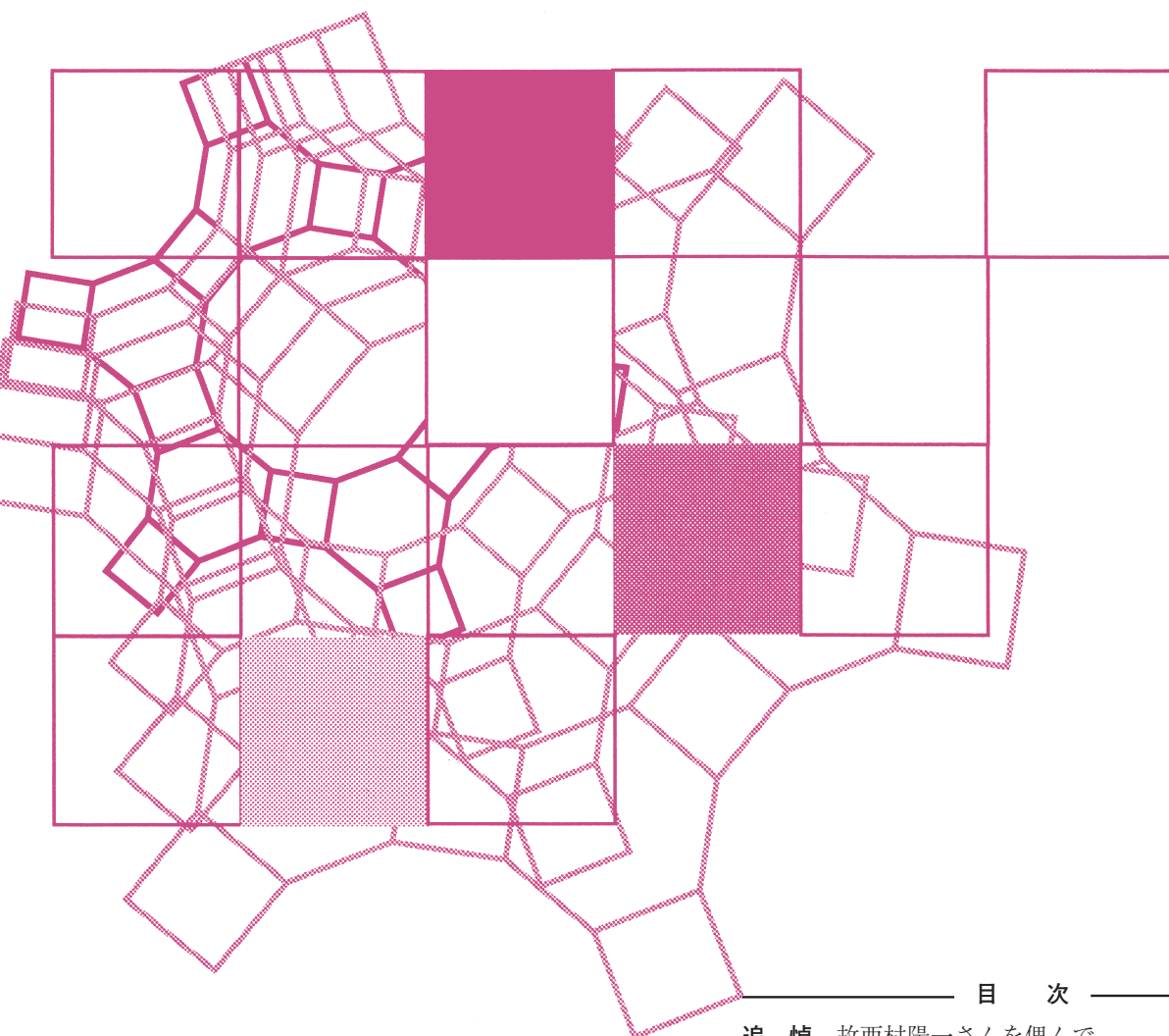


Vol.38
No.1
2021

ゼオライト



目 次

追 悼	故西村陽一さんを偲んで.....白浜雄二 ...1
解 説	多孔質アルミナの粉体合成： 両親媒性有機分子の利用と結晶化挙動 の理解.....木村辰雄 ...2
解 説	Cu-AFX ゼオライト上でのアンモニア脱 硝メカニズム窪田博愛・鳥屋尾 隆・清水研一 ...11
ゼオゼオ	参照ゼオライト研究会事始め小倉 賢 ...17
受賞者の声20

日本ゼオライト学会
Japan Zeolite Association

【追 悼】

故西村陽一さんを偲んで

ゼオライト学会の前身となるゼオライト研究会の副会長、理事を務められました西村陽一さんが、昨年9月29日にお亡くなりになりました。享年88歳です。

西村さんは、東京大学生産技術研究所(高橋研究室)に在職中の昭和41年にゼオライト合成に関連して日揮触媒化成(株)北九州事業所(当時は触媒化成工業(株)若松工場)を訪問されたこともきっかけの一つとなり昭和47年に弊社に入社され、特にゼオライトとそれを利用した弊社主力商品であるFCC触媒の研究開発、製造、営業部門の要職を務められました。当時ラボスケールで漸く合成できるようになったY型ゼオライトをトンオーダーで、しかもコスト競争力のある仕様で実製造すること、FCC装置の進化、Feedの多様化にあわせてゼオライトの改質を行うことなど、弊社のFCC触媒事業の発展に多大な貢献をされました。触媒と工業装置の発展が両輪となり産業がさらに発展していく中で仕事をしてくられたのではないかと思います。

退社後は、在職中に関係していたゼオライト、特にその触媒への利用について今後の展開も含めて整理することをライフワークの一つとされ、辰巳先生をはじめ大学の先生方と本を著されたり、論文の抄読、また岐阜大学産官学融合センター客員教授を務めたりといつもご年齢を感じさせずに精力的に活動をされておられました。特に工業触媒の開発・製造



故西村陽一さん

に実際に携わられた知見を活かし、産学連携にご活躍されていたのが印象的です。

西村さんは、私が入社して5年後には退職されましたが、後輩には非常にお優しい方で、私を含め若手の実験を褒めてくださったりアドバイスをくださったりしたことを忘れることができません。一昨年までは、年に1~2度食事をご一緒させていただいていました。その際、ゼオライトやFCC触媒関連の文献をお持ちになられ、昔話も含め色々とお話をしてくださいましたが、もうそれを聞くことができなくなったかと思うと寂しい気持ちでいっぱいです。心よりご冥福をお祈り申し上げます。

日揮触媒化成(株)営業企画グループ 白浜 雄二

《 解 説 》

多孔質アルミナの粉体合成：
両親媒性有機分子の利用と結晶化挙動の理解

木村辰雄

γ -アルミナは、工業プロセスや排ガス浄化等の産業分野で用いられる最も重要な触媒担体のひとつである。両親媒性有機分子を利用したメソポーラスアルミナの合成もいくつか報告されているが、その種類は少なく、例えば、要求に応じて孔径を制御したような一連のメソポーラスアルミナはない。我々は、溶媒揮発プロセスを経由するメソポーラス材料の合成法に着目し、噴霧乾燥プロセスを利用したメソポーラスアルミナの粉体合成を検討した。高分子系の両親媒性有機分子の分子構造を変えることで、現在までに、孔径の異なるいくつかのメソポーラスアルミナの粉体試料の合成に成功している。また、孔径によって決まるアルミナ骨格の表面曲率を考慮することで、アルミナ骨格を十分に γ 化できるだけでなく、多孔性を保持したままある程度 α 化できることを見出した。

キーワード：メソポーラス材料、両親媒性有機分子、アルミナ粉体、結晶化挙動、噴霧乾燥プロセス

1. はじめに

両親媒性有機分子を利用して合成する規則性多孔体の研究分野では、シリカやカーボンといった組成を除くと、溶媒揮発法による薄膜の合成例がほとんどである¹⁾。溶媒揮発法とは、例えば、透明な前駆溶液を基板上にコーティングすることでメソポーラス薄膜を簡便に得る方法のことを指す。コーティング直後に溶媒（主にエタノール）が速やかに揮発するので、前駆溶液の濃度が高くなった結果として、両親媒性有機分子の自己集合が誘起される。その過程で、前駆溶液中の溶解種のネットワーク形成が適切に調節できた場合のみ、構造規則性が高いメソポーラス薄膜を得ることができる。溶媒揮発法を粉体合成に適用した例もいくつか報告されているが、揮発させなければならない溶媒量が多くなってしまうので、前駆溶液中での反応性を制御することが難しい無機組成の場合は特に、規則的なメソポーラス

構造を有する粉体試料を十分に提供できる状況にないのが現状である。

メソポーラスアルミナ粉体の合成例を紹介する²⁻⁴⁾。いずれの場合も、酸性条件下でポリオキシエチレン(EO)とポリオキシプロピレン(PO)からなるトリブロック共重合体($\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$)を含む均質な前駆溶液を調製したものしかない⁵⁾。従って、精密な孔径制御の可能性や異なる構造規則性の設計等には至っておらず、両親媒性有機分子が溶液中で自己集合する性質を利用する合成法の特徴は十分に活かされていない。ただし、メソポーラス構造を保持したままアルミナ骨格を γ 相にある程度結晶化できることも示されていたため³⁾、高比表面積の触媒担体として広く利用できると思われた。しかしながら、最初の報告から10年以上が経過した現在も、種々の構造規則性を有するメソポーラスアルミナを利用した応用研究の報告例を見ることは多くない⁴⁾。我々も数種類の $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ を用いて追試を試み、ある程度は多孔化できることまでは確認したが、報告例にあるようなドライアッププロセスによる構造規則性の高いメソポーラスアルミナの合成は未だ実現できていない。

以上の背景から、再現良く前駆溶液から溶媒を除き、乾燥し、粉体試料が回収できる合成プロセスの

受理日：2020年12月3日

国立研究開発法人産業技術総合研究所（中部センター）

極限機能材料研究部門ナノポーラス材料グループ

〒463-8560 愛知県名古屋市中山区下志段味

E-mail: t-kimura@aist.go.jp

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

設計に主眼を置き、多孔質アルミナの粉体合成技術の開発を開始した。ここ数年の検討で、比表面積の大きいメソポーラスアルミナの粉体合成に成功するとともに、その実現に必要な構造モデルを提案することもできた^{6,7)}。また、非対称のブロック共重合体(ポリスチレンとポリオキシエチレンの共重合体, PS-*b*-PEO)を利用した孔径増大にも取り組み、その結果、アルミナ骨格の結晶化挙動の理解を深めることもできている^{8,9)}。本解説では、両親媒性有機分子を利用したメソポーラスアルミナの粉体合成に関して、高表面積化と高結晶化の実現に向けた取り組みを中心に紹介する。

2. 両親媒性有機分子を利用した規則性多孔体の合成

アルキルトリメチルアンモニウム (C_nTMA) や $EO_nPO_mEO_n$ 等の分子集合体を鋳型として、材料内部にナノメートルレベルの周期構造を設計する合成法のことを超分子鋳型法と呼ぶ。代表的なものには、 C_nTMA や $EO_nPO_mEO_n$ を用いて合成されたメソポーラスシリカ (MCM-41, SBA-15 等) がある^{10,11)}。しかし、超分子鋳型法で合成されるメソポーラス材料の場合、孔径が大きくなると酸化物骨格の厚みが増し、比表面積は小さくなる。そのため、触媒担体等への展開を想定する場合は、性能向上と直結する材料表面の活性サイト数と孔径で決まる反応物の拡散性を最適化するように構造設計していく必要がある。加えて、酸化物材料に結晶性が求められる用途では、結晶化に伴う比表面積の低下を抑制する精密な多孔化技術が求められる。本当の意味で機能性メソポーラス材料を合成するという見地から、我々は、多孔性を保持したまま酸化物骨格の結晶性を最大化するような高度な超分子鋳型法の開発を目指している。

一般的なメソポーラスシリカの粉体合成の場合は、溶解ケイ酸種が両親媒性有機分子と相互作用し、ケイ酸骨格が徐々に形成される過程で、有機分子集合体を取り囲むようにケイ酸種が高分子量化して沈殿(粉体試料)が回収される^{10,11)}。両親媒性有機分子を利用したメソポーラスアルミナの初期の合成例は、本紙に掲載あるいは筆者の解説記事^{12,13)}を参照されたいが、最近の報告³⁾では、高比表面積(約 $400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)の γ -アルミナ粉末の合成の可能性について言及されており、他の研究グループからも類似材料が報告さ

れている⁴⁾。我々がこれらの合成を再現できていないことは前述したが、その困難さの根拠は、前駆溶液をトレイに移して溶媒除去するドライアッププロセスが含まれているためではないかと考えている。すなわち、溶媒の揮発速度がトレイの大きさ(液面の面積)や実験室の環境(温度や湿度)等の条件に依存してしまうため、その実験を忠実に再現することができていないと考察している。

以上の経緯から、合成条件が再現できないドライアッププロセス²⁻⁴⁾の再検証を継続するよりもむしろ、メソポーラスアルミナの新しい合成法を開発した方が建設的であると判断した。また、我々は、成膜プロセスを粉体合成に拡張するための方法論(図1参照)として、噴霧乾燥プロセスを活用した。メソポーラス材料の薄膜化では、透明で均質な前駆溶液を調製し、その前駆溶液をスピンコート法等で基板上に成膜する。薄く広げた前駆溶液からは溶媒が短時間で揮発するため、前駆溶液中での無機種の反応が必要以上に進行する前に、前駆溶液が濃縮されて両親媒性有機分子の自己集合が完了する。従って、メソポーラス薄膜の合成用に最適化した透明な前駆溶液を適切な温度で噴霧乾燥するだけで、速やかに多孔質構造を有する粉体試料が回収できると考

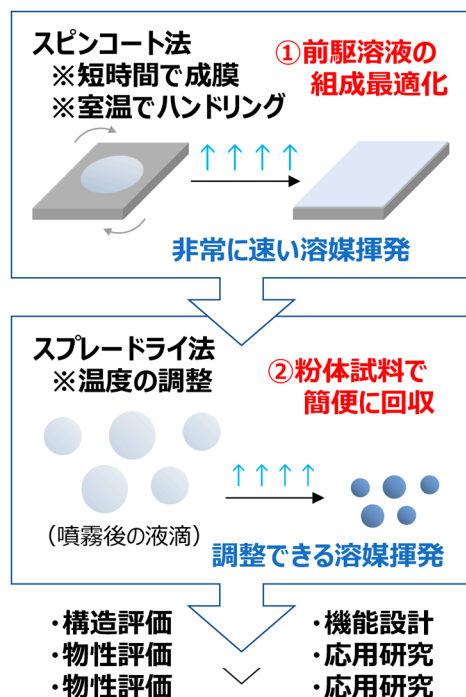


図1. 成膜プロセスを粉体合成に拡張する方法論

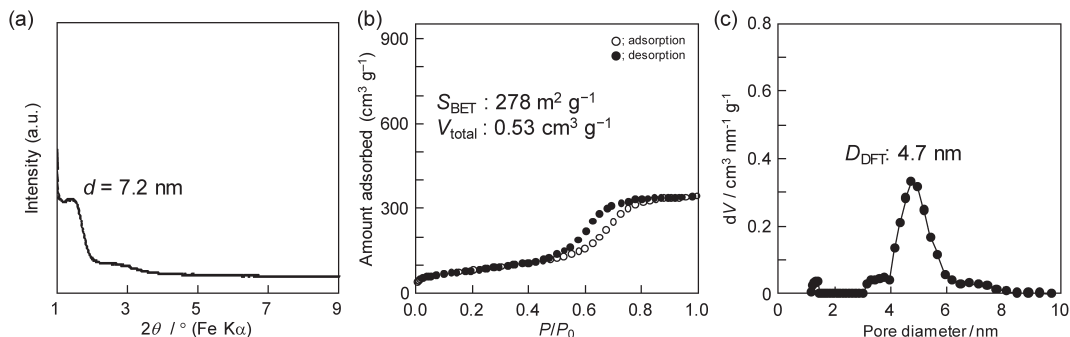


図2. $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ を用いて合成したメソポーラスアルミナ粉体(400℃焼成)の(a) XRDパターン, (b) 窒素吸着等温線, および(c) 孔径分布曲線⁶⁾ ©2018, American Chemical Society

えた。そして、前駆溶液の組成最適化が成膜プロセスだけで迅速に完結でき、粉体合成を実現するまでの作業時間が大幅に短縮されることも期待した。

3. 両親媒性有機分子を利用した多孔質アルミナの粉体合成

3.1 高表面積化を実現する構造モデルの提案

構造規則性が高いメソポーラスアルミナ薄膜の報告例^{14,15)}を参考に、前駆溶液を調製する条件を再検証し、噴霧乾燥により粉体試料を合成した⁶⁾。濃塩酸を含むエタノール(EtOH)溶液に、激しく攪拌しながら、アルミニウム n -ブトキシド($\text{Al}(\text{On-C}_4\text{H}_9)_3$)を添加した。所定の時間、アルミニウム源の加水分解反応を進行させた後に、 $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ 系の両親媒性有機分子(例えば、Pluronic P123: $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)を溶解したEtOH溶液と混合し、透明な前駆溶液を得た。調製した前駆溶液を噴霧乾燥(170℃)することで粉体試料を回収した。構造規則性や多孔性を評価するために、400℃焼成後の試料について、粉末X線回折(XRD)測定、窒素吸着測定等の各種分析を行った(図2参照)。例えば、窒素吸着測定から、平均直径4.7 nmの比較的尺寸の揃ったメソ孔の存在を確認した。比表面積は $280 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度と比較的低い値だったが、噴霧乾燥で得られる粉体試料の比表面積は小さくなる傾向があり¹⁶⁾、我々は、その原因は、噴霧乾燥に特徴的な球状粒子が生成する過程で均一メソ孔が幾何学的に最密充填できないためと予想した(図3上段参照)。なお、透過型電子顕微鏡(TEM)観察から、粒子全体に均一なメソ孔が導入されたように見えるが、窒素吸着測定により算出した多孔性も十分に考慮し、粒子全体にメソ孔が導

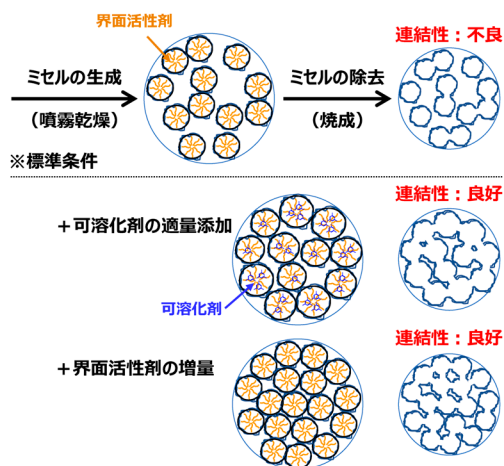


図3. 球状メソ孔の適度な孔径増大による連結性の向上と高比表面積化⁷⁾ ©2019, The Royal Society of Chemistry

入されたかを結論する必要がある。

他方、 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ を用いて合成したメソポーラスアルミナの平均孔径が5 nm未満と見積られたため、孔径の増大によるターゲット分子の拡散性の向上を目指し、可溶化剤として機能することが知られている1,3,5-トリメチルベンゼン(1,3,5-TMB)および1,3,5-トリイソプロピルベンゼン(1,3,5-TIPBz)を添加した合成も行った⁶⁾。種々の検討を重ねた結果、例えば1,3,5-TIPBzを適量添加すると、比表面積が2倍程度(約 $540 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)に増大することを見出した(図4参照)。特徴的な結果だけを説明すると、孔径分布曲線から明らかなように、孔径約3 nmに相当する新たなメソ孔の生成が確認されている。有機助剤の添加が球状メソ孔を僅かに増大させ、隣接する

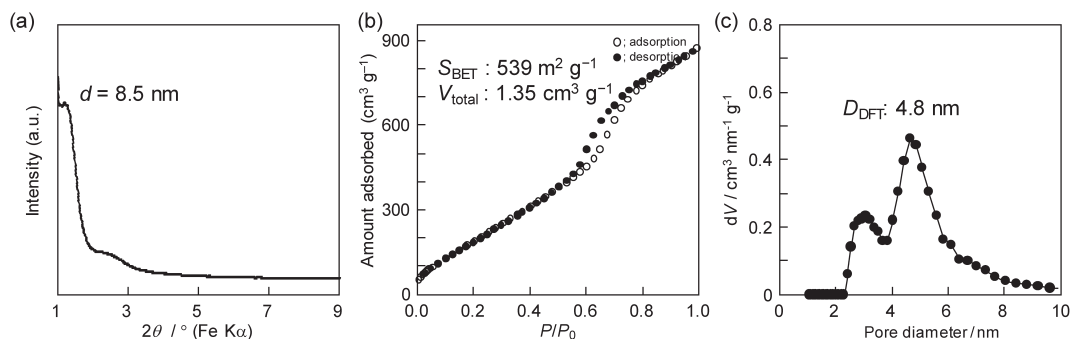


図4. $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (1,3,5-TIPBzを添加した場合)を用いて合成したメソポーラスアルミナ粉体 (400℃焼成) の (a) XRDパターン, (b) 窒素吸着等温線, および (c) 孔径分布曲線⁶⁾ ©2018, American Chemical Society

球状メソ孔の距離が縮まった結果, 新たな連結孔が形成すると考察した(図3中段参照)。また, この結論は, 界面活性剤の添加量を増やすだけでも球状ミセルの数が増え, 隣接する距離が縮まり, 球状メソ孔の連結性が改善, 比表面積が $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度にまで増大できたこと(図3下段参照)からも裏付けられている⁷⁾。

3.2 大孔径化への取り組みとアルミナ骨格の結晶化挙動の理解

前章で説明した通り, $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ を利用した合成では, 可溶化剤を添加しても孔径の顕著な増大が認められなかったため, より大きな自己集合体を形成する非対称型のジブロック共重合体(例えば, ポリスチレン-ポリオキシエチレンジブロック共重合体: $\text{PS-}b\text{-PEO}$)を用いた合成法も検討した^{8,9)}。溶液中での $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ の自己集合挙動を考えると, 親水部であるEOユニットがシェル構造になるようミセルを形成させるためには, 疎水部であるPOユニットが折れ曲がらなければならない(図5左参照)。非対称の分子構造を有する $\text{PS-}b\text{-PEO}$ がミセルを形成する場合は, 疎水部が折れ曲がる必要がないため, より大きなミセルを形成すると考えられる(図5右参照)。

この場合も, $\text{PS-}b\text{-PEO}$ を用いた規則性の高い多孔質アルミナ薄膜の報告例があったため¹⁷⁾, その追試から開始し, 前駆溶液の組成最適化が終了したと判断した時点で噴霧乾燥プロセスへと適用した。使用した $\text{PS-}b\text{-PEO}$ の各ブロックの分子量で表記するが, 35000- b -17000を用いた場合を例に説明すると⁹⁾, 孔径を均質化するためにテトラヒドロフラン (THF)/EtOH比を最適化した後に, アルミニウム源である

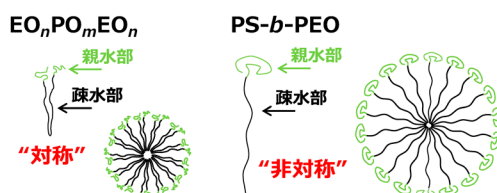


図5. $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ および $\text{PS-}b\text{-PEO}$ が形成する自己集合体と疎水部の相違

塩化アルミニウム (AlCl_3) 量を減らす等した結果, 噴霧乾燥によって比較的均質なナノ空間が導入されたアルミナ粉体を回収できた。例えば, 粒子表面全体にナノ空間が存在している様子を走査型電子顕微鏡 (SEM) により観察し, TEM観察で平均直径が40 nm程度の球状空間が粒子全体に存在していることを確認した(図6参照)。SEM観察からも孔径を類推することは可能だが, SEM観察で孔径 (=最大直径) を正確に評価することは簡単ではなく, 参考程度の数値と考えることをお勧めする。また, 孔径の増大に伴いアルミナ骨格の厚みが増した結果, 比表面積は $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 程度となったが, 孔径の増大によりナノ空間の容積は $1.27 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ にも達した。加えて, アルミナ骨格の内部にPEOユニットが挿入されて小さなメソ孔が形成することもあるため, 比表面積の解釈にも十分な注意が必要だろう。

$\text{PS-}b\text{-PEO}$ の分子集合体を利用したアルミナの多孔化に関しては, 孔径はPSユニットの分子量に支配されやすい傾向が見られており, 例えば, 58500- b -37000を用いた合成では, 孔径200 nm前後 (SEMとTEMにより総合的に評価) の多孔質アルミナが得られた(図7参照)⁸⁾。従って, 前駆溶液中で均質に

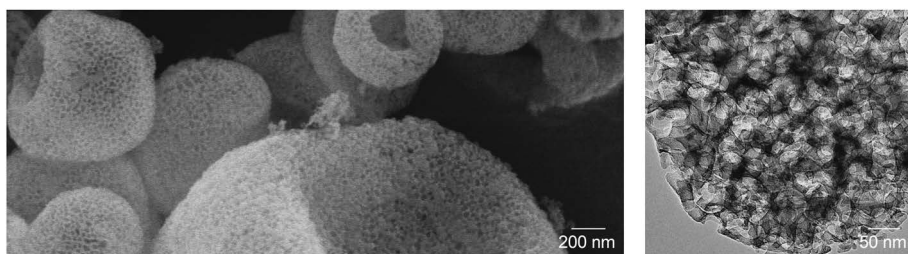


図6. 35000-*b*-17000の分子集合体を鋳型として合成された多孔質アルミナ粉体(400℃焼成)の(左)SEMおよび(右)TEMによる観察結果

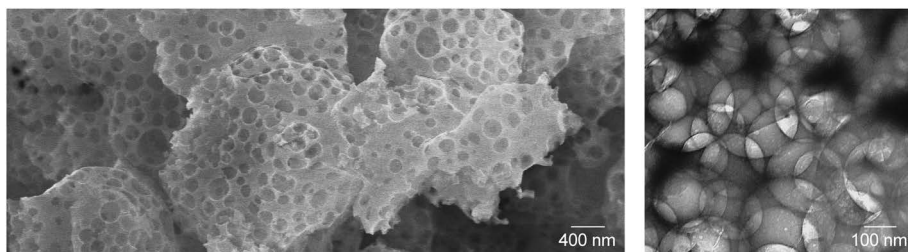


図7. 58500-*b*-37000の分子集合体を鋳型として合成された多孔質アルミナ粉体(400℃焼成)の(左)SEMおよび(右)TEMによる観察結果

溶解するような適切なPSユニットとPEOユニットの比となっている分子構造のPS-*b*-PEOを用いれば、PSユニットの分子量に依存した孔径制御が実現できることを意味している。他方、前述の35000-*b*-17000を用いた多孔質アルミナの合成でも、可溶化剤としてポリスチレンのホモポリマー(*h*-PS)を適量添加することで、その孔径が1.5倍程度にまで増大することも確認したため⁹⁾、これらの手法を組み合わせれば、PSユニットの分子量に依存した段階的な孔径制御と*h*-PSの添加量による連続的な孔径増大も実現できるだろう。

3.3 アルミナ骨格の結晶化挙動の理解

孔径の異なる数種類の多孔質アルミナの粉体試料が合成できたため、多孔質アルミナ前駆物質を400℃から1000℃(昇温速度: 2℃ min⁻¹)の範囲で焼成し、表面曲率や厚みの異なるアルミナ骨格の結晶化挙動とナノメートルレベルの構造規則性や多孔性との相関を調査した^{6,8,9)}。また、アルミナ骨格を高温相である α 相に転移させるために1300℃でも焼成した。高角度領域のXRD測定で焼成過程に於ける酸化物骨格の結晶化挙動と結晶構造を同定した。また、TEM観察により多孔質構造の存在を確認するとともに、XRD測定、SEM観察、並びに窒素吸着

測定も行い、両親媒性有機分子の自己集合により付与した多孔質構造に関する情報や焼成温度と多孔性との相関は総合的に判断した。

EO₂₀PO₇₀EO₂₀を用いて合成したメソポーラスアルミナ(孔径: 約5 nm)の場合から説明していく。例えば、1,3,5-TMBを添加した場合に得られた試料の場合(図8参照)、700℃焼成した試料のアルミナ骨格はまだ非晶質だが、850℃焼成した試料では γ 相への結晶化が開始していた。XRD測定により、比較的高温(例えば850℃)で焼成した試料でも、低角度領域に回折ピークが存在しており、多孔性(構造規則性)を保持したままある程度は結晶化できることを確認した。ただし、それ以上の焼成温度、例えば1000℃では、アルミナ骨格の γ 相への結晶化度は高くなったが、構造規則性は完全に崩壊していた。構造規則性が崩壊した後は、 α 相への相転移も確認された。焼成温度の上昇に伴い、アルミナ骨格が収縮、更には γ 相へと結晶化するため、アルミナ骨格の密度が増して比表面積は徐々に減少した。例えば、多孔質構造が保持されていた850℃焼成した試料の比表面積は300 m² g⁻¹前後の値を維持したが、1000℃焼成した試料では、多孔質構造が崩壊した結果、比表面積も50 m² g⁻¹程度にまで大きく減少

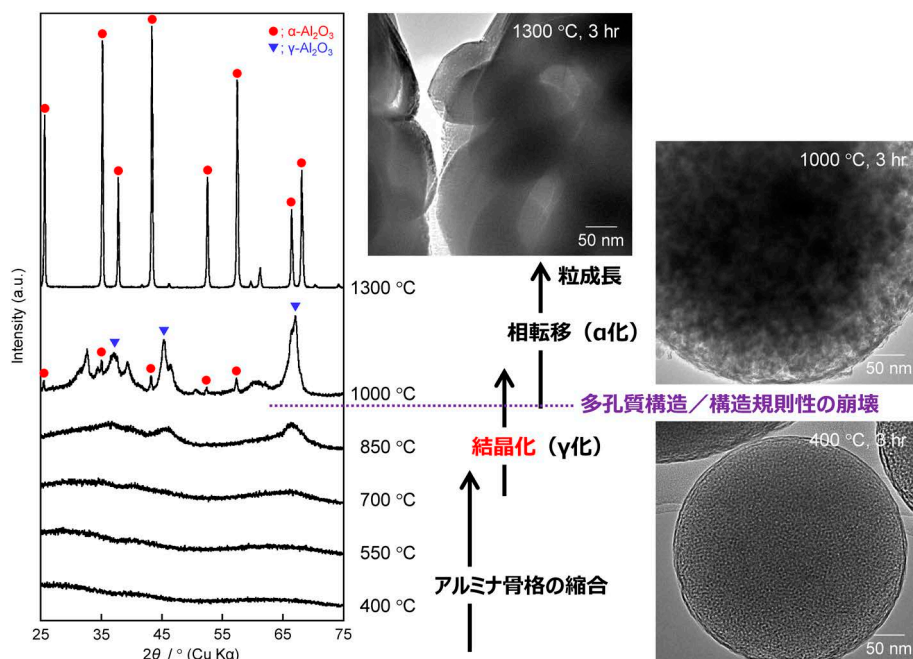


図8. $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ (1,3,5-TMBを添加)を用いて合成した多孔質アルミナ粉体：焼成温度による多孔質構造の変化：(左) XRDパターン, (右) TEM観察 ©2019, The Royal Society of Chemistry

していた。

次に35000-*b*-17000を用いて合成した多孔質アルミナ(孔径：約40 nm)の場合(図9参照)を説明する。アルミナ骨格が厚くなったため、焼成温度を高くしても、少なくとも1000℃までは、比表面積は徐々に減少するだけだった⁹⁾。35000-*b*-17000の自己集合体が形成されたことに由来する多孔質構造に着目してTEM観察を行うと、焼成温度の上昇とともに、アルミナ骨格が徐々に収縮し、それに伴って平均孔径は小さくなった。例えば、1000℃焼成後、平均孔径が20 nm前後にまで収縮していた。ただし、焼成時間が3時間程度では、多孔質構造の崩壊はそれほど進行せず、 α 相への相転移もほとんど確認されることはなかった。しかし、焼成時間を延長すると多孔質構造が崩壊している箇所も混在し始めた。従って、平均孔径が40 nm程度の多孔質アルミナに関しては、1000℃程度が γ 相の結晶化度を最大にする境界温度であると推察される。また、孔径分布等を丁寧に確認しながら、比表面積の変化についても議論した結果、850℃より高温で焼成した試料では、PEOユニットが挿入されて生成した小さなメソ孔がアルミナ骨格の収縮によってほぼ消失し、850℃

あるいは1000℃で焼成した多孔質アルミナ粉体の比表面積はそれぞれ165 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ および約95 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ と見積もられた。

以上の結晶化挙動は、アルミナ骨格の表面曲率の相違で説明できる⁸⁾。アルミナ骨格の表面曲率が大きい(孔径が小さい)と収縮等によりアルミナ骨格の表面近傍の密度がより高い状態になると考えられる。この制約が、孔径が小さい場合に結晶化が阻害される要因となる⁶⁾。孔径が小さい場合でも、高温で焼成した後に構造規則性が崩壊すれば、この制約がなくなるため、より結晶化しやすい環境へと変化する(図8参照)。ナノメートルレベルの構造規則性が崩壊した後に、 γ 相の結晶化度が大きくなったこと、更には部分的に α 相への相転移が確認されたこととも関係がある。逆に、アルミナ骨格の表面曲率が小さい(孔径が大きい)とこの制約は緩和されると考えるのが妥当である⁹⁾。ただし、多孔質構造が保持されている限りは、アルミナ骨格の内部のみで結晶化が進行するため、その厚みによって結晶成長あるいは相転移が制限される。その結果、平均孔径が40 nm程度の多孔質アルミナの場合、焼成温度の上昇とともに γ 相の結晶化度は増大したが、1000℃焼

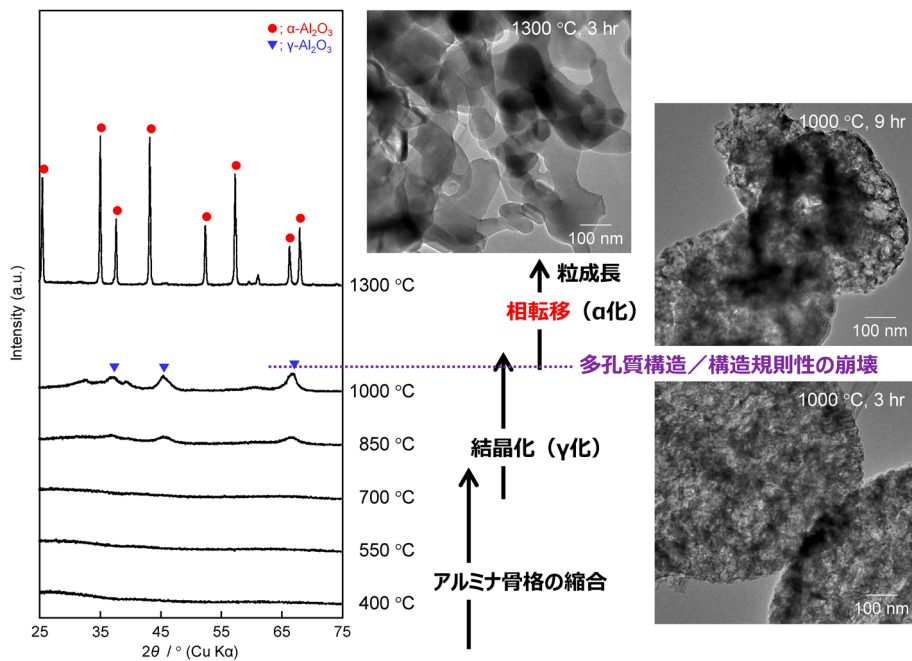


図9. 35000-b-17000を用いて合成した多孔質アルミナ粉体：焼成温度による多孔質構造の変化：(左) XRD パターン、(右) TEM 観察 ©2019, The Royal Society of Chemistry

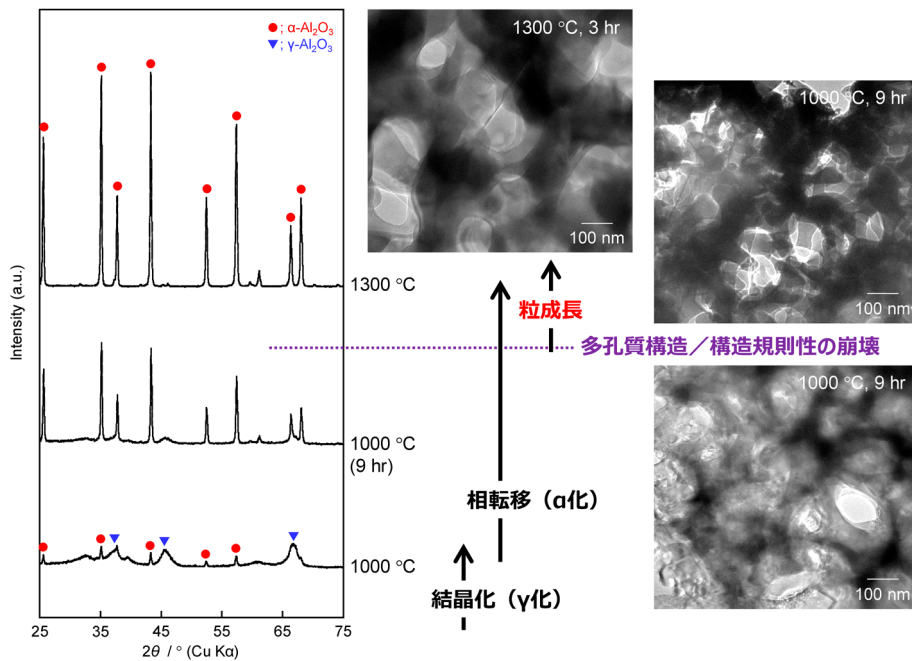


図10. 58500-b-37000を用いて合成した多孔質アルミナ粉体：焼成温度による多孔質構造の変化：(左) XRD パターン、(右) TEM 観察 ©2019, The Royal Society of Chemistry

成でも α 相への相転移が制限されたのだろう(図9参照)。

アルミナ骨格の表面曲率を用いた結晶化挙動の理解を拡張すると、例えば、更に大きな直径のナノ空間を有する多孔質アルミナであれば、多孔質構造を保持したままでより結晶化度の高い多孔質アルミナを得ることができるということになる。そこで、孔径が200 nm前後の多孔質アルミナに関しては、高温域を中心に、その結晶化挙動を調査した(図10参照)。表面曲率が非常に小さいため、予想通り、多孔質構造を保持したまま、アルミナ骨格の γ 化だけでなく、 α 相への相転移が実現できることを見出した⁸⁾。アルミナ骨格が更に厚くなっていることを反映して、この場合は、1000℃焼成で、多孔質構造を保持したまま、 α 相への相転移が開始していた。焼成時間を延長すると、多孔質構造を保持したままで、 α 化が更に進行し、現時点では、 α 化率60%かつ比表面積が $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 超の多孔質アルミナの合成に成功している。以上、表面曲率(≒孔径)とアルミナ骨格の結晶化挙動の関係が明らかになりつつある。種々の孔径を有するより多くの多孔質アルミナが合成できれば、より詳細な結晶化挙動としての理解が深まり、各種多孔質酸化物の設計指針となるだろう。

4. おわりに

両親媒性有機分子が自己集合する性質を利用して各種多孔質アルミナの粉体合成を実現した。本研究を通じて、孔径で特徴は異なるが、孔径が小さいメソポーラスアルミナは世界最高レベルの比表面積を示すこと、孔径が大きくなると多孔質構造を保持したままで高い結晶化度が実現できること等を明らかにしてきた。また、本研究が提案する溶媒揮発法による薄膜合成(コーティング)技術を基盤とした粉体合成(噴霧乾燥)技術が汎用化できれば(図1参照)、孔径制御技術の精度も上がり、他の無機系酸化物への展開も可能になってくるだろう。そして、超分子鋳型法で合成する多様な粉体試料が提供されるようになれば、反応サイト数を多くするあるいはターゲット分子の拡散性を良くする触媒担体あるいは触

媒材料としての応用可能性の調査への道も開かれてくる。現在、触媒成分を導入した試料の調製並びに酸化物担体の表面とターゲット分子の相互作用に関する理解等も進めているが¹⁸⁾、表面特性を評価した結果としては、水蒸気吸着測定から、アルミナ骨格がより縮合するとあるいは γ 相への結晶化が進行するとその表面は親水的から疎水的に変化することが確認できている。加えて、結晶化後のアルミナ骨格の結晶相が γ 相なのか α 相なのかでも対象とする触媒反応が変わってくるため、多孔性や結晶性、更にはその結晶相を自在に設計できるようにしようとする本研究のような取り組みの意義は大きいと確信している。

参考文献

- 1) T. Kimura, *Chem. Rec.*, **16**, 445 (2016).
- 2) K. Niesz, P. Yang, G. A. Somorjai, *Chem. Commun.*, **15**, 1986 (2005).
- 3) Q. Yuan, A.-X. Yin, C. Luo, L.-D. Sun, Y.-W. Zhang, W.-T. Duan, H.-C. Liu, C.-H. Yan, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 3465 (2008).
- 4) Z. Zhang, Y. Zhu, H. Asakura, B. Zhang, J. Zhang, M. Zhou, Y. Han, T. Tanaka, A. Wang, T. Zhang, N. Yan, *Nature Commun.*, **8**, #16100 (2017).
- 5) X. Xu, S. K. Megarajan, Y. Zhang, H. Jiang, *Chem. Mater.*, **32**, 3 (2020).
- 6) H. Maruoka, A. Tomita, L. Zheng, T. Kimura, *Langmuir*, **34**, 13781 (2018).
- 7) H. Maruoka, T. Kimura, *New J. Chem.*, **43**, 7269 (2019).
- 8) T. Kimura, H. Maruoka, *Chem. Commun.*, **55**, 10003 (2019).
- 9) H. Maruoka, T. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **92**, 1859 (2019).
- 10) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
- 11) D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, **279**, 548 (1998).
- 12) 矢田光徳, 木島 剛, *ゼオライト*, **14**, 104 (1997).
- 13) 木村辰雄, 黒田一幸, *化学工業*, **50**, 1 (1999).
- 14) X. Jiang, H. Oveis, Y. Nemoto, N. Suzuki, K. C.-W. Wu, Y. Yamauchi, *Dalton Trans.*, **40**, 10851 (2011).
- 15) H. Oveis, X. Jiang, M. Imura, Y. Nemoto, Y. Sakamoto, Y. Yamauchi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 7410 (2011).
- 16) T. Kimura, Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, **8**, 160 (2013).
- 17) X. Jiang, N. Suzuki, B. P. Bastakoti, K. C.-W. Wu, Y. Yamauchi, *Chem. Asian J.*, **7**, 1713 (2012).
- 18) R. Wakabayashi, A. Tomita, T. Kimura, *J. Hazardous Mater.*, **398**, #122791 (2020).

Synthesis of Porous Alumina Powders: Utilization of Amphiphilic Organic Molecules and Understanding of Crystallization Behavior

Tatsuo Kimura

Innovative Functional Materials Research Institute,
National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

γ -Alumina is one of the most important catalyst supports utilized in industrial fields such as industrial processes and exhaust gas purification. The synthesis of mesoporous alumina has been reported using amphiphilic organic molecules, but the kind of mesoporous alumina is few and for example there is no series of mesoporous alumina with the pore size controlled on demand. We focused on a synthetic method of mesoporous powders through the evaporation-induced self-assembly process and then investigated that of mesoporous alumina powders by using the spray-drying process. We have so far succeeded in synthesizing several powder samples of mesoporous alumina with different pore sizes by changing the molecular structure of polymeric amphiphilic organic molecules. Thus, we also found that alumina frameworks can be fully crystallized not only to its γ -phase but also to α -phase to some extent while maintaining the porosity, which can be understood by considering the surface curvature of alumina frameworks that was defined by the pore diameter.

Key words: mesoporous material, amphiphilic organic molecule, alumina powders, crystallization behavior, spray-dry process

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 解 説 》

Cu-AFXゼオライト上でのアンモニア脱硝メカニズム

窪田博愛・鳥屋尾 隆・清水研一

NH₃を還元剤とするNO_xの選択還元反応(NH₃-SCR)が大型ディーゼル車用尿素脱硝システムのコア技術として実用化されている。触媒化学分野における近年のホットトピックスは、Cu-CHA等の小細孔ゼオライトにCuをイオン交換させた触媒の高いNH₃-SCR性能や高耐久性を理解するための基礎研究である。本稿では小細孔ゼオライト系Cu触媒の例としてCuイオン交換AFXゼオライト(Cu-AFX)を用いて、NH₃-SCRの反応機構を各種*in situ*分光法によって研究した成果を述べる。本系は、Cu²⁺に配位したNH₃がNOと反応して、Cu²⁺のCu⁺への還元に伴うN₂とH⁺の生成(還元素過程)、Cu⁺とO₂とH⁺からのCu²⁺と水の生成(再酸化素過程)の2段階の素過程を繰り返して進行する。活性種はCuイオンであり、ゼオライトの役割はCu²⁺/Cu⁺イオン、および、中間生成物であるプロトンのイオン交換サイトを提供することであると結論した。

キーワード：NO_x選択還元，ディーゼル脱硝，反応機構，銅イオン交換ゼオライト

1. はじめに

Cu-CHAを触媒に用いたNH₃を還元剤とするNO_xの選択還元反応(NH₃-SCR)が大型ディーゼル車の脱硝システムに搭載されている¹⁾。NH₃-SCR用のCuゼオライト触媒の高いNH₃-SCR性能を理解するためには、分子レベルでの反応機構の知見が必須である。Cuゼオライト上でのNH₃-SCR機構の研究は40年以上の歴史^{2,3)}があるが、最近のトピックスはCu-CHA等の小細孔ゼオライト触媒の利用^{1,4)}と*in situ*分光を用いた活性種の動的挙動の直接観察^{5,6)}である。Cuゼオライト上でのNH₃-SCR反応機構に関する既報論文¹⁻⁷⁾より、以下2点の結論が得られている。(1) Cuイオンが活性サイトである。(2) Cu²⁺からCu⁺への還元、Cu⁺からCu²⁺への再酸化のサイクルで触媒反応が進行する。Cu²⁺/Cu⁺のredoxが特に重要視されているが、*in situ*分光法を用いた反応条件下でのCu種の酸化還元挙動を生成ガス分析とあわせて計測した例は少ない。また、NH₃-SCR反応中(定常条件)と非定常条件(Cu²⁺/Cu⁺のredox過渡

反応)でのCuの酸化状態の両面から反応機構を検討した例も少ない。従って、反応機構の詳細や律速段階に関する議論は意見が別れている。当グループは各種*in situ*分光法と計算科学を用いて小細孔ゼオライト系触媒によるNH₃-SCRの反応機構を研究してきた⁸⁻¹¹⁾。本解説では、小細孔ゼオライト1つであるAFX¹²⁾にCuイオンを交換した触媒(Cu-AFX)^{13,14)}を例に、各種*in situ*分光法を用いたNH₃-SCRの反応機構研究を紹介する。具体的には、X線吸収分光、紫外可視分光(UV-vis)、赤外分光(IR)の測定を加熱ガス流通条件(*in situ*)で実施し、NH₃-SCRの定常条件および各素過程(非定常条件)でのCuの酸化状態を測定した。非定常条件における吸着分子、生成ガスの時間変化の測定とあわせて、反応機構、Cuやゼオライトの役割、律速段階に関して考察する。

2. NH₃-SCR反応中のCuの状態の定量解析

銅イオン交換ゼオライト触媒(Cu-AFX, Si/Al=5.3, Cu/Al=0.25)はCu(NO₃)₂を用いたイオン交換法により調製した(600℃焼成)。Cu K-edge XANES(透過法)はSPring-8のビームラインBL14B2にて測定した。100–400℃に加熱した*in situ*セル中に入れた触媒(3.8 mg)に反応ガス(NO, NH₃=1000 ppm, O₂=10%, He=balance, 1000 mL/min)を流通させて測定したスペクトルを図1Aに示す。一方で、構造既知

受理日：2020年12月4日

北海道大学触媒科学研究所

〒001-0021 北海道札幌市北区北21条西10丁目

E-mail: kshimizu@cat.hokudai.ac.jp

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

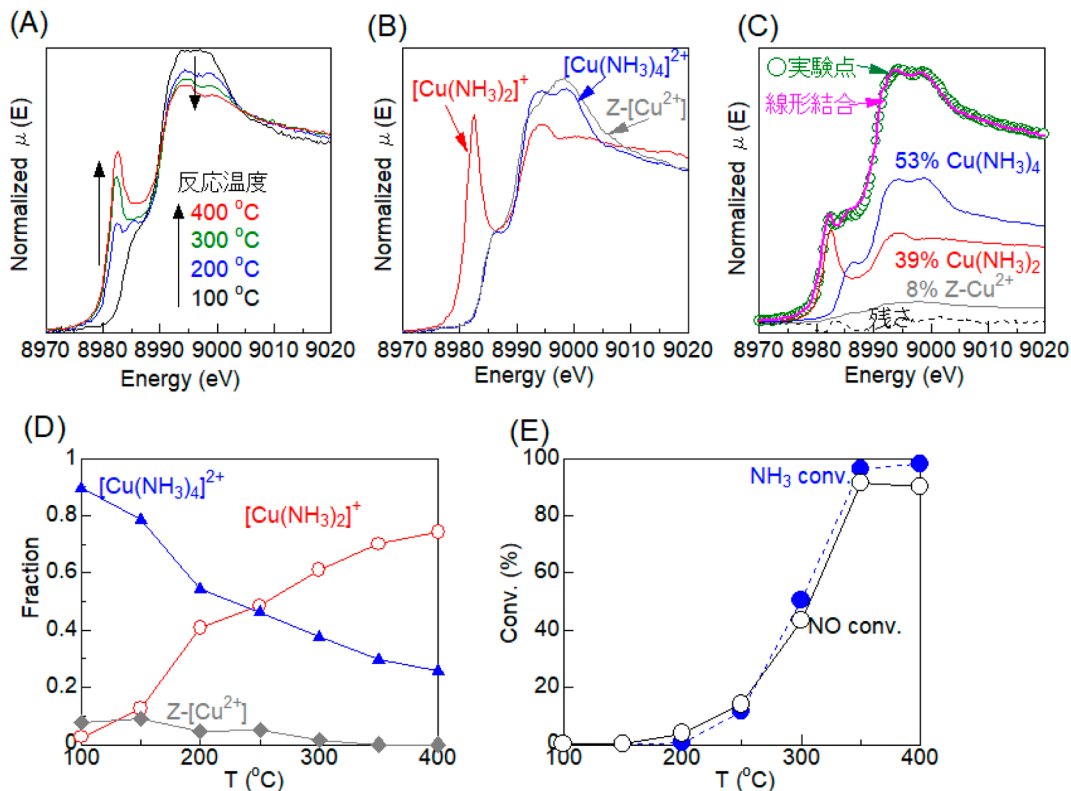


図1. (A) NH₃-SCR反応中のCu-AFXの*in situ* XANES, (B) 標準物質のXANES, (C) 線形結合フィッティング例, (D) 各反応温度における各Cu種の割合, (E) XANES測定と同一条件のNH₃-SCRにおける転化率

の参照試料を調製してXANESを測定した。図1B中の、Z- $[\text{Cu}^{2+}]$ は10% O₂流通条件下(200℃)のCu-AFXのスペクトル(Z: zeolite framework), $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ は硫酸テトラアミン銅(II)水和物(0.614 g, 2.4×10^{-3} mmol)の水溶液(50 mL)に10% NH₃(aq)を0.15 mL滴下した溶液のスペクトル, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ は上記 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液50 mLにヒドラジンを0.03 mL滴下した溶液のスペクトルである。NH₃-SCR反応中(100–400℃)のCu-AFXの*in situ* XANESスペクトルは複数のCu錯体のスペクトルの重ね合わせであるため、構造既知の参照試料のXANESを用いた線形結合フィッティングにより各Cu錯体の割合を見積もった。線形結合フィッティングの例(図1C)に示すように、実験値はシミュレーション値とよく一致したことから、本解析で各Cu錯体の割合を定量的に見積もることができる。この解析により、各反応温度における各Cu種の割合が図1Dのように決定された。低温(100℃)では、97%のCuは Cu^{2+} 種(Z- $[\text{Cu}^{2+}]$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$)であり、 Cu^+ 種

($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$)の割合は3%であった。反応温度が高いほど、 Cu^+ 種の割合が増加(Cu^{2+} 種の割合が減少)し、250℃では Cu^+ 種と Cu^{2+} 種が同程度の割合(約50%)に達する。300℃以上では Cu^+ 種の方が Cu^{2+} 種よりも多い。後述する反応機構を考慮すると、この結果は、低温(100℃)では $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ 種のNOによる還元($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ の生成)が律速であり、温度が高いほど、還元・再酸化の速度が拮抗し、300℃以上では $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ の再酸化が律速であることを示している。但し、酸化還元型の触媒反応の定常状態の*in situ*分光の結果から速度論的な解釈を引き出すためには、酸素(10%)に対して希薄な反応物(NOとNH₃は1000 ppm)の転化率にも注意する必要がある。同一条件で測定したNOとNH₃の転化率を図1Eに示す。300℃以下のNOとNH₃の転化率は60%以下であることから、図1Dに示す Cu^+ 種と Cu^{2+} 種の割合は反応分子が十分供給されたNH₃-SCR反応条件におけるCuの状態を反映している。350℃以上で $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ の割合が温度に対して頭打ちの

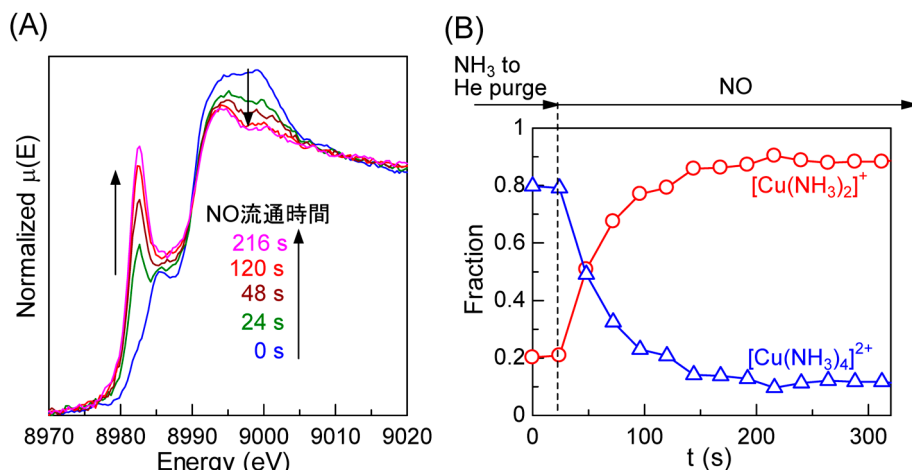


図2. (A) NH₃吸着後のCu-AFXに0.1% NOを流通させた時(200℃)の*in situ* XANESの時間変化と, (B) その解析結果

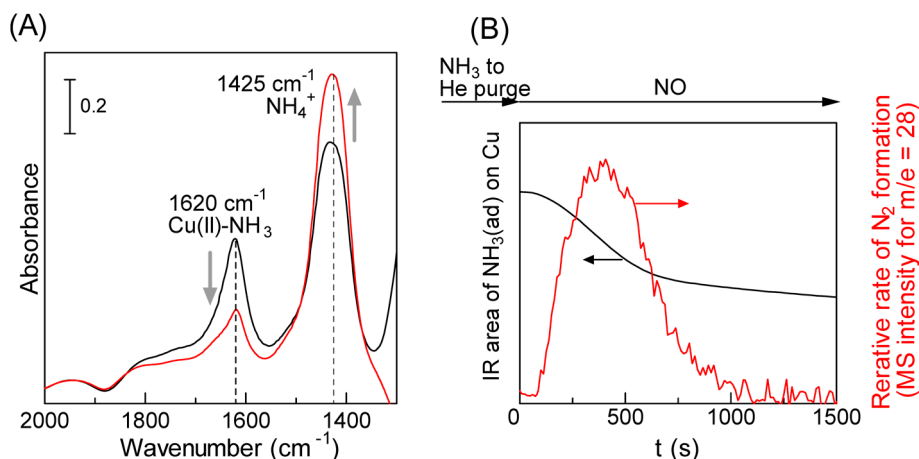


図3. (A) NH₃吸着後のCu-AFXに0.1% NOを流通させた時(200℃)の*in situ* IRスペクトルの変化, (B) Cu上のNH₃種のIR強度および出口の質量分析で計測したN₂生成速度の経時変化

傾向を示すのは、NOとNH₃の転化率が高すぎるため、つまり還元剤の濃度が希薄すぎるためである。

3. NH₃-SCR反応の還元過程の観測

前章では、NH₃-SCR反応中(定常状態)の*in situ*分光の結果から還元過程($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$)、酸化過程($\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$)の相対的な速度の温度変化を考察した。次に、非酸素条件(200℃)において還元過程だけを過渡的に進行させた場合のCu種の酸化状態を各種*in situ*分光法により計測した。はじめに、酸化処理後のCu-AFXにNH₃を吸着させた。その後、0.1% NOを流通させた時の*in situ* XANESの時間変化とその

解析結果を図2に示す。後述する*in situ* IRにより、NH₃吸着後の試料にはCu²⁺に吸着したNH₃が存在している。この試料にNOを流通させると、[Cu(NH₃)₄]²⁺種の還元($\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$)が進行し、200 s後には80%以上のCu種が[Cu(NH₃)₂]⁺種であった。

同様の操作を加熱、ガス流通条件での*in situ* IR(透過法)を用いて行った結果を図3に示す。Cu²⁺サイトに配位したNH₃のピーク強度がNO流通によって低下した。IRセルを通過したガスの一部をT字の流路により質量分析器に採取し、気相生成物の同時分析を行った。Cu²⁺上のNH₃のIRピーク強度の減少とほぼ同時期にN₂生成が観測されたことがか

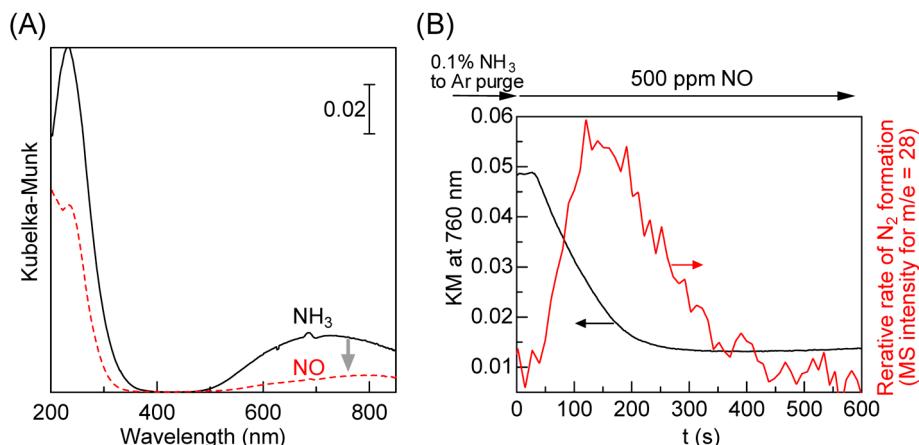


図4. (A) NH_3 吸着後のCu-AFXに0.1% NO を流通させた時(200℃)の *in situ* UV-vis スペクトルの変化と、(B) Cu^{2+} 種のd-dバンド(760 nm)強度および出口の質量分析で計測した N_2 生成速度の経時変化

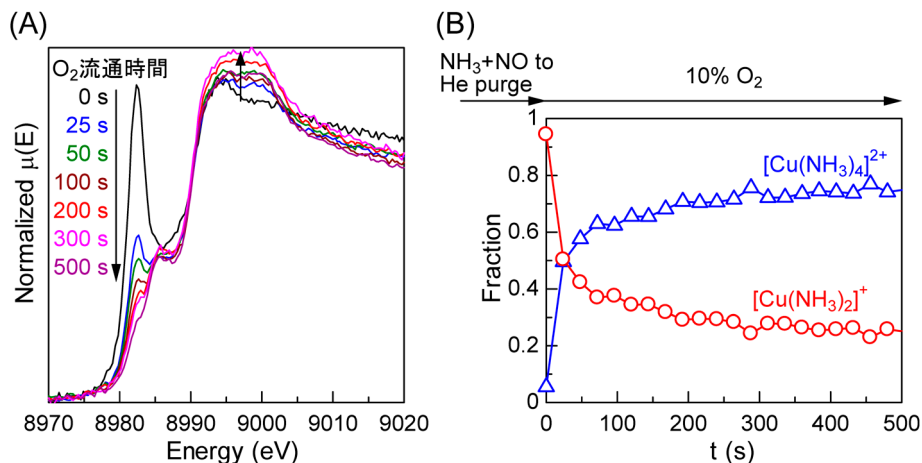


図5. (A) 0.1% NH_3 + 0.1% NO 流通(200℃)後、10% O_2 流通時(再酸化過程, 200℃)の *in situ* XANES の時間変化、(B) とその解析結果

ら、 Cu^{2+} 上の NH_3 が NO と反応して N_2 が生成する経路が実験的に示された。一方、IRスペクトル(図3A)において NO の導入に伴う NH_4^+ (プロトン酸点上の NH_3)のピーク強度が増加したことから、反応に伴いプロトン酸点が生成することが示唆された。

同様の操作を加熱、ガス流通条件での *in situ* UV-vis (拡散反射法)を用いて行った結果を図4に示す。酸化前処理後のCu-AFXの *in situ* UV-vis には Cu^{2+} イオンのd-d遷移に起因する760 nm付近の吸収が観測された。還元側の素過程を検討するために、200℃で触媒中の Cu^{2+} に NH_3 を吸着させた後、その Cu^{2+} - NH_3 錯体を NO と反応させた時の Cu^{2+} 量(760 nmのUV-

vis強度)と N_2 生成速度(質量分析)の時間変化を計測した結果を図4Bに示す。 Cu^{2+} の還元と N_2 生成が同時に観測された。以上、3種類の *in situ* 分光測定結果より、 Cu^{2+} に配位した NH_3 が NO と反応すると、 Cu^{2+} の Cu^+ への還元に伴い N_2 とプロトン酸点が生成すること(還元素過程)が結論された。

4. 再酸化素過程の観測

還元素過程により触媒中の Cu^{2+} が Cu^+ となった後に、 O_2 と反応して Cu^+ が Cu^{2+} に再酸化される過程のXANESを200℃で測定した(図5)。 Cu^+ 種、 Cu^{2+} 種の割合を O_2 流通時間に対してプロットした

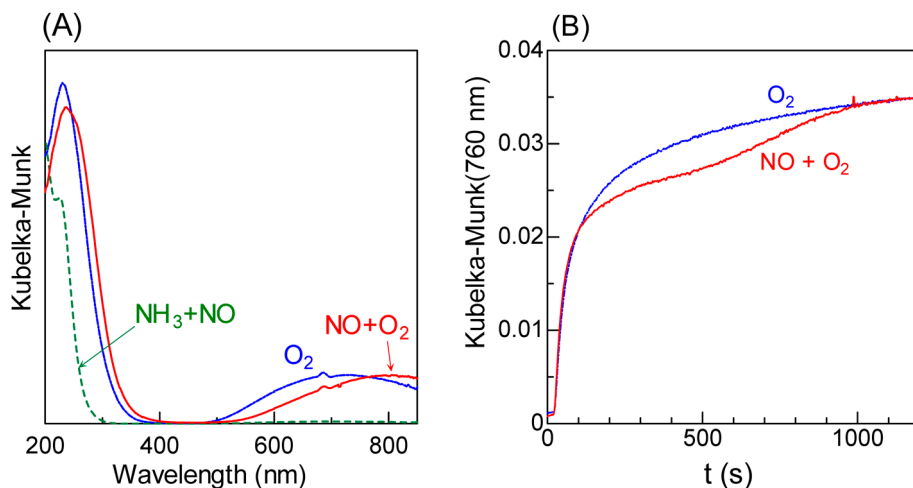


図6. (A) 0.1% NH_3 + 0.1% NO 流通 (200°C) 後, 10% O_2 または 500 ppm NO + 10% O_2 の流通時の *in situ* UV-vis スペクトル, (B) Cu^{2+} 種の d-d バンド (760 nm) 強度の経時変化

ところ (図5B), 速やかに Cu^+ 種が Cu^{2+} 種に再酸化されることが定量的に示された。2種類の酸化ガス (O_2 , $\text{NO} + \text{O}_2$) を用いて同じ試験を *in situ* UV-vis で検討した (図6)。 O_2 , $\text{NO} + \text{O}_2$ どちらの場合も, Cu^+ の再酸化に伴う Cu^{2+} のピーク強度の増加が観測され, 初期の傾き (初速度) は同程度であった。この結果は, NO は再酸化過程を促進せず, 酸素が Cu^+ を酸化することを示唆する。なお, O_2 を用いた再酸化過程の気相生成物を質量分析器にて測定したところ, N_2 の生成は確認されず, 水のみが生成物として観測された。 Cu^+ と O_2 とプロトンから Cu^{2+} と水が生成する再酸化素過程の詳細を議論するための実験結果は未だに不十分であるが, 理論計算によって比較的低い活性化エネルギーで本反応が進行することは確認している。

5. まとめ

以上の結果をまとめて, 図7に Cu-AFX 触媒上での NH_3 -SCR 機構を示す。 Cu^{2+} に配位した NH_3 が NO と反応して Cu^+ , N_2 , H^+ が生成する還元素過程, Cu^+ と O_2 と H^+ からの Cu^{2+} と水が生成する再酸化素過程を繰り返して NH_3 -SCR が進行する。低温 (100°C) では $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 種の NO による還元 ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ の生成) が律速である。温度が高いほど, 還元・再酸化の速度が拮抗し, 300°C 以上では $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ の再酸化が律速である。Cu-CHA 等の他の Cu イオン交換ゼオライトでも同様の機構で NH_3 -SCR が進

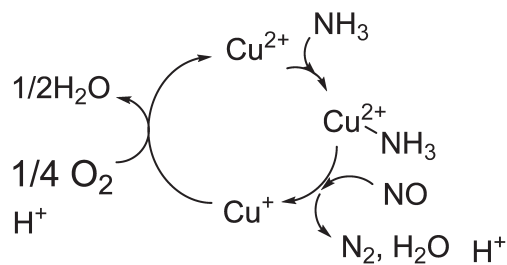


図7. Cu-AFX 触媒上での NH_3 -SCR 機構

行する^{8,10)}。活性種は Cu イオンであり, ゼオライトの役割は $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ イオン, および, 中間生成物であるプロトンのイオン交換サイトを提供することである。このゼオライトの役割は予想以上に単純と思われるかもしれないが, 高温での Cu の凝集やゼオライトの脱アルミニウムが起こりにくいゼオライトが CHA や AFX 等の小細孔ゼオライトに限定されるゆえに, 実用 NH_3 -SCR 材料が限定されると考えると, ゼオライトは最も重要な役割の1つを担っているといえる。近年, MOF 等の新規なカチオン交換材料が開発されてきたが, 高温でダイナミックに酸化状態を変える遷移金属イオンのホスト材料としてアルミノシリケートを超える材料は極めて少ない。今後も実用触媒の材料として利用されるものと考えられる。

参考文献

- 1) A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7371 (2015).
- 2) M. Mizumoto, N. Ymazoe, T. Seiyama, *J. Catal.*, **59**, 319 (1979).
- 3) T. Komatsu, M. Nunokawa, I. S. Moon, T. Takahara, S. Namba, T. Yashima, *J. Catal.*, **148**, 427 (1994).
- 4) S. V. Priya, T. Ohnishi, Y. Shimada, Y. Kubota, T. Masuda, Y. Nakasaka, M. Matsukata, K. Itabashi, T. Okubo, T. Sano, N. Tsunoji, T. Yokoi, M. Ogura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **91**, 355 (2018).
- 5) C. Paolucci, I. Khurana, A. A. Parekh, S. Li, A. J. Shih, H. Li, J. R. Di Iorio, J. D. Albarracin-Caballero, A. Yezerets, J. T. Miller, W. N. Delgass, F. H. Ribeiro, W. F. Schneider, R. Gounder, *Science*, **357**, 898 (2017).
- 6) K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma, *Chem. Lett.*, **46**, 1390 (2017).
- 7) S. H. Krishna, C. B. Jones, J. T. Miller, F. H. Ribeiro, R. Gounder, *J. Phys. Chem. Lett.*, **11**, 5029 (2020).
- 8) C. Liu, H. Kubota, T. Amada, K. Kon, T. Toyao, Z. Maeno, K. Ueda, J. Ohyama, A. Satsuma, T. Tanigawa, N. Tsunoji, T. Sano, K. Shimizu, *Chem. Cat. Chem.*, **12**, 3050 (2020).
- 9) C. Liu, H. Kubota, T. Toyao, Z. Maeno, K. Shimizu, *Catal. Sci. Technol.*, **10**, 3586 (2020).
- 10) H. Kubota, C. Liu, T. Amada, K. Kon, T. Toyao, Z. Maeno, K. Ueda, A. Satsuma, N. Tsunoji, T. Sano, K. Shimizu, *Catal. Today*, in press (DOI: 10.1016/j.cattod.2020.07.084).
- 11) H. Kubota, C. Liu, T. Toyao, Z. Maeno, M. Ogura, N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, K. Shimizu, *ACS Catal.*, **10**, 2334 (2020).
- 12) N. Nakazawa, S. Inagaki, Y. Kubota, *Adv. Porous Mater.*, **4**, 219 (2016).
- 13) N. Martin, C. Paris, P. N. R. Vennestrom, J. R. Thøgersen, M. Moliner, A. Corma, *Appl. Catal. B*, **217**, 125 (2017).
- 14) G. Shibata, W. Ejima, R. Koiwai, K. Shimizu, Y. Nakasaka, Y. Kobashi, Y. Kubota, M. Ogura, J. Kusaka, *Catal. Today*, **332**, 59 (2019).

Mechanism of NH₃-SCR by Cu-AFX Zeolites

Hiroe Kubota, Takashi Toyao and Ken-ichi Shimizu

Institute for Catalysis, Hokkaido University

The selective reduction reaction of NO_x (NH₃-SCR) using NH₃ as a reducing agent has been commercialized as a core technology of a urea-SCR system for diesel vehicles. A recent hot topic in heterogeneous catalysis is fundamental research for understanding the high NH₃-SCR performance and high durability of Cu ion-exchanged small pore zeolites such as Cu-CHA. This paper describes our recent results on the mechanism of NH₃-SCR over Cu ion-exchanged AFX zeolite (Cu-AFX) studied by using various in situ spectroscopic methods. It is concluded that Cu²⁺-NH₃ complexes react with NO to produce N₂, H⁺ and Cu⁺ (reduction half cycle), and subsequent reaction of Cu⁺ and H⁺ with O₂ to yield water and Cu²⁺ (oxidation half cycle). The active species are Cu ions and the role of zeolites is simply to provide ion exchange sites for Cu²⁺/Cu⁺ ions and proton.

Key words: selective reduction of NO_x, diesel de-NO_x, reaction mechanism, copper ion exchanged zeolites

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

《 ゼオゼオ 》

参照ゼオライト研究会事始め

小倉 賢

東京大学生産技術研究所

1. はじめに

本稿をお読みの方々へ質問です。

「ゼロ点調整あるいはベースライン補正したい」と思ったこと、ありませんか？

「この実験、ベストショット測定している」と思ったこと、ありますよね？

「自分の都合のいい条件で活性序列付けしている」と叱られたこと、私はあります…

そんな思いから、より客観的な“参照ゼオライト”を扱ってみようと思い至ったのが、参照ゼオライト研究会を認めていただき発足させた原点です。そう、やっぱり原点は明確にしたいのです。

本稿では、本来であれば参照ゼオライト討論会の中身を報告しなければならないのかと思いながらも、真面目な話はきつと解説執筆するように依頼がくるのかと思い、またせっかく理事会へ年度報告書をしっかり書いても埋もれてしまっているの、各年度報告書をベースに本稿を仕上げてみたいと思っています。第35回ゼオライト研究発表会(2019年度、船堀)においても、口頭発表という形で報告し要旨も記載いたしましたので、併せてご覧いただけたら幸いです。

2. 参照ゼオライトとは？

やはり定義から明確にしたいと思います。

天然鉱物の一群の特性評価からゼオライトと命名されたのが1756年。これを発見の年とすると、もはや4分の1ミレニアムが経過しました。その間、合成研究、触媒などとしての応用研究が様々な展開されてきました。環境汚染物質の吸着材として、石油精製／石油化学プロセスにおける必須な酸触媒成分として、近年では自動車排ガス浄化用触媒担体としての適用もあり、ゼオライト研究開発に活気があ

ることはここで記すまでもないかと思います。

時代とともに様々な研究が実施され、評価軸が提案される中で、はじめに述べた通り、基準となる点があると他の論文との比較検討がしやすくなること、自分の評価が正しいかどうかの指標となること、このような“ゼロ点”基準があることが望ましいことは述べるまでもありません。

そのような参照となるゼオライトを定めることを目標に、参照ゼオライトと名前をつけました。触媒学会の「参照触媒部会」が参考になっていることは言うまでもありません。

目的・趣旨としては、学会が参照試料あるいは参照合成レシピを提供すること、それによりユーザー間の基礎データ共有を可能とすること、現時点で非会員の皆様へも門戸を広げ、少し手に入りにくいゼオライト試料を入手できるようにすること、議論の場を提供すること、などがありました。

3. 参照≠標準

キックオフ説明会の開催時には、少なからず反響がありました。その多くは「参照化と標準化」に関するご意見やお叱りだったことは今でも忘れられません。学会が認定したような形のゼオライト試料を(無償)提供するものである、と、会員の皆様にはだいたい誤解を与えてしまったようです。趣旨に示した通り、「物差しのゼロ点」とともに「物差しのようなスケール」を共有し、自分の立ち位置を明確化させるためのツールが参照試料だと思っています。

最初のターゲットはSSZ-13としました。このゼオライトの選択がまた、上記誤解を生んだのかもしれませんが。ご存じの通りこのゼオライトは当時、自動車排ガス処理、MTO、分離膜、吸着材として、非常に多くの方々が開発競争するゼオライトでし

た。“Big 5”の愛称で重要なゼオライト5種に、Big 6として新たに加わるのではないかと思える程です。

第1回参照ゼオライト討論会(2017(平成29)年6月9日、工学院大)では、合成に工夫をすると触媒特性に変化をもたらすことができるといったエッセンスを、佐野庸治先生(広島大(当時))、横井俊之先生(東工大)にご講演いただきました。その後、この企画に合成班、特性評価班で参加してくださる皆様を募集しました。宿題として、IZAで公開されているSSZ-13合成レシピを参考にSSZ-13を合成(合成班)、そこにCuをイオン交換し、SCR特性評価ならびにCuゼオライトの様々なキャラクターゼーションを行うこととしました。またSSZ-13合成に必要なOSDAであるAdaMAOH水溶液(Sachem社)は無償でご提供いただきました。

なお、この参照ゼオライト研究会主催の参照ゼオライト討論会は年2回、春のゼオライトフォーラム(総会)、秋のゼオライト研究発表会と連動させる日程で開催し、学会会員に参加しやすいように計画しました。

4. 参照ゼオライト討論会の履歴忘備録

第2回「まずは作ってみる」(2017(平成29)年11月29日、岐阜大サテライトキャンパス)

参加された方々を、敬意をもって記載しご紹介します。

- ・合成班(岐阜大・近江靖則先生、成蹊大・里川重夫先生、富山大・田口明先生、大阪大・西山憲和先生、早稲田大・松方正彦先生)
- ・試料提供(広島大(当時)・佐野先生、広島大・津野地直先生、東工大・横井先生)
- ・特性評価班(株式会社シナネンゼオミック=Cuイオン交換、鳥取大・片田直伸先生、菅沼学史先生=アンモニアTPDによる酸性質評価、名古屋大・薩摩篤先生、東大生研大西=SCR評価、マイクロトラック・ベル株式会社=ガス吸着による細孔特性評価)

目的は、複数の合成チームによる統一条件でのSSZ-13結晶化検討と、その構造および触媒特性評価としました。

結果は、皆様の予想通り、“全く別物の”SSZ-13およびCu触媒が提供されてきました。結晶化に費やす時間も違えば、得られた試料の粒子径、モル

フォロジーは全く異なりました。合成レシピについて統一見解が得られるには程遠かった印象ですが、まずはこの地点で現状認識をすることができました。ただし、討論会で議論し、合成原料の溶解度が極めて重要であるとの貴重なご指摘を、討論会参加者から受けることができました。合成に再挑戦する宿題を合成班に課し、次の討論会に反映させました。

第3回「原料指定で統一レシピの完成を目指す」(2018(平成30)年6月12日、東大生研)

- ・合成班(岐阜大・近江先生、富山大・田口先生、大阪大・西山先生)

目的は、Si源、Al源を統一し、合成用水性ゲル組成、結晶化温度および時間を統一し、得られた試料の評価を行うことです。

Si源は、近江先生のご厚意で、フュームドシリカ(M5)を合成参加者に無償提供するとともに、Ludox HSあるいはASのコロイダルシリカを自前調達してもらいました。Al源も市販のアルミン酸ナトリウムが最も入手しやすいかろう、また溶解度も良かろうとのことで、これも自前調達してもらいました。

結果として、結晶化度やモルフォロジーなど、各所においてほぼ同じ試料が得られたと判断できるSSZ-13が合成されました。したがって、今回使用した統一レシピを「参照レシピ」として提案するに至りました。西山先生には同じ組成の水性ゲルからDGC法で結晶化した試料をご提供いただき評価しましたが、DGC法に特徴的な微粒子からなる結晶性の高いSSZ-13が得られたことは興味深かったです。

得られた参照レシピをもって、外注で委託合成し、1kgのSSZ-13を参照ゼオライト試料第1号として、この後のイオン交換プロジェクトおよび特性評価に繋げていくこととしました。

第4回「イオン交換プロジェクト」(2018(平成30)年11月28日、サン・リフレ函館)

- ・特性評価班(株式会社シナネンゼオミック、鳥取大・片田先生、菅沼先生、マイクロトラック・ベル株式会社、東大生研大西)

目的は、参照ゼオライトを用い、様々な条件でCuイオン交換を実施し、得られたCuゼオライト試料の特性評価としました。

(株)シナネンゼオミックの工藤清孝氏にお骨折りいただき、交換率100%当量のイオン交換条件から、

過剰濃度、イオン交換温度、pH、原料の残存Naの影響などを検討していただきました。表面の酸性質や触媒特性に対してイオン交換操作条件がもたらす効果についても、興味深い結果を得ることができました。マイクロトラック・ベル(株)吉田将之氏にはガス吸着法による検討から、参照試料のポロシティとCuイオン交換による細孔構造特性の評価をしていただきました。

第5回「Al周りの環境調査」(2019(令和元)年6月7日、東大生研)

・特性評価班(株式会社シナネンゼオミック、岐阜大・近江先生、富山大・田口先生、東大生研大西)

目的は、第4回討論会時に残された課題や疑問を解消するために、イオン交換プロジェクト(継続)とAl周辺環境調査を ^{27}Al MAS-NMRにより調査することとしました。

まだまだ定量的な結論には至りませんが、“キレイな”イオン交換による“キレイな”表面によって、SCR触媒反応に対する高活性かつ高選択的な触媒を得ることがわかってきました。

ここに明記したいのですが、毎回、固定した参加者だけでなく、種々のバックグラウンドを持った参加者30名前後が参集されたこと、宿題への解答披露と面直で議論をすることができたことは、感謝に堪えません。

5. 今後の国際化活動への展開

これら一連の参照試料活動について、2019年7月にオーストラリア・パースで開催された第19回IZCにてポスター発表してきました。個人的にちょっとした事件がありましたが(空港からのタクシーでのポスターロスト…), どうかこうにか発表し、国内の活発な活動を紹介することができました。また、IZA カウンシル会議でも本プロジェクトを紹介することができ、カウンシルメンバーから評価を得ることができました。

時を同じくして IZA Catalysis Commission においても、片田先生を中心に「国際参照ゼオライト」の取り組みが始まっておりました。小職は片田先生の後任として日本代表になり、また IZA President になった Martin Hartmann 先生の後任として Commission Chair を仰せつかることになりました。この日本発の参照ゼオライト討論会の取り組みの第2弾として、国際参照ゼオライトプロジェクトへの参画を企画中です。詳細については追ってお知らせします。

最後になりますが、これら活動を通じて、日本ゼオライト学会の活動の更なる見える化、IZA 活動でのイニシアティブによる更なる国際貢献、プレゼンス拡大を実現していきたいと思っております。日本ゼオライト学会会員の皆様のより一層のご参加をお待ちしております。

第36回ゼオライト研究発表会 若手優秀講演賞 受賞者の声

若手研究者部門

B2「空气中で緑色光を青色光へ短波長変換する有機色素充填モンモリロナイト：発光機能評価と光触媒反応への応用」

東京大学 岸本史直

この度は、若手優秀講演賞という栄誉ある賞にお選びいただき、学会開催にご尽力いただいた先生方をはじめ、関係者各位に厚く御礼申し上げます。

今回、太陽光中の長波長成分の有効利用法として近年注目されている「三重項-三重項消滅機構に基づくフォトン・アップコンバージョン (TTA-UC)」を、空气中・水中で安定駆動させるために天然粘土材料「モンモリロナイト」の層間空間に着目した研究を行いました。アルキルアンモニウムで疎水化した層間に、TTA-UCを起こす有機色素群であるジフェニルアントラセンとルテニウム錯体を充填することで、モンモリロナイト層間での500 nm域入射光から400 nm域光への変換に成功しました。Pt担持WO₃光触媒とともにローダミンB水溶液に分散すると、TTA-UCによって生じる400 nm域の光によってPt担持WO₃光触媒が駆動し、効率的にローダミンBを分解することを実証しました。無機ナノ空間での光化学は1990年代に栄えた分野ですが、光エネルギー利用や分子分光学の進展によってまだまだ新しい学理・需要があります。温故知新の精神で研究し続けたいと思います。

本研究を遂行するにあたり、ご指導・アドバイスをいただきました東京大学・大久保達也先生、脇原徹先生、ならびにスタッフ・学生諸氏にこの場を借りて感謝申し上げます。私は2018年に、東工大・和田雄二先生、望月大先生(現東京電機大)のもと、光誘起電子移動反応をナノシート精密構造設計とマイクロ波印加という系内・外からの2つのアプローチで制御する研究によって学位を取らせていただいたのち、学振特別研究員SPDとして東大・大久保脇原研に所属いたしました。ここでゼオライト関係の研究をスタートし、大久保・脇原研メンバーとの議論で多くのことを吸収させていただきました。現在は東大・高鍋和広先生の研究室に異動して固体触媒の研究に従事しております。今後もゼオライト研究発表会にて、諸先輩方の議論についていけるよう精進していきたい所存です。

学生部門

B23「マクロ・メソ多孔質シリカを利用したAgプラズモン触媒の開発」

大阪大学大学院工学研究科 D2 山崎友香理

この度、ゼオライト研究発表会におきまして若手優秀講演賞を受賞させていただきました。大変光栄に思うと共に、発表の場をいただきました学会関係者の皆様並びに共同発表者の皆様に深く御礼申し上げます。

多孔質シリカは目的に応じてその構造や表面状態を容易に制御することができます。特に、細孔径の大きさの違いにより、物性が大きく異なります。例えばマクロポーラスシリカは比表面積が低い光散乱特性を示すことが報告されています。メソポーラスシリカは比表面積が高く、基質拡散性が優れていることから触媒担体として多用されています。これらを組み合わせたマクロメソポーラスシリカは隣接するマクロ孔をメソ孔が繋いだ構造を有しており、光散乱特性と高い比表面積を示すことが期待できます。本研究ではマクロメソポーラスシリカ、マクロポーラスシリカ、メソポーラスシリカ、細孔を持たないバルクシリカを担体としたAgプラズモン触媒を開発し、担体の構造が触媒活性に与える影響を検討しました。マクロ孔とメソ孔による基質移動効率の向上により、マクロメソポーラスシリカを担体として用いたAgプラズモン触媒は4-ニト

ロフェノールの還元反応において高い活性を示すことを見出しました。

今回の受賞を励みに、今後もよりいっそう研究に専心してまいります。誠にありがとうございました。

A26「オレフィン吸着特性がAg-X膜の透過選択性に与える影響」

早稲田大学大学院先進理工学部研究科 M2 都築祐人

この度は第36回ゼオライト研究発表会におきまして若手優秀講演賞を授与していただき大変光栄に思います。発表の場を設けてくださった学会関係者の皆様に心より感謝申し上げます。

エチレンやプロピレンといった軽質オレフィン石油化学産業において重要な原料です。これらは精製過程でエタンやプロパンといった軽質パラフィンとの分離が必要となります。分離操作は現在蒸留によって行われていますが、消費エネルギーが非常に大きいことが問題です。これまでに私達は蒸留に替わる新規プロセスとして膜分離法に着目し、種々のゼオライト膜を用いたオレフィン/パラフィン透過分離を検討してきました。その結果Ag-X膜が高いオレフィン透過分離特性を示すことを見出しました。その上で私達は選択的な透過現象を理解するために吸着について検討してきました。今回の検討を通して私達は膜に対する各分子の吸着熱の大小を見積もることに成功し、親和性の違いに基づく吸着現象の違いが分離性能の発現に大きく寄与することを見出しました。

この受賞を励みに、今後も学術を深め社会に貢献できますようにより一層精進して参ります。最後に、本研究を進めるにあたりご指導をくださった松方正彦先生、酒井求さん、研究室生活を共にした研究の皆様に深く感謝申し上げます。

A8「ユウロピウムケイ酸塩Eu-AV-9の酸処理とその層間縮合」

早稲田大学大学院先進理工学研究科 黒田・下嶋・和田研究室 M1 野田大貴

この度は、若手優秀講演賞という栄誉ある賞をいただくことができ、大変光栄に思っております。新型コロナウイルスによる影響で大変な状況の中、オンラインという慣れない形での運営に尽力いただいた学会関係者の方々、発表を審査並びに聴講していただいた方々に深く御礼申し上げます。

講演では、ゼオライトの新規構造単位となり得るケイ酸塩の層とEu, Na, Oで構成される金属塩の層が交互積層したユウロピウムケイ酸塩Eu-AV-9を用いたゼオライト合成の可能性について報告いたしました。層間縮合法を用いたゼオライト合成は前駆体となる層状物質の組成・構造・形態を反映したゼオライトを作製できます。しかしこの手法で作製が報告されたゼオライトの種類は全ゼオライトの種類と比べて圧倒的に少ないという課題があるため、近年他のケイ酸塩種の利用が着目されています。そこで私は、新規ゼオライトの作製に向けたEu-AV-9の酸処理による金属イオンの除去、および除去後の層間縮合について検討しました。酸処理条件を変えると、Euの脱離の有無が選択可能だと分かりました。また、全金属イオンを除去した場合は層状ケイ酸が生成し、層間縮合させることで結晶性シリカを得ました。この結晶性シリカは新規ゼオライト骨格を有する可能性があります。

最後になりますが、日頃からご指導いただいている先生方や研究のメンバーに対する感謝を忘れず、今後更なる研究成果を挙げられるよう精進していききたいと思います。

お知らせ

行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2021年3月9日	第14回日本化学連合 シンポジウム「化学研究・ 教育マネジメントーコロナで 変わった研究と教育ー」	日本化学連合	東京・新宿区
7月4～7日	FEZA2021		イギリス・ブライトン
12月16～21日	The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021	The Chemical Society of Japan (CSJ, host society for the 2020 Congress)	アメリカ・ハワイ
2022年2月13～16日	5th Euro-Asia Zeolite Conference	Euro-Asia Zeolite Conference Committee	韓国・釜山
7月3～8日	20th International Zeolite Conference		スペイン・バレンシア

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36回ゼオライト研究発表会

プログラム

第一日目 11月19日(木)

午前		午後	
A会場		B会場	
(9:50～)	近江靖則(岐阜大)	(9:50～)	横井俊之(東工大)
A1	焼成アンモニウム形Y型ゼオライトの温度および雰囲気に対する蛍光特性の依存性 (山梨大農工農 ^A ・山梨大院総工 ^B)○久保田恒喜 ^A ・宮崎尚哉 ^B ・阪根英人 ^B	B1	Ru錯体を内包した可視光応答型Ti-MOF光触媒の開発 (大阪大院工 ^A ・京都大触媒電池 ^B ・JST さきがけ ^C)○近藤吉史 ^A ・井坂祐輔 ^A ・桑原泰隆 ^{A,B,C} ・森浩亮 ^{A,B} ・山下弘巳 ^{A,B}
A2	ゼオライト表面のシラノール基による溶液のイオン伝導性の向上効果 (成蹊大 ^A ・九州大 ^B)○北條敏一朗 ^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	B2	空气中で緑色光を青色光へ短波長変換する有機色素充填モンモリロナイト: 発光機能評価と光触媒反応への応用 (東工大)○岸本史直・脇原徹・大久保達也
A3	低バックグラウンド素粒子物理学実験検出器用低放射能モレキュラーシープスの開発 (日本大理工 ^A ・東工大 ^B ・東大宇田総研 ^C ・ユニオン昭和(株) ^D) ○小川洋 ^A ・伊與木健太 ^B ・脇原徹 ^B ・安部航 ^C ・松倉実 ^D ・三村均 ^D	B3	A Hydrophobic Titanium Doped Zirconium-Based Metal Organic Framework for Photocatalytic Hydrogen Peroxide Production in Two-Phase System (Osaka Univ. ^A ・ESIOB, Kyoto Univ. ^B ・JST PRESTO ^C ・Sorbonne Univ., France ^D) ○Xiaolang Chen ^A ・Yasutaka Kuwahara ^{A,B,C} ・Kohsuke Mori ^{A,B} ・Catherine Louis ^D ・Hiromi Yamashita ^{A,B}
休憩 (10分)		休憩 (10分)	
(11:00～)	大島一真(成蹊大)	(11:00～)	小笠原正剛(秋田大)
A4	組成の異なるFAU型ゼオライトを原料としたCHA型ゼオライト合成におけるAl分布解析 (東大院工 ^A ・早大先進理工 ^B ・物材機構 ^C)○佐田有樹 ^A ・村岡恒輝 ^A ・下嶋敦 ^B ・Wacharop Chaikititipil ^C ・佐野庸治 ^A ・脇原徹 ^A ・大久保達也 ^A	B4	種々の液相処理法でTi導入したTi-MCM-68の調製 (横国大理工)○小田川翔太・石塚遼・稲垣恰史・窪田好浩
A5	Revealing Scenarios of Interzeolite Conversion from FAU to AEI through The Variation of Starting Materials (東大院工 ^A ・東ソ ^B)○劉振東 ^A ・Anand Chokkalingam ^A ・宮城尚子 ^A ・吉岡真人 ^B ・石川智也 ^B ・榎本祐介 ^B ・佐野庸治 ^A ・大久保達也 ^A ・脇原徹 ^A	B5	Ti-betaを触媒とするフェノールの酸化での選択性の制御 (横浜国大工)○稲垣恰史・浅沼開・横瀬結友・窪田好浩
A6	Ultrafast Encapsulation of Metal Nanoclusters into MFI Zeolite in the Course of Its Crystallization: Catalytic Application for Propane Dehydrogenation (東大院工 ^A ・東工大 ^B ・東大生研 ^C ・吉林大 ^D)○朱傑 ^A ・大須賀遼太 ^B ・石川亮 ^A ・柴田直哉 ^A ・幾原雄一 ^A ・野村淳子 ^B ・小倉賢 ^C ・于吉紅 ^D ・脇原徹 ^A ・劉振東 ^A ・大久保達也 ^A	B6	FAU型ゼオライトを原料にしたチタノシリケートゼオライトの合成 (東工大科技創研 ^A ・産総研 ^B)○保崎正道 ^A ・Willie Yang ^A ・大須賀遼太 ^A ・西島羽俊貴 ^B ・野村淳子 ^A ・横井俊之 ^A

午後の部		B会場	
A会場		B会場	
(13:00～)	(13:00～)	(13:00～)	大友亮一(北大)
A7総	アミド分子存在下での層状ケイ酸塩の層間縮合制御によるゼオライト合成 (早大先進理工 ^A ・早大材研 ^B)○小池正和 ^A ・和田宏明 ^A ・下嶋敦 ^{A,B} ・黒田一幸 ^{A,B}	B7総	原子スケール直接観察による細孔内カチオン構造解析 (フラインゼラミックスセンター ^A ・早稲田大 ^B ・京都大 ^C ・大阪府大 ^D) ○吉田聖 ^A ・酒井求 ^B ・倉田博基 ^C ・中平敦 ^D ・松方正彦 ^B ・佐々木優吉 ^A
A8	ユロピウムケイ酸塩Eu-AV-9の酸処理とその層間縮合 (早大先進理工 ^A ・早大材研 ^B)○野田大貴 ^A ・坂井梨花 ^A ・小池正和 ^A ・和田宏明 ^A ・下嶋敦 ^{A,B} ・黒田一幸 ^{A,B}	B8	In situ XRDを用いたAlMopO・αの窒素吸着挙動の解明 (東農工大理工 ^A ・高精度光学研究センター ^B)○前田和之 ^A ・民田博章 ^A ・近藤篤 ^A ・河口彰吾 ^B
A9	リン酸アンチモンナノシート液晶の構造色 (九工大理工 ^A ・福岡工大理工 ^B)○福元崇之 ^A ・山本伸也 ^B ・宮元展義 ^B ・毛利恵美子 ^A ・中戸晃之 ^A	B9	Ag含有ゼオライトのXe吸着特性 (東ソー ^A ・東ソー・ゼオラム ^B)○福井めぐ ^A ・平野茂 ^A ・岡庭宏 ^A ・徳永敬助 ^B ・吉田智 ^A
休憩(10分)		休憩(10分)	
(14:20～)	(14:20～)	(14:20～)	中戸晃之(九工大)
A10	多孔質アルミナの孔徑制御とアルミナ骨格の結晶化挙動の理解 (産総研) イスラムサイドウル・○若林盛太郎・木村展雄	B10	熱回収型吸着材へのメソポーラスゼオライトの適用 (東大 ^A ・Univ. Caen ^B) 崔智慧 ^A ・今関友洋 ^A ・Valentin Valtchev ^B ・茂木秀彦 ^A ・小倉賢 ^A
A11	高炉スラグを原料としたCaO-メソポーラスシリカ複合体の合成とCO ₂ 吸着への応用 (大阪大工 ^A ・京大触媒電池 ^B ・JUSTさががけ ^C)○桑原泰隆 ^{A,B,C} ・花木愛子 ^A ・山下弘巳 ^{A,B}	B11	CHA/PHI複合ゼオライトの固相転換合成及びCO ₂ 吸着特性 (関西大工大 ^A ・岐阜大共用ゼ ^B ・横浜国大院 ^C)○樋口雄斗 ^A ・宮川紗奈 ^A ・近江靖則 ^B ・稲垣裕史 ^C ・田中俊輔 ^A
A12	有機酸亜鉛塩を用いたメソポーラスカーボンの無溶媒合成とその電気化学特性 (関西大工大 ^A ・地本英貴・田中俊輔	B12	濃厚ゲルを用いたHf-Betaの短時間合成およびそのルイス酸触媒特性 (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
A13	多孔質カーボンを用いた多孔質酸化ジルコニウムの合成 (早大先進理工 ^A ・早大材研 ^B)○小井沼徹 ^A ・松野敬成 ^A ・和田宏明 ^A ・下嶋敦 ^{A,B} ・黒田一幸 ^{A,B}	B13	層間架橋体を無機種とした有機無機複合体の調製と塩基触媒活性 (秋田大院理工 ^A ・秋田大理工 ^B) ○小笠原正剛 ^A ・齋藤あすか ^B ・清水芽依 ^B ・赤沼玲奈 ^A ・齊藤寛治 ^A ・加藤純雄 ^A
休憩(10分)		休憩(10分)	
(15:50～)	(15:50～)	(15:50～)	
特別講演1	樟 範立(富山大) 酸素PSA用LiLSX吸着剤の開発～企業での研究開発紹介～ (東ソー) 吉田 智		
(17:00～)	(17:00～)	(17:00～)	
特別講演2	窪田好浩(横国大) 多孔体研究における無機合成化学の役割 (早大先進理工・早大材研) 黒田一幸		
(18:30～)	(18:30～)	(18:30～)	
	懇親会		

第二日目 11月20日(金)

午前の部	
A会場	B会場
(9:30～)	(9:30～)
小平哲也(産総研)	稲垣伶史(横国大)
A14 粒子径制御を目的としたフッ化物添加条件下におけるシリカライト-1の多段階合成 (東大院工)大西貴子・○伊與木健太・大久保達也・脇原徹	B14 Cuイオン交換ゼオライト結晶内におけるNOの拡散機構 (北海道大)・北海道人輿研 ⁵⁾ ○九嶋恵伍 ⁶⁾ ・中坂佑太 ⁷⁾ ・清水研一 ⁸⁾ ・柴田元 ⁹⁾ ・増田隆夫 ¹⁰⁾
A15 1-ブタノール存在下での高水熱耐久性ZSM-5ゼオライトの高速合成 (東大院工)○吉岡達史・劉振東・伊與木健太・佐野庸治・大久保達也・脇原徹*	B15 金属含有ゼオライト調製における有機シランの添加効果 (東工大)・早大先進理工 ¹¹⁾ ・早大材研 ¹²⁾ ○坂本健太 ¹³⁾ ・保田修平 ¹⁴⁾ ・大須賀達太 ¹⁵⁾ ・小池正和 ¹⁶⁾ ・黒田一幸 ¹⁷⁾ ・野村淳子 ¹⁸⁾ ・横井俊之 ¹⁹⁾
A16 High-Pressure Synthesis and Processing of Zeolites (東大院工)○劉振東・Che Tan・佐藤陸・米澤泰夫・大久保達也・脇原徹	B16 Co/H-BEA型ゼオライトによるジメチルスルファイド直接分解 (成蹊大理工)○門永梨奈・柴宗大・山本千智・内田明日香・大島一真・里川重夫
休憩(10分)	
(10:40～)	(10:40～)
伊與木健太(東大)	小倉賢(東大)
A17 流通式マイクロ波加熱合成ゼオライトの晶相変化及び多孔体特性 (産総研)○長瀬多加子・宮川正人・西岡将輝	B17 脱アルミニウムYNU-5ゼオライトの酸性質 (鳥取大)・横浜国立大 ²⁰⁾ ○稲井萌麗 ²¹⁾ ・山本花菜 ²²⁾ ・森脇慶 ²³⁾ ・浅沼開 ²⁴⁾ ・稲垣伶史 ²⁵⁾ ・窪田好浩 ²⁶⁾ ・辻悦司 ²⁷⁾ ・菅沼学史 ²⁸⁾ ・片田直伸 ²⁹⁾
A18 LTAゼオライト合成におけるマイクロ波出力の影響の速度論的検討 (山形大工)・山形大院理工 ³⁰⁾ ・萬羽陽一 ³¹⁾ ・○樋口健志 ³²⁾	B18 脱AlしたYNU-5の固体酸触媒特性 (横浜国立大)○杉本達太・浅沼開・稲垣伶史・窪田好浩
A19総 GaPO ₄ -LTAの合成・評価・特性 (産総研)・防衛大応化 ³³⁾ ○小平哲也 ³⁴⁾ ・関口ちか子 ³⁵⁾ ・池田拓史 ³⁶⁾ ・阪東恭子 ³⁷⁾ ・西宏二 ³⁸⁾	B19総 in-situ赤外分光法を用いたアルミシリケート型ゼオライトの触媒特性評価 (東工大)○大須賀達太・横井俊之・野村淳子
(12:00～) 企業展示 (マイクロトラック・ベル)	

午後の部		B会場	
(13:00～)	A会場	(13:00～)	B会場
A20	Effect of Si Sources on the Structure of the Amorphous Matrix and the Crystallization of Zeolite X (芝浦工大) ○Ching-Tien Chen・Kenta Iyoki・Tatsuya Okubo・Toru Wakiyama (東大院工)	野村幹弘(芝浦工大)	固相イオン交換法により調製されたRh(II)担持ゼオライト触媒のメタン部分酸化反応特性 (名大院工・京大ESICB ^B) ○堀江瑞希 ^A ・織田晃 ^{AB} ・青野康志郎 ^A ・沢邊恭一 ^A ・薩摩篤 ^{AB}
A21	海水中のストロンチウムイオンの除去を目指したチタン酸ナトリウムとの合成 (兵庫県立大院工) ○松岡雄大・西岡洋		B21 液相メタン部分酸化反応を高効率で引き起こすFe-zeoliteの設計 (名大院工・広島大 ^B ・京都大ESICB ^C) ○青野康志郎 ^A ・村田和優 ^A ・津野地直 ^B ・織田晃 ^{AC} ・薩摩篤 ^{AC}
A22	ゼオライト-ポリマー複合中空系膜の蓄濾過性能 (産総研) ○長瀬多加子		B22 Pb/MFIゼオライトを触媒とするベンゼン・トルエンのエタンによるエチル化反応 (鳥取大工) ○坪川翔・中村浩史郎・辻悦司・菅沼学史・片田直伸
休憩(10分)		休憩(10分)	
(14:10～)	田中俊輔(関西大)	(14:10～)	織田晃(名大)
A23	Pore-filling agent添加アルカリ処理法によるsilicalite-I膜の欠陥修復 (早大先進理工 ^A ・早大ナノライフ ^B ・早大理工総研 ^C) ○堀隼太 ^A ・酒井求 ^B ・松方正彦 ^{ABC}		B23 マクロ・メソ多孔質シリカを利用したAgプラズモン触媒の開発 (大阪大院工 ^A ・京都大触媒電池 ^B ・JSTさがけ ^C) ○山崎友香理 ^A ・桑原泰隆 ^{ABC} ・森浩亮 ^{AB} ・山下弘巳 ^{AB}
A24	気相リガンド処理によるZIF-8膜の選択性の調整 (三菱ケミカル ^A ・Univ. Minnesota ^B ・Johns Hopkins Univ. ^C ・Pukyong National Univ. ^D) ○林幹夫 ^{ABC} ・Kiwon Eum ^B ・Matheus Dorneles De Mello ^B ・Feng Xue ^B ・Hyuk Taek Kwon ^D ・Michael Tsapatsis ^{BC}		B24 窒化メソポーラスシリカあるいは多孔質カーボンナノタイトを触媒としたKnoevenagel縮合 (東大院工 ^A ・東大生研 ^B) ○河野愛紗 ^A ・茂木寛彦 ^B ・小倉賢 ^B
A25	基材改良によるMTOコンタクター用ゼオライト膜の改良 (芝浦工大理工 ^A ・芝浦工大工 ^B ・住友電工 ^C) ○谷詰周成 ^A ・前原爽太 ^B ・高山大史 ^A ・岡本凱 ^A ・石井克典 ^A ・野村幹弘 ^B ・新井剛 ^B ・吉田正明 ^A ・阿久澤禎 ^A ・小野木伯薫 ^C ・奥野拓也 ^C ・俵山博匡 ^C ・石川真二 ^C		B25 PdAg Nanoparticles and Amino Polymer Confined within Mesoporous Hollow Carbon Spheres as an Efficient Catalyst for Hydrogenation of CO ₂ to Formate (Osaka Univ. ^A ・ESICB・Kyoto Univ. ^B ・JST PRESTO ^C ・Sorbonne Univ., France ^D) ○Guoxiang Yang ^A ・Yasutaka Kuwahara ^{ABC} ・Shinya Masuda ^A ・Kohsuke Mori ^{A,B} ・Catherine Louis ^D ・Hiromi Yamashita ^{AB}
A26	オレフィン吸着特性がAg-X膜の透過選択性に与える影響 (早大先進理工 ^A ・早大ナノライフ ^B ・早大理工総研 ^C) ○都築祐人 ^A ・酒井求 ^B ・松方正彦 ^{ABC}		B26 YFI型チタニウムリケートの調製過程における脱A処理条件の検討 (横浜国大工学部・稲垣倫史・○窪田好浩

一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2021年1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 東ソー(株) |
| 4 イビデン(株) | 22 (株)豊田中央研究所 |
| 5 宇部興産(株) | 23 日揮(株) |
| 6 エア・ウォーター(株) | 24 日揮触媒化成(株) |
| 7 エヌ・イー ケムキャット(株) | 25 日揮ユニバーサル(株)研究所 |
| 8 花王(株)マテリアルサイエンス研究所 | 26 日本ガイシ(株) |
| 9 (株)キャタラー | 27 日本ケッチェン(株) |
| 10 クラリアント触媒(株) | 28 日立造船(株) |
| 11 コスモ石油(株)中央研究所 | 29 富士化学(株) |
| 12 JXTGエネルギー(株)中央技術研究所 | 30 マイクロトラック・ベル(株) |
| 13 (株)シナネンゼオミック | 31 水澤化学工業(株) |
| 14 (株)島津製作所 | 32 三井化学(株) |
| 15 新東北化学工業(株) | 33 三井金属鉱業(株) |
| 16 住友化学(株) | 34 三菱ケミカル(株) |
| 17 セイケムジャパン合同会社 | 35 ユニオン昭和(株) |
| 18 太陽化学(株) | |

表紙裏写真の説明

岩手県赤坂田のモルデン沸石 —まだまだ採取できるゼオライト—

東京大学大学院理学系研究科地球惑星科学専攻 荻原成騎

今回紹介するモルデン沸石は、岩手県八幡平市赤坂田に分布する流紋岩中に産出します。この流紋岩は、文字通り流理構造が発達し、握り拳サイズの球顆（酸性岩に見られる球状構造）を含みます。この球顆の中には、放射状に成長した白色綿状のモルデン沸石が見られます。産出するゼオライトはモルデン沸石のみで、モルデン沸石以外のゼオライトは共存しません。モルデン沸石を含む流紋岩はとても固いため、標本サイズに割るのには大変な労力を要します。また、丁度よい大きさに割れても、ハンマーの衝撃で球顆からモルデン沸石が外れてしまうのがっかりです。EPMA分析を用いた分析結果を24酸素で表現すると $\text{Fe}_{0.02}\text{Ca}_{0.54}\text{Na}_{0.14}\text{K}_{0.19}\text{Al}_{2.05}\text{Si}_{10.87}\text{O}_{24} \cdot 7.08\text{H}_2\text{O}$ となり、赤坂田のモルデン沸石はCa-モルデン沸石と表現できます。

産地情報は“地球の宝探し（日本鉱物倶楽部編）”に詳しい記載があります。また、モルデナイト沸石標本は、山川康夫氏の採取ご提供によるものです。

編集後記

今年度より本会誌の編集委員に加えていただきました。私は現在の職場ではゼオライトの合成や触媒への応用に関する研究に従事しており、普段読む論文や特許はその分野の研究に関するものがほとんどで、あまり他の多孔質材料の研究に関する文献等に目を通すことがなかったのですが、本編集委員の仕事が自分の研究分野以外の多孔質材料の研究に関して勉強する良い機会となっております。本編集委員の仕事を通じて、日本ゼオライト学会のさらなる発展にわずかでも貢献できれば幸いです。

筆末ではございますが、一日も早い新型コロナウイルス感染拡大の終息と、皆様のご健康とご多幸をお祈り申し上げます。

(H. S.)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite) 編集委員

委員長

多湖輝興 (東工大)

Editor-in-Chief

Teruoki Tago (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)

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*)

嶋 寿 (三菱ケミカル)

Hisashi Shima (*Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama*)

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*)

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*)

渡邊宣史 (住友化学)

Nobufumi Watanabe (*Sumitomo Chemical Co., Ltd., Sodegaura*)

ゼオライト／ZEORAITO (Zeolite)

Vol. 38, No. 1 令和3年1月31日発行

発 行 一般社団法人日本ゼオライト学会

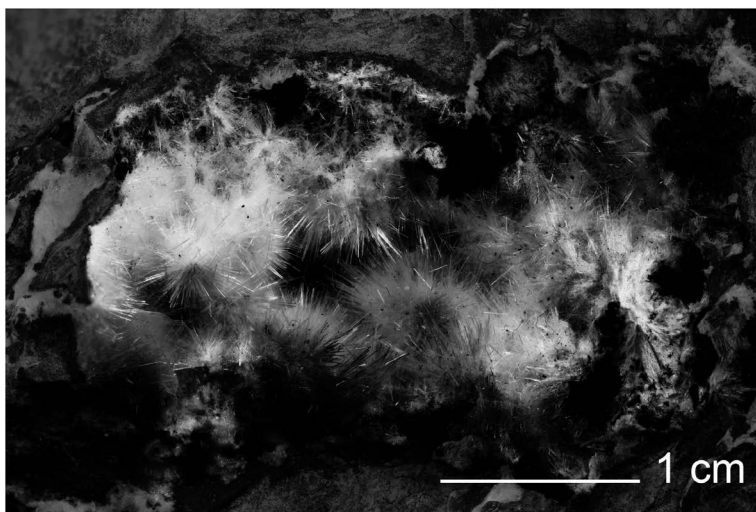
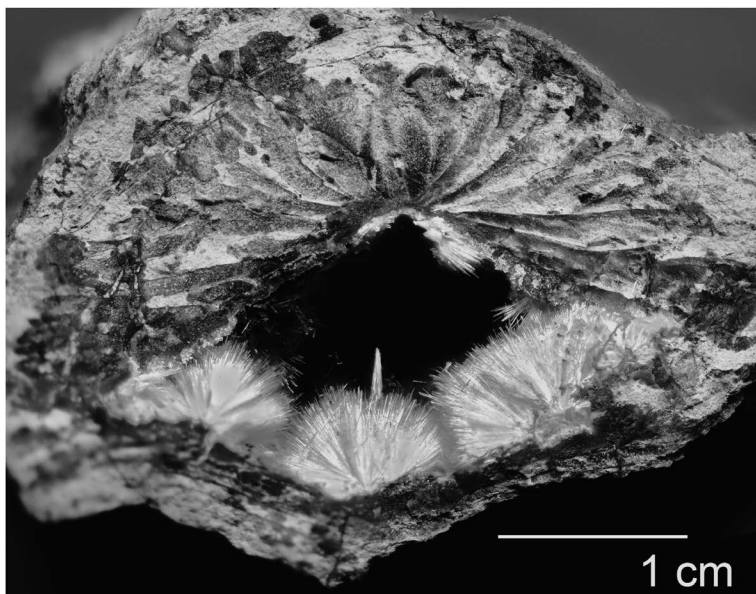
〒162-0801 東京都新宿区山吹町 358-5 (株) 国際文献社

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



岩手県赤坂田のモルデン沸石
流紋岩の球顆中に、白色綿状のモルデン沸石が放射状に成長している。
(標本採取；山川康夫氏)

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 高温蒸気吸着:MAXII-HV、高圧ガス吸着:MAXII-HPリリース

高精度ガス/蒸気吸着量測定装置

BELSORP MAX II

- 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ブットな装置へと進化
- 「ガス導入量最適化機能 (Gas Dosing Optimization)」を新搭載。過去の測定データを用いて測定条件を自動で最適化
- 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 ~ (N₂)、0.0005m²/g ~ (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

BELCAT II

- TPD測定による酸/塩基性やバ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~1200℃ (オプション: 120~1200℃)
- 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® MT3000 II シリーズ

- 測定範囲: 0.02~2800μm
- 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® NANOTRAC WAVE II シリーズ

- 測定範囲: 0.8~6500nm/±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、スラリー分散性 (ゼータ電位/流動電位)、比表面積/細孔分布、吸着破過曲線、吸着速度評価、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、真密度測定、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: 06-6655-0360 (代表)

大阪営業所
TEL: 06-6655-0362

東京営業所
TEL: 03-6457-6707

名古屋営業所
TEL: 052-228-0792

<https://www.microtrac.com/jp>
E-mail info@microtrac-bel.com

