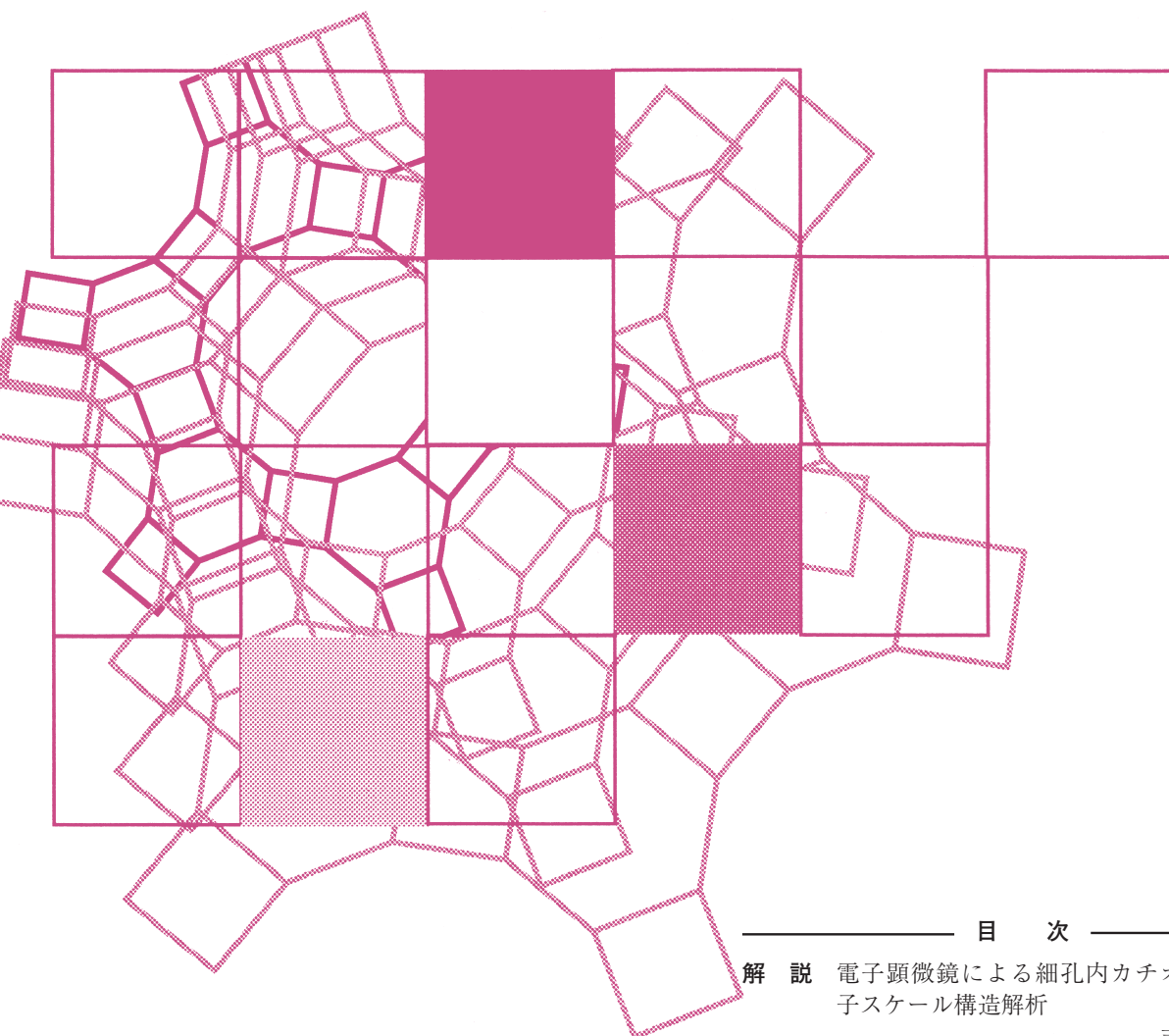


Vol.38  
No.4  
2021

# ゼオライト



## 目次

解 説	電子顕微鏡による細孔内カチオンの原子スケール構造解析 .....吉田 要 ...95
解 説	液相法によるハイシリカゼオライトの高耐久化 .....伊與木健太・大久保達也・脇原 徹 ...103
解 説	粒界構造の積極的利用によるCHA膜のCO <sub>2</sub> 選択性向上メカニズム .....廣澤史也・宮川雅矢・高羽洋充 ...110
ゼオゼオ	酸素PSA用LiLSX吸着剤の開発：企業での研究開発紹介 .....吉田 智 ...119

日本ゼオライト学会  
Japan Zeolite Association

## 《 解 説 》

電子顕微鏡による細孔内カチオンの  
原子スケール構造解析

吉田 要

電子光学でのブレイクスルーとなった球面収差補正技術の確立により電子顕微鏡の空間分解能は飛躍的に向上しており、ゼオライトの構造観察においても大きな進展があった。収差補正技術によりもたらされるゼオライト構造解析における最大のメリットは細孔内物質の直接観察が可能になった点にある。様々なゼオライトの応用において細孔内のカウンターカチオン位置に関する情報は非常に重要であり、それらの解析手法の確立が求められている。空間分解能、電子線照射損傷の課題から直接観察が不可能であったカウンターカチオンの直接観察が、近年における装置性能の向上により可能となっている。本稿では複数の観察モードの特徴を示し、それらによる観察事例を紹介する。

キーワード：ゼオライト，カウンターカチオン，収差補正透過電子顕微鏡，収差補正走査透過電子顕微鏡

## 1. はじめに

多孔質セラミックスであるゼオライトの様々な応用において利用されるその特性は、構造が直接的に関与している場合が多いと考えられる。特に細孔内に含まれるカウンターカチオンが機能性部位になる際には、細孔内のどのサイトにカウンターカチオンが位置するかといったことが大きく関与することとなる。例えばカウンターカチオンを触媒活性サイトとして機能させる場合<sup>1-4)</sup>、吸着分子とカウンターカチオンは十分に相互作用可能な位置関係におかれる必要があり、吸着分子がアクセスできないサイトに位置したカチオンは機能しないこととなる。改めて述べるまでもなくゼオライトの構造解析ではX線などによる回折法が重要な手法<sup>5-7)</sup>として用いられているが、カウンターカチオンは必ずしも周期的に位置していないため構造情報を得ることが困難な場合も多い。これに対して局所構造を原子スケール直接観察が可能となる透過型電子顕微鏡 (Transmission

Electron Microscope: TEM) 観察は今日の材料科学において非常に強力な手法ではあるが、ゼオライトでは電子線照射損傷における制限から、解析レベルがある程度制限されていた<sup>8-10)</sup>。しかし一方で近年の電子顕微鏡装置の性能向上は著しく、ゼオライト構造観察技術も大きく進展してきている。特に収差補正 (Aberration Correction: AC) 技術の確立<sup>11-13)</sup>は電子光学における大きなブレイクスルーとなり、図1に示すように空間分解能は大きく向上した<sup>14, 15)</sup>。

こうした空間分解能向上によりもたらされるゼオライト観察でのもっとも大きなメリットはカウンターカチオンの直接観察が可能になったという点にある。AC技術以前においても高分解能透過型電子顕微鏡 (High Resolution (HR) TEM) 法の空間分解能は1.5Å近くに及んでいたもので、観察試料中の原子間距離からみた場合には十分な観察性能を有していたともみられるが、細孔内に生じるアーティファクト (偽像) が問題となりカチオン観察の実証はできていなかった。このアーティファクトを説明するため、図2にはカウンターカチオンを含まないMFI型骨格 (silicalite-1) のHRTEM像シミュレーションを示した。

ここでは収差補正がない場合のHRTEM観察として加速電圧を200 kV、球面収差係数 ( $C_3$ ) を +0.5 mmの光学条件に固定し、試料厚みおよびデ

受理日：2021年7月20日

一般財団法人ファインセラミックスセンター ナノ構造研究所

〒456-8587 名古屋市熱田区六野二丁目4番1号

E-mail: kaname\_yoshida@jfcc.or.jp

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

フォーカス値を変化させた像シミュレーションを行っている。この $C_3$ 条件に対して最適となるデフォーカス (Scherzer フォーカス) 値は  $-40$  nm (負の値はアンダーフォーカスを示している) であり、Scherzer 限界とよばれる空間分解能は  $1.7 \text{ \AA}$  となる。最適デフォーカス近辺のシミュレーション像の暗いコントラスト部分は MFI 骨格構造に相当しており、それぞれの細孔チャンネルは明るいコントラストとしてそれぞれが分離した形で結像されている。しかし空孔である細孔内を詳細に確認するとそのコント

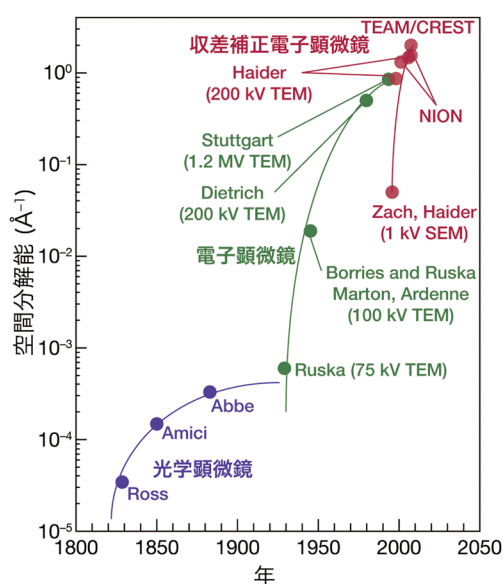


図1. 顕微鏡装置における空間分解能の歴史的推移

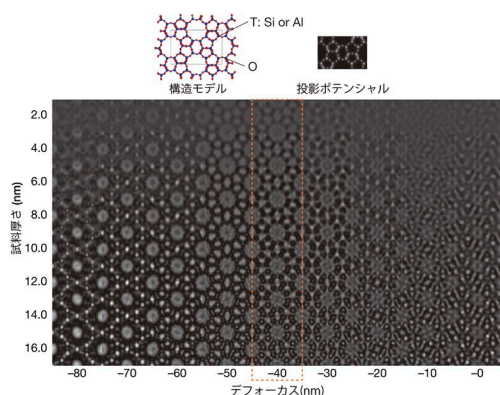


図2. 試料厚さデフォーカスに依存したMFI骨格のHRTEM像シミュレーション ( $V_{\text{Accel}} = 200 \text{ kV}$ ,  $C_3 = +0.5 \text{ mm}$ )

ラストは一樣でなく、観察条件に応じて複雑にそのパターンが変化している。特に10員環内に注目した場合、最適デフォーカスより少しアンダーが強い観察条件では暗いドット状のコントラストが生じており、原子カラムによるコントラストとの判別が困難となる。こうしたアーティファクトはフォーカスを連続的に変化させた一連の像 (スルーフォーカス像) を取得することにより、ある程度の定量的解析は可能であるが、電子線への耐性が低いゼオライトの場合、同一視野で複数の観察像を得ることが困難であり、そうした解析の適用は不可能であった。つまり従来のHRTEM観察では細孔内のカチオンが結像できないというより、空孔のコントラストと区別ができないためカチオンサイトを判別できなかったということになる。

## 2. 収差補正技術によるカウンターカチオン観察

アーティファクトの問題により困難であったカウンターカチオン観察であるが、収差補正技術の適用による様々な結像法により現在ではその直接観察が可能となっている。カウンターカチオンを直接観察する手法としては大別すると収差補正 (AC-) HRTEM法と収差補正走査透過電子顕微鏡 (AC-Scanning Transmission Electron Microscope (STEM)) 法とがある。図3には2つの結像法を模式的に示した。

AC-HRTEM法では試料の広い範囲に平行ビーム

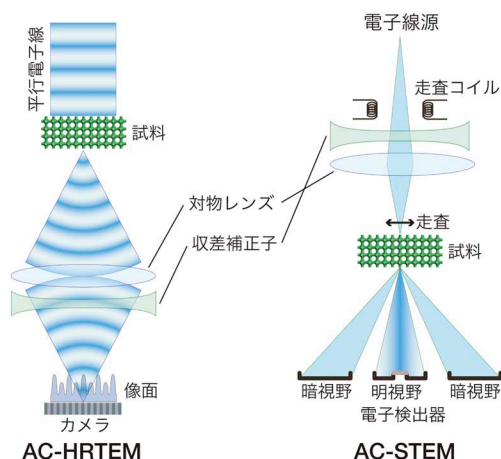


図3. AC-HRTEM法およびAC-STEM法における結像法の比較

が照射され、透過した電子線を拡大して干渉パターンとして像を得るのに対して、AC-STEM法では原子スケールまで細く集束したビームを試料上で走査して各点からの透過シグナルによって像(ラスタ像)を形成している。結像法として得られる情報にそれぞれ特徴があるが、ゼオライト観察などの低耐性試料においては試料への電子線照射条件が大きく異なり損傷過程も異なってくる点には注意が必要となる。

## 2.1 収差補正透過型電子顕微鏡 (AC-HRTEM) 法

AC-HRTEM法での結像の詳細は別稿において報告・解説<sup>16,17)</sup>しているのでもちらもご参照いただきたいが、ここではAC-HRTEM法ではレンズの収差はゼロではなくわずかな収差を利用して像コントラストを形成していることに留意していただきたい。そうしたコントラスト形成に利用される収差の符号を反転させた場合、コントラストは反転しネガ-ポジの関係にある像として観察することが可能である。正の $C_3$ とアンダーフォーカスを組み合わせた条件 (Positive  $C_s$  (Spherical aberration coefficient) condition: PCS条件)では原子カラム位置が暗コントラストとなるポジ像、負の $C_3$ とオーバーフォーカスとの条件 (Negative  $C_s$  condition: NCS条件)では原子カラム位置が明コントラストとなるネガ像を形成する<sup>18-20)</sup>。一方AC-HRTEM法における高分解能条件ではネガ、ポジいずれの条件においても像コントラスト(位相コントラスト)が従来のHRTEM観察条件より大きく低下するといったデメリットがあるため、低電子線照射下で像を得るためには、より高感度なカメラの適用が必要となる。

## 2.2 収差補正走査型電子顕微鏡 (AC-STEM) 法

AC-STEM法では原子スケールに集束された電子線をプローブとして用いるが、得られる像の空間分解能はこのプローブ径と直結している。こうした微

細なプローブ形成において収差補正技術の進展は有効に機能しており、近年ではHRTEM法に比べてSTEM法に関する結像法の進展が著しいものとなっている。一見AC-HRTEM法とAC-STEM法では全く異なる結像手法であるようにみえるが、STEM法において完全な明視野像を形成した場合にはHRTEM法と等価な干渉像を与えることとなり、像コントラストはHRTEM像と同様に複雑に変化する。これに対して、ほぼ非干渉性の像を形成する環状明視野 (Annular bright field: ABF) 法<sup>21,22)</sup>や高角度散乱暗視野 (High-angle annular dark field: HAADF) 法<sup>23,24)</sup>による観察の場合では比較的容易にその像解釈を行うことが可能となる。ABF法とHAADF法はそれぞれが軽元素観察および重元素観察に有利な観察法であるとされているほか、構造的に検出器を共存させることが可能で、これら像を同時取得することが可能であるといった利点がある。ただしAC-STEM法では非常に集束された強烈な電子ビームが試料に照射されるため、低耐性の試料ではAC-HRTEM法と比べて観察が非常に困難となる場合もある。

## 3. 低照射観察と画像処理

既に述べたように電子線への耐性が低いゼオライト観察では、試料構造が維持される電子線照射量は大きく制限されており、損傷を抑えるために像のS/N比を大きく犠牲にして適正露光以下において撮影されることも多い。低電子線照射での像におけるノイズはショットノイズが主であり、図4には像コントラストとノイズの関係を模式的に示した。

ここで像コントラスト $C$ とは像強度の差 $\Delta I$ でなく、平均強度 $\bar{I}$ でわった $\Delta I/\bar{I}$ である。またショットノイズの大きさ $N$ は平均電子線量 $\bar{n}$ の関数でS/N比は $\sqrt{\bar{n}}$ に比例しており、例えば電子線量を倍にしても像のS/N比は1.4倍程度までしか向上しないとい

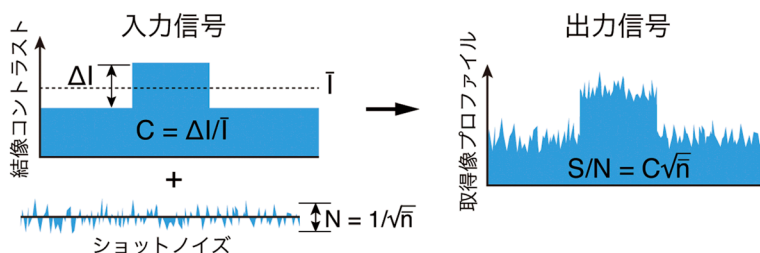


図4. 画像S/N比とノイズ重畳した像コントラストとの関係模式図



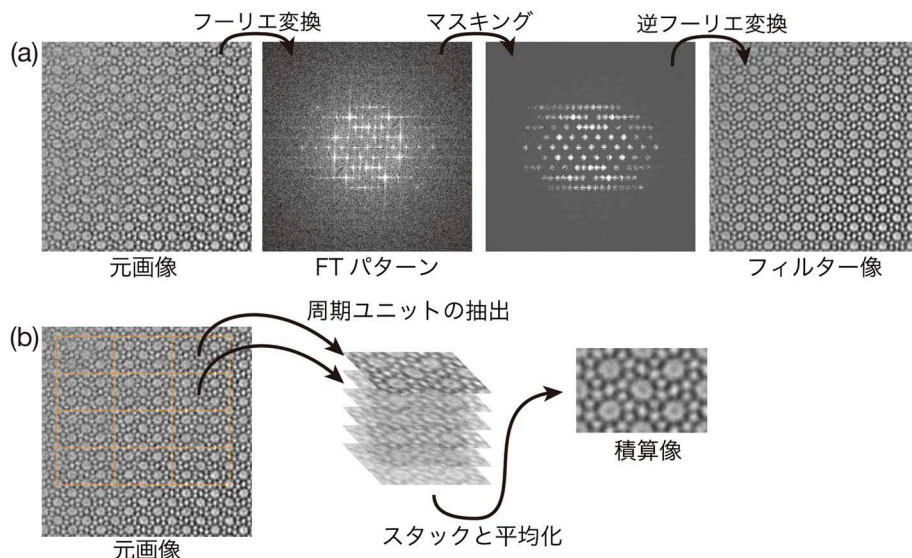


図5. ランダムノイズ除去処理方法の模式図, (a) フーリエフィルタリング法, (b) ユニット画像積算法

うことになる。AC-HRTEMの場合、未補正の条件に比べて結像のコントラスト $C$ が非常に小さくなるため、同程度の照射量においても出力される画像のS/N比が低下することとなる。そうしたS/N比の下限を判断する規準としてはRose criteria<sup>25)</sup>と呼ばれるものがあり、S/N比 $>5$ の場合において有効なシグナルであると判断される。それに対して低電子線照射損傷では規準を下回るシグナルとなる場合もあるが、そうした場合には低いS/N比を補うために画像処理が適用されることがある。古典的な画像処理としては結晶構造像の周期性を利用したランダムノイズ除去などがある。観察像のフーリエ変換パターン(逆空間)を利用したフィルタリング(Braggフィルター)や結晶ユニット像(実空間)の平行移動重ね合わせ積算がそれに対応しており、図5にはその概略を示した。

ただし上記の画像処理ではどちらにおいても周期構造を前提としており、処理の適用レベルに応じた情報の平均化は避けられない。局所構造を取得する目的で高分解能観察を行っていることから、こうした画像処理の適用レベルには十分注意する必要がある。

#### 4. 観察事例

##### 4.1 Cs交換NaA型ゼオライト

ここではA型ゼオライト(LTA型骨格構造)内に

保持された2種類のカチオンの観察事例を紹介する。まず初めにNaA型ゼオライト内にイオン交換法によりCsカチオンを保持したCsA型ゼオライト内のカチオン観察事例<sup>26)</sup>について説明する。図6には4種類の結像モードで観察したCsAゼオライトの[001]投影像を示す。

電子線照射量はそれぞれの結像法に対して構造維持とS/N比のバランスを元に最適化しており、それぞれの生画像の下にその値を示した。AC-STEM法の照射線量はAC-HRTEM法に比べて1桁ほど高いが、これは損傷過程が照射条件で異なることと検出感度の違いに起因しているものと考えられる。A型ゼオライトは非常に電子線への耐性が低いため、図6におけるそれぞれの生画像はノイジーなものとなっているが、構造モデルとの対応で示すように8員環内のCs<sup>+</sup>は十分に結像されている。ここでPCS条件でのAC-HRTEM法およびABF-STEM法ではポジ像、NCS条件でのAC-HRTEM法およびHAADF-STEM法ではネガ像を形成している。特に原子番号のおよそ二乗に比例したコントラストを形成するHAADF-STEM像(図6d)では重元素であるCs<sup>+</sup>の位置がかなり強調され骨格構造のコントラストはノイズレベルで消失している。それに対して図6a, bのAC-HRTEM像では骨格構造とカウンターカチオンであるCs<sup>+</sup>が同時に結像されており、それらの位置関係が明瞭に解析可能である。今日の電子顕微鏡で

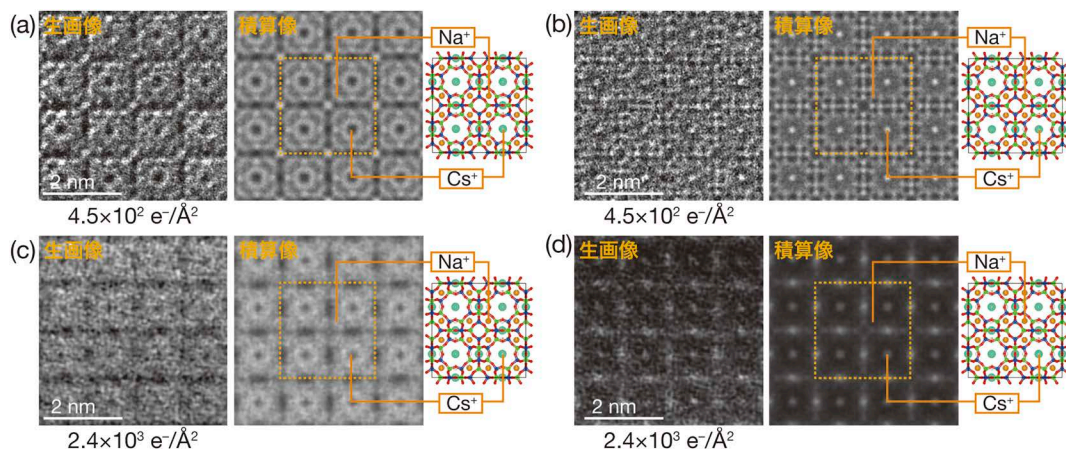


図6. CsA型ゼオライトの[001]投影高分解能観察像と対応構造モデル, (a) PCS条件AC-HRTEM像, (b) NCS条件AC-HRTEM像, (c) ABF-STEM像, (d) HAADF-STEM像

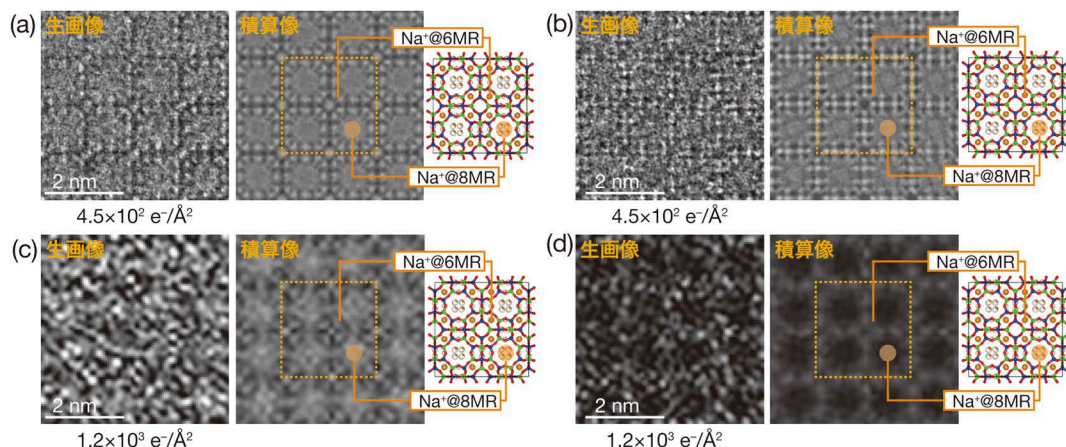


図7. NaA型ゼオライトの[001]投影高分解能観察像と対応構造モデル, (a) PCS条件AC-HRTEM像, (b) NCS条件AC-HRTEM像, (c) ABF-STEM像, (d) HAADF-STEM像

は各種分光法との組み合わせも進歩しており、元素識別した上での原子スケールも可能<sup>27,28)</sup>となっているが、ゼオライトの場合ではより多くの電子線照射を必要とするこうした分光法の適用は困難である。そのため図6に示すように複数の結像法を用いることで、元素に関する情報を最大限引き出す工夫が重要である。こうした複合的な観察からNaA型ゼオライトの複数のNa<sup>+</sup>サイトのうち8員環内のみがCs<sup>+</sup>に交換されている点は十分に確認することが可能となっている。

#### 4.2 NaA型ゼオライト

次に原子番号の小さいカチオンの観察事例として図7にはNaA型ゼオライトの高分解能像を示す<sup>29)</sup>。

NaAゼオライトはCsAゼオライトと比べるとさらに電子線に対する耐性が低く、予想される像コントラストも低いことから、それぞれの生画像は非常にノイジーなものとなっており、特にAC-STEM像(図7c, d)では生画像での構造判別が困難なものとなっている。それに対してAC-HRTEM像(図7a, b)においては、観察生画像でノイジーであるもののある程度構造の判別は可能であり、積算処理画像において明瞭な骨格構造を確認することができる。NaA型ゼオライトの内の2種類のNa<sup>+</sup>サイトを詳細に確認するため、図8にはシミュレーション像と積算拡大像の比較を示した。

骨格の8員環構造の内径はNa<sup>+</sup>のイオン径に比べ



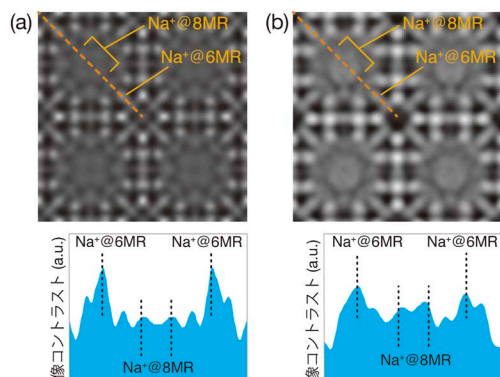


図8. NaA型ゼオライトのシミュレーション像と実験像との比較, (a) シミュレーション像と8員環部分のコントラストプロファイル, (b) フィルタリング実験像と8員環部分のコントラストプロファイル

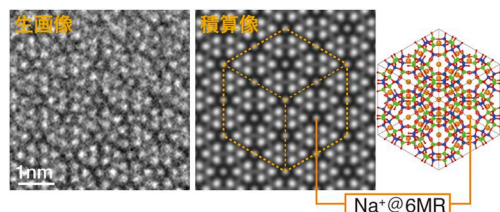


図9. NaA型ゼオライトの[111]投影AC-HRTEM像と対応構造モデル

て大きいため、 $\text{Na}^+$ は8員環の中心から少し骨格の酸素に近づいた位置で非局在化した状態で保持されていることがX線回折による解析<sup>30)</sup>から知られている。こうした非局在化した軽元素の場合、投影ポテンシャルは大きく低下するので直接観察はより困難なものとなる。しかし図8に示す画像処理を行ったAC-HRTEM像では、こうした非局在 $\text{Na}^+$ をドーナツ状コントラストとして結像することに成功している。また局在して保持されている6員環内の $\text{Na}^+$ は、図8bに示す像においてはストリーク状の像となっているがこれは骨格からのアーティファクトも重畳しているためである。こうしたアーティファクトの影響は観察する方位を適切に選択することで抑えることも可能であり、図9にはNaA型ゼオライトの[111]投影AC-HRTEM像を示した。

[111]方向での投影は6員環面の法線方向と一致しており、この場合では6員環の中心に保持された $\text{Na}^+$ が非常に明瞭なドット状コントラストとして観

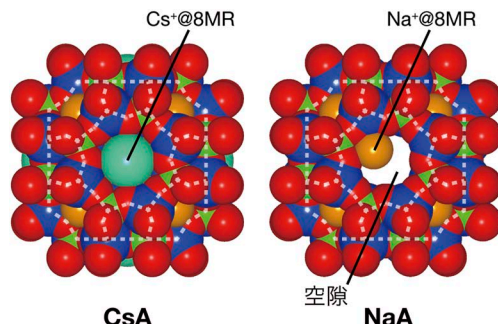


図10. CPKモデルでの8員環内カチオン径の比較

察されている。

このように細孔径とカチオン径のマッチングはイオン交換サイトの選択性に大きく影響していると考えられるが、一方で電子線耐性に対しても影響しているとみられる。図10には*t-grc* ケージと $\text{Cs}^+$ および $\text{Na}^+$ の空間充填(CPK)モデルを示した。

イオン径の大きな $\text{Cs}^+$ はほぼ隙間なく8員環内に保持されるのに対して、 $\text{Na}^+$ の場合は8員環の2つの酸素のみに配位する形でそれ以外の部分では大きな隙間を生じている。 $\text{Cs}^+$ を保持した場合8員環を含む骨格の剛直さは向上するとみられ、それにより電子線照射への耐性も向上したものと考えられる。こうした細孔径とカウンターカチオン径のマッチングは熱的安定性にも影響していることは既に報告もなされている<sup>31)</sup>。

## 5. おわりに

ここでは収差補正技術を含むAC-HRTEM法やAC-STEM法の発展により、ゼオライト細孔内のカウンターカチオン直接観察が可能になったことを示した。それぞれの高分解能結像モードは電子線照射条件と得られる情報において特徴があり、目的や試料の電子線照射耐性度合いで選択することは重要となる。

また本稿ではふれなかったが、分割検出器や2次元アレイ型カメラを用いたAC-STEM法の新規結像方法が近年数多く報告されており、中でも低損傷観察方法に大きな進展がみられている<sup>32, 33)</sup>。こうした試みは入射電子線あたりに得られる情報(シグナル)を最大限に高めるといった観点によるものであり、得られる画像のS/N比は大幅に改善されている。こうした進展により将来的には単原子置換され

たカチオンの直接観察も期待される。今日の電子顕微鏡分野においてはハードウェアの進歩とそれを元にした結像法のアイデア創出といった相乗効果により、大きく解析対象を広げつつあり、ゼオライト構造解析では今後においても重要な役割を果たすものと期待される。

## 謝辞

本研究の一部は、JSPS新学術領域研究JP20H05196およびJST, CREST, JPMJCR1324の支援を受けて行ったものです。

## 参考文献

- 1) A. Oda, H. Torigoe, A. Itadani, T. Ohkubo, T. Yumura, H. Kobayashi, Y. Kuroda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 7719 (2012).
- 2) M. Iwamoto, H. Yahiro, N. Mizuno, W.-X. Zhang, Y. Mine, H. Furukawa, S. Kagawa, *J. Phys. Chem.*, **96**, 9360 (1992).
- 3) K. Góra-Marek, K. A. Tarach, Z. Piwowarska, M. Łaniecki, L. Chmielarz, *Catal. Sci. Technol.*, **6**, 1651 (2016).
- 4) U. Deka, I. Lezcano-Gonzalez, B. M. Weckhuysen, A. M. Beale, *ACS Catal.*, **3**, 413 (2013).
- 5) Y. Luo, S. Smeets, Z. Wang, J. Sun, W. Yang, *Chem. Eur. J.*, **25**, 2184 (2019).
- 6) G. Wang, B. Marler, H. Gies, C. A. Fyfe, P. Sidhu, B. Yilmaz, U. Müller, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **132**, 43 (2010).
- 7) V. V. Narkhede, H. Gies, *Chem. Mater.*, **21**, 4339 (2009).
- 8) K. Yoshida, Y. Sasaki, *Microscopy*, **62**, 369 (2013).
- 9) L. A. Bursill, J. M. Thomas, K. J. Rao, *Nature*, **289**, 157 (1981).
- 10) R. Csencsits, R. Gronsky, *Zeolites*, **8**, 122 (1988).
- 11) M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, B. Kabius, K. Urban, *J. Electron Microsc.*, **47**, 395 (1998).
- 12) M. Haider, H. Rose, S. Uhlemann, E. Schwan, B. Kabius, K. Urban, *Ultramicroscopy*, **75**, 53 (1998).
- 13) M. Haider, S. Uhlemann, E. Schwan, H. Rose, B. Kabius, K. Urban, *Nature*, **392**, 768 (1998).
- 14) H. Rose, *Ultramicroscopy*, **56**, 11 (1994).
- 15) D. A. Muller, *Nat. Mater.*, **8**, 263 (2009).
- 16) K. Yoshida, Y. Sasaki, H. Kurata, *AIP Adv.*, **3**, 042113 (2013).
- 17) 吉田 要, 佐々木優吉, ゼオライト, **30**, 155 (2013).
- 18) C. L. Jia, M. Lentzen, K. Urban, *Science*, **299**, 870 (2003).
- 19) C. L. Jia, L. Houben, A. Thust, J. Barthel, *Ultramicroscopy*, **110**, 500 (2010).
- 20) K. Urban, C. L. Jia, L. Houben, M. Lentzen, S. B. Mi, K. Tillmann, *Phil. Trans. R. Soc. A*, **367**, 3735 (2009).
- 21) R. Huang, T. Hitosugi, S. D. Findlay, C. A. J. Fisher, Y. H. Ikuhara, H. Moriwake, H. Oki, Y. Ikuhara, *Appl. Phys. Lett.*, **98**, 051913 (2011).
- 22) R. Ishikawa, E. Okunishi, H. Sawada, Y. Kondo, F. Hosokawa, E. Abe, *Nat. Mater.*, **10**, 278 (2011).
- 23) S. J. Pennycook, *Ultramicroscopy*, **30**, 58 (1989).
- 24) Z. L. Wang, *Acta Cryst. A*, **51**, 569 (1995).
- 25) A. Rose, *J. Opt. Soc. Am.*, **38**, 196 (1948).
- 26) K. Yoshida, K. Toyoura, K. Matsunaga, A. Nakahira, H. Kurata, Y. H. Ikuhara, Y. Sasaki, *Sci. Rep.*, **3**, 2457 (2013).
- 27) A. K. Shukla, Q. M. Ramasse, C. Ophus, H. Duncan, F. Hage, G. Chen, *Nat. Commun.*, **6**, 8711 (2015).
- 28) M. Xu, A. Li, M. Gao, W. Zhou, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 16142 (2020).
- 29) K. Yoshida, K. Toyoura, K. Matsunaga, A. Nakahira, H. Kurata, Y. H. Ikuhara, Y. Sasaki, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **259**, 195 (2018).
- 30) J. J. Pluth, J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 4707 (1980).
- 31) S. Catledge, E. B. Keller, W. M. Meier, *Zeolites*, **4**, 226 (1984).
- 32) A. Carlsson, I. Alexandrou, E. Yücelen, E. G. T. Bosch, I. Lazić, *Microsc. Micranal.*, **24** (S1), 122 (2018).
- 33) R. Sagawa, H. Hashiguchi, T. Isabell, R. Ritz, M. Simson, M. Huth, H. Soltan, G. T. Martinez, P. D. Nellist, Y. Kondo, *Microw. Micranal.*, **24** (S1), 198 (2018).



# Direct Imaging of Counteranions Embedded in Zeolitic Nanocavities with High-resolution Electron Transmission Microscopes

Kaname Yoshida

Japan Fine Ceramics Center

Structural information of counteranions embedded in zeolitic nanocavities is very important for various applications. Structural analysis by using diffraction method is not always applicable to identification of nonperiodic cationic sites. Therefore, atomic-scale imaging method must be advantageous for structural analysis of counteranions. Spatial resolution of transmission electron microscopes has been improved drastically with an aberration-correction (AC) technique. State-of-the-art electron microscopes enable us to observe counteranions directly. Imaging modes in transmission electron microscopes (TEMs) and scanning transmission electron microscopes (STEMs) should be selected adequately according to the type of counteranions.

Key words: zeolites, counteranions, AC-TEM, AC-STEM

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

## 《 解 説 》

## 液相法によるハイシリカゼオライトの高耐久化

伊與木健太\*・大久保達也\*・脇原 徹\*\*\*

用途の拡大に伴い、ゼオライトには高い耐久性が求められている。ハイシリカゼオライトに対し、追加のシリル化剤等を使用せずに簡便な液相処理を施すことで、ゼオライト中のシラノール欠陥の数を大幅に減らし高耐久化することに成功した。高耐久化されたゼオライトはこれまでのシリケート系多孔質材料の常識を覆し、1150℃という高温の水蒸気に曝されても、その結晶化度とマイクロ孔容積を保持した。処理後のサンプルには特異的な内部空隙が存在し、シリケート種のマイグレーションによる欠陥修復メカニズムが考えられた。本手法は他の構造へも展開可能であり、種々のゼオライトの高耐久化手法として期待される。

キーワード：スチーム耐性、シラノール欠陥、後処理、ハイシリカゼオライト

## 1. はじめに

ゼオライトは多孔質材料の中でも比較的安定性が高く、劣化しにくいと考えられており、多くの応用がなされている背景にはその耐久性が挙げられる。しかしながら、高温(800℃)のスチーム存在下では骨格のSi-O-Si結合が加水分解を受け、結晶構造の崩壊が起こりうる<sup>1)</sup>。高温のスチームが存在する事例として、触媒や吸着材としての使用時に加えて、再生時が挙げられる。例えば、FCC触媒は再生塔にて高温のスチームに曝され、経時劣化により年間40万トンの触媒が廃棄されている<sup>2)</sup>。近年利用が始まった自動車用排ガス触媒やハイドロカーボントラップ用途においても、高温のスチームに曝され続けることになる<sup>3,4)</sup>。さらに、自動車用途は固定層の非常常操作となり、工場でのプロセスと比較して触媒や吸着材を高頻度で交換することが難しい。このため、ゼオライトに対する耐久性の要求はその使用用途の広がりにつれて厳しくなっているといえる。本稿におい

ては、活性点脱離による失活などではなく、ゼオライト骨格そのものの安定性について議論し、最近我々が見出した後処理手法による高耐久化<sup>5)</sup>について紹介する。図1に示すように、既存ゼオライトに後処理として液相処理を行うことで、ゼオライト中に存在するシラノール欠陥を極限まで低減させる手法を開発した。その際に用いる高耐久化溶液においては、ゼオライト骨格の再構築を促すフッ化物アンモニウムと骨格を安定化させる役割を担うテトラエチルアンモニウムが協奏的に作用していると考えられた。

## 2. スチームによるゼオライトの劣化

Y型ゼオライトの高温スチーム存在下における劣化挙動を観察した<sup>6)</sup>。図2(a)に、結晶化度とマイクロ孔容積の関係を示す。結晶化度80%程度まではマイクロ孔容積は結晶化度に比例して減少している(図中では補助線を示してある)。しかしながら、80%よりも低い結晶化度ではマイクロ孔容積の減少が大きく、直線から外れる結果となった。また、水蒸気なしと比較して、水蒸気ありの条件において直線からの外れがより顕著であることが明らかになった。上記の現象を説明するために非晶質化モデルを考案した。非晶質化は粒子の表面近傍から起こっていると考えられ、また、非晶質化した部分は、多孔質の結晶部分と比較してより緻密化していると考えられる。そのため、粒子内部に結晶質は残存しているが、緻密な非晶質により覆われているためにAr分子がアクセス

受理日：2021年8月6日

\*東京大学大学院工学系研究科化学システム工学専攻

〒113-8656 東京都文京区本郷7-3-1

E-mail: k\_iyoki@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

\*\*東京大学大学院工学系研究科総合研究機構

〒113-8656 東京都文京区弥生2-11-16

E-mail: wakihara@chemsys.t.u-tokyo.ac.jp

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

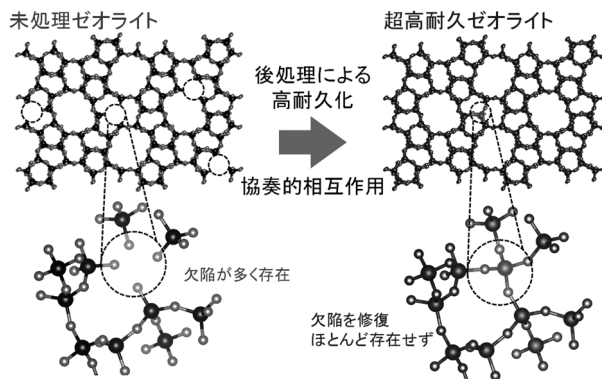


図1. ゼオライトの高耐久化の概要

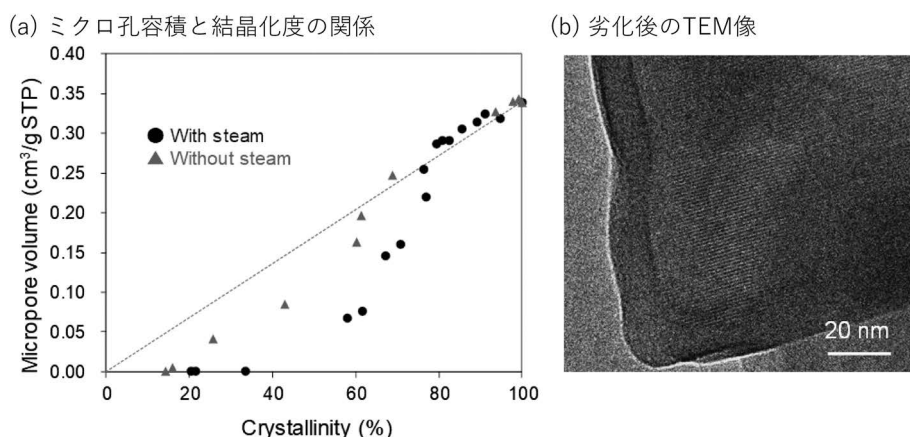


図2. (a) Y型ゼオライトを劣化させた際のミクロ孔容積と結晶化度の相関、(b) 劣化後サンプル（780℃にて5時間処理、相対結晶化度58%）のTEM像

できず、吸着されない領域が存在すると考えられる。この仮説を検証するため、非晶質化（780℃にて5時間処理し、相対結晶化度58%）させた粒子をTEMにより観察したところ、図2(b)に示すように非晶質層に覆われた粒子が確認された。結晶に由来する格子縞が観察される内部に対して、表面近傍は緻密な非晶質層を形成していることが明らかになった。上記の結果により、高温スチームの存在によって、ゼオライトの劣化が促進され、よりスチームと接触する表面から劣化が起こる様子が観察されたといえる。

### 3. 液相処理による欠陥の低減（ハイシリカZSM-5ゼオライト）

ハイシリカゼオライトにおいて、加水分解の起点となるのはシラノール欠陥であると考えられる。シ

ラノール欠陥低減の方法としては、シリル化剤の添加や低温スチームといった手法がよく知られているが、細孔容積の低下や、欠陥の残存といった課題があった<sup>7,8)</sup>。本研究では、簡便な水溶液法により、ゼオライトの欠陥を低減させる手法を開発した。具体的には、市販されているZSM-5ゼオライト（東ソー、HSZ-890HOA、Si/Al=750）を処理溶液に加え、40–170℃にて3–24時間水熱処理を行った。処理溶液組成はTEAOH: NH<sub>4</sub>F: H<sub>2</sub>O=0–1:0–1.14:15（標準条件：0.1:0.1:15）とした。ここでTEAOHは水酸化テトラエチルアンモニウムである。水熱処理を行ったサンプルは洗浄、乾燥し白色粉末を得た。スチーム耐久試験は、自作した試験装置を用いて行い、10 vol%水蒸気雰囲気下、3時間、900–1150℃にて行った。結晶性とミクロ孔容積の変化を図3(a)

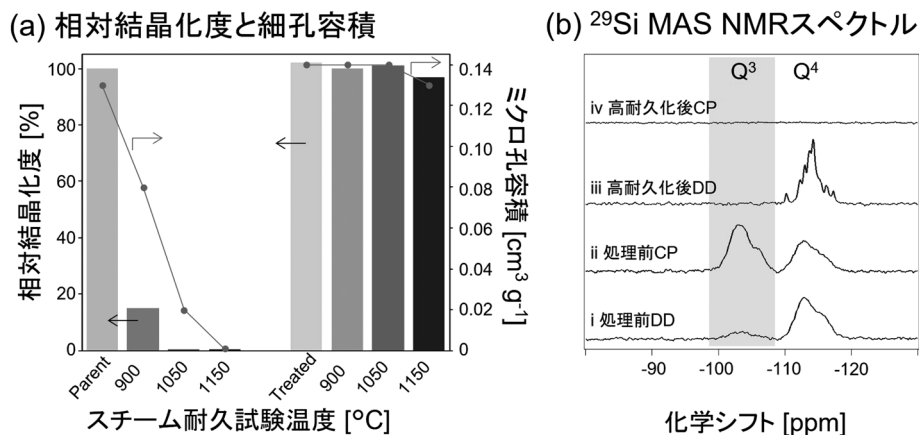


図3. (a) ハイシリカZSM-5における耐久試験による結晶化度と細孔容積の変化, (b)  $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトルによる欠陥の評価

に示す。処理前においては900℃において結晶性を大きく失い、非晶質化したのに対して、処理後のサンプルは1150℃においても高い結晶性を保つことがわかった。同様の条件において、非晶質シリカはシンタリングにより表面積が大きく減少し、フッ化物添加により合成したシリカライト-1においても結晶化度が大きく低下した。また、同じZSM-5を500–700℃の比較的低温でスチーミング処理をすることによっても耐久性の向上が見られたが、1050℃の耐久試験においては結晶性を保つことができなかった。以上から、本手法により調製されたZSM-5は、シリカ系材料として特異的に高い耐久性を有する材料であるといえる。 $^{29}\text{Si}$  MAS NMR スペクトル (図3(b)) において、高耐久化したサンプルはCP (交差分極) 法により測定した場合 (図3(b)-iv) においても、処理前のサンプル (図3(b)-ii) においてははっきりと見られていた $\text{Q}^3$ シグナルが観測されず、欠陥が低減していることがわかった。DD (双極子デカップリング) 法における $\text{Q}^4$ シグナルについても、高耐久化後のサンプル (図3(b)-iii) は処理前 (図3(b)-i) と比較してシグナルがTサイトごとにはっきりと分離されていることがわかる。同様に、欠陥の低減の様子はFTIR スペクトルからも観測され、シラノール基が極端に減少している様子が観察された。以上から、本手法は、ゼオライト内のシラノール欠陥を減少させ、耐久性を大きく向上させることが可能であるといえる。また、シラノール欠陥の修復は、耐久性の向上のみならず、疎水性の向上にも

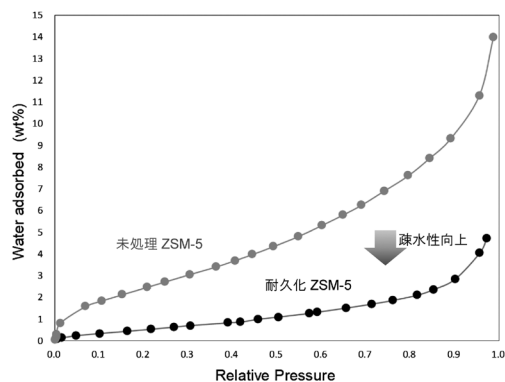


図4. 処理前後における水蒸気吸着等温線の変化

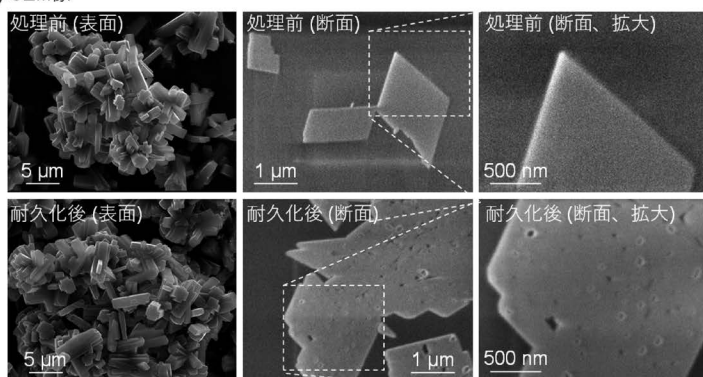
効果的である。図4に処理前後のサンプルの水蒸気吸着等温線を示す。いずれのサンプルについても窒素吸着より求めた細孔容積については変化していないことを確認している (処理前後ともに:  $0.14 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ )。一方、水吸着については高耐久化処理したサンプルについて、吸着量が大きく低下し、本処理により極めて疎水性の高いサンプルが得られていることがわかる。

#### 4. 特異的な粒子内空隙の形成と欠陥修復メカニズム

ハイシリカZSM-5の処理前後でのSEM像およびアルゴン吸脱着等温線を図5に示す。粒子径や結晶の表面状態には処理前後で変化が見られず、等温線からもオープンなマクロ孔やメソ孔は形成していないと考えられる。一方、粒子の断面像からは処理に



(a) SEM像



(b) Ar吸脱着等温線

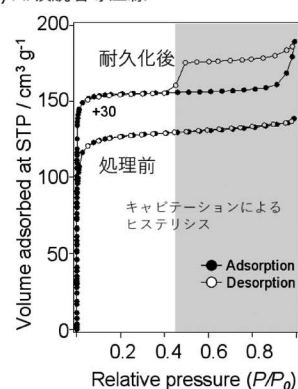


図5. 処理前後における (a) SEM像および (b) Ar吸脱着等温線

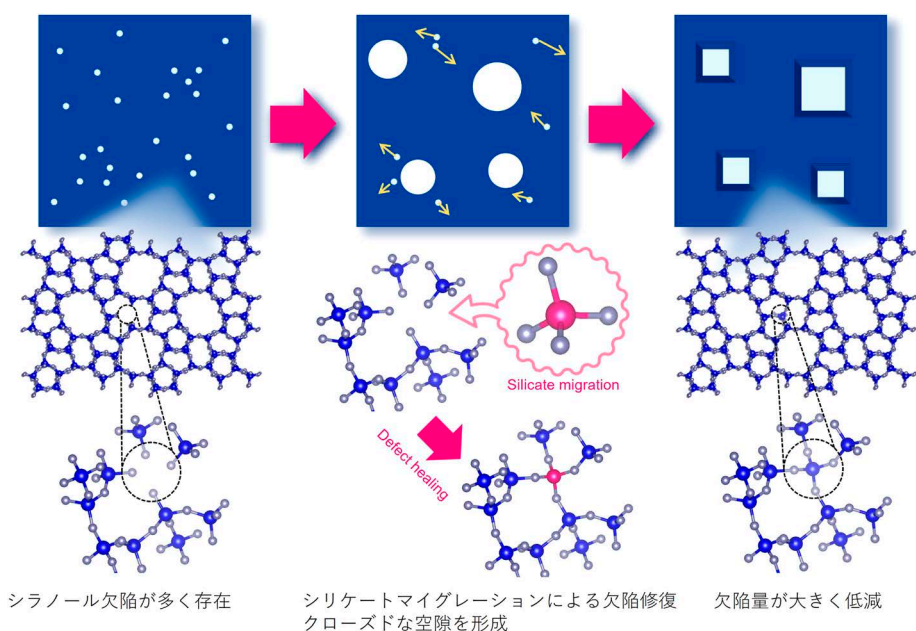


図6. 提案したSelf-defect healingによる欠陥修復メカニズム

より粒子内部に空隙が形成されていることが確認された。この空隙の存在によって、処理後サンプルの等温線にヒステリシスが見られており、ヒステリシスループが閉じる圧力が吸着質により変化することからキャビテーション現象によることが確認された<sup>9,10)</sup>。したがって、観察された空隙はクローズド（出口が4 nm以下のマイクロ孔のみ）であり、また本処理における固体収率が95%以上と高いことから、処理後サンプルにおける空隙の形成は通常のエッチングによるメソ孔などの形成とは異なった現象であ

ると考えられる。

フッ化物イオンが存在する水熱処理条件下においては、ゼオライト骨格内のシロキサン結合は開裂と再結合を繰り返していると考えられる。その際に、構造を安定化させるフィラーとなるTEAOHの存在により、ゼオライト骨格は崩壊を免れている。実際に、TEAOHを用いずにNH<sub>4</sub>Fのみを用いて同条件にて処理した場合には結晶化度が大きく低下し、またNH<sub>4</sub>Fを用いずに同濃度のTEAOHのみを用いて処理した場合には溶解することを確認している。こ

これらの結果から、2種類の添加物の協奏的な作用が重要であると考えられる。熱重量分析により求めた処理後の有機物含有量は2 wt% (MFI型ゼオライトユニットセルあたり1分子)程度であり、通常合成後に含まれている有機物量と比較して1/4程度であったことから、TEAOHの必要量は合成時と比較して少ないと考えられる。細孔がTEAOHで完全には満たされていないことから、この骨格の再構築過程においてシリケート種はゼオライト細孔内を拡散することができると考えられる。これにより、低温スチーミング条件において、報告がなされているシリケートマイグレーション<sup>11)</sup>と同様の現象が起こっていると考えられる。本条件においては、追加のシリル化剤は用いていないため、欠陥を埋めるのは、ゼオライト中においてマイグレートしてきたシリケート種である。つまり、移動するシリケート種とともに欠陥が生じ、欠陥は見かけ上移動することになる。その際に、欠陥同士の衝突により大きな空隙が形成し、表面エネルギーの合計が低い方向に変化したものと考えられる。このような液相条件下におけるシリケート種の拡散により骨格が再構成するメカニズムについて「Self-defect healing」として提案した(図6)。

## 5. 他のゼオライトおよび高耐久ゼオライトナノ粒子調製法への展開

ゼオライトベータ、モルデナイトといった他の骨格構造への展開、および処理ゼオライトの組成の影響(Si/Al比)を検討した。ハイシリカ組成(Si/Al>120)のものについては、他の骨格構造においても高耐久化することが確かめられた。上記標準条件にて処理した前後のベータおよびモルデナイトについて、<sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルを図7に示す。ZSM-5の場合と同様に、欠陥が修復され、Q<sup>3</sup>シグナルが減少している様子が観察された。モルデナイトに関しては、わずかにQ<sup>3</sup>シグナルの残存が見られ、耐久性もベータやZSM-5と比較すると完全ではない。これは、他の3次元細孔を有する構造と比較して1次元細孔であるために拡散が制限され、最適処理条件が異なっていると考えられる。また、Q<sup>4</sup>シグナルの分離向上はこれらのゼオライトでも見られている。粒子内空隙についてもZSM-5の場合と同様に形成している様子が見られ、同様のメカニズムに

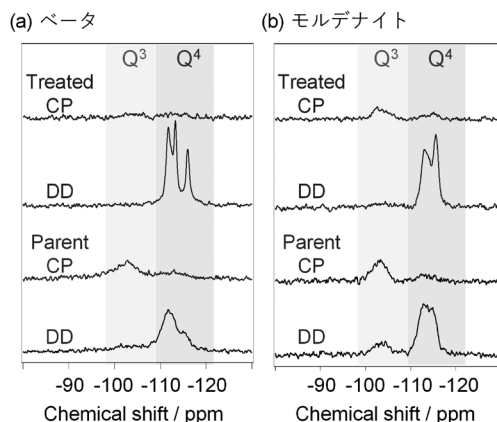


図7. (a) ゼオライトベータおよび(b) モルデナイトの高耐久化処理前後の<sup>29</sup>Si MAS NMR スペクトルの変化

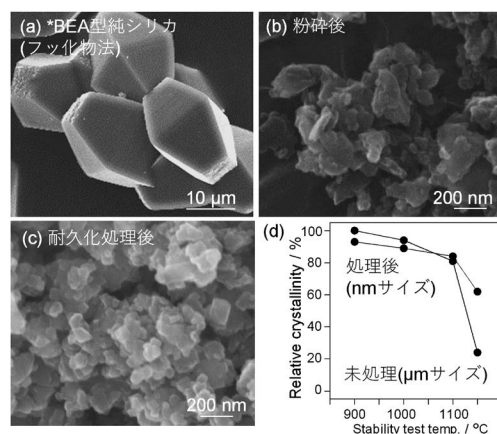


図8. 純シリカ\*BEA型ゼオライトの粉碎再結晶化による耐久性の変化

より欠陥が低減されており、骨格を問わず有効であると考えられる。一方、骨格にAlを多く含むゼオライトについては、骨格構造によらず本処理による耐久性の向上が見られなかった。Alが少ない場合の耐久性は主に骨格のシラノール欠陥により決まるのに対して、骨格中のAlが多くなると脱Alによる構造崩壊が支配的になるためであると考えている。現在、脱Alと組み合わせることによる様々なSi/Al比への展開を検討している。

さらに、ビーズミルによる粉碎により結晶化度が低下したゼオライトの再結晶化処理への適用を、フッ化物を用いて合成された純シリカ\*BEA型ゼオ

ライト<sup>12)</sup>を例として検討した(図8)。粉碎にはビーズミル(アシザワ・ファインテック, LABSTAR Mini LMZ015, 300  $\mu\text{m}$  ジルコニアビーズ)を用い、平均粒子径70 nm程度まで微粒化した。微粒化により、結晶性が低下し、欠陥量も増加している。この粉碎化後サンプルを高耐久化と同様の条件にて処理することで結晶化度が回復し、欠陥が修復されることを見出した。粒子径はビーズミル後のサンプルと比較して大きく変化しておらず、処理前サンプルと比較して微粒子化に成功した。驚くべきことに、得られたゼオライトベータのナノ粒子は、フッ化物を使用して合成した欠陥が比較的少ないゼオライトよりも高い水熱耐久性を示している。以上の結果より、本手法はメカニカルに加えられた欠陥の修復、再結晶化にも有効であるといえる。

## 6. おわりに

ゼオライトの耐久性を飛躍的に向上させる処理方法を開発した。開発した手法は、簡便な液相法であり、骨格の安定化と再構築という2種類の役割を担う添加物の協奏的作用によるものと考えられる。通常は骨格構造が崩壊するような過酷な条件下においても、ポアフィラーとなる有機物により安定化が可能である。これに加え、特異な内部空隙の形成から、シリケート種の拡散による欠陥修復メカニズムを提案した。本手法の適用により既往のゼオライトを用いた触媒および吸着プロセスの改善だけでなく、よ

り過酷な新しい用途への展開にもつながるものと期待している。

## 参考文献

- 1) A. Vjunov, J. L. Fulton, D. M. Camaioni, J. Z. Hu, S. D. Burton, I. Arslan, J. A. Lercher, *Chem. Mater.*, **27**, 3533 (2015).
- 2) M. T. Xu, X. S. Liu, R. J. Madon, *J. Catal.*, **207**, 237 (2002).
- 3) A. M. Beale, F. Gao, I. Lezcano-Gonzalez, C. H. F. Peden, J. Szanyi, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 7371, (2015).
- 4) J. Lee, J. R. Theis, E. A. Kyriakidou, *Appl. Catal., B* **243**, 397 (2019).
- 5) K. Iyoki, K. Kikumasa, T. Onishi, Y. Yonezawa, A. Chokkalingham, Y. Yanaba, T. Matsumoto, R. Osuga, S. P. Elangovan, J. N. Kondo, A. Endo, T. Okubo, T. Wakihara, *J. Am. Chem. Soc.*, **142**, 3931 (2020).
- 6) K. Iyoki, Y. Yamaguchi, A. Endo, Y. Yonezawa, T. Umeda, H. Yamada, Y. Yanaba, T. Yoshikawa, K. Ohara, K. Yoshida, Y. Sasaki, T. Okubo, T. Wakihara, *Microporous Mesoporous Mater.*, **268**, 77 (2018).
- 7) S. Prodingner, M. A. Derewinski, A. Vjunov, S. D. Burton, I. Arslan, J. A. Lercher, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 4408 (2016).
- 8) J. Shin, N. H. Ahn, M. A. Camblor, S. J. Cho, S. B. Hong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 8949 (2014).
- 9) A. M. Silvestre-Albero, J. M. Juárez-Galán, J. Silvestre-Albero, F. Rodríguez-Reinoso, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 16652 (2012).
- 10) M. Thommes, S. Mitchell, J. Pérez-Ramírez, *J. Phys. Chem. C*, **116**, 18816 (2012).
- 11) T. Ikeda, S. Inagaki, T. Hanaoka, Y. Kubota, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 19641 (2010).
- 12) H. Jon, B. Lu, Y. Oumi, K. Itabashi, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.*, **89**, 88 (2006).

## Stabilization of High-silica Zeolites by a Liquid-mediated Method

Kenta Iyoki<sup>\*</sup>, Tatsuya Okubo<sup>\*</sup> and Toru Wakihara<sup>\*,\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Chemical System Engineering, The University of Tokyo

<sup>\*\*</sup>Institute of Engineering Innovation, The University of Tokyo

High stability is required for zeolites due to their expanding applications. We have succeeded in reducing the number of silanol defects in high-silica zeolites by a simple liquid-mediated method without using additional silylating agents, thereby making the zeolites more stable. The stabilized zeolite retained its crystallinity and micropore volume even when exposed to steam at a high temperature of 1150°C. The treated samples have unique internal voids, which may be a defect repair mechanism due to the migration of silicate species. This method can be extended to other structures and is expected to be used for the stabilization of various zeolites.

Key words: steam resistance, silanol defects, post-synthetic treatment, high-silica zeolites

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.



## 《 解 説 》

粒界構造の積極的利用によるCHA膜の  
CO<sub>2</sub>選択性向上メカニズム

廣澤史也・宮川雅矢・高羽洋充

CH<sub>4</sub>の動的分子径に近い細孔径を有するCHA型ゼオライト膜は、天然ガスからのCO<sub>2</sub>分離膜として有望視されているが、製膜に伴う結晶粒界が実用化の課題と考えられている。しかしながら、ゼオライト膜中の粒界が1 nm以下の場合、細孔内でのCO<sub>2</sub>凝縮によってCO<sub>2</sub>分離性能が向上する可能性がある。本稿では、粒界を導入したCHAの膜モデルを作成し、非平衡分子動力学法を用いることで、粒界の存在がCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>系の分離性能に及ぼす影響を評価した。その結果、膜内部に粒界が存在するとき、粒界にCO<sub>2</sub>が凝縮することでCH<sub>4</sub>の透過が阻害され、CHA本来の性能よりも高いCO<sub>2</sub>選択性が得られることを見出した。この結果は粒界を積極的に制御することで、高压などの条件下で完全結晶の膜よりもCO<sub>2</sub>選択性が高い膜を開発できることを示唆している。

キーワード：CHA型ゼオライト膜、粒界、非平衡分子動力学法、CO<sub>2</sub>分離

## 1. はじめに

温室効果ガスであるCO<sub>2</sub>は地球温暖化の主な原因と考えられており、大気中への排出量削減が求められている。そのため、CCS (Carbon dioxide Capture and Storage) や CCUS (Carbon dioxide Capture, Utilization and Storage) などの分野において、CO<sub>2</sub>分離技術に対する高い関心が集まっている。また、CO<sub>2</sub>分離プロセスの一つに天然ガス精製がある。従来の天然ガスの採掘は不純物成分の少ないガス田が中心であったが、CO<sub>2</sub>を高濃度を含む新しいガス田への期待もあり、天然ガスからのCO<sub>2</sub>を省エネルギーで分離できるプロセスの実用化が望まれている。

膜分離法は、濃度差や圧力差などの化学ポテンシャル差を駆動力とした分離法である。シンプルな装置で連続的な運転が可能であるため、省エネルギー化・低コスト化が期待できる。天然ガスの分野では高分子膜が既に製品化されているが<sup>s1)</sup>、CO<sub>2</sub>の分離性能や膜の耐久性に課題が残っている。また、

天然ガス中に微量に含まれる芳香族炭化水素に対して高い親和性を示すなど、天然ガスの成分条件によっては実用化が難しい。一方、ゼオライト膜は規則的な細孔構造に由来する分子ふるい効果や選択吸着性、高い機械的強度など優れた性質を有するため、有望なCO<sub>2</sub>分離膜として高い関心が寄せられている。特にCHAやDDRのような8員環の細孔径(3.8×3.8 Å)を有するゼオライト膜は、CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>の混合物分離において分離係数が100を超える高い分離性能を示すことが報告されている<sup>2,3)</sup>。

ゼオライト膜の製膜過程で形成される結晶粒界は、分子ふるい性を低下させる要因として実用化に向けての解決すべき課題と考えられてきた。ゼオライト膜は、支持体を用いないと機械的強度や緻密性が問題となるため<sup>4)</sup>、多孔質の支持体にゼオライト結晶を緻密に析出させた多結晶構造をもつ。近年では、結晶粒界の形成を抑制できる製膜法や製膜後の修復法が提案されている<sup>5,6)</sup>。しかし、ゼオライト膜から粒界を完全に除去することは難しく、ゼオライト固有の性能を超えることはできない。また、粒界におけるガスの透過機構もよく理解されていない。そこで、筆者らは分子シミュレーションを活用して、粒界をもつゼオライト膜の透過機構に関する研究を進めてきた。その過程で、図1に示されるよ

受理日：2021年8月12日

工学院大学先進工学部環境化学科

〒192-0015 東京都八王子市中野町2665-1

E-mail: takaba@cc.kogakuin.ac.jp

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.

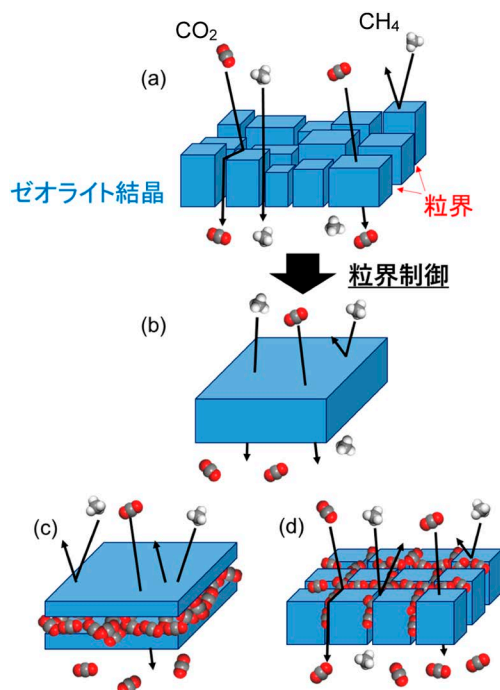


図1. 粒界を制御し分離性能が向上するゼオライト膜のイメージ。(a) 多結晶構造の膜、(b) 完全結晶(粒界がない)の膜、(c) 膜内部に粒界をもつように制御された膜、(d) 粒界を格子状に配列させた膜

うな制御された粒界をもつゼオライト膜は、ゼオライト固有のCO<sub>2</sub>分離性能よりも高い分離性能を示すことを見出した。本稿では、その可能性について非平衡分子動力学法を用いて明らかにした我々の研究について解説する。

## 2. CO<sub>2</sub>分離性能の予測方法論

分子シミュレーションを活用してゼオライト膜の性能を予測する方法としては、計算セル内で化学ポテンシャル勾配を維持できる非平衡分子動力学法(Non-Equilibrium Molecular Dynamics, NEMD)法と、平衡系の分子シミュレーションと膜の透過理論を併用する方法の二つがある。NEMD法では任意の膜構造をモデル化してシミュレートでき、透過理論を併用する手法では理想的な完全結晶のゼオライト膜における透過性能を予測できる。ここでは、MFI型シリカライト膜によるCO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>分離を対象として、NEMD法および透過理論を併用した手法の精度を比較し、実験値との整合性について説明したい。

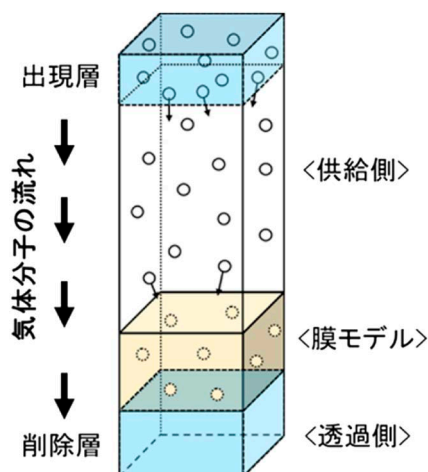


図2. NEMD法を用いた透過シミュレーションの概略図

NEMD法は、図2のように計算セル内に膜モデルを介して気体分子の出現層と削除層を設けることで、それぞれの領域で分子数を制御する手法である<sup>7)</sup>。これにより、膜モデルの上流(供給側)と下流(透過側)で膜に対する気体分子の衝突頻度に差が生じるため、圧力差を駆動力とする定常的な膜透過現象をシミュレーションできる。

気体分子が膜表面で反射し、出現層まで戻ってきた分子は膜の透過に関与しないとして削除される。一方、膜を透過し膜の下側まで到達した分子は削除層にて消去される。これを膜内の気体分子数が定常状態に至るまで繰り返す。定常状態における時間 $\Delta t$ 内に透過した分子数 $n$ をカウントし、膜の表面積 $S$ で除算することで流束 $J$ を計算する(式(1))。

$$J = \frac{n}{\Delta t \cdot S} \quad (1)$$

得られた流束を膜厚 $L$ と圧力差 $\Delta p$ で補正することで、透過係数 $P(=J \cdot L / \Delta p)$ を算出できる。この透過係数の比が分離係数になる。

ゼオライト細孔内の拡散現象は、表面拡散モデルに基づくMaxwell-Stefan (MS) 理論<sup>8)</sup>によって説明できることが知られている。MS理論は、各成分の吸着量と拡散係数の関数として流束を以下の式(2)のように表現できる。

$$-\rho \frac{\theta_i}{RT} \frac{d\mu_i}{dx} = \sum_{j=1}^n \frac{q_j N_i - q_i N_j}{q_{i,sat} q_{j,sat} D_{ij}} + \frac{N_i}{q_{i,sat} D_{ii}} \quad (2)$$

$i=1,2,3,\dots,n$

ここで、 $\rho$ はゼオライト膜の密度、 $q$ は吸着量、

$q_{sat}$ は飽和吸着量,  $N$ は流束,  $\theta$ は被覆率 ( $=q/q_{sat}$ ),  $\mu$ は化学ポテンシャル,  $D$ は拡散係数である。このモデルに必要な吸着と拡散のパラメータを分子シミュレーションで求めてやれば, 膜の透過性を予測できる。

ゼオライト膜では, 強吸着物質と弱吸着物質が共存する場合, 弱吸着物質の透過が阻害される。このような競争吸着が起こるため, 多成分混合ガスでの吸着量の評価方法がMS理論では非常に重要となる。IAS (Ideal Adsorbed Solution) モデルは, 吸着相を理想溶液として扱うモデルであり, 二成分系の吸着実験で得られた吸着等温線とよく一致する<sup>9)</sup>。筆者らは, IASモデルを適用したMS理論に分子シミュレーションと組み合わせた方法を, 分子シミュレーションと膜の透過理論を併用する方法と呼んでいる<sup>10)</sup>。この方法における多成分ガス系の透過の基礎式を式(3)~(5)に示す。吸着と拡散に関するパラメータは, 平衡系のGrand Canonical Monte Carlo (GCMC) 法と分子動力学 (MD) 法を用いて算出する。

$$(\nabla\theta_i) = -\frac{1}{\rho}[\Gamma_{ij}]^{-1}[B_{ij}]\left[\frac{1}{q_{i,sat}}\right](N_i) \quad (3)$$

$$\Gamma_{ij} = \left(\frac{q_{j,sat}}{q_{i,sat}}\right)\frac{q_i}{p_i}\frac{\partial p_i}{\partial q_j} \quad (4)$$

$$B_{ii} = \frac{1}{D_i} + \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j}{D_{ij}}, B_{ij} = \sum_{j=1}^n \frac{\theta_j}{D_{ij}} \quad (5)$$

平衡系の分子シミュレーションと膜の透過理論を併用する方法とNEMD法から求めた, MFI型シリカライト膜に対する透過係数および分離係数を表1にまとめた。いずれの方法でも予測した分離係数は実験値<sup>11)</sup>とほぼ同じであった。一方, MS理論の透過係数の値は, 実験データよりも1桁大きい結果となった。Zhangらも, ZSM-5 (MFI型ゼオライト膜

の一種)によるプロパン/プロピレン分離のシミュレーションを行い, 同様の傾向を報告している<sup>12)</sup>。NEMD法の透過係数は, 透過モデルを併用した結果よりも実測に近い値ではあるが, それでも5倍ほどの差がある。これは実際のゼオライト膜に存在する結晶粒界が, 粒界を隔てた物質移動の抵抗になっていると考えたと説明がつく。つまり, ゼオライト膜の気体透過性を予測するためには, 結晶粒界のような非ゼオライト領域における透過の寄与を考慮する必要がある。そこで以下では, NEMD法を用いて, 粒界を導入した膜モデルを作成し, 結晶粒界の影響を考慮した透過シミュレーションを実施した。

### 3. 完全結晶のCHA型ゼオライト膜

表面が異なる三つの完全結晶のCHA型ゼオライト膜モデルを作成した(図3)。いずれの膜モデルにおいても, 供給側に面した表面から透過側の表面まで続く直線的なCO<sub>2</sub>の透過パス(細孔が連続している経路)を有している。CHAの結晶構造はIZA (International Zeolite Association) から引用しており, アルミニウムを含まないハイシリカ型の膜モデルである。また, 膜表面にある不飽和結合はOH基で終端し, 膜厚はおおよそ3.5 nmほどである。また, 計算コストを低減するために, 膜を構成する原子の座標は固定してシミュレーションを行った。

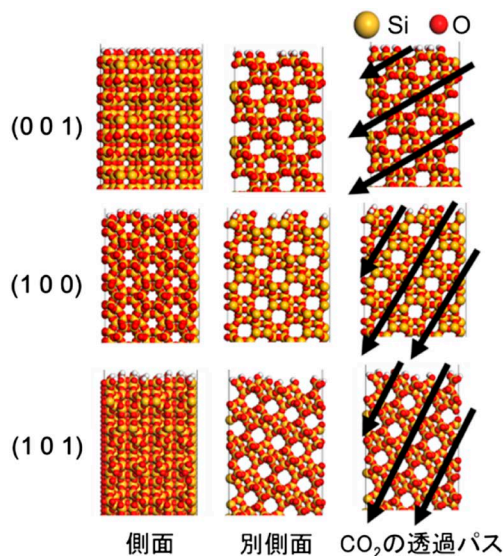


図3. 完全結晶CHA型ゼオライト膜のモデル:異なる配向性をもつ3モデル

表1. MFI型シリカライト膜の透過性能の計算結果

	透過係数 [10 <sup>-10</sup> molm/(m <sup>2</sup> Pa s)]		選択性 $\alpha_{CO_2/CH_4}$
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
透過モデル	14	5.5	2.4
NEMD法	5.2	2.3	2.3
Exp. <sup>11)</sup>	1.1	0.49	2.3

NEMDシミュレーションを行うためには、原子間のポテンシャル関数と相互作用パラメータが必要となる。特に、吸着性や拡散性は膜性能を決定する

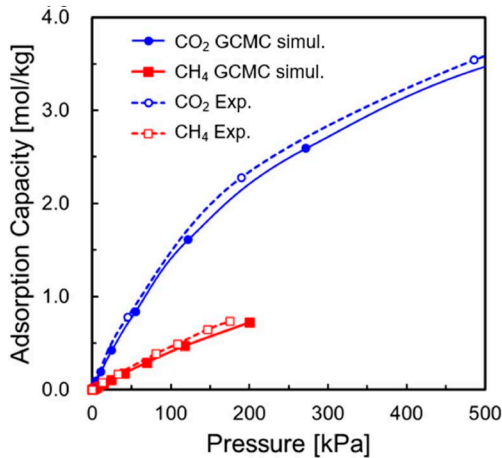


図4. 吸着等温線の再現性

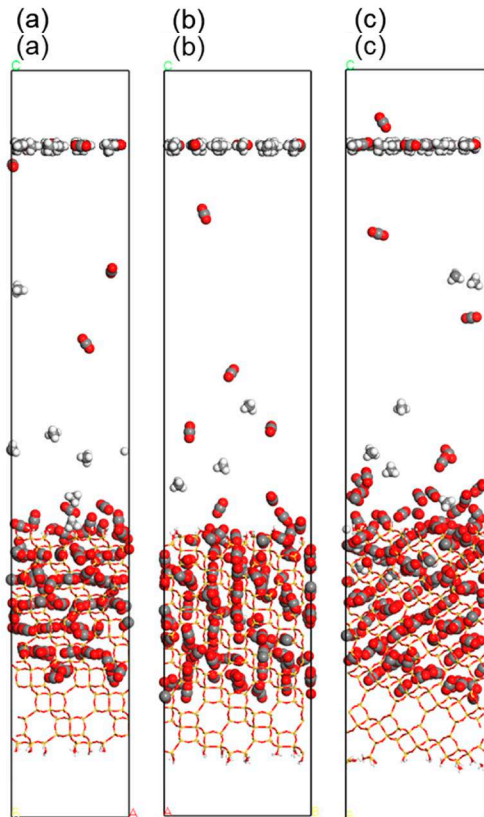


図5. 完全結晶のCHA膜におけるNEMD結果。(a) (001)モデル、(b) (100)モデル、(c) (101)モデル

上で重要なファクターであるため、吸着等温線や拡散係数などの実験値を再現できるポテンシャルパラメータを使用する必要がある。ここでは、実験の吸着等温線<sup>13, 14)</sup>を再現できるようにパラメータを最適化した(図4)。

これらのポテンシャルパラメータを用いて、CO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>が等モルの混合ガスの透過シミュレーション(0.5 MPa, 298 K)を実施した<sup>15)</sup>。図5に定常状態に達した後(100 ns)のMDセルのスナップショットを示す(膜モデルは棒状で表示)。すべての膜モデルにおいて、CHAの多くの細孔がCO<sub>2</sub>分子で占有されていることが観察できる。一方、CH<sub>4</sub>分子は細孔内にほとんど吸着していない。これは膜表面での分子ふるい効果が大きいためと考えられる。つまり、欠陥のない完全結晶のCHA膜では、CH<sub>4</sub>分子の透過は著しく低下し、細孔径よりも小さいCO<sub>2</sub>が選択的に透過することを示している。

図6はそれぞれの膜モデルにおけるCO<sub>2</sub>とCH<sub>4</sub>の透過分子数の時間変化を示している。いずれの膜モデルでもCO<sub>2</sub>は100 nsで600分子以上も透過したの

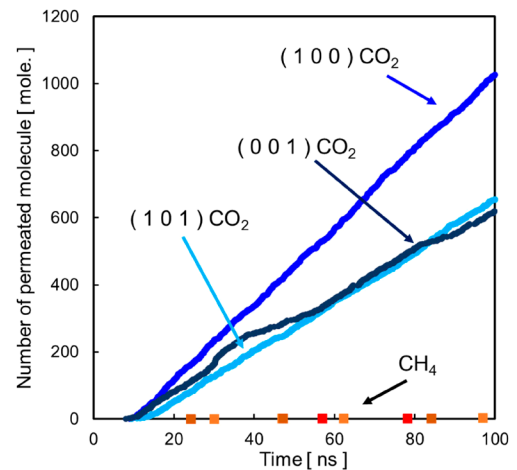


図6. 完全結晶のCHA膜における透過数の時間変化

表2. 完全結晶のCHA膜におけるCO<sub>2</sub>分離性能

膜モデル	透過係数 [ $10^{-14} \text{ m}^3 (\text{STP}) \text{ m} / (\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ ]		選択性 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	
(001)	37	0.16	228
(100)	73	0.26	278
(101)	53	0.29	183



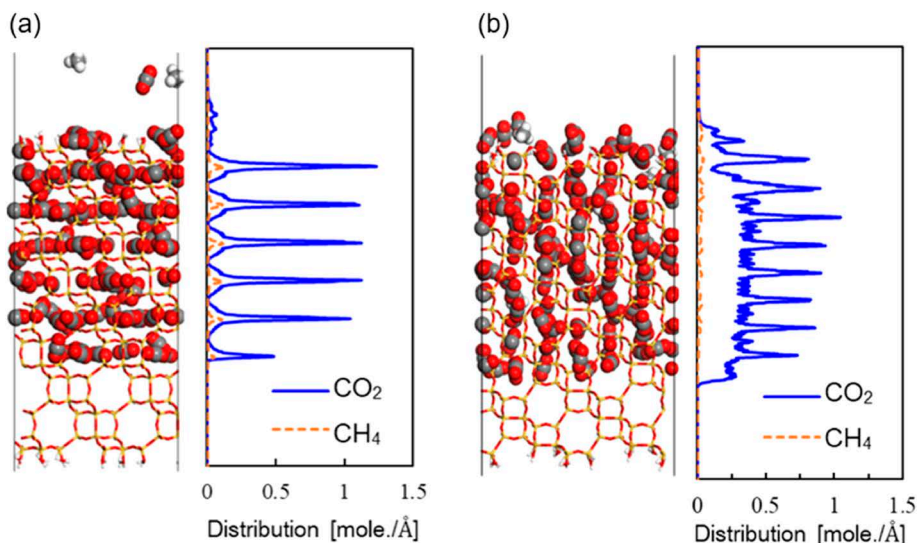


図7. 完全結晶の膜モデルにおける膜内のガス濃度分布解析. (a) (001) モデル, (b) (100) モデル

に対し,  $\text{CH}_4$  は数分子だけしか透過していない。15 ns 以降の傾きから計算した透過係数と分離係数を表2にまとめた。(100) モデルでの  $\text{CO}_2$  透過性が最も大きく, (001) モデルに比べて2倍弱の値となった。これは透過に要する拡散距離の違いを反映していると考えられる。膜内での吸着量分布を解析すると(図7), (001) モデルでは細孔(分子が長く滞在できる広い領域)の分布に対応して鋭いピークが表れているのに対し, それらの接続領域では分子の分布はほとんどみられない。一方, (100) モデルでは, 膜内の  $\text{CO}_2$  分布は常にある一定以上を示している。(001) モデルにおける  $\text{CO}_2$  の透過パスは(100) モデルのものに対して, 図3に示すように斜めに配置している。したがって, (001) モデルでは(100) モデルよりも透過パスが長くなり,  $\text{CO}_2$  透過係数が小さくなったと考えられる。また, (101) モデルの  $\text{CO}_2$  透過係数は(100) モデルの結果よりも小さい結果となった。これは(101) モデルにおける  $\text{CO}_2$  の透過経路が斜め方向のみであるためだと考えられる。図5で読み取れるが, (100) モデルの透過パスは, 透過方向に対して平行なものと, 斜め方向の二つが存在する。それに対し, (101) モデルでは互いに斜めに交差している二つの透過パスがある。つまり, 二つの透過パスの長さが異なり, それに応じて透過係数の大小関係が決まることを示している。以上のことから, 完全結晶のCHA膜にお

ける  $\text{CO}_2$  透過係数は膜表面の配向性に依存しており, 透過性を最大にするためには表面の配向性の制御が重要であることがわかる。

#### 4. 粒界を含むCHA型ゼオライト膜

完全結晶の膜モデルに粒界を導入し, 粒界の構造によって膜の性能がどう変化するのか検討した<sup>15)</sup>。図8に示すような二つの膜モデルを想定した。粒界の実際の構造については不明な点が多いが, ガス透過試験の結果から1 nm以下の構造だと考えられる。そこで, ゼオライト膜の内部に粒界があるHorizontalモデルと, 膜表面に開口し透過側まで真っ直ぐな粒界を導入したVerticalモデルを作成した。粒界の幅は  $\text{CO}_2$  と  $\text{CH}_4$  の動的分子径よりも大きい0.6 nmとし, 膜厚はどちらも4.5 nmとした。

図9にHorizontalモデルでのNEMD計算結果をスナップショットで示した。完全結晶の膜モデルと同様に, 時間の経過とともに  $\text{CO}_2$  分子が細孔内に選択的に吸着する結果が得られた。一方, 粒界には  $\text{CO}_2$  分子が凝縮するような特異的な様子が観察された。図10に示されるように, 粒界における  $\text{CO}_2$  濃度は結晶領域よりも高く,  $\text{CO}_2$  が選択的に吸着していることがわかる。これは,  $\text{CO}_2$  の極性および粒界における透過抵抗に起因するものだと考えられる。ゼオライト結晶間の空隙ではエントロピー効果によって気体分子の拡散性が低下する<sup>16)</sup>。したがって, ゼ

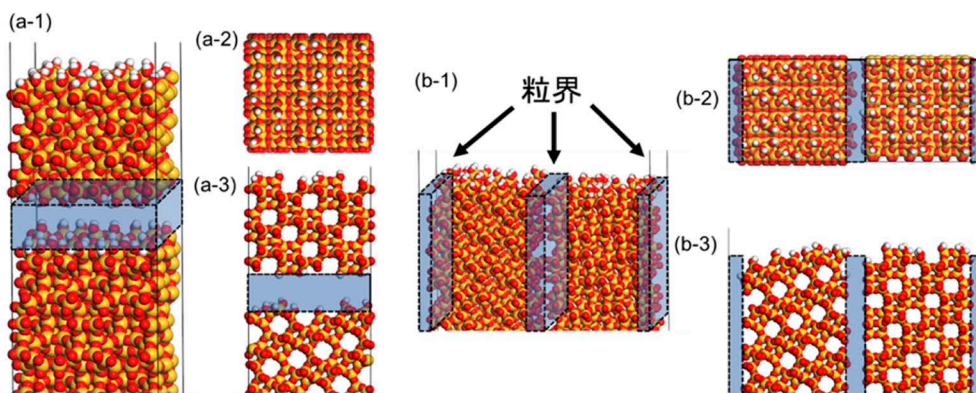


図8. 粒界を含む膜モデル (a) Horizontalモデル, (b) Verticalモデル. (1) 3D, (2) 膜表面, (3) 側面

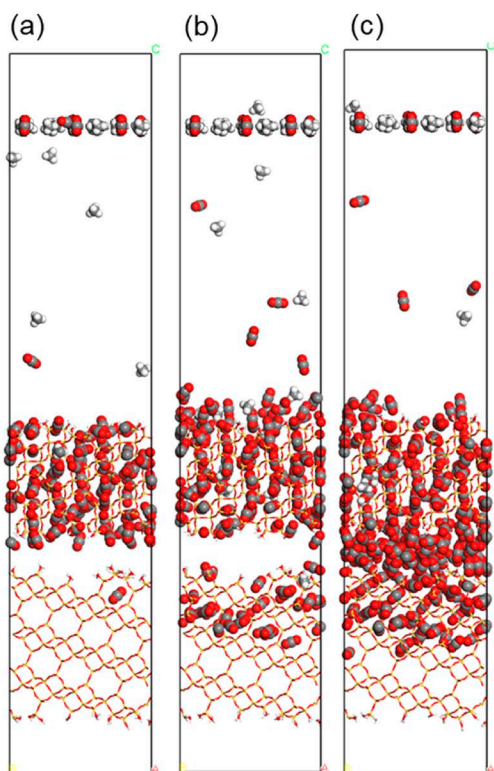


図9. HorizontalモデルでのNEMD計算結果. (a) 5 ns, (b) 15 ns, (c) 35 ns

オライト膜内に細孔よりも大きい空間が存在することによって、粒界にCO<sub>2</sub>が選択的に凝縮したと考えられる。また、粒界よりも下側の結晶領域ではCH<sub>4</sub>のピークが表われていない。これは粒界においてCH<sub>4</sub>の透過が阻害されたことを示している。この結果は、CHA膜において表面に析出していない粒界

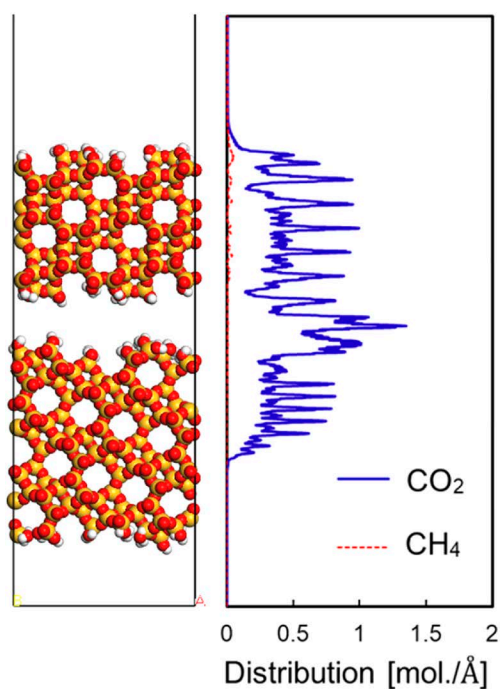


図10. Horizontalモデルにおける膜内の濃度分布

にCO<sub>2</sub>が凝縮することによって、高い透過選択性が得られる可能性を示唆している。

VerticalモデルのNEMD計算結果のスナップショットを図11に示す。Verticalモデルでも粒界に選択的にCO<sub>2</sub>が吸着する様子が観察できる。興味深いことに、CO<sub>2</sub>の吸着量は結晶領域よりも粒界の方が多い。図12に示した濃度分布より、供給側から透過側までCO<sub>2</sub>の分布が確認できる一方、CH<sub>4</sub>の濃度は粒界があるにも関わらず増加していないことが

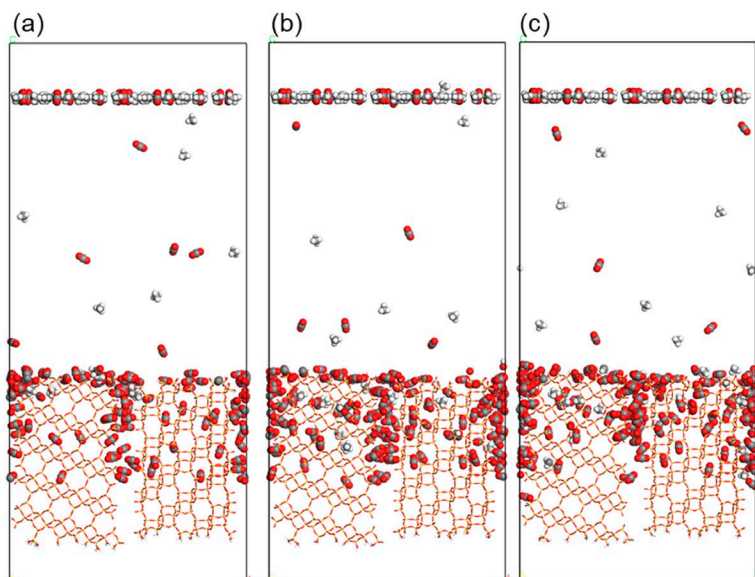


図11. VerticalモデルでのNEMD計算結果. (a) 10 ns, (b) 15 ns, (c) 30 ns

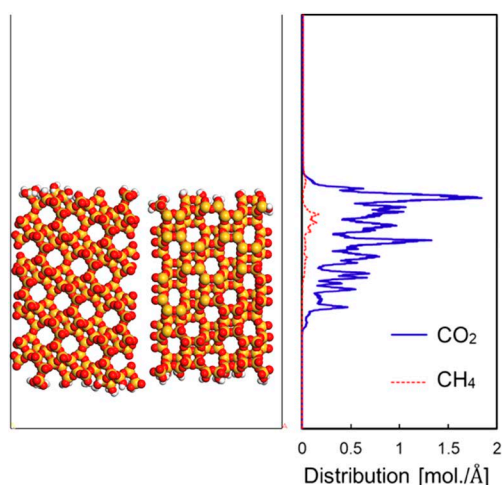


図12. Verticalモデルにおける膜内の濃度分布

わかる。これは、 $\text{CH}_4$ よりも $\text{CO}_2$ の凝集エネルギーが大きいためだと考えられる。以上のことから、Verticalモデルでは粒界を透過するのは主に $\text{CO}_2$ だとわかる。粒界を含む膜モデルでの透過係数と分離係数の計算結果を表3に示す。Horizontalモデルでは $\text{CH}_4$ の透過は観測されなかった。一方、Verticalモデルでは $\text{CH}_4$ の透過がみられた。完全結晶(表2)と比較すると、粒界が存在することで透過係数は増加した。特にVerticalモデルでは2倍以上になった。一方、選択性をみてみるとVerticalモデルでは減少

表3. 多結晶のCHA膜における $\text{CO}_2$ 分離性能

	透過係数 [ $10^{-14} \text{ m}^3 (\text{STP}) \text{ m}/(\text{m}^2 \cdot \text{Pa} \cdot \text{s})$ ]		選択性 $\alpha_{\text{CO}_2/\text{CH}_4}$
	$\text{CO}_2$	$\text{CH}_4$	
Horizontal	69	—	$\infty$
Vertical	141	2.5	55

したものの、Horizontalモデルでは大幅に増加した。このことは、粒界における $\text{CO}_2$ の凝縮によって $\text{CH}_4$ の透過をブロックされるため、膜内部に粒界が存在していたとしても高い分子ふるい効果が発揮されると思われる。これは、粒界の存在によって膜の性能が向上する可能性を示しており、完全結晶の膜よりも高い分離性能が得られることを示唆している。

## 5. 高圧条件下での分離性能

ハイシリカのCHA型ゼオライト膜は、カウンターカチオンをもたず、細孔容積が大きいため高透過性を有する。しかし、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 混合系におけるCHA膜の $\text{CO}_2$ 選択性は高圧になると低下することが報告されている<sup>1)</sup>。この要因として、Feed側におけるガスの濃度分極やゼオライト膜の結晶粒界の影響が考えられているが、その詳細については不明な点が多い。そこで、NEMD法を用いて、粒界をも



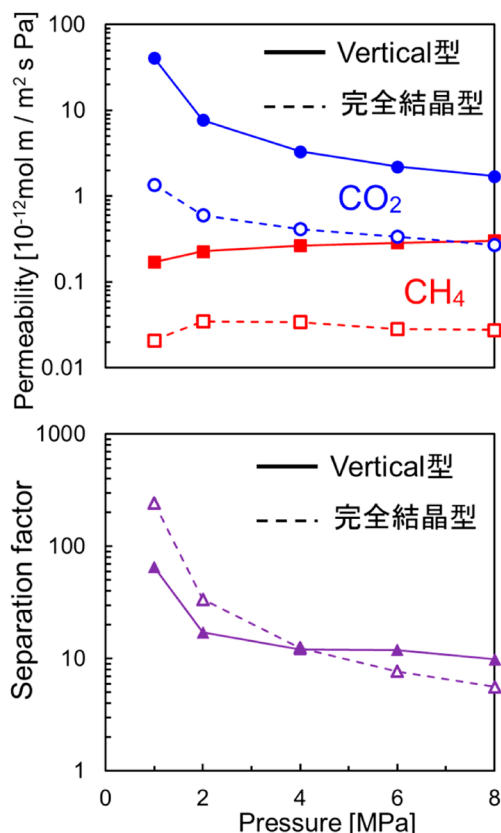


図13. 高圧条件におけるNEMD計算結果

つCHA膜の高圧条件下での分離性能について検討した<sup>17)</sup>。

膜モデルにはVertical型の膜モデルと、比較対象として完全結晶型のCHA膜モデルを採用した。混合ガスは等モル比でFeed側の出現層から0.5～8.0 MPaの圧力に応じて出現させた。NEMDから得られた透過係数および分離係数を図13に示す。CO<sub>2</sub>の透過係数は、完全結晶型、Vertical型どちらの場合も高圧下で減少した一方で、CH<sub>4</sub>の透過係数はどちらも増加した。これはKidaらの報告<sup>1)</sup>の傾向と一致する。完全結晶での濃度分布を解析したところ、高圧条件下で供給側の膜面付近のCO<sub>2</sub>濃度が減少し、CH<sub>4</sub>は増加することがわかった。したがって、膜表面に吸着したCH<sub>4</sub>分子がCO<sub>2</sub>の透過を阻害していると考えられる。高圧では、CH<sub>4</sub>の膜表面への衝突頻度が増加し、膜内に拡散するとCH<sub>4</sub>の分子数も増加する。一方CO<sub>2</sub>分子は、CH<sub>4</sub>分子の遅い細孔内拡散によって透過が抑制され、その結果として高圧

になるほど透過係数は減少する。つまり、高圧でCHA膜のCO<sub>2</sub>透過係数が減少したのは、吸着よりも拡散の寄与が大きいことによるものだと考えられる。また、Vertical型では完全結晶膜と比べてCO<sub>2</sub>の透過係数の減少は緩やかである。これは、結晶粒界にCO<sub>2</sub>が選択的に分布するため、CH<sub>4</sub>による透過阻害の影響が小さくなったためだと考えられる。つまり、粒界の存在によって、高圧でのCO<sub>2</sub>透過係数の減少を抑制することができる。実際に図13に示されるように、Verticalモデルでは高圧での選択性の低下は小さくなっている。

## 6. おわりに

NEMD法により、ゼオライト膜粒界にCO<sub>2</sub>が凝集する現象を見出し、粒界構造の違いによってCO<sub>2</sub>分離性能が大きく変化することを明らかにした。さらに、膜内部に粒界をもつCHA膜では粒界領域でCH<sub>4</sub>の透過が阻害されるため、完全結晶のCHA膜よりも高いCO<sub>2</sub>選択性が得られることを明らかにした。また、実際のプラント条件である高圧下でも検討を行い、粒界を導入することで高圧下でのCO<sub>2</sub>選択性が改善できること明らかにした。以上の結果は、粒界の緻密な制御を行うことができれば、ゼオライト膜の性能を従来考えられていたものよりもさらに向上できることを意味している。今後の実験的研究の進展を期待したい。

## 参考文献

- 1) 森里 敦, 膜 (MEMBRANE), **42**, 11 (2017).
- 2) K. Kida, Y. Maeta, K. Yogo, *Sep. Purif. Tech.*, **197**, 116 (2018).
- 3) M. Lee, S. Hong, D. Kim, E. Kim, K. Lim, K. Lim, J. C. Jung, H. Richter, J. Moon, N. Choi, J. Nam, J. Choi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 3946 (2019).
- 4) H. Kita, *Membrane*, **33**, 247 (2008).
- 5) J. Kim, E. Jang, S. Hong, D. Kim, E. Kim, H. Richter, A. Simon, N. Choi, D. Korelskiy, S. Fouladvand, J. Nam, J. Choi, *J. Membr. Sci.*, **591**, 117342 (2019).
- 6) D. Korelskiy, P. Ye, M. S. Nabavi, J. Hedlund, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 7295 (2017).
- 7) T. Yoshioka, M. Asaeda, T. Tsuru, *J. Membr. Sci.*, **293**, 81 (2007).
- 8) R. Krishna, J. A. Wesselingh, *Chem. Eng. Sci.*, **52**, 861 (1997).
- 9) A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *A. I. Ch. E.*, **11**, 121 (1965).
- 10) 廣澤史也, 高羽洋充, 化学工学会秋季第50年会要旨集, 957 (2018).
- 11) M. R. Othman, S. C. Tan, S. Bhatia, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **121**, 138 (2009).

- 12) Y. Zhang, S. Furukawa, T. Nitta, *Sep. Purif. Technol.*, **32**, 215 (2003).
- 13) M. Miyamoto, Y. Fujioka, K. Yogo, *J. Mater. Chem.*, **22**, 20186 (2012).
- 14) H. Maghsoudi, M. Soltanieh, H. Bozorgzadeh, A. Mohamadali-zadeh, *Adsorption*, **19**, 1045 (2013).
- 15) F. Hirosawa, M. Miyagawa, H. Takaba, *J. Membr. Sci.*, **632**, 119348 (2021).
- 16) H. Takaba, A. Yamamoto, S. Nakao, *Desalination*, **192**, 82 (2006).
- 17) 廣澤史也, 宮川雅矢, 高羽洋充, 化学工学会第86年会要旨集, J123 (2021).

---

## Enhancement of CO<sub>2</sub> Selectivity in CHA Type Zeolite Membrane by Controlling a Grain Boundary

Fumiya Hirosawa, Masaya Miyagawa and Hiromitsu Takaba

Department of Environmental Chemistry and Chemical Engineering,  
School of Advanced Engineering Kogakuin University

CHA zeolite membranes with pore diameters close to the kinetic diameter of CH<sub>4</sub> are expected to be used for separation of CO<sub>2</sub> in natural gas. Grain boundaries in zeolite membranes are considered to decrease a membrane performance, however, the selective condensation of CO<sub>2</sub> at grain boundaries may improve the CO<sub>2</sub> selectivity. In this paper, the effect of grain boundaries on the performance of membranes was investigated by non-equilibrium molecular dynamics simulations. It was found that CO<sub>2</sub> permeation against CH<sub>4</sub> is enhanced by the condensation of CO<sub>2</sub> at the grain boundary inside the membrane. This CO<sub>2</sub> condensation increase CO<sub>2</sub> selectivity of CHA membrane that exceed the intrinsic selectivity of perfect crystal CHA membrane. This result suggests that more efficient zeolite membranes could be developed by fine controlling of grain boundaries, which shows higher CO<sub>2</sub> selectivity than fully crystalline membranes.

Key words: CHA zeolite membrane, grain boundary, non-equilibrium molecular dynamics, CO<sub>2</sub> separation

Copyright © 2021 Japan Zeolite Association All Rights Reserved.



## 《ゼオゼオ》

## 酸素PSA用LiLSX吸着剤の開発：企業での研究開発紹介

吉田 智

東ソー株式会社

2020年の第36回ゼオライト研究発表会において、標題のタイトルでの特別講演の機会をいただいた<sup>1)</sup>。本稿では、企業での研究開発の一例として、企業の研究と大学の研究の違い、当時の様子などを含めて改めて紹介する。なお本研究開発<sup>2)</sup>は、研究部門、製造部門、販売部門が一体となり、約4年間という短い期間で初期の研究からプラント建設・工業生産まで至ったものである。

## 1. 大学と企業の研究の違い

ゼオライトに関する大学での研究と企業での研究開発との違いについて、思うところを記す。大学でも、理学部と工学部、化学と応用化学と化学工学で研究の仕方は、だいぶ異なると思う。但し、大学と企業の研究の違いの方が大きいように感じる。

技術を基にしたイノベーションを実現するとき、研究開発から事業化までのプロセスにおいて乗り越えなければならない関門として、魔の川 (Devil River)、死の谷 (Valley of Death)、ダーウィンの海 (Darwinian Sea) という言葉がよく用いられる。

魔の川とは、基礎研究から製品化を目指す開発段階へ進めるかどうかの関門のこと、死の谷とは、開

発段階から事業化段階へ進めるかどうかの関門のこと、ダーウィンの海とは、市場に出された製品やサービスが、競合他社との競争や顧客の反応にもまれて自然淘汰を生き残れるかどうかの関門とされている。

これらの3つの関門に対して、大学での研究と企業での研究開発の範囲を図1に図示する。大学では、事業化、産業化のことを想定しつつも、一般には論文や学会発表が成果の形となることが多いため、魔の川、つまり基礎研究から開発段階へ進むことを想定とした研究が多いように感じる。一方、企業での研究開発は、魔の川や死の谷が主な対象ではあるが、事業化を目指した死の谷を対象としたものが多い。

酸素PSA用LiLSX吸着剤については、LiLSX (X型ゼオライト) 粉末が(分離機構が解析されていなかったものの)良好な吸着剤の基剤であるという魔の川は、1964年の他社特許<sup>3)</sup>において、すでに渡られていたと考えられる。但し、粉末のままでは圧力損失が大きいため吸着塔に充填される製品にはならず、またコストリーズナブルに量産できる技術もなかった。本研究開発は、製品設計や生産技術という死の谷を中心とした研究開発である。開発された製品はダーウィンの海を渡り、現在も国内外の多くの中・大規模酸素PSAプラントで継続的に採用されている。

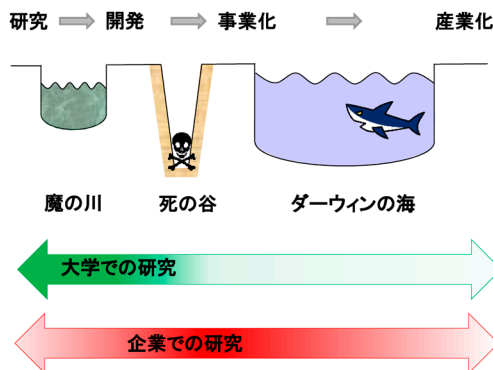


図1. 研究開発におけるイノベーションのプロセス

## 2. 酸素PSA (Pressure Swing Adsorption 圧力スイング吸着法)

酸素PSA法とは、ゼオライトの静的な吸着量差を利用して、空気から窒素を選択的に吸着して、酸素を製造する方法である。特に中小規模で高純度を必要としない用途において利用されている<sup>4)</sup>。具体的には、主に鉄鋼、パルプ・製紙業をはじめとする燃焼プラントにおける高効率(低CO<sub>2</sub>発生)・低NO<sub>x</sub>燃焼用の酸素製造に応用されており、エネルギーの高効率利用と環境保全の一翼を担っている。

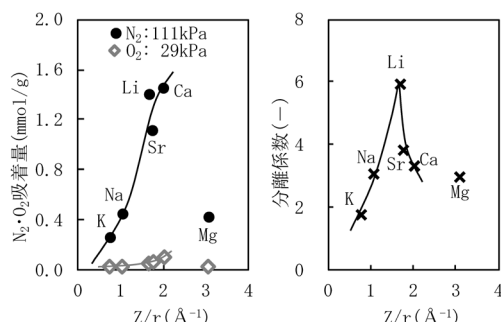


図2.  $N_2$ - $O_2$  吸着特性 (左: 吸着量, 右: 分離係数).  
(Z: 価数, r: イオン半径)

### 3. 最適なイオン<sup>4-6)</sup>

前述のように, 研究開発の当初から, LiLSX粉末が酸素PSA用吸着剤の基剤として, 良好な性能を示すということは分かっていた。しかし, 何故Liが良いかについては, 明快な答えが報告されたことはなかった。単純に考えれば, 主に四重極子モーメントの差を利用して窒素/酸素を吸着分離するならば, 価数が大きくてイオン半径の小さい, つまり分極能の大きなイオンが良いことになる。それならば, 酸素PSA用吸着剤として当時用いられていたイオンのCaよりもMgの方が良く, 1価のLiはCaやMgより分極能が小さいので好ましくないことになる。これは実験結果と矛盾する。

そこで私たちの研究開発チームでは, 吸着等温線の解析, および工学的な判断基準である分離係数と有効吸着量を詳細に比較整理した(図2)。その結果, Liが良好な性能を示す理由を明確化することができた。

Liが良好な性能を示すのは, 空気分離に用いられる常温大気圧付近において, 窒素/酸素の分離に有利な適度な分極能を持つからである。高温・低圧ではCa, 低温・高圧ではNaがLiに近づくが, Liがベストであることに変わりはない。

### 4. 最適なゼオライト構造<sup>4,5,7)</sup>

つぎにゼオライト構造である。汎用のX型ゼオライト( $Si/Al_2=2.5$ )に対して, LSX型ゼオライト( $Si/Al_2=2.0$ )の比較である。カチオン数の多くなるLSX型ゼオライトの方が良いことは直感的にも分かるし, 既報データでも一部示されている<sup>3)</sup>。但し, LSX型ゼオライトの工業的な製法が確立できてい

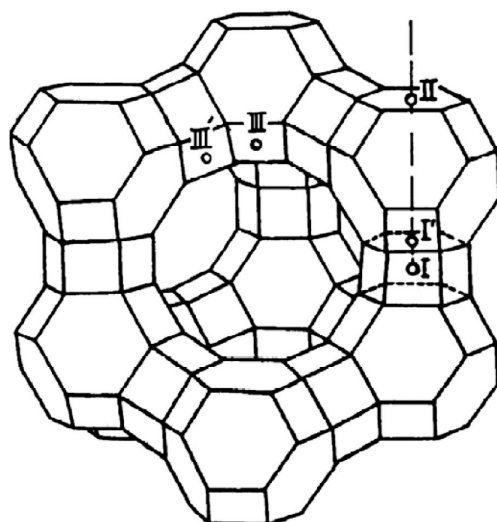


図3. フォージャサイトの骨格構造とカチオンサイト

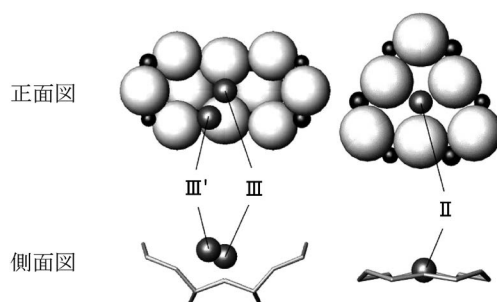


図4. Liフォージャサイトのサイト (左: サイトIII', 右: サイトII)

ない時点では, わざわざLSX型を研究開発のターゲットとするかどうか判断の分かれ目になる。単純な考えでは, Li100%LSXには単位格子当たり96個のLiがあり, Li100%Xには単位格子当たり85個のLiがあるので, LSX型ではなくX型を $96/85=1.13$ 倍使用すれば, 同程度のPSA性能にならないかということになる。

以上のようなことを背景に, Li交換率を変えた各種の(Li, Na)フォージャサイトの窒素・酸素の吸着等温線を評価し, 構造解析によるイオンサイトとの比較を行った。その結果, Liフォージャサイトで吸着サイトとして機能するのは, 4員環という小さい環に配位し, 窒素の通り道であるスーパーケージの方へシフトした位置のサイトIII'<sup>(1)</sup>のLiであることが分かった(図3, 4)。またLi100%LSXにおいても,

Li量の1/3のみがサイトIII<sup>(i)</sup>に位置することが分かった。

LSX型とX型の比較においては、分離係数・有効吸着量は $\text{Li100\%LSX} \gg \text{Li100\%X}$ であり、LiXの1.13倍量ではLiLSXを置換できないことが明確となった。これは、四重極子モーメントの作用だけでなく、分散力の作用というベースとなる作用があるので、Liが少ないときでも窒素・酸素をある程度は吸着するからである。

以上のことから、LiXではなく、LiLSXの生産技術の確立を目指す明確な意義・理由付けができた。

## 5. 最適な成形体<sup>8,9)</sup>

LiLSXが使用されるPSAプロセスでは、窒素の高い吸着選択性を生かして、吸着塔を小型化して酸素の生産性を高めるために短サイクル時間で運転されることが多い。短サイクル時間の運転では、ガス流速が速くなるため動的な吸着特性が重要な性能要素となる。工業的な吸着プロセスでは、ほとんどが吸着剤粒子内部の物質移動速度(吸着速度)が律速であり、吸着剤の小粒化がよく知られた吸着速度の改善方法である。しかし、吸着塔の圧力損失が大きくなってエネルギー消費量の増加を招くことがある。

圧力損失を変化させずに吸着速度を改善するには、吸着剤のマクロ細孔物性を変化させる方法があり、マクロ細孔物性が吸着速度に及ぼす影響が数値計算によって検討されている。しかしながらマクロ細孔物性と酸素PSA性能の関連性を実験的に検証した例はほとんどなかった。

ゼオライト成形体のマクロ孔は、ゼオライトの結晶径、バインダーの径・分量、添加剤の径・分量、

水分量、成形圧力などと相関する。私たちの研究開発チームでは、これらを制御して、マクロ孔の大きなゼオライト成形体を作成した。実験的にマクロ孔のPSA性能向上の効果を確認し、それを吸着剤の製品へと結びつけた(図5)。

## 6. 生産技術

生産技術は、製品をコストリーズナブルに大量生産する技術である。安価な原料を無駄なく使い、可能な限り既存設備を活用し、また、設備投資が必要な場合でも安価になるような視点で検討する。運転管理・工程分析も簡単であることが望ましい。このような生産技術には、ゼオライトのケミストリーの他にゼオライトのケミカルエンジニアリングの観点が大きくなってくる。

LSXの合成は、既報<sup>3)</sup>では、高品質の製品を得るためには、最終混合における冷却、および過大な機械的エネルギー発生の回避が重要、と報告されていた。この2つのポイントは、工業的にゼオライトを合成することを極めて難しくする。

またLi-Naのイオン交換平衡<sup>10)</sup>において、Liは液相側に大きく偏っているため、高Li交換率のLSXを得るには、極めて高Li率の液が必要であった。

東ソーでは、生産技術を詳細に検討し、上記の課題を解決した。また、研究発表会において説明できなかった成形、乾燥、焼成、充填などの工程を含めて検討し、その組み合わせ方を含めて全体プロセスとしての最適化を図った。

以上により、経済合理的なコストでLiLSX吸着剤を製品化することができた。

## 7. 究極剤

研究開発当時、社内では究極剤という考え方がクローズアップされていた。研究開発した剤が究極剤でない場合は、競合他社がより優れた剤を開発するリスクが潜在的にあることになるからである。

酸素PSAは、地球上のどこでも同じ組成で常温・常圧の空気を原料としている。これは、車種などにより異なる場合がある自動車排ガス、プラント毎に異なる場合がある石油精製・石油化学と異なり非常にシンプルである。また、動的な要素よりも静的な要素が大きく、相互作用も物理現象であるため、極めて考え易い用途である。

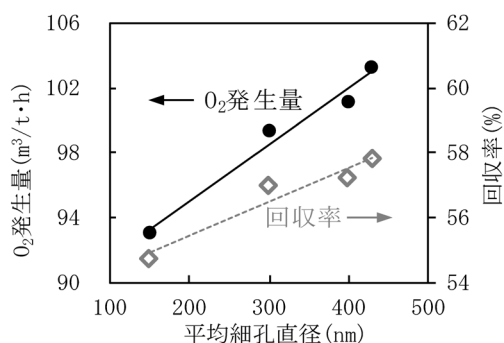


図5. 酸素PSA性能への細孔直径の影響

但し、LiLSX粉末が究極剤かとなると、答えに窮する。イオン半径の小さいLiを如何に窒素の通り道となる多孔体の表面に多く配置できるかということが、考える鍵となる。勿論、Liは水を吸着するので、吸着剤として使用するためには、現実的な温度での脱水に対して十分な耐熱性が必要である。

研究開発当時、究極剤という証明は勿論できないがLiLSXがベストである可能性が極めて高いと判断した。当時から約20年経過しているが、論文ベースでもLiLSXを明確に超えるような吸着剤は報告されていない。今後もLiLSXがベストな剤であり続ける可能性が高いと考えられる。

一方、成形体として考えると、究極剤という考え方は更に難しくなる。ユーザーが吸着剤の充填、使用時の振動などにおいて、何処まで強度・耐摩耗性を求めるかに依存すると考えられる。理論的には、現状の吸着剤(成形体)よりもマクロ的にポーラスにすれば、PSA性能が向上することが示唆されている<sup>11)</sup>。吸着剤(成形体)としては、必要な強度を付与させる技術が進展すれば、今後も改良がされる可能性があると考えられる。

## 8. 最後に

COVID-19の治療において酸素療法が注目されて

いる。そのため、一部の国では酸素不足となっていると聞く。酸素PSA法は、酸素不足解消の1つの方法として注目されている。疾病対策の一助となっているのであれば、開発者冥利に尽きる。

これからも、研究部門、製造部門、販売部門が一体となり、ゼオライトの技術開発を通して、社会に貢献していきたい。

## 参考文献

- 1) 吉田 智, 第36回ゼオライト研究発表会講演予稿集, 2 (2020).
- 2) 原田 敦, 資源と素剤, **116**, 726 (2000).
- 3) Union Carbide Corp, US3140933A (1964).
- 4) 吉田 智, 森下 悟, ゼオライト, **17**, 149 (2000).
- 5) 吉田 智, 平野 茂, 白倉義法, 神岡邦和, 原田 敦, 東ソー研究報告, **43**, 51 (1999).
- 6) 吉田 智, 平野 茂, 中野雅雄, 化学工学論文集, **30**, 461 (2004).
- 7) S. Yoshida, N. Ogawa, K. Kamioka, S. Hirano, T. Mori, *Adsorption*, **5**, 57 (1999).
- 8) S. Hirano, S. Yoshida, A. Harada, S. Morishita, E. Furuya, *Fundamentals of Adsorption*, vol. 7, p. 872, IK International (2000).
- 9) 平野 茂, 東ソー研究報告, **52**, 55 (2008).
- 10) H. S. Sherry, *J. Phys. Chem.*, **70**, 1158 (1966).
- 11) レール・リキード・ソシエテ・アノニム・プール・レテュード・エ・レクスプロワタシオン・デ・プロセデ・ジョルジュ・クロード, 特開平9-308810 (1997).

## 《 レポート 》

## 2021年度ゼオライトフォーラム参加報告

東京工業大学物質理工学院応用化学系応用化学コース  
修士課程1年 鹿又 緑斗

2021年度ゼオライトフォーラムが6月8日にビデオアプリ Zoom にて開催されました。去年開催を予定されていたゼオライトフォーラムは新型コロナウイルスの感染予防のため中止を余儀なくされましたが、今回企画準備などして下さいました東京工業大学の多湖輝興先生ならびに関係者の皆様、ご講演していただきました日揮触媒化成株式会社の三津井知宏様、東北大学の西原洋知先生、北海道大学の増田隆夫先生のおかげで、2年ぶりにオンライン開催という形で実現されました。今年は「多孔質触媒の働き方改革」というテーマで、多孔質触媒が直面する課題や求められる需要に対するこれまでの研究と展望についてのお話を拝聴しました。

はじめに、日揮触媒化成株式会社の三津井知宏様が「ゼオライトの酸性質と工業利用」という題名でご講演下さいました。流動接触分解 (FCC) は、重質油から効率的に低沸点の炭化水素を製造することが可能であり、そのための耐水熱性、耐メタル性、耐摩耗性を兼ね備えた FCC 触媒の開発が行われてきました。本講演では、FCC 触媒の進歩と Y, USY 型ゼオライトを使用した FCC 触媒調製の概略を解説していただき、ゼオライトが工業的に利用されていることを改めて学ばせていただきました。また近年の石油製品の需要の変化に伴ってキシレン、ベンゼンなどの芳香族やオレフィンを生成するプロセスに力を入れられているとのお話を聞き、目まぐるしく変化する需要に対応していかなければならない石油業界の大変さを痛感すると同時に、ゼオライト利用の幅広さを実感しました。

次に、東北大学の西原洋知先生が「金属酸化物上のコーク堆積を利用したカーボン材料の調製」と題

して、金属酸化物を鋳型にしたメタンから単層カーボン材料を開発する研究についてご講演下さいました。本分野に無知な私でしたが、鋳型となる金属酸化物に対する分析から in situ CVD-GC によるコーク堆積の解析という流れは、分析法が馴染みあるものであったこともあり理解しやすく、研究の進め方について参考になることも多くありました。またカーボン材料の化学的特性を精密制御し、電極材料などへ幅広く展開されているとのお話は、非常に興味深かったです。

最後に、北海道大学の増田隆夫先生が「反応工学のアプローチによる“基盤研究から複雑系の実学へ”」という題で、拡散・物質移動に基づく触媒の設計と複雑系反応への展開についてご講演下さいました。ゼオライト触媒のコークによる触媒劣化という課題を、拡散距離を短くすることで解決するという発想はとても興味深いもので、勉強させていただきました。また単純系から複雑系への展開として解説いただいた学理領域の階層構造における触媒反応工学の位置づけについてのお考えには、大変感銘を受けました。

今回のゼオライトフォーラムでは、多孔質触媒の極めて実用的な例からそれぞれが用途に合わせて能力を発揮する、まさに「働き方改革」のような研究を紹介していただきました。多孔質の担持金属触媒を研究している私にとって、どれも興味深いご講演で非常に充実した時間となりました。行事開催すら厳しい時節、このような貴重な機会を提供していただいたこと、この場を借りて深く感謝申し上げます。



## 《 レポート 》

## FEZA2021 Virtual 参加報告

東京大学工学系研究科化学システム工学専攻 大久保・脇原・伊與木研究室  
博士課程 佐田 侑樹

本レポートでは、7月に行われたFEZA2021 Virtualに参加した私なりの率直な感想を綴らせていただく。

COVID-19の影響で1年の延期を経て、オンラインでの開催になった本学会であるが、私自身が開催前に予想していたものに比べると、参加者も多く口頭発表での各セッションでの議論も活発に行われた学会となり、参加して非常に良かった。ただその中で本学会は、オンラインの良さおよび今後の可能性と、悪さおよび今後の課題が如実に現れた学会であった。

まず、なにより良かった点としては各Oralの発表が質疑応答も含めて録画されていた点であろう。すべての発表の録画が概ね翌日にはアップされており、学会期間中や学会終了後にも視聴が可能になっており、時差であったり、セッションが重なっていたりと様々な理由で視聴が難しい部分に対して後から見直すことができ非常にありがたかっただけでなく、興味をもった講演を何度も見直し細かく振り返ることができるのは重宝した。実際私自身、例えばMolier先生の講演は3回ほど視聴させてもらった。こうした取り組みはオンサイトの学会でも導入できる可能性を感じる部分であった。その他、本学会はチャットにかかれた質問を司会者が拾っていく形式であり、時間管理も含めてコントロールの難しさを

予測していたが、各セッションで司会者が非常にうまく場を回してくれているのが印象的であった。私自身、自らの発表において司会者の方に非常に助けをいただき感謝している。

対して、大きな問題点としてはポスターセッションの活用が挙げられる。本学会では特定のポスターセッションの時間が設けられるわけではなく、開催期間中常時ポスターがwebページ上に掲載されて、ディスカッション等は個々でやり取りを行う形であったが、相手が見えないだけでなく、ポスターの形式も発表者によってまちまちで自分の見る限り活発な議論が行える環境ではなかったのではないかと感じた。その他にもその場その場で起きるトラブルへの対応の難しさも感じた。

最後に、改めて述べることになるが、本学会は2年ぶりのゼオライト関連の大きな国際学会であり、オンラインの難しさの中でも口頭発表に関しては活発な議論が行われていた。私自身参加できたことを非常に嬉しく思っており、今回の機会を提供してくださった方々には感謝したい。一方で、私個人としてはオンラインの学会に物足りなさを感じる部分もあり、将来的にまた世界中から多くの参加者が一堂に会するようなオンサイトの学会が開催できる世の中になることを切に願うところである。

## お知らせ

## 行事予定

会期	イベント名	主催	場所
2021年10月15日	第29回規則性多孔体セミナー	一般社団法人触媒学会規則性多孔体研究会	富山県・富山市
10月21～22日	連合年会2021(第35回日本イオン交換研究発表会・第40回溶媒抽出討論会)	日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会	福岡県・北九州市
11月4～5日	International Symposium on Porous Materials 2021	International Symposium on Porous Materials 2021 実行委員会, 東京工業大学ナノ空間触媒研究ユニット	オンライン, ならびにサテライト会場(未定)
11月16～17日	膜シンポジウム2021	日本膜学会	オンライン開催
11月17～19日	第32回キャタリシススクール	触媒学会	オンライン開催
12月2～3日	第37回ゼオライト研究発表会	日本ゼオライト学会	オンライン開催
12月16～21日	The 2021 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies	The Chemical Society of Japan (CSJ, host society for the 2021 Congress)	アメリカ・ハワイ
2022年2月13～16日	5 <sup>th</sup> 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。

## 一般社団法人日本ゼオライト学会 法人会員名簿

(2021年10月現在, 五十音順)

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

### 表紙裏写真の説明

宮城県仙台市三滝玄武岩中の菱沸石, 山形県鶴岡市五十川の方沸石  
—今はなき幻のゼオライト産地—

東京大学理学系地球惑星科学専攻 萩原成騎

宮城県仙台市の三滝玄武岩は、三滝石と呼ばれ仙台城の石垣にも使われました。三滝玄武岩の露頭では、柱状節理や玉ねぎ状風化構造が観察でき、交通の便も良いため人気の地質巡検地でした。写真1の菱沸石(chabazite)は、玄武岩および凝灰角礫岩の割れ目から産出し、方解石を伴いました。

山形県鶴岡市五十川新鉄砕石場では、玄武岩の脈状の晶洞中の方沸石(analcime)、トムソン沸石(thomsonite)、ソーダ沸石(natrolite)、輝沸石(heulandite)などのゼオライトが産しました。玄武岩中に発達した脈の空洞に手を突っ込んで指先にあった方沸石を捻って採取する“ブドウ摘み”によって、完全に近い方沸石結晶が採取できました。写真2は、脈中に成長した方沸石を母岩から剥がし取った標本です。

## 編集後記

編集委員を前任者から引き継ぎ、編集委員会に参加させていただいてから、早いもので5年が経ちました。まだまだ至らぬ点が多くございますが、微力ながら本誌の更なる発展に努めて参りますので、ご指導ご鞭撻のほどよろしくお願いいたします。

私はゼオライトなどの多孔性材料を触媒や吸着剤として「使う」企業の技術者として研究開発に携わっています。従来ながらの石油精製・石油化学プロセス向けの触媒・吸着剤としてのみならず、膜分離などの新規分野の用途において多種多様なゼオライトが使われており、産業界におけるゼオライトの重要性を改めて実感します。本誌の編集委員として、ゼオライトの新規適用例などの話題を中心に、産業界からの視点におけるゼオライトの魅力を皆様へお届けできれば幸いです。

さて、編集委員会がオンラインで開催されるようになってから1年が経ち、新しいスタイルにもすっかり慣れました。移動時間が取られないため、以前よりも効率よく編集活動ができますが、対面での意見交換ができないことに少し物足りなさも感じます。新型コロナウイルス感染症が早期に終息し、今までの日常が戻ってくることを願っております。

(S. F.)

## 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

稲垣怜史 (横浜国大)

### Managing Editor

Satoshi Inagaki (*Yokohama National University, Yokohama*)

近江靖則 (岐阜大)

Yasunori Oumi (*Gifu University, Gifu*)

奥村 和 (工学院大)

Kazu Okumura (*Kogakuin University, Tokyo*)

上村佳大 (産総研)

Yoshihiro Kamimura (*AIST, Tsukuba*)

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*)

田中俊輔 (関西大)

Shunsuke Tanaka (*Kansai University, Suita*)

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*)

望月 大 (東京電機大)

Dai Mochizuki (*Tokyo Denki University, Tokyo*)

山崎淳司 (早稲田大)

Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)

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. 4 令和3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](mailto:jza-post@bunken.co.jp)

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

印刷 株式会社 国際文献社

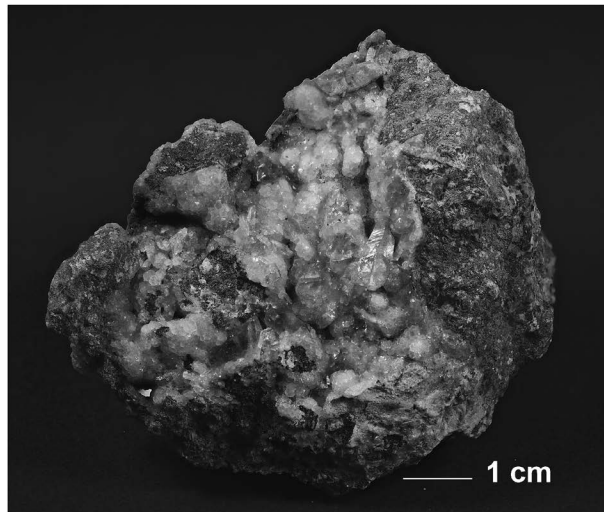


写真1 宮城県仙台市三滝玄武岩中の菱沸石。柱状結晶は方解石。

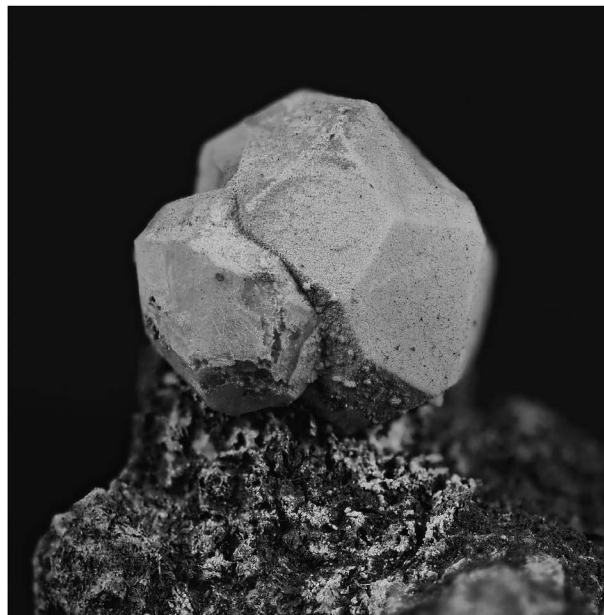


写真2 山形県鶴岡市五十川の方沸石。結晶の直径は22 mm。  
(写真提供：東京大学理学系地球惑星科学専攻 荻原成騎)

## 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プ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;  $0.01\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{N}_2)$ 、 $0.0005\text{m}^2/\text{g} \sim (\text{Kr})$  細孔分布;  $0.35 \sim 500\text{nm}$  (直径)



### 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／塩基性やパルス測定による金属分散度、BET比表面積や $\text{CO}_2$ 単成分・多成分破過曲線評価 (CCU/CCSU)、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 $\sim 1100^\circ\text{C}$  (オプション $120 \sim 1100^\circ\text{C}$ )
- 使用可能ガス:  $\text{H}_2$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{N}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NH}_3$ 等



### ◎Think Sync

“粒子径分布・形状” 測定装置

#### SYNC

- 測定範囲:  $0.02 \sim 2000\mu\text{m}$
- 高精度な粒子径分布と画像解析による形状評価を、1台の装置で実現
- 様々な業界でスタンダード評価装置となっている3本レーザシステムの粒子径分布測定
- 円相当径、楕円相当径 (短径・長径)、フェレー径 (短径・長径)、円形度、アスペクト比、凹凸度など30以上の形状評価が可能
- 凝集体の確認、評価など粒子径分布測定結果を裏付ける画像解析による形状評価



### 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・測定装置

#### NANOTRAC WAVE II シリーズ

- 測定範囲:  $0.8 \sim 6500\text{nm}/\pm 200\text{mV}$
- 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



**評価項目** 粒子径分布、粒子形状観察 (画像解析)、スラリー分散性 (ゼータ電位 / 流動電位)、比表面積 / 細孔分布、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、水銀ガロシメトリ

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

