B. A. Tarboush, J. Zeaiter, M. N. Ahmad, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, **82**, 2570 (2018).
- 3) S. Arora, R. Prasad, *RSC Adv.*, **110**, 108668 (2016).
- 4) J.-M. Lavoie, *Front. Chem.*, **11** (2014).
- 5) M. K. Nikoo, N. A. S. Amin, *Fuel Process. Technol.*, **92**, 678 (2011).
- 6) P. Cao, S. Adegbite, T. Wu, *Energy Procedia*, **105**, 1864 (2017).
- 7) M. Garcia-Díez, I. S. Pieta, M. C. Herrera, M. A. Larrubia, L. J. Alemany, *J. Catal.*, **270**, 136 (2010).
- 8) C. Dai, S. Zhang, A. Zhang, C. Song, C. Shi, X. Guo, *J. Mater. Chem. A*, **3**, 16461 (2015).
- 9) D. San-José-Alonso, J. Juan-Juan, M. J. Illán-Gómez, M. C. Román-Martínez, *Appl. Catal. A*, **371**, 54 (2009).
- 10) J. Juan-Juan, M. C. Román-Martínez, M. J. Illán-Gómez, *Appl. Catal. A: Gen.*, **264**, 169 (2004).
- 11) H. Liu, D. Wierzbicki, R. Debek, M. Motak, T. Grzybek, P. D. Costa, M. E. Gálvez, *Fuel*, **182**, 8 (2016).
- 12) N. H. Elsayed, N. R. M. Roberts, B. Joseph, J. N. Kuhn, *Appl. Catal. B: Environ.*, **179**, 213 (2015).
- 13) H. S. Bengaard, J. K. Nørskov, J. Sehested, B. S. Clausen, L. P. Nielsen, A. M. Molenbroek, J. R. Rostrup-Nielsen, *J. Catal.*, **209**, 365 (2002).
- 14) J.-H. Kim, D. J. Suh, T.-J. Park, K.-L. Kim, *Appl. Catal. A: Gen.*, **197**, 191 (2000).
- 15) D. Duprez, M. C. Demicheli, P. Marecot, J. Barbier, O. A. Ferretti, E. N. Ponzi, *J. Catal.*, **124**, 324 (1990).
- 16) Z. Shang, S. Li, L. Li, G. Liu, X. Liang, *Appl. Catal. B: Environ.*, **201**, 302 (2017).
- 17) Z. Bian, I. Y. Suryawinata, S. Kawi, *Appl. Catal. B: Environ.*, **195**, 1 (2016).
- 18) Z. Li, M. Li, Z. Bian, Y. Kathiraser, S. Kawi, *Appl. Catal. B: Environ.*, **188**, 324 (2016).
- 19) A. J. Majewski, J. Wood, W. Bujalski, *Int. J. Hydrog. Energy*, **38**, 14531 (2013).
- 20) J. W. Han, J. S. Park, M. S. Choi, H. Li, *Appl. Catal. B: Environ.*, **203**, 625 (2017).
- 21) J. Zhang, F. Li, *Appl., Catal., B: Environ.*, **176**, 513 (2015).
- 22) F. Wang, B. Han, L. Zhang, L. Xu, H. Yu, W. Shi, *Appl., Catal., B: Environ.*, **235**, 26 (2018).
- 23) F. Wang, L. Xu, W. Shi, *J. CO₂ Util.*, **16**, 318 (2016).
- 24) X. Zhao, H. Li, J. Zhang, L. Shi, D. Zhang, *Int. J. Hydrog. Energy*, **41**, 2447 (2016).
- 25) E. Baktash, P. Littlewood, R. Schomäcker, A. Thomas, P. C. Stair, *Appl. Catal. B: Environ.*, **179**, 122 (2015).
- 26) X. Du, D. Zhang, L. Shi, R. Gao, J. Zhang, *Nanoscale*, **5**, 2659 (2013).
- 27) T. Kobayashi, F. Furuya, H. Fujitsuka, T. Tago, *Chem. Eng. J.*, in press. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.140>
- 28) S. Takenaka, H. Umeyayashi, E. Tanabe, H. Matsune, M. Kishida, *J. Catal.*, **245**, 392 (2007).
- 29) M. V. Sivaiah, S. Petit, M. F. Beaufort, D. Eyidi, J. Barrault, C. Batiot-Dupeyrat, S. Valange, *Micropor. Mesopor. Mat.*, **140**, 69 (2011).
- 30) Z. Bian, S. Kawi, *ChemCatChem*, **10**, 320 (2018).

Preparation of Birdcage-type zeolite catalyst and its application in dry reforming of methane

Hiroyasu Fujitsuka, Takahito Kobayashi and Teruoki Tago

Department of Chemical Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology

Dry reforming of methane (DRM) is attracting intensive interests because it can convert carbon dioxide to raw material of chemical production. From the viewpoint of commercialization, Ni catalyst is considered to be the most promising among metals reported to be active in DRM. However, severe deactivation of Ni catalyst occurs during DRM due to coke formation at mild reaction temperature and sintering of metal at high reaction temperature, and thus development of Ni based catalysts to suppress coke formation and sintering is indispensable. We herein explain the thermodynamic features of DRM reaction and review the recent advance on the improvement of catalyst structure to suppress coke formation and sintering during DRM. In addition, we introduce our recent research progress on the preparation of Birdcage-type zeolite which encapsulates metal nanoparticles inside zeolite particles and its application in DRM reaction. Owing to its encapsulation structure, Birdcage-type zeolite can suppress coke formation and show high thermal stability during DRM reaction.

Key words: dry reforming of methane, Ni catalysts, suppression of coke formation, thermal stability, Birdcage-type zeolite

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

新規ゼオライト YNU-5 の合成と触媒応用に向けた
骨格安定化

窪田好浩・稲垣怜史・中澤直人

有機の構造規定剤としてジメチルジプロピルアンモニウムカチオンを用いて、酸素 12-12-8 員環細孔系と独立した酸素 8 員環ストレートチャンネルを持つ新規骨格アルミノシリケート YNU-5 の合成に成功した。種々の濃度・温度の硝酸を用いたポスト処理によって Si/Al 比を 9~300 またはそれ以上の値に調節することができた。酸処理の温度が十分に高い場合、骨格の安定化が起こり、熱安定性が向上するとともに、dimethyl ether-to-olefin 反応に対する触媒性能も向上した。骨格安定性の向上は Si マイグレーションを介して起こると推測された。

キーワード：YNU-5 ゼオライト，YFI トポロジー，脱アルミニウム，Si マイグレーション，骨格安定化

1. はじめに

International Zeolite Association (IZA) は、2019 年 4 月現在で 248 のゼオライト骨格を承認している¹⁾。ゼオライトの合成の歴史と最先端の技術はいくつかの総説にまとめられている²⁻⁷⁾ものの、デザインされた合成となるとまだまだ達成されているとは言いがたい。ゼオライト合成に関する近年の動向は、次のように大まかに分類することができる⁴⁾：(i) 新規な organic structure-directing agent (OSDA) の開発⁵⁾，(ii) OSDA を用いない (= OSDA-free 条件での) 合成^{8,9)}，(iii) 超疎水性物質の合成¹⁰⁾，(iv) 層状前駆体 (二次元物質) から三次元物質への転換またはその逆、例えば assembly-disassembly-organization-reassembly (ADOR) と呼ばれる手法¹¹⁾，(v) 階層構造ゼオライト¹²⁾，(vi) キラル材料^{5, 13-16)}，および (vii) 特定の T-site へのヘテロ原子の配置¹⁷⁻¹⁹⁾。小細孔ゼオライトの重要性も近年増大している²⁰⁾。上記の例のうち特にゲルマノシリケートは、骨格中の Ge-O 結合は通常、加水分解に弱く安定性に欠ける。一方で Ge-O 結合の不

安定性を逆手にとって材料を新しい構造に変換するために利用する合成戦略もある^{21, 22)}。とは言え、ゼオライトのイオン交換剤や固体酸としての応用を考慮すると、やはりアルミノシリケートが実用上好ましい。ところが、2000~2017 年に承認された 106 個の新しいゼオライト骨格のうち、実用的に有用な多次元、大細孔、アルミノシリケート系骨格はごく少数しかない。具体的には MCM-68^{23, 24)} (MSE トポロジー，12-10-10-ring)，ITQ-27²⁵⁾ (IWW トポロジー，12-12-ring)，SSZ-65²⁶⁾ (SSF トポロジー，12-12-ring) だけである。

このような状況に鑑みて、我々は、工業化されていないが非常に有望なアルミノシリケートである MCM-68 に注目し、触媒適用に向けた合成研究を始めた。このことは以前に触媒誌でも紹介した²⁷⁾。MCM-68 が検討に値する理由は以下のとおりである。1980 年代以降、Zones らは複雑な構造を持つ様々な OSDA を合成し、水熱合成法による多くの新しいゼオライトの合成を実現した。2000 年以前に報告された高シリカゼオライトの大部分は、より低い dimensionality を有している²⁸⁾ ために一般に拡散性に関して劣っており、したがって触媒材料としての用途が制限されていた。さらに、生成物は B を Al で置き換える手順を必要とするポロシリケートである場合が多く、Al の導入量は十分でなかった^{29, 30)}。

受理日：2019 年 9 月 18 日

横浜国立大学大学院工学研究院

〒240-8501 横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

E-mail: kubota-yoshihiro-sr@ynu.ac.jp

Copyright © 2019 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

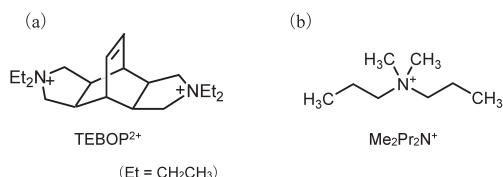


図1. MSE型ゼオライトの合成に用いられる代表的なOSDA

ナノ粒子に準じる小さい粒径も触媒用途に有利な要因である。MSE骨格を有するMCM-68は、これらの要請をほとんど満たし、期待どおりに種々の触媒用途に対して有望な結果をもたらしてきた^{31, 32)}。例えば、適度に脱アルミニウム(脱Al)されたMCM-68はヘキサンの接触分解³³⁾およびdimethyl ether (DME)-to-olefin (DTO) 反応のための触媒として特に有用であることがわかった³⁴⁾。このように、MSE型アルミノシリケートに関する一連の触媒研究によって、MCM-68および関連材料が固体酸触媒としていかに有用かがわかってきた。

この時点で、次に挙げる課題が残った：(1) 結晶化時間の短縮、(2) 従来型OSDAを単純化することによるN,N,N',N'-tetraethylbicyclo[2.2.2]octa-7-ene-2,3,5,6-dipyrrolidinium (TEBOP²⁺) (図1a)からの脱却。このうち(1)は、FAU型ゼオライトのいわゆる「水熱転換法」によってMSE骨格の結晶化を促進することが予想された。検討の結果、それまで達成されていなかったAlリッチな化学組成(Si/Al=6.9)を有するMSE型ゼオライトが、従来の約1/3の時間(典型的には5日)で結晶化した³⁵⁾。FAUとTEBOP²⁺を組み合わせた条件でAFXの結晶化も達成され、高性能AFX触媒の創製に成功した³⁶⁾。この結果は、水熱転換法を用いると従来の水熱合成では達成できなかったことを実現できることを示していたため、さらなる展開を図った。

一方、Universal Oil Products (UOP)の研究者らは、より単純なOSDAとしてdimethyldipropylammonium (Me₂Pr₂N⁺) (図1b)を用いたUZM-35ゼオライト(Si/Al=8, MSEトポロジー)の開発を行っていた³⁷⁾。MSE骨格の「Type Material」であるMCM-68と比較して、UZM-35の合成に用いるOSDAの単純さが魅力的であった。ただし、単純なOSDAの宿命であるが、UOPが開示している手順ではUZM-35の結晶化の際に多くの競合相が出現した。そこで我々は、出

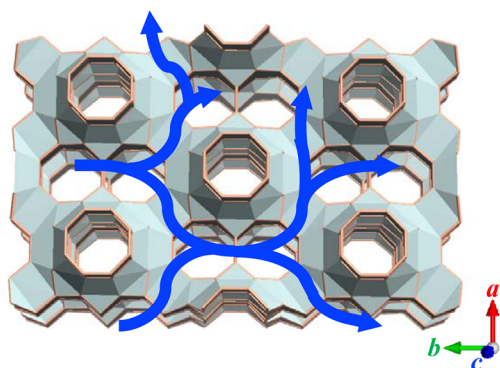


図2. YFIの[001]方向から見た細孔構造の模式図

発物質としてFAU型ゼオライトを使用する水熱変換法を適用した。その結果、LTL, ANAおよび正長石(orthoclase)などの不純な相の形成がうまく回避され、MSEの速い結晶化が実現できた。

ここで我々は、濃厚系から出発するゼオライト合成に興味を持った。従来の水熱合成と、乾燥ゲルを使用するdry-gel conversion (DGC)法³⁸⁾との間の未開拓領域である。その結果、Me₂Pr₂N⁺を用いて、YNU-5³⁹⁾の合成に成功した。YNU-5は我々が世界で初めて合成した新しい大細孔アルミノシリケートゼオライトであり、12-12-8員環細孔系と孤立した8員環ストレートチャンネルを含む独特の細孔系を有している(図2)。この新しい骨格に対しては、IZAによってYFIという骨格コード¹⁾が承認された。YNU-5の合成のための詳細な骨格構造および詳細な合成手順がすでに報告されている^{39, 40)}。また、合成後処理による骨格の熱安定性の向上について興味深い挙動が見られているため、本稿ではそれを重点的に解説したい。なお、ゼオライトの員環数はIZAが推奨するとおり、例えば酸素8員環の場合8-ringと表記することとする。日本語の場合、本稿では取って「酸素」を省略し、「8員環」と表記する。また、YNU-5 (57)のようにゼオライト名の直後に括弧付きで数値を示した場合、その数値「57」はSi/Al比を意味している。

2. 合成およびポスト処理

2.1 水の仕込み量がstructure-directionに及ぼす影響

我々は以前、比較的小さなOSDAと濃厚な合成液から出発する手法とを組み合わせ、約16のSi/Al

比を有するSSZ-39 (AEI) の合成に成功した⁴¹⁾。AEIとしては最大レベルのSi/Alである。濃厚溶液を使用する戦略を採用したのは、比較的小さく親水性のOSDAの可能性を引き出すのに効果的ではないかとの期待からである。その際に上述のように $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ というフレキシブルで疎水性の低いOSDAを用いたわけである。当初、痕跡量の不純相(後にYNU-5と判明)が存在していたが、この時点で同定には至らなかった。仕込みと生成相の変化を注意深く検討した結果、徐々にこのunknown phaseの生成比が増大し、主生成物として得られるようになった。ここが合成を成功に導いたもっとも重要なポイントである。吸着挙動や化学分析の結果などからマイクロポーラスなアルミノシリケートであることが確かめられた一方で、XRDパターンは依然として既知のゼオライト相には帰属できなかった。このことから、この未知のゼオライト相が新規骨格を有するのではないかという可能性が膨らんだ。そこで、ほぼ純粋となったサンプルを用いて、産総研・池田博士による構造決定がなされ、YNU-5の構造が明らかとなった³⁹⁾。大まかな手順としては、焼成試料について指数付けによって空間群と格子定数を得た後、最大エントロピーパターンソルブ法、直接法、powder charge-flipping法を併用し、骨格トポロジー情報を得た。トポロジーの確からしさは高分解能TEM/STEM観察によっても確認された。構造解析の詳しい経緯については、別の解説に譲りたい。

YNU-5の合成において最も顕著だったのは出発ゲル中の水の量の影響である。合成混合物中の $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比(ここでは x と置く)が生成物相に及ぼす影響を図3に示す。出発ゲル組成は $0.265(\text{SiO}_2)_{\text{FAU}} - 0.735(\text{SiO}_2)_{\text{Ludox}} - 0.025(\text{Al}_2\text{O}_3)_{\text{FAU}} - 0.17\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+\text{OH}^- - 0.15\text{NaOH} - 0.15\text{KOH} - x\text{H}_2\text{O}$ であり、 $(\text{SiO}_2)_{\text{FAU}}$ と $(\text{SiO}_2)_{\text{Ludox}}$ はそれぞれFAU型ゼオライトおよびコロイダルシリカ(Ludox AS40)由来の SiO_2 である。比較的水リッチな $x=10$ のとき、MFI相が結晶化した。水の量をわずかに減らしていくと、 $x=7$ 付近の狭い範囲で純粋なYNU-5が結晶化した。次いで $x=4$ まで水を減らすと今度はMSE相が結晶化した。 $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ を用いたMSE型ゼオライトの生成は、生成物がUZM-35として知られているのでこれは不思議ではない³⁵⁾(ただし、我々の場合は実際にはUZM-35を得るために出発物質としてFAU型ゼオライトを

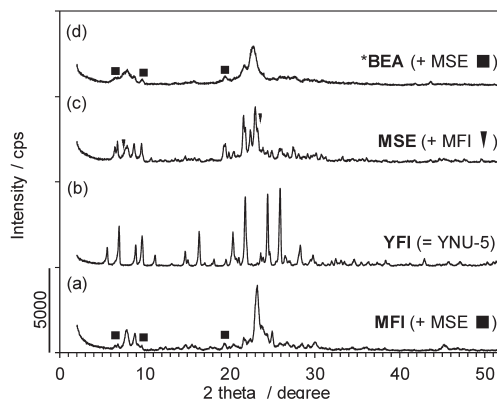


図3. 仕込みの $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比($=x$)の値が生成相に及ぼす影響

結晶化時間を y daysと置くと、(a) $(x, y) = (10, 7)$ 、(b) $(x, y) = (7, 7)$ 、(c) $(x, y) = (4, 3)$ 、(d) $(x, y) = (3, 3)$ である。

使用して独自の合成手順を考案した)。水をさらに減らして $x=3$ とすると、*BEA相が現れた。我々の知る限りでは、OSDAとして $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ のみを用いてベータゼオライトが得られた最初の事例であり、驚くべき結果である。同じ分子量および C/N^+ モル比を有するテトラエチルアンモニウムは、非常に広い合成範囲で*BEA相を結晶化することが知られているのに対し、 $\text{Me}_2\text{Pr}_2\text{N}^+$ を使用すると*BEA相は結晶化しないものと認識されてきたからである。全体として、生成相の選択に対して x の値がこれほどまでに影響することは従来の常識では考えられず、予想外であった。なお、ここに示した一連の検討ではMOR相が現れなかったが、MOR相はむしろ出現しやすい競合相であることを付記する。例えば、原料FAUのロット変更に伴う微妙な条件変化によりMOR相が現れやすくなる。

仕込み $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 比(x)と骨格密度(framework density; FD)との間には良好な相関関係が見出された。FDの代表値としては、 FD_{Si} 値(T/nm^3)¹⁾を使用した。 MFI 、 MSE および*BEA相に対する(FD_{Si}, x)値は、それぞれ(18.4, 10)、(16.4, 4)および(15.3, 3)である。したがって、主生成物相のFDは、合成混合物中の水の量が減少するにつれて減少する。出発ゲルの x が大きいほど大きいFDを有するゼオライト相の結晶化を促進し、これはおそらくOSDAとケイ酸塩との間の相互作用の度合いを反映する。濃厚

な合成液では、ケイ酸塩種とOSDAはより効率的に相互作用するので、より多くのOSDAが組み込まれる。別の観点からは、疎水性相互作用を強めるために濃厚系は有利であり、これが功を奏して新しい大細孔ゼオライトYNU-5が単純なOSDAの使用により結晶化する領域が見出されたとも言える。無機および有機種の両方によるstructure-directionは、YNU-5の結晶化に必須であると思われる。有機種は孤立した8員環ストレートチャンネルに入ることができないため、YNU-5の孤立した8員環ストレートチャンネルは K^+ で満たされている³⁹⁾。OSDAは12員環のチャンネルに包接されており、おそらく孤立8員環を含むビルディングブロックを集めて配列させる役割を果たしていると考えられる³⁹⁾。

2.2 結晶化の経時変化

静置条件下でのYNU-5の結晶化過程におけるXRDの経時変化を図4に示す。16時間後には出発物質として用いたFAUのパターンだけが見られ、同時にアモルファスハローがわずかに観察された。バルクSi/Al比は7.2で、仕込み比よりわずかに増加した。この時点で、Na/AlおよびK/Al比はそれぞれ0.25および0.39であり、 K^+ がすでに優先的に取り込まれていることを示している。28時間後、アモルファス相は消失し、FAUとYNU-5の混合物が得られた。これはYNU-5の結晶化がFAU共存下で進行したことを示唆している。45時間後、YNU-5の結晶化は

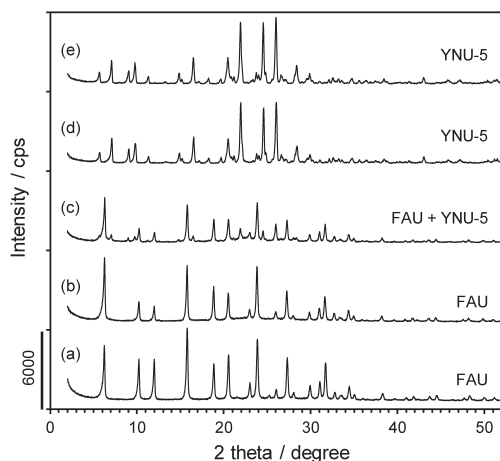


図4. YNU-5の結晶化過程における粉末XRDパターンの経時変化

(a) 原料FAU, (b) 16 h加熱後, (c) 28 h加熱後, (d) 45 h加熱後, (e) 165 h加熱後のサンプル。

完了し、その時点でSi/Al, Na/AlおよびK/Al比はそれぞれ9.5, 0.11および0.55であった。結晶化時間を165時間に延ばしても、YNU-5は単相のままであった。

2.3 酸処理によるSi/Al比の制御

種々の濃度(0.1~13.4 mol/L)の硝酸処理による脱Al後も骨格構造は維持された。また、これらの処理によりアルカリカチオンはプロトンに交換された。図5は、酸処理濃度とSi/Al比の相関図である。図5aは80℃, 2 hの条件【条件A】、図5bは130℃の油浴で24 h加熱する条件【条件B】(我々はこれを便宜上 reflux, 24 hと表現している)で脱Alした結果を示す。これらの結果は、単に酸濃度を増加させることで、Si/Al比も30から>300までの範囲で単調増加することを示している。単純な酸処理による脱Alは場合によっては困難であるが、YNU-5は幸い*BEAおよびMSEのような他のペンタシル型ゼオライトと同様に、容易に脱Alされることがわかった。同じ酸濃度で比べた場合、【条件B】の方が【条件A】よりも脱Al度は当然高くなり、Si/Al比300以上の高度な脱Alは【条件B】でのみ可能であった。

ゼオライトの脱Alは欠陥(欠損)部位(site defect)を形成するため、骨格安定性低下が懸念される。そこで、脱Al試料の熱安定性を調べた。脱Al試料を650℃で熱処理した前後の粉末XRDパターンを図6に示す。脱Al処理されていないサンプルは十分な

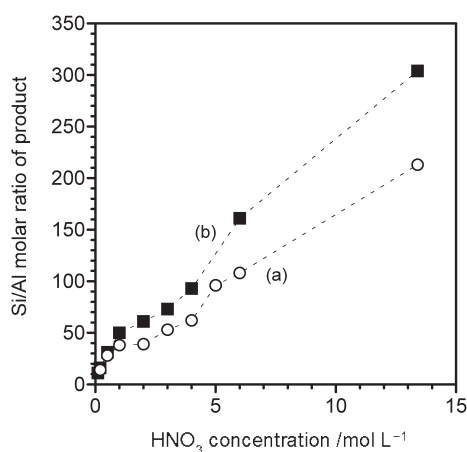


図5. YNU-5 (calcined, Si/Al=9) を(a) 【条件A】または(b) 【条件B】で酸処理した場合の硝酸濃度とSi/Al比の相関
点線は単なるガイド。

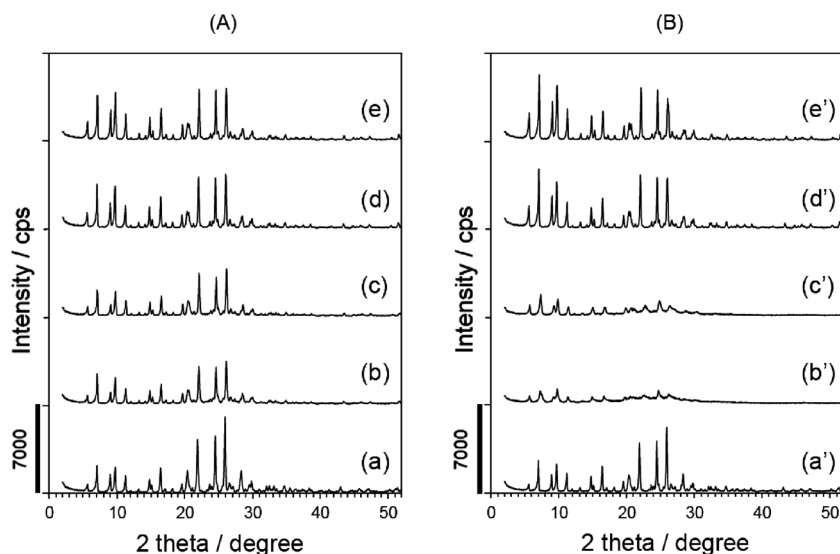


図6. 脱Al条件と骨格安定化の関係を示す粉末XRDパターン

サンプルの由来: (a, a') NH_4^+ -YNU-5 (Si/Al=9), (b, b') 80℃, 2 h, 2 mol/L の硝酸処理で得た脱Al体 (Si/Al=39), (c, c') 80℃, 2 h, 3 mol/L の硝酸処理で得た脱Al体 (Si/Al=60), (d, d') reflux, 24 h, 2 mol/L の硝酸処理で得た脱Al体 (Si/Al=57), (e, e') reflux, 24 h, 13.4 mol/L の硝酸処理で得た脱Al体 (Si/Al=350).

B (a'~e') は A (a~e) を 650℃ で 1 h 熱処理したもの.

熱安定性を示した (図 6a, 6a')。80℃ で処理したサンプル (図 6b, 6c に相当) では、熱処理後の XRD (図 6b', 6c') でわかるように結晶化度がかなり低下し、これは脱Alによって生じた欠損の影響と考えられる。興味深いことに、【条件B】で処理したサンプル (図 6d) は、高い熱安定性を示した (図 6d')。これらの結果は以下のようにまとめることができる。80℃ 【条件A】で脱Al処理した試料の結晶化度は熱処理後にかなり低下するのに対し、>100℃で脱Alした試料は高い熱安定性を有し、650℃での熱処理後に結晶性が全く失われない。Si-migration^{42,43)}が骨格の安定化に何らかの役割を果たしていると考えられる。

3. キャラクタリゼーション

3.1 固体NMRによる検討

²⁹Si MAS NMR (図7) によって欠損の量を推定した。ここで $\text{Si}(\text{OSi})_{x-y}(\text{OAl})_y(\text{OH})_{4-x}$ を $\text{Q}^x(\text{yAl})$ と略す⁴⁴⁾。酸処理前には、 $\text{Q}^3(0\text{Al})$ ピーク、すなわち $\text{Si}(\text{OSi})_3(\text{OH})$ ピークは観察されなかった。より穏やかな条件下 (80℃, 2 h; 条件A) で処理したサンプルのスペクトルでは、大きな $\text{Q}^3(0\text{Al})$ ピークが存在

した。 Q^3/Q^4 ピーク面積比は 31/69 であった。一方、より苛酷な条件下 (reflux, 24 h; 条件B) で処理したサンプルでは、 $\text{Q}^3(0\text{Al})$ ピークがはるかに小さかった。 Q^3/Q^4 比は 19/81 であり、より厳しい条件下で欠損が減少したことを示している。

これらの結果は、我々が骨格安定化の原因として考えている Si-migration で説明できる^{42,43)}。我々はこれまで、500℃を超える水蒸気処理による骨格安定化を見てきたが、今回の液相条件は強い方の【条件B】であっても、水蒸気処理に比べて圧倒的に穏やかであり、この液相条件下での Si-migration による骨格安定化は予想外であった。欠損数の減少のメカニズムは以下のように説明できる。最初、欠損に隣接する Si-O が酸加水分解され、生じたモノケイ酸種が隣の欠損部位 (= シラノールネスト) に移動して再び縮合する。これは、図8に示すように、隣接サイトへの欠損の見かけ上の移動に対応する。このプロセスを何度も繰り返した後、欠陥サイトは最終的に結晶の外面に到達する。同様の安定化プロセスがスチーム処理プロセスにおいて想定されていた⁴⁵⁾。今回の我々の結果は、酸水溶液中で 100℃ というスチーミングに比べて圧倒的に低温の酸処理中にも

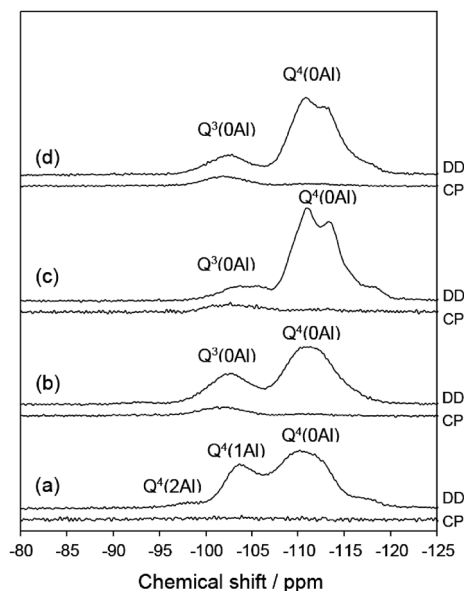


図7. (a) 脱Al前のサンプル (calcined YNU-5, Si/Al=9) および (b~d) 脱Al後のサンプルの ^{29}Si MAS NMR スペクトル

脱Al (硝酸処理) 条件とSi/Al比: (b) 2 mol/L at 80°C for 2 h (Si/Al=39), (c) 2 mol/L under reflux conditions for 24 h (Si/Al=57), (d) 13.4 mol/L under reflux conditions for 24 h (Si/Al=350). DD と CP はそれぞれ dipolar-decoupling と cross polarization.

Si-migrationが起こることを示している。80°Cまで下げるとSi-migrationが遅くなるが、脱Alはこの低温でも十分に速い。この推測は、SkeelsおよびBreckが $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ 処理の場合に比較的速い脱Alおよび欠損へのより遅いSi導入を報告している⁴⁶⁾ことと合致する。100°Cに昇温することでSi-migrationはより速くなり、すでに速い脱Alによって生じた欠損をすばやく修復することができたものと推測できる。

^{27}Al MAS NMR (図9a~9c) には、四配位Alに帰属できる50~60 ppmの主ピークがはっきりと見られる。0 ppm付近には骨格外Al (6配位Al) に起因する小さなシグナルがあるが、ここでは50~60 ppm付近のピークについてのみ説明する。高度に脱AlしたYNU-5以外のスペクトルでは、主ピークが約56 ppmに存在し、約53 ppmに肩が見られる。高度脱Al体のスペクトルでは、相対強度が逆転し、53 ppm付近のピークが単一となった。これは、孤立した8員環ストレートチャンネル内の骨格Al原子を酸加水分解によって除去するのが相対的に困難であり、最後まで残る骨格Alが53 ppm付近のピークに相当することを示唆している。孤立した8員環ストレートチャンネルからの脱Alが比較的困難であるのは、そのチャンネルへの水分子の拡散が著しく制限されているためと考えられる。文献47によれば、化学シフトは

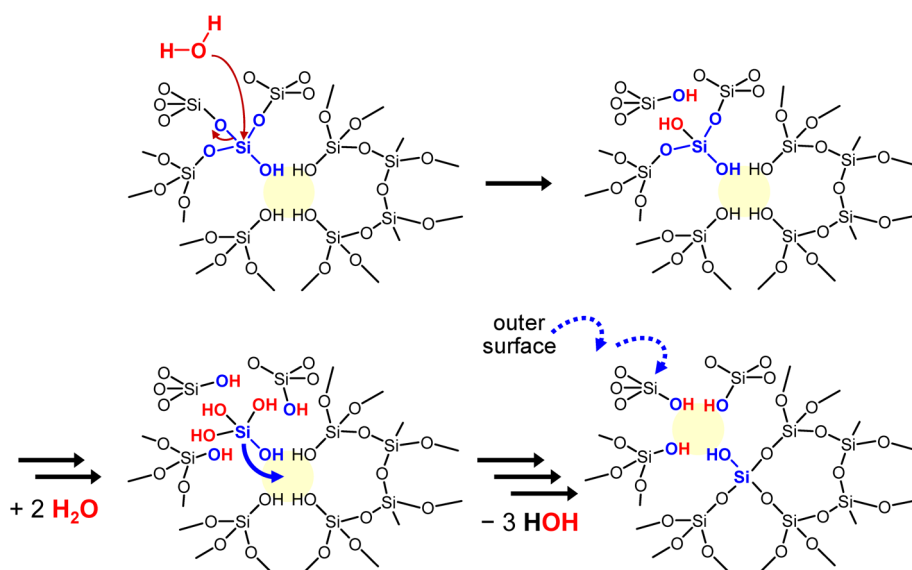


図8. Si-migrationの推定メカニズム

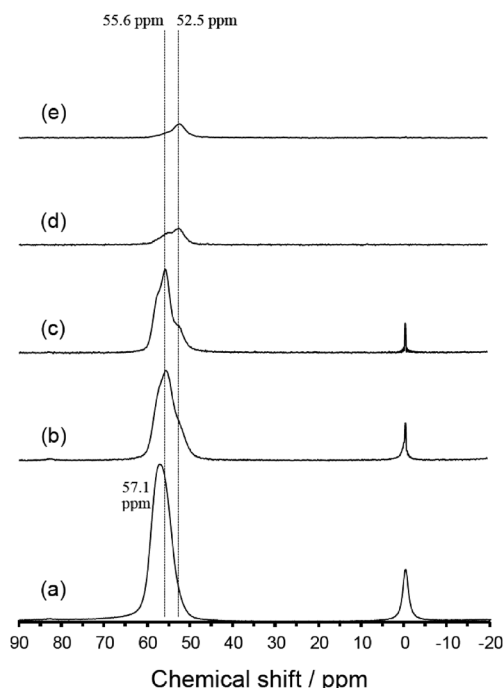


図9. (a) 脱Al前のサンプル (calcined YNU-5, Si/Al=9) および (b~e) 脱Al後のサンプルの ^{27}Al MAS NMR スペクトル

脱Al (硝酸処理) 条件と Si/Al 比: (b) 2 mol/L at 80 °C for 2 h (Si/Al=39), (c) 2 mol/L under reflux conditions for 24 h (Si/Al=57), (d) 13.4 mol/L under reflux conditions for 24 h (Si/Al=350), (e) 13.4 mol/L under reflux conditions for 24 h (Si/Al=304). (d) の肩ピーク (55 ppm) はごくわずかに存在する不純相によるもの. (a) の縦軸は 1/2 に圧縮してある.

フレームワーク中の T-O-T 角 (T=Al or Si) の関数であり, ^{27}Al MAS NMR スペクトル中の高磁場 (右側) ピークは以下のように, より大きい T-O-T 角に帰属できる. 孤立した 8 員環ストレートチャンネルの内側にのみ位置する T1 と T5 の場合, 結晶学的データに基づく, T-O-T 角は他の T サイトよりも大きくなる³⁹⁾ (T サイトの番号付けも文献 39 のとおり). T-O-T 角に基づくこの帰属は, 孤立した 8 員環ストレートチャンネルよりも 12 員環チャンネルに対して水分子 (オキソニウムイオン) は接近しやすいであろうという推論に基づく帰属と矛盾しない.

3.2 窒素吸着挙動

焼成体, H^+ 交換体, および高度に脱Alした YNU-5 サンプルは, IUPAC による典型的な I 型の窒素吸脱

着等温線を示し, 比表面積や t -plot 法によって見積られるミクロ細孔容積の有意な変化はなかった. 高度脱Al体 (= 安定化サンプル) では, メソ孔形成の兆候はほとんど見られなかった. 700 °C での水蒸気処理による OSDA-free *BEA および OSDA-free MSE の安定化に関する以前の検討では, わずかなメソ孔形成が見られ (文献 43 の図 S2 および S13 参照), さらに厳しい条件下では顕著なメソ孔形成が観察された (文献 32 の図 S4 参照). これらと比較し, 今回得られた結果は, 100~130 °C 程度の低い温度での液相処理であり, ずっと穏やかな条件下であるので, メソ孔形成が目立たなくてもおかしくはない.

4. 触媒反応

YNU-5 の骨格安定化の効果を実証するために, dimethyl ether (DME)-to-olefin (DTO) 反応に対する触媒性能を比較した. DTO 反応は, 非石油化石資源から低級オレフィンを得るための重要な反応である. 触媒反応に用いる試料は, 400 kg cm^{-2} で加圧成形したものを 500~600 μm に整粒して用いた. DTO 反応は固定床流通式反応装置を用いて実施した. 石英管に触媒 100 mg を充填し, 空気流通下で 550 °C, 1 時間前処理を行った (この前処理により, NH_4^+ -YNU-5 は H^+ -YNU-5 となる). 反応は 400 °C で実施した. また, キャリアガスとして He を用い, W/F 値は $20 \text{ g-cat h mol}^{-1}$ とした. Time on stream (TOS) 5 分の時点から 60 分ごとにサンプリングした反応混合物を GC (FID) で分析した. 結果を図 10 に示す. 安定化処理前後の YNU-5 触媒両者について, DME の転化率は TOS 5 min の段階で十分に高かった. このうち安定化処理をしていない触媒の場合, TOS が増加するにつれて転化率が比較的急速に低下した (図 10a). ところがこの転化率の低下は, YNU-5 (57) の骨格を安定化させることによって期待どおりにうまく抑制された. 図 10b の結果は, 骨格が損なわれていないときの典型的な触媒挙動であり, それは以下のように説明することができる. YNU-5 を Si/Al=57 に脱Alすることによって, 外表面または開口部 (細孔内では優先的に酸素 12 員環) に存在する酸点を選択的に除去することができたが, 細孔内の酸点は保持された. 単独 8 員環の細孔入口の酸性部位は依然として残っており, コーク形成の原因となっている. 図 10b において TOS が 5 から 185 分の間にあ

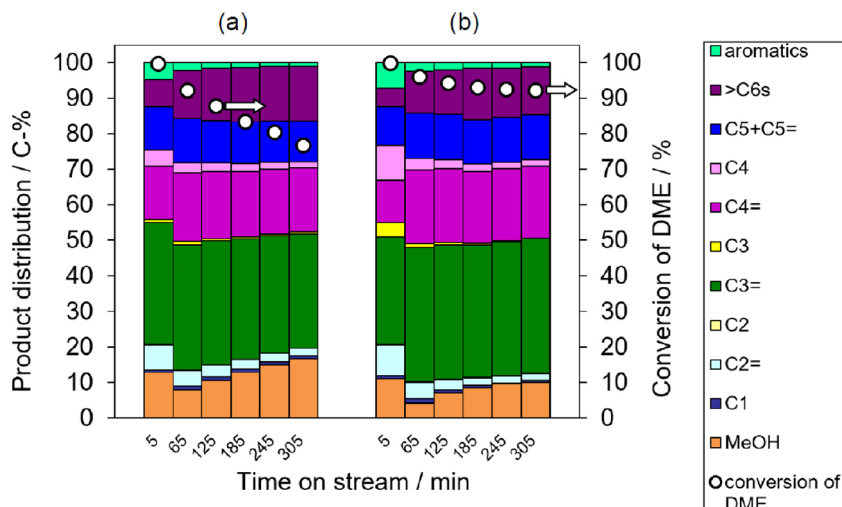


図10. (a) 安定化処理前, (b) 安定化処理後の触媒を用いたDTO反応
 前処理条件: 550°C , 1 h under air flow (flow rate, $40\text{ cm}^3\text{ (N.T.P.) min}^{-1}$).
 反応条件: catalyst weight 100 mg; W/F = $20\text{ g-cat h mol}^{-1}$; pellet size, $500\text{--}600\text{ }\mu\text{m}$;
 He flow rate, $40.0\text{ cm}^3\text{ (N.T.P.) min}^{-1}$; Reaction temperature 400°C .

るとき, わずかな不活性化が観察され, これは単独8員環の細孔入口でプレコーキングが起こり, 8員環の完全な不活性化後に12員環内に残った酸点によって触媒活性が保たれる。これに対して, 安定化されていないYNU-5 (57) を触媒とした場合, 転化率の単調減少が観察された。この場合, 反応後に回収された触媒の結晶性が著しく低下していることがわかった。

以上より, ゼオライト骨格を安定化するような条件でポスト処理をすることが今後の触媒開発に必須であり, 有利であることがわかった。

5. 550°C での熱処理による骨格の規則性の向上

触媒反応を行う前の前処理温度である 550°C での熱処理中のYNU-5の挙動に関して重要な結果が得られた。熱処理の前後で, 粉末XRDパターンの変化は, 図6で見てきた挙動と一致した。図11および図12にそれぞれ示すように, 安定化YNU-5 (57) の ^{29}Si および ^{27}Al MAS NMR スペクトルに顕著な効果が観察された。すなわち, 安定化されていないYNU-5 (60) ではブロードであるが, 安定化されたYNU-5 (57) では 550°C で処理した後, ピークは著しく先鋭化した。これは, YFI骨格におけるユニット

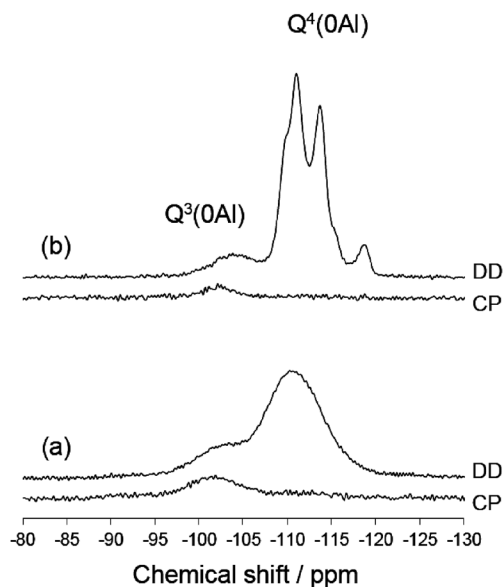


図11. (a) 80°C , 2 h, (b) reflux, 24 h の硝酸処理後にさらに 550°C で加熱処理したサンプルの ^{29}Si MAS NMR スペクトル

セルごとの原子位置のゆらぎが小さくなったためではないかと考えている。よく分離したピークは, Tサイトの区別, ひいてはヘテロ原子のサイト選択的

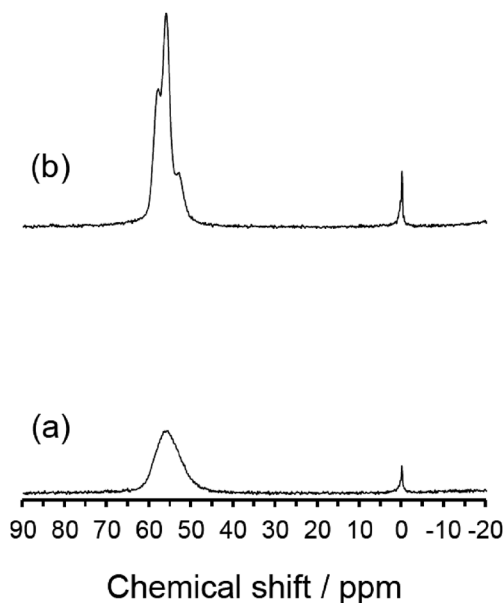


図 12. (a) 80°C, 2 h, (b) reflux, 24 h の硝酸処理後にさらに 550°C で加熱処理したサンプルの ^{27}Al MAS NMR スペクトル

な導入へ向けて、希望を与えるものと言える。

6. おわりに

我々が最近合成に成功した新規骨格ゼオライト YNU-5 の触媒応用へ向けた骨格安定化に焦点をあてて概説した。日本初のゼオライト新規骨格の種類は極めて少なく、欧米諸国に対して我が国は決定的な劣勢に立たされている。巻き返しの第一歩として、この分野への多くの若者たちの参画を期待したい。もちろん、単に新しい骨格というだけでなく、新たな機能の創生が望まれることは言うまでもない。概念的に斬新・画期的で効率の極めて良い合成手法が学術分野では待望される一方で、この 30 年間に米国の石油メジャーが行ってきたオーソドックスな手法による実用化事例の中に参考にすべきファクターがあるように思われる。本稿で紹介した成果は主として JST 戦略的創造研究推進事業チーム型研究 (CREST) 「超空間制御に基づく高度な特性を有する革新的機能素材等の創製」の支援のもとに得られたものである。ゼオライトの構造解析に関しては、池田拓史博士 (産総研)、日吉範人博士 (産総研)、合成と反応に関しては韓喬氏 (横浜国大)、吉田友香氏 (横浜国大)、浅沼開氏 (横浜国大)、その他大勢の方々のご

協力を賜った。ここに記して謝意を表するとともに、記すことができなかった方々にも感謝したい。

参考文献

- 1) Ch. Baerlocher, L. B. McCusker, D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Types*, 6th ed., Elsevier, Amsterdam (2007); see also: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- 2) M. E. Davis, R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **4**, 756 (1992).
- 3) C. S. Cundy, P. A. Cox, *Chem. Rev.*, **103**, 663 (2003).
- 4) M. E. Davis, *Chem. Mater.*, **26**, 239 (2014).
- 5) J. Li, A. Corma, J. Yu, *Chem. Rev. Soc.*, **44**, 7112 (2015).
- 6) Y. Li, J. Yu, *Chem. Rev.*, **114**, 7268 (2014).
- 7) Z. Wang, J. Yu, R. Xu, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 1729 (2018).
- 8) X. Meng, F.-S. Xiao, *Chem. Rev.*, **114**, 1521 (2014).
- 9) K. Itabashi, Y. Kamimura, K. Iyoki, A. Shimajima, T. Okubo, *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 11542 (2012).
- 10) Y. Sun, W. Lu, Y. Li, *Appl. Phys. Lett.*, **105**, 121609 (2014) and references cited therein.
- 11) W. J. Roth, P. Nachtigall, R. E. Morris, J. Čejka, *Chem. Rev.*, **114**, 4807 (2014).
- 12) D. P. Serrano, J. M. Escola, P. Pizarro, *Chem. Soc. Rev.*, **42**, 4004 (2013).
- 13) A. Rojas, O. Arteaga, B. Kahr, M. A. Camblor, *J. Am. Chem. Soc.*, **135**, 11975 (2013).
- 14) Y. Ma, P. Oleynikov, O. Terasaki, *Nature Mater.*, **16**, 755 (2017).
- 15) S. K. Brand, J. E. Schmidt, M. W. Deem, F. Daeyaert, Y. Ma, O. Terasaki, M. Orazova, M. E. Davis, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **114**, 5101 (2017).
- 16) M. E. Davis, *ACS Catal.*, **8**, 10082 (2018).
- 17) A. Bhan, E. Iglesia, *Acc. Chem. Res.*, **41**, 559 (2008).
- 18) J. Shin, D. S. Bhange, M. A. Camblor, Y. Lee, W. J. Kim, I. S. Nam, S. B. Hong, *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 10587 (2011).
- 19) T. Yokoi, H. Mochizuki, S. Namba, J. N. Kondo, T. Tatsumi, *J. Phys. Chem. C*, **119**, 15303 (2015).
- 20) M. Dusselier, M. E. Davis, *Chem. Rev.*, **118**, 5265 (2018).
- 21) S. A. Morris, G. P. M. Bignami, Y. Tian, M. Navarro, D. S. Firth, J. Čejka, P. S. Wheatley, D. M. Dawson, W. A. Slawinski, D. S. Wragg, R. E. Morris, S. E. Ashbrook, *Nat. Chem.*, DOI: 10.1038/NCHEM.2761.
- 22) P. Eliášová, M. Opanasenko, P. S. Wheatley, M. Shamzhy, M. Mazur, P. Nachtigall, W. J. Roth, R. E. Morris, J. Čejka, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7177 (2015).
- 23) D. C. Calabro, J. C. Cheng, R. A. Crane, Jr., C. T. Kresge, S. S. Dhingra, M. A. Steckel, D. L. Stern, S. C. Weston, U. S. Patent 6049018 (2000).
- 24) D. L. Dorset, S. C. Weston, S. S. Dhingra, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 2045 (2006).
- 25) D. L. Dorset, G. J. Kennedy, K. G. Strohmaier, M. J. Diaz-Cabañas, F. Rey, A. Corma, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 8862 (2006).
- 26) S. Elomari, A. W. Burton, K. Ong, A. R. Pradhan, I. Y. Chan, *Chem. Mater.*, **19**, 5485 (2007).
- 27) 窪田好浩, 稲垣怜史, 中澤直人, 触媒, **60**, 247 (2018).
- 28) S. I. Zones, S.-J. Hwang, M. M. Olmstead, S. J. Teat, A. Jack-

- owski, A. W. Burton, C. Kim, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 263 (2000).
- 29) R. L. Lobo, M. E. Davis, *Micropor. Mater.*, **3**, 61 (1994).
- 30) R. Bandyopadhyay, Y. Kubota, N. Sugimoto, Y. Fukushima, Y. Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **32**, 81 (1999); R. Bandyopadhyay, Y. Kubota, N. Sugimoto, Y. Fukushima, Y. Sugi, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **34**, 347 (2000).
- 31) Y. Kubota, Y. Koyama, T. Yamada, S. Inagaki, T. Tatsumi, *Chem. Commun.*, **44**, 6224 (2008).
- 32) M. Sasaki, Y. Sato, Y. Tsuboi, S. Inagaki, Y. Kubota, *ACS Catal.*, **4**, 2653 (2014).
- 33) S. Inagaki, K. Takechi, Y. Kubota, *Chem. Commun.*, **46**, 2662 (2010).
- 34) S. Park, Y. Watanabe, Y. Nishita, T. Fukuoka, S. Inagaki, Y. Kubota, *J. Catal.*, **319**, 265 (2014).
- 35) S. Inagaki, Y. Tsuboi, Y. Nishita, T. Syahylah, T. Wakiyara, Y. Kubota, *Chem. Eur. J.*, **19**, 7780 (2013).
- 36) N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, *Adv. Porous Mater.*, **4**, 219 (2016).
- 37) J. G. Moscoso, D.-Y. Jan, U. S. Patent 7922997 (2011).
- 38) M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. R. H. P. Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, *Top. Catal.*, **9**, 77 (1999).
- 39) N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 7989 (2017); Correction: N. Nakazawa, T. Ikeda, N. Hiyoshi, Y. Yoshida, Q. Han, S. Inagaki, Y. Kubota, *J. Am. Chem. Soc.*, **139**, 12102 (2017).
- 40) N. Nakazawa, Y. Yoshida, S. Inagaki, Y. Kubota, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **280**, 66 (2019).
- 41) N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, *Chem. Lett.*, **45**, 919 (2016).
- 42) T. Ikeda, S. Inagaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19641 (2010).
- 43) Y. Kubota, K. Itabashi, S. Inagaki, Y. Nishita, R. Komatsu, Y. Tsuboi, S. Shinoda, T. Okubo, *Chem. Mater.*, **26**, 1250 (2014).
- 44) G. Engelhardt, D. Michel, *High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites*, p. 149, John Wiley & Sons Ltd. (1987).
- 45) J. Klinowski, J. M. Thomas, C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, *Nature*, **296**, 533 (1982).
- 46) C. W. Skeels, D. W. Breck, *Proc. 6th International Zeolite Conference*, Ed. By D. Olson, A. Bisio, p. 87, Butterworths, London (1984).
- 47) G. M. Johnson, P. J. Mead, S. E. Dann, M. T. Weller, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1454 (2000).

Synthesis of a new zeolite YNU-5 and stabilization of its framework toward catalytic application

Yoshihiro Kubota, Satoshi Inagaki and Naoto Nakazawa

Division of Materials Science & Chemical Engineering, Yokohama National University

A novel zeolite YNU-5 (**YFI**), which contains a 12–12–8-ring pore system and isolated 8-ring straight channels, was synthesized using dimethyldipropylammonium as the organic structure-directing agent. The dealumination behavior by post-synthesis treatment using nitric acid was investigated and the Si/Al molar ratios of YNU-5 were controlled in the range from 9 to >300 by tuning acid concentration and/or temperature. Thermal stability of the framework was enhanced under severer acid-treatment conditions, and the stabilized material exhibited better catalytic performance for dimethyl ether-to-olefin reaction. The stabilization is considered due to Si-migration.

Key words: YNU-5 zeolite, YFI-topology, dealumination, Si-migration, framework stabilization

《ゼオゼオ》

ゼオライト合成研究に携わって

佐野庸治

広島大学名誉教授，東京大学特任研究員，成蹊大学客員研究員

1. はじめに

私は大学卒業後にゼオライト研究を始め，以下のようにこれまで固体触媒および分離膜への応用を念頭に主にゼオライト合成研究に携わってきた。幸いにも通商産業省工業技術院化学技術研究所（現産業技術総合研究所）および大学（北陸先端科学技術大学院大学，広島大学）での37年間の長きにわたりゼオライト合成研究を続けてこられたのは，多くの人との出会いがあったからである。研究テーマの設定，実験データの解析などで悩んだ時に相談に乗ってもらい大いに勇気づけられたものである。ここでは，そうした出会いにより継続できた研究成果について思いつくまま紹介する。

2. 低級オレフィン合成と脱アルミニウム挙動

ゼオライトを触媒として利用していく際の最大の

課題は，反応条件下での構造・組成の安定性であり，その耐熱性/耐水熱性の向上を目的に様々な研究が行われている。メタノールからの低級オレフィン合成用ゼオライト触媒の開発を目指した国家プロジェクト（C1化学）では，ゼオライトは高温の水蒸気にさらされるためその骨格構造からの脱アルミニウムに起因する触媒劣化が大きな課題となっていた。脱アルミニウムの程度が大きければゼオライト結晶構造そのものが破壊されることがある。プロジェクトではアルカリ土類金属修飾により脱アルミニウムを著しく抑制することができ，低級オレフィン（エチレン+プロピレン）選択率60%以上，触媒寿命4000時間程度の高性能な触媒開発に成功した。図2には開発した触媒の最終性能評価に使用したベンチ反応装置を示す。しかし，脱アルミニウムに及ぼすアルカリ土類金属修飾の効果を含め脱アルミニ

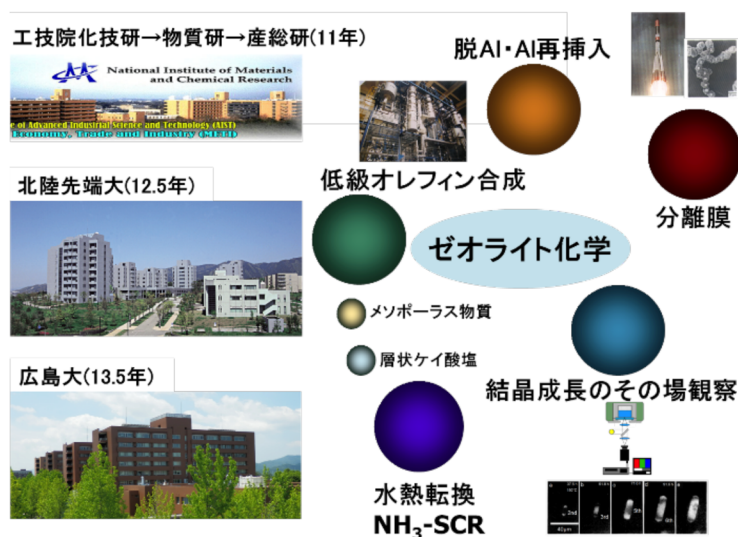


図1. これまでのゼオライト合成研究室

ウムの詳細は理解できていなかった。当時の研究グループのリーダーの高谷課長から、脱アルミニウム挙動について定量的な検討をするようにと指示を受けた。高谷課長は「データはできるだけ定量化するように」と事ある度に言われた。そこでMFI型ゼオライトに焦点を当て、その脱アルミニウム挙動を種々の水蒸気分圧下で詳細に調べた。その結果、脱アルミニウム速度は、見掛け上骨格構造中の四配位アルミニウム量の三次に比例することがわかった。この脱アルミニウム速度が骨格構造中の四配位アルミニウム量に対して一次ではなくより高次の次数を持つという結果は、固体酸性を示す橋かけ水酸基Si(OH)Alのプロトンがゼオライト細孔内を自由に動き回り、Si-O-Al結合の加水分解反応の触媒として働いていることを示している。このプロトンの非局在化はゼオライト膜の伝導度測定からも立証した。最終的にはその速度式は骨格構造中のAl量に一次、プロトン濃度に二次、 $-d[Al]/dt = k[Al][H^+]^2$ であることを明らかにすることができた。したがって、固体酸性を維持しつつ脱アルミニウムを抑制するためには、橋かけ水酸基Si(OH)Alのプロトンの数あるいはモビリティを減少すなわち酸性質を低下させるしかないことがわかった。アルカリ土類金属はまさにゼオライトの酸性質の低下に関与していたことになる。また、脱アルミニウム速度はゼオライトの結晶性に大きく依存し、格子欠陥の多いゼオライトほど大きいことも明らかとなった。さらに、一度骨格構造外へ脱離したアルミニウム種を、酸処理によりゼオライト骨格構造中へ容易に再挿入(リアルミネーション)できることも見出した。これは従来、不可逆的劣化とされたゼオライトの脱アルミニウムによる劣化の再生が可能であることを示す結果であ



図2. ベンチ反応装置 (1 kg/day)

る。また、合成ガス(CO/H₂)からの低級オレフィン合成研究の中で、MFI型ゼオライトが高温・高圧の下ではオレフィンの水素化能を有していることはじめて明らかにした。

3. ゼオライト分離膜

この研究テーマを立ち上げるきっかけとなったのは、化技研の水上課長の研究グループに参加してからである。水上課長からは研究室の研究テーマを無理にする必要はないから(ただ雑務は手伝ってくれ)、「面白いことをして特色ある研究者になるように」といつも言われていた。何をしたらいいのかわからなかった時に本省から宇宙実験の話が来た。対流や沈降の影響を大幅に排除できるとは言え、微小重力環境を利用したゼオライト合成で何がわかるのかという疑問があったが、とりあえず参加した。宇宙実験で得られたMFI型ゼオライトは数珠状につながったものであり(図3)、物珍しさもあり論文にすることができた。対照実験で行った地上実験でゼオライト膜が得られたのは大変幸運であった(図4)。あれこれ考えないで与えられたプロジェクトに参加することは時には良いものだったと思った。このゼオライト膜の合成は世界で初めてのことであり、膜断面の解析からゼオライトの結晶化過程を観察できるので、また分離膜材料への応用も目指せるのではと非常に興奮したのを覚えている。ゼオライトの分離膜材料への応用については古くから期待されていた。しかし、従来の水熱合成条件では高濃度の



図3. 宇宙実験で得られた数珠状MFI結晶

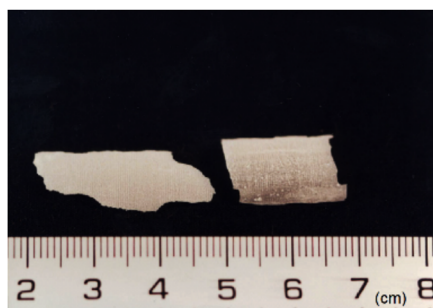


図4. 地上実験で得られたMFIゼオライト膜

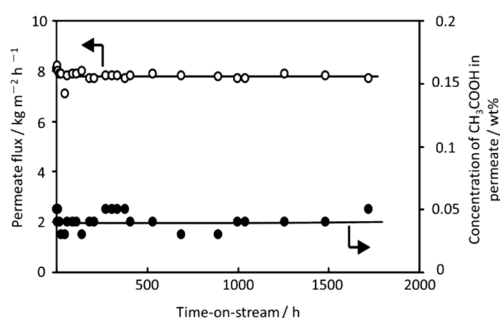


図5. CHAゼオライト膜の長期耐久性試験

水性ゲル混合物を用いるため膜状ゼオライトは得られていなかった。宇宙実験を想定した希薄な透明水溶液を用いたことにより、世界で初めてMFI型ゼオライト多結晶膜の調製に成功したことになる。さらに同期入所の柳下さん（現在広島大）の協力があり、シリカライト膜が従来の有機膜以上の有機物（アルコール、酢酸）選択透過性を示すことを明らかにした。これらの結果は分子ふるい能を有する無機膜の可能性を示すものであり、ゼオライト膜の研究分野を切り開いたと思っている。また最近では、産総研清住さんの協力を得て、ゼオライト水熱転換法を利用して耐酸性CHAゼオライト脱水膜の合成にも成功した。図5には酢酸水溶液の浸透気化分離における長期耐久性試験の結果を示す。清住さんは化技研時代からの付き合いであり、何でも話せたのは大変良かった。

4. 結晶成長のその場観察

ゼオライト合成を研究対象にしているのだから、その結晶の成長過程を直接見てみたいという素朴な思いはずっと頭の中にあった。幸い何かの委員会では

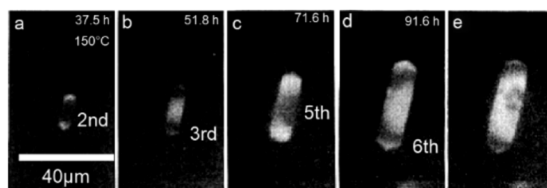


図6. シリカライト結晶の成長過程

つくばの同じ敷地内にあった電子技術総合研究所（現産総研）の岩崎さん（現在東京大）と知り合いになり、一緒に研究を進めることができた。その場観察装置についてはすべて岩崎さんが作製してくれ、こちらは溶液の組成など水熱合成条件を検討する程度であった。最初は観察用の窓を上にするのか下にするのかなどいろいろ課題が出たが、図6に示すようにシリカライト結晶の成長過程をその場観察することに成功した。結晶の長さ、幅に加え、結晶の上下の面での反射光により起こる干渉縞の解析から厚さ方向の成長速度を求めることができた。この干渉縞の観察は予想外だったので少し驚いたのを覚えている。また、この装置を用いてゼオライト結晶の溶解挙動をも明らかにすることができた。

5. ゼオライト水熱転換

1948年にBarrerらにより人工的にゼオライトが水熱合成されて以来、ゼオライト合成に関する研究は現在においても精力的に行われている。ゼオライトの合成は、その骨格を構成する成分であるシリカ、アルミナとアルカリ金属カチオンを含む水性ゲルを水熱処理することで行われる。当初合成には無機カチオンのみが用いられていたが、1961年の有機カチオン（4級アンモニウムカチオン）を用いた新規ゼオライト合成の成功を機に、様々な分子構造の有機分子を構造規定剤として用いたゼオライト合成が試みられ、ゼオライトの構造は爆発的に増加した。ゼオライトはその構造に由来したアルファベット3文字の構造コードが与えられるが、2019年9月現在で国際ゼオライト学会から認定されているゼオライト構造は248種類にも達している。スペインITQのCorma先生と米国ChevronのZones博士のグループの際立った成果が目立つが、最近横浜国大の窪田先生のグループはGONゼオライトに次ぐ多次元大細孔新規ゼオライトYFIの合成に成功している。

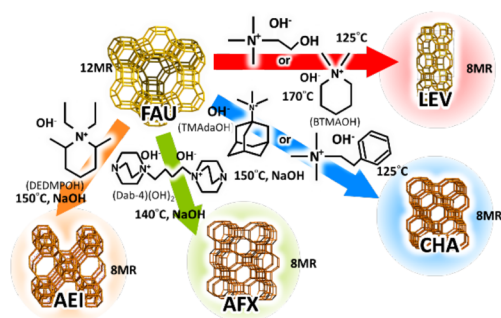


図7. FAUゼオライト水熱転換による8員環小細孔ゼオライトの合成

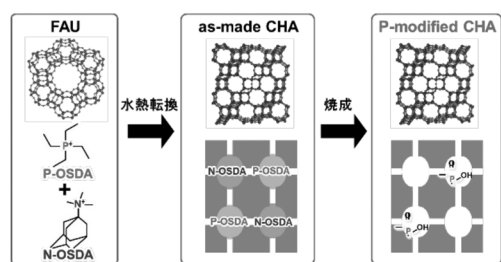


図8. 混合テンプレート法を用いたゼオライト水熱転換による小細孔ゼオライトのリン修飾

広島大への異動を機に、恩師曾我和雄先生および北陸先端大副学長飯島泰三先生の「最低10年間は続けられる研究テーマを設定しなさい」という教えを思い出し、何を研究テーマするのか悩んだ。その頃学会では、層状ケイ酸塩からのゼオライト合成が注目されており、レゴ遊びに学ぶゼオライト合成といった言葉をよく耳にした。研究室でも近江助教(現在岐阜大)が産総研の池田さんと一緒に層状ケイ酸塩の層間脱水による多孔化の研究を行っていた。

ところで、ゼオライトは一般的にシリカ、アルミナなどのアモルファス原料を用いて合成されているが、合成過程において目的のゼオライトとは異なるゼオライトが中間生成物としてしばしば観察される。これは合成過程で生成したゼオライトが熱力学的により安定な目的のゼオライトへ転換することを示しており、ゼオライトを原料に用いたゼオライト合成と捉えることができる。この転換過程ではゼオライトの分解・再構築が起こっていると考えられる。そこで、ゼオライトを出発原料に用いることで、より迅速に目的のゼオライトが得られるのではない

かという発想「ゼオライト水熱転換法」に至った。本手法は「原料ゼオライトの分解→局所的秩序構造を持つアルミノシリケート種(ナノパーツ)の生成→目的ゼオライトの再構築」というプロセスにより進行するため、出発ゼオライトと目的ゼオライトの構造類似性が極めて重要である。出発ゼオライト(FAU)の分解過程およびナノパーツの集積によるゼオライト骨格の再構築過程において、アルカリ源および有機構造規定剤(OSDA)としての2つの機能を有する4級アンモニウム水酸化物の種類を様々に変えてゼオライト水熱転換条件を詳細に調査した。CHA, AEI, LEV等の様々なゼオライトが得られた(図7)。なお、水熱転換条件の設定では、東ソーの板橋さん、高光さんとの共同研究の経験が大いに役立った。また、アンモニウムカチオンに加えホスホニウムカチオンを併用することにより(図8)、耐水熱安定性に優れたリン修飾小細孔ゼオライトの合成にも成功し、高性能な NH_3 -SCR触媒として応用できることを明らかにした。リン修飾の詳細な解析は東大生産研の小倉先生らのAICEプロジェクトで現在進められている。しかし残念ながら、Corma先生およびDavis先生の総説でも指摘されているように、本ゼオライト水熱転換法のゼオライト合成としてのポテンシャルは高いが、転換過程についてはほとんど理解が進んでいない。何とか解明したいものである。ゼオライト合成に関する研究は世界で活発に行われ、ゼオライト水熱転換法を含む合成技術に関する新たな発見が続いており、高耐久性ゼオライトの設計・合成が近い将来可能になると期待している。

6. おわりに

分子レベルの大きさの均一なマイクロ細孔を有する結晶性アルミノケイ酸塩ゼオライトは、分子ふるい作用、固体酸性、イオン交換能等を有する魅力ある機能性ナノ空間材料である。研究対象として大変興味深い材料である。振り返ってみると、学生さんはもちろんのこと大勢の人の協力があり研究を続けてこれたことがよくわかる。こういう機会に恵まれた私は幸せな研究生生活を送ったと感謝している。これからはその恩返しではないが若い人をサポートし、少しでも日本ゼオライト学会のお役に立てればと思っています。

《基礎講座(第八回)》

ゼオライトに吸着した水にはどのような特徴がありますか？

アルミニウムを骨格中に多く含むゼオライトは水の吸着剤としてよく知られています。たとえば、モレキュラーシーブ4AはLTA型構造からなるゼオライトであり、その組成は $\text{Si}/\text{Al}=1$ とアルミニウム含有量が最も多いものです。そのイオン交換サイトにはアルミニウムと等モルのナトリウムイオン(Na^+)が位置しています。この Na^+ に水分子が容易に配位するため、モレキュラーシーブ4Aは相対湿度10%以下でも水を吸着するので、乾燥剤として広く使用されています。

ゼオライト細孔内の水分子の水素と酸素の位置は、一般に20 K以下に冷却して中性子線回折による構造解析で求められています¹⁾、このようなゼオライト細孔内の配位水は、極低温(4 K以下)に冷却しても凍結しないことが知られています²⁾。

Na^+ に配位した水分子を脱離させるには常圧下では450℃以上の加熱が必要です。 Na^+ などのイオン交換サイトに位置する陽イオンへの配位水は、常温で減圧しても容易に脱離しません。すなわち一般的には、ゼオライト細孔内に吸着した水は、骨格構造にダメージを与えない上限近くの温度で減圧しながら数時間程度、保持すると、そのほとんどを脱離させることができます。

ゼオライトに含まれる水分量の測定には、試料中の含水量の定量に汎用的に用いられるカールフィッシャー滴定法^[1]を直接的には適用できません³⁾。ゼオライトがこの測定法に用いる溶剤に溶解しないためです。そこで、ゼオライトを1000℃程度まで加熱して水を脱離させ、脱離した水分をキャリアガスで溶剤に導き、その水分を間接的にカールフィッシャー滴定によって定量する手法があります。その際にはJIS M8211: 1995鉄鉱石-化合物水定量方法を参照してください。その他に、熱重量分析で試料の重量減少から水の脱離量を見積もる手法があります。

ゼオライトに吸着している水を分光学的に調べる場合には、細孔外に吸着している水の存在に留意する必要があります。たとえば、アルミニウム含有量が非常に多いA型、X型、Y型ゼオライトなどの場合には、十分な量の乾燥したシリカゲルを設置したデシケーターにこれらのゼオライトを室温下で入れておくことで、粒子表面などの細孔外に吸着している水を除去して、細孔内に吸着した水のみを残すことができます。このような前処理をした試料を赤外分光やラマン分光測定すると、目的とするスペクトルを得ることができます。

特別な例として、天然ゼオライトの一つであるローモンタイト^[2]は室温下で湿度の変化によってレオンハルダイトという別の相に変化します。乾燥条件下では取り込んでいる水の一部を放出して体積が収縮します。一方、湿潤条件下では、可逆的に結晶内に水を取り込むことで体積膨張してローモンタイトに戻ります。ただし、この収縮・膨張によって、結晶のへき開面に沿って亀裂を起こして白濁してしまいます(「濁沸石」名の由来)。そのため、ローモンタイト標本を保管するには、蒸留水に浸漬しておく必要があります。

参考文献

- 1) "Mobility of acidic protons in zeolites: A neutron diffraction study of p-heulandite", Micropor. Mesopor. Mater., **123** (2009) 15–20.
- 2) "Neutron diffraction structure refinement of the zeolite gismondine at 15 K", Zeolites, **6** (1986) 361–366.
- 3) "Laumontiteの鉱物化学—特に脱復水挙動について—", ゼオライト, **14** (4) (1997) 153–158.

用語説明

- [1] カールフィッシャー滴定法：化学反応を利用して試料中の水分を定量する手法です。本手法には、「電量滴定法」と「容量滴定法」の二つの滴定方法があり、電量滴定法は、微量な水分を測定するのに有効な手法です。
- [2] ローモンタイト (Laumontite)：濁沸石とも呼ばれている。数mm～十数cm大の結晶として採取される。

(編集委員会)

《 レポート 》

2019年度ゼオライトフォーラム参加報告

名古屋大学大学院工学研究科 織田 晃

2019年6月7日に東京大学駒場IIリサーチキャンパス生産技術研究所An棟において、2019年度ゼオライトフォーラム「多孔質材料の未来予想図」が開催されました。現在、筆者は、ゼオライト細孔に新奇活性点を能動的に創出し、それを触媒や吸着などを含むアプリケーションに展開すべく、名古屋大学大学院工学研究科の薩摩研究室で研究基盤を整備しています。しかし、筆者はアプリケーションに関して疎く、近年のゼオライトのアプリケーションに関する基礎を学ぶ必要性を感じ、今回のフォーラムに参加させていただきました。フォーラム初参加であり、少し緊張しましたが、簡単にその内容についてご報告いたします。

このフォーラムでは、ジョンソン・マッセイ・ジャパンの山田岳先生、ソウル国立大学のDo Heui Kim先生、東京大学の植村卓史先生の3名のご講演がありました。山田岳先生からは「ディーゼル排気後処理技術―課題とゼオライト技術の応用」という題目で多岐にわたる自動車用ゼオライト・アプリケーション例の“現状と展望”について、Do Heui Kim先生からは「Novel zeolite-based catalysts for the zero emission vehicles」という題目で現在Passive NO_x AdsorberへのPdゼオライト適用研究の最近の成果および今後の展開について、植村卓史先生からは「ナノ空間で高分子を制御する」という題目で高分子合成への反応容器としてのアプリケーションなどについて講演していただきました。

これらのご講演を聴講することで、近年世界で注目されている環境・エネルギー問題に関して幅広く情報を収集できました。そのような問題を解決するための必要不可欠な因子をゼオライトやMOFの細孔構造がもつことも学べました。各先生のゼオライトやMOFの個性をアプリケーションに適用するノウハウのオリジナリティーは非常に高く、それらを目の当たりにして新しい研究の視野も得られました。自身の今後の研究に生かしていきたいです。

懇親会においては、東京大学の素敵なカフェにて、ゼオライト研究に携わる諸先生方や学生たちと楽しく、お酒を楽しむことができました。各々が独自で芽を出そうしている研究の進捗や共同研究に関する相談、外部資金をいかにとるか、いかにして研究室を運営していくべきかなど、幅広い内容を“つまみ”として語り合うことができ、非常に楽しく勉強できました。フォーラムやシンポジウムという「世界先駆の研究者の発表を聞いて学ぶ」イメージが強かったのですが、その懇親会は身近な研究者たちとの情報交換の場として非常に有用であるということを知りました。これからは積極的にこのようなフォーラムに参加し、科学者として成長する場として活用していきたいです。

このような非常に有意義なフォーラムを開催いただきました誠にありがとうございました。ご尽力いただきました関係者の皆様に深く感謝いたします。

《 レポート 》

19th International Zeolite Conference (IZC'19) 参加報告

東京工業大学物質理工学院応用化学系応用化学コース
博士課程後期3年 大須賀 遼太

2019年7月7日から12日の6日間にわたって開催された19th International Zeolite Conference (IZC'19)に参加しました。会場となったパースは、オーストラリア西部に位置し、人口200万を超えるオーストラリア第4の都市です。また、「世界一美しい街」とも言われ、観光地としての人気が非常に高い都市でもあります。実際に、筆者らが宿泊していたホテルから学会会場までの街並みもとても綺麗で、夜にはイルミネーションなどの装飾がされている建物も見かけました。学会期間中は、日中の気温が20℃程度であり、朝晩は少し肌寒く感じるものの、比較的過ごしやすい気候であったため、美しい街並みを眺めながら会場へ行き来することができました。

学会では、Plenary lecture 5件、Keynote lecture 18件、Invited lecture 7件、一般の口頭発表206件、ポスター発表190件と多くの研究発表がなされました。進行は4~5部屋のパラレルセッションとなっており、ゼオライトのみではなく、多孔質材料全般について様々なセッションが設けられていました。実際に、最初のPlenary lectureは、上田渉先生による“Zeolite-type crystal structuring in complex metal oxide catalysts of group V and VI elements by unit-assembling”と題した、ゼオライト以外の多孔質材料につ

いての講演でした。今なお新規構造が報告され続けているゼオライトですが、それだけではなく、金属酸化物を基本骨格とした複雑な多孔性結晶構造体の合成までもが可能になってきていることを知り、この研究分野の可能性の広さを痛感しました。期間中には、International Zeolite Association (IZA)による表彰も行われました。今回が初となるYoung Researcher Awardは、Manuel Moliner先生が受賞され、これまでAvelino Corma先生が務めていたIZA Ambassadorは、Wilhelm Schwieger先生へと引き継がれました。また日本からも、辰巳敬先生がIZA Honorary Membershipsを受賞されました。日本人の先生が世界でご活躍されている姿は、我々学生世代からすると遠い憧れの存在ではありますが、研究者を志すものとして、とてつもなく大きな目標でもあります。筆者自身も学部時代からゼオライトに関する研究を行っているため、いつかはこの分野に一石を投じることのできるような研究結果を報告できるよう精進しようと、気を引き締めることとなりました。

また、海外の方々との交流を持てることは、国際学会の醍醐味の1つであると思います。学会中のランチや学会後のディナーでは、海外の同世代の友人を作ることもできました。特にランチは、1会場で



Plenary lectureが行われたメイン会場



パース市街の街並み

の立食形式だったこともあり、様々な方々とお話する機会がありました。ポスターの展示会場もランチの会場と同じであったため、ポスター発表時間中に聞くことができなかったことなども気軽に質問することができ、より多くの情報を収集することができました。学生の立場でありながらこのような素晴ら

しい機会を与えていただけたことに感謝すると同時に、今後より一層研究に精を出し、次回20th IZC (スペイン・バレンシア)にも参加できるよう努力していきたいと強く思いました。

最後になりますが、本学会運営にご尽力された関係者の皆様に深く御礼申し上げます。

《 レポート 》

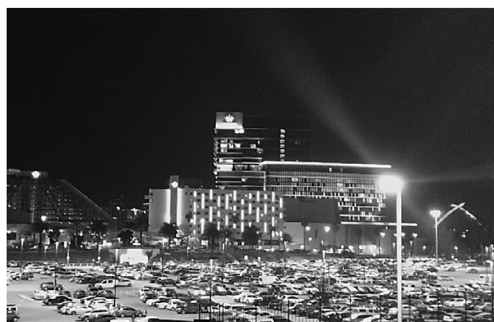
19th International Zeolite Conference (IZC'19) 参加報告

早稲田大学大学院先進理工学研究科応用化学専攻
博士後期課程2年 小池 正和

19th International Zeolite Conference (IZC'19) が2019年7月7日から12日にかけてオーストラリアのパースにて開催されました。オーストラリア Curtin 大学の Moses Tade 先生をはじめとした組織委員会の運営の下、世界のゼオライト研究者や学生、そして企業の方を含め、延べ521名の参加があり、“New Synthetic and Natural Zeolites Synthesis”, “Characterization”, “Computational and Theoretical Investigations”, “Applications”といったテーマに分かれて多くの講演やポスター発表が行われました。筆者の所属研究室からは筆者のみの参加でしたが、学会会場に入ってみると多くの日本人研究者や学生の方々がいらっしゃいました(日本からの参加者は計58名と、中国に次いで2番目に多い参加人数)。学会が行われたパースはオーストラリア西部に位置する観光都市であり、シドニー、メルボルン、ブリスベンに次ぐオーストラリア4番目の大都市でもあります。会期中の季節は冬でしたが、気温は予想よりも高く、昼間は暖かく過ごしやすい気候でした。また、学会会場である Crown Perth (上写真)はカジノを中心に、レストランや映画館、ホテルが集まる一大商業施設であり、学会参加者以外にも多くの観光客で賑わっていました。

初日は Welcome Party のみの開催であり、日本でお世話になっている先生方や顔見知りの学生に挨拶するだけでなく、海外からの著名な先生方とも少しお話しする機会を得ることができました。さらに、Party 会場には催し物として移動動物園の形式でコアラとヘビもやってきており、筆者を含め多くの参加者がそのサプライズゲストと写真撮影をしていました。

2日目から本格的に講演が始まり、最初の Plenary 講演では日本から上田渉先生が「Zeolite-type Crystal Structuring in Complex Metal Oxide Catalysts of Group V and VI Elements by Unit-assembling」という題目で講演をされました(下写真)。筆者にとってはあま



会場となったCrown Perthの夜景



学会会場の様子

り馴染みのない複合金属酸化物の分野の内容でありましたが、触媒応用の観点からゼオライトにも触れつつ発表されており、興味深く拝聴しました。この Plenary 講演直後、筆者自身の発表を含む第一セッションへと移りました。筆者の研究は層状ケイ酸塩というケイ酸塩ナノシートが積層した物質を出発としてゼオライトへと転換する合成手法に関するものであり、今回は、金属種を層間に含んだ層状ケイ酸塩をゼオライトへと転換した研究成果を発表しました。英語での口頭発表は修士2年の時以来2度目でしたが、初日の発表ということもあり非常に緊張しました。何とか発表を時間内に終えると、質疑応答

では台湾の Chia-Min Yang 先生に実験操作の一部に関して2点質問いただき、有益な議論を行うことができました。さらに、発表後のショートブレイクでも海外・国内研究者の方々に発表内容に関して質問をいただき、今後の研究に有用なアドバイスをいただきました。

会期中は Plenary, Keynote, Invited 講演を含め多くの講演を拝聴しました。特に、ゼオライト合成に関連して金属種を含むゼオライト合成とその触媒応用に関連する研究発表を多く拝聴しました。筆者自身の研究テーマとも非常に近いこともあり発表内容を理解しやすく、多くの研究者が様々な手法を用いて金属含有ゼオライトを合成しているなど感じ、関連研究を知ることができたとともに、自身の今後の研究にもつながるような知見も得られました。一方、ゼオライトの触媒応用に関連した発表では、Christopher W. Jones 先生の「Hierarchical Zeolites as Catalysts: Synthesis, Structure and Reactivity」という题目的 Plenary 講演が印象に残りました。MFI 型ゼオライトナノシートの触媒活性に関して、Si/Al 比に着目し、その活性の変化を追っており、ナノシート形態の場合に通常のゼオライトの触媒活性とは異なる傾向を示すといった研究成果を発表されていました。シート状のゼオライトは筆者も扱っている物質で興味のある部分であり、その形態に由来する触媒活性の変化を知ることができ、非常に感銘を受けました。

会期4日目の夜には Conference Dinner (IZC'19 Gala Dinner) が開かれ、多くの先生方が出席されました。学生の参加者は少ない中、この機会にさらに世界的に著名な先生方と交流を深めたいと思い、学生の身ながら参加させていただきました。Conference Dinner 中には International Zeolite Association (IZA) が設置している数々の賞の授与式も執り行われました。The 2019 IZA Award には Wilhelm Schwieger 先生、The 2019 Don Breck Award には Mark E. Davis 先生、The first Young Researcher Award には Manuel Moliner 先生が受賞されました。そして IZA Honorary Memberships には、日本から辰巳敬先生を始め3人の先生方が選出されました。Conference Dinner ではこれらの世界的に著名な先生方と交流でき、励ましのお言葉もいただくことができました(写真)。

今回、IZC'19に参加することで自身の研究に関する情報・知見を収集する機会になるだけでなく、



Conference Dinner にて Wilhelm Schwieger 先生と共に



Conference Dinner にて先生方と共に
(左から筆者、辰巳敬先生、野村淳子先生、里川重夫先生)

海外研究者と交流・議論もでき、貴重な経験にもなりました。中でも若手の研究者、学生と各々の研究について議論した後、名刺交換も行い、海外研究者とのつながりを構築できたのは有意義な経験であったと思います。さらに日本の研究者の方々の多くが口頭にて研究発表されており、ゼオライトおよびその関連分野における日本のプレゼンスの高さを感じました。

本国際会議への参加に当たり、指導教員である黒田一幸先生、下嶋敦先生、和田宏明先生をはじめ、多くの方にご指導とご協力をいただきました。この場を借りて感謝申し上げます。また、末筆ではございますが、「若手研究者の IZC'19 海外渡航費用助成」によりご支援いただいた ZMPC2018 実行委員会並びに日本ゼオライト学会、そして関係者の皆様方に厚く御礼申し上げます。

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2019年10月24, 25日	第34回日本イオン交換研究発表会	日本イオン交換学会	山形・米沢市
11月1～4日	2019 International Conference on Nanospace Materials (ICNM 2019)		オーストラリア・ブリスベン
11月12, 13日	膜シンポジウム2019	日本膜学会	大阪・豊中市
11月17～19日	International Symposium on Porous Materials 2019	International Symposium on Porous Materials 2019 実行委員会 東京工業大学ナノ空間触媒研究ユニット	東京・目黒区
12月4日	第6回参照ゼオライト討論会	日本ゼオライト学会	東京
12月5, 6日	第35回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	東京・江戸川区
2021年8月1～5日	International Symposium on Zeolite and Microporous Crystals 2021 (ZMPC2021)		沖縄・宜野湾市

詳細は日本ゼオライト学会のwebサイト (<https://jza-online.org/events>) を参照ください。

第35回ゼオライト研究発表会

「第35回ゼオライト研究発表会」は、東京都江戸川区の「タワーホール船堀」で開催いたします。例年、ゼオライト、メソ多孔体、およびそれらの類縁化合物に関連した最新の研究成果が発表され、活発な討論の場になっております。今年も多数の研究者・技術者のご参加をお待ちしております。なお、最新の情報は日本ゼオライト学会のホームページ (<https://jza-online.org/events>) をご参照ください。

- 主催：一般社団法人日本ゼオライト学会
- 協賛：一般社団法人触媒学会，一般社団法人日本エネルギー学会，一般社団法人日本地質学会，一般社団法人日本粘土学会，公益社団法人化学工学会，公益社団法人石油学会，公益社団法人日本化学会，公益社団法人日本セラミックス協会，公益社団法人有機合成化学協会，日本イオン交換学会，日本吸着学会，日本膜学会（五十音順）
- 日時：2019年12月5日（木）～12月6日（金）
- 会場：タワーホール船堀（〒134-0091 東京都江戸川区船堀4-1-1, TEL：03-5676-2211（代））
URL: <http://www.towerhall.jp/>
- 講演の種類： 1) 特別講演
Hermann Gies 先生 (RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM, 東京工業大)
「Low resolution powder diffraction data and structure analysis: Where are the limits?」
馬場 俊秀先生 (東京工業大)
「『当たり前』から見つかる『有り難い』発見：ゼオライトが発現する銀イオンの特異な触媒作用」
- 2) 依頼講演
一川 尚広先生 (東京農工大)
「液晶を用いたソフトなジャイロイド構造膜の設計」
- 3) 総合研究発表
- 4) 一般研究発表
- 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）6,000円，シニア会員・学生3,000円，非会員12,000円（予稿集代を含む。）
- 懇親会：2019年12月5日（木）講演終了後，タワーホール船堀 2階 瑞雲
参加費（会員6,000円，シニア会員・学生3,000円）
- 問い合わせ先：西 宏二（防衛大学校）
TEL: 046-841-3810 ext. 3587, E-mail: knishi@nda.ac.jp

プログラム
第一日目 12月5日(木)

午前の部		
A会場	B会場	C会場
(9:30~)	(9:30~)	(9:30~)
A1 LTL 型ゼオライトを出発原料としたゼオライト合成と触媒応用 (東工大) ^A ○西島羽俊貴・野崎拓弥・朴成植・王勇・野村淳子・横井俊之	B1 新規骨格チタノシリケート Ti-YNU-5 の調製と選択酸化触媒としての応用 (横国大理工) ^A ○浅沼開・石塚遼・稲垣怜史・窪田好浩	C1 オールシリカCHA 型ゼオライト中空糸膜の調製と気体透過特性 (関西大院理工) ^A ・関西大環都工 ^B ○山下凌輔 ^A ・山本秀樹 ^B ・荒木貞夫 ^B
A2 FAU 型ゼオライトを原料としたCHA 型ゼオライトの合成におけるAl 原子の再配列挙動 (東工大) ^A ・早大先進理工 ^B ・物材機構 ^C ○佐田祐樹 ^A ・村岡恒輝 ^B ・下嶋敦 ^B ・Watcharop Chaikitilp ^C ・大久保達也 ^A	B2 メカノケミカル法による金属骨格置換ゼオライト合成とメタン転換反応への応用 (東北大多元研) ^A ・東工大 ^B ・CREST ^C ○蔵下瑞帆 ^A ・芳田元洋 ^A ・堀江真未 ^A ・武藤郁弥 ^A ・國武祐輔 ^B ・西島羽俊貴 ^B ・真木祥千子 ^A ・蟹江澄志 ^A ・横井俊之 ^B ・村松淳司 ^{A,C}	C2 シリカ基材へのデュアリシリカCHA 膜の製膜 (芝浦工大) ^A ・住友電工 ^B ○鈴木航平 ^A ・谷詰周成 ^A ・高田大史 ^A ・岡本凱 ^A ・石井克典 ^A ・野村幹弘 ^A ・奥野拓也 ^B ・依山博臣 ^B ・石川真二 ^B
A3 FAU 型ゼオライト転換によるAFX 型ゼオライトの高速合成 (東工大) ^A ・三菱ケミカル ^B ○吉岡達史 ^A ・Zhendong Liu ^A ・伊與木健太 ^A ・Chokkalingam Anand ^A ・米澤泰夫 ^A ・堀田悠介 ^B ・大西良治 ^B ・松尾武士 ^B ・武脇隆彦 ^B ・大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	B3 Fe 含有ゼオライトの直接合成と触媒特性 (東工大) ^A ○肖佩佩・野村淳子・横井俊之	C3 ナノ細孔を有する疎水性シリカ膜を用いた有機溶媒ナノ濾過特性 (関西大院理工) ^A ・関西大環都工 ^B ○中田昌伸 ^A ・山本秀樹 ^B ・荒木貞夫 ^B
休憩 (10分)		
(10:40~)	(10:40~)	(10:40~)
A4 Small and medium pore zeolite ITQ-52: Synthesis, characterization and catalytic performance in the MTO reaction (Tokyo Institute of Technology) ^A ・Institute of Chemical Technology ^B ○Raquel Simancas ^A ・Toshiki Nishitoba ^A ・Fernando Rey ^B ・Junko Nomura Kondo ^A ・Toshiyuki Yokoi ^A	B4 MSE 型ゼオライトの液相Ti 修飾とフェノール酸化触媒としての応用 (横国大理工) ^A ○石塚遼・稲垣怜史・窪田好浩	C4 アルコキシドから合成したLTA 型ゼオライト膜の結晶面と水透過性 (山形大院理工) ^A ・山形大工 ^B ・田中隆馬 ^A ・大槻賢也 ^B ・伊藤雄太 ^B ・樋口健志 ^A
A5 STW 型ゼオライトのフッ化物フリー合成 (東大院工) ^A ・東ソー ^B ○新納裕樹 ^A ・伊與木健太 ^A ・榎木柁介 ^B ・大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	B5 フッ素を使ったドライゲルコンバージョン法によるHf-Beta の合成とその触媒特性 (北大院環境科学) ^A ・北大院地球環境 ^B ○中村太一 ^A ・大友亮一 ^B ・神谷裕一 ^B	C5 高温アルコキシド処理によるMFI 型ゼオライト膜の細孔径制御 (芝浦工大) ^A ・東ソー ^B ○吉村俊洋 ^A ・鎌田一輝 ^A ・石井克典 ^A ・野村幹弘 ^A ・内田雅人 ^B ・摩庭篤 ^B
A6 高シリカCHA 型ゼオライトの合成における調製条件の影響 (岐阜大院自然) ^A ・朝日大 ^B ・岐阜大工 ^C ・岐阜大共用セ ^D ○武山弥央 ^A ・上野恭平 ^{B,C} ・宮本亨 ^C ・上宮成之 ^C ・近江靖則 ^D	B6 ゼオライトを触媒としたリアルアルコール類の水酸基置換反応 (工学院大) ^A ○森田祥子・藤井健志・青木駿介・大畑彰道・奥村和	C6 Al 含有ZSM-58 型ゼオライト膜の調製 (長岡技術科大院技科学) ^A ○早川栄二・姫野修司
A7 Testing the limits of zeolite structural flexibility: Introducing mesoporosity in zeolites in just 1 min (東大院工) ^A ・University of Alicante ^B ・東大生研 ^C ・National University of Colombia ^D ・栃木産技セ ^E ○Ce Peng ^A ・○Zhendong Liu ^A ・Yasuo Yonezawa ^A ・Noemi Linares ^B ・Yutaka Yanaba ^C ・Carlos Alexander Trujillo ^D ・Tatsuya Okubo ^A ・Taiji Matsumoto ^E ・Javier Garcia-Martinez ^B ・Toru Wakihara ^A	B7 ゼオライト触媒上でのジメチルスルフィド直接分解 (成蹊大) ^A ・大島一真・門永梨奈・柴宗大・宗宮稼・○里川重夫	C7 ZIFs への水中1,4-ジオキサン吸着特性の評価と分離への応用 (北大院工) ^A ・住友ベークライト ^B ○佐々木聖弥 ^A ・中坂佑太 ^A ・今野大輝 ^B ・吉川琢也 ^A ・増田隆夫 ^A

午後の部

A会場		B会場		C会場
(13:00～)	(13:00～)	(13:00～)	(13:00～)	
A8総 メソポーラスアルミナナノの粉体合成：高表面積化と高結晶化の実現に向けて (産総研) 木村辰雄	B8総 Co/MFIを触媒とするメタンによるベンゼンのメチル化(鳥取大GSC研究セ ^A ・工学院大先進工 ^B)○中村浩史 ^A ・松原仁志 ^A ・山本花菜 ^A ・金原慶吾 ^A ・奥村和 ^B ・辻悦司 ^A ・菅沼学史 ^A ・片田直伸 ^A	C8総 ゼオライト場を利用した異常原子価の創出ならびにそれらによる安定小分子の活性化 (名大院工 ^A ・京大ESICB ^B ・岡山大院自然 ^C)○織田見 ^{A,B} ・黒田泰重 ^C ・沢邊恭一 ^A ・薩摩寛 ^{A,B}		
A9 メソポーラスアルミナナノのスパレード法での合成と孔径変化 (産総研)○若林隆太郎・木村辰雄	B9 Comparative study of direct methylation of benzene with methane on cobalt-exchanged ZSM-5 and ZSM-11 zeolites (The University of Tokyo ^A , Tottori University ^B) (Peidong Hu ^A , Koshiro Nakamura ^B , Kenta Iyoki ^A , Naonobu Katada ^B , Toru Wakihara ^A)	C9 流通式マイクロ波加熱合成LTAゼオライトの粒度分布と水吸着特性 (産総研)○長瀬多加子・宮川正人・西岡将輝		
A10 シリカコロイド結晶を鋳造とした多孔質ZnOの作製(早大先進理工 ^A ・早大材研 ^B)○永江星香 ^A ・松野敬成 ^A ・島崎佑太 ^A ・福井宏佳 ^A ・和田宏明 ^A ・下嶋敦 ^{A,B} ・黒田一幸 ^{A,B}	B10 CoをMFI型ゼオライトに内包したCO水素化触媒の調製法の開発 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B)○粕谷壮史 ^A ・松方正彦 ^{A,B}	C10 5A型ゼオライトによる室温、低圧CO ₂ およびN ₂ Oの特異吸着現象—吸着モデル構築を目指して— (岡山大理 ^A ・名大院工 ^B)○平木英 ^A ・織田見 ^B ・大久保貴広 ^A ・黒田泰重 ^A		
A11 メソポーラスRuNi薄膜の合成と評価 (クイーンズランド大)○可見顕也・山内悠輔	B11 ゼオライト層状前駆体の欠陥サイトを利用した金属担持触媒の合成 (北大院総化 ^A ・北大院工 ^B)○菊原一将 ^A ・荻野典 ^B ・向井紳 ^B	C11 ケージ型細孔を持つゼオライトの細孔分布解析 (マイクログラフィック・ベル ^A ・信大RISM ^B ・京大院工 ^C ・横国大院工 ^D)○重岡俊裕 ^A ・船橋太一 ^A ・仲井和之 ^A ・田中秀樹 ^B ・宮原総 ^C ・稲垣伶史 ^B ・窪田好浩 ^B		
休憩 (10分)				
(14:40～)	(14:50～)	(14:40～)	(14:40～)	
A12総 依頼講演 液晶を用いたソフトなジャロイド構造膜の設計 (東農工大院工)一川尚広	B12 テトラリン転換反応に対する*BEAゼオライト触媒への金属担持効果 (鳥取大GSC研究セ)○中島一樹・菅沼学史・辻悦司・片田直伸	C12総 ゼオライトサブナノリアクシオンポットを利用した超常磁性ニッケル種の創出 (岡山大院自然 ^A ・名大院工 ^B)南條翼 ^A ・織田見 ^B ・大久保貴広 ^A ・砂月幸成 ^A ・黒田泰重 ^A		
A13 芳香族テトラホスホン酸を用いた isorecticular synthesisによるMOFの合成 (東農工大院工)○文倉篤志・首藤大輝・近藤篤・前田和之	B13 ピログルタミン酸変換反応に対する担持Ruの触媒作用への担体の影響 (鳥取大GSC研究セ)○大谷明央・菅沼学史・辻悦司・片田直伸	C13 MORゼオライト膜の後処理検討 (芝浦工大院理工)○吉田有希・長田知士・矢野遊大・石井克典・野村幹弘		
A14 ビレン骨格を有する多孔性金属ホスホネートの合成 (東農工大院工)○佐藤岳・近藤篤・前田和之	B14 二元細孔を有するメソポーラスシリカを担体としたPt触媒のプロピレン燃焼特性 (秋田大院理工)○小笠原正剛・井上晃汰・森田史斗・齊藤寛治・加藤純雄	C14 MOR型ゼオライト膜反応器を応用した酢酸エステルのフロー合成 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B ・早大ナノライフ ^C)○野中雄貴 ^C ・酒井求 ^C ・松方正彦 ^{A,B}		
休憩 (10分)				
(16:00～)	特別講演 1 (A会場)			
Low resolution powder diffraction data and structure analysis: Where are the limits? (RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM, 東工大) Hermann Gies				
(17:10～)	特別講演 2 (A会場)			
「当たり前」から見つかる「有り難い」発見：ゼオライトが発現する銀イオンの特異な触媒作用 (東工大) 馬場俊秀				
(18:20～)	懇親会			

第二日目 12月6日(金)

午前の部

A会場		B会場		C会場	
(9:30~)		(9:30~)		(9:30~)	
A15	AlPO系ゼオライトの水熱転換による新規アルミノリン酸塩の合成 (岐阜大院工 ^A ・産総研 ^B)○青木宣和 ^A ・池田卓史 ^B ・小村賢一 ^A	B15	ゲル骨格補強法シリカとゼオライトの同時発生によるミクロメソ閉層構造触媒の調製と接触分解特性(三重大院工)○石原篤・森和哉・森広気・橋本忠範・那須弘行	C15	赤外分光法を用いたゼオライト上の活性化エーテル種に関する検討 (東工大)○大須賀遼太・横井俊之・野村淳子
A16	CoAPO-5を原料としたゼオライト水熱転換による新規CoAPO系ゼオライト類似物質GAM-6の合成 (岐阜大院工 ^A ・産総研 ^B)○今井隼人 ^A ・池田卓史 ^B ・小村賢一 ^A	B16	Carbonylation of Dimethyl Ether by EU-12 Zeolite (Sch. Eng., University of Toyama) Xiaobo Feng・Guohui Yang・Yoshiharu Yoneyama・Noritatsu Tsubaki	C16	FCC触媒活性に与えるUSYゼオライトの構造と酸性質(日揮触媒化成)○山崎弘史・田中千鈴・三津井知宏・水野隆喜・渡部光徳
A17	GaPO系の多様な結晶相とその局所構造評価(産総研 ^A ・防衛大応化 ^B)○小平哲也 ^A ・関口ちか子 ^A ・池田卓史 ^A ・阪東恭子 ^A ・西宏二 ^B	B17	TUN型ゼオライトの合成及びn ⁺ ヘキサンのクラッキング反応への応用 (東工大)○陸運・Simancas Raquel・朴成植・野村淳子・横井俊之	C17	過酸化水素を用いたメタン部分酸化反応:NOを分子プロープとして用いたIRによるFe/ZSM-5の活性点の分析 (名大院工 ^A ・京都大ESICB ^B)○青野康志郎 ^A ・村田和優 ^A ・織田晃 ^{A,B} ・薩摩篤 ^{A,B}
休憩(10分)					
(10:40~)		(10:40~)		(10:40~)	
A18	N,N,N-トリメチルアガマンタンアンモニウムヒドロキシドを用いた新規層状ケイ酸塩SSA-8の合成とその多孔化 (岐阜大院自然 ^A ・岐阜大院工 ^B ・朝日大 ^C ・産総研 ^D ・岐阜大共用セ ^E)○日置颯星 ^A ・柳川真穂 ^B ・上野恭平 ^{B,C} ・池田卓史 ^D ・宮本学 ^B ・上宮成之 ^B ・近江靖則 ^E	B18	MSE型アルミノシリケートの二段階酸処理による骨格構造の安定化と脱Al (横国大理工)○難波晃史・韓喬・稲垣怜史・窪田好浩	C18	Contributions of physicochemical properties of zeolite catalysts to the constraint index value (東工大)○朴成植・横井俊之
A19	マイクロ波加熱に適したMWW型ゼオライト前駆体シートと酸化タンゲステンシートとの交互積層体の合成 (東工大院物質理工学 ^A ・慶應大自然科学研究教育セ ^B)○高橋昂 ^{A,B} ・椿俊太郎 ^A ・和田雄二 ^A ・岡本昌樹 ^B	B19	*BEAゼオライトのC16炭化水素吸脱離挙動に対する脱アルミニウムの効果 (早大先進理工 ^A ・早大理工総研 ^B)○鈴木豪太 ^A ・松方正彦 ^{A,B}	C19	アンモニア吸着ミクロカロリメトリーによるCa-Xの酸点の特性化 (豊技大院工)○小熊亮弘・伊藤博光・松本明彦
A20	アルカリ土類金属含有シリケートを経由するゼオライト合成の検討 (北九大 ^A ・産総研 ^B)○山本勝俊 ^A ・池田卓史 ^B ・中島綾香 ^A ・今津舞香 ^A ・小山寛之 ^A	B20	金属イオン交換CHA型ゼオライトの調製とメタン部分酸化反応への応用 (東工大)○中村研吾・西島羽俊貴・大須賀遼太・國武祐輔・保田修平・野村淳子・横井俊之	C20	YFI型ゼオライトの酸性質 (鳥取大 ^A ・横浜国大院 ^B)○山本花菜 ^A ・窪田好浩 ^B ・稲垣怜史 ^B ・浅沼開 ^B ・中島一樹 ^A ・中村浩史郎 ^A ・菅沼学史 ^A ・辻税司 ^A ・片田直伸 ^A
A21	(Al,Nb)部分置換型CSTゼオライトの合成とイオン交換特性 (早大理工)○小宮雄輔・松井良夫・山崎淳司	B21	Ti cluster-alkylated hydrophobic MOFs for photocatalytic production of hydrogen peroxide in two-phase systems (Grad. Sch. Eng., Osaka Univ. ^A ・ESICB, Kyoto Univ. ^B)○Xiaolang Chen ^A ・Yudai Kawase ^A ・Yusuke Isaka ^A ・Yasutaka Kuwahara ^{A,B} ・Kohsuke Mori ^{A,B} ・Hiromi Yamashita ^{A,B}	C21	参照ゼオライトプロジェクト報告 その1 SSZ-13の参照ゼオライト化検討 (東大 ^A ・岐阜大 ^B ・鳥取大 ^C ・シナネゼオミック ^D ・富山大 ^E ・大阪大 ^F ・マイクロトラックベル ^G ・名大 ^H ・成蹊大 ^I ・早大 ^J)○小倉賢 ^A ・大西武士 ^A ・近江靖則 ^B ・片田直伸 ^C ・菅沼学史 ^C ・工藤清孝 ^D ・田口明 ^E ・西山憲和 ^F ・吉田将之 ^G ・薩摩篤 ^H ・植田格弥 ^H ・里川重夫 ^I ・松方正彦 ^J

午後の部

A会場		B会場		C会場	
(13:00~)		(13:00~)		(13:00~)	
A22	Simulating the Nucleation and Crystal Growth of ZSM-5 by Ultrasonic-Hydrothermal Synthesis (東大院工)○Ching-Tien Chen・Kenta Iyoki・Tatsuya Okubo・Toru Wakihara	B22	Pdナノ粒子とアミノポリマーを内包した中空シリカ多孔体の合成とCO ₂ からのギ酸合成反応への応用 (大阪大工 ^A ・京都大触媒電池 ^B)○桑原泰隆 ^{A,B} ・藤江勇 ^A ・山下弘己 ^{A,B}	C22	メソポーラスシリカ上のジルコニア薄膜を硫酸で修飾した固体超強酸触媒 (慶徳大自然科学研究教育セ ^A ・東工大院物質理工学 ^B) ○岡本昌樹 ^A ・三浦正理 ^B
A23	CON型ゼオライトの高速合成 (東大院工)○伊與木健太・干川直起・Wacharop Chaikititip・大久保達也・脇原徹	B23	金属含有ゼオライトによるアルカンから芳香族化合物の生成 (北九大国際環境工)○今井裕之・高田舞香・池祐樹	C23	SBA-15を担体とした金触媒によるクロトンアルデヒドの水素化反応 (横国大院工)○岡本卓也・吉武英昭
A24	Insight into the crystallization mechanism of CON zeolite (東工大 ^A ・三菱ケミカル ^B)○朴成植 ^A ・佐藤葉爾 ^A ・小野塚博暁 ^B ・堤内出 ^B ・野村淳子 ^A ・横井俊之 ^A	B24	PF ₆ -ゼオライトを用いたプロパン脱水素に対する速度論的検討 (早大先進理工工 ^A ・早大理工総研 ^B)牛木涼介 ^A ・ ○星野浩慶 ^A ・松方正彦 ^{A,B}	C24	共沈法を用いて調製した非晶質アルミノシリケートのイオン交換特性 (東大院工)○引地直道・伊與木健太・大久保達也・脇原徹
A25総	AEIゼオライトの形成過程調査とより合理的な合成法の開発 (広島大)○津野地直・下野大悟・定金正洋・佐野庸治	B25	エタンの脱水素芳香族化反応に向けたZnイオン交換GaAlMFI触媒の開発 (大阪大基礎工 ^A ・静岡大工 ^B ・岐阜大 ^C)○井上玲奈 ^A ・三宅浩史 ^B ・堀田悠真 ^A ・廣田雄一朗 ^A ・内田明幸 ^A ・宮本学 ^C ・近江靖則 ^C ・西山憲和 ^A	C25総	脱アミノ化を利用したアルミノケイ酸塩空間へのアレーン導入法の開発と有機発光体創製への応用 (東工大 ^A ・学振 ^B ・立命館大生命 ^C)○岸本史直 ^{A,B} ・久野恭平 ^C ・堤治 ^C ・脇原徹 ^A ・大久保達也 ^A
休憩(10分)					
(14:40~)		(14:40~)		(14:40~)	
A26	ゼオライトの超高耐スチーム化 (東大院工)○伊與木健太・菊政翔・大西貴子・米澤泰夫・Chokkalingam Anand・大久保達也・脇原徹	B26	ゼオライトと銅系触媒の混合触媒を用いた二酸化炭素からのDME一段合成 (成蹊大 ^A ・東大 ^B)○大島一真 ^A ・中嶋栗理 ^A ・多田昌平 ^B ・菊地隆司 ^B ・宗宮稜 ^A ・里川重夫 ^A	C26	ゼオライトの負の熱膨張係数を活かした樹脂複合材の開発 (三菱ケミカル)○大西良治・杉田美樹・南紀子・武脇隆彦
A27	Zeolite Crystallization Triggered by Intermediate Stirring (東大院工)○Ching-Tien Chen・Kenta Iyoki・Toru Wakihara・Tatsuya Okubo	B27	アンモニアSCRおよびNO直接分解に活性な銅種生成に及ぼす母体ゼオライトの効果 (東大生研 ^A ・京大触媒電池 ^B)○大島悠輔 ^A ・大西武士 ^A ・茂木純彦 ^{A,B} ・小倉賢 ^{A,B}	C27	CHA型ゼオライトの水素同位体分離特性の評価 (富山大水素研セ)○田口明・中森拓実
A28	かさ高く剛直な有機構造規定剤を用いたリン修飾AFXゼオライトの合成 (広島大 ^A ・横国大 ^B ・東工大 ^C ・東大 ^D)○土谷和愛 ^A ・津野地直 ^A ・中澤直人 ^B ・窪田好浩 ^B ・西島羽後貴 ^C ・横井俊之 ^C ・大西武士 ^D ・小倉賢 ^D ・佐野庸治 ^A	B28	有機テンプレートフリー法によるCuイオン交換CHA型ゼオライトの合成とNH ₃ -SCR反応への応用 (東工大)○王勇・野村淳子・横井俊之	C28	水中におけるゼオライト表面のプロトン伝導機構 (成蹊大 ^A ・九州大 ^B)○北條敏一郎 ^A ・高橋司 ^A ・大島一真 ^A ・土師崇雅 ^B ・寺山友規 ^B ・松本広重 ^B ・里川重夫 ^A
A29	水溶性シリコン原料を用いたMFI型ゼオライトの合成 (広島大院工)○富田佳誉・定金正洋・津野地直・佐野庸治・片桐清文	B29	Understanding the Unprecedented High NH ₃ -SCR Activity on the Ultrafast-Synthesized ERI Zeolite (東大院工 ^A ・東大生研 ^B)○朱傑 ^A ・劉振東 ^A ・徐樂 ^A ・大西武士 ^B ・篠場豊 ^B ・小倉賢 ^B ・脇原徹 ^A ・大久保達也 ^A		

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2019年10月現在, 五十音順)

- | | |
|------------------------|-------------------|
| 1 旭化成(株) | 19 太陽化学(株) |
| 2 (株)アントンパール・ジャパン | 20 太陽日酸(株) |
| 3 出光興産(株) | 21 千代田化工建設(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 三井金属鉱業(株) |
| 17 住友化学(株) | 35 三菱ケミカル(株) |
| 18 セイケムジャパン合同会社 | 36 ユニオン昭和(株) |

事務局移転のお知らせ (2019年9月1日より)

2019年9月1日より, 日本ゼオライト学会事務局が下記に移転しました。
E-mail アドレス, 電話番号, FAX 番号が変更となります。
ご留意のほどお願い申し上げます。

新事務局所在地

〒162-0801 東京都新宿区山吹町358-5(株)国際文献社
Tel: 03-6824-9379 Fax: 03-5227-8631
E-mail: jza-post@bunken.co.jp

編集後記

今年の夏から、編集委員会に参加させて頂いております。私はこれまでゼオライト製造企業の技術者として製品開発や品質保証に携わり、近年では原子力発電所から発生した汚染水の除染剤開発等を行ってまいりました。これまでに関わってきたゼオライト製品を振り返ると、エネルギー、医薬品、自動車、家電、建築部材、環境浄化等、多岐にわたる産業分野で実用化されており、ゼオライトの材料としてのポテンシャルの高さを実感いたします。今後も産業の移り替わりと共に生じる様々な課題に対して、その解決策を提案し得る材料であると期待しております。

編集委員の一員として、ゼオライトの実用化や用途展開などの話題を中心にメーカー視点での切り口を提供することで、微力ではありますが皆様のお役に立てるよう努めてまいります。

(F. K.)

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

望月 大 (東京電機大)

Managing Editor

Dai Mochizuki (Tokyo Denki University, Tokyo)

稲垣怜史 (横浜国大)

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)

黒崎文雄 (ユニオン昭和)

Fumio Kurosaki (UNION SHOWA K. K., Yokkaichi)

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)

檜木祐介 (東ソー)

Yusuke Naraki (TOSOH Corp., Shunan)

野田憲一 (日本ガイシ)

Kenichi Noda (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)

深澤 峻 (出光興産)

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

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (Waseda University, Tokyo)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 36, No. 4 令和元年10月15日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

Tel: 03-6824-9379 Fax: 03-5227-8631

E-mail: jza-post@bunken.co.jp

URL <https://jza-online.org>

印 刷 株式会社 国際文献社